

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 1, 2021

Электрохимическое поведение 1-нитро-6-сульфокислоты нафталина <i>А. А. Конарев</i>	3
Оценка скорости коррозии стали AISI 1016 анализом поляризационных кривых и методом измерения омического сопротивления <i>К. В. Рыбалка, Л. А. Бекетаева, А. Д. Давыдов</i>	19
Квантово-химическое моделирование адсорбции ионов OH^- на Au(111) <i>Н. А. Рогожников</i>	25
Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокмозитов наночастиц металлов с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой <i>В. В. Янилкин, Р. Р. Фазлеева, Г. Р. Насретдинова, Ю. Н. Осин, Н. А. Жукова, А. И. Самигуллина, А. Т. Губайдуллин, В. А. Мамедов</i>	34
Электрохимическое определение тирозина на стеклоглеродном электроде, модифицированном композитом графена и наночастицами золота <i>М. Лиу, Ж. Лао, Х. Ван, З. Су, Ж. Лиу, Л. Вен, З. Йин, К. Луо, Х. Пен</i>	47

Краткие сообщения

Иммобилизация антибактериального соединения из <i>Streptomyces</i> sp. на многостенных углеродных нанотрубках <i>Жанну Винеи Гонал, Джееван Кумар Редды Модигута, Кришнан Каннабиран</i>	59
---	----

УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 1-НИТРО-6-СУЛЬФОКИСЛОТЫ НАФТАЛИНА

© 2021 г. А. А. Конарев*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научный центр “НИОПИК””
ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, ГСП-5, 123995 Россия

*e-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Исследовано электрохимическое поведение 1-нитро-6-сульфокислоты нафталина методами полярографии, вольтамперометрии на стеклоуглероде, электролизом при контролируемом потенциале и в гальваностатическом режимах. Показано, что 1-нитро-6-сульфокислота нафталина подобно α -нитронафталину и 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоте нафталина полярографически восстанавливается в сильнокислотной среде на фоне 0.1 N H_2SO_4 в единую шестизлектронную стадию до соответствующей аминсульфокислоты нафталина через промежуточно образующийся гидроксиламин. Торможение полярографического восстановления 1-нитро-6-сульфокислоты при этом в виде спада тока на полярограмме, а также сильная зависимость параметров и формы поляризационных кривых от состава фонового раствора и pH в нейтральных и щелочных растворах связаны с анионным характером восстанавливаемой частицы, обусловленной присутствием кислой сульфогруппы в ее молекуле. Для препаративного электросинтеза 1-амино-6-сульфокислоты нафталина определены технологические параметры: плотность тока 5–10 А/дм², температура 30–32°C и концентрация исходного нитросоединения 10–13%, которые на катоде из никеля марки НЗ и нержавеющей стали Х18Н10Т в аммиачном буферном растворе с pH 7.0–8.2 обеспечивают выход целевого продукта по веществу 87.0–93.5%, по току 38.0–42.4% и по выделению из раствора 69.0–80.0%. Для повышения эффективности электровосстановления технической изомерной смеси нитро-Клеве-кислот рекомендуется ее предварительная очистка и создание инертной атмосферы как при электролизе, так и при выделении целевых Клеве-кислот из раствора.

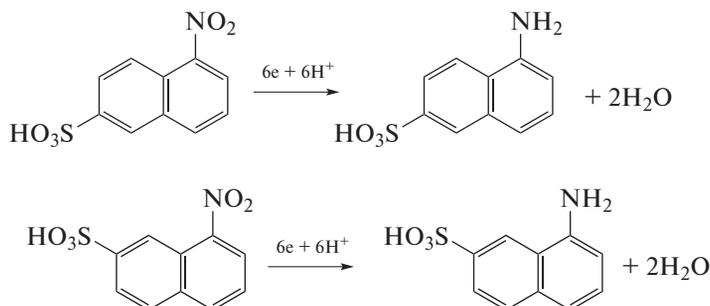
Ключевые слова: Клеве-кислоты, 1-нитро-6-сульфокислота нафталина, 1-амино-6-сульфокислота нафталина, нафтилсульфогидроксиламин, полярография, вольтамперометрия на стеклоуглероде, микроэлектролиз, электролиз гальваностатический и потенциостатический

DOI: 10.31857/S0424857021010059

ВВЕДЕНИЕ

Изомерная смесь 1,6- и 1,7-нафтиламиносульфокислот (Клеве-кислоты) находит широкое применение в производстве красителей

[1]. Клеве-кислоты получают восстановлением соответствующих нитросульфокислот нафталина, используя различные химические реагенты:



В промышленности Клеве-кислоты получают восстановлением смеси нитросульфокислот нафталина чугунной стружкой [2]. При этом производство отягощено большим количеством сточных вод и твердых не утилизируемых отходов в виде угольно-железного шлама (на 1 т продукта образуется 4.0–4.5 т твердых отходов). Кроме того, выход Клеве-кислот нестабилен и определяется качеством чугунной стружки и ее подготовкой перед восстановлением.

Данные, касающиеся электрохимического восстановления изомерной смеси нафтилнитросульфокислот (НСК), в литературе весьма ограничены [3]. В работе [3] показано, что электрохимическое восстановление 1,6- и 1,7-нафтилнитросульфокислот нафталина на свинцовом катоде в кислой среде протекает лишь до образования нафтилгидроксиламиносульфокислот. Повышение температуры и активности электрода путем осаждения цинка или меди на свинцовом катоде позволило повысить скорость реакции, но не обеспечило дальнейшего превращения гидроксиламинопроизводных в амин.

В работе [4] исследовано электрохимическое восстановление технической изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафтилнитросульфокислот в соответствующие аминосульфокислоты нафталина (Клеве-кислоты) в сильнокислой и аммиачно-буферной средах на различных катодных материалах. На никелевом катоде в аммиачно-буферной среде в условиях препаративного электролиза выход Клеве-кислот по веществу в растворе составляет 88–93%, выход по току – 58–60%. Однако выход Клеве-кислот по выделению из растворов, полученных после электролиза, составляет 39.0–43.0% против 52.0–60.0% при химическом восстановлении. Кроме того, выделенные из реакционных масс по методике действующего производства Клеве-кислоты в отличие от Клеве-кислот, полученных химическим путем, обогащены изомером 1,7-Клеве-кислоты. Так, соотношение изомерных аминосульфокислот нафталина в пасте составляет: 1,6-Клеве-кислота – 8–9%, 1,7-Клеве-кислота – 80–90%, 1,8-Пери-кислота – 6–8%. Поэтому разработка технологии электровосстановления технической изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафтилнитросульфокислот в соответствующие аминосульфокислоты нафталина потребовала предварительного обстоятельного изучения электрохимического поведения 1-нитро-6-сульфокислоты нафталина (НСКН), как модельного соединения для установления причины более низкого выхода Клеве-кислот по выделению из раствора, полученного после электролиза, и уменьшения концентрации 1-амино-6-сульфокислоты нафталина в выделенном продукте по сравнению с химическим восстановлением изомерной смеси 1,6- и 1,7-нитросульфокислот нафталина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полярограммы снимали с помощью полярографа ПУ-1. Ртутный капаящий электрод (р. к. э.) с принудительным отрывом капли лопаточкой имел следующие характеристики, определенные в 0.1 N растворе КС1 при разомкнутой цепи и высоте столба ртути 50 см: $m = 1.0$ мг/с, $t = 0.65$ с. Потенциалы приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

Фоновыми электролитами служили растворы Бриттона–Робинсона со значениями рН от 2.0 до 11.0 и постоянной ионной силой 0.5 М, растворы HCl, H₂SO₄ и NaOH с концентрацией 0.1–1.0 N и аммиачно-буферные растворы с рН 5.0–9.0, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.1–1.0 N.

Циклические вольт-амперные кривые на стеклоуглероде марки СУ-2000 (СУ) регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм [8].

Ячейка представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см³ с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали на мелкой шкурке, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с оксидом алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой вольт-амперной кривой электрод промывали водой и протирали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, продували инертным газом для удаления растворенного кислорода.

С целью идентификации продуктов восстановления НСКН, а также оценки его эффективности проводили электролиз при контролируемых потенциалах с использованием электронного потенциостата П-5848. Электролиз на электродах из различных материалов осуществляли в стеклянной цилиндрической ячейке с термостатируемой рубашкой с разделенными катионообменной мембраной МК-40 анодным и катодным пространствами. Анодом служила платиновая пластинка, анолитом – 10%-ный раствор серной кислоты. Объем католита составлял 70 мл. Термостатируемая ячейка имела пришлифованную крышку со штуцерами для токоподводов, отбора проб, установки капилляра Луггина и подачи азота. Катод из исследуемого металла с поверхностью

0.15 дм² устанавливали на дне ячейки. Токоподвод осуществляли с помощью ножки, впаянной в стеклянную трубку. Для перемешивания католи-та использовали магнитную мешалку.

Потенциалы задавали в соответствии с данными, полученными из поляризационных измерений на твердых электродах.

В ходе электролиза полярографически и вольтамперометрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [8].

Восстановление НСКН в гальваностатическом режиме проводили в такой же стеклянной цилиндрической ячейке, что и электролиз при контролируемом потенциале.

Для полярографических и вольтамперометрических исследований НСКН и АСКН очищали двойной перекристаллизацией из деионизованной воды. НСКН в виде аммонийной соли выделяли из технической изомерной смеси нафтилнитросульфокислот с концентрацией 0.5–0.7 М и составом: 40.5% 1-нитро-6-сульфо-кислоты нафталина, 51.0% 1-нитро-7-сульфо-кислоты нафталина и 3.5% 1-нитро-8-сульфо-кислоты нафталина, полученной с действующего производства. Чистоту выделенной НСКН оценивали методом ТСХ, используя в качестве элюента систему: уксусная кислота : бутанол : дистиллированная вода в соотношении 1 : 4 : 5. Кроме того, соотношение изомеров аминсульфо-кислот нафталина в растворе и в выделенном продукте анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), приведенном в [4].

α -Нитронафталин, используемый для полярографических исследований, дважды перекристаллизовывали из этилового спирта.

Концентрацию промежуточно образующейся гидроксиламинсульфо-кислоты нафталина определяли вольтамперометрически на фоне 1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [5], а концентрацию АСКН – методом диазотирования, считая на диазотирующиеся продукты с молекулярной массой 223.

Выделение целевой АСКН из раствора, полученного после электролиза, проводили его подкислением серной кислотой до pH реакционной массы 3.9–4.1 при температуре 50–55°C, с последующим охлаждением до 20–25°C и подкислением до pH 2.0 при перемешивании, а затем при этой температуре давали выдержку в течение 18–20 ч при остановленной мешалке с периодическим размешиванием реакционной массы.

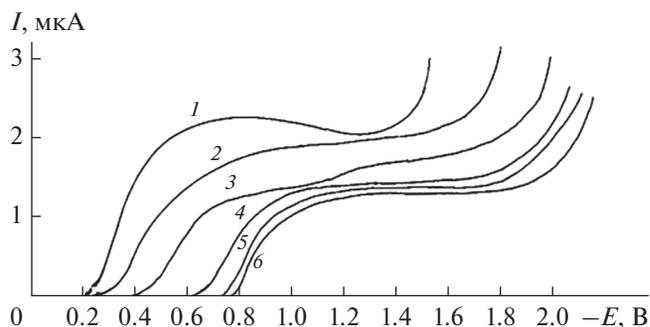


Рис. 1. Полярограммы НСКН на фоне 0.1 N H₂SO₄ (I) и буферных растворов Бриттона–Робинсона при pH: 2–2.7; 3–5.3; 4–8.3; 5–10.3; 6–0.1 N NaOH. Концентрация НСКН – 2.8×10^{-4} М, температура 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полярографическое восстановление НСКН

В сильноокислой среде на фоне 0.1 N серной и соляной кислот наблюдается одна волна со слабовыраженным спадом тока (рис. 1), аналогичным для полярографического восстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина и обусловленным анионным характером восстанавливаемого нитросоединения [6]. При pH выше 1.96 спад тока исчезает и в растворах с pH 1.96–5.3, на полярограммах наблюдаются две волны, причем высота второй волны составляет 1/3 от суммарного предельного тока. При увеличении pH фона высота второй волны уменьшается, а при pH 6.2 полностью исчезает и на полярограммах регистрируется одна волна. Зависимость предельного тока первой волны от pH в интервале от 1.96 до 4.5 носит сложный характер, а выше 4.5 перестает зависеть от величины pH (рис. 1).

Потенциал полуволны первой волны, как видно из рис. 1, с ростом pH сдвигается в область более отрицательных значений, а $E_{1/2}$ второй волны практически не изменяется и составляет –1.0...–1.05 В. Зависимость $E_{1/2}$ от pH имеет S-образный характер. В интервале pH 3.0–8.0 $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ составляет 70 мВ/ед. pH. В растворах с pH выше 8.0 $E_{1/2}$ первой волны сохраняется постоянным и составляет –0.80 В.

Прямые, характеризующие зависимости I_d первой волны на фоне 0.1 N раствора серной кислоты от корня квадратного из высоты ртутного столба и от концентрации нитросоединения, линейны и проходят через начало координат, а температурный коэффициент предельного тока первой волны в кислых растворах составляет 1.3–1.6%/град, что указывает на диффузионную природу тока первой волны.

В аммиачных буферных растворах с pH 4.95–8.6 НСКН восстанавливается, образуя на поляро-

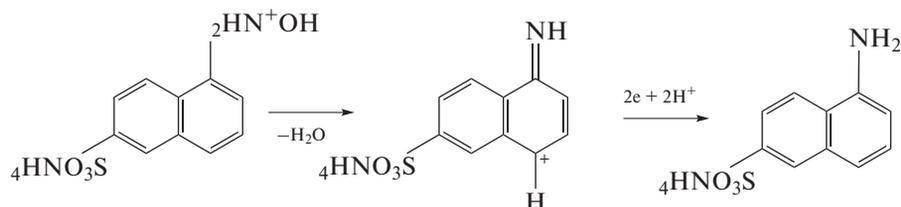
Таблица 1. Влияние pH на полярографическое восстановление НСКН в аммиачных буферных (0.1 N NH₄Cl + NH₄OH) растворах. Концентрация НСКН – 2.8 × 10⁻⁴ М

pH	-E _{1/2} , В	I _d , мкА
4.95	0.75	1.46
6.30	0.75	1.50
7.30	0.75	1.50
8.60	0.76	1.50

грамме одну волну. При этом предельный ток и E_{1/2} в исследованном интервале pH практически не изменяются (табл. 1).

Для предельного тока волны восстановления НСКН в аммиачном буферном растворе с pH 8.6 наблюдается линейная зависимость от концентрации вещества, проходящая через начало координат, зависимость I_d от корня квадратного из высоты ртутного столба отсекает отрезок на оси абсцисс, а температурный коэффициент составляет 0.7–0.8%/град. Эти данные свидетельствуют о наличии адсорбционной составляющей тока волны восстановления НСКН.

Число электронов, принимающих участие в электродном процессе, оценивали сравнением



который восстанавливается при тех же потенциалах, что и исходное нитросоединение.

Подобный промежуточный продукт образуется в результате дегидратации N-гидроксиламинофенола и восстанавливается легче исходного соединения [8], в результате чего *o*- и *n*-нитрофенолы полярографически восстанавливаются непосредственно до амина, образуя единую шестиэлектронную волну. В то же время полярографическое восстановление 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, как показали наши исследования, на фоне 0.1 N серной и соляной кислот протекает в две стадии аналогично нитробензолу и его производным [9] с суммарным потреблением шести электронов: сначала наблюдается четырехэлектронная волна, приводящая к образованию нафтилсульфогидроксил-амин, а затем регистрируется при более отрицательных потенциалах двухэлектронная волна его последующего восстановления в соответствующее аминсоединение. Наблюдае-

высоты волны α-нитронафталина, восстанавливающегося в сильноокислой среде аналогично другим нитросульфопроизводным нафталина [6, 7] до соответствующего аминсоединения с наблюдаемой одной шестиэлектронной стадией через промежуточно образующийся гидроксил-амин, а в щелочной среде – четырех электронов до гидроксил-аминсоединения с высотой волны НСКН в идентичных условиях. При этом высота волн НСКН как в сильноокислой, так и в щелочной средах равна высоте волны α-нитронафталина. Поэтому можно полагать, что полярографическое восстановление НСКН также протекает в сильноокислой среде в одну единую шестиэлектронную стадию до соответствующей АСКН, а в щелочной среде с затратой четырех электронов до соответствующей гидроксил-аминсульфокислоты нафталина.

Наличие неразделенной шестиэлектронной волны восстановления α-нитронафталина [7], 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина [6], а также НСКН, вероятно, можно объяснить образованием в сильноокислой среде активного электрофильного промежуточного продукта – мезомерного карбониевого иона, возникающего в результате поверхностной протонизации нафтилсульфогидроксил-амин и последующей его дегидратации, напоминающего структуру хинонимина:

мое отличие в полярографическом поведении 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина от α-нитронафталина и других его сульфозамещенных в сильноокислой среде, видимо, можно объяснить невозможностью образования мезомерного карбониевого иона, связанной со строением молекулы нитродисульфокислоты нафталина.

Электровосстановление НСКН на СУ

На катодной ветви циклических поляризационных кривых в 0.1 N растворе серной кислоты, а также в буферных растворах Бриттона–Робинсона с pH 1.96–11.0 наблюдается один необратимый пик восстановления НСКН (табл. 2), как и на р. к. э. При увеличении pH раствора высота пика уменьшается, а на фоне 0.1 N раствора NaOH пик разделяется на два приблизительно равной высоты.

При реверсе развертки от потенциала -1.3 В регистрируется анодный пик при потенциалах $-0.35...+0.24$ В в зависимости от рН фонового раствора, связанный с окислением промежуточного продукта – 1-гидроксиламино-6-сульфо- кислоты нафталина, образующегося в результате восстановления НСКН. К тому же, окисление конечного продукта восстановления нитросоединения – АСКН на фоне 0.1 N H_2SO_4 наблюдается при более положительном потенциале, составляющем $+0.65$ В, а с увеличением рН фонового раствора E_p сдвигается в катодную сторону, что указывает на облегчение процесса окисления АСКН в щелочной среде (рис. 2).

Потенциал пика восстановления НСКН, как видно из табл. 2, сдвигается в область более отрицательных значений, а в интервале рН $8.3-14.0$ мало зависит от рН и составляет $-0.71...-0.80$ В. Подобная зависимость наблюдается на р. к. э. (рис. 1). При этом как на р. к. э., так и СУ электровосстановление НСКН протекает при близких значениях потенциалов.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния рН на электровосстановление НСКН на СУ в аммиачных буферных растворах с рН $7.45-10.30$ при постоянной ионной силе.

Из данных, представленных в табл. 2 и 3, следует, что электровосстановление НСКН в слабощелочных аммиачных буферных растворах протекает при близких потенциалах, что и в буферных растворах Бриттона–Робинсона. Однако высота пиков восстановления в последних заметно ниже по сравнению с аммиачными буферными растворами, и эта разница увеличивается с повышением рН фона. Так, предельный ток восстановления НСКН в буферном растворе Бриттона–Робинсона с рН 10.3 составляет 57 мм, а в аммиачном буферном растворе с той же величиной рН – 70 мм.

Ароматические сульфокислоты являются сильными кислотами (по силе сульфокислоты

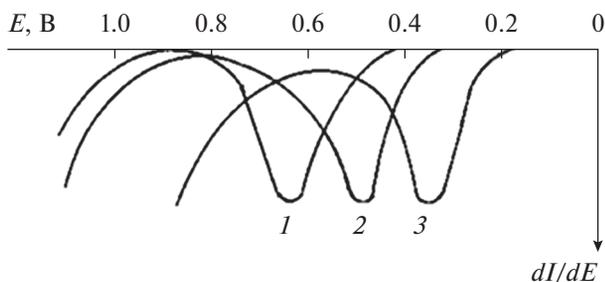


Рис. 2. Дифференциальные вольтамперограммы окисления АСКН на СУ на фоне различного состава: 1 – 0.1 N H_2SO_4 ; 2 – буферный раствор Бриттона–Робинсона с рН 5.2 ; 3 – 0.1 N $NaOH$. Концентрация АСКН – 3.8×10^{-4} М.

Таблица 2. Влияние рН на электровосстановление НСКН на СУ в буферных растворах Бриттона–Робинсона. Концентрация НСКН – 2×10^{-4} М, температура $20^\circ C$

рН	Катодный пик		Анодный пик	
	$-E_p$, В	I_p , мм	E_p , В	I_p , мм
0.1 N H_2SO_4	0.39	120	+0.24	31
1.96	0.42	102	+0.20	29
2.70	0.47	100	+0.15	30
4.50	0.56	98	+0.10	30
5.30	0.59	94	+0.03	30
6.20	0.63	91	0.00	30
7.20	0.66	82	-0.02	29
8.30	0.71	68	-0.10	25
9.40	0.73	64	-0.15	24
10.30	0.76	57	-0.20	24
11.00	0.77	54	-0.23	24
0.1 N $NaOH$	0.80	35	-0.35	18
	1.04*	26*		

* E_p и I_p для второго катодного пика.

близки к серной и соляной кислотам [3]) и в объеме раствора находятся в диссоциированном состоянии. Поэтому было исследовано влияние ионной силы раствора на электровосстановление НСКН в растворе 0.1 N NH_4OH с добавкой NH_4Cl (рис. 3).

Как видно из рис. 3, с увеличением ионной силы раствора необратимый пик восстановления

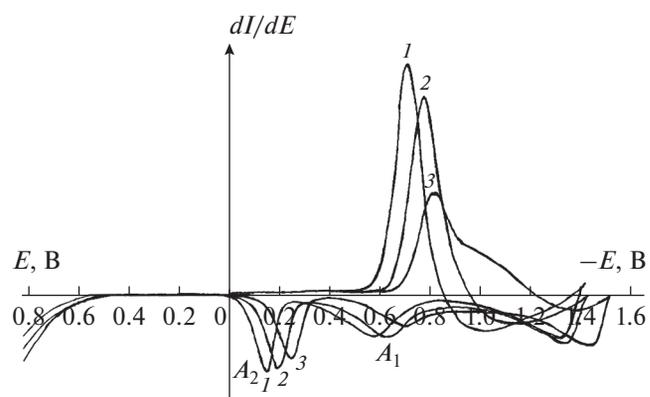


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы восстановления НСКН на СУ на фоне 0.1 N NH_4OH с добавкой NH_4Cl , N: 1 – 1.0 ; 2 – 0.1 ; 3 – 0.01 . Концентрация НСКН – 2×10^{-4} М, температура $20^\circ C$.

Таблица 3. Влияние pH на электровосстановление НСКН на СУ в аммиачных буферных растворах при постоянной ионной силе. Концентрация НСКН – 2×10^{-4} М

pH	Состав фона	Катодный пик		Анодный пик	
		$-E_p$, В	I_p , мА	$-E_p$, В	I_p , мА
7.45	0.01 N NH ₄ OH + 1.99 N NH ₄ Cl	0.67	87	0.11	37
8.40	0.1 N NH ₄ OH + 1.9 N NH ₄ Cl	0.70	87	0.16	37
9.30	0.5 N NH ₄ OH + 1.5 N NH ₄ Cl	0.72	85	0.21	37
9.70	1.0 N NH ₄ OH + 1.0 N NH ₄ Cl	0.74	81	0.23	37
10.30	1.5 N NH ₄ OH + 0.5 N NH ₄ Cl	0.77	70	0.26	34
~12.0	2 N NH ₄ OH	0.79	32	0.35	29
		1.00*	22*		

* $E_{p/2}$ и I_p для второго катодного пика.

Таблица 4. Электровосстановление НСКН на СУ на фоне различных электролитов при потенциостатическом режиме. Концентрация НСКН – 2×10^{-4} М, продолжительность микроэлектролиза 30 мин, температура 20–22°C

Состав фонового раствора	E_p , В	I_p , мкА	Потенциал электрода, В	Продукты электролиза
0.1 N H ₂ SO ₄ , pH 0.15	–0.65	1.16	–0.7 –1.0...–1.2	Гидроксиламин Гидроксиламин и амин
1 N KCl, pH 6.9	–0.83	1.16	–0.9 –1.6	Гидроксиламин Гидроксиламин
1 N NH ₄ Cl, pH 4.4	–0.75	1.32	–0.9 –1.6	Гидроксиламин Гидроксиламин и амин
1 N NH ₄ Cl + NH ₄ OH, pH 7.5	–0.80	1.3	–0.85 –1.6	Гидроксиламин Гидроксиламин и амин

НСКН сдвигается в область менее электроотрицательных значений потенциала. Так, с увеличением концентрации электролита с 0.01 до 1.0 N раствора E_p сдвигается на 100 мВ в анодную сторону. При этом существенно увеличивается высота катодного пика, а продуктами восстановления НСКН являются, видимо, соответствующий нафтилсульфогидроксиламин, на что указывают анодные пики его окисления в соответствующее нитрозосоединение [4, 5] при потенциалах –0.14...–0.25 В (пики A_2), и анион-радикал (пики A_1), обратимо окисляющийся в исходное соединение при потенциалах, близких к E_p НСКН, наблюдающиеся при развертке потенциала в анодном направлении от –1.4 В. При этом образование АСКН не регистрируется.

Однако как в сильноокислом растворе на фоне 0.1 N H₂SO₄ (рис. 4), так и в аммиачном буферном растворе (0.7 N NH₄Cl + NH₄OH) с pH 8.4 (рис. 5) при микроэлектролизе на СУ при потенциалах –1.0...–1.2 и –1.2...–1.4 В соответственно в течение 10–30 мин и при последующей развертке потенциала в анодном направлении на вольтамперограмме регистрируются не только пики окисления нафтилсульфогидроксиламинопроизводного

(пик A_2) и анион-радикала (пики A_1), но и пик окисления АСКН, что подтверждается введением в раствор последней (кривая б на рис. 4, кривая 5 на рис. 5). Из рис. 4 и 5 видно, что соотношение образующихся гидроксиламино- и аминсоединений зависит от задаваемого потенциала восстановления НСКН. При потенциалах предельных токов как в кислых, так и аммиачно-буферных растворах восстановление НСКН протекает с образованием нафтилсульфогидроксиламина, а при потенциалах, близких к разряду фона, – с образованием нафтилсульфогидроксиламина и АСКН. Причем с увеличением катодного потенциала концентрация нафтилсульфогидроксиламина уменьшается, а концентрация АСКН увеличивается. Так как электровосстановление НСКН протекает с участием протонов, то были проведены исследования ее восстановления на СУ в растворах различной кислотности в присутствии доноров протонов разной химической природы. Результаты электровосстановления НСКН на фоне различных электролитов на СУ и потенциостатического режима микроэлектролиза при потенциалах предельных токов приведены в табл. 4.

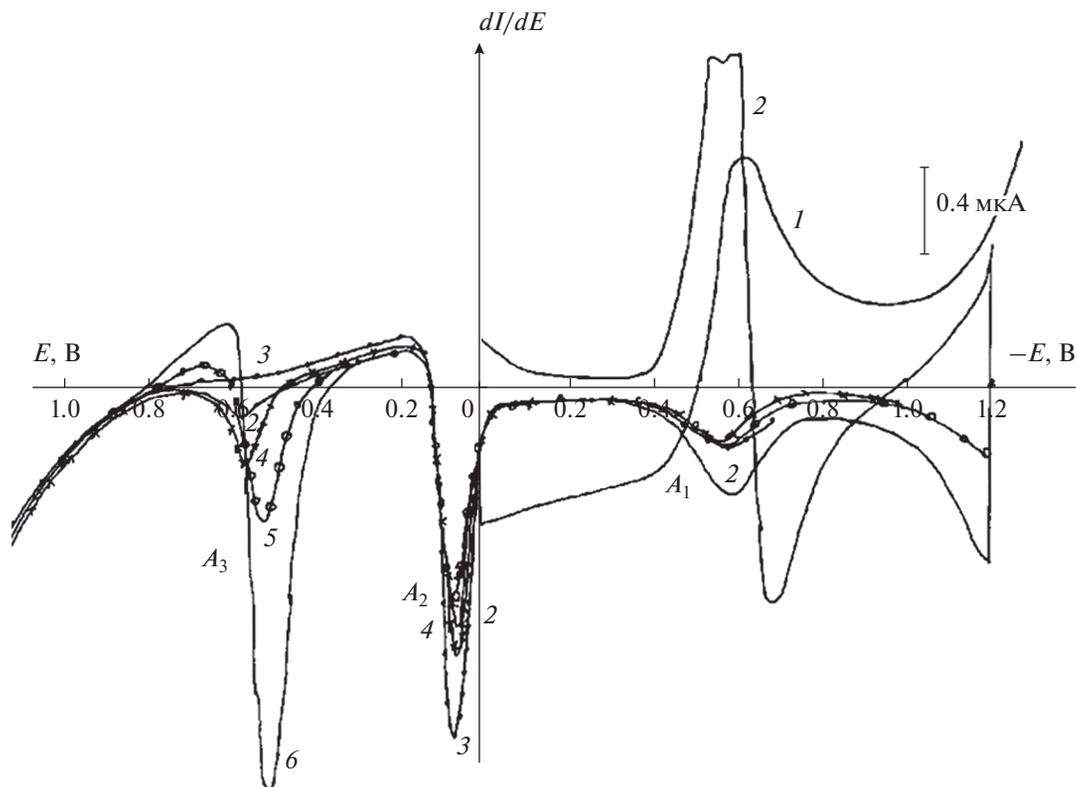


Рис. 4. Классическая вольтамперограмма восстановления НСКН (1), циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления НСКН (2), а также дифференциальные вольтамперограммы окисления продуктов восстановления НСКН, образующихся при различных потенциалах в течение 30 мин: $E = -0.7$ (3); $E = -1.0$ (4); $E = -1.2$ В (5) и дифференциальная вольтамперограмма АСКН (6) на фоне 0.1 N H_2SO_4 . Концентрация НСКН 2.5×10^{-4} М, концентрация АСКН 1.9×10^{-4} М, скорость развертки потенциала -20 мВ/с.

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в исследованных фоновых растворах продуктами электровосстановления НСКН на СУ при потенциалах, соответствующих предельному току регистрируемой волны, является соответствующее гидроксиламинопроизводное. При потенциалах, близких к разряду фона ($-1.6...-1.7$ В), наряду с последним образуется АСКН. Аналогичные результаты получены на фоне 0.1 N H_2SO_4 . Однако на фоне 1 N раствора КСl даже при потенциале -1.6 В дальнейшее восстановление гидроксил-аминосульфокислоты нафталина в соответствующее аминосоединение не наблюдается.

В растворах NH_4Cl и аммиачно-буферных растворах с рН 7.5–8.6 процесс электровосстановления м-НСКН не только сдвинут в область более положительных потенциалов по сравнению с растворами КСl, но и при этом облегчается дальнейшее восстановление гидроксиламинопроизводного в амин. По-видимому, это обусловлено высокой протонодонорной способностью NH_4^+ по сравнению с водой (роль доноров протонов в растворах КСl выполняют молекулы воды), обеспечивающей протонирование нитро- и гидрок-

силаминовой групп, рекомбинацию анионов НСКН с донорами протонов, а также возможное участие NH_4^+ в образовании электроактивных частиц с анионами НСКН (ионных пар) [9].

При химическом восстановлении в присутствии хлорида аммония нитробензол восстанавливается в анилин с большим выходом, чем в присутствии других электролитов ($MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , КСl), а в случае восстановления α -нитронафталина положительный эффект усиливается [10]. В этих условиях в присутствии хлорида аммония рН раствора лежит в пределах 7.6–8.4, а с хлоридом кальция – 11.0–11.75.

Как показано в [4], более эффективно препаративное электровосстановление технической изомерной смеси нитро-Клеве-кислот протекает на катодах из свинца, меди, титана и никеля, поэтому для электровосстановления НСКН в потенциостатическом режиме были использованы эти же металлы в качестве катодов. Предварительно были измерены поляризационные кривые восстановления НСКН на этих катодах в аммиач-

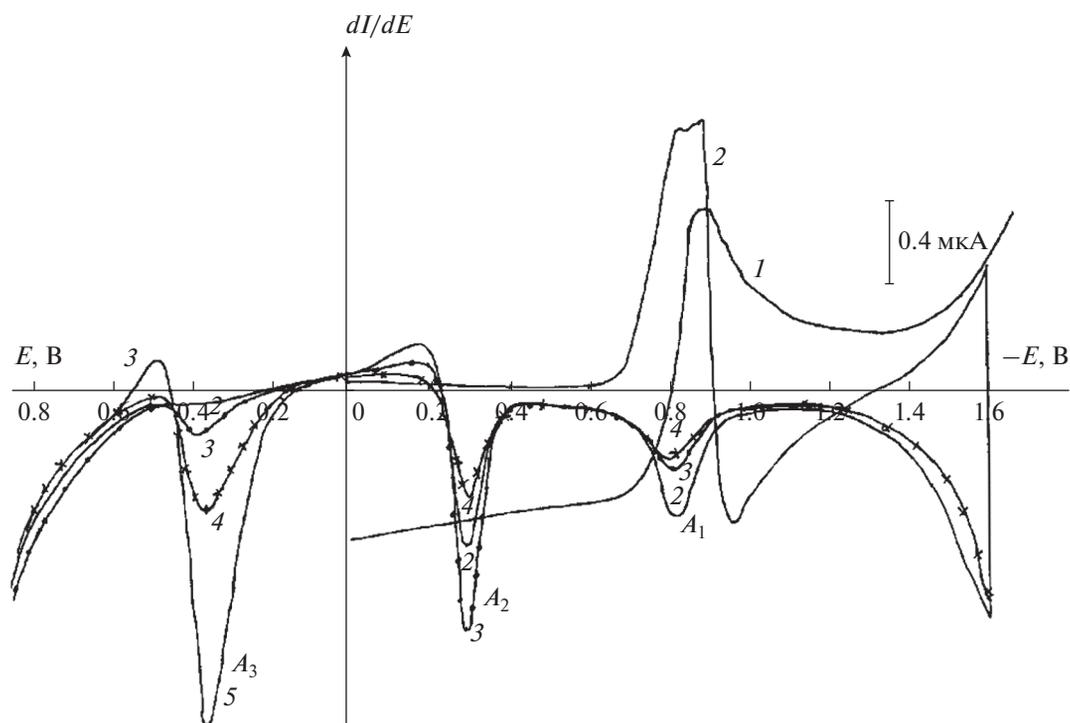


Рис. 5. Классическая вольтамперограмма восстановления НСКН (1), циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления НСКН (2), а также дифференциальные вольтамперограммы окисления продуктов восстановления НСКН, образующихся при различных потенциалах в течение 30 мин: $E = -1.2$ В (3); $E = -1.6$ В (4) и дифференциальная вольтамперограмма АСКН (5) на фоне аммиачного буферного раствора (0.7 N $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.4. Концентрация НСКН $- 2.5 \times 10^{-4}$ М, концентрация АСКН $- 1.9 \times 10^{-4}$ М, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

ном буферном растворе (0.22 N $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.3 (рис. 6).

Как видно из рис. 6, поляризационные кривые восстановления НСКН, измеренные на титановом, медном, никелевом и свинцовом электродах, имеют только одну волну восстановления с $E_{1/2} - 0.93, -0.72, -0.48$ и -0.45 В соответственно. Высота наблюдаемых волн восстановления НСКН примерно одинакова.

Таблица 5. Результаты электровосстановления НСКН при контролируемом потенциале на никелевом электроде в аммиачном буферном растворе (0.22 N $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.3. Концентрация НСКН $- 4 \times 10^{-2}$ М, температура 25°C

Потенциал катода, В	Выход по веществу, %	
	АСКН	1-гидросиламино-6-сульфо-кислота нафталина
-0.50	—	84.0
-0.70	—	84.7
-1.10	78.2	15.0
-1.30	92.5	—

Потенциостатическое восстановление НСКН проводили в аммиачном буферном растворе с рН 8.3 на никелевом катоде, так как на нем восстановление НСКН протекает с меньшей поляризацией и с лучшей эффективностью электровосстановления технической смеси нитро-Клевекислот в этой среде [4]. Результаты исследования приведены в табл. 5. При электролизе на никелевом катоде в потенциостатическом режиме в зависимости от задаваемого потенциала электрода в реакционных растворах после электролиза наряду с АСКН обнаружен соответствующий нафтилсульфогидроксиламин. Последний, как видно из табл. 5 и рис. 7, образуется с высоким выходом (84.0–84.7%) при потенциалах электрода $-0.5...-0.70$ В, близких к потенциалу полуволны.

При более отрицательных потенциалах катода ($-1.1...-1.3$ В) сначала в растворе наблюдается накопление гидросиламинопроизводного, достигая максимума при полной конверсии НСКН, которое в ходе электролиза превращается в АСКН. Причем чем отрицательнее потенциал электрода, тем меньше концентрация гидросиламиносульфо-кислоты нафталина в растворе в процессе электролиза, а АСКН образуется с самого начала процесса.

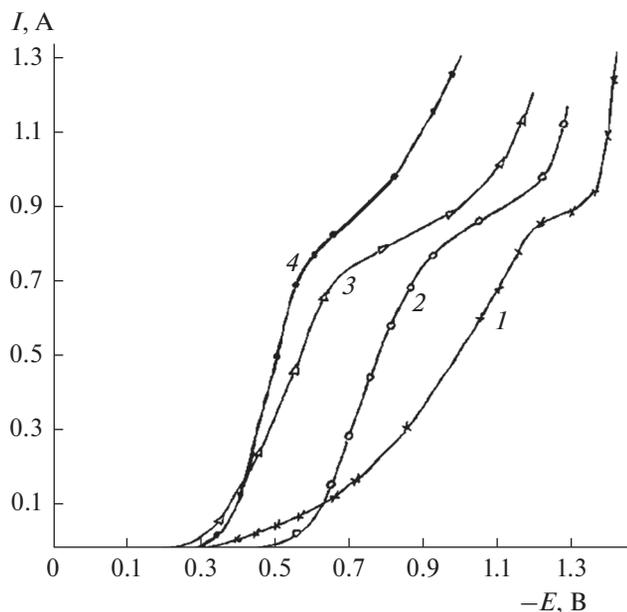


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления НСКН в аммиачном буферном растворе (0.22 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 8.3 на титановом (1), медном (2), никелевом (3) и свинцовом (4) катодах. Концентрация НСКН – 4 × 10⁻² М.

Результаты восстановления исследуемых нитросульфокислот нафталина в гальваностатическом режиме приведены в табл. 6, из которых следует, что восстановление разбавленных растворов НСКН в гальваностатическом режиме в аммиачной буферной среде с рН 8.3 при плотности тока 1.0 А/дм² и температуре 25°С протекает с выходом АСКН по веществу 93.3% и выходом по току 71%, как и в случае электролиза при контролируемом потенциале. Однако при восстановлении технической изомерной смеси нитро-Клеве-кислот достигаются более низкий выход аминсульфокислот нафталина по веществу, составляющий 77.8%, и выход по току – 58.2%. Кроме того, в реакционном растворе, полученном после электролиза, остается непрореагировавший промежуточ-

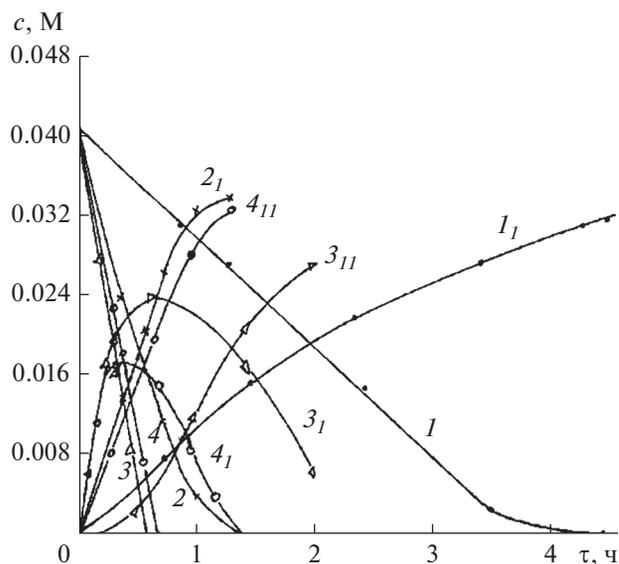


Рис. 7. Зависимость изменения концентраций НСКН (1–4), 1-гидроксиламино-6-сульфокислоты нафталина (1_I, 2_I, 3_I, 4_I) и АСКН (3_I, 4_I) от продолжительности электролиза в аммиачном буферном растворе (0.22 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 8.3 при различных потенциалах никелевого катода: 1 – –0.50; 2 – –0.70; 3 – –1.1; 4 – –1.3 В. Концентрация НСКН – 4 × 10⁻² М.

но образующийся нафтилсульфогидроксиламин с выходом по веществу 11.2%.

Препаративное электровосстановление НСКН

Результаты, приведенные в табл. 6, послужили основанием для более подробного исследования влияния различных технологических параметров на процесс восстановления НСКН, в частности материала катода, рН среды, плотности тока и температуры.

В качестве катодных материалов использовали медь, никель, свинец и нержавеющую сталь марки Х18Н10Т. Результаты этого исследования приведены в табл. 7 и на рис. 8 и 9.

Таблица 6. Восстановление НСКН в аммиачном буферном растворе (0.22 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 8.2 в гальваностатическом режиме. Катод – никель, плотность тока 1.0 А/дм², температура 25°С, концентрация НСКН – 0.05 М

Нитросульфокислота нафталина	Выход АСКН, %		Выход нафтилсульфогидроксиламина, %	
	по веществу	по току	по веществу	по току
1-Нитро-6-сульфокислота нафталина	93.3	71.0	–	–
Техническая изомерная смесь нитро-Клеве-кислот*	77.8	58.2	11.2	7.7

* Техническая изомерная смесь нитро-Клеве-кислот, содержащая 1-нитро-6-сульфокислоту нафталина 40.5%, 1-нитро-7-сульфокислоту нафталина 51.0% и 1-нитро-8-сульфокислоту нафталина 3.5%.

Таблица 7. Влияние материала катода на выход АСКН по веществу и по току. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока 1.0 А/дм^2 , температура 25°С ; фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2

Материал катода	Выход по веществу, %	Выход по току, %
Никель	86.5–90.3	56.2–71.0
Медь	80.0–85.0	33.0–40.4
Сталь X18Н10Т	84.5	60.0
Свинец	54.8	31.0

Как видно из представленных данных табл. 7, выход АСКН по веществу и по току зависит от природы катодного материала. Самый низкий выход целевого продукта по веществу и по току получен на свинцовом катоде. Низкая эффективность процесса восстановления НСКН на этом катоде, вероятно, связана с уменьшением фактической плотности тока в результате коррозии свинцового электрода в щелочном растворе, приводящая к увеличению поверхности катода. Уменьшение плотности тока приводит к смещению потенциала катода в область менее электроотрицательных значений, как видно из рис. 8, что затрудняет дальнейшее восстановление промежуточно образующегося гидросиламинопроизводного в АСКН. При этом выход гидросиламино-

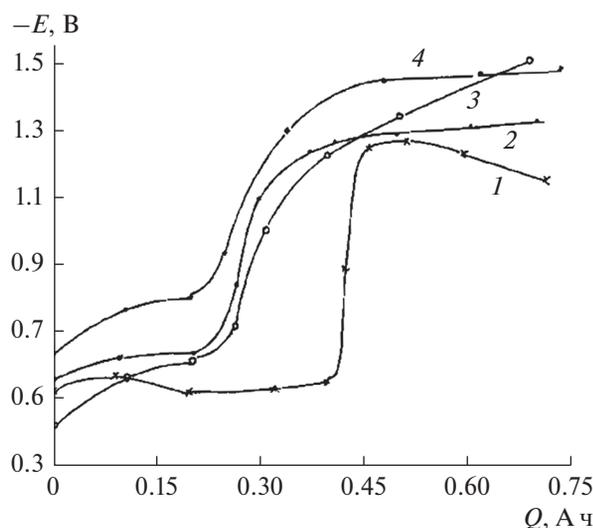


Рис. 8. Зависимость потенциала катода от количества затраченного электричества для различных катодных материалов: 1 – свинец; 2 – никель; 3 – медь; 4 – нержавеющая сталь X18Н10Т. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм^2 , температура 25°С , фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2.

сульфокислоты нафталина составляет около 41.0%.

Для всех электродных материалов, как видно из рис. 8, отмечается постепенный сдвиг потенциала в область более отрицательных значений по мере расходования исходной НСКН. Однако при пропускании количества электричества, близкого к теоретическому ($\sim 0.3 \text{ А ч}$), для исследованных катодных материалов потенциал электродов изменяется незначительно ($50\text{--}100 \text{ мВ}$) и составляет $-0.50\text{...}-0.75 \text{ В}$. При этом конверсия исходного НСКН составляет $75\text{--}80\%$, а продуктом восстановления является 1-гидросиламино-6-сульфокислота нафталина, выход которой достигает $82\text{--}88\%$ (рис. 9). Дальнейшее восстановление образовавшегося нафтилсульфогидросиламина в АСКН протекает при более электроотрицательных значениях потенциала $-1.1\text{...}-1.3 \text{ В}$.

Из полученных результатов следует, что на никелевом катоде восстановление НСКН в соответствующий амин протекает с большей эффективностью, что послужило основанием его выбора для дальнейших исследований.

Принимая во внимание нестабильность α -нафтилгидросиламина в кислой и щелочных средах [11], приводящую в кислой среде к перегруппировке Гаттермана, а в щелочной среде к образованию димерных продуктов, было исследовано влияние рН среды в аммиачных буферных растворах ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) и в $0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl}$ с добавкой соляной кислоты до определенного значения

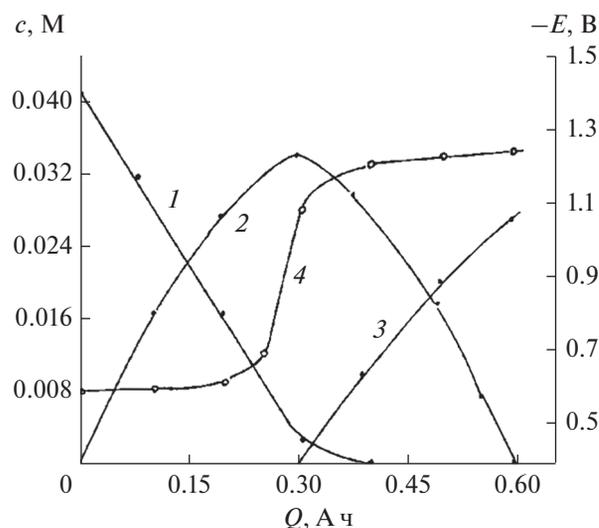


Рис. 9. Зависимость изменения концентраций НСКН (1), нафтилсульфогидросиламина (2), АСКН (3) и потенциала электрода (4) от количества пропущенного электричества. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм^2 , температура 25°С , катод – никель марки НЗ, фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2.

Таблица 8. Влияние pH католита на выход АСКН по веществу и по току. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм², температура 25°С, катод – никель марки НЗ

рН католита	Выход по веществу, %	Выход по току, %
1.5	61.2	26.7
5.0	76.0	40.7
8.2	86.5	56.2
10.0	76.6	43.6

рН раствора на выход АСКН. Результаты исследования приведены в табл. 8 и на рис. 10.

Из данных, представленных в табл. 8, видно, что с увеличением рН раствора с 1.5 до 8.2 выход целевой АСКН по веществу и по току повышается соответственно с 61.2 до 86.5% и с 26.7 до 56.2%. Дальнейшее увеличение рН раствора приводит к снижению выхода АСКН как по веществу, так и по току.

Скорость превращения исходного НСКН, как видно из рис. 10, практически не зависит от величины рН раствора в исследованном интервале, и при пропускании теоретически необходимого количества электричества (0.3 А ч) степень конверсии НСКН составляет около 85.0–90.0%.

В то же время концентрация образующегося промежуточного соединения – нафтилсульфогидроксиламина зависит от рН раствора и достигает наибольшей в интервале рН 5.0–8.2. В этом интервале рН католита получен максимальный выход АСКН по веществу.

Как в кислой (рН 1.5), так и в щелочной (рН 10.0) средах концентрация нафтилсульфогидроксиламина резко снижается и его выход не превышает 30%, что приводит к снижению выхода АСКН по веществу. Наблюдаемая неустойчивость нафтилсульфогидроксиламина в кислых и щелочных растворах, как и в случае α -нафтилгидроксиламина [11], вероятно, связана в кислой среде с протеканием гаттермановской перегруппировки, а в щелочной среде – с образованием, вероятно, побочных димерных продуктов.

Таким образом, в аммиачных буферных растворах с рН 7.0–8.2 обеспечивается стабильность промежуточного нафтилсульфогидроксиламина, а следовательно, более высокий выход АСКН по веществу, образующейся в результате дальнейшего восстановления нафтилсульфогидроксиламина.

В табл. 9 представлены результаты исследования влияния плотности тока на процесс восстановления НСКН.

Из табл. 9 видно, что с повышением плотности тока с 1.0 до 5.0 А/дм² выход АСКН увеличивается с 86.5 до 93.5%, а выход по току при этом снижа-

Таблица 9. Влияние плотности тока на выход АСКН по веществу и по току. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм², температура 25°С, катод – никель, фон – аммиачный буферный раствор (0.2 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 8.2

Плотность тока, А/дм ²	Выход по веществу, %	Выход по току, %
1.0	86.5	56.2
2.5	89.7	42.4
5.0	93.5	39.0

ется с 56.2 до 39.0%. С увеличением плотности тока происходит более резкий сдвиг потенциала электрода до –1.4...–1.5 В, что увеличивает долю тока на выделение водорода. Кроме того, при плотности тока 5.0 А/дм² в процессе электролиза образуется α -нафтиламин. Очевидно, при более отрицательных потенциалах электрода протекает реакция десульфирования, приводящая к снижению выхода аминсульфо кислоты нафталина при длительном электролизе.

Результаты исследования влияния температуры на процесс электровосстановления НСКН приведены в табл. 10.

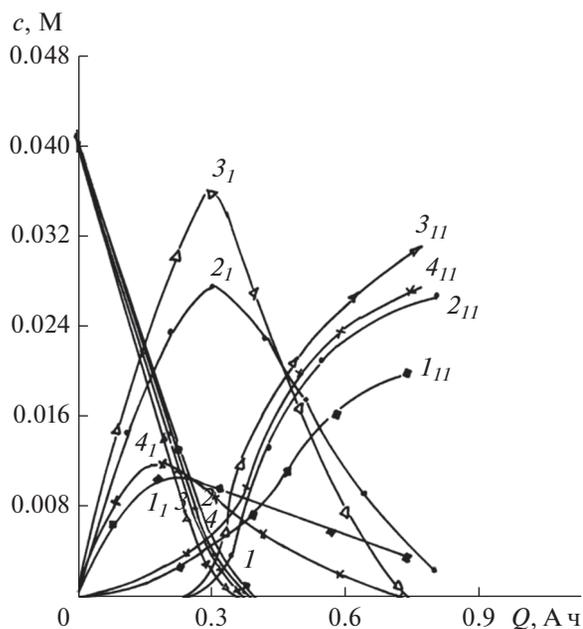


Рис. 10. Зависимость изменения концентраций НСКН (1–4), нафтилсульфогидроксиламина (1₁, 2₁, 3₁ и 4₁) и АСКН (1₁₁, 2₁₁, 3₁₁ и 4₁₁) от количества пропущенного электричества при различных рН растворах: 1, 1₁, 1₁₁ – 1.5; 2, 2₁, 2₁₁ – 5.0; 3, 3₁, 3₁₁ – 8.2; 4, 4₁, 4₁₁ – 10.0. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм², температура 25°С, катод – никель марки НЗ.

Таблица 10. Влияние температуры на выход АСКН по веществу и по току. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм^2 , катод – никель НЗ, фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2

Температура, °С	Выход по веществу, %	Выход по току, %
25	86.5	56.2
40	62.0	31.5
60	57.3	29.0

Как видно из табл. 10, при изменении температуры от 25 до 60°С выход АСКН по веществу и по току снижается с 86.5 до 57.3% и с 56.2 до 29.0% соответственно. Потенциал электрода с повышением температуры становится менее электроотрицательным, что затрудняет дальнейшее восстановление нафтилсульфогидроксиламина в АСКН и создаются благоприятные условия для протекания побочных реакций конденсации с участием исходных и промежуточных продуктов (рис. 11) [12, 13]. На образование димерных продуктов конденсации указывают окрашенные растворы, полученные после электролиза при повышенной

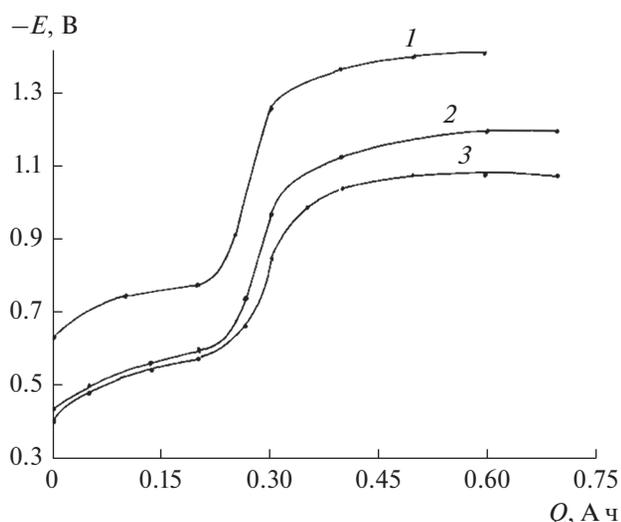


Рис. 11. Зависимость потенциала катода от количества пропущенного электричества при различной температуре, °С: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 60. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм^2 , катод – никель марки НЗ, фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2.

температуре, а также в аммиачном буферном растворе с рН 10.0.

На рис. 12 приведены данные по распределению продуктов реакции в ходе электровосстановления НСКН при различной температуре. Из рис. 12 видно, что концентрация исходного нитросоединения до высокой степени превращения снижается пропорционально времени электролиза и незначительно зависит от температуры. В то же время концентрация промежуточно образующегося нафтилсульфогидроксиламина сначала линейно увеличивается, достигает максимума, а после истощения в реакционной массе нитросоединения быстро снижается.

Концентрация нафтилсульфогидроксиламина существенно зависит от температуры и резко снижается с повышением ее до 60°С. При этом его выход не превышает 25.0%, а выход АСКН по веществу составляет 57.3%. По-видимому, при повышенной температуре, а также в аммиачной буферной среде с рН 10.0 наблюдается одновременное электровосстановление нитросоединения и превращение соответствующего нафтилсульфогидроксиламина в АСКН, что подтвер-

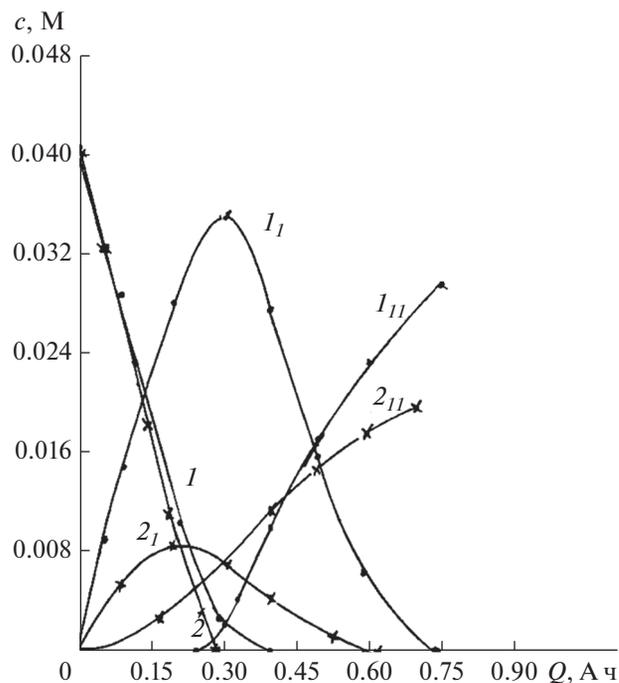


Рис. 12. Зависимость изменения концентраций НСКН (1, 2), нафтилсульфогидроксиламина (1_I , 2_I) и АСКН (1_{II} , 2_{II}) от количества пропущенного электричества при различной температуре: 1, 1_I , 1_{II} – 25°С, 2, 2_I , 2_{II} – 60°С. Концентрация НСКН – 4×10^{-2} М, плотность тока – 1.0 А/дм^2 , катод – никель марки НЗ, фон – аммиачный буферный раствор ($0.2 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.2.

Таблица 11. Препаративное восстановление нитросульфокислот нафталина в аммиачных буферных растворах (0.4 N NH₄Cl + NH₄OH) в фильтр-прессном электролизере. Концентрация нитросульфокислот нафталина 0.4...–0.48 М, катод – нержавеющая сталь Х18Н10Т, линейная скорость католита – 0.06 м/с

Нитросоединение	рН	Температура, °С	Плотность тока, А/дм ²	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по выделению, %
НСКН	8.0	30–32	10.0	92.0	42.0	76.0
	7.5	30–32	10.0	90.0	38.0	75.5
	7.5	30–32	10.0	87.6	38.0	69.0
	7.0	50–55	10.0	72.8	30.0	80.0
Техническая изомерная смесь нитро-Клеве-кислот	8.0	25–30	10.0	94.0	27.0	43.7
	7.5	30–32	10.0	89.6	44.0	43.0
	7.5	30–32	5.0	94.0	48.4	40.3
	7.5	50–55	10.0	85.6	34.0	39.5
	7.4	60–62	5.0	85.0	44.7	39.0
	7.0	60–62	10.0	93.8*	30.5	41.3
	8.5	60–62	10.0	93.6*	32.5	41.0

* Порциальная загрузка нитросоединения.

ждается образованием последней с самого начала электролиза (рис. 10 и 12). Одновременность этих превращений можно объяснить, по-видимому, протеканием реакции диспропорционирования нафтилсульфогидроксиламина с образованием нитрозо- и аминсоединения. Эта реакция, открытая Бамбергером, характерна для ароматических гидроксиламинопроизводных и зависит от среды (катализируется кислотой и щелочью), природы заместителя и температуры [14–16], а также инициируется следами кислорода и соединениями железа [17].

Таким образом, восстановление разбавленных растворов НСКН в гальваностатическом режиме приводит к тем же продуктам, что и при электролизе с контролируемым потенциалом. Наиболее эффективно восстановление НСКН протекает на никелевом электроде и электроде из стали Х18Н10Т в аммиачном буферном растворе с рН 7.0–8.2 при температуре 25–30°С и плотности тока 5.0 А/дм².

Найденные условия электросинтеза НСКН и изомерной смеси Клеве-кислот [4] были апробированы на укрупненной лабораторной установке с фильтр-прессным электролизером (табл. 11).

Из данных, представленных в табл. 11, видно, что НСКН восстанавливается в условиях препаративного электролиза с выходом АСКН по веществу 87.0–92.0% и выходом по току 38.0–42.0%. С повышением температуры с 30 до 55°С выход АСКН по веществу снижается до 72.8%. Выход АСКН, выделенной из раствора после электролиза, не зависит от условий восстановления и составляет 69.0–80.0%.

Препаративное восстановление смеси нитро-Клеве-кислот протекает с выходом Клеве-кислот по веществу 85.0–94.0%. Более низкий выход аминсульфокислот нафталина достигается при температуре 50–60°С. Однако при порциальной загрузке нитро-Клеве-кислот в ходе процесса восстановления, как это производится при химическом восстановлении [1, 18, 19], выход Клеве-кислот повышается до 93.6–93.8% при температуре 60–62°С. В растворе, полученном после электролиза, соотношение изомерных аминсульфокислот нафталина составляет: 1,6-Клеве-кислота 44–45%, 1,7-Клеве-кислота 40–45%, 1,8-Пери-кислота 8–10%, установленное методом ВЭЖХ в расчете на сумму аминов. Такой же изомерный состав имеют реакционные смеси по-

сле химического восстановления нитро-Клеве-кислот.

Однако выход Клеве-кислот по выделению из растворов, полученных после электролиза, как показано в табл. 11, составляет 39.0–43.7% против 52.0–56.0% при химическом восстановлении [19], а выделенная паста Клеве-кислот из реакционных масс по методике действующего производства обогащена изомером 1,7-Клеве-кислоты (80–90% по отношению к сумме аминов). Сравнительно низкий выход Клеве-кислот по выделению из раствора и измененный изомерный состав аминсульфо-кислот нафталина в выделенном продукте, вероятно, обусловлен побочными продуктами, образующимися в процессе электролиза и регистрируемыми на циклических вольтамперограммах полученных растворов после электролиза [4], а также побочными продуктами, образующимися на предыдущих стадиях сульфирования и нитрования нафталина, в частности α -нитронафталином, восстанавливающимся при электролизе до α -нафтиламина. Это подтверждается восстановлением НСКН, выделенной из изомерной смеси нитро-Клеве-кислот и очищенной перекристаллизацией из воды, которое протекает с выходом по выделению из раствора АСКН 69.0–80.0%. Кроме того, к снижению выхода Клеве-кислот по выделению из раствора могут приводить продукты их окисления, а также побочные соединения. Раствор с аминсоединениями, полученный после электролиза, на воздухе мгновенно темнеет с образованием смолообразных продуктов. Результаты по окислению исследуемых аминсульфо-кислот нафталина на СУ показали, что АСКН окисляется значительно легче по сравнению с 2-амино-4,8-дисульфо-кислотой нафталина и 1-амино-3,6,8-трисульфо-кислотой нафталина, выделяющимися из раствора с выходом 88–90% [20] и 70–80% [21]. Так, в буферном растворе Бриттона–Робинсона с рН 5.2 E_p окисления АСКН на СУ составляет +0.50 В, для 2-амино-4,8-дисульфо-кислоты нафталина – +0.83 В, а для 1-амино-3,6,8-трисульфо-кислоты нафталина – +0.77 В. К тому же, промежуточно образующийся нафтилсульфогидроксиламин, являющийся нестабильным продуктом, который накапливается в ходе электролиза в зависимости от условий процесса (рис. 10 и 12), может оставаться в реакционных растворах после электролиза (табл. 6) [4]. Как видно из рис. 3–5, нафтилсульфогидроксиламин окисляется до соответствующего нитрозосоединения еще легче, чем АСКН, как в кислой, так и слабощелочной средах. При этом могут образовываться димерные побочные продукты [12], которые, по-видимому, также могут затруднять выделение целевых изо-

мерных аминсульфо-кислот нафталина из раствора.

В то же время α -нафтиламин – один из побочных продуктов, содержащийся в технической изомерной смеси, окисляется легче, чем АСКН. Так, на фоне аммиачного буферного раствора (0.4 N $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.4 E_p окисления на СУ для АСКН и α -нафтиламина составляют соответственно +0.23 и +0.10 В.

Полученные результаты указывают на то, что важными факторами для эффективного электрохимического восстановления технической изомерной смеси нитро-Клеве-кислот и выделения Клеве-кислот из реакционных растворов являются предварительная очистка исходного раствора нитро-Клеве-кислот и создание условий, исключающих окисление образующихся аминсульфо-кислот нафталина, промежуточных и побочных продуктов в ходе электролиза и на стадии выделения Клеве-кислот из раствора, в частности проведение этих технологических стадий под азотом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Методами полярографии, вольтамперометрии на СУ, микроэлектролиза в потенциостатическом режиме на СУ, электролиза при контролируемом потенциале и в гальваностатическом режиме установлены закономерности электрохимического восстановления НСКН в кислых, а также в хлоридоаммонийных и аммиачных буферных растворах.

2. Установлено, что НСКН подобно α -нитронафталину и 1-нитро-3,6,8-трисульфо-кислота нафталина полярографически восстанавливаются в сильноокислой среде в единую шестиэлектронную стадию до соответствующей АСКН через промежуточно образующийся гидроксиламин. Наличие единой шестиэлектронной волны предположительно объясняется легкостью восстановления карбониевого иона, образующегося в результате дегидратации протонированного гидроксиламинопроизводного, имеющего иминоксидную структуру.

3. Полярографическое восстановление нитрогруппы НСКН в сильноокислой среде протекает с предшествующей поверхностной протонизацией и начинается при положительных зарядах поверхности р. к. э. Торможение процесса при отрицательных зарядах поверхности р. к. э., проявляющееся в виде спада тока, связано с анионным характером восстанавливаемых частиц, обусловленным присутствием кислой сульфогруппы в ее молекуле.

4. Показано, что анионная природа НСКН в нейтральных и щелочных растворах как на р. к. э., так и на СУ проявляется сложной формой поляризационных кривых и изменением их характеристик в зависимости от концентрации и природы фонового электролита, а также рН последнего.

5. Методом микроэлектролиза в потенциостатическом режиме на СУ, электролизом при контролируемом потенциале и в гальваностатическом режиме, а также электроокислением аминсульфокислот на СУ установлена природа отдельных стадий катодного процесса для НСКН, обнаружены и идентифицированы промежуточные и конечные продукты реакции: анион-радикалы НСКН, гидроксиламино- и аминсульфокислоты нафталина.

6. Аммиачные буферные растворы с рН 7.0–8.2, плотность тока 5–10 А/дм², температура 30–32°C и концентрация НСКН 10–13% могут быть рекомендованы для препаративного электросинтеза АСКН, так как в этих растворах в гальваностатическом режиме электролиза на катоде из никеля марки НЗ и нержавеющей стали Х18Н10Т АСКН получена с выходом по веществу 87.0–93.5% и выходом по току 38.0–42.4%. При этом выход АСКН, выделенной из раствора после электролиза, не зависит от условий восстановления и составляет 69.0–80.0%.

7. Для повышения выхода Клеве-кислот по выделению из раствора, полученного после электролиза, требуется предварительная очистка исходной технической изомерной смеси нитро-Клеве-кислот и создание условий, исключающих окисление образующихся промежуточных, конечных и побочных продуктов восстановления как при электролизе, так и при выделении целевых Клеве-кислот из раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.: Госхимиздат, 1955. 839 с. [Vorozhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), Moscow: Goskhimizdat, 1955. 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*, Л.: Госхимиздат, 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956. 803 p.]
3. Fierz, H.E. and Weissenbuch, P., *Über die Reduktion von Nitronaphtalinsulfosäuren*, *Helv. Chim. Acta*, 1920, Bd 3, S. 305.
4. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клеве-кислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., *Electrochemical synthesis of Cleve-acids*, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1160.]
5. Конарев, А.А. Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления. *Пат.* 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., *Method for detection of aromatic nitrocompounds and products of their reduction*, *Pat.* 2159424 (Russia), 2000.]
6. Конарев, А.А., Авруцкая, И.А. Особенности электрохимического восстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 1548. [Konarev, A.A. and Avrutskaya, I.A., *Features of electrochemical reduction of 1-nitro-3,6,8-trisulfonic acid of naphthalene*, *Russ. J. Electrochem.*, 1988, vol. 24, p. 1548.]
7. Jubault, M. and Peltier, D., *Reduction electrochimique a potentiel controle des nitronaphtalenes substitues. Etudes preliminaires*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, no. 4, p. 1544.
8. Страдынь, Я.П. *Полярография органических нитросоединений*, Рига.: Из-во АН Латв. ССР, 1961. 163 с. [Stradyn, Ya.P. *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga: the AN publisher, Latvian SSR, 1961. 163 p.]
9. Кварацхелия, Р.К., Кварацхелия, Е.Р. Об особенностях электрохимического поведения соединений I(5+) и I(7+) в растворах солей аммония. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 868. [Kvaratskheliya, R.K. and Kvaratskheliya, E.R., *On peculiarities of electrochemical behavior of I(5+) and I(7+) compounds in ammonium salt solutions*, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 868.]
10. Лукашевич, В.О. *Органические полупродукты и красители*, М.: Госхимиздат, 1959. 40 с. [Lukashevich, V.O., *Organic semi-products and dyes* (in Russian), Moscow: Goskhimizdat, 1959. 40 p.]
11. Jubault, M. and Peltier, D., *Reduction electrochimique a potentiel controle des nitronaphtalenes substitues. Influence des substituants*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, no. 4, p. 1551.
12. Томилов, А.П., Майрановский, С.Г., Фиошин, М.Я., Смирнов, В.А. *Электрохимия органических соединений*, Л.: Химия, 1968. 592 с. [Tomilov, A.P., Maيرانovsky, S.G., Fioшин, M.Ya., and Smirnov, V.A., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1968. 592 p.]
13. Bamberger, E., *Arylhydroxylamine und Arylazideeine Parallele*, *Ann.*, 1921, Bd 424, S. 233.
14. Heller, H.E., Hughes, E.D., and Ingold, C.K., *A New View of the Arylhydroxylamine Rearrangement*, *Nature*, 1951, vol. 168, p. 909.
15. Bamberger, E. and Lagutt, G., *Über das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure und gegen Anilin*, *Ber.*, 1898, Bd 31, S. 1500.
16. Симонов, В.Д., Денисенко, Т.В., Савченко, В.И. Исследование реакции разложения фенолгидроксиламина и его производных в присутствии катализаторов гидрирования. *ЖОХ*. 1976. Т. 12. С. 1036. [Simonov, V.D., Denisenko, T.V., and Savchenko, V.I., *Study of decomposition reaction of phenylhydroxyl-*

- amine and its derivatives in presence of hydrogenation catalysts, *Russ. J. Organic Chem.*, 1976, vol. 12, p. 1036.]
17. Мизуч, К.Г. Побочные окислительные процессы при восстановлении нитросоединений ароматического ряда. *ДАН СССР*. 1937. Т. 15. № 1. С. 37. [Mizuch, K.G., Collateral oxidation processes in reduction of aromatic nitrocompounds, *Russ. The USSR Academy Sci. J.*, 1937, vol. 15, no. 1, p. 37.]
18. Фирц-Давид, Г.Э., Бланже, Л. *Основные процессы синтеза красителей*, М.: Изд. иностр. литературы, 1957. 382 с. [Fierz-David, H.E. and Blangey, L. *Grundlegende Operationen der Farbenchemie* (in Russian), Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1957. 382 p.]
19. Дональдсон, Н. *Химия и технология соединений нафталинового ряда*, М.: Госхимиздат, 1963. 655 с. [Donaldson, N., *The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds* (in Russian), Moscow: Goskhimizdat, 1963. 655 p.]
20. Конарев, А.А., Помогаева, Л.С., Воротникова, Е.Ю. и др. Способ получения кислой натриевой соли 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина. *Пат.* 2009125 (Россия). 1994. [Konarev, A.A., Pomogaeva, L.S., Vorotnikova, E.Yu., et al., Method for preparation of acidic sodium salt of naphthalene 2-amino-4,8-disulfonic acid, *Pat.* 2009125 (Russia), 1994.]
21. Конарев, А.А., Катунин, В.Х., Сухинина, Н.Г. и др. Способ получения 1-амино-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. А.с. 1369232 (СССР). 1987. [Konarev, A.A., Katunin, V.Kh., and Sukhinina, N.G., Method for preparation of naphthalene 1-amino-3.6.8-trisulfonic acid, Copyright certificate 1369232 (USSR), 1987.]

УДК 541.138.2

ОЦЕНКА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ AISI 1016 АНАЛИЗОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ И МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2021 г. К. В. Рыбалка^{а, *}, Л. А. Бекетаева^а, А. Д. Давыдов^{а, **}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: tamaison2000@yandex.ru

**e-mail: alexdavydov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 04.06.2020 г.

На примере исследования коррозии стали AISI 1016 в растворе HCl рассмотрены возможности различных методов определения токов коррозии. Методом измерения омического сопротивления исследуемого образца определена скорость коррозии стали в отсутствие поляризации. Показано, что применение метода итераций при анализе потенциодинамических кривых вблизи коррозионного потенциала позволяет избежать осложнений, связанных с применением метода тафельской экстраполяции в отсутствие хорошо выраженных тафельских участков на этих кривых.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, ток коррозии, омическое сопротивление, тафельская экстраполяция, метод итераций

DOI: 10.31857/S0424857021010096

ВВЕДЕНИЕ

В электрохимической практике при определении скорости коррозии металлов широко используется метод тафельской экстраполяции [1–12]. Главное достоинство его использования заключается в возможности быстрого определения тока коррозии. Несомненным преимуществом этого метода является также возможность исследовать как активно корродирующие, так и коррозионностойкие материалы. Вместе с тем следует отметить ряд ограничений этого метода. Его использование предполагает протекание только одной реакции в рассматриваемой области потенциалов. Таким образом, уравнения, лежащие в основе метода, строго говоря, могут быть не применимы при исследовании сплавов [1–3] и в том случае, когда в исследуемой системе присутствует несколько деполяризаторов (например, ионы водорода и растворенный кислород). Кроме того, для точного определения коррозионного тока необходимо, чтобы линейный участок на экспериментальной кривой охватывал не менее одного порядка по току [2]. Однако это требование далеко не всегда выполняется на практике. Применение метода тафельской экстраполяции может оказаться невозможным из-за отсутствия на поляризационных кривых четко выраженного прямолинейного участка. В работе [3] сопостав-

лены скорости коррозии нескольких электрохимических систем, определенные методом тафельской экстраполяции и рядом независимых методов, получены близкие значения скорости коррозии. В [4] приведены результаты определения скорости коррозии углеродистой стали в растворах HCl методом тафельской экстраполяции, весовым методом и анализом раствора. Было показано, что в приведенных примерах скорости коррозии, определенные весовым методом и анализом раствора, находятся в хорошем согласии. Скорость коррозии, определенная методом тафельской экстраполяции, в этом случае оказалась значительно выше. Для 1 М раствора HCl скорости отличались более чем в 5 раз. Авторы [4], отмечая достоинства тафельского метода при необходимости быстрого определения скорости коррозии, считают необходимым одновременное их сравнение с результатами, полученными весовым методом.

При наличии хорошо выраженного тафельского участка только на одной катодной или анодной ветви поляризационной кривой допускается экстраполяция только этого участка [3, 6]. Чаще в таких случаях тафельские участки бывают на катодной ветви.

Тафельские участки характеризуют кинетику только одной катодной или анодной реакции, так

как лежат на таком расстоянии от коррозионного потенциала $E_{\text{корр}}$, когда можно пренебречь не основной в данном интервале потенциалов реакцией. Большое удаление тафелевского участка кривой от $E_{\text{корр}}$ может привести к ошибочному определению тока коррозии из-за возможного отличия состояния поверхности на этом участке от того, что имеет место при $E_{\text{корр}}$ [6, 11]. Вблизи $E_{\text{корр}}$ лежат участки поляризационных кривых, отвечающие одновременному протеканию катодных и анодных реакций.

В “методе поляризационного сопротивления” определяется наклон линейных участков поляризационных кривых, примыкающих к $E_{\text{корр}}$, в области потенциалов, не превышающей ± 10 мВ [6]. Однако для определения плотности коррозионного тока по величине поляризационного сопротивления необходимо знать анодный и катодный тафелевские наклоны.

В ряде работ [10, 11] для определения плотности коррозионного тока проводилось одновременное определение поляризационного сопротивления и тафелевских наклонов при анализе участков поляризационных кривых в области потенциалов, охватывающих как линейную область, так и некоторую начальную нелинейную область. Анализ результатов проводился с применением метода фитинга.

В настоящей работе при исследовании коррозионного поведения стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl сопоставлены возможности метода тафелевской экстраполяции и независимого метода определения скорости коррозии – метода измерения омического сопротивления исследуемого образца. Рассмотрены также возможности метода итерации, как альтернативы тафелевскому методу, в тех случаях, когда на поляризационных кривых не удается выделить тафелевские области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были исследованы образцы проволоки из стали AISI 1016 диаметром 0.8 мм. Химический состав стали приведен в табл. 1.

Все измерения проведены в 0.1 М растворе HCl марки “ос. ч.” в дистиллированной воде при свободном доступе воздуха при температуре 25°C. Исследуемые образцы предварительно выдерживали в рабочем растворе в течение 48 ч для стабилизации состояния их поверхности. Потенциал образца отсчитывался относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Таблица 1. Химический состав стали AISI 1016

Элемент	C	Mn	P	S	Fe
мас. %	0.13–0.18	0.60–0.90	≤0.040	≤0.050	>98

Потенциодинамические кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Как при анодной, так и при катодной поляризации измерения начинали от коррозионного потенциала. Поляризация проволоочного образца при проведении потенциодинамических измерений и при исследованиях методом измерения омического сопротивления осуществлялась с помощью потенциостата типа IPC2000 Pro (НПП ЭКОНИКС, Россия). В последнем случае исследуемый образец выдерживали при заданном потенциале и одновременно регистрировали протекающий ток. Последующим интегрированием тока определяли количество электричества Q , затраченное за время поляризации. До начала поляризации и после ее завершения измеряли сопротивление образца и рассчитывали изменение радиуса проволоки под влиянием анодной поляризации. На основе этих данных с учетом плотности образца определяли количество растворенного металла.

При измерениях сопротивления исследуемого образца ток заданной величины от генератора постоянного тока БП-49 делится на две равные части, проходя через одинаковые резисторы, сопротивление которых на 3 порядка превышает сопротивление исследуемого образца. Обе составляющие тока проходят через исследуемый образец, помещенный в сосуд с электролитом и через вспомогательный резистор, аналогичный исследуемому образцу, и расположенный на внешней стороне сосуда. Точки, проходящие через исследуемый образец и вспомогательный резистор, протекают в противоположных направлениях, благодаря чему разности потенциалов на исследуемом образце и вспомогательном резисторе компенсируют друг друга. Это позволяет измерять небольшие изменения в сопротивлении исследуемого образца, обусловленные уменьшением его диаметра в процессе коррозии. Разность потенциалов измерялась с помощью универсального вольтметра В7-21А. Зная изменение разности потенциалов $\Delta u(t)$ и ток i , легко определить изменение во времени сопротивления образца $\Delta R(t) = \Delta u(t)/i$, находящегося в электролите. Зависимость радиуса проволоки $r(t)$ от времени ее пребывания в электролите определяется следующим соотношением:

$$r(t) = \left[\frac{1}{r_0^2} + \frac{\pi \Delta R(t)}{\rho L} \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

где r_0 – исходный радиус проволоки, L – ее длина, $\Delta R(t)$ – изменение ее сопротивления, обусловленное коррозией, ρ – удельное сопротивление стали. Зная изменение радиуса проволоки, легко рассчитать уменьшение массы образца ΔM за указанный выше период:

$$\Delta M = \pi(r_1^2 - r_2^2)Lg, \quad (2)$$

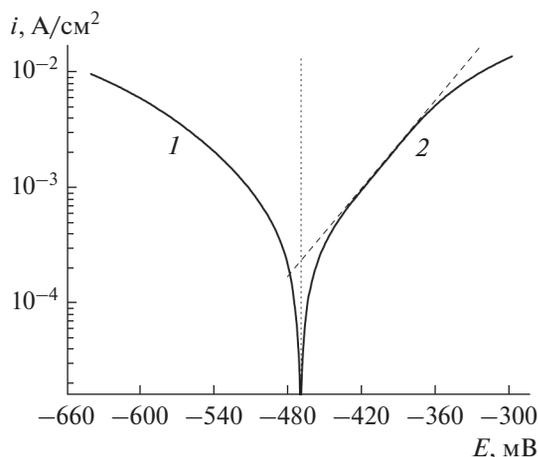


Рис. 1. Катодная (1) и анодная (2) потенциодинамические кривые (скорость развертки потенциала 1 мВ/с), полученные на стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl.

где r_1 и r_2 — радиус проволоки в начале и в конце периода поляризации, L — длина образца, g — плотность металла, равная 7.7 г/см^3 . Методика измерения сопротивления образца и расчетов подробнее описана авторами ранее [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены катодная и анодная поляризационные кривые, полученные в 0.1 М растворе HCl.

На анодной кривой наблюдается хорошо выраженный линейный участок, охватывающий порядок изменения тока по величине. Выделить прямолинейный участок на катодной кривой не представляется возможным, подобные поляризационные кривые часто встречаются в электрохимической практике. Это может быть связано с диффузией деполаризатора [14] или с одновременным восстановлением на электроде растворенного кислорода и ионов водорода [15]. В этом случае уравнение (3), которое лежит в основе

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_c}\right) - \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_a}\right) \right] \quad (3)$$

применения метода тафельской экстраполяции при определении скорости коррозии [6], очевидно, неприменимо.

Как следует из рис. 1, экстраполяция четко выраженного линейного участка на анодной кривой до потенциала коррозии дает величину плотности тока коррозии $2.4 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$.

Одновременно мы провели определение коррозионного тока независимым методом, методом измерения омического сопротивления, который можно рассматривать как разновидность весового

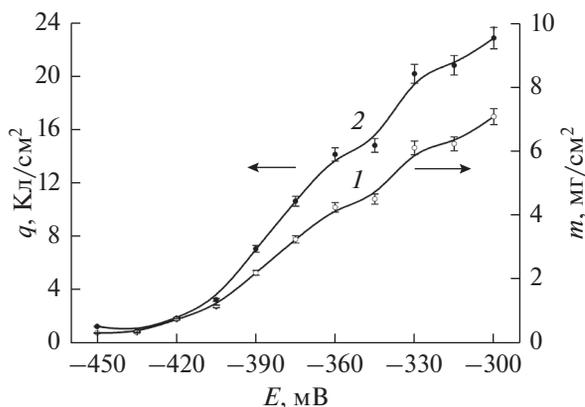


Рис. 2. Зависимость массы растворенной в 0.1 М HCl стали AISI 1016 (1) и количества электричества (2) от потенциала. Время поляризации при каждом потенциале — 1 ч.

метода определения скорости коррозии. Вместе с тем метод измерения омического сопротивления отличается от традиционного весового метода тем, что продукты реакции, скапливающиеся на поверхности исследуемого образца, не влияют на результат, естественно, если их электропроводность существенно ниже электропроводности исследуемого металла. Этот метод позволяет следить за изменением скорости коррозии образца в течение длительного времени без его извлечения из раствора.

На рис. 2 приведены зависимости массы растворенной стали AISI 1016, полученные методом измерения омического сопротивления образца, и затраченного на это количества электричества от потенциала.

Количество электричества рассчитано интегрированием i, t -кривых, полученных при поляризации образца. Во всех случаях время поляризации составляло 1 ч.

Отношение массы растворенной стали ΔM в процессе ее поляризации при заданном потенциале к количеству электричества ΔQ , затраченному на это растворение, позволяет определить электрохимический эквивалент стали $K = \Delta M / \Delta Q$. Зависимость электрохимического эквивалента стали от потенциала приведена на рис. 3. Перегиб вблизи потенциала -435 мВ , по-видимому, связан с тем, что это переходная область, в которой анодная и катодная составляющие суммарного тока близки по величине, после чего катодная составляющая уменьшается и ток становится полностью анодным.

Величина определенного таким образом электрохимического эквивалента стали AISI 1106 (0.29 мг/Кл), содержащей в своем составе более 98% железа, хорошо согласуется с величиной электрохимического эквивалента для чистого же-

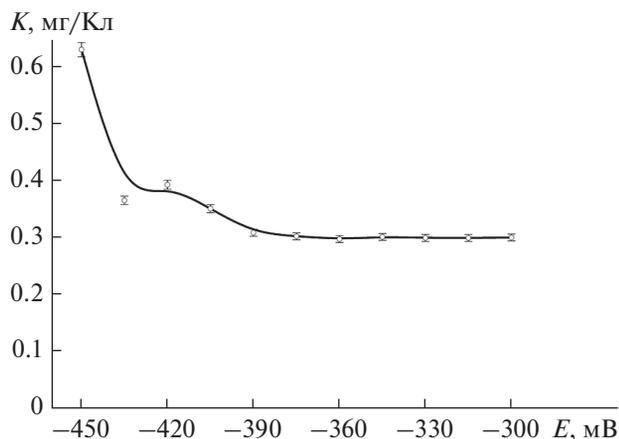


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенного электрохимического эквивалента стали AISI 1106 от потенциала.

леза, равного 0.289 мг/Кл [16]. Электрохимический эквивалент сохраняет постоянное значение для потенциалов, превышающих -360 мВ. При более отрицательных потенциалах наблюдается рост эквивалента, обусловленный вкладом катодной составляющей тока поляризации, в результате чего величина количества электричества ΔQ , на которую необходимо разделить изменение массы ΔM для определения эквивалента, оказывается заниженной и полученная таким образом величина электрохимического эквивалента не соответствует реальной величине.

На рис. 4 приведена зависимость скорости растворения стали AISI 1016 от потенциала (включая потенциал коррозии, равный -466 мВ), определенная методом измерения сопротивления. Скорость растворения исследованной стали при коррозионном потенциале, как следует из приведенного выше рисунка, равна 7.1×10^{-5} мг см $^{-2}$ с $^{-1}$. Для того чтобы сравнивать полученные этим методом результаты с величиной коррозионного тока, определенной из данных, приведенных на рис. 1, скорость анодного растворения (рис. 4) была переведена в электрические единицы с использованием электрохимического эквивалента, полученного для исследуемой стали. Определенная таким образом плотность тока коррозии равна 2.4×10^{-4} А/см 2 . Ток, определенный методом измерения омического сопротивления, не зависит от каких-либо предположений о механизме протекающих на поверхности исследуемого образца процессов.

Отсутствие хорошо выраженного прямолинейного участка на катодной кривой указывает на неприменимость уравнения (3) и, соответственно, метода тафелевской экстраполяции для определения коррозионного тока. Такая форма кривой может быть обусловлена влиянием мас-

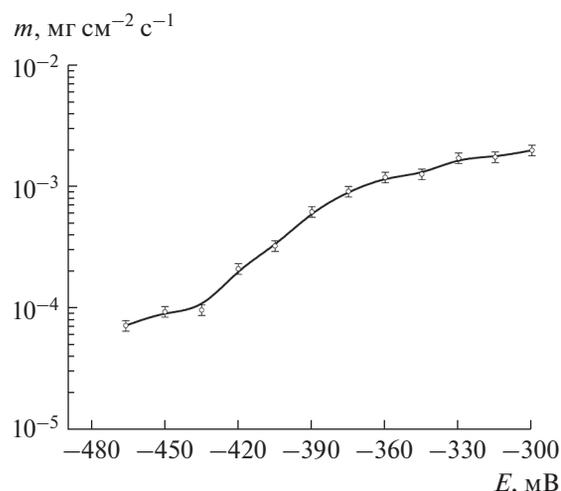


Рис. 4. Зависимость скорости растворения стали AISI 1016 от потенциала.

сопереноса в катодной области потенциалов. Уравнение (4) позволяет рассчитать величину тока коррозии при протекании электрохимического процесса в смешанном режиме, с учетом влияния диффузии деполяризатора (i_d) на протекание катодного процесса [17]. Уравнение (4) учитывает одну катодную реакцию. В присутствии двух катодных реакций (восстановление растворенного в электролите кислорода и ионов гидроксония), как нами было показано ранее [15], на катодной кривой наблюдаются два довольно четко выраженных прямолинейных участка. В нашем случае при использовании разбавленного раствора кислоты доминирующей катодной реакцией является, по-видимому, восстановление кислорода. Именно эта реакция учитывается в уравнении (4).

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_a}\right) - \frac{i_{\text{corr}} i_d \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_c}\right)}{i_d - i_{\text{corr}} + i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_c}\right)}. \quad (4)$$

На рис. 5 представлена экспериментальная катодная кривая (рис. 1, кривая 1) и кривая, рассчитанная с использованием уравнения (4). Расчет параметров вблизи потенциала коррозии осуществлялся методом итераций с использованием функции genfit из пакета программ MATHCAD [14].

Как следует из рисунка, экспериментальная и рассчитанная кривые полностью совпадают в рассмотренной области потенциалов. В области катодных потенциалов вблизи потенциала коррозии содержится информация как о катодном процессе, протекающем на электроде, так и об анодном процессе растворения сплава. Определенная в этом интервале потенциалов методом итераций

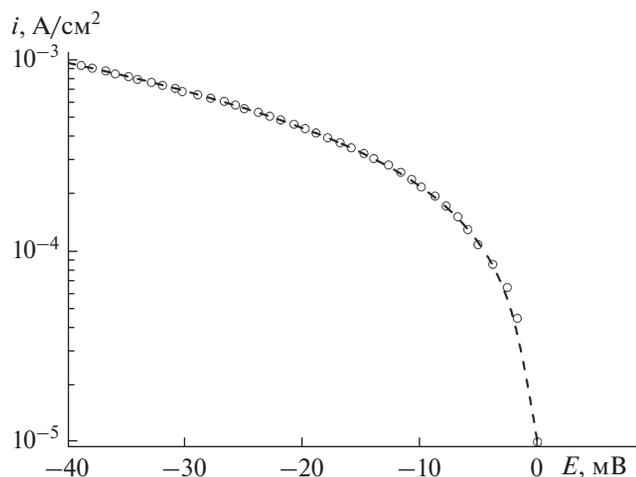


Рис. 5. Зависимость плотности тока при поляризации электрода из стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl от потенциала: кружки – экспериментальные данные, штрихованная линия – расчет.

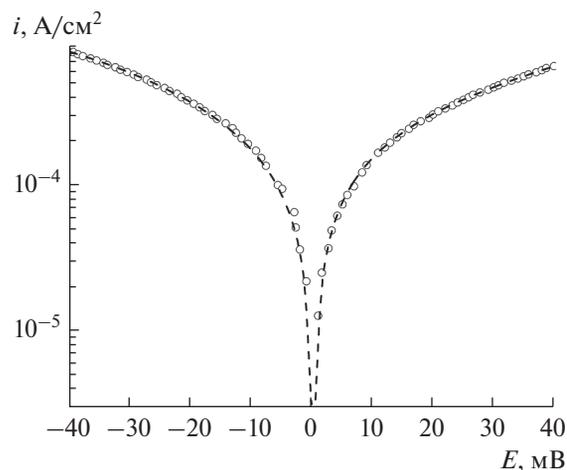


Рис. 6. Зависимость плотности тока при поляризации электрода из стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl от потенциала: кружки – экспериментальные данные, штрихованная линия – расчет.

плотность тока коррозии равна 2.46×10^{-4} А/см², величины $\beta_a = 2.3b_a$ и $\beta_c = 2.3b_c$ равны соответственно 44 и 52 мВ/декаду.

Ток коррозии, определенный этим методом, отличается менее чем на 2% от величины тока коррозии, определенного методом измерения сопротивления (2.4×10^{-4} А/см²) и методом экстраполяции анодной кривой (2.4×10^{-4} А/см²).

Такая же величина тока коррозии была получена с учетом уравнения (4) при использовании метода итерации в интервале потенциалов, включающем катодную и анодную кривые (рис. 6) вблизи коррозионного потенциала (–40...40 мВ).

Плотность тока коррозии, рассчитанная из данных, представленных на рис. 6, равна 2.46×10^{-4} А/см², величины β_a и β_c равны, соответственно, 91 и 52 мВ/декаду. Как и при обсчете только катодной кривой, так и при рассмотрении обеих кривых вблизи коррозионного потенциала, величины коррозионного тока и коэффициента β_c совпадают. Величина коэффициента β_a , полученная из данных, представленных на рис. 6, оказалась в 2 раза больше, чем та, что определена при рассмотрении только катодной кривой. Это объясняется тем, что при анализе только катодной

кривой содержится недостаточно информации об анодном процессе для точного определения β_a . Результаты расчета параметров коррозионного процесса представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что даже в отсутствие четко выраженных линейных участков на поляризационной кривой учет массопереноса деполяризатора позволяет определить ток коррозии методом итерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определен электрохимический эквивалент стали AISI 1016 (0.29 мг/Кл), который оказался очень близким к электрохимическому эквиваленту железа при растворении его в виде соединения Fe²⁺ 0.289 мг/Кл).

Методом измерения омического сопротивления исследуемого образца определена скорость коррозии стали в отсутствие поляризации образца, которая в электрических единицах составила 2.4×10^{-4} А/см².

Анализ полученных анодной и катодной поляризационных кривых в широкой области потенциалов показал, что только анодная кривая имеет

Таблица 2. Параметры коррозионного процесса, определенные разными методами

Параметр	Метод омического сопротивления	Тафельский метод, анодная кривая	Метод итераций, катодная кривая	Метод итераций, обе кривые
$i_{\text{корр}}$, А/см ²	2.4×10^{-4}	2.4×10^{-4}	2.46×10^{-4}	2.46×10^{-4}
β_c , мВ			52	52
β_a , мВ		78	44	91

тафелевский участок. Экстраполяция этого участка до потенциала коррозии дала величину тока коррозии 2.4×10^{-4} А/см².

Катодная поляризационная кривая не имеет тафелевского участка. Применение уравнения для определения коррозионного тока в условиях смешанной кинетики вблизи потенциала коррозии и метода итераций позволило получить практически совпадающими рассчитанную таким образом и экспериментальную катодные поляризационные кривые. Полученная при этом плотность коррозионного тока составила 2.46×10^{-4} А/см², менее чем на 2% отличающуюся от полученной тафелевской экстраполяцией анодного тафелевского участка и методом измерения омического сопротивления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gileadi, E. and Kirowa-Eisner, E., Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion, *Corrosion Sci.*, 2005, vol. 47, p. 3068.
- Harvey, J., Flitt, D., and Schweinsberg, P., A guide to polarization curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system, *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, p. 2125.
- McCafferty, E., Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, p. 3202.
- Poorqasemi, E., Abootalebi, O., Peikari, M., and Haqdar, F., Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, *Corrosion Sci.*, 2009, vol. 51, p. 1043.
- Mansfeld, F., *The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents*, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Fontana, G. and Staehle, R.W., Eds, N.Y.: Plenum Press, 1976, vol. 6, ch. 2, p. 163.
- Кеше, Г., *Коррозия металлов*. М.: Металлургия. 1984. [Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle*, Berlin: Springer, 1979].
- Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of the Electrochemical Corrosion*. Materials Park. Ohio: ASM International, 2000. Ch. 6.
- McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, N.Y.: Springer, 2010. Ch. 7.
- Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., and Buchheit, R.G., *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc. 2003. Ch. 2.
- Oldham, K.B. and Mansfeld, F., Corrosion rates from polarization curves: a new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, pp. 813.
- Mansfeld, F., Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 515.
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Оценка коррозионного тока по результатам анализа поляризационных кривых. Режим электрохимической кинетики. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 122. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Estimation of corrosion current by the analysis of polarization curves: electrochemical kinetics mode, *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50, p. 108.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Определение скорости коррозии стали AISI 304 в растворах HCl методом измерения омического сопротивления исследуемого образца. *Электрохимия*. 2019. Т. 54. С. 1147. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Determination of AISI 304 steel corrosion rate in the HCl solutions by the method of measuring specimen ohmic resistance, *Russ. J. Electrochem*, 2019, vol. 55, p. 920.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Определение коррозионного тока при равномерной коррозии в условиях смешанной кинетики. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 437. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Determination of corrosion current in general corrosion under the conditions of mixed kinetics, *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50, p. 390.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Катодная составляющая коррозионного процесса: поляризационная кривая с двумя тафелевскими участками. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 523. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Cathodic component of corrosion process: polarization curve with two tafel portions, *Russ. J. Electrochem*, 2018, vol. 54, p. 456.]
- Hering, C. and Getmah, F.H., *Standard Table of Electrochemical Equivalents and their Derivatives*, N.Y., 1917.
- Nagy, Z. and Thomas, D.A., Effect of mass transport on the determination of corrosion rates from polarization measurements, *J. Electrochem. Soc*, 1986, vol. 133, p. 2013.

УДК 541.138:544.636.23

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ OH^- НА $\text{Au}(111)$

© 2021 г. Н. А. Рогожников^{a, b, *}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: rogn@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 04.06.2020 г.

На основе кластерной модели поверхности металла методом функционала плотности исследовано взаимодействие иона OH^- с поверхностью золота. Оценены геометрические и энергетические характеристики такого взаимодействия. Адсорбция иона OH^- энергетически наиболее выгодна в положении “bridge” с углом между нормалью к поверхности и связью $\text{O}-\text{H}$ 117° . При адсорбции анион теряет около половины своего заряда. Оценено участие адсорбированного иона OH^- и ближайших к нему атомов золота в формировании молекулярных орбиталей системы. Вклад в их образование обеспечивают преимущественно p -орбитали атома кислорода и d -орбитали золота.

Ключевые слова: квантовая химия, поверхность, адсорбция, золото, гидроксид-ион

DOI: 10.31857/S0424857021010084

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие гидроксид-ионов с поверхностью металлов способно оказывать влияние на протекание процессов на электродах. Одной из систем, в которых проявляется такое взаимодействие, является поверхность золотого электрода, находящегося в контакте с щелочным электролитом. В частности, адсорбция ионов OH^- на поверхности электрода является одной из стадий окисления золота [1, 2]. Адсорбированные гидроксид-ионы способны также катализировать процессы, протекающие на поверхности золота [3]. Первыми количественными указаниями на поверхностную активность ионов OH^- на золоте являются исследования влияния рН электролита на потенциал нулевого заряда золота [4, 5]. В [6] продемонстрировано воздействие адсорбции гидроксид-ионов на дифференциальную емкость золотого электрода. Адсорбируемость OH^- , судя по опубликованным количественным данным [7–9], сопоставима по такому показателю с адсорбатом средней силы Cl^- , но заметно уступает, например, ионам Br^- или I^- .

Теоретические исследования взаимодействия между поверхностью золота и OH -группой по большей части посвящены адсорбции нейтральной частицы OH . В качестве преимущественного

места адсорбции предполагается положение “bridge” (см., например, [10–14]). Адсорбция ионов OH^- на золоте изучена в меньшей степени. При этом исследования обычно ограничены по количеству возможных мест адсорбции. В качестве места локализации иона преимущество отдается “bridge” [15–17]. При этом в [16] показано, что различие между “bridge” и “hollow” весьма невелико. В [18] преимущественное место адсорбции для разных граней золота варьируется между “hollow” и “top”, однако вычисления проведены только для этих двух мест. Величины энергий очень сильно различаются по публикациям, и для одного и того же места адсорбции такое различие в ряде случаев оказывается двукратным.

При адсорбции ион OH^- теряет значительную часть своего заряда. Оставшийся эффективный заряд оценивается в источниках [15, 16, 18] от -0.20 до -0.44 . Геометрические параметры, характеризующие адсорбцию ионов OH^- на золоте, мало различались по публикациям.

Вследствие того, что в цитируемых источниках исследования ограничиваются в основном одним или двумя местами адсорбции на поверхности золота, и вследствие значительного расхождения ряда литературных данных, особенно по энергиям адсорбции, представляется целесообразным

методами квантовой химии проанализировать взаимодействие ионов OH^- с незаряженной поверхностью золота.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводились с помощью программных пакетов GAMESS-US [19] и Orca [20]. Расчеты выполнялись на основе метода функционала плотности [21] с использованием гибридного B3LYP функционала [22, 23], который довольно широко используется для вычисления в молекулярных системах, включающих в себя атомы переходных элементов. Для атомов Au вычисления проводились с использованием псевдопотенциала LANL2DZ и соответствующего ему расщепленного базисного набора для внешних и предвнешних электронных оболочек [24, 25]. Атомы кислорода и водорода описывались с помощью расширенного базисного набора 6-311+G(d, p) [26, 27], который включал в себя диффузные и поляризационные функции. Эффективные атомные заряды на адсорбированных ионах определялись на основе анализа заселенностей орбиталей по методам Левдина [28] и натуральных орбиталей (NBO) [29, 30].

Применение использованного расчетного уровня для оценки потенциалов ионизации золота и иона OH^- дало значения этих параметров 908 и 171 кДж/моль. Вычисленное сродство к электрону золота составляло 209 кДж/моль. Полученные значения близки к аналогичным экспериментальным величинам 890, 176 и 223 кДж/моль [31].

Для вычисления взаимодействия ионов OH^- с поверхностью золота фрагмент последней моделировался кластером. В качестве объекта исследования была выбрана грань (111). Эта грань менее склонна к изменениям вследствие ее большей термодинамической стабильности [32]. Исследования проводились на двухслойном 18-атомном кластере, содержащем 12 атомов в первом и 6 атомов во втором поверхностных слоях. Изображение кластера и его более подробное описание приводится в [33, 34]. Характерными адсорбционными местами на поверхности являются: “top”, “bridge”, а также “hollow fcc” и “hollow hcp”.

Положение атомов металла в кластере было принято фиксированным и соответствующим их положению в объеме металла. Межатомное расстояние для золота было принято равным экспериментальной величине 0.288 нм, соответствующей кристаллам этого металла [35]. Координаты атомов кислорода и водорода в процессе вычислений варьировались.

Для расчетов, в которых рассматривалось влияние растворителя на поверхностные процессы,

учет взаимодействия частиц с растворителем проводился на основе модели поляризуемого континуума C-PCM [36, 37], в которой диэлектрическая полость в растворителе формируется в соответствии с молекулярной поверхностью находящейся в растворителе частицы, а учет пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости среды производится разбиением системы на области, в которых изменение диэлектрической постоянной от низких значений до объемной величины моделируется посредством введения подборочных эффективных атомных радиусов и подгоночных коэффициентов. Описание методики определения таких параметров приведено в данных публикациях [36, 37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ионов OH^- с поверхностью кластера

Энергия газовой адсорбции гидроксид-ионов ΔE_{ads} на незаряженной поверхности, характеризующая свойства связи металл–ион OH^- вычислялась как

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Me}_{18}\text{-OH}^-} - E_{\text{Me}_{18}} - E_{\text{OH}^-}, \quad (1)$$

где $E_{\text{Me}_{18}}$, $E_{\text{Me}_{18}\text{-OH}^-}$ и E_{OH^-} — полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированным ионом, а также соответствующего свободного иона. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора, проведенная по методу противовесов Бойза и Бернарди [38], не превышала 8 кДж/моль и находилась в пределах погрешности расчетов квантово-химических вычислений. По этой причине все значения энергий приводятся без учета этой ошибки, что часто делается при выполнении квантово-химических вычислений для систем с сильным связыванием (см., например, [39]).

Результаты вычислений энергии взаимодействия иона OH^- с кластером золота для четырех положений приведены в табл. 1. В ней представлены также геометрические и зарядовые параметры, соответствующие газовой адсорбции гидроксид-ионов на золоте. Вид адсорбированного иона OH^- для положений “hollow”, “bridge” и “top” показан на рис. 1. Из таблицы следует, что ион OH^- образует прочную связь с поверхностью золота (энергия от –233 до –254 кДж/моль). Энергетически наиболее выгодной является адсорбция в положении “bridge”. Величина энергии для этого состояния оказалась ближе всего к результатам из [16] (–272 кДж/моль). Наименее выгодной является адсорбция в положении “top”. Однако разница энергий взаимодействия для раз-

Таблица 1. Энергии адсорбции иона OH^- (ΔE_{ads}), геометрические параметры (z – расстояние по нормали от поверхности до атома кислорода, $R_{\text{Au-O}}$ – расстояние от атома кислорода до ближайшего поверхностного атома золота, $R_{\text{O-H}}$ – длина связи в ионе OH^- , θ – угол между нормалью к поверхности и связью O-H , α – угол между связью O-H и связью между кислородом и ближайшим атомом золота), эффективные заряды адсорбированного иона OH^- по Левдину (Q_L) и по методу натуральных орбиталей (NBO) (Q_{NBO}) и частоты валентных колебаний связи O-H ν_{OH} для трех мест адсорбции. В скобках приведены значения энергий адсорбции и эффективных атомных зарядов иона OH^- , вычисленные с учетом влияния растворителя

Место адсорбции	ΔE_{ads} , кДж/моль	z , нм	$R_{\text{Au-O}}$, нм	$R_{\text{O-H}}$, нм	θ , град	α , град	Q_L	Q_{NBO}	ν_{OH} , см^{-1}
Bridge	-254 (-24)	0.185	0.235	0.097	117	109	-0.35 (-0.39)	-0.59 (-0.61)	3746
Hollow fcc	-241 (-16)	0.179	0.248	0.097	179	137	-0.37 (-0.38)	-0.66 (-0.68)	3786
Hollow hcp	-237 (-11)	0.181	0.247	0.097	179	137	-0.37 (-0.38)	-0.67 (-0.69)	3783
Top	-233 (-10)	0.219	0.219	0.096	105	105	-0.42 (-0.52)	-0.57 (-0.60)	3814

ных мест адсорбции невелика – в интервале около 20 кДж/моль.

В адсорбированном состоянии происходит смещение электронной плотности с аниона на поверхность золота. Величина эффективного заряда, определенного разными способами, дает различающиеся значения. Оценка заряда по Левдину дает более низкое значение. Оценка по методу NBO дает более высокую величину. Однако можно считать, что при адсорбции ион OH^- теряет около половины своего заряда и заряд иона в адсорбированном состоянии мало зависит от места локализации на поверхности.

Длина связи золото–кислород $R_{\text{Me-O}}$ увеличивается при последовательном переходе от “top” к “hollow”, т.е. при увеличении координации атома кислорода в ионе OH^- на поверхности. Расстояние по нормали между атомом кислорода и поверхностью z при этом изменяется противоположным образом. Длина связи кислород–водород $R_{\text{O-H}}$ остается практически постоянной при вариации места адсорбции и соответствует длине связи в свободном ионе (0.096 нм) [40]. Угол между нормалью к поверхности и связью O-H θ увеличивается по мере увеличения координации атома кислорода. Для положений “hollow” ион адсорбирован перпендикулярно к поверхности. При адсорбции в положении “top” угол θ соответствует валентному углу между связью O-H и свя-

зью кислорода с ближайшим атомом золота α . Координационное число атома O при этом равно двум, и величина угла α близка к валентному углу в молекуле воды [35]. При адсорбции в положении “bridge”, когда координационное число кислорода возрастает до трех, величина угла α приближается к углу между связями O-H в ионе H_3O^+ (111° – 114°) [41–43].

Представленные в таблице значения гармонических частот колебания связи O-H ν_{OH} показывают, что величина $\nu_{\text{OH}} = 3746 \text{ см}^{-1}$, вычисленная для адсорбции в положении “bridge”, оказалась ближе всего к экспериментальному значению этого параметра для поликристаллического золота в щелочной среде (3750 см^{-1} [44]).

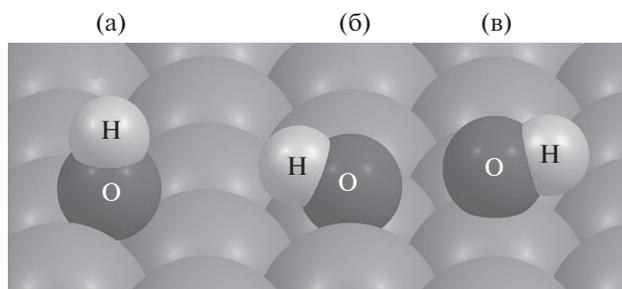


Рис. 1. Вид адсорбированного на золоте иона OH^- в положениях “hollow” (а), “bridge” (б) и “top” (в).

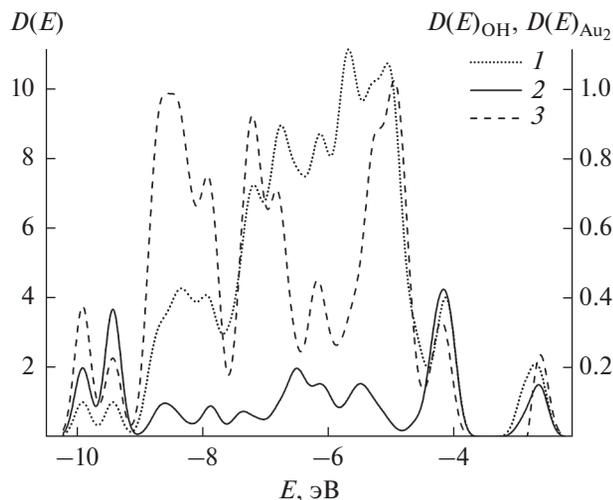


Рис. 2. Спектр плотности состояний при адсорбции иона OH^- на золоте. 1 – Полный спектр плотности состояний ($D(E)$). 2 – Локальная плотность состояний адсорбированного гидроксид-иона ($D(E)_{\text{OH}^-}$). 3 – Локальная плотность состояний двух ближайших к иону OH^- атомов золота ($D(E)_{\text{Au}_2}$).

Для анализа электронного строения системы $\text{OH}^-/\text{Au}(111)$ были рассмотрены спектры плотности состояний. Плотность состояний $D(E)$ используется для анализа распределения молекулярных орбиталей по энергетическим уровням при их большом количестве и определяется как количество таких уровней N , находящихся в интервале энергий между E и $E + dE$: $D(E) = dN/dE$ [45]. График $D(E)$ строился на основе данных, полученных в результате обработки результатов вычислений с помощью программы GaussSum [46], для поверхности золота с адсорбированным в наиболее устойчивом положении “bridge” ионом OH^- и показан на рис. 2. При построении $D(E)$ -графиков обычно представляют область энергий, относящуюся только к заполненной области перекрывания атомных орбиталей между адсорбентом и адсорбатом. Орбитали с более низкими значениями энергии, относящиеся к внутренним орбиталям компонентов системы и не участвующие в образовании связей, традиционно в спектре плотности состояний не демонстрируются.

Кривая 1 отображает полный спектр плотности состояний. Основная часть энергетических уровней системы сосредоточена в области между -8.8 и -4.2 эВ. За пределами этой области распределение имеет преимущественно дискретный характер. Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) имеет величину -2.61 эВ. Рядом с ней располагаются орбитали с энергиями -2.68 и -2.88 эВ. По этой причине пик в этой области

имеет высоту около 2 и является несколько несимметричным.

Для оценки вклада атома или группы атомов в полную плотность состояний используется локальная плотность состояний. Кривая 2 демонстрирует локальную плотность состояний для адсорбированного иона OH^- . Локальная плотность состояний для двух ближайших к иону OH^- атомов золота, т.е. атомов Au непосредственно связанных с OH^- , показана кривой 3.

Участие иона OH^- в формировании системы золото–гидроксид наиболее значительно для орбитали с $E = -9.41$ эВ. Доля адсорбированного аниона составляет здесь 37%. Для орбитали с $E = -9.89$ эВ его вклад снижается почти вдвое. Велико участие иона OH^- также в узкой области от -3.8 до -4.3 эВ. Она соответствует нескольким близко расположенным орбиталям с долей гидроксид-иона от 2 до 23%. Существенен вклад иона OH^- и в области ВЗМО. Самой ВЗМО соответствует доля гидроксид-иона 11%. В области от -9 до -5 эВ участие иона OH^- менее значительно. Появление пиков при -6.5 и -5.5 эВ обусловлено наличием в этой области близко расположенных орбиталей с долей ионов OH^- в несколько процентов.

Участие в формировании электронной структуры золото–гидроксид непосредственно контактирующих с адсорбированным анионом двух ближайших к нему атомов золота наиболее значительно при $E = -9.89$ эВ. Здесь их вклад достигает 38%. Доля остальных атомов золота для этой орбитали составляет 32%. Более высокий ход кривой 3 в областях от -8.8 до -7.7 и от -7.4 до -6.5 эВ и в районе -5 эВ связан с наличием здесь орбиталей с близкими значениями энергий с долей двух атомов золота от 0 до 37%. Последняя величина соответствует орбитали с $E = -8.71$ эВ. Сравнение хода кривых 1 и 3 указывает на то, что роль этих двух атомов золота более значительна при $E < -8.5$ эВ, чем при менее отрицательных энергиях.

Что касается ВЗМО, то роль иона OH^- и контактирующих с ним атомов золота в ее формировании довольно велика. В целом их вклад составляет около 30%, т.е. близок к трети.

Рисунок 3а демонстрирует участие s -, p - и d -орбиталей всех атомов золота в формировании системы. В целом рассматриваемая система сформирована d -орбиталями золота, и ход кривой 1 полного спектра состояний на рис. 2 обусловлен в основном этими орбиталями. В области энергий от -8.5 до -4.5 доля d -орбиталей колеблется от 99 до 81%. За пределами этой области она уменьшается. Участие s -орбиталей золота в основном

ограничено несколькими процентами. Только в районе около -6.0 , -6.5 и отрицательнее -8.5 эВ их вклад превышает 10%. При $E < -9.0$ и $E > -4.2$ эВ роль s -орбиталей золота возрастает. Около -9.4 и -4.2 эВ вклад s - и d -орбиталей становится соизмеримым, а на границах рассматриваемой области участие s -орбиталей золота является преобладающим. Роль p -орбиталей золота существенно уступает участию остальных орбиталей. В области $E < -4.3$ эВ доля p -орбиталей не превышает 2%. Исключение составляют лишь орбитали при -9.41 и -9.89 эВ, когда вклад p -орбиталей достигает 7 и 13%. Доля p -орбиталей возрастает и около -4.14 эВ (до 8%) и в области ВЗМО. Для самой ВЗМО вклад p -орбиталей составляет 13%. В целом s - и p -орбитали золота формируют систему при значительных отрицательных энергиях ($E < -59$ эВ) и являются либо внутренними орбиталями золота, либо связывают атомы золота между собой.

Участие s - и p -орбиталей атома кислорода и s -орбитали атома водорода адсорбированного иона OH^- показано на рис. 3б. Преобладающую роль в связывании иона OH^- с золотом играют p -орбитали атома кислорода. Именно они определяют ход кривой 2 на рис. 2. Вклад его s -орбитали менее значителен и уступает даже s -орбитали атома водорода. Наиболее значительно участие p -орбиталей кислорода в области, несколько отрицательнее -4 эВ, в которой близко расположены несколько орбиталей с вкладом от 2 до 23%. Роль p -орбиталей кислорода велика и при $E = -9.41$ эВ (24%). Здесь участие s -орбитали кислорода максимально (3%), как и вклад s -орбитали водорода (9%). При $E = -9.89$ эВ роль p -орбиталей кислорода менее значительна (15%), как и роль s -орбитали водорода (5%). В области между -9.0 и -4.8 эВ вклад p -орбиталей кислорода не превышает 7%, однако вследствие близких энергий ряда орбиталей пики в районах -6.5 и 5.5 эВ на кривой 5 выглядят довольно внушительно. Участие s -орбиталей кислорода и водорода в этой области невелико (в пределах 1%). Вблизи ВЗМО вклад p -орбиталей кислорода весьма заметен (для ВЗМО 12%) при полном неучастии его s -орбитали и доле водорода около 1%.

Участие s -, p - и d -орбиталей, непосредственно контактирующих с атомом кислорода, атомов золота представлено на рис. 3в. Как и в случае всего золота, наибольшую роль у этих двух атомов с большим преимуществом играют d -орбитали. Наиболее велика их доля в области, соответствующей невысокому и широкому пику в области между -9.0 и -7.7 эВ на кривой 1 на рис. 2. Здесь их участие доходит до 38%. Хотя на кривой 7 наблюдаются высокие пики около -7 и -5 эВ, доля d -орбиталей рассматриваемых в этом абзаце ато-

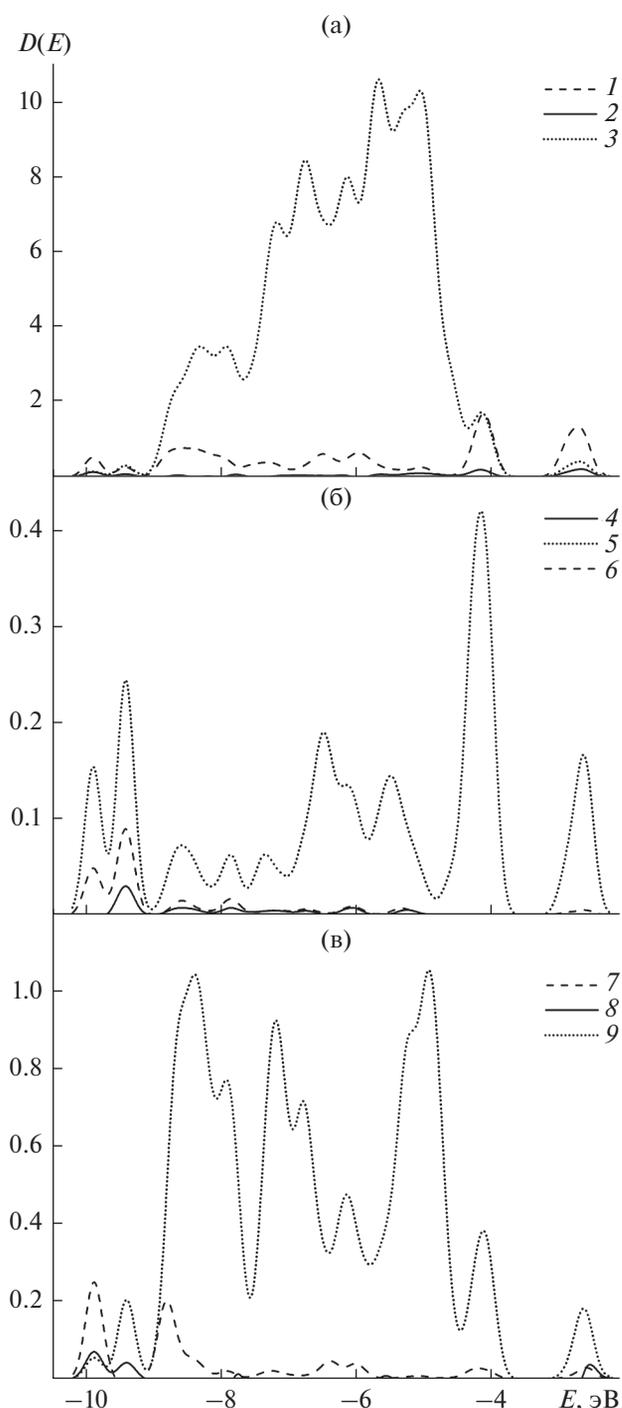


Рис. 3. Локальная плотность состояний. Вклад в плотность состояний s - (1), p - (2) и d -орбиталей (3) всех атомов золота (а); вклад в плотность состояний s - (4) и p -орбиталей (5) атома кислорода и s -орбиталей (6) атома водорода (б); вклад в плотность состояний s - (7), p - (8) и d -орбиталей (9) двух ближайших к иону OH^- атомов золота (в).

мов золота в общий спектр при этом ниже, поскольку роль остальных атомов золота в районе этих энергий заметно выше. В области ВЗМО участие d -орбиталей снижается до 10%. Вклад s -орбиталей в целом существенно менее значителен и проявляется прежде всего в области $E < -8$ эВ (до 25% при -9.89 эВ). Роль p -орбиталей еще менее заметна и также обнаруживается в основном в области наиболее отрицательных энергий (максимально до 7% при -9.89 эВ). В районе ВЗМО доля s - и p -орбиталей данных атомов золота не превышает 3 и 5% соответственно. При этом p -орбитали участвуют только в формировании ВЗМО. Сравнивая спектры локальной плотности состояний на рис. 2, 3б и 3в, можно видеть, что основная корреляция между положением пиков для иона OH^- и двух атомов золота наблюдается в районе ВЗМО, около -4 эВ и отрицательнее -9 эВ. Именно здесь располагаются орбитали с наиболее значительным совместным участием гидроксид-иона и ближайших к нему двух атомов золота. Их суммарный вклад достигает 30% для района ВЗМО, от 29 до 39% около -4 эВ, и около 60% отрицательнее -9 эВ. Для других областей максимальное суммарное участие 12–15% наблюдается только при -6.50 и -5.45 эВ при примерно одинаковой доле Au и OH^- . Для всех остальных орбиталей вклад группы OH не превышает 3% и область между -9.0 и -4.5 эВ, за упоминаемым выше исключением, представляет собой область связей между данными двумя и остальными атомами золота, сформированных в основном их d -орбиталями.

Как отмечалось выше, вклад подсистемы Au_2OH в ВЗМО относительно велик. Он обеспечивается преимущественно за счет p -орбиталей кислорода и d -орбиталей золота. Участие остальных атомов золота в формировании ВЗМО осуществляется в основном благодаря его s -орбиталям (54%) при значительно меньшей роли p - и d -орбиталей.

Влияние растворителя на адсорбцию ионов OH^-

Анализ взаимодействия адсорбированных ионов OH^- со своим гидратным окружением был выполнен по модели поляризуемого континуума С-РСМ [36–38]. Использование континуальной модели для отображения влияния растворителя на энергетику процессов, протекающих на поверхности, представляется достаточно оправданным. В качестве недостатка такой модели нередко называют пренебрежение образованием первичной сольватной оболочкой. Но, за исключением простейших континуальных моделей, их более развитые варианты учитывают образование первичной оболочкой посредством разбиения области растворителя на ближайшую к иону зону и более

дальнюю зону, которые различаются величиной диэлектрической постоянной растворителя [36, 37, 47, 48]. Вклад формирования первичной оболочкой в процесс сольватации учитывается посредством параметризации, основанной на сопоставлении с экспериментальными данными. Важность правильного подбора количественных характеристик для отдельных атомов при выполнении такой параметризации подчеркивается, например, в публикациях [36, 37], в которых излагается и методология ее проведения. К числу достоинств континуальных моделей следует отметить учет взаимодействия с удаленными слоями растворителя. Эти слои могут оказать значительное влияние на первичную сольватную оболочку вплоть до перевода ее в разупорядоченное состояние [49]. Такое явление проявляется, например, в стоковских радиусах, величины которых могут оказаться меньше соответствующих кристаллографических радиусов [50], или в положительных энергиях гидратации [51]. В случае сольватации многоатомных систем, когда заряд в большей или меньшей мере оказывается перераспределенным по объемистой системе, игнорирование вторичной сольватной оболочкой может существенно исказить результат. Эти соображения представляются существенными при описании состояния адсорбированных ионов, когда заряд после перехода иона на поверхность принадлежит не только этому иону, а уже большому количеству атомов. Поэтому при описании электрохимической адсорбции на электродах влияние растворителя на процесс адсорбции необходимо учитывать в виде взаимодействия с растворителем как самого иона, так и металлического кластера.

При вычислениях по модели С-РСМ использовалась параметризация на основе метода UAHF [36, 37]. Для атомов неметаллов параметры подбирались в соответствии с методикой, описание которой приведено в [36]. Вычисленная по такой методике энергия гидратации иона OH^- составляла -438 кДж/моль и была близка к экспериментальной величине -443 кДж/моль из [36]. Для нейтральных атомов золота в вычислениях использовался ван-дер-ваальсов радиус по [52].

Процесс адсорбции иона из водного раствора сопровождается частичным разрушением его гидратной оболочкой и вытеснением с поверхности молекул воды. Оба эти эффекта, особенно первый, требуют затрат энергии. В результате энергия адсорбции из раствора становится значительно меньше энергии адсорбции из газовой фазы. Вычисления энергии адсорбции из раствора проводились по уравнению (1), с тем отличием, что все три слагаемых этого уравнения вычислялись с использованием метода С-РСМ. Как это видно из таблицы, энергия адсорбции понижает-

ся примерно на 230–220 кДж/моль. Разность энергий адсорбции (между максимальным и минимальным значениями) на разных местах понижается до 14 кДж/моль, но вряд ли можно говорить о сильном нивелировании этой энергии растворителем. Несмотря на значительную прочность химической связи между золотом и ионом OH^- вследствие высокой энергии гидратации гидроксид-иона, взаимодействие с растворителем сильно понижает его энергию адсорбции и переводит этот ион в ряд анионов с невысокой поверхностной активностью.

Растворитель делает заряд адсорбированного аниона OH^- несколько более отрицательным, но весьма незначительно. Можно считать, что при адсорбции гидроксид-ионов как из газовой фазы, так и из водного раствора группа OH существует на незаряженной поверхности золота в заряженной форме, потеряв около половины своего заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование взаимодействия ионов OH^- с поверхностью золота показало, что они образуют прочную связь с поверхностью, при этом энергия адсорбции не очень сильно зависит от места локализации (разность энергий менее 10%). Но место “bridge” все же является более предпочтительным. В процессе адсорбции анионы теряют около половины своего заряда. Проанализированы спектры плотности состояний и локальные $D(E)$ -зависимости для адсорбированного гидроксид-иона и непосредственно связанных с ним двух атомов золота. Участие ионов OH^- в формировании молекулярных орбиталей системы наиболее значительно в области менее отрицательных энергий. Гидроксид-ион участвует в образовании общей электронной системы благодаря в основном p -орбиталям кислорода, соседние атомы золота – за счет d -орбиталей. Растворитель сильно понижает энергию адсорбции аниона и делает его эффективный заряд несколько более отрицательным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление V.45, проект V.45.2.4) и тематический план ТП-ХХТ-1_20.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk, D.W., Foulkes, F.R., and Graydon, W.F., The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, p. 1069.
2. Horányi, G. and Rizmayer, E.M., Indirect radiotracer study of the electrosorption of OH^- ions and the formation of the oxide layer on gold electrodes: A study of the induced adsorption of labelled Ca^{2+} ions, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 165, p. 279.
3. Štrbac, S. and Adžić, R.R., The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 169.
4. Perkins, R.S., Livingston, R.C., Andersen, T.N., and Eyring, H., Voltage transients of freshly produced noble metal electrode surfaces, *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 3329.
5. Bode, D.D., Jr., Andersen, T.N., and Eyring, H., Anion and pH effects on the potentials of zero charge of gold and silver electrodes, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 792.
6. Бек, Р.Ю., Махнырь, Н.В., Зелинский, А.Г. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 1607. [Bek, R.Yu., Makhnyr', N.V., and Zelinskii, A.G., Capacitance of electric double-layer at a recoverable gold electrode, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 1503.]
7. Chen, A. and Lipkowski, J., Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 682.
8. Zhichao, S. and Lipkowski, J., Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 225.
9. Zhichao, S., Lipkowski, J., Chen, A., Pettinger, B., and Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 2875.
10. Liu, R., Shen, W., Zhang, J., and Li, M., Adsorption and dissociation of ammonia on Au(111) surface: A density functional theory study, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, p. 5706.
11. Koverga, A.A., Frank, S., and Koper, M.T.M., Density functional theory study of electric field effects on CO and OH adsorption and co-adsorption on gold surfaces, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 101, p. 244.
12. Liu, R., Adsorption and dissociation of H_2O on Au(111) surface: A DFT study, *Comput. Theor. Chem.*, 2013, vol. 1019, p. 141.
13. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Cluster and periodic DFT calculation of adsorption of hydroxyl on the Au(hkl) surfaces, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, vol. 946, p. 43.
14. Santiago-Rodríguez, Y., Herron, J.A., Curet-Arana, M.C., and Mavrikakis, M., Atomic and molecular adsorption on Au(111), *Surf. Sci.*, 2014, vol. 627, p. 57.
15. Liu, S., Ishimoto, T., and Koyama, M., First-principles calculation of OH^-/OH adsorption on gold

- nanoparticles, *Intern. J. Quantum Chem.*, 2015, vol. 115, p. 1597.
16. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Ionic and radical adsorption on the Au(hkl) surfaces: A DFT study, *Surf. Sci.*, 2012, vol. 606, p. 69.
 17. Shen, K., Jia, C., Cao, B., Xu, H., Wang, J., Zhang, L., Kim, K., and Wang, W., Comparison of catalytic activity between Au(110) and Au(111) for the electro-oxidation of methanol and formic acid: Experiment and density functional theory calculation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 256, p. 129.
 18. Нечаев, И.В., Введенский, А.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IB группы из водных растворов. *Физикохим. поверхн. заш. матер.* 2009. Т. 45. С. 358. [Nechaev, I.V. and Vvedenskii, A.V., Quantum chemical modeling of hydroxide ion adsorption on group IB metals from aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, p. 391.]
 19. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, p. 1347.
 20. Neese, F., The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 73.
 21. Koch, W. and Holthausen, M.C., *A chemist's guide to density functional theory*, Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
 22. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
 23. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, C.F., and Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 11623.
 24. Hay, P.J. and Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, p. 284.
 25. Hay, P.J. and Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, p. 299.
 26. McLean, A.D. and Chandler, G.S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 5639.
 27. Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R., and Pople, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 650.
 28. Löwdin, P.-O., On the nonorthogonality problem, *Adv. Quantum Chem.*, 1970, vol. 5, p. 185.
 29. Weinhold, F., *Natural bond orbital method*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P.v.R., Allinger, N.L., Clark T., Gasteiger, J., Kollman, P.A., Schaefer, H.F., and Schreiner, P.R., Eds., Chichester: John Wiley & Sons, 1998, vol. 3, p. 1792.
 30. Glendening, E.D., Landis, C.R., and Weinhold, F., Natural bond orbital methods, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 1.
 31. Dean J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*. N. York: McGraw-Hill, 1999, p. 4.8, 4.24, 4.28.
 32. Titmuss, S., Wander, A., and King, D.A., Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces, *Chem. Rev.*, 1996, vol. 96, p. 1291.
 33. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов Pb на Au (111) // *Физикохим. поверхн. заш. матер.* 2018. Т. 54. С. 119. [Rogozhnikov, N.A., A quantum-chemical study of the adsorption of Pb atoms on Au(111), *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 161.]
 34. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции ионов Pb^{2+} на Au (111). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 60. [Rogozhnikov, N.A., Quantum-chemical study of the adsorption of Pb^{2+} on Au(111), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 902.]
 35. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 1176, 624.
 36. Barone, V., Cossi, M., and Tomasi, J., A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 3210.
 37. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., and Barone, V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comp. Chem.*, 2003, vol. 24, p. 669.
 38. Boys, S.F. and Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.*, 1970, vol. 19, p. 553.
 39. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2007, p. 227.
 40. Rosenbaum, N.H., Owrutsky, J.C., Tack, L.M., and Saykally, R.J., Velocity modulation laser spectroscopy of negative ions: The infrared spectrum of hydroxide (OH^-), *J. Chem. Phys.*, 1986, vol. 84, p. 5308.
 41. Symons, M.C.R., The hydronium ion (H_3O^+), pyramidal or planar?, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3982.
 42. Rodwell, W.R. and Radom L., Definitive theoretical evidence for the nonplanarity of the hydronium ion (H_3O^+), *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 2865.
 43. Sobolewski, A.L. and Domcke W., Ab initio investigation of the structure and spectroscopy of hydronium-water clusters, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 4166.
 44. Brooker, J., Christensen, P.A., Hamnett, A., and He, R., Combined scanning tunnelling microscopy and in situ fourier-transform infrared study of dioxygen reduction on gold, *Faraday Discuss.*, 1992, vol. 94, p. 339.

45. Schleyer, P.v.R., *Encyclopedia of computational chemistry*, Chichester: John Willey & Sons, 1998, vol. 1, p. 700.
46. O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., and Langner, K., Software news and updates cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 2008, vol. 29, p. 839.
47. Chambers, C.C., Hawkins, G.D., Cramer, C.J., and Truhlar, D.C., Model for aqueous solvation based on class IV atomic charges and first solvation shell effects, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 16385.
48. Da Silva, E.F., Svendsen, H.F., and Merz, K.M., Explicitly representing the solvation shell in continuum solvent calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, p. 6404.
49. Desnoyers, J.E. and Jolicoeur, C., *Hydration effects and thermodynamic properties of ions, in Modern aspects of electrochemistry*, Bockris, J.O'M. and Conway, B.E., Eds., N. Y.: Plenum Press, 1969, vol. 5, p. 26.
50. Robinson, R.A. and Stokes, R.H., *Electrolyte solutions*, London: Butterworth scientific publications, 1959, p. 125.
51. Marcus, Y., Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Trans. Farad.*, 1991, vol. 87, p. 2995.
52. Bondi, A., Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, p. 441.

УДК 541.138:544.653.2/3:544.653.1:546

МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ) И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2021 г. В. В. Янилкин^а, *, Р. Р. Фазлеева^а, Г. Р. Насретдинова^а, Ю. Н. Осин^б, Н. А. Жукова^а,
А. И. Самигуллина^а, А. Т. Губайдуллин^а, В. А. Мамедов^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр “Аналитическая микроскопия”
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420018 Россия

*e-mail: yanilkin@iopc.ru

Поступила в редакцию 25.09.2019 г.

После доработки 18.02.2020 г.

Принята к публикации 07.06.2020 г.

Исследовано получение наночастиц (НЧ) Au, Ir, Pd, Pt, Rh бензимидазо[1',2':1,2]хинолино-[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин (ВІQOQ) медиаторным электрохимическим восстановлением AuCl, K₃[IrCl₆], PdCl₂, PtCl₂, RhCl₃, соответственно, в присутствии поли(N-винилпирролидона) (ПВП) и наноцеллюлозы (НЦ) при контролируемом потенциале генерирования анион-радикалов ВІQOQ^{•-} в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NBF₄ при комнатной температуре. Показано, что эффективность электросинтеза определяется природой восстанавливаемого субстрата. K₃[IrCl₆] практически не восстанавливается, остальные субстраты восстанавливаются с образованием НЧ-М. При пропуске теоретического количества электричества генерируемый металл на катоде не осаждается и образуется в объеме раствора. НЧ-Au образуются количественно, медиатор в ходе процесса сохраняется, в остальных случаях расходуется от ~50 (Ir, Pd, Pt) до 80% (Rh) медиатора и соответственно снижается выход НЧ-М. Результатом синтеза являются индивидуальные сферические НЧ-Pd (4 ± 1 нм), агломераты НЧ золота (78 ± 27 нм), платины (34 ± 14 нм), родия (33 ± 20 нм), стабилизированные в оболочке ПВП. В отличие от ранее описанных НЧ Ag@ПВП, предельно плотно декорирующих НЦ, полученные частицы лишь частично связаны на НЦ. Наноконпозиты Pd, Pt, Au проявляют каталитическую активность в реакциях восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водных средах.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы металлов, наноконпозит, медиатор, бензимидазо[1',2':1,2]хинолино-[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин, поливинилпирролидон, наноцеллюлоза, катализ

DOI: 10.31857/S0424857021010114

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий достигнуты огромные успехи в катализе металлами химических и электрохимических реакций [1–5]. По сравнению с некаталитическими реакциями они энергетически менее затратны, высокоселективны и высокоэффективны. Поэтому каталитические процессы привлекательны как основа для разработки востребованных энерго- и ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий получения практически полезных веществ и материалов, а также для создания систем преобразования энергии (топливные элементы, фотокаталитические системы). В лабораторных условиях большее распространение получили реакции с ис-

пользованием гомогенных металлических катализаторов, представляющих, как правило, комплексы металлов. Однако для практического промышленного применения более перспективны гетерогенные катализаторы, обладающие рядом преимуществ перед гомогенными катализаторами: нетоксичны, безопасны при хранении и манипуляциях, стабильны в широком интервале температур и давлений, имеют длительный срок службы и легко регенерируются, легко выделяются из реакционной среды [6]. Поэтому в настоящее время уделяется особое внимание решению комплекса задач, связанных с созданием высокоэффективных гетерогенных металлических катализаторов, разработкой технологии их получе-

ния, применения в каталитической реакции и последующей регенерации.

К высокоэффективным относятся катализаторы, позволяющие провести целевой каталитический процесс с высокой скоростью и селективностью в мягких условиях с использованием минимального количества регенерируемого катализатора. Для эффективного катализа реакций в жидкой фазе, в которой и проводится абсолютное большинство химических реакций, перспективны псевдогомогенные металлические нанокатализаторы – моно- и би(поли)металлические наночастицы (НЧ-М), инкапсулированные в оболочке стабилизатора и/или связанные на поверхности диспергированных или растворенных носителей [7–9]. НЧ-М имеют высокоразвитую поверхность, причем чем меньше размер частиц, тем выше соотношение поверхности к массе (объему). Так, например, в сферических НЧ-Pd диаметром 4.6 нм примерно половина атомов палладия являются поверхностными [10]. Кроме того, за счет размерного эффекта и иной упаковки каталитические свойства НЧ-М могут заметно отличаться от свойств массивного металла и частиц металла микронного размера, приближаясь к свойствам гомогенных катализаторов. При равномерном распределении псевдогомогенных катализаторов в растворе зоной каталитической реакции является весь объем раствора, вследствие этого в большей степени снимаются диффузионные ограничения в скорости реакции, характерные для гетерогенных реакций. Положительным моментом иммобилизации НЧ-М на поверхности более крупных частиц носителя является облегчение выделения катализатора после проведения каталитической реакции путем фильтрации или центрифугирования, а в случае магнитно-активных носителей и притяжения к магниту. Многократное увеличение скорости реакции можно получить и формированием каталитической оболочки вокруг НЧ-М путем использования стабилизаторов, концентрирующих реагенты в приповерхностном слое НЧ-М [8, 10, 11].

Таким образом, с точки зрения эффективного катализа и последующего выделения катализатора из реакционной среды отчетливый интерес представляют НЧ-М, инкапсулированные в оболочке стабилизатора и связанные на поверхности более крупных НЧ носителя (М@стабилизатор/носитель). В идеале псевдогомогенные металлические нанокатализаторы должны отвечать следующим требованиям: (i) НЧ-М должны быть ультрамалыми (≤ 10 нм) и эффективно катализировать реакцию; (ii) стабилизатор должен эффективно связываться на поверхности НЧ-М и стабилизировать их, эффективно связывать и концентрировать реагенты и также эффективно связываться на поверхности НЧ носителя.

В качестве носителя НЧ-М могут быть использованы НЧ разной природы [9, 12–27]. Среди них особый интерес представляют частицы наночеллюлозы (НЦ) вследствие их коллоидной стабильности, биоразлагаемости, нетоксичности и легкого получения из целлюлозы – самого распространенного природного полимера на Земле [27]. Недавно [9] нами было показано, что эффективным методом синтеза монодисперсных сферических НЧ-Ag (11 ± 3 нм), стабилизированных в оболочке ПВП (40000 D) и связанных на поверхности НЦ ($l = 5946 \pm 4819$ нм, $b = 147 \pm 38$ нм) (Ag@ПВП/НЦ), является медиаторное электрохимическое восстановление ионов Ag^+ в присутствии ПВП и НЦ при использовании в качестве медиатора бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*] [1, 2, 5]оксодиазола[3,4-*f*]хиноксалина (VIQOQ). Процесс протекает количественно при пропускании теоретического количества электричества при контролируемом потенциале одноэлектронного восстановления VIQOQ до анион-радикала в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 при комнатной температуре. Весьма примечательно, что в результате получают целлюлозные нановолокна, предельно плотно декорированные наночастицами серебра в оболочке ПВП (Ag@ПВП/НЦ). При этом нанокompозит легко выделяется из реакционной среды центрифугированием и НЧ-Ag имеют существенно меньший размер, чем в нанокompозите Ag@ПВП, полученном метилвиологен-медиаторным восстановлением ионов Ag^+ в аналогичных условиях в отсутствие НЦ (20 ± 7 нм). Использованный способ не требует химической модификации поверхности НЦ (например, окисления поверхностных гидроксильных групп в карбоксильные), обычно необходимой для эффективного связывания НЧ-М [27]. Полученный нанокompозит Ag@ПВП/НЦ проявляет каталитическую активность в реакциях восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водных средах того же порядка, что и стабилизированные ПВП НЧ-Ag на носителе из оксида-гидроксида кобальта(II). Представлялось заманчивым распространить этот простой и удобный метод для получения подобных нанокompозитов (М@ПВП/НЦ) и других металлов. В этой связи мы в аналогичных условиях исследовали VIQOQ-медиаторное восстановление AuCl , $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, PdCl_2 , PtCl_2 , RhCl_3 и каталитическую активность полученных частиц. В данном сообщении представлены полученные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), порошок-

вой рентгеновской дифракции (ПРД) и УФ-видимой спектроскопии.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата Р-30S (без IR-компенсации) (Elins, Россия) в атмосфере аргона. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод ($d = 2$ мм), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Pt-проволока. Потенциалы измерены относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал -0.41 В относительно E'_0 (Fc^+/Fc). Температура 295 К.

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон) при комнатной температуре ($T = 295$ К) с помощью потенциостата Р-30S (Elins, Россия). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод – СУ-пластина ($S = 3.2$ см²), электрод сравнения – нас. к. э., соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом, вспомогательный электрод – Pt-проволока. После окончания электролиза полученный раствор исследовали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде ($d = 2$ мм) непосредственно в электролизере.

Для каждого электролиза готовили раствор ДМФА объемом 15 мл. Растворы содержали: 7.1 мг ВІQOQ (1.3 мМ), 3.8 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг поли(Н-винилпирролидона) (ПВП) (75 мМ), 493.5 мг Bu_4NBF_4 (417 мг Bu_4NCl при синтезе НЧ-Pd) (0.1 М), и соответствующие для каждого электролиза соли и комплексы металлов (1.5 мМ): 11.8 мг $K_3[IrCl_6]$, 5.2 мг $AuCl$, 4.0 мг $PdCl_2$, 6.0 мг $PtCl_2$, 4.7 мг $RhCl_3$.

Для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц металлов методами СЭМ, ПЭМ, ПРД и УФ-видимой спектроскопии их осаждали центрифугированием (14500 об/мин, 3 ч), один раз промыли ДМФА и два раза этанолом. Промывка заключалась в диспергировании соникацией в растворитель и последующем осаждении центрифугированием (14500 об/мин, 3 ч (ДМФА) и 1 ч (этанол)). Полученный осадок методом соникации диспергировали в этанол.

В случае СЭМ полученный этанольный раствор наносили на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и этаноле. Затем образец высушивали при комнатной температуре. Для ПЭМ 5 мкл раствора помещали на 3 мм медную сеточку, покрытую подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, Lacey Formvar) и высушивали при ком-

натной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. В случае ПРД раствор наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ 3°–90°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.5–8.0 с. Более детальное описание электронно-микроскопического анализа дано в [10].

Рентгендифракционные исследования образцов выполняли на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия), оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовали $CuK_{\alpha 1}$ -излучение (λ 1.54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Порошковые дифрактограммы получали при комнатной температуре в геометрии Брэгг–Брентано с плоским образцом.

Образец в жидком виде наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов рассеяния 2θ 3°–90°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.1–5.0 с.

Спектры УФ-видимой области регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 25 (США). В кварцевой кювете ($l = 1.0$ см) изучали 2 мл раствора, полученного непосредственно после электролиза, и раствора выделенных в этанол наночастиц.

Каталитическое восстановление нитроароматических соединений боргидридом натрия в присутствии синтезированных нанокмозитов. В кварцевой кювете ($l = 0.5$ см) к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ нитроароматического соединения и 5 мМ $NaBH_4$, добавили 2 мкл дисперсии полученных при электролизах в ДМФА нанокмозитов. Реакцию контролировали по изменению во времени оптической плотности нитроароматического соединения при 295 К.

Коммерческие соли $AuCl$, $PdCl_2$, $K_3[IrCl_6]$, $PtCl_2$, Bu_4NBF_4 , Bu_4NCl (“Aldrich”), $RhCl_3$ (“Acros Organics”), ПВП (40 000 D) (“Alfa Aesar”), использовали без дополнительной очистки. ВІQOQ синтезировали из 3-(2-фторфенил)хиноксалин-2(1H)-она и 4,5-диамино-2,1,3-бензоксадиазол с использованием перегруппировки Мамедова [28–30] по методике (схема 1) [31].

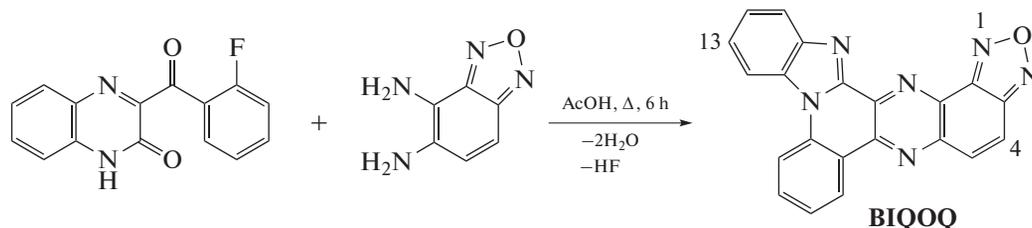


Схема 1. Синтез VIQOQ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлические прекурсоры (MX) AuCl, K₃[IrCl₆], PdCl₂, PtCl₂, RhCl₃ слабо растворимы в ДМФА, поэтому при используемой концентрации 1.5 мМ при комнатной температуре они растворяются не полностью даже при длительной соникации. Лучше растворяются AuCl и PdCl₂, в последнем случае вследствие образования комплексного иона [PdCl₄]²⁻ [32]. ЦВА этих соединений аналогичны ранее описанным [32–34] и на них регистрируются отчетливые пики восстановления (E_C) до металла(0) и реокисления (E_A) Pd(0) (табл. 1). Остальные соединения растворимы значительно хуже и для них фиксируются едва заметные несколько ступеней восстановления (табл. 1). В случае PtCl₂, RhCl₃ пики необратимы. Первый пик восстановления K₃[IrCl₆] при $E_C^1 = -0.08$ В отн. нас. к. э. обратим, а более интенсивный второй пик, наблюдаемый в области потенциалов восстановления ионов K⁺ [35], необратим. Полага-

ем, что второй пик связан с восстановлением этих ионов.

ЦВА четырехкомпонентной системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ MX + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) в области потенциалов от стационарного $E_{ст}$ до -1.20 В, включающей первый пик восстановления VIQOQ ($E_C^1 = -0.99$ В), соответствует аддитивной кривой отдельно взятых VIQOQ и MX. На ней присутствуют пики восстановления VIQOQ до VIQOQ^{•-} и MX при соответствующих потенциалах и соответствующей интенсивности. [PdCl₄]²⁻ в этой области потенциалов не восстанавливается (табл. 1), поэтому и в многокомпонентной системе пик восстановления PdCl₂ отсутствует. На рис. 1 представлены репрезентативные ЦВА на примере системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ AuCl + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП).

Полученные ЦВА-данные свидетельствуют, что в четырехкомпонентной системе присутствие в растворе других компонентов не осложняет

Таблица 1. Потенциалы (отн. нас. к. э.) пиков восстановления (E_C), реокисления (E_A) и плотности тока первых пиков восстановления (i_C^1) MX (1.5 мМ) и VIQOQ (1.3 мМ) на СУ-электроде в среде ДМФА/0.1 М Вu₄NBF₄. $\nu = 100$ мВ/с

Субстрат	E_C , В	i_C^1 , мКА/см ²	E_A , В
AuCl	0.00; -0.22	0.03	—
K ₃ [IrCl ₆]	-0.08; -1.96	0.003	0.01 ^б
PdCl ₂ ^а	-1.48	0.37	0.57
PtCl ₂	-0.52; -0.91; -1.48	0.013	—
RhCl ₃	-1.40; -1.90	0.022	0.12
VIQOQ	-0.99; -1.40; -1.71; -1.90; -2.25; -2.59	0.32	-0.90 ^б

^а Фоновый электролит – 0.1 М Вu₄NCl. ^б При реверсе потенциала с первого пика восстановления.

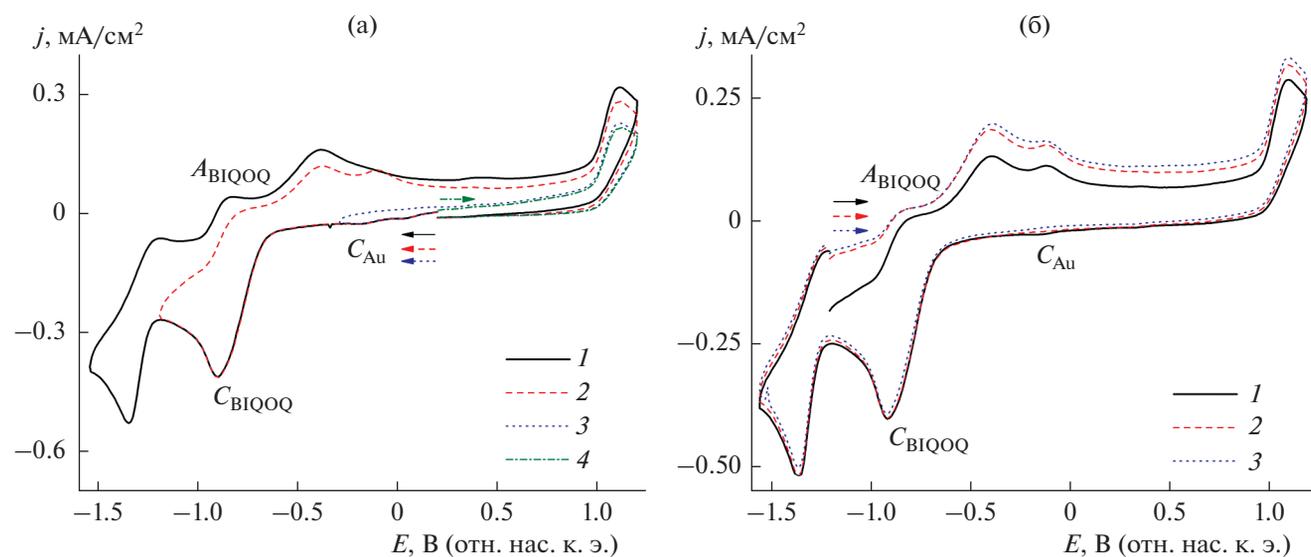


Рис. 1. ЦВА системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ AuCl + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) в среде ДМФА/0.1 М Bu₄NPF₆ (а) и после выдержки электрода при $E = -1.20$ В (б) в течение, с: 5 (1), 60 (2), 180 (3). $v = 100$ мВ/с.

процесс восстановления VIQOQ по первой ступени до анион-радикала и делает возможным VIQOQ-медиаторное восстановление МХ при потенциалах генерирования VIQOQ^{•-} (рис. 1). Низкие токи восстановления МХ при этих потенциалах практически исключают восстановление МХ непосредственно на электроде.

Препаративный диафрагменный электролиз системы (1.3 мМ VIQOQ + 1.5 мМ МХ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) проводили на СУ-электроде при комнатной температуре в ДМФА при контролируемом потенциале восстановления VIQOQ до VIQOQ^{•-} ($E = -1.05$ В). При этом пропустили теоретическое количество электричества в расчете на МХ: 3 F в случае K₃[IrCl₆], RhCl₃, 2 F в случае PdCl₂, PtCl₂ и 1 F в случае AuCl. В ходе электролиза происходило снижение тока, изменение цвета раствора (рис. 2). Ни генерируемый металл, ни какие-либо иные продукты реакции не осаждались на катоде, о чем свидетельствовало равенство веса электрода до и после электролиза.

На ЦВА растворов после электролиза в области потенциалов от $E_{ст}$ до -1.20 В отсутствуют пики восстановления МХ и регистрируется только пик восстановления VIQOQ (рис. 3). Из сравнения токов пика до и после электролиза следует, что медиатор полностью сохраняется при восстановлении AuCl, в случае остальных МХ происходит снижение его концентрации на 60 (K₃[IrCl₆]), 55 (PdCl₂), 47 (PtCl₂) и 80% (RhCl₃). Очевидно, что медиаторно эффективно восстанавливается лишь AuCl, в остальных случаях существенная часть электричества расходуется на необратимое вос-

становление медиатора и при пропускании теоретического количества электричества большая часть МХ не восстанавливается. Механизм превращения медиатора неизвестен, поэтому невозможно оценить долю электричества, расходуемого на восстановление медиатора, а соответственно, и степень конверсии МХ.

Микрозондовым элементным анализом выделенных центрифугированием и промытых продуктов электролиза (см. Экспериментальную часть) в случае K₃[IrCl₆] наряду с иридием обнаруживается большое количество хлора, в случае остальных МХ фиксируется только металл, ни хлор, ни фтор не обнаруживаются (рис. 4в). Очевидно, что AuCl, PdCl₂, PtCl₂ и RhCl₃ медиаторно восстанавливаются с образованием НЧ-М, в то время как K₃[IrCl₆], по всей видимости, в заметной степени не восстанавливается. Согласно СЭМ-, ПЭМ-изображению (рис. 4а, 4б): (i) ультрамалые НЧ-Pd (4 ± 1 нм) стабилизируются в индивидуальном виде в матрице ПВП и нанокompозит Pd@ПВП не связывается на поверхности НЦ; (ii) НЧ-Au (13 ± 3 нм) образуют более крупные агломераты (78 ± 27 нм), которые стабилизируются в оболочке ПВП и нанокompозит Au@ПВП преимущественно связывается на поверхности НЦ; (iii) НЧ-Pt и НЧ-Rh представляют собой агломераты со средним размером 34 ± 14 и 33 ± 20 нм, соответственно, которые стабилизируются в оболочке ПВП и частично располагаются на поверхности НЦ.

Экспериментальные порошковые дифрактограммы образцов продуктов электросинтеза при-

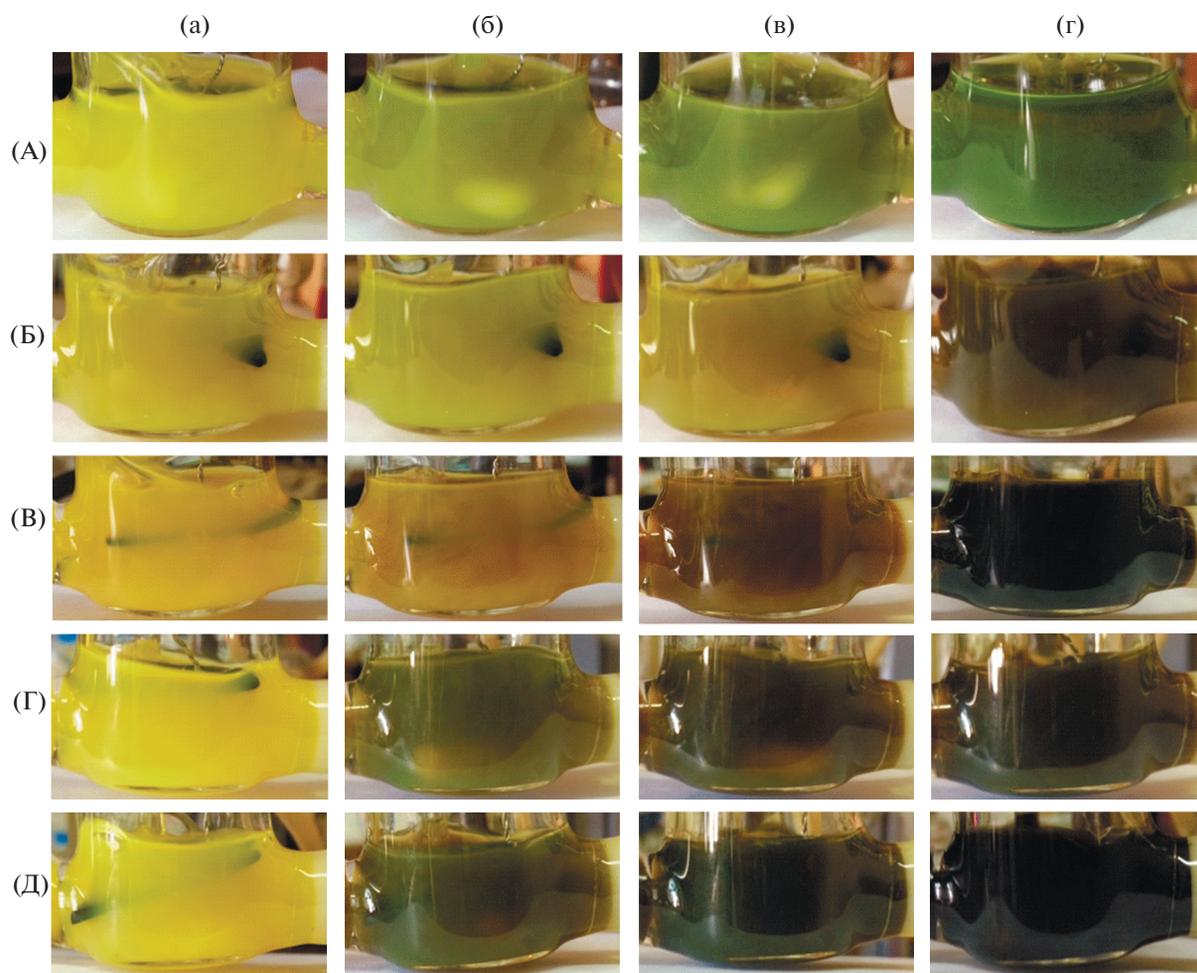


Рис. 2. Фотографии катодного пространства разделенной ячейки во время электролиза системы (1.3 мМ ВІQOQ + 1.5 мМ МХ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) при $E = -1.05$ В в среде ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 (Bu_4NCl) при различных количествах пропущенного электричества, %: 0 (а), 20 (б), 80 (в), 100 (г). МХ = AuCl (А), $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ (Б), PdCl_2 (В), PtCl_2 (Г), RhCl_3 (Д).

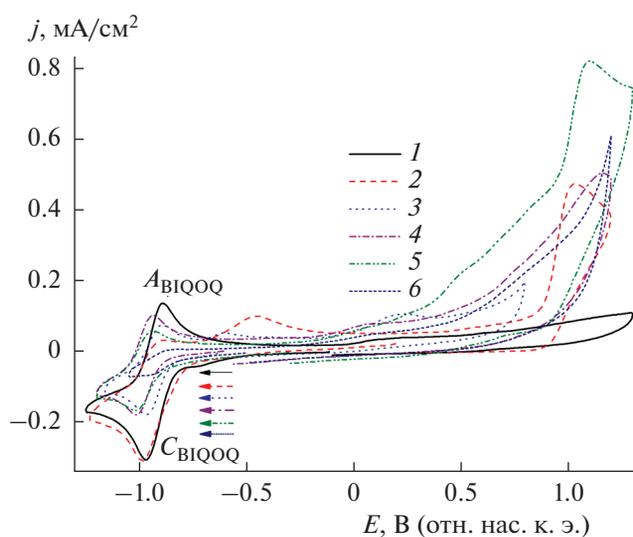


Рис. 3. ЦВА систем (1.3 мМ ВІQOQ + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) (1); (1.3 мМ ВІQOQ + Au Cl (2) (PdCl_2 (3), PtCl_2 (4), $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ (5) и RhCl_3 (6)) + 0.25 г/л НЦ + 75 мМ ПВП) после препаративного электролиза. ДМФА/0.1 М Bu_4NBF_4 , $\nu = 100$ мВ/с.

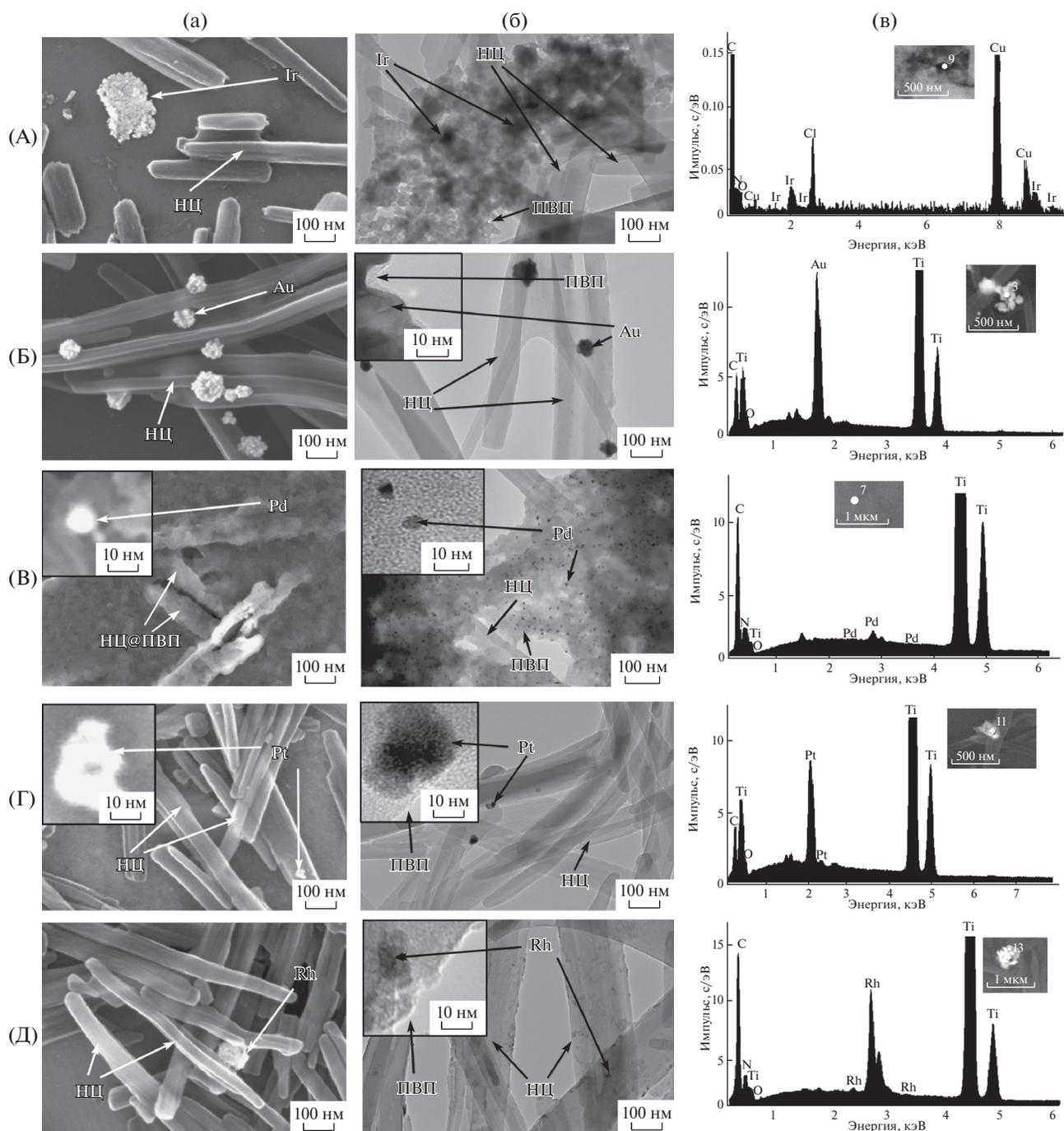


Рис. 4. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энергодисперсионные спектры (в) наноконпозитов $K_3[IrCl_6]@PVDF/NC$ (А) и $M@PVDF/NC$ (Б–Д). $M = Au$ (Б), Pd (В), Pt (Г), Rh (Д). (Cu, Ti – от подложки).

ведены на рис. 5. Как видно, частицы металла в кристаллической форме удастся зафиксировать только в продуктах электросинтеза НЦ золота и палладия. Дифракционные пики, соответствующие кристаллической форме золота, хорошо выражены. Их полнопрофильный анализ свидетельствует о размерах кристаллитов около 20–30 нм (табл. 2).

Для образца с палладием можно отметить наличие на дифрактограмме только первого уширенного дифракционного пика, что соответствует малым размерам кристаллитов (рис. 5). Определение размерных характеристик кристаллитов в данном случае не представляется возможным. При этом образец на основе палладия характеризуется наименьшей суммарной степенью кристалличес-

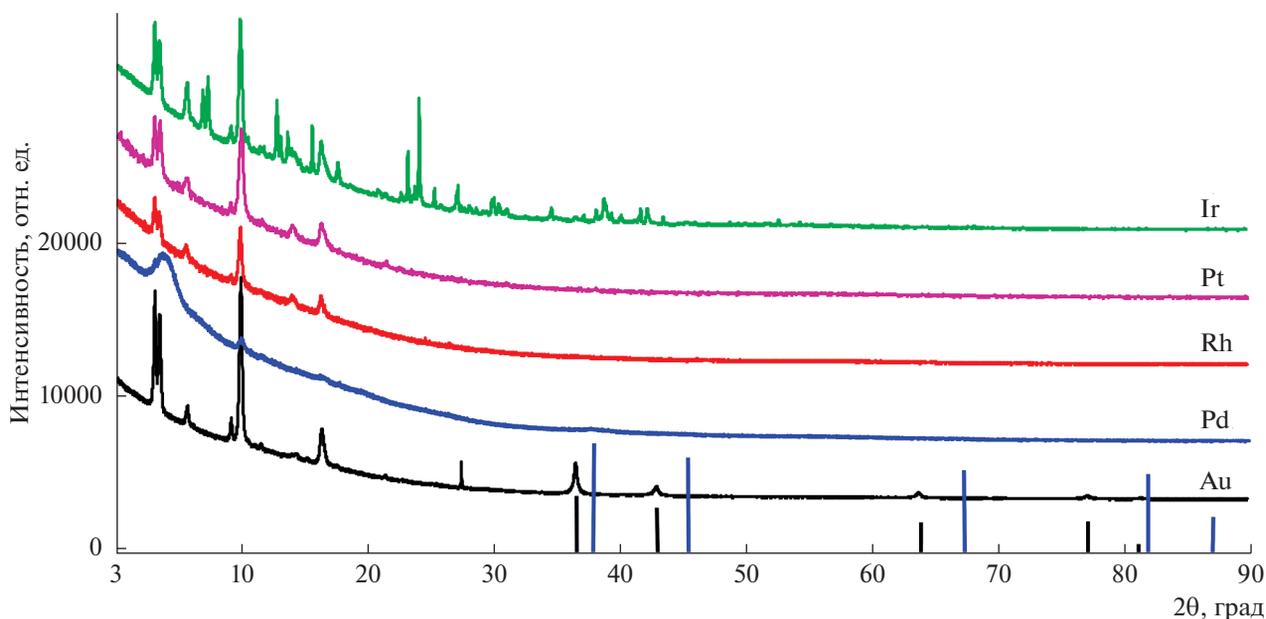


Рис 5. Экспериментальные порошковые дифрактограммы для образцов НЧМ. Вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллическим формам золота и палладия.

сти среди всех исследованных образцов. Наличие сильно уширенного пика в области $2\theta = 5^\circ\text{--}8^\circ$ указывает на наноструктурированность и других кристаллических компонент в образце.

Следует отметить, что все образцы характеризуются присутствием в том или ином количестве неизвестной кристаллической фазы, дифракционные пики которой лежат в диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}30^\circ$ (рис. 5). Идентифицировать кристаллическую фазу с использованием базы данных PDF-2 не удалось. В случае образца с Ir кристаллическая фаза является мультикомпонентной, так как представлена большим набором дифракционных пиков, как схожих по положению и интенсивности с на-

блюдаемыми в других образцах, так и дополнительного набора пиков, возможно отвечающих одной или нескольким кристаллическим фазам, причем достаточно хорошо сформированным.

Каталитическая активность

Каталитическую активность полученных наноконкомпозитов М@ПВП/НЦ тестировали в реакциях восстановления *n*-нитрофенола (НФ) и 5-(4-метилпиперазин-1-ил)-2-нитроанилина (МПНА) боргидридом натрия при комнатной температуре. В каталитической реакции использовали аликвоту растворов наноконкомпозитов, полученных при

Таблица 2. Размеры кристаллитов Au, рассчитанные из параметров дифракционных пиков

Индексы Миллера пика	111	200	220	311
Угол 2θ , град	38.2462(7)	44.442(2)	64.654(3)	77.638(4)
CrySizeL, нм	33.4(5)	23.8(8)	28(1)	21(1)
LVol-IB, нм	21.3(8)	15.2(9)	18(2)	13(1)
Lvol-FWHM, нм	29.8(6)	21.2(9)	25(1)	19(1)
R_{wp}		5.26%		
R_{exp}		5.42%		

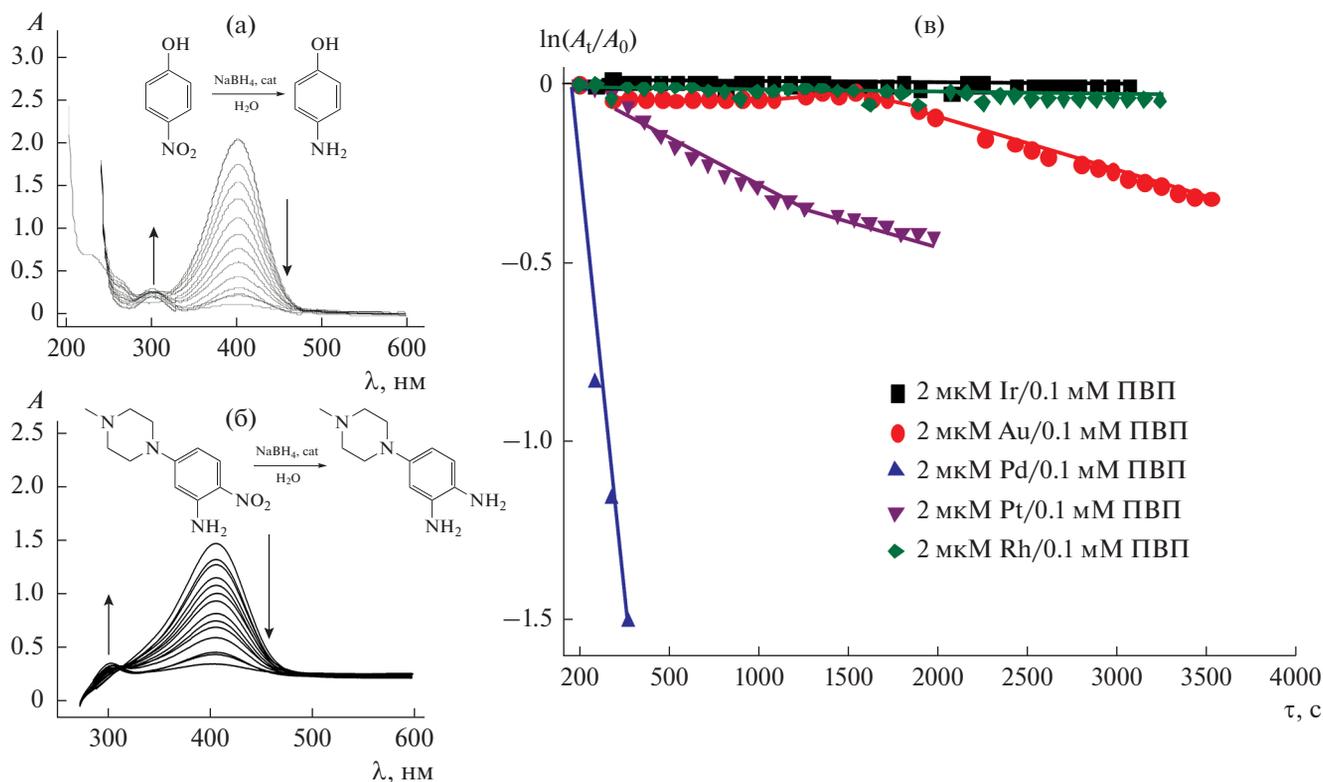


Рис. 6. Восстановление НФ и МПНА (0.1 мМ) боргидридом натрия (5 мМ) в водной среде, катализируемое М@ПВП/НЦ ($c_M = 2 \times 10^{-6}$ М): изменения в УФ-видимом спектре реакционной смеси с НФ (а) и МПНА (б) после добавления катализатора; полулогарифмическая кинетическая кривая для реакции восстановления НФ (в).

электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка боргидрида натрия (NaBH_4 , 5 мМ). Исходная концентрация НФ и МПНА составляла 0.1 мМ. Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью УФ-видимой спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора: в УФ-видимом спектре реакционной смеси не наблюдаются какие-либо изменения в течение длительного времени (60 и более минут). При добавлении полученных нанокмозитов (2 мол. % М по отношению к НФ и МПНА) полосы поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм и МПНА в области 408 нм падают и возрастают полосы поглощения продуктов восстановления: при 300 нм *n*-аминофенола и при 306 нм 4-(4-метилпиперазин-1-ил)-1,2-диаминобензола соответственно (рис. 6а, 6б). При использовании в качестве катализаторов нанокмозитов Pd@ПВП/НЦ индукционный период отсутствует и реакция начинается непосредственно после добавления катализатора в реакционную смесь (рис. 6в). В случае Pt@ПВП/НЦ индукционный период в обеих реакциях составляет в среднем около 2 мин, в случае же Au@ПВП/НЦ каталитическая активность наблюдается только в реакции восстановления

НФ, в которой индукционный период составляет 26 мин. После индукционного периода скорости реакций резко возрастают. Каталитические реакции характеризуются псевдопервым порядком. Константы скорости псевдопервого порядка (k_1), и каталитическая активность нанокмозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, обобщены в табл. 3.

Наибольшую активность проявляет Pd@ПВП/НЦ в реакции восстановления МПНА, наименьшую Ir@ПВП/НЦ и Rh@ПВП/НЦ. Их активности отличаются в десятки раз. Другие катализаторы имеют промежуточную активность. В целом каталитическая активность полученных в настоящей работе нанокмозитов ниже активности иных описанных в литературе нанокмозитов этих металлов (табл. 3). По-видимому, низкая активность Au@ПВП/НЦ связана с большим размером агломератов Au, а других М@ПВП/НЦ – с меньшим содержанием НЧ-М вследствие неполного восстановления МХ. Такая интерпретация в последнем случае предполагает, что МХ сами по себе не катализируют реакцию и в условиях проведения каталитической реакции в заметной степени не восстанавлива-

Таблица 3. Каталитическая активность наноконпозитов $K_3[IrCl_6]@ПВП/НЦ$ и $M@ПВП/НЦ$ в реакции восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия в водной среде. $c_{NaBH_4} = 5$ мМ, $c_M = 2$ мкМ, $c_{НФ} = c_{МПНА} = 0.1$ мМ, $T = 295$ К

Наноконпозит	Размер НЧ, нм		Каталитическая активность наноконпозитов в реакции восстановления				Ссылка
			НФ		МПНА		
	электронная микроскопия		k_1, c^{-1}	$k_2, c^{-1} M^{-1}$	k_1, c^{-1}	$k_2, c^{-1} M^{-1}$	
	ПЭМ ^а	СЭМ ^б					
$K_3[IrCl_6]@ПВП/НЦ$	157 ± 54	161 ± 85	4.3×10^{-6}	2.2	1.5×10^{-5}	7.5	
$Au@ПВП/НЦ$	78 ± 27	82 ± 21	1.5×10^{-4}	7.5×10^1	2.7×10^{-6}	1.4	
$Pd@ПВП/НЦ$	4 ± 1	7 ± 2	4.6×10^{-3}	2.3×10^3	6.7×10^{-3}	3.4×10^3	
$Pt@ПВП/НЦ$	34 ± 14	38 ± 15	2.2×10^{-4}	6.0×10^1	5.8×10^{-3}	2.9×10^3	
$Rh@ПВП/НЦ$	33 ± 20	39 ± 22	1.2×10^{-5}	6	2.6×10^{-6}	1.3	
Au/CoO_xH_y	20 ± 5		4.9×10^{-4}	2.5×10^2			36
$Au@ПВП/CoO_xH_y$	44 ± 16		2.2×10^{-3}	1.1×10^3			36
Pd/CoO_xH_y	6 ± 1		8.5×10^{-3}	4.3×10^3			36
$Pd@ПВП/CoO_xH_y$	3 ± 1		9.5×10^{-3}	4.8×10^3			36
$Rh@ПВП$	1.7 ± 0.3		1.2×10^{-2}	6.0×10^3			10

^а Размер НЧ-М. ^б Размер М@ПВП.

ются боргидридом натрия с образованием каталитически активных НЧ-М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее [9] восстановлением ионов Ag^+ в ДМФА был выполнен эффективный ВІОQQ-медиаторный электросинтез малых сферических НЧ-Ag в оболочке ПВП, предельно плотно декорирующих поверхность волокон nanoцеллюлозы. Ввиду большого интереса к композитам НЧ-М с nanoцеллюлозой, в частности, в катализе в “зеленой” химии [37–45], сенсорных устройствах [45–50], медицине [51, 52] в настоящей работе была предпринята попытка распространения этого простого и удобного способа синтеза для получения подобных наноконпозитов Au, Ir, Pd, Pt, Rh аналогичным восстановлением Au(I), Ir(III), Pd(II), Pt(II) и Rh(III), соответственно. Однако результаты оказались иными. $K_3[IrCl_6]$ практически не восстанавливается, остальные субстраты восстанавливаются с образованием НЧ-М. НЧ-Au образуются количественно, медиатор в ходе процесса сохраняется, в остальных случаях расходуется от ~50 (Ir, Pd, Pt) до 80% (Rh) медиатора и соответственно снижается выход НЧ-М. Результатом синтеза являются ин-

дивидуальные сферические НЧ-Pd (4 ± 1 нм), агломераты НЧ золота (78 ± 27 нм), платины (34 ± 14 нм), родия (33 ± 20 нм), стабилизированные в оболочке ПВП. Полученные частицы М@ПВП лишь частично связываются на поверхности НЦ. Известно, что частицы Ag@ПВП существуют в растворе в индивидуальном виде [34], а композит Pd@ПВП образует достаточно крупные агрегаты [34]. По-видимому, сил многоточечного нековалентного межмолекулярного взаимодействия между НЦ и ПВП достаточно для эффективного связывания малых частиц Ag@ПВП на поверхности НЦ, но их недостаточно для удержания на цилиндрической поверхности НЦ больших частиц М@ПВП (M = Au, Pd, Pt, Rh).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00280). Рентгендифракционные исследования выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nanoparticles and Catalysis*, Astruc, D., Ed., Wiley-VCH, 2008, p. 663.
2. Beller, M. and Bolm, C., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2008, p. 577.
3. Lara, P. and Philippot, K., The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, p. 2445.
4. De Meijere, A. and Diederich, F., *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, 2008, p. 938.
5. Meyer, T.H., Finger, L.H., Parthasarathy, Gandeepan, and Lutz, Ackermann, Resource Economy by Metal-laelectrocatalysis: Merging Electrochemistry and C–H Activation, *Trends in Chemistry*, 2019, vol. 1, p. 63.
6. Анаников, В.П., Хемчян, Л.Л., Иванова, Ю.В., Бухтияров, В.И., Сорокин, А.М., Просвирин, И.П., Вацадзе, С.З., Медведько, А.В., Нуриев, В.Н., Дильман, А.Д., Левин, В.В., Коптюг, И.В., Ковтунов, К.В., Живонитко, В.В., Лихолобов, В.А., Романенко, А.В., Симонов, П.А., Ненайденко, В.Г., Шматова, О.И., Музалевский, В.М., Нечаев, М.С., Асаченко, А.Ф., Морозов, О.С., Джеваков, П.Б., Осипов, С.Н., Воробьева, Д.В., Топчий, М.А., Зотова, М.А., Пономаренко, С.А., Борщев, О.В., Лупоносов, Ю.Н., Ремпель, А.А., Валева, А.А., Стахеев, А.Ю., Турова, О.В., Машковский, И.С., Сысолятин, С.В., Малыхин, В.В., Бухтиярова, Г.А., Терентьев, А.О., Крылов, И.Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 885. [Ananikov, V.P., Khemchyan, L.L., Ivanova, Yu.V., Bukhtiyarov, V.I., Sorokin, A.M., Prosvirin, I.P., Vatsadze, S.Z., Medved'ko, A.V., Nuriev, V.N., Dilmann, A.D., Levin, V.V., Koptuyug, I.V., Kovtunov, K.V., Zhivonitko, V.V., Likholobov, V.A., Romanenko, A.V., Simonov, P.A., Nenajdenko, V.G., Shmatova, O.I., Muzalevskiy, V.M., Nechaev, M.S., Asachenko, A.F., Morozov, O.S., Dzhevakov, P.B., Osipov, S.N., Vorobyeva, D.V., Topchii, M.A., Zotova, M.A., Ponomarenko, S.A., Borshchev, O.V., Luponosov, Yu.N., Rempel, A.A., Valeeva, A.A., Stakheev, A.Yu., Turova, O.V., Mashkovsky, I.S., Sysolyatin, S.V., Mal'ykhin, V.V., Bukhtiyarova, G.A., Terent'ev, A.O., and Krylov, I.B., Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, vol. 83, p. 885.]
7. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, p. 1080.]
8. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Ziganshina, A.Yu., Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of the CoO–CoO · xH₂O supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 829.
9. Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Мамедов, В.А. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин – новый медиатор для электросинтеза наночастиц металлов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 710. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu. N., Zhukova, N.A., and Mamedov, V. A., Benzimidazo[1',2':1,2]quinolino [4, 3-*b*] [1, 2, 5]oxodiazolo [3, 4-*f*]quinoxaline—New Mediator for Electrosynthesizing Metal Nanoparticles, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 646.]
10. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Evtugin, V.G., Ziganshina, A.Y., and Gubaidullin, A.T., Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 3931.
11. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Yu.N., Evtugin, V.G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Methylviologen Mediated Electrochemical Synthesis of Catalytically Active Ultrasmall Pd–Ag Bimetallic Nanoparticles Stabilized by CTAC, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
12. Suh, M.P., Metal–Organic Frameworks and Porous Coordination Polymers: Properties and Applications, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, 2015, vol. 65, p. 9.
13. Caia, X., Denga, X., Xie, Z., Shia, Y., Panga, M., and Lina, J., Controllable synthesis of highly monodispersed nanoscale Fe-soc-MOF and the construction of Fe-soc-MOF@polypyrrole core-shell nanohybrids for cancer therapy, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 358, p. 369.
14. Gao, X.W., Yang, J., Song, K., Luo, W.B., Dou, S.X., and Kang, Y.M., Robust FeCo nanoparticles embedded in a Ndoped porous carbon framework for high oxygen conversion catalytic activity in alkaline and acidic media, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 46, no. 6, p. 23445.
15. Sun, Q., Zhai, W., Hou, G., Feng, J., Zhang, L., Si, P., Guo, S., and Ci, L., In situ Synthesis of a Lithiophilic Ag–Nanoparticles-Decorated 3D Porous Carbon Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 11, no. 6, p. 15219.
16. Zhang, S., Wu, Q., Tang, L., Hu, Y., Wang, M., Zhao, J., Li, M., Han, J., Liu, X., and Wang, H., Individual High-Quality N-Doped Carbon Nanotubes Embedded with Nonprecious Metal Nanoparticles toward Electrochemical Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 46, no. 10, p. 39757.
17. Wu, Y., Qiu, X., Liang, F., Zhang, Q., Koo, A., Dai, Y., Lei, Y., Sun, X., A metal-organic framework-derived bifunctional catalyst for hybrid sodium-air batteries, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2019, vol. 241, p. 407.
18. Wu, T., Ma, J., Wang, X., Liu, Y., Xu, H., Gao, J., Wang, W., Liu, Y., and Yan, J., Graphene oxide supported Au–Ag alloy nanoparticles with different shapes and their high catalytic activities, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 12, p. 125301.
19. Gan, T., Wang, Z., Shi, Z., Zheng, D., Sun, J., and Liu, Y., Graphene oxide reinforced core–shell structured Ag@Cu₂O with tunable hierarchical morphology

- gies and their morphology-dependent electrocatalytic properties for bio-sensing applications, *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 112, p. 23.
20. Wang, L., Wang, L., Zhang, J., Wang, H., and Xiao, F.-S., Enhancement of the activity and durability in CO oxidation over silica-supported Au nanoparticle catalyst via CeO_x modification, *Chinese J. Catal.*, 2018, vol. 39, p. 1608.
21. Fedorenko, S., Jilkin, M., Nastapova, N., Yanilkin, V., Bochkova, O., Buriliov, V., Nizameev, I., Nasretdinova, G., Kadirov, M., Mustafina, A., and Budnikova, Y., Surface decoration of silica nanoparticles by Pd(0) deposition for catalytic application in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, vol. 486, p. 185.
22. An, K. and Somorjai, G.A., Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies, *Catal. Lett.*, 2015, vol. 145, p. 233.
23. Eremenko, A., Smirnova, N., Gnatiuk, I., Linnik, O., Vityuk, N., Mukha, Y., and Korduban, A., *Silver and Gold Nanoparticles on Sol-Gel TiO₂, ZrO₂, SiO₂ Surfaces: Optical Spectra, Photocatalytic Activity, Bactericide Properties*, In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, Cuppoletti J., Ed., Croatia: InTech, 2011, p. 404.
24. Majhi, S.M., Naik, G.K., Lee, H.-J., Song, H.-G., Lee, C.-R., Lee, I.-H., and Yu, Y.-T., Au@NiO core-shell nanoparticles as a p-type gas sensor: Novel synthesis, characterization, and their gas sensing properties with sensing mechanism, *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 268, p. 223.
25. Liu, J., Zou, S., Li, S., Liao, X., Hong, Y., Xiao, L., and Fan, J., A general synthesis of mesoporous metal oxides with well-dispersed metal nanoparticles via a versatile sol-gel process, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 4038.
26. Padbury, R.P., Halbur, J.C., Krommenhoek, P.J., Tracy, J.B., and Jur, J.S., Thermal Stability of Gold Nanoparticles Embedded within Metal Oxide Frameworks Fabricated by Hybrid Modifications onto Sacrificial Textile Templates, *Langmuir*, 2015, vol. 31, no. 3, p. 1135.
27. Kaushik, M. and Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 2016, vol. 18, p. 622.
28. Hassner, A. and Namboothiri, I., *Organic Syntheses Based on Name Reactions. 3th ed.*, Amsterdam: Elsevier, 2012, p. 299.
29. Mamedov, V.A., Recent advances in the synthesis of benzimidazol(on)es via rearrangements of quinoxalin(on)es, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 42132.
30. Mamedov, V.A., *Quinoxalines. Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*. Springer, 2016, p. 437.
31. Mamedov, V.A., Zhukova, N.A., Kadyrova, M.S., Fazleeva, R.R., Bazanova, O.B., Beschastnova, T.N., Gubaidullin A.T., Rizvanov, I.K., Yanilkin, V.V., Latypov, S.K., and Sinyashin, O.G., Environmentally friendly and efficient method for the synthesis of the new α, α' -diimine ligands with benzimidazole moiety, *J. Heterocycl. Chem.*, 2020, vol. 57, p.2466.
32. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кади́ров, М.К. Электрохимический синтез наночастиц Pd⁰ в растворе. *Электрохимия*. 2015. Т.51. С. 1077. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Mukhitova, R.K., Ziganshina, A.Yu., Nizameev, I.R., and Kadirov, M.K., Mediated Electrochemical Synthesis of Pd⁰ Nanoparticles in Solution, *Russ J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 951.]
33. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., and Osin, Yu.N., Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of gold nanoparticles in DMF, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 69, p. 36.
34. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Губайдуллин, А.Т., Самигуллина, А.И., Евтюгин, В.Г., Воробьев, В.В., Осин, Ю.Н. Молекулярный кислород в роли медиатора при электрохимическом синтезе наночастиц металлов в ДМФА. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 307. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., Gubaidullin, A.T., Samigullina, A.I., Evtuyugin, V.G., Vorob'ev, V.V., and Osin, Yu.N., Molecular Oxygen as Mediator in the Metal Nanoparticles' Electrosynthesis in *N,N*-Dimethylformamide, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 265.]
35. Манн, Ч., Барнес, К. *Электрохимические реакции в неводных средах*, М: «Химия», 1974, 480 с. [Mann, C. and Barnes, K., *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*, Moscow: Khimiya, 1974, p. 480.]
36. Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Двухстадийный электрохимический синтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из CoO-CoO·xH₂O. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 69. С. 241. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu. N., Ziganshina, A. Yu., and Yanilkin, V.V., Two-step electro-synthesis and catalytic activity of CoO – CoO·xH₂O-supported Ag, Au, and Pd nanoparticles, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, p. 241.]
37. Rajender Reddy, K., Kumar, N.S., Surendra Reddy, P., Sreedhar, B., and Lakshmi Kantam, M., Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions, *J. Molecular Catal. A: Chemical*, 2006, vol. 252, p. 12.
38. Koga, H., Tokunaga, E., Hidaka, M., Umemura, Y., Saito, T., Isogai, A., and Kitaoka, T., Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers, *Chem. communications*, 2010, vol. 46, p. 8567.
39. Cirtiu, C.M., Dunlop-Brière, A.F., and Moores, A., Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions, *Green Chem.*, 2011, vol. 13, no. 2, p. 288.
40. Lam, E., Hrapovic, S., Majid, E., Chong, J.H., and Luong, J.H.T., Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, p. 997.
41. Tang, J., Shi, Z., Berry, R.M., and Tam, K.C., Mussel-Inspired Green Metallization of Silver Nanoparticles on Cellulose Nanocrystals and Their Enhanced Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol in the Presence of

- β -Cyclodextrin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, vol. 54, p. 3299.
42. Kaushik, M. and Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 2016, vol. 18, p. 622.
43. Chen, L., Cao, W., Quinlan, P.J., Berry, R.M., and Tam, K.C., Sustainable Catalysts from Gold-Loaded Polyamidoamine Dendrimer-Cellulose Nanocrystals, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, vol. 3, p. 978.
44. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., and Tam, K.C., Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2017, vol. 494, p. 397.
45. Eisa, W.H., Abdelgawad, A.M., and Rojas, O.J., Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 3, p. 3974.
46. Liu, H., Wang, D., Shang, S., and Song, Z., Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 1, p. 38.
47. Liu, H., Wang, D., Song, Z., and Shang, S., Preparation of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and the application in electrochemical detection of DNA hybridization, *Cellulose*, 2011, vol. 18, no. 1, p. 67.
48. Schlesinger, M., Giese, M., Blusch, L.K., Hamad, W.Y., and MacLachlan, M.J., Chiral Nematic Cellulose-Gold Nanoparticle Composites from Mesoporous Photonic Cellulose, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 530.
49. Zhang, T., Wang, W., Zhang, D., Zhang, X., Ma, Y., Zhou, Y., and Qi, L., Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 1152.
50. Wang, W., Zhang, T.J., Zhang, D.W., Li, H.Y., Ma, Y.R., Qi, L.M., Zhou, Y.L., and Zhang, X.X., Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of heme proteins on gold nanoparticles-bacteria cellulose nanofibers nanocomposite, *Talanta*, 2011, vol. 84, p. 71.
51. Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Koerkamp, C.K., Bressollier, P., and Krausz, P., Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 1557.
52. Berndt, S., Wesarg, F., Wiegand, C., Kralisch, D., and Müller, F.A., Antimicrobial porous hybrids consisting of bacterial nanocellulose and silver nanoparticles, *Cellulose*, 2013, vol. 20, p. 771.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИРОЗИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ ГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

© 2021 г. М. Лиу^a, *, Ж. Лао^b, Х. Ван^a, З. Су^a, Ж. Лиу^a, Л. Вен^a, З. Йин^a, К. Луо^b, **, Х. Пен^{b, c}

^aХэньянский педагогический университет, Хэньян, 421008 КНР

^bВосточно-Китайский педагогический университет, Шанхай, 200241 КНР

^cУниверситет Шаньси, Тайюань, 030006 КНР

*e-mail: liumengqin2013@163.com

**e-mail: chluo@ee.ecnu.edu.cn

Поступила в редакцию 03.01.2020 г.

После доработки 30.04.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Изготовлен электрохимический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного графеном и наночастицами золота, для определения тирозина. Стеклоуглеродный электрод, модифицированный графеном и наночастицами золота, (графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод) был приготовлен потенциостатическим осаждением наночастиц золота на стеклоуглерод, покрытый графеном. Электрохимическое поведение тирозина на этом модифицированном электроде было изучено методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Было показано, что электрокаталитическое поведение электрода по отношению к окислению тирозина после модифицирования улучшается, что видно по значительному увеличению пикового тока. Отмечена линейная зависимость пикового тока от концентрации тирозина в области 100 нМ–100 мкМ; наименьшая определяемая концентрация (при S/N = 3) равняется 47 нМ. Легкость приготовления и хорошая чувствительность делают такой стеклоуглеродный электрод, модифицированный графеном и наночастицами золота, очень перспективным для определения тирозина в реальных образцах.

Ключевые слова: тирозин, графен, наночастицы золота, модифицированный электрод, электрокаталитическое окисление

DOI: 10.31857/S0424857020110067

ВВЕДЕНИЕ

L-тирозин — это заменимая аминокислота. С одной стороны, он играет важную роль в пищевом балансе человеческого тела. Для поддержания азотного баланса тирозин иногда используют в качестве пищевой добавки, а также в фармацевтических препаратах. С другой стороны, тирозин — важный прекурсор в синтезе нейротрансмиттеров и гормонов, включая допамин, норэпинефрин и эпинефрин [1, 2]. Поэтому нарушение баланса тирозина в человеческом теле можно связать с различными психологическими нарушениями (болезнями). Например, дефицит тирозина может вызывать альбинизм, депрессию, алкаптонирию и другие болезни психики, в то время как высокий уровень тирозина может приводить к росту сестринских хроматидных обменов [3–5]. Поэто-

му важно определять точное содержание тирозина в человеческом теле. В настоящее время методы определения тирозина включают жидкостную хроматографию высокого разрешения [6], молекулярную флуоресцентную спектрометрию [7], усиленную поверхность рамановское рассеяние (SERS) [8] и электрохимический анализ [9, 10]. Среди них электрохимические методы имеют преимущество удобства, дешевизны, высокой скорости и хорошей чувствительности.

Электрохимические методы имеют также следующие преимущества: простота подготовки образцов, дешевое оборудование, быстрый отклик, высокая чувствительность и избирательность. Их используют для анализов в биологии и медицине для определения таких соединений, как теофиллин [11], витамин С [12] и противоопухолевые лекарства [13]. Однако использованию электрохими-

ческих сенсоров препятствует ограниченное число пригодных электродных материалов с чистой поверхностью, что сильно ограничивает круг веществ, которые можно определять электрохимически с высокой чувствительностью и избирательностью [14]. Поэтому для создания электрохимических сенсоров очень важно модифицировать электроды. Благодаря быстрому прогрессу в нанотехнологии, электроды, модифицированные наноматериалами, широко раздвинули рамки электрохимических методов, применяемых в аналитической химии [15–19].

Начиная с первых сообщений (2004 г.), графен привлекает широкое внимание и используется в различных областях, таких как суперконденсаторы, аккумуляторы, фотокатализ и сенсоры, благодаря таким его преимуществам, как большая площадь поверхности, прекрасная электропроводность, высокая термopроводимость и биосовместимость [20, 21]. Однако, благодаря π – π -взаимодействиям, графеновые нанолиты проявляют тенденцию “штабелеваться” в графит, что не способствует практическим применениям графена. Для того чтобы решить эту проблему и использовать синергический эффект компонентов в композициях, графен сочетают с металлами, оксидами металлов, биомолекулами и полимерами [22–24]. Среди них наночастицы золота отличаются хорошей электропроводностью и биосовместимостью. Гибрид наночастиц золота и графена возник как новый функциональный материал; он используется в качестве биосенсора для определения биологически активных материалов [25, 26]. Однако насколько нам известно, не имеется сообщений об определении тирозина с использованием в качестве сенсора стеклоуглеродного электрода, модифицированного графеном и Au-наночастицами.

В настоящей работе описан стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом графен–Au-наночастицы, приготовленный путем покрытия стеклоуглерода графеном, на который затем осаждаются наночастицы золота из водного раствора $\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Полученный электрод продемонстрировал однородное распределение наночастиц золота по графену. Мы применили этот модифицированный стеклоуглеродный электрод, как электрохимический сенсор, для определения тирозина. Он показал низкую наименьшую определяемую концентрацию и хорошую чувствительность. Этот электрод весьма перспективен для определения тирозина в реальных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала и циклические вольтамперограммы снимали на электрохимическом комплексе CHI660D (Shanghai Chenhua Co., Ltd., Шанхай). Во всех электрохимических опытах была использована трехэлектродная система со стеклоуглеродным или модифицированным стеклоуглеродным рабочим электродом, насыщенным каломельным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом.

Золотохлористоводородная кислота ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR) была приобретена у компании Shanghai Institute of fine chemical materials (Шанхай), порошок графита (AR) – у компании Aladdin Co., Ltd. (Шанхай), тирозин (BR) – у компании Sino-pharm Chemical Reagent Co., Ltd. (Шанхай). Использовалась дважды перегнанная вода.

Приготовление стандартного раствора тирозина

Стандартный раствор тирозина (1 мМ) готовили, добавляя 0.0453 г тирозина к 0.1 М раствору NaOH; полученный раствор переносили в мерную колбу на 250.0 мл и доводили до метки 0.1 М раствором NaOH. Полученный стандартный раствор хранили в банке темного стекла до использования.

Приготовление раствора графена

Оксид графена синтезировали по усовершенствованному методу Хаммерса [27]. Его восстанавливали гидразингидратом и получали однородный раствор графена.

Изготовление модифицированного электрода

Стеклоуглеродный электрод полировали порошком Al_2O_3 до зеркального блеска. Затем его промывали в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой, с абсолютным этанолом и дистиллированной водой (по 3 мин каждый раз) и сушили на воздухе. На чистую поверхность стеклоуглерода капали 8 мкл свежеприготовленного однородного раствора графена, сушили под лампой инфракрасного света и получали модифицированный графеном стеклоуглеродный электрод (графен/стеклоуглерод). Стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами Au, готовили, погружая стеклоуглеродный электрод в 1 мМ раствор HAuCl_4 , приготовленный путем смешивания 1 мл 10 мМ раствора HAuCl_4 с 2 мл 0.5 М раствора H_2SO_4 и 7 мл дистиллированной воды, и осаждая Au-наночастицы при постоян-

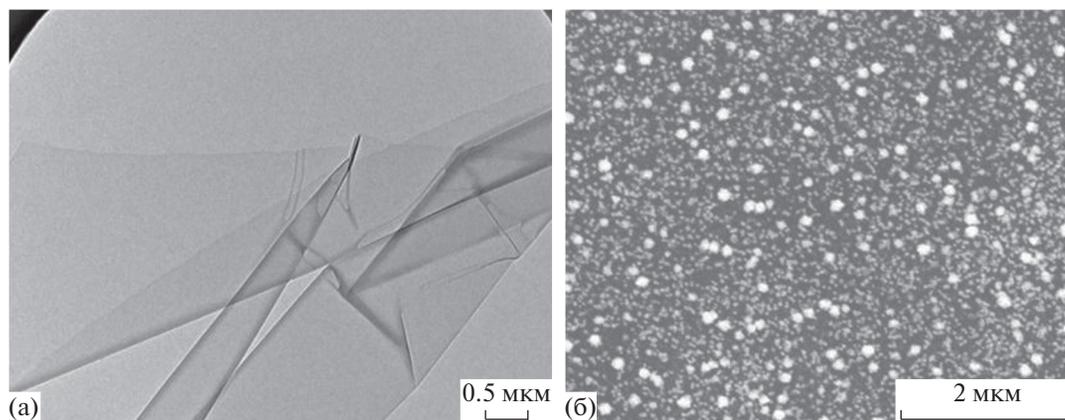


Рис. 1. (а) ТЕМ-микрофотография графена и (б) SEM-микрофотография композита графен/Au наночастицы.

ном потенциале -0.4 В в течение 60 с. В результате получали стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами Au (Au-наночастицы/стеклоуглерод).

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом графена и наночастицами Au (графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод), готовили следующим образом. Электрод графен/стеклоуглерод погружали в 1 мМ раствор HAuCl_4 , приготовленный, как указано выше, и проводили осаждение Au-наночастиц при постоянном потенциале -0.4 В в течение 60 с. Получали электрод графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологические характеристики графена и композита графен/Au-наночастицы

Морфологию графена и композита графен/Au-наночастицы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и сканирующей электронной микроскопии (SEM); соответствующие микрофотографии показаны на рис. 1. Из рис. 1а видно, что приготовленный графен носит планарный характер и имеет складчатую структуру. SEM-микрофотография (рис. 1б) показывает, что наночастицы Au имеют сферическую форму со средним диаметром около 25 нм; они равномерно распределены по поверхности графена. Это равномерное распределение Au-наночастиц на плоской гибкой поверхности графена предполагает суммирование индивидуальных положительных качеств обоих компонентов и улучшение эксплуатационных характеристик результирующего электрода.

Циклическая вольтамперометрия различных электродов в системе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

Электрохимическое поведение электродов стеклоуглерод, графен/стеклоуглерод, Au-наночастицы/стеклоуглерод и графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод было исследовано методом циклической вольтамперометрии в 5 мМ растворе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, приготовленном смешиванием 0.0165 г $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с 1.011 г KNO_3 и 10.00 мл H_2O . Вольтамперограммы снимали в области потенциалов от -0.1 до 0.7 В при скорости развертки потенциала 100 мВ с^{-1} . На рис. 2 представлены эти циклические вольтамперограммы. Хорошо видно, что модифицирование электрода существенно улучшает его каталитическую активность. На всех циклических вольтамперограммах этих электродов имеется пара симметричных пиков окислительного и восстановительного тока, что свидетельствует о квазиобратимом электрохимическом поведении ионов феррицианида. Пиковый ток восстановления равен $I_{\text{pc1}} = 29.63$ мкА, $I_{\text{pc2}} = 58.33$ мкА, $I_{\text{pc3}} = 43.28$ мкА и $I_{\text{pc4}} = 67.16$ мкА, соответственно, для электродов: стеклоуглерод, графен/стеклоуглерод, Au-наночастицы/стеклоуглерод и графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод. Пиковые токи $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ на модифицированных электродах выше, чем на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью. Электрод графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод демонстрирует самый большой пиковый ток, возможно, вследствие синергического каталитического эффекта графена и наночастиц Au и увеличения площади поверхности электрода.

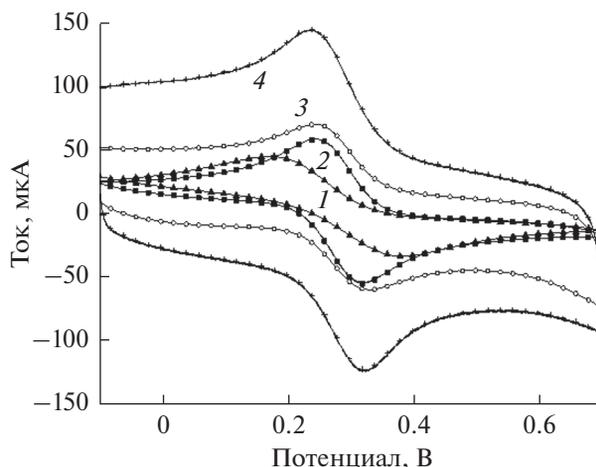


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы различных электродов в 5 мМ растворе $K_3Fe(CN)_6$ при скорости развертки потенциала 100 мВ с^{-1} и времени отдыха 2 с: 1 – стеклоуглерод; 2 – Au-наночастицы/стеклоуглерод; 3 – графен/стеклоуглерод; 4 – графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод.

Электрохимическое окисление тирозина на различных электродах

Электрохимический отклик тирозина на различных электродах был исследован методом циклической вольтамперометрии в 10 мкМ растворе тирозина в ацетатном (НАс–NaAc) буферном растворе с pH 4.0 при скорости развертки потенциала 200 мВ с^{-1} ; соответствующие кривые приведены на рис. 3. На циклических вольтамперограммах исследованных электродов наблюдаются

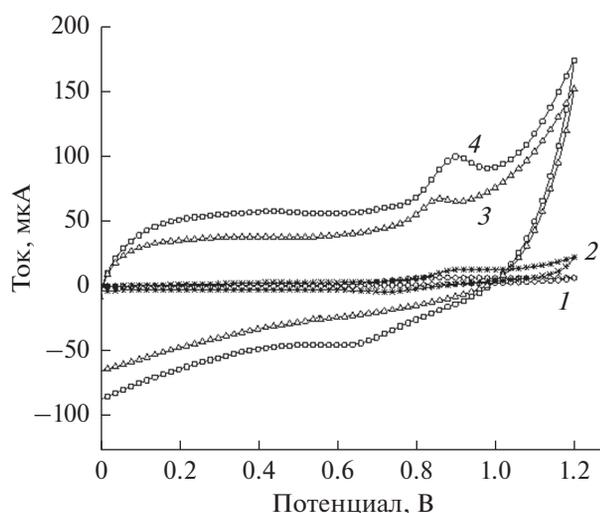


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов: стеклоуглерод с чистой поверхностью, Au-наночастицы/стеклоуглерод, графен/стеклоуглерод и графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в 10 мкМ растворе тирозина. Скорость развертки потенциала: 200 мВ с^{-1} , индифферентный электролит: буферный раствор НАс–NaAc с pH 4.0.

пики тока окисления разной интенсивности, без соответствующего пика тока восстановления на обратном ходе кривой. Это указывает на то, что электрохимическое окисление тирозина – необратимый процесс. Эти пики токов окисления находятся при потенциалах, В: 0.863, 0.903, 0.860 и 0.905, соответственно, для электродов: стеклоуглерод с чистой поверхностью, Au-наночастицы/стеклоуглерод, графен/стеклоуглерод и графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод. Добавим, что пиковый ток окисления на стеклоуглероде с чистой поверхностью сильно возрастал (почти в 6 раз) при модифицировании: с 4.683 до 32.49 мкА при переходе к электроду графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод. Этот результат показывает, что нанокompозит графен/Au-наночастицы может эффективно катализировать окисление тирозина.

Оптимизация условий аналитического определения

Влияние количества графена на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод. Мы исследовали влияние количества графена на характеристики электрода графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод (рис. 4). Количество графена варьировали, используя от 2, 4, 6, 8 до 10 мкл раствора графена при покрытии стеклоуглеродного электрода. Измерения проводили в 10 мкМ растворе тирозина в ацетатном (НАс–NaAc) буферном растворе с pH 4.0 при скорости развертки потенциала 200 мВ с^{-1} . Как показано на рис. 4, пиковый ток постепенно возрастает с ростом количества графена и достигает своего максимального значения при объеме раствора графена 8 мкл. Поэтому именно 8 мкл рас-

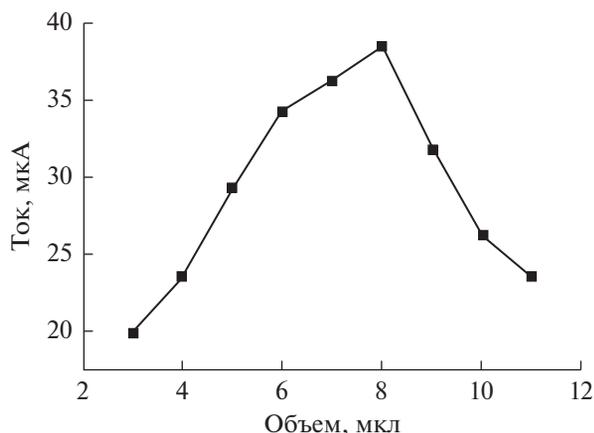


Рис. 4. Влияние количества графена на пиковый ток окисления тирозина.

твора графена было использовано при изготовлении электродов графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод для последующих экспериментов.

Влияние скорости развертки потенциала на электрохимическое поведение тирозина. Для выяснения механизма окисления тирозина на модифицированном электроде мы исследовали соотношение между пиковым током окисления и скоростью развертки потенциала в измерениях по методу циклической вольтамперометрии. Измерения проводили на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в 10 мкМ растворе тирозина в ацетатном (НАс–NaAc) буферном растворе с рН 4.0. Полученные результаты (рис. 5) показывают, что при скоростях между 20 и 200 мВ с⁻¹ пико-

вый ток I_p растет с ростом скорости развертки потенциала и зависит от корня квадратного из этой скорости по линейному закону. Уравнение линейной регрессии таково: I_p (мкА) = 76.69 $v^{1/2}$ + 0.1938 ($R = 0.992$). Это говорит о том, что реакция окисления контролируется главным образом диффузией. Более того, с ростом скорости развертки потенциала потенциал пика тока окисления сдвигается к положительным значениям. Если эта скорость становится чересчур высока, окислительный пик уширяется, и пиковый ток становится слишком большим, что не благоприятствует аналитическому определению тирозина. Поэтому в дальнейшем исследовании мы использовали в эксперименте скорость развертки потенциала 200 мВ с⁻¹.

Влияние рН раствора. Мы исследовали влияние значения рН буферного раствора на электрохимическое поведение тирозина на модифицированном электроде. Значение рН буферного раствора мы выбирали между 3 и 7. Результаты показывают, что пиковый ток максимален, когда буферный раствор НАс–NaAc имеет рН 4 (рис. 6а). Поэтому в последующих экспериментах мы использовали в качестве индифферентного электролита буферный раствор (НАс–NaAc) с рН 4.

Исследовалась также связь между потенциалом пика тока окисления E_p и значением рН электролита; результаты представлены на рис. 6б. Видно, что между потенциалом пика тока E_p и величиной рН индифферентного электролита существует линейное соотношение: E_p (мВ) = 1065.3 – 54.7 рН ($R = 0.9939$), с наклоном 54.7 мВ/рН. Согласно уравнению Николсона, электрод избирательный

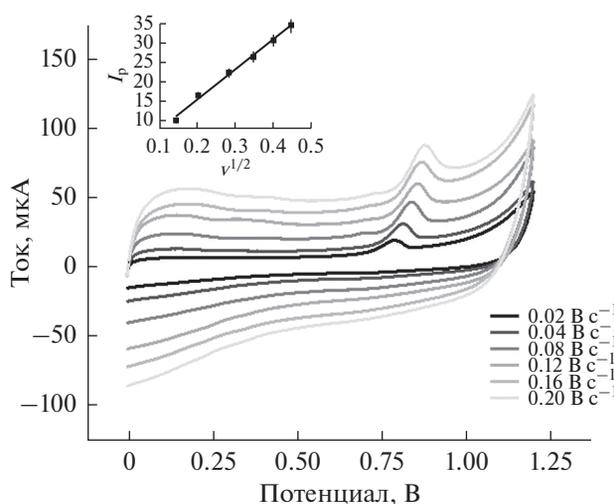


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 10 мкМ раствора тирозина на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод при различной скорости развертки потенциала (от черного цвета к светло-серому: 20, 40, 80, 120, 160, 200 мВ с⁻¹). Врезка: график зависимости I_p от $v^{1/2}$.

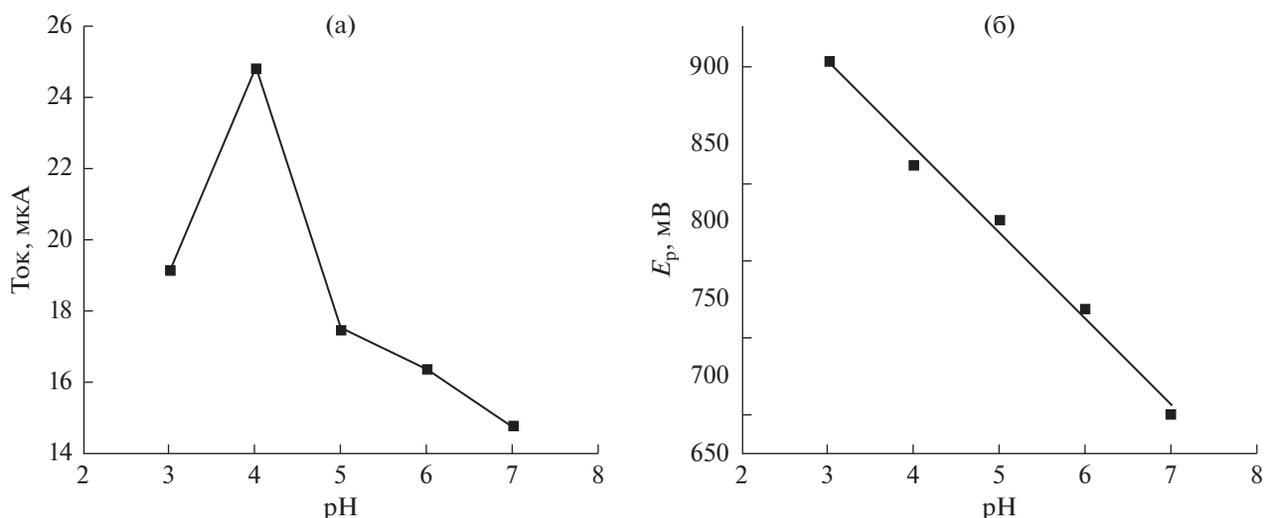


Рис. 6. (а) Зависимость пикового тока 10 мкМ раствора тирозина от величины pH буферного раствора HAc–NaAc; (б) зависимость потенциала пика тока 10 мкМ раствора тирозина от величины pH буферного раствора HAc–NaAc. Скорость развертки потенциала: 200 мВ с^{-1} .

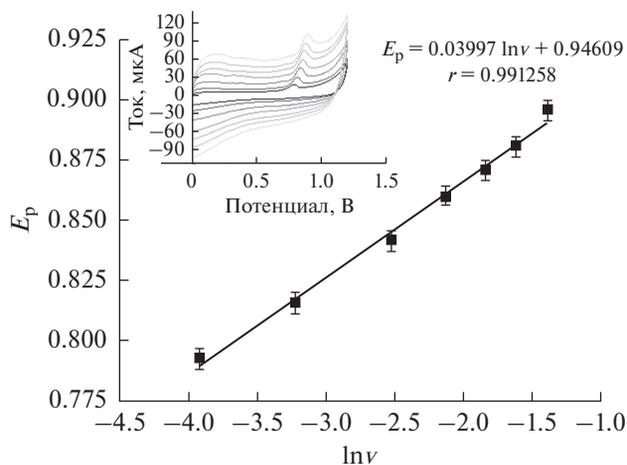


Рис. 7. Линейная связь между E_p и $\ln v$ для тирозина. Врезка: циклические вольтамперограммы тирозина в буферном растворе HAc–NaAc (pH 4.0) при различной скорости развертки потенциала v .

по отношению к иону водорода должен показывать наклон равный $-59.0 m/n$ [28], где m – число ионов водорода, участвующих в электродной реакции, а n – число электронов, переносимых в этой реакции. Полученный в настоящей работе результат показывает, что протоны участвуют в реакции, и что число протонов, участвующих в процессе окисления, и число переносимых электронов одинаковы, т.е. $m = n$.

Далее, наблюдается линейное соотношение между потенциалом пика тока окисления тирозина и натуральным логарифмом скорости развертки потенциала. Уравнение линейной регрессии

таково: $E_p(\text{В}) = 0.03997 \ln v(\text{В/с}) + 0.9461$ ($R = 0.9916$) (рис. 7). Согласно предшествующей работе [28], $E_p = E^0 + 2.303 \lg v^{1/2} RT / (1 - \alpha)nF$, где E^0 – формальный стандартный потенциал (В), α – коэффициент переноса заряда, n – число переносимых электронов, а R , T и F имеют свое обычное значение. Отсюда получаем число переносимых электронов $n = 0.92 \approx 1$ ($\alpha = 0.5$, $T = 300 \text{ К}$). Это означает, что в реакции окисления тирозина в HAc–NaAc-растворе участвует один электрон и один протон. Соответственно, механизм реакции окисления может быть передан схемой 1.

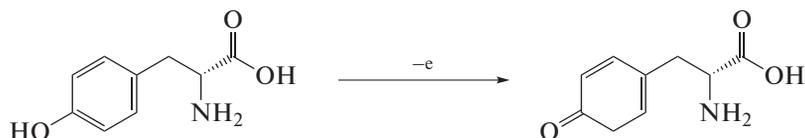


Схема 1. Механизм электрохимического окисления тирозина.

Влияние времени накопления. Время накопления – важный фактор, влияющий на чувствительность определения. Связь между временем накопления и пиковым током окисления исследовали при постоянном потенциале накопления -0.4 В на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в 10 мкМ растворе тирозина. Рисунок 8 показывает, что пиковый ток вначале подрастает с ростом времени накопления и достигает максимума при времени накопления 60 с, а при дальнейшем увеличении времени накопления следует спад тока. Поэтому в дальнейшем исследовании мы выбрали время накопления равное 60 с.

Влияние времени выдержки (отдыха). Влияние времени выдержки на пиковый ток окисления исследовали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Были выбраны времена выдержки, равные, с: 0.5 , 1 , 2 , 4 и 8 . Согласно результатам эксперимента (рис. 9), пиковый ток окисления максимален при времени выдержки равном 1 с. Таким образом, в дальнейшем исследовании время выдержки составляло 1 с.

Выбор начального потенциала. Было исследовано электрохимическое окисление тирозина (10 мкМ) в буферном растворе НАс–NaAc при различных начальных потенциалах. Полученные результаты показывают, что пиковый ток окисле-

ния максимален, если начальный потенциал равняется приблизительно 0 В (рис. 10). Поэтому мы выбрали для дальнейшего начальный потенциал равный 0 В.

Повторяемость и стабильность электрода

Повторяемость – это важный фактор при оценке надежности результатов определения. Для того чтобы обеспечить повторяемость, мы провели 6 параллельных экспериментов в 10 мкМ растворе тирозина на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в оптимальных экспериментальных условиях. Относительное стандартное отклонение составило 1.68% (табл. 1, S1), что указывает на хорошую повторяемость электрода (рис. 11а).

Для оценки стабильности приготовленного электрода графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод его хранили в холодильнике при температуре 4°C . Стабильность модифицированного электрода проверяли ежедневно в 10 мкМ растворе тирозина. Не наблюдалось сколько-нибудь заметного падения пикового тока в течение первых двух дней. Затем пиковый ток со временем уменьшался и через 5 дней уменьшился до 79% от своего начального значения. Этот результат означает, что модифицированный электрод графен/Au-нано-

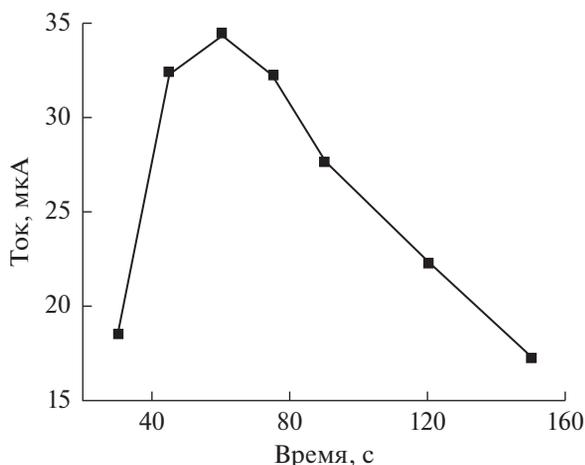


Рис. 8. Влияние времени накопления на пиковый ток окисления 10 мкМ раствора тирозина в буферном растворе НАс–NaAc (рН 4.00).

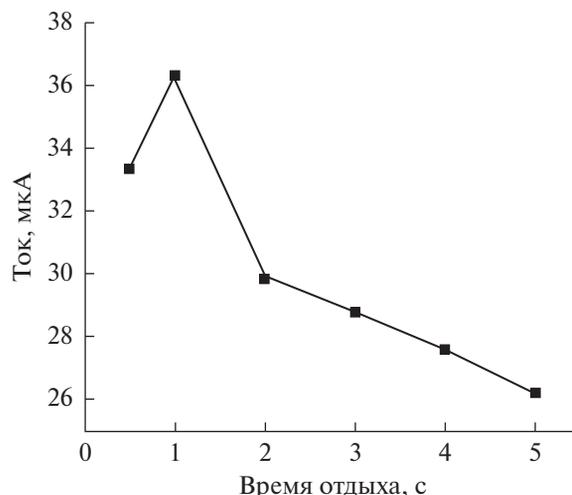


Рис. 9. Влияние времени отдыха на пиковый ток окисления тирозина.

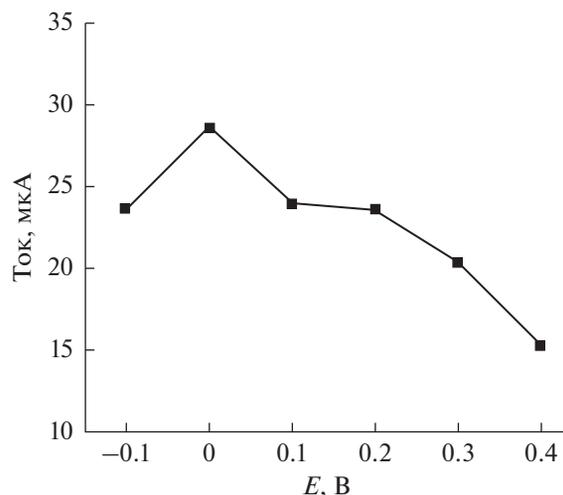


Рис. 10. Зависимость пикового тока окисления тирозина от начального потенциала.

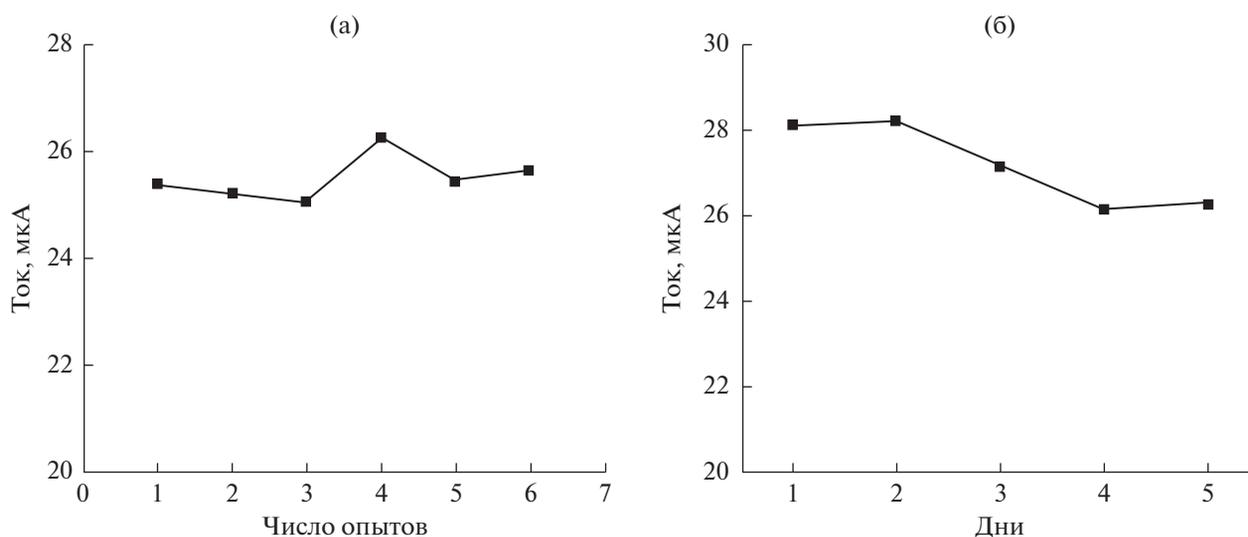


Рис. 11. Оценка электрода графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в 10 мкМ растворе тирозина в оптимальных условиях эксперимента: (а) повторяемость и (б) стабильность.

частицы/стеклоуглерод обладает умеренной стабильностью (рис. 11б).

Область линейности и наименьшая определяемая концентрация

В оптимальных экспериментальных условиях мы определяли концентрацию тирозина методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Пиковый ток окисления тирозина демонстрирует хорошую линейную зависимость от его концентрации в области 100 нМ–100 мкМ. Уравнение линейной регрессии таково: I_p (мкА) = $0.9181c$ (мкМ) + 5.159, с коэффициентом корре-

ляции $R = 0.9984$. Наименьшая определяемая концентрация равняется 47 нМ (рис. 12). Полученные в настоящей работе результаты сравнимы с опубликованными в литературе для определения тирозина: они сведены в табл. 1. Эти результаты показывают, что электрод графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод представляет собой подходящую основу для определения тирозина.

Помехи определению

Воздействие различных соединений — потенциальных помех определению тирозина — мы исследовали методом вольтамперометрии с линей-

Таблица 1. Сравнение аналитических характеристик различных электрохимических биосенсоров для определения тирозина

Электрохимический сенсор	Метод анализа	Область линейности, мкМ	Наименьшая определяемая концентрация, нМ	Чувствительность, мкА мкМ ⁻¹	Коэффициент корреляции	Ссылка
Одностенные углеродные нанотрубки /стеклоуглерод	Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала	2–30	400	0.430	0.996	[27]
Многостенные углеродные нанотрубки /стеклоуглерод	Квадратно-волновая вольтамперометрия	2–500	400	0.052	0.9967	[29]
Нафюн/TiO ₂ -графен/стеклоуглерод	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	5–140 10–160	700 2300	0.0759 0.0228	0.9971 0.9941	[30]
Углеродные нановолокна/угольно-пастовый электрод	Амперометрия при постоянном потенциале	0.2–109	100	0.0107	0.9985	[31]
Электрохимически восстановленный оксид графена/стеклоуглерод	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	0.5–80	200	0.0261	0.999	[32]
Допированный бором алмаз	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	100–700	1000	0.00419	0.9972	[33]
Оксид графена/многостенные углеродные нанотрубки/стеклоуглерод	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	0.05–1.0; 1.0–650.0	4.4	0.5905; 0.3933	0.9996; 0.9979	[34]
β-циклодекстрин-графеновые квантовые точки/стеклоуглерод	Циклическая вольтамперометрия	6–100 200–1500	6.07	3.523 0.02626	0.9999 0.9975	[35]
Таурин/реактивный голубой 4-поли-тертиофен–парабензойная кислота/Au-наночастицы/стеклоуглерод	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	0.02–5.0 5.0–300.0	0.88	0.00606 0.00044	0.994 0.968	[36]
Допированный Се гидроксипатит/стеклоуглерод	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	0.1–200	72	0.0078	0.9985	[37]
Графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод	Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала	0.10–100	47	0.9181	0.9984	Настоящая работа

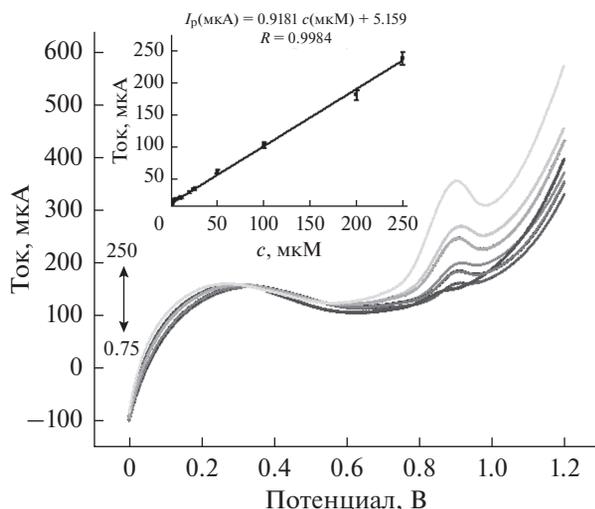


Рис. 12. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала тирозина при различных его концентрациях на электроде графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод в оптимальных условиях эксперимента. Врезка: график зависимости I_p от $c_{\text{тирозин}}$.

ной разверткой потенциала в оптимальных экспериментальных условиях. Эти потенциальные помехи были выбраны из круга соединений, которые обычно сопутствуют тирозину в биологических жидкостях. Концентрация стандартного раствора тирозина составляла 1.00×10^{-5} М, а допустимая ошибка определения – менее $\pm 5.0\%$. Полученные результаты показывают, что в пределах этой допустимой ошибки 100-кратный избыток Cl^- , 50-кратный избыток сальбутамола, Fe^{3+} , Cu^{2+} , 15-кратный избыток эмодина и 10-кратный избыток триптофана не мешает определению тирозина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлен стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом графен/Au-наночастицы, для определения тирозина. Детально исследовано электрохимическое поведение тирозина и найдены оптимальные условия его определения. Благодаря синергическому каталитическому эффекту графена и наночастиц Au, электрохимический отклик сенсора на тирозин очень сильно улучшен по сравнению с сенсорами на основе чистого графена и наночастиц Au. Измерения методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала показали, что пик тока окисления растет с концентрацией тирозина по линейному закону в области 100 нМ–100 мкМ, а наименьшая определяемая концентрация составляет 47 нМ ($S/N = 3$). Эти результаты указывают на то, что

приготовленный электрод графен/Au-наночастицы/стеклоуглерод весьма перспективен для определения тирозина и может быть использован при количественном определении тирозина в реальных образцах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук КНР (проект № 21505035), Научно-исследовательской программы Отдела образования провинции Хунань (№ 19K011, № 18A336), Хунань-Хэньянского научно-технологического проекта (2019jhzx0741), Исследовательского проекта Хэньянского педагогического университета (№ 18XKQ01, GN19K04) и Центра мониторинга окружающей среды Хэньянского педагогического университета (KYJG1803).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liang, H.J., Ling, T.R., Rick, J.F., and Chou, T.C., Molecularly imprinted electrochemical sensor able to enantioselectively recognize D and L-tyrosine, *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 542, no. 1, p. 83.
- Jin, G.P. and Lin, X.Q., The electrochemical behavior and amperometric determination of tyrosine and tryptophan at a glassy carbon electrode modified with butyrylcholine, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, no. 5, p. 454.
- Lorrain, B., Dangles, O., Genot, C., and Dufour, C., Chemical Modeling of Heme-Induced Lipid Oxidation in Gastric Conditions and Inhibition by Dietary Polyphenols, *J. Agr. Food Chem.*, 2010, vol. 58, no. 1, p. 676.
- Vlasova, I.I., Sokolov, A.V., and Arnhold, J., The free amino acid tyrosine enhances the chlorinating activity of human myeloperoxidase, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, vol. 106, no. 1, p. 76.
- Vasjari, M., Merkoçi, A., Hart, J.P., and Alegret, S., Amino Acid Determination Using Screen-Printed Electrochemical Sensors, *Microchim. Acta*, 2005, vol. 150, no. 3, p. 233.
- Sanchez-Machado, D.I., Chavira-Willys, B., and Lopez-Cervantes, J., High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for quantitation of tryptophan and tyrosine in a shrimp waste protein concentrate, *J. Chromatogr. B*, 2008, vol. 863, no. 1, p. 88.
- Ma, Q., Yu, W., Huang, H., and Su, X., Determination of L-tyrosine Based on Luminescence Quenching of Mn-Doped ZnSe Quantum Dots in Enzyme Catalysis System, *J. Fluoresc.*, 2011, vol. 21, no. 1, p. 125.
- Cheng, M.-L., Tsai, B.-C., and Yang, J., Silver nanoparticle-treated filter paper as a highly sensitive surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate

- for detection of tyrosine in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 708, nos. 1–2, p. 89.
- Liu, X., Luo, L., Ding, Y., Kang, Z., and Ye, D., Simultaneous determination of L-cysteine and L-tyrosine using Au-nanoparticles/poly-eriochrome black T film modified glassy carbon electrode, *Bioelectrochemistry*, 2012, vol. 86, p. 38.
 - Labib, M., Sargent, E.H., and Kelley, S.O., Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 16, p. 9001.
 - Ganjali, M.R., Dourandish, Z., Beitollahi, H., Tajik, S., Hajiaghababaei, L., and Larijani, B., Highly sensitive determination of theophylline based on graphene quantum dots modified electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 2448.
 - Motaghi, M.M., Beitollahi, H., Tajik, S., and Hosseinzadeh, R., Nanostructure electrochemical sensor for voltammetric determination of vitamin C in the presence of vitamin B6: application to real sample analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, no. 9, p. 7849.
 - Tajik, S., Taher, M.A., Beitollahi, H., and Torkzadeh-Mahani, M., Electrochemical determination of the anticancer drug taxol at a ds-DNA modified pencil-graphite electrode and its application as a label-free electrochemical biosensor, *Talanta*, 2015, vol. 134, p. 60.
 - Mazloum-Ardakani, M., Beitollahi, H., Amini, M.K., Mirkhalaf, F., Mirjalili, B.-F., and Akbari, A., Application of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-1,3-dithialone self-assembled monolayer on gold electrode as a nanosensor for electrocatalytic determination of dopamine and uric acid, *Analyst*, 2011, vol. 136, no. 9, p. 1965.
 - Ganjali, M.R., Salimi, H., Tajik, S., Beitollahi, H., Rezapour, M., and Larijani, B., Application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MWCNT}$ Film on glassy carbon electrode for the sensitive electroanalysis of levodopa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, no. 6, p. 5243.
 - Khalilzadeh, M.A., Tajik, S., Beitollahi, H., and Venditti, R.A., Green Synthesis of Magnetic Nanocomposite with Iron Oxide Deposited on Cellulose Nanocrystals with Copper ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNC}/\text{Cu}$): Investigation of Catalytic Activity for the Development of a Venlafaxine Electrochemical Sensor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, vol. 59, no. 10, p. 4219.
 - Mahmoudi-Moghaddam, H., Tajik, S., and Beitollahi, H., Highly sensitive electrochemical sensor based on La^{3+} -doped Co_3O_4 nanocubes for determination of Sudan I content in food samples, *Food Chem.*, 2019, vol. 286, p. 191.
 - Tajik, S., Beitollahi, H., and Biparva, P., Methyl-dopa electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with Cu/TiO_2 nanocomposite, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2018, vol. 83, nos. 7–8, p. 863.
 - Tajik, S., Taher, M.A., Beitollahi, H., Hosseinzadeh, R., and Ranjbar, M., Preparation, Characterization and Electrochemical Application of $\text{ZnS}/\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ Nanocomposite for Voltammetric Determination of Methionine and Tryptophan Using Modified Carbon Paste Electrode, *Electroanalysis*, 2016, vol. 28, no. 4, p. 656.
 - Liu, Y., Dong, X., and Chen, P., Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 6, p. 2283.
 - Xu, J., Wang, Y., and Hu, S., Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review, *Microchim. Acta*, 2017, vol. 184, no. 1, p. 1.
 - Du, Y.-C., Huang, L.-J., Wang, Y.-X., Yang, K., Tang, J.-G., Wang, Y., Cheng, M.-M., Zhang, Y., Kipper, M.J., Belfiore, L.A., and Ranil, W.S., Recent developments in graphene-based polymer composite membranes: Preparation, mass transfer mechanism, and applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, vol. 136, no. 28, p. 47761.
 - Ehsani, A., Heidari, A.A., and Asgari, R., Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on the Surface of Graphene Based Nanocomposites: An Introduction and Review to it in Recent Studies, *Chem. Rec.*, 2019. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800176>
 - Meng, X., Zhao, S., Zhang, Z., Zhang, R., Li, J., Leng, J., Cao, D., Zhang, G., and Sun, R., Nacre-inspired Highly Stretchable Piezoresistive $\text{Cu}-\text{Ag}$ Nanowires/Graphene Synergistic Conductive Network for Strain Sensor and Beyond, *J. Mater. Chem. C*, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9tc00943d>
 - Li, C., Zhao, J., Yan, X., Gu, Y., Liu, W., Tang, L., Zheng, B., Li, Y., Chen, R., and Zhang, Z., Tremella-like graphene–Au composites used for amperometric determination of dopamine, *Analyst*, 2015, vol. 140, no. 6, p. 1913.
 - Pan, D., Gu, Y., Lan, H., Sun, Y., and Gao, H., Functional graphene–gold nanocomposite fabricated electrochemical biosensor for direct and rapid detection of bisphenol A, *Anal. Chim. Acta*, 2015, vol. 853, p. 297.
 - Zhu, S., Zhang, J., Zhao, X.-E., Wang, H., Xu, G., and You, J., Electrochemical behavior and voltammetric determination of L-tryptophan and L-tyrosine using a glassy carbon electrode modified with single-walled carbon nanohorns, *Microchim. Acta*, 2014, vol. 181, nos. 3–4, p. 445.
 - Zheng, M., Gao, F., Wang, Q., Cai, X., Jiang, S., Huang, L., and Gao, F., Electrocatalytic oxidation and sensitive determination of acetaminophen on glassy carbon electrode modified with graphene–chitosan composite, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, 2013, vol. 33, no. 3, p. 1514.
 - Xu, Q. and Wang, S.F., Electrocatalytic oxidation and direct determination of L-tyrosine by square wave voltammetry at multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes, *Microchim. Acta*, 2005, vol. 151, nos. 1–2, p. 47.
 - Fan, Y., Liu, J.-H., Lu, H.-T., and Zhang, Q., Electrochemistry and voltammetric determination of L-tryptophan and L-tyrosine using a glassy carbon electrode modified with a Nafion/ TiO_2 -graphene composite film, *Microchim. Acta*, 2011, vol. 173, nos. 1–2, p. 241.

31. Tang, X., Liu, Y., Hou, H., and You, T., Electrochemical determination of L-Tryptophan, L-tyrosine and L-Cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode, *Talanta*, 2010, vol. 80, no. 5, p. 2182.
32. Deng, K.-Q., Zhou, J.-H., and Li, X.-F., Direct electrochemical reduction of graphene oxide and its application to determination of L-tryptophan and L-tyrosine. *Colloid Surfaces B*, 2013, vol. 101, p. 183.
33. Zhao, G.H., Qi, Y., and Tian, Y., Simultaneous and direct determination of tryptophan and tyrosine at boron-doped diamond electrode, *Electroanalysis*, 2006, vol. 18, no. 8, p. 830.
34. Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z., Liu, M., and Wang, D.J.M.A., Electrochemical tyrosine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a nanohybrid made from graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes, 2013, vol. 180, no. 1–2, p. 49.
35. Dong, S., Bi, Q., Qiao, C., Sun, Y., Xia, Z., Lu, X., and Liang, Z.J.T., Electrochemical sensor for discrimination tyrosine enantiomers using graphene quantum dots and β -cyclodextrins composites, *Talanta*, 2017, vol. 173, p. 94.
36. Lee, W.-C., Noh, H.-B., Hussain, K.K., Min, S.-J., and Shim, Y.-B., Nicotine and tyrosine detection in blood and urine samples using taurine/reactive blue-immobilized conducting polymer composite, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2018, vol. 275, p. 284.
37. Kanchana, P., Navaneethan, M., and Sekar, C., Fabrication of Ce doped hydroxyapatite nanoparticles based non-enzymatic electrochemical sensor for the simultaneous determination of norepinephrine, uric acid and tyrosine. *Mater. Sci. Eng. B*, 2017, vol. 226, p. 132.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

ИММОБИЛИЗАЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ
ИЗ *Streptomyces* sp. НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2021 г. Жанну Винея Гопал^а, *, Джееван Кумар Редды Модигута^б, **, Кришнан Каннабиран^с, ***

^а Университет Сунь Ятсена, Школа морских наук, Гуанчжоу, Китай

^б Кафедра полимерной науки и техники, Департамент конвергенции ИТ-энергии (BK21 FOUR), Институт химической промышленности, Корейский национальный университет транспорта, Чхунджу, 23769 Южная Корея

^с Веллурский технологический институт, Школа биологических наук и технологий, Веллур, 632014 Индия

*e-mail: vinaygopal2010@vit.ac.in

**e-mail: tojeevan.sss@gmail.com

***e-mail: kkb.biomol@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Пигмент 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинон (ДТББХ) селективно иммобилизовали на многостенной углеродной нанотрубке (МУНТ) посредством электрохимического окисления. На стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном хинон/МУНТ, наблюдался стабильный редокс-пик при 50 мВ отн. Ag/AgCl при pH 7. Антибактериальная активность ДТББХ, иммобилизованного на многостенной нанотрубке (гибрид ДТББХ/МУНТ), в отношении *Vacillus cereus* (MTCC 1168) и *Escherichia coli* (MTCC 2401) показала высокую минимальную ингибирующую концентрацию в 0.78 и 1.5 мкг/мл в отношении бактериальных патогенов. Полученные данные явно свидетельствуют о иммобилизации ДТББХ на УНТ с выраженными откликами редокс-пиков при -0.01 В (E_{pa}) и -0.2 В (E_{pc}) отн. Ag/AgCl. Продемонстрирован новый электрохимический метод иммобилизации веществ на МУНТ, который может найти применение в качестве средства для удаления вредных микробов из окружающей среды.

Ключевые слова: 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинон, иммобилизация, *V. cereus*, *E. coli*, многостенная углеродная нанотрубка

DOI: 10.31857/S0424857021010047

ВВЕДЕНИЕ

Иммобилизация или удержание электроактивных веществ электрохимическим методом, по сравнению с другими традиционными способами, такими как жидкофазный метод, доказала свою простоту и высокоточную селективность для формирования гибридных материалов [1]. Гибридные материалы, полученные с помощью таких методов, находят важное применение в области электрохимии и электроаналитической химии в качестве электрохимических биосенсоров для мониторинга экологически и биологически значимых химических веществ и загрязнителей [2]. Электрохимические устройства/сенсоры, разработанные с помощью электрохимических методов, преобразуют химические сигналы в электрические сигналы для определения анализируемых

веществ [3]. Ключевым фактором в использовании электрохимических методов является применение химически модифицированных электродов (ХМЭ), представляющих собой электроактивные монослои и толстые пленки на проводящих подложках [4]. Существует четыре различных метода изготовления ХМЭ, а именно сорбция (физическая и химическая адсорбция), ковалентно-модифицированные электроды, гомогенные моно/мультислои и гетерогенные мультислои [5].

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из самых прочных и гибких материалов, содержащих ковалентную связь между атомами углерода в sp^2 -гибридном состоянии в гексагональной архитектуре. Они обладают многими привлекательными характеристиками, такими как высо-

кие теплопроводность и электропроводность, механическая прочность и оптические свойства. Эти характеристики делают их полезными материалами для потенциального применения в междисциплинарных областях, таких как молекулярная электроника, биохимические сенсоры, и в качестве добавок в композиционные материалы [6, 7]. Недавние исследования показывают, что УНТ, закрепленные на планарных подложках, могут способствовать прикреплению клеток, дифференциации клеток и длительному выживанию нейронов [8]. В последнее время гибридные наноматериалы, состоящие из УНТ и терапевтических препаратов, представляют огромный интерес в исследованиях и разработках нанотехнологий, биотехнологий, наномедицины, а также в областях экологии и инженерии для оптимизации трансформации и транспортировки лекарств через плотные ткани, в особенности к раковым клеткам, и для применения функционализированных нанотрубок в качестве синтетических трансмембранных пор [9]. В дальнейшем инкапсуляция и иммобилизация органических молекул/фармацевтических препаратов в УНТ открывает новый путь для разработки уникальных гибридных наноструктурированных материалов для перспективных технологических применений, включая системы доставки лекарственных средств [10].

Образование гибридных наноматериалов в результате инкорпорации органических молекул путем инкапсуляции и поверхностной иммобилизации обеспечивается полый трубчатой структурой УНТ. Эти гибридные органические наноматериалы могут быть получены либо жидкофазным методом, либо электрохимическим путем в зависимости от их назначения. Гибридные наноматериалы, состоящие из различных компонентов, были рассмотрены в качестве перспективных платформ для визуализации и биомедицинских приложений [11]. Бета-каротин для улучшения оптических и электронных свойств [12] и фуллерены для биологических применений [13] были получены посредством жидкофазного метода. Благодаря иммобилизации органических молекул в УНТ и их нанесению на проводящую подложку можно получить химический модифицированный электрод для электрохимического применения. В данной работе мы осуществили иммобилизацию производного хинона ДТББХ, выделенного из *Streptomyces* sp. VITVSK1, на МУНТ. Впервые продемонстрировано, что гибридный материал УНТ–ДТББХ проявляет повышенную антибактериальную активность в отношении *B. cereus* и *E. coli*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклическая вольтамперометрия

Для вольтамперометрических измерений использовалась электрохимическая рабочая станция А СНІ 660С (США) с трехэлектродной системой (СУЭ) и химически модифицированные электроды на его основе (ХМЭ) в качестве рабочего электрода (0.0707 см²), Ag/AgCl в качестве электрода сравнения, платиновая проволока в качестве вспомогательного электрода). Поверхность СУЭ очищалась механическим и электрохимическим способом. СУЭ полировали 0.5 мкм алюминооксидным порошком с последующей промывкой дистиллированной, деионизованной (ДД) водой и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 5 мин. После процесса механической очистки методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) поляризовали электрод в течение 10 циклов в диапазоне потенциалов от –0.2 до 1 В отн. Ag/AgCl со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с при рН 7 фосфатно-солевого буферного раствора (ФБР). СУЭ/МУНТ был изготовлен посредством капельного нанесения. Для приготовления суспензии 2 мг УНТ добавляли в 500 мкл этанола, после чего подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10 мин. Затем на электрод наносили 3 мкл суспензии и высушивали электрод на воздухе в течение 10 мин при комнатной температуре. Для получения СУЭ/Х/МУНТ СУЭ/УНТ подвергали циклированию в диапазоне потенциалов от –0.6 до 0.6 В отн. Ag/AgCl со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с в течение двадцати циклов ($n = 20$, $n = \text{№}$ цикла). Продукт (1 мг/100 мкл этанола) экстрагировали путем его растворения в 10 мл ФБР с рН 7, затем его промывали обильным количеством ДД воды, а после перемещали в ФБР с рН 7 для стабилизации СУЭ/Х/УНТ в диапазоне потенциалов от –0.2 до 0.6 В отн. Ag/AgCl ($n = 20$).

СЭМ-анализ/антибактериальная активность

Качественная информация об иммобилизации производного хинона 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона внутри МУНТ была получена из измерений СЭМ (Hitachi, ССМВ). Антибактериальную активность ДТББХ, иммобилизованного на многостенной углеродной нанотрубке, в отношении *Escherichia coli* (MTCC 2401), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) и *Bacillus cereus* (MTCC 1168) проверяли посредством метода дисков [14].

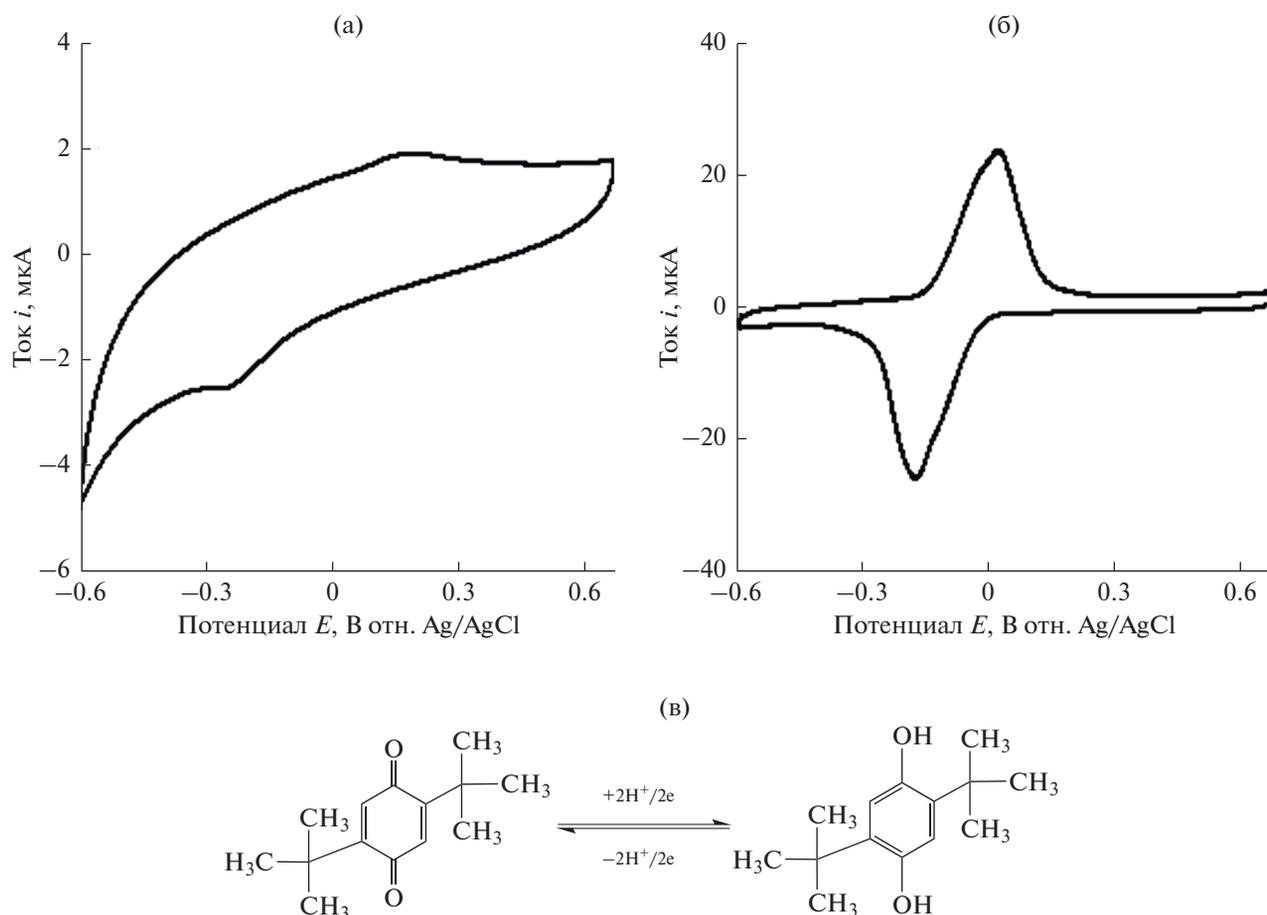


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия. ЦВА-отклики немодифицированного СУЭ в экстрагированном продукте (X), растворенном в ФБР при pH 7 и при скорости развертки потенциала – 50 мВ/с (а). ЦВА-отклики СУЭ/Х/УНТ/Х в ФБР при pH 7 и при скорости развертки потенциала – 10 мВ/с (б). Редокс-переход ДТББХ (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение хинона

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) широко используется в электрохимических биосенсорах, поскольку по своей сути является мощным инструментом исследования. На рис. 1а, соответствующему ЦВА-отклику немодифицированного стеклоуглеродного электрода (СУЭ) в ДТББХ, наблюдается пара редокс-пиков при +0.13 В (E_{pa}) и –0.27 В (E_{pc}) отн. Ag/AgCl. На рис. 1б представлен ЦВА-отклик СУЭ/Х/УНТ в ФБР с pH 7, на котором наблюдается пара хорошо выраженных редокс-пиков при –0.01 В (E_{pa}) и –0.2 В (E_{pc}) отн. Ag/AgCl, возникших вследствие иммобилизации ДТББХ на УНТ. Основываясь на предыдущих литературных данных, мы подтверждаем, что наблюдаемые пики отвечают редокс-переходу ДТББХ ($2e/2H^+$) (схема на рис. 1в).

Описание СЭМ

На рис. 2 показано СЭМ-изображение ДТББХ/МУНТ. Возникновение объемных пятен на стенках МУНТ связано с адсорбцией ДТББХ на поверхности МУНТ. ДТББХ наблюдался на стенках МУНТ с равномерной адсорбцией и с агрегацией некоторых пятен, представленными желтыми кругами, как показано на рис. 2. *Sornambikai* [15] и др. сообщили о схожей селективной иммобилизации антибиотика амоксициллина на модифицированных электродах из углеродных нанотрубок.

Антимикробное исследование

Антибактериальная активность ДТББХ, иммобилизованного на многостенной углеродной нанотрубке (гибрид ДТББХ/МУНТ), в отношении *Bacillus cereus* и *Escherichia coli* продемонстрировала более широкую зону ингибирования по

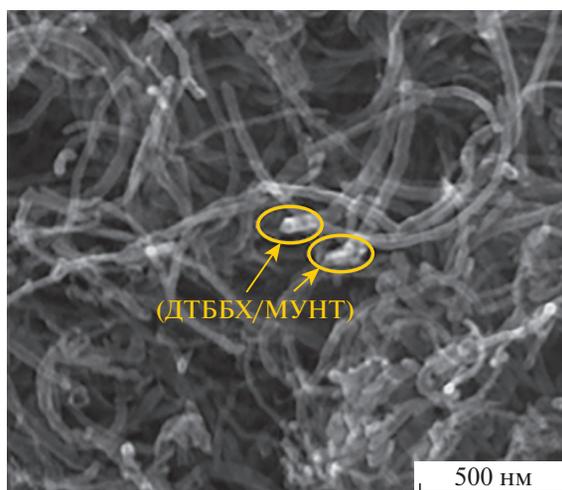


Рис. 2. СЭМ-изображение ДТББХ/МУНТ.

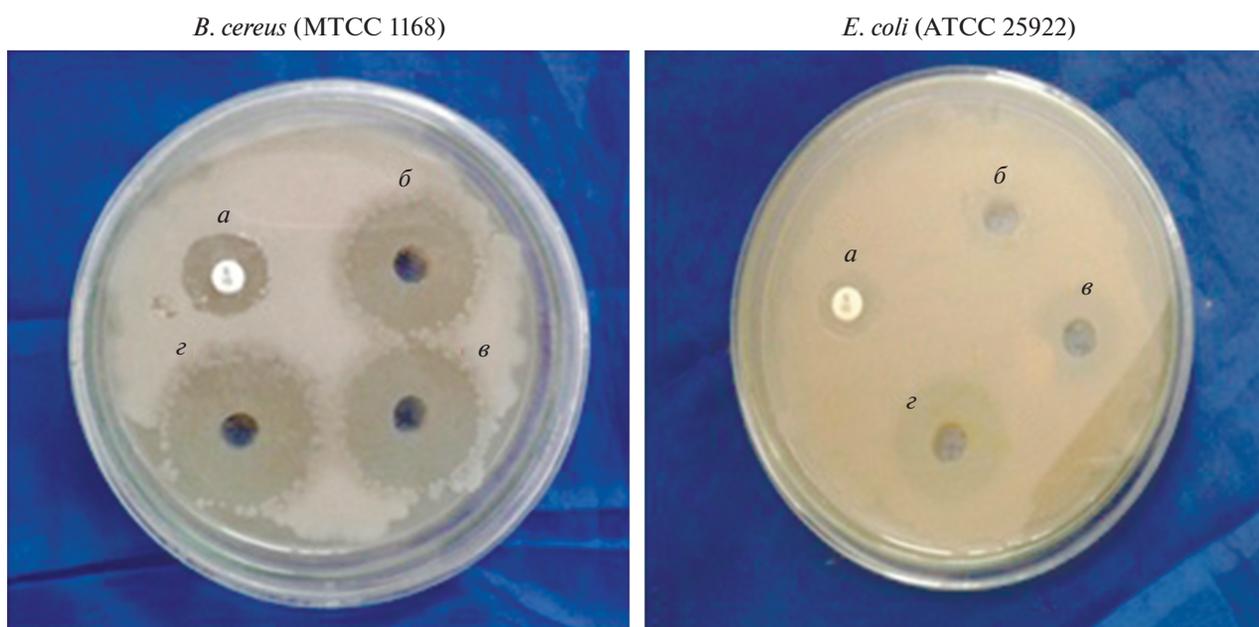


Рис. 3. Антибактериальная активность ДТББХ/МУНТ: а – стандарт стрептомицина (10 мкг), б – многослойная нанотрубка (5 мкг), в – ДТББХ (5 мкг), г – ДТББХ/МУНТ (10 мкг).

сравнению со стандартным антибиотиком стрептомицином и ДТББХ (рис. 3), что подтверждает усиление антибактериальной активности. Зоны ингибирования, проявляемые стандартным антибиотиком, ДТББХ/МУНТ, приведены в табл. 1. На основании предварительных результатов была определена минимальная ингибирующая концентрация (МИК) в табл. 2. Для гибрид-

ного материала МУНТ/ДТББХ характерны меньшие значения МИК (0.78 мкг/мл в отношении *B. cereus* и 1.5 мкг/мл для *E. coli*) по сравнению со стандартным антибиотиком и отдельными компонентами гибридного материала. Assali и др. сообщали, что иммобилизация препаратов на нанотрубках значительно усиливает антибактериальную активность. В 2017 г. [16] была описана

Таблица 1. *In vitro* антибактериальная активность

Тестируемые патогенные микроорганизмы	Зона ингибирования, мм			
	Стрептомицин (10 мкг)	ДТББХ (5 мкг)	МУНТ (5 мкг)	МУНТ/ДТББХ (10 мкг)
<i>B. cereus</i> (МТСС 1168)	17.00 ± 0.05	20.00 ± 0.04	18.00 ± 0.05	28.00 ± 0.04
<i>E. coli</i> (МТСС 2401)	15.000 ± 0.004	16.000 ± 0.002	8.000 ± 0.004	21.000 ± 0.002

Таблица 2. Минимальная ингибирующая концентрация соединений, оцениваемых в отношении бактериальных патогенов

Тестируемые патогенные микроорганизмы	Стрептомицин	ДТББХ	МУНТ	МУНТ/ДТББХ
<i>B. cereus</i> (МТСС 1168)	6.25 ± 0.04	1.50 ± 0.13	12.50 ± 0.03	0.78 ± 0.09
<i>E. coli</i> (МТСС 2401)	12.50 ± 0.03	3.125 ± 0.090	50.00 ± 0.08	1.50 ± 0.18

стратегия иммобилизации одностенных углеродных нанотрубок/ципрофлоксацина для значительного усиления антибактериальной активности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно продемонстрирован новый электрохимический способ высокоселективной иммобилизации 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона на углеродной нанотрубке модифицированного электрода. Физико-химическая характеристика ДТББХ/МУНТ в сравнении с немодифицированными системами посредством СЭМ-анализа позволила предположить, что частицы ДТББХ адсорбируются как на внутренних стенках, так и на внешней поверхности МУНТ. Повышенная антибактериальная активность системы ДТББХ/МУНТ показала усиленное действие по сравнению с немодифицированными ДТББХ и МУНТ. Специфическое радикальное взаимодействие внутри матрицы МУНТ было дополнительной причиной повышенной активности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность руководству университета ВИТ за предоставление возможностей для проведения данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, India, 2006, p. 580–581.
- Barry, R.C., Lin, Y., Wang, J., Liu G., and Timchalk, C.A., Nanotechnology-based electrochemical sensors for biomonitoring chemical exposures electrochemical sensors for biomonitoring, *J. Expo. Sci. Environ. Epid.*, 2009, vol. 19, p. 1.
- Umasankar, Y. and Chen, S.M., A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material, *Sensors.*, 2008, vol. 8, p. 290.
- Zen, J.M., Kumar, A.S., and Tsai, D.M., Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry, *Electroanal.*, 2003, vol. 15, p. 1073.
- Zen, J.M., Senthil Kumar, A., and Tsai, D.M., Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry, *Electroanalysis.*, 2003, vol. 15, p. 1073.
- Avouris, P., Molecular Electronics with Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 2002, vol. 35, 12, p. 1026.
- Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., and Swager, T.M., Carbon Nanotube Chemical Sensors., *Chem Rev.*, 2019, vol. 119(1), p. 599.

8. Lee, W. and Parpura, V., Wiring neurons with carbon nanotubes, *Front. Neuroeng.*, 2009, vol. 2, p. 1.
9. Chen, J., Chen, S., Zhao, X., Kuznetsova, L.V., Wong, S.S., and Ojima, I., Functionalized single walled carbon nanotubes as rationally designed vehicles for tumor-targeted drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 16778.
10. Zhang, X., Meng, L., Lu, Q., Fei, Z., and Dyson, P.J., Targeted delivery and controlled release of doxorubicin to cancer cells using modified single wall carbon nanotubes, *Biomaterials*, 2009, vol. 30, p. 6041.
11. Pashow, K.M.L., Rocca, J.D., Huxford, R.C., and Lin, W., Hybrid nanomaterials for biomedical applications. *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 5832.
12. Yanagi, K., Miyata, Y., and Kataura, H., Highly stabilized β -carotene in carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 437.
13. Smith, B.W., Monthieux, M., and Luzzi, D.E., Encapsulated C60 in carbon nanotubes, *Nature*, 1998, vol. 396, p. 323.
14. Holder, I.A. and Boyce, S.T., Agar well diffusion assay testing of bacterial susceptibility to various antimicrobials in concentrations non-toxic for human cells in culture, *Burns*, 1994, vol. 20, p. 426.
15. Senthil Kumar, A., Sornambikai, S., Deepika, L., and Zen, J.M., Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified electrodes and its antibacterial activity, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 10152.
16. Assali, M., Zaid, A.N., Abdallah, F., Almasri, M., and Khayyat, R., Single-walled carbon nanotubes-ciprofloxacin nanoantibiotic: strategy to improve ciprofloxacin antibacterial activity, *Int. J. Nanomedicine*, 2017, vol. 12, p. 6647.