

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 86 / Vol. 86

2020

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. Ф. Попов, І. В. Капітанов, Г. О. Сердюк, О. Є. Шумейко

Реакційна здатність нуклеofilів і α -ефект у процесах заміщення
в електронодефіцитних центрах..... 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Ю. В. Бардадим, С. М. Кобилінський, Л. В. Кобріна, С. В. Рябов

Використання циклодекстринів для посилення ефективності діоксиду титану
в процесах гетерогенного каталізу..... 32

Ю. К. Пірський, Ф. Д. Манілевич, Т. М. Панчишин, Я. В. Колосовський,
О. Г. Алабут

Вплив полівінілпіролідону на синтез і каталітичні властивості платиновмісних
каталізаторів електровідновлення кисню..... 53

В. В. Бугаєнко, В. М. Чуприна, О. В. Лисенко

Властивості розплавів четвертої сольової системи AlF_3 -KF-NaF-ZrF₄..... 65

Содержание

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. Попов, И. В. Капитанов, А. А. Сердюк, О. Є. Шумейко

Реакционная способность нуклеофилов и α -эффект в процессах замещения у электронодефицитных центров 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. Бардадым, С. М. Кобилинский, Л. В. Кобрина, С. В. Рябов

Использование циклодекстринов для усиления эффективности диоксида титана в процессах гетерогенного катализа 32

Ю. К. Пирский, Ф. Д. Манилевич, Т. Н. Панчишин, Я. В. Колосовский, А. Г. Алабут

Влияние поливинилпирролидона на синтез и каталитические свойства платино-содержащих катализаторов электровосстановления кислорода 53

В. В. Бугаенко, В. М. Чупрына, О. В. Лысенко

Свойства расплавов четверной солевой системы $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ 65

Contents

ORGANIC CHEMISTRY

A. F. Popov, I. V. Kapitanov, A. A. Serdyuk, A. E. Shumeiko

Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (part 1) 3

PHYSICAL CHEMISTRY

Yu. V. Bardadym, S. M. Kobylinskyi, L. V. Kobrina, S. V. Riabov

The use of cyclodextrins to increase the efficiency of titanium dioxide in the heterogeneous catalysis. 32

Yu. K. Pirskyy, F. D. Manilevich, T. M. Panchishin, Ya. V. Kolosovskiy, A. G. Alabut

Effect of polyvinylpyrrolidone on the synthesis and catalytic properties of platinum-containing oxygen electroreduction catalysts 53

V. V. Buhaenko, V. M. Chuprina, O. V. Lysenko

Melt properties of the four salt system $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ 65

REACTIVITY OF NUCLEOPHILES AND α -EFFECT IN SUBSTITUTION PROCESSES AT ELECTRON - DEFICIENCY CENTERS (Part 1)

A. F. Popov¹, I. V. Kapitanov^{1,3}, A. A. Serdyuk^{1,3}, A. E. Shumeiko^{1,2}*

¹Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, L.M. Litvinenko NAS of Ukraine; Kharkiv highway 50, Kyiv 02160, Ukraine.

²Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine; st. Murmanskaya 5, Kyiv 02660, Ukraine

³Center for Excellence in Green Chemistry, European Research Area. Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Science, Tallinn University of Technology, Academia 15, 12618 Tallinn, Estonia

* E-mail: *ashumeiko@ukr.net*

The review analyzes issues related to the reactivity of nucleophiles and the manifestation of the α -effect in substitution processes at electron-deficient centers. The fundamental aspects of this phenomenon, as well as the possibilities and prospects of using α -nucleophiles in systems for the highly efficient degradation of substrates - ecotoxigants of various natures, are discussed. In the first part of the review such aspects were observed: inorganic α -nucleophiles as the most effective class of reagents for the decomposition of organic phosphorus compounds, hydroxylamine, its N-alkyl derivatives, oximes, and hydroxamic acids, reactivity of the HOO^- anion in the processes of acyl group transfer, reactivity of oximate ions, inorganic α -nucleophiles as the basis of formulations for the degradation of neurotoxins, vesicants, and organophosphorus pesticides, design of inhibited acetylcholinesterase reactivators based on hydroxylamine derivatives, ways of structural modification of α -nucleophiles and systems based on them. The data on the reactivity of typical inorganic α -nucleophiles in the cleavage of acyl-containing substrates, including phosphorus acid esters, which provide abnormally high reaction rates in comparison with other supernucleophiles, are analyzed. Various types of such α -nucleophiles, features of their structure and reactivity are considered. It was shown that an important feature of hydroxylamine, oximes, and hydroxamic acids is the presence of a fragment with adjacent O and N ($-\text{N} - \text{O} - \text{H}$) atoms containing one or more lone electron pairs, which determines their belonging to the class of α -nucleophiles. It has been shown that a many of factors can be responsible for the manifestation of the α -effect and its magnitude, the main of which is the destabilization of the ground state of the nucleophile due to repulsion of lone electron pairs, stabilization of the transition state, the unusual thermodynamic stability of reaction products, solvation effects of the solvent, type of hybridization of the electrophilic center, etc.

Key words: functionalized surfactants, α -nucleophiles, micellar systems, hydroxylamine, oximes, amidoximes, hydroxamic acids, peroxides.

INTRODUCTION. The first publication related to the phenomenon, which later became known as the α -effect, dates to 1947. Only 15 years later, Edwards and Pearson [1], having analyzed and generalized a significant amount of experimental material, introduced this term into physical organic chemistry. In its most general form, the essence of the α -effect can be represented as an abnormally high nucleophilic reactivity of a number of compounds, which cannot be predicted from the Brønsted dependence for “normal” oxygen-containing nucleophilic reagents (arylate and alcoholate ions). It was in [1] that compounds containing an electronegative atom with one or more lone pairs of electrons near the nucleophilic center (in the α -position) were isolated from the group of nucleophiles and were called α -nucleophiles (supernucleophiles). Their basic structure is schematically presented below:



Typical α -nucleophiles include hypochlorite, hydroperoxide anions, hydroxylamine and its derivatives (oxymate, hydroxamate, amidoximate ions), etc. [1, 2, 6, 9, 10, 12–15]. There are two equivalent approaches to assessing the magnitude of the α -effect: as the ratio of the rate constants $k_{\alpha\text{-nuc}}/k_{\text{nuc}}$ or as the difference $\lg k_{\alpha\text{-nuc}} - \lg k_{\text{nuc}}$ ($k_{\alpha\text{-nuc}}$ and k_{nuc} are, respectively, rate constants characterizing the reactivity of an α -nucleophile and a “normal” nucleophile) at $\text{p}K_{\text{a}}^{\alpha\text{-nuc}} \approx \text{p}K_{\text{a}}^{\text{nuc}}$. Usually, on the Brønsted dependence, in reactions with electrophilic substrates, the points for such typical α -nucleophiles as ClO^- and HOO^- ions deviate upwards by 2–3 logarithmic units [1, 2, 6, 9, 10, 15, 16]. In this regard, when creating reagents that effectively break down ecotoxicants (mainly es-

ters of phosphorus and sulfur acids), the main efforts of researchers were focused on studying the nature of the α -effect [1, 2, 6, 9, 10, 12–15], which remains one of the intriguing problems of modern physical organic chemistry.

Numerous studies of the anomalously high reactivity of α -nucleophiles indicate that there is hardly a single reason for the realization of the α -effect. At present, it is believed that α -effect can be responsible for: a) destabilization of the ground state of a nucleophile due to the repulsion of lone electron pairs [17], b) stabilization of the transition state [18, 19], c) unusual thermodynamic stability of the reaction products [20–23] and d) differentiating solvation effects of the solvent [10, 24–27]. The magnitude of the α -effect can be influenced by a number of factors, including the nature of solvent [10, 24–28], the sensitivity of the standard series reactivity (“normal” anionic nucleophiles) to basicity (β_{nuc}) [8–20, 23], type of hybridization of the electrophilic center [16, 24, 29, 30].

As was demonstrated [10, 24–28], the role of the solvent is extremely significant here. Bunsel et al. [24] showed that in nucleophilic substitution reactions involving p-nitrophenyl acetate and related esters, the magnitude of the α -effect strongly depends on the composition of the solvent. The existence of the α -effect in the gas phase was questioned from the beginning [25, 26], however, later works [31] made it possible to demonstrate convincingly that the α -effect in the gas phase nevertheless manifests itself.

The β_{nuc} value [18, 20–23] and the basicity of the α -nucleophile [1, 4, 9, 10, 12, 27] also affect the magnitude of the α -effect. The α -effect is small or absent for reactions with low values of β_{nuc} [1–4, 9, 10–12, 27] or for reactions involving highly basic α -nucleophiles [27, 31].

The type of hybridization of the electrophilic center can play a dominant role in the magnitude of the α -effect. Thus, small (or practically absent) α -effect usually occurs for reactions at the sp^3 -hybridized carbon atom [24, 29], while in reactions at the sp^2 -hybridized carbon atom the reaction rate with participation of α -nucleophiles usually increases in ~ 50 – 100 times [24]. At the same time, the magnitude of the α -effect is extremely high for reactions in the sp -hybridized carbon atom. For example, HOO^- ion is $(2 - 6) \cdot 10^4$ times more reactive than, HO^- anion with respect to the sp -hybridized carbon atom of benzonitriles in 50% aqueous ethanol and water [24, 28].

The result of the study of the abnormally high reactivity of α -nucleophiles was not only the expansion of ideas about the factors influencing the rate of reactions, but also the discovery of a fairly wide field of practical application of these compounds as the basis of formulations for the effective destruction of ecotoxics [4, 5, 7, 9, 12].

1. Inorganic α -nucleophiles – the most effective class of reagents for the decomposition of organic phosphorus compounds (OPC)

Analysis of data on the reactivity of typical inorganic α -nucleophiles in the processes of degradation of acyl-containing substrates [1–7, 9, 12–14, 34–36], including esters of phosphorus acids [4–7, 9, 12–14, 34–36], indicates that inorganic anions – H_2NO^- , HOO^- , ClO^- , BrO^- , HCO_4^- , CO_4^{2-} – provide abnormally high reaction rates as compared to other supernucleo-

philes. A special place among them belongs to hydroperoxide anion, since it is on its basis that highly effective “green” systems can be created for the decomposition of ecotoxics.

In the considered reaction series, the value of the α -effect for the hydroperoxide ion, defined as the $k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{HO}^-}$ ratio, reaches $10 \div 10^3$ times, however, it should be even higher, since the acid ionization constant of hydrogen peroxide ($\sim 11,5 - 11,6$ [37]) is approximately 4 units lower than the basicity of H_2O (15.74 [38]), and therefore the nucleophilicity of HOO^- (in the absence of the α -effect), calculated on the basis of the Brønsted dependence, should be $10^2 - 10^3$ times lower than the nucleophilicity of HO^- . In this case, the magnitude of the α -effect will be $\sim 10^5 - 10^6$ times¹.

The nature of the ester's acyl group has little effect on the α -effect magnitude of the hydroperoxide ion. In the case of a carbonyl carbon atom, the change in the electrophilicity of the electron-deficient center under the influence of the electronic effects of the acyl group is satisfactorily compensated in the values of $k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{HO}^-}$ ratio. For some acyl-containing substrates such compensation is not observed, but the magnitude of the α -effect is significantly higher. It should be noted that for them, the change in $k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{HO}^-}$ ratio is to a greater extent associated with the lower rates of alkaline hydrolysis than would be expected. A detailed study of nucleophilic reactions with the participation of hydroperoxide ion and 4-nitro- and 4-methylbenzoates demonstrated the important role of the nature of the leaving group [33]. With fairly easy leaving groups, the α -effect is clearly

¹ The use of the $k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{HO}^-}$ ratio to estimate the magnitude of the α -effect is also due to the fact that, for most substrates, there are no experimental data for standard reaction series (interaction with arylate and alcoholate ions).

manifested. With more complicatedly leaving groups it sharply decreases, and in the case of decomposition of 2-fluoroethyl and methyl ethers it has a minimum value. Such a strong dependence of the magnitude of the α -effect on the substrate structure was interpreted by the authors of [33] by differences in the position of the transition state on the reaction coordinate in accordance with Hammond's postulate (Fig. 1).

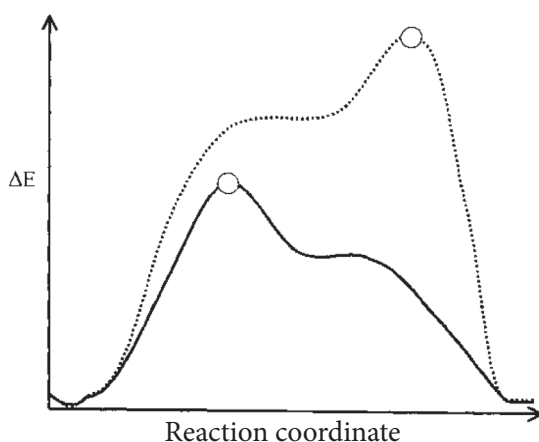


Fig. 1. The energy profile of the interaction of α -nucleophile with substrates containing easily (solid line) and complicatedly (dashed line) leaving groups; O - speed determining the transition state

Hypohalogenated acids (HHalO) - a unique class of reagents; depending on the acidity of the medium, solutions of these acids contain HHalO, hypohalogenite anion (HalO^-) or $\text{HHalO} / \text{HalO}^-$. In this case, hypohalogenite ions are typical α -nucleophiles [1-7, 9, 12, 13], and their conjugated acids are effective oxidants. The attack of the hypochlorite ion on the electron-deficient centers of the substrates leads to the formation of acylhypochlorites, which rapidly hydrolyze to the corresponding acids (Fig. 2).

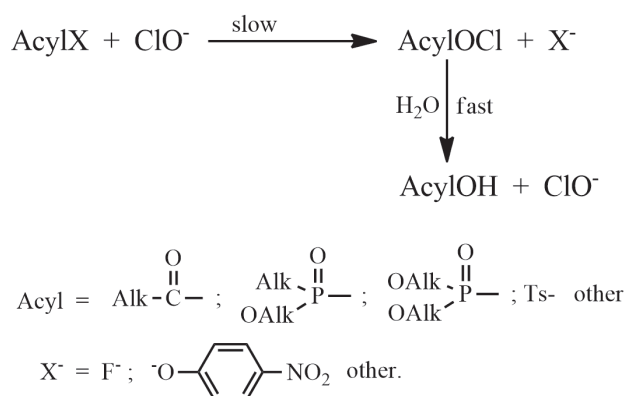


Fig. 2. Reaction of hypochlorite ion with a number of substrates

Consequently, in these reactions ClO^- acts as a nucleophilic catalyst [39]. Although the magnitude of the α -effect is less than that for the HOO^- ion, nevertheless, taking into account the difference in the basicities of hydroperoxide and hypochlorite ions, which reaches $\sim 10^4$ times ($\text{p}K_a^{\text{HClO}} = 7,2 \div 7,4$ [12, 40]), hypochlorite ion should be classified as one of the most effective α -nucleophiles.

2. Hydroxylamine, its N-alkyl derivatives, oximes and hydroxamic acids

Hydroxylamine derivatives have found wide application in various fields of chemistry, including as cleaving agents in the destruction of ecotoxicants and, first of all, organophosphorus compounds [4, 10, 12, 19, 35, 43-46]. The structure of typical representatives of this class of substances is shown in fig. 3.

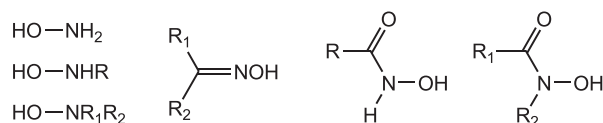


Fig. 3. Hydroxylamine and its N-alkyl derivatives

An important feature of hydroxylamine, oximes and hydroxamic acids is the presence of a fragment with adjacent O and N atoms ($-N-O-H$) containing one or more lone pairs of electrons, which determines their belonging to the class of α -nucleophiles [4, 10, 12, 19, 35, 43–46].

In hydroxylamines (ambident nucleophiles), in nucleophilic substitution reactions at electrophilic centers, both nitrogen and oxygen atoms can act as attacking atoms (left side of fig. 4) [43, 44, 47].

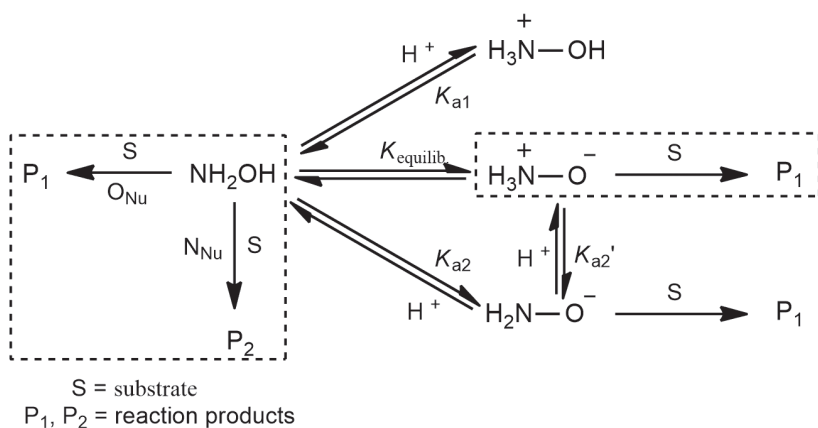


Fig. 4. Scheme of the reactivity of hydroxylamines

In aqueous solutions, depending on the acidity of the medium, hydroxylamine (like its N-alkyl derivatives) can exist in the form of four particles – NH_2OH , $^+NH_3O^-$, NH_2O^- and $^+NH_3OH$, the first three of which are potential nucleophilic reagents (fig. 4). Nevertheless, it was considered generally accepted that in reactions involving acid halides and esters of carboxylic, phosphoric and phosphate acids, hydroxylamine interacts with these substrates in the neutral form [48]. However, if we proceed from the definition of the α -effect [1, 2], the hydroxylamine anion meets all the requirements for α -nucleophiles: (i) a nucleophilic center is

a negatively charged atom of the second period (an oxygen atom); (ii) there are no substituents near the nucleophilic center that provide steric obstacles to the attack on the electrophilic center of the substrate; (iii) the nucleophile contains a catalytically active group capable of exerting a stabilizing effect on the transition state of the reaction. Finally, in the hydroxylamine molecule there is an electronegative nitrogen atom with a lone pair of electrons in the α -position to the reaction center, which can destabilize the initial state of the reagent

and stabilize the transition state of the reaction. Indeed, the authors of [12] were able to demonstrate convincingly that the anionic form of hydroxylamine is responsible for a significant increase in the rate of transfer of the acyl group in alkaline media.

This point of view was further confirmed by studies of reactions of bis (2,4-dinitrophenyl)-phosphate [43, 44], 2,4-dinitrophenyl diethyl

phosphate with anionic forms of hydroxylamine, N-methylhydroxylamine and N, N-dimethylhydroxylamine, which appeared as typical α -nucleophiles [35].

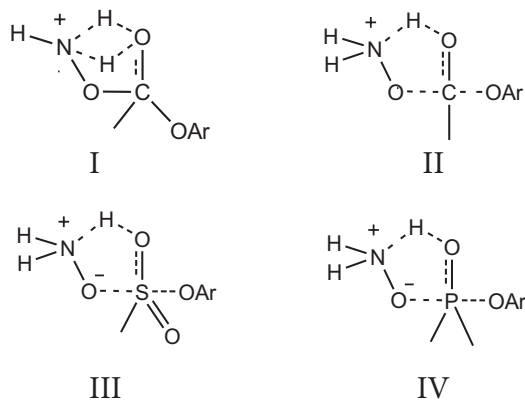
Even more unusual is the kinetic behavior of the neutral form of hydroxylamine in reactions of acyl group transfer. Points on the corresponding graphs for NH_2OH in reactions with 4-nitrophenyl ether of diethylphosphoric acid (NPDEP), 4-nitrophenyl ether of diethylphosphonic acid (NPDEPS), 4-nitrophenyl ether of toluene sulfonic acid (NPTS) and p-nitrophenylacetate (NPA) significantly positively deviate not only from the standard reaction

series ($\Delta = \lg k_2^{\text{NH}_2\text{OH}} - \lg k_2^{\text{H}_2\text{N}^+} \approx 9.0$ (NPA), $\Delta \approx 6.0$ (NPTS), $\Delta \approx 6.0$ (NPDEP), $\Delta \approx 6.1$ (NPDEPS)), but also on the Brønsted dependence for α -nucleophiles ($\Delta \approx 3.4$ (NPA), $\Delta \approx 1.6$ (NPTS), $\Delta \approx 1.6$ (NPDEP) [12]. Obviously, the neutral form of hydroxylamine exhibits an abnormally high reactivity even among inorganic α -nucleophiles and reacts with the studied substrates as a hypothetical α -nucleophile with $\text{c}K_a \approx 1 - 5$.

If we evaluate the value of the α -effect of the neutral form of hydroxylamine by the ratio and take into account that the basicity of the oxygen atom in NH_2OH is unlikely to exceed that for water, then the differences in basicities are ~ 16 orders of magnitude, and the α -effect for NH_2OH is one of the most important among inorganic α -nucleophiles.

The data on the reactivity of the neutral form of hydroxylamine indicate that the mechanism of transfer of the acyl group on NH_2OH is fundamentally different from that for inorganic α -nucleophiles. However, there is still no common point of view on the mechanism of acylation of hydroxylamine. Based on the analysis of kinetic isotope effects, the following mechanism of the reaction of hydroxylamine with NPA was proposed [47]. At the first equilibrium stage, subject to basic assistance from the amino group of hydroxylamine, a tetrahedral intermediate adduct (I) is rapidly formed. Then, at the rate of the determining stage, under the influence of total acidic catalysis, intermediate (I) slowly decomposes with the formation of O-acetylhydroxylamine. The considered mechanism of O-acylation remains controversial, since it cannot explain either the behavior of N, N-dialkylhydroxylamines in this reaction, or the existence of a single Brønsted dependence for the interaction of hydroxylamine and

its N-alkyl- and N, N-dialkyl derivatives with NPA. Apparently, the transition states (II – IV) are more preferable in comparison with (I), and a necessary and sufficient condition for this is the participation only of the hydrogen atom of the OH group of hydroxylamine in the formation of a hydrogen bond [12].



The appearance in the transition states of the anion-like form of hydroxylamine and the presence of a general basic and general acidic assistance should reduce the free energy barrier of the reaction and, therefore, ensure high rates of transfer of the acyl group not only to hydroxylamine, but also to its N-alkyl- and N, N-dialkyl derivatives.

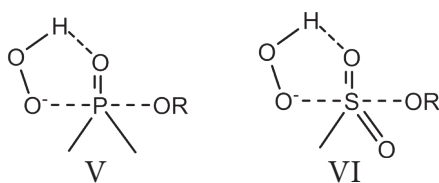
Jencks [40] proposed a different explanation of the O-nucleophilic reactivity of the neutral form of hydroxylamine, based on the possibility of the formation of a bipolar ion NH_3^+O^- (Fig. 4). Subsequently, the author considered it unlikely that such particles in sufficient concentrations would be generated in solution [15]. Nevertheless, Kirby et al., based on the formation of products corresponding to the O-attack of electron-deficient centers (phosphorus, carbon), crystallography data, and quantum-chemical calculations, believe that it is NH_3^+O^- form is responsible for the abnor-

mally high nucleophilicity of hydroxylamine in neutral media [35, 45, 46]. Nevertheless, at the moment it is hardly possible to consider as strictly proven the formation of NH_3^+O^- — ions in aqueous solutions and the supposed reaction mechanism.

In conclusion, it should be noted that hydroxylamine is a unique α -nucleophile, and its neutral and anionic forms cause high transfer rates of the acyl group in a wide pH range, with which none of the known α -nucleophiles can compete.

3. Reactivity of the HOO^- anion in the processes of acyl group transfer

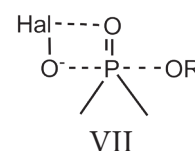
The anomalously high reactivity of the HOO^- anion in the processes of acyl group transfer is usually interpreted from the point of view of the general acid catalysis [38, 40]. Stabilization of the V and VI transition states, due to the formation of a hydrogen bond with the equatorial oxygen atom of the acyl group, will contribute to the rapid elimination of the 4-nitrophenolate ion.



The higher nucleophilicity of the HOO^- ion as compared to the CH_3COO^- anion in reactions with monoanionic forms of 4-nitrophenyl sulfate ($k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 30$) [34] and 4-nitrophenylmethyl phosphate ($k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 50$) [50], as well as with triacetythylenediamine ($k_2^{\text{HOO}^-} / k_2^{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 20$) [51] is consistent with the presence of a hydrogen bond in the transition states of types I and II. However, in reactions

with aryl esters of carboxylic acids, the importance of such an interaction is apparently small, since the nucleophilicities of the ions HOO^- and CH_3COO^- differ only by a factor of ~ 3 . Therefore, the presence or absence of general acid catalysis is hardly the only factor controlling the supernucleophilic properties of the HOO^- ion. Indeed, HOO^- ion reacts anomalously quickly with alkyl halides [2, 6, 38], although this type of catalysis does not play a significant role in the reactions of alkyl group transfer. It is also unlikely that the high rates of acid-catalyzed addition of the HOO^- ion to aldehydes are a consequence of the formation of an intramolecular hydrogen bond in these processes [52]. It is possible that an important role in the reactivity of the HOO^- ion is played by the stability of the reaction products and the transition state, i.e. the nucleophilicity of the HOO^- ion is largely controlled by thermodynamic factors. Apparently, the possibility of implementing intramolecular acid catalysis and the relatively high thermodynamic stability of the transition states are responsible for the observed α -effect of the HOO^- ion in the transfer of the acyl group.

The manifestation of the α -effect in the reactions of hypohalogenite ions with acyl-containing substrates can be explained by the formation of a transition state at the rate of the determining stage, in which there is an interaction of the oxygen of the acyl group with unoccupied d-orbitals of the hypohalogenite ion (VII) [38, 40]. In fact, hypohalogenite ions, being Lewis acids, can provide the same assistance in acyl transfer reactions as Brønsted acids. Nevertheless, as in the case of the hydroperoxide anion, this factor is hardly the only one that provides the α -effect of hypohalogenite ions.



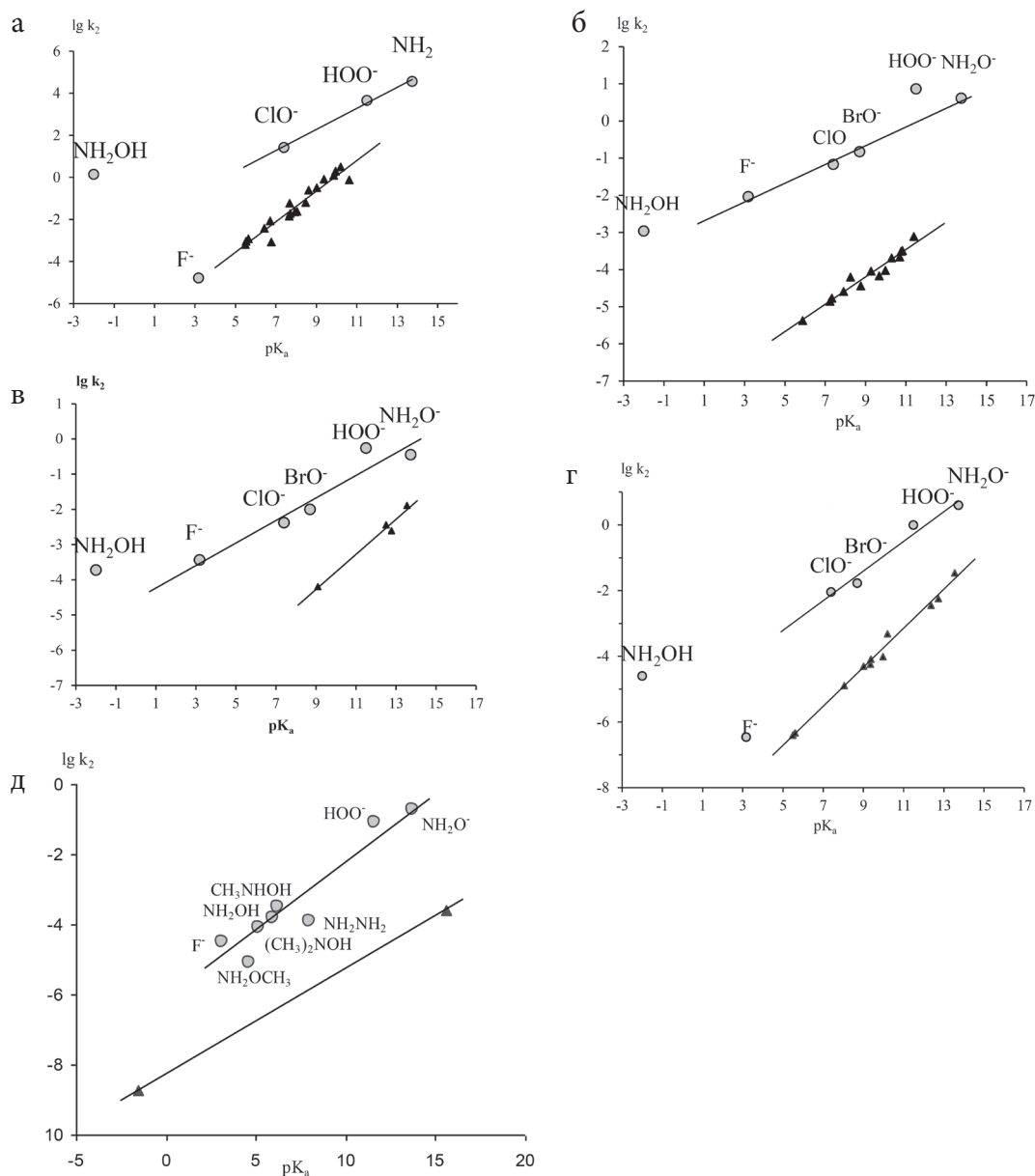


Fig. 5. Brønsted dependences for the reaction of α -nucleophiles (●) and arylate ions (▲) with 4-nitrophenyl acetate (a); 4-nitrophenyl diethyl phosphonate (b); 4-nitrophenyl diethyl phosphate (c); 4-nitrophenyl tosylate (d) [12]; 2,4-dinitrophenyl diethyl phosphate (e) [35]²

² Attention is drawn to the behavior of the fluorine anion, which, exhibiting an abnormally high affinity for the electron-deficient phosphorus atom, behaves in nucleophilic substitution reactions like an α -nucleophile. One of the possible explanations for this phenomenon is the successful overlap of the orbitals and the high electron-negativity of fluorine, which makes it possible to form a "one and a half" F P bond.

4. Reactivity of oximate ions

The particular interest that has been shown for many years to the study of the nucleophilic reactivity of oximate ions (Ox^-) is primarily due to the fact that it is among this class of α -nucleophiles that effective antidotes have been found – acetylcholinesterase reactivators [10, 53–60], the search for and design of which continues intensively at the present time. There is no doubt that this property of oximate ions is associated with their anomalously high reactivity, and therefore the establishment of the factors controlling the α -effect of Ox^- anions is a rather urgent problem.

Extrathermodynamic analysis of the oximate ions behavior in the transfer reactions of aryl sulfonyl, acetyl, phosphoryl and other acyl groups [10, 24, 61, 62] indicates that the solvation effects of water play an important role here. Indeed, the reactivity of typical α -nucleophiles – oximate ions cannot be described within the framework of a unified Brønsted equation, and the existence of nonlinear Brønsted dependences (Fig. 6) for the transfer of acyl groups is a consequence of energetically unfavorable effects of solvent [10, 24, 61, 62].

Analysis of the Brønsted dependences for reactions of oximate ions and standard reaction series (arylate and alcoholate ions) [10, 24, 61, 62] makes it possible to establish regularities in the nature of the change in the k_2 and α -effect values at varying the structure of the oxime. First, Ox^- ions in acyl group transfer reactions act as typical α -nucleophiles, and the magnitude of the α -effect, defined as the $k_2^{\text{Ox}^-}/k_2^{\text{ArO}^-(\text{RO}^-)}$ ratio at $\text{p}K_a^{\text{Ox}^-} \approx \text{p}K_a^{\text{ArO}^-(\text{RO}^-)}$, significantly depends on the oxime structure. As the acidity of the oxime decreases (≤ 9.0), the α -effect, within the reaction series, persists

at $\sim 10^2 - 10^3$ times. Although a further increase in the oxime basicity (≥ 9.0) leads to a slight increase in the $k_2^{\text{Ox}^-}$ -values, the value of the α -effect begins to decrease in this case (Fig. 6). And, finally, oximate ions with $\text{p}K_a^{\text{Ox}^-} \geq 12.0$ in terms of reactivity no longer exceed high-basic alcoholate ions ($k_2^{\text{Ox}^-}/k_2^{\text{RO}^-} \approx 1.0$), i.e. the α effect disappears. Moreover, they form one Brønsted dependence with highly basic alcoholate ions, i.e. for all substrates, regardless of the nature of the electrophilic center, the limiting reactivity of Ox^- ions in water is comparable to that for highly basic alcoholate ions [63, 64]. Particularly noteworthy is the effect of “leveling” the reactivity of Ox^- ions, noted already $\text{p}K_a^{\text{Ox}^-} \geq 9.0$, leading to a decrease in the value of the α -effect with an increase in the basicity of the oxime and, finally, to its disappearance (at $\text{p}K_a^{\text{Ox}^-} \geq 12.0$). Secondly, for processes with the participation of Ox^- ions, an extremely early break in the Brønsted dependence is observed, which occurs at $\text{p}K_a \approx 8.0 - 9.0$, while for arylate and alcoholate ions it occurs in the region of $\text{p}K_a \approx 12.5 - 13.0$ [6].

The curvature of the Brønsted dependence for the reactions of anionic nucleophiles – arylate, alcoholate, oximate ions, etc. [10, 24, 61–67] with substrates containing electron-deficient centers of carbon, sulfur and phosphorus, can be associated not only with the energetically unfavorable solvation effects of the solvent, the contribution of which becomes more and more significant as the basicity of the nucleophile increases [63, 65–67], but also with a change in the structure of the transition state. Nevertheless, it is unlikely that for the reaction series under consideration, with an increase in the basicity of Ox^- ions, such a strong change in the structure of the transition state occurs. So, for example, for the reactions of NPA,

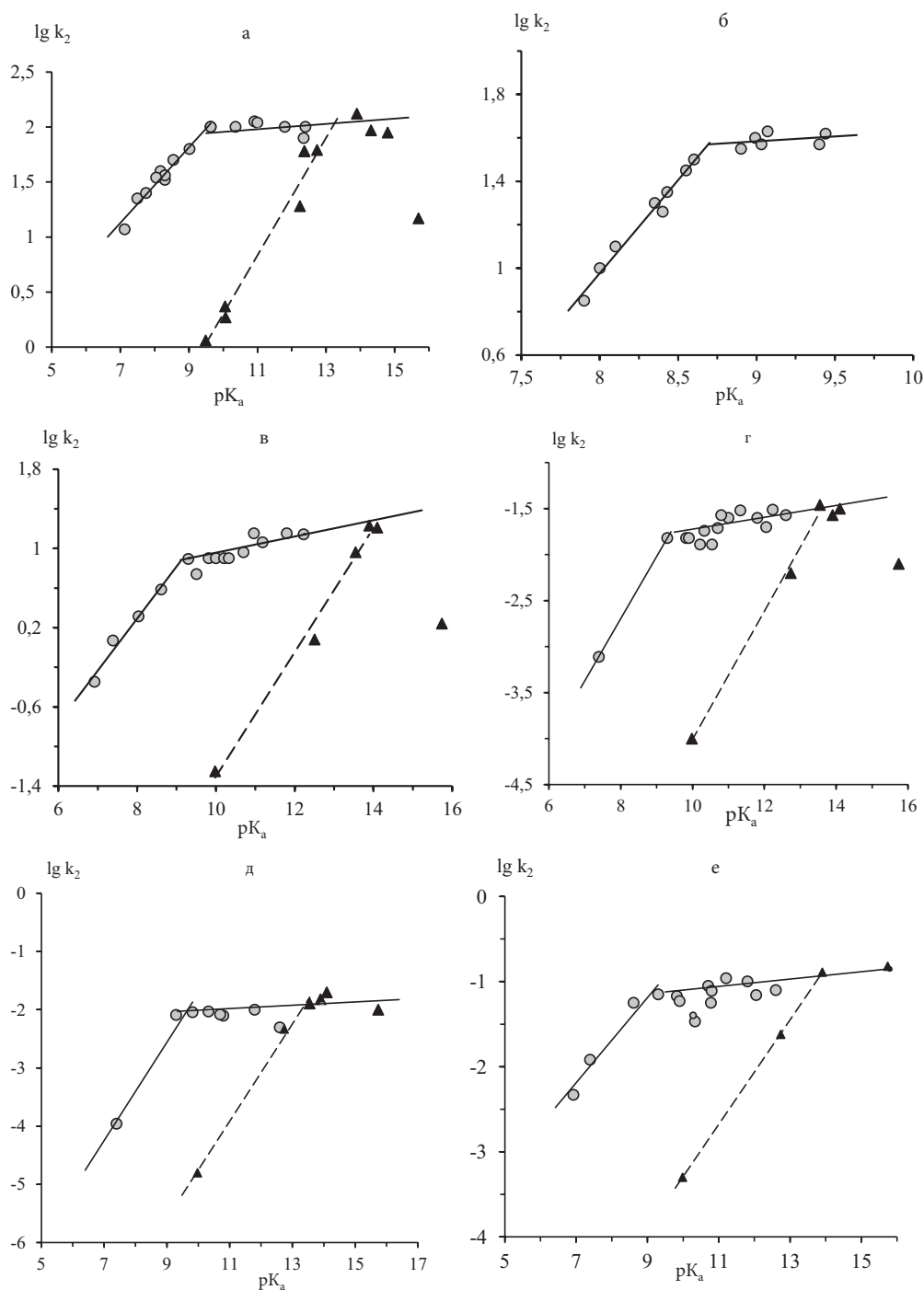


Fig. 6. Brønsted dependences for the reaction of oximate- (●) and arylate-(alcoholate-) ions (▲) with 4-nitrophenyl acetate (a), diisopropyl fluorophosphate (b), 2,4-dinitrophenyltosylate (c), 4-nitrophenyltosylate (d), 4-nitrophenyl diethyl phosphate (e), 4-nitrophenyl diethyl phosphonate (f) [61, 62].

DNPTS, NPTS, NPDEP and NPDEPS with oximate ions, regardless of the nature of the electron-deficient center of the substrate and the leaving group, the sensitivity of the reactivity of a series of α -nucleophiles (in this case oximes) to basicity (β_N) varies from 0.5 – 0.6 ($pK_a^{Ox^-} \leq 9.0$) to 0.1 – 0.2 ($pK_a^{Ox^-} \geq 9.0$), despite the fact that the maximum difference in reactivity when passing from NPA to NPDEP is $\sim 10^5$ times. In addition, a break in the correlation dependences occurs at $pK_a \approx 8.0 - 9.0$, and its position is practically independent of the structure and reactivity of the substrate. This once again confirms that the nonlinear Brønsted dependences for reactions with Ox^- ions reflect rather the differences in the nature of the solvation states of low-basic and high-basic oximate ions in water, as it is interpreted for the reactions of the transfer of the acyl group to arylate and alcoholate ions [63–66], as well as to neutral and anionic nitrogen-containing reagents [67].

5. Inorganic α -nucleophiles – the basis of formulations for the degradation of neurotoxins, vesicants and organophosphorus pesticides

Inorganic α -nucleophiles – HOO^- and ClO^- ions, exhibiting anomalously high reactivity, are of interest as the basis of formulations for the decomposition of ecotoxins. For quite understandable reasons, detailed studies of the

mechanism of reactions with the participation of α -nucleophiles and the design of recipes based on them have been carried out for chemical warfare agents [68–71].

In an alkaline medium, organic substances, such as sarin (GB), are rapidly destroyed due to the nucleophilic attack of the hydroperoxide ion on the phosphorus atom with the formation of peroxy acids, which quickly decompose to the corresponding phosphonic acid (Fig. 7) [5, 69–71].

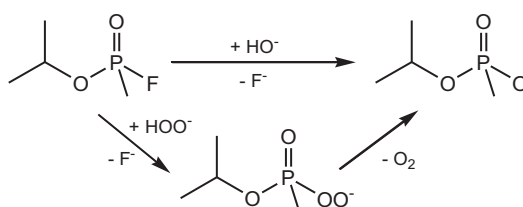


Fig. 7. Scheme of GB degassing in an alkaline medium by hydroperoxide ion

In this case, the reaction rate is ~ 50 times higher than the rate of alkaline hydrolysis [32].

VX peroxyhydrolysis proceeds according to the scheme in Fig. 8, with the formation of ethylmethylphosphonic acid. N-oxide of VX is another reaction product, which later, in a slower stage, undergoes a nucleophilic attack with the formation of an acid. In this case, the released thiol undergoes oxidation to sulfonate [5].

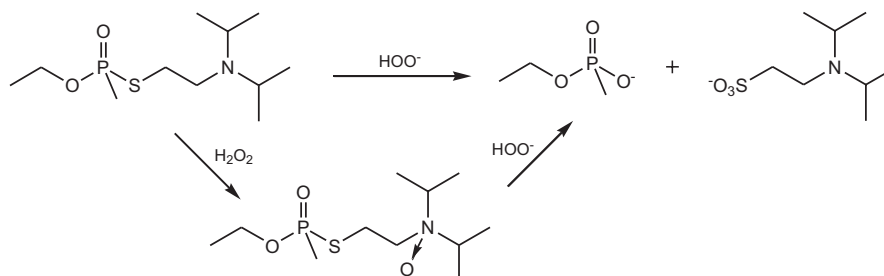


Fig. 8. Scheme of VX degassing with peroxyhydroxide ion

The reaction of VX with HOO^- anion proceeds approximately 40 times faster than with the more basic HO^- ion ($\tau_{1/2} = 45$ s, 23°C , $[\text{HOO}^-] = 0.1$ M), which allows to carry out effectively the destruction of VX in alkaline medium by the nucleophilic mechanism. In neutral and acidic media, concentrated solutions of hydrogen peroxide, exhibiting oxidizing properties under these conditions, oxidize mustard gas and V-gases. Since $\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}_2} = 11.5 - 11.6$, then to ensure the decomposition of ecotoxics by both the nucleophilic and oxidative mechanisms, the pH of the medium will be of great importance (and the optimal conditions for carrying out these reactions are different), and, therefore, hydrogen peroxide is hardly can be considered a universal degassing substance. Nevertheless, intensive studies of the reactivity of hydrogen peroxide and its activators (carbonates, molybdates, phthalates, etc.) have led to the creation of universal formulations of the nucleophilic-oxidative mechanism of action, which are quite effective in relation to the main types of organic substances [72, 73]. Thus, the activation of H_2O_2 by sodium bicarbonate leads to the appearance in the reaction mixture in weakly alkaline media of HCO_4^- anion, which is a more powerful oxidizing agent than H_2O_2 , and this makes it possible to destroy toxic agents not only of the GB and VX type, but also HD (Fig. 9).

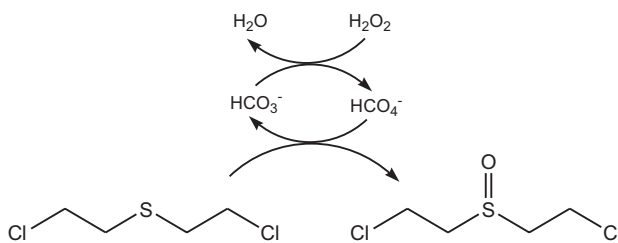


Fig. 9. Scheme of HD degassing using HCO_4^- anion

The use of potassium molybdate as an activator of hydrogen peroxide in microemulsions of the oil/water type makes it possible to design universal systems for the destruction of ecotoxics of various nature [73]. The advantage of this system is that the oxidation of HD mainly leads to the formation of sulfoxide (HDO) rather than the highly toxic sulfone (HDO_2) [73].

Chloric acid salts are widely used in the decomposition of ecotoxics [5]. Hypochlorites are universal degassing substances and are used to detoxify human skin, equipment, and territory [5]. In reactions of nucleophilic substitution at the tetracoordinated atom of phosphorus, the ClO^- ion acts as a true nucleophilic catalyst and decomposes the GB type of substances to phosphonic acids (Fig. 10).

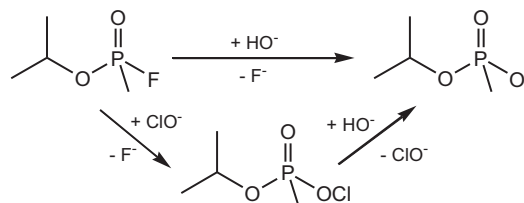


Fig. 10. Scheme of GB degassing using hypochlorite anion

The high oxidative activity of hypochlorous acid plays an important role in the degassing of mustard gas, which in alkaline media undergoes destruction with the formation of a number of oxidation and elimination products (Fig. 11). It should be emphasized that at the first stage of this rather complex process, sulfoxide is formed, which is subsequently converted into other products.

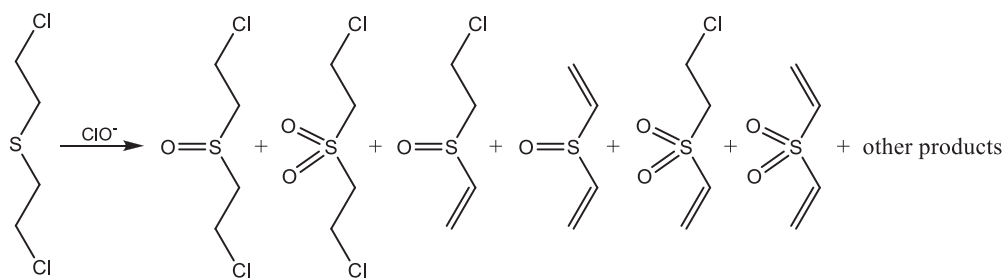


Fig. 11. Scheme of mustard gas degassing using hypochlorite anion

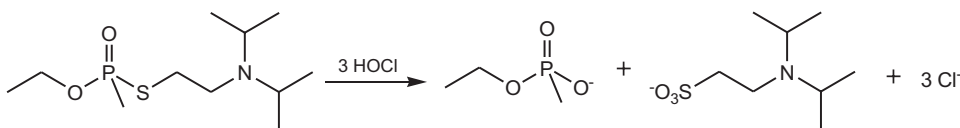


Fig. 12. VX degassing scheme using hypochlorite anion

Hypochlorite solutions can also be used for degassing of VX, especially in the low pH range (Fig. 12). In this case, for the destruction of 1 mole of VX, only 3 moles of “active” chlorine are consumed. For the oxidation of 1 mole of VX in alkaline media, more than 10 moles of “active” chlorine are required.

Despite the fact that hypochlorites are produced on a large scale and are relatively inexpensive, they, as degassing substances, have a number of significant disadvantages: 1) low stability during storage; 2) strong corrosive action on the surface during storage and use; 3) relatively high toxicity, etc. Softer agents for degassing of organic matter are N–Cl derivatives of ammonia, amines, amides, ureas, hydantoins, urethanes, etc. [5], the so-called chloramines, which can be considered as derivatives of perchloric acid amide (HClO and R(R') N-Cl). However, these compounds are not devoid of certain disadvantages: 1) lack of universality of action; 2) weaker action at low temperatures; 3) high consumption of solvents for non-water-soluble reagents, etc.

A brief analysis of data on the use of inorganic α -nucleophiles as the basis of formulations for the breakdown of ecotoxicants allows us to draw an important conclusion: the use of “green” systems hydrogen peroxide - activator for the destruction of toxic substrates on an industrial scale and treatment of surfaces of considerable area is undoubtedly more preferable than systems containing “active” chlorine, since the former are not toxic, are not corrosive and do not pose a threat to the environment. As for minimizing the consequences of emergency situations and terrorist acts associated with the spill of toxic agents, the most expedient is the use of systems based on “active” halogen. These have an extremely successful combination of oxidizing and nucleophilic properties, allowing their use not only for the destruction of substrates of various chemical natures, but also for the destruction of dangerous biological objects (pathogenic bacteria and viruses), i.e. using the same system to solve the problems of chemical and biological protection.

6. Design of inhibited acetylcholinesterase re-activators based on hydroxylamine derivatives

The fact that some phosphate esters have insecticidal properties (found at the beginning of the twentieth century) opened up broad prospects for the use of this class of compounds and a number of their analogs in agriculture to control insect pests [75, 76]. The high toxicity in relation to mammals, which was discovered somewhat later for many of these substances, not only made it necessary to take a more careful approach to the selection of compounds recommended for practical use, but also made it possible to create a new generation of chemical weapons - neuroparalytic chemical warfare agents [77, 78].

A detailed study of the nature of the biological activity of organophosphorus substances of this group showed that all of them are inhibitors of acetylcholinesterase (AChE), an enzyme that plays a key role in the transmission of neuronal signalings [75–78]. Inactivation of AChE by these compounds occurs due to acylation of the HO-group of serine in the active center of the enzyme [77, 78].

When searching for antidotes for these acetylcholinesterase inhibitors, oximates, as well as hydroxylamines and hydroxamates, have become of paramount importance, since under mild conditions they can remove the acetyl group from the active center of the enzyme and thereby restore its activity [10, 55, 77, 78].

Modeling the process of oxime-induced reactivation inhibited by the organophosphorus compound AChE using the Density Functional Theory (DFT) approach [10, 54] showed that of the two possible reactivation pathways (A and B) shown in Fig. 13, preference should be given to a two-stage mechanism (B):

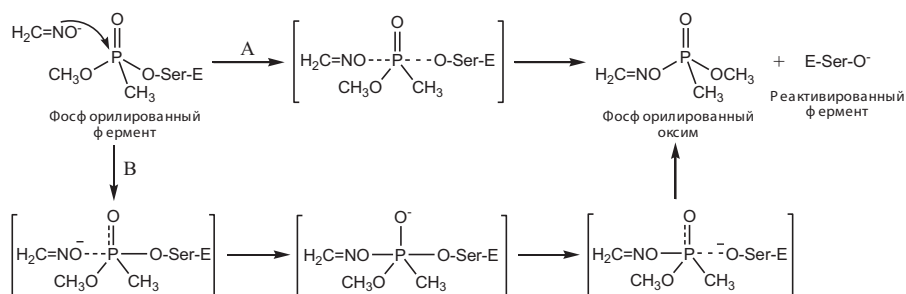


Fig. 13. Scheme of the reactivation process of acetylcholinesterase inhibited by organophosphorus compound.

It is important to note that the calculation of the potential energy surface indicates that the reactivation process proceeds easily, with low energy barriers both in the gas phase and in an aqueous solution [54]. This is consistent with the results of the experimental study of oximates as reactivators in the treatment of the aftermath of poisoning with organophosphorus neurotoxins [10].

The structures of the most commonly used antidotes VIII - XXV, including pyridinium aldoximes [10, 55, 61, 77–79], are given below. It should be especially noted that for X - XVI, the presence of a quaternized pyridinium fragment gives an advantage in solubility, and also reduces the pK_a of the oxime, which leads to a higher reactivity of such antidotes under milder conditions (at low pH values).

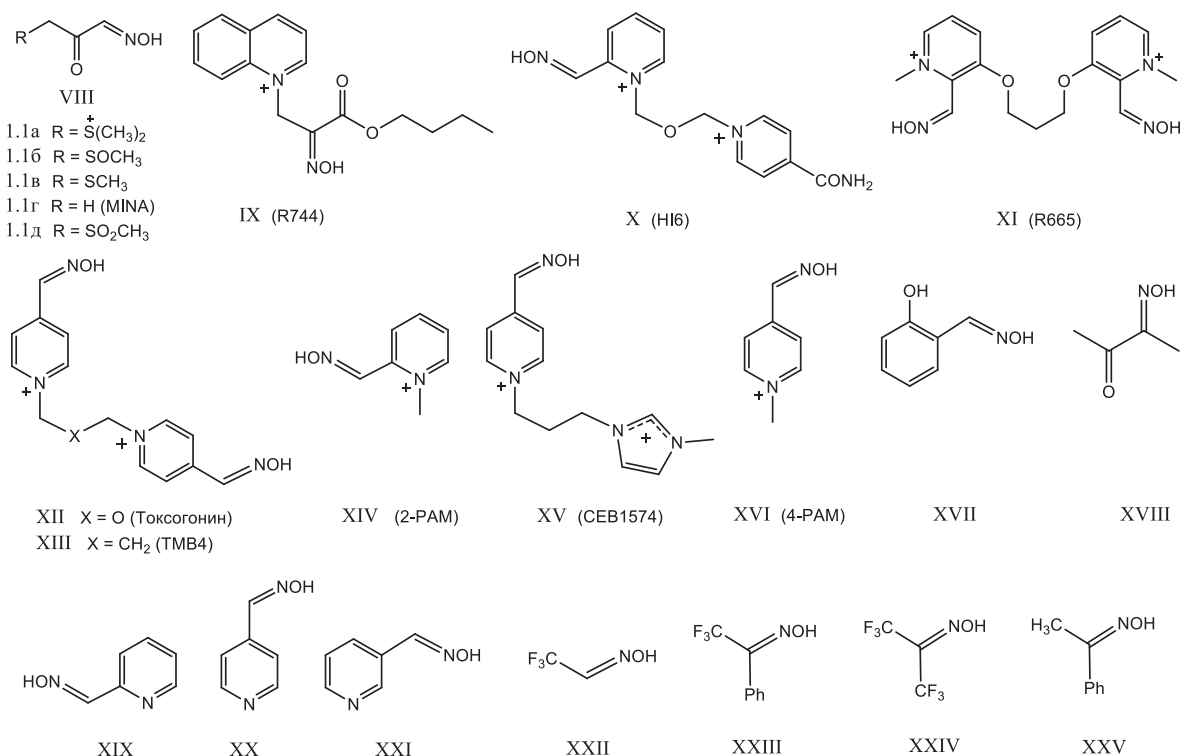
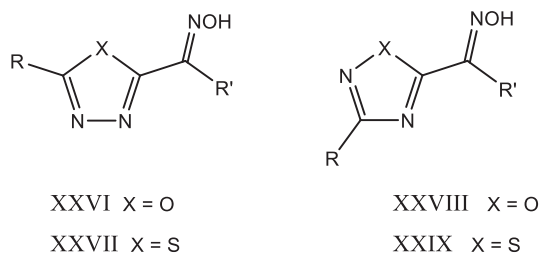


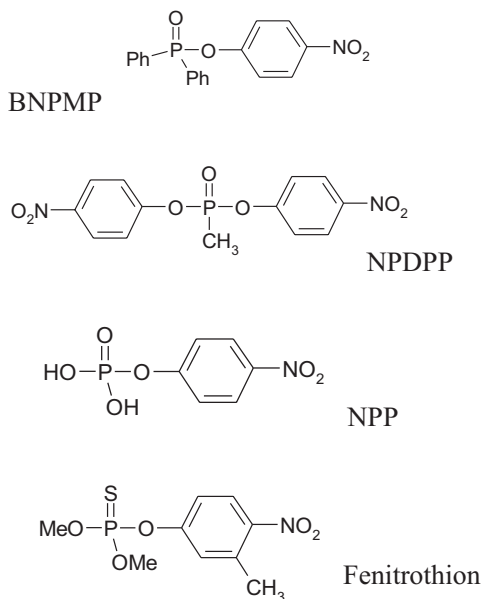
Fig. 14. Structures of the most commonly used antidotes VIII – XXV.

A similar series of reactivators of inhibited AChE, which has some advantage over pyridinium derivatives, contains a diazoly ring XXVI - XXIX [80].



The literature contains data on the reactivity of oximates with respect to various organophosphorus compounds, such as phosphinates, phosphonates, phosphates and their thioanalogues (4-nitrophenyl diphenylphosphinate (NPDPP), bis-nitrophenyl methylphosphonate

(BNPMP), 4-nitrophenyl phosphonate NPP), fenitrothion, etc.). [53–62, 80–88].



At the moment, the reactivators of inhibited AChE (in combination with anticholinergics) recommended for use make it possible to neutralize the effect of at least two lethal doses of neuro paralytic agent [77–79]. Compounds VIII - XXV and a number of their structural analogs eliminate the symptoms of acute poisoning, however, the level of their activity does not allow us to consider the problem of searching for new, more efficient reactivators as solved [55, 56, 61, 77]. Experiments carried out on animals and humans have shown that in a number of cases using VIII - XXV it is not enough to restore the required level of enzyme activity, and this leads to the development of undesirable consequences in the coming months after poisoning [77, 89–93]. That is why the problem of searching for new AChE reactivators remains in the center of attention and, undoubtedly, the works aimed at solving it are urgent [53 - 61; 92; 93].

7. Ways of structural modification of α -nucleophiles and systems based on them

The fulfillment of the Brønsted dependences for the reactions of inorganic α -nucleophiles with electron-deficient substrates (eq. 1–6) [12] indicates that the basicity of the α -nucleophile can serve as a characteristic on the basis of which it is possible to predict the reactivity new α -nucleophilic reagents

$$\lg k_2^{\text{NPA}} = -2.2 + 0.5 \text{ p}K_a \quad (1)$$

$$\lg k_2^{\text{NP}^{\text{TS}}} = -5.5 + 0.45 \text{ p}K_a \quad (2)$$

$$\lg k_2^{\text{NPDMC}} = -7.2 + 0.46 \text{ p}K_a \quad (3)$$

$$\lg k_2^{\text{NPDEP}} = -4.4 + 0.28 \text{ p}K_a \quad (4)$$

$$\lg k_2^{\text{NPDEP}} = -2.9 + 0.25 \text{ p}K_a \quad (5)$$

$$\lg k_2^{\text{DNEP}} = -6.1 + 0.41 \text{ p}K_a \quad (6)$$

Another important conclusion following from the analysis of the Brønsted dependences: the NH_2O^- anion is the most powerful acceptor of the acyl group in the series of α -nucleophiles. Since $\text{p}K_a^{\text{NH}_2\text{O}^-} \approx 13.8$ [12], it is difficult to imagine the structure of α -nucleophile, which in water has a basicity comparable to or higher than the hydroxylamine anion. Therefore, based on the basicity of the NH_2O^- anion, it is possible to postulate the value of the limiting reactivity of inorganic α -nucleophiles in each reaction series. Nevertheless, this fact does not mean that the design of new α -nucleophiles or their structural modification is not an urgent problem. The focus of researchers is on the designing nucleophilic or universal systems that are not only highly efficient in the decomposition of ecotoxics, but also have sufficient stability during storage, are safe for storage, do not pose a threat to the environment and etc. The main ways to solve this problem are as follows:

1. Search for new activators of hydrogen peroxide. The use of H_2O_2 activators, leading to the generation of new nucleophilic and oxidizing particles in the reaction system, allows fast and irreversible splitting of eco-toxics of various chemical nature under milder conditions.

2. Creation of new sources of “active” halogen. It seems promising in this direction to obtain organocomplexes of tribromide ion [4], the use of which should ensure overcoming a number of disadvantages inherent in existing systems based on “active” chlorine [5].

3. Obtaining low-basic oximes. As discussed above, understanding the reaction mechanism with the participation of oximate ions and the patterns in their reactivity change makes it possible to explain the nonlinear form of the Brønsted dependence.

The Brønsted dependences for the reactions of oximate and arylate ions with organophosphorus organic substances - sarin, soman, and diisopropyl fluorophosphate - have a characteristic feature: the reactivity of oximate ions at $pK_a^{Ox^-} \geq 8.5$ is straightening [61]. The same kind of dependences was established earlier for other acyl-containing substrates [12]. Obviously, the observed "saturation" effect, in the case of organophosphorus poisonous substances, is of great practical importance since the detoxification process will be effective both when using highly basic and relatively weakly basic oximate ions. This factor determines the ways of scientifically grounded modification of the structure of oximes.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НУКЛЕОФІЛІВ І α -ЕФЕКТ У ПРОЦЕСАХ ЗАМІЩЕННЯ В ЕЛЕКТРОНОДЕФІЦИТНИХ ЦЕНТРАХ

**А. Ф. Попов¹, І. В. Капітанов^{1,3},
Г. О. Сердюк^{1,3}, О. Є. Шумейко^{1,2*}**

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

³Центр передового досвіду в галузі зеленої хімії Європейського дослідницького простору, відділення хімії та біотехнології, факультет наук, Талліннський технічний університет, Академія, 15, Таллінн, 12618, Естонія

* E-mail: ashumeiko@ukr.net

В огляді проаналізовано питання, пов'язані з реактивністю нуклеофілів та проявом α -ефекту в процесах заміщення в електронедефіцитних центрах. Обговорено фундаментальні аспекти цього явища, а також можливості та перспективи використання α -нуклеофілів у системах для високоефективної деградації субстратів-екотоксикантів різної природи. У першій частині огляду було розглянуто такі аспекти: неорганічні α -нуклеофіли як найефективніший клас реагентів для розкладання органічних сполук фосфору, гідроксиламіну, його N-алкільних похідних, оксимів та гідроксамових кислот, реактивність НОО-аніона в процесах перенесення ацильної групи, реакційної здатності оксиматних іонів, неорганічних α -нуклеофілів як основи рецептур для деградації нейротоксинів, везикантів та органофосфорних пестицидів, проектування інгібіторних реактиваторів ацетилхолінестерази на основі похідних гідроксиламіну, способів структурної модифікації α -нуклеофілів та системи на їхній основі. Проаналізовано дані про реакційну здатність типових неорганічних α -нуклеофілів при розщепленні ацилвмісних субстратів, включаючи складні ефіри фосфорної кислоти, які забезпечують аномально високі швидкості реакції порівняно з іншими наднуклеофілами. Розглянуто різні типи таких α -нуклеофілів, особливості їхньої структури та реакційної здатності. Було показано, що важливою особливістю гідроксиламіну, оксимів та гідроксамових кислот є наявність фрагмента з сусідніми атомами О та N ($-N-O-N$), що містять одну чи більше парних електронних пар, що визначає їхню належність до класу α -нуклеофілів. Показано, що за прояв α -ефекту та його величини

може бути відповідальною низка факторів, головний з яких дестабілізується основним станом нуклеофіла за рахунок відштовхування самотніх пар електронів, стабілізації перехідного стану, незвичайної термодинамічної стійкості продуктів реакції, сольватаційних ефектів розчинника, типу гібридизації електрофільного центру тощо.

Ключові слова: функціоналізовані ПАВ, α -нуклеофіли, мицелярні системи, гідроксиламин, оксими, амідоксими, гідроксамові кислоти, пероксиди,

В обзоре проанализированы вопросы, связанные с реакционной способностью нуклеофилов и проявлением α -эффекта в процессах замещения у электронодефицитных центров. Обсуждены фундаментальные аспекты этого явления, а также возможности и перспективы использования α -нуклеофилов в системах для высокоэффективного расщепления субстратов-экоотоксикантов различной природы.

Ключевые слова: функционализированные ПАВ, α -нуклеофилы, мицеллярные системы, гидроксилламин, оксими, амидоксими, гидроксамовые кислоты, пероксиды.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НУКЛЕОФИЛОВ И α -ЭФФЕКТ В ПРОЦЕССАХ ЗАМЕЩЕНИЯ У ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРОВ

**А. Ф. Попов¹, И. В. Капитанов^{1,3},
А. А. Сердюк^{1,3}, А. Е. Шумейко^{1,2,*}**

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины; ул. Харьковское шоссе 50, Киев 02160, Украина

² Институт органической химии НАН Украины; ул. Мурманская 5, Киев 02660, Украина

³ Центр передового опыта в области зеленой химии Европейского исследовательского пространства, Отделение химии и биотехнологии, факультет наук, Таллинский технический университет, Академия, 15, Таллинн, 12618, Эстония

*E-mail: ashumeiko@ukr.net

ЛИТЕРАТУРА

1. John O., Edwards R., Pearson G. The Factors Determining Nucleophilic Reactivities // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – **84**, № 1. – P. 16–24.
2. Nick J., John O. Edwards R. The Alpha Effect. Review // International J. Chem. kinetics. – 1973. – **5**. – P. 1–26.
3. Попов А., Савелова В. Современные подходы к конструированию высокоэффективных нуклеофильных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – **35**, № 1. – С. 1–16.
4. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxins // Pure Appl. Chem. – 2008. – **80**, № 7. – P. 1381–1397.
5. Decontamination of Chemical Warfare Agents / Yu-Chu Y., James A., Baker J. Ward R. // Chem. Rev. – 1992. – **92**, № 8. – P. 1729–1743.
6. Греков А., Веселов В. α -Эффект в химии органических соединений // Успехи химии. – 1978. – **47**, № 7. – С. 1200–1230.

7. Décontamination chimique. I. Déphosphorylation des composés organophosphorés / Séguès B., Pérez E., Rico-Lattes I., Rivière M., Lattes A. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1996. – **133**. – P. 925–937.
8. Применение организованных молекулярных систем для химического разложения боевых отравляющих веществ / А. Латт, И. Рико-Латт, Е. Перез, В. Крутиков, Б. Амада // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2007. – **51**, № 6. – С. 36–43.
9. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса фосфорильной и фосфонильной групп / А. Попов, Т. Прокопьева, И. Супрун, Ю. Симаненко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – **36**, № 4. – С. 226–232.
10. Rappoport E., Liebmann J. The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids. – England: John Wiley & Sons Ltd., 2009.
11. Morales-Rojas H., Moss R. Phosphorolytic Reactivity of o-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 2497–2591.
12. Неорганические анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксилламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов / Ю. Симаненко, А. Попов, Т. Прокопьева, Е. Карпичев, В. Савелова, И. Супрун, К. Бантон // Журн. орган. химии. – 2002. – **38**, № 9. – С. 1341–1353.
13. The Reactivity of Some Active Nucleophilic Reagents with Organophosphorus Anticholinesterases / Green A., Sainsbury G., Saville B., Stansfield M. // J. Chem. Soc. – 1958. – № 4. – P. 1583–1587.
14. Kirby A., Younas M. The Reactivity of Phosphate Esters. Reactions of Diesters with Nucleophiles // J. Chem. Soc. (B). – 1970. – № 6. – P. 1165–1172.
15. Jencks W., Gilchrist M. Nonlinear Structure-Reactivity Correlations. The Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – **90**, № 10. – P. 2622–2637.
16. The α -Effect in Benzyl Transfers from Benzylphenylmethyl Sulfonium Salts to N-Methylbenzohydroxamate Anions / Fountain K., Tady D., Paul T., Golynskiy M., // J. Org. Chem. – 1999. – **64**, № 18. – P. 6547–6553.
17. Khairat M., John O., Edwards R. The Mechanism of the Oxidation of Some Aromatic Amines by Peroxyacetic Acid // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – **84**, № 5. – P. 763–768.
18. Buncel E., Wilson H., Chuaqui C. Reactivity-selectivity correlations. 4. The α -effect in S_N2 reactions at sp^3 carbon. The reactions of hydrogen peroxide anion with methyl phenyl sulfates // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – **104**, № 18. – P. 4896–4900.
19. Hoz S., Buncel E. Pitfalls in the determination of the α -effect by a two-point analysis. The effect of solvent on the α -effect // Tetrahedron Lett. – 1984. – **25**, № 32. – P. 3411–3414.
20. Dixon J., Bruice T. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – **94**, № 6. – P. 2052–2056.
21. Palling D., Jencks W. Nucleophilic reactivity toward acetyl chloride in water // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – **106**, № 17. – P. 4869–4876.
22. Jeffrey J., Page M. Buffer catalysis in the hydrazinolysis of benzylpenicillin // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1980. – P. 220–224.
23. Kinetics of the Reactions of β -Methoxy- α -nitrostilbene with Methoxyamine and N-Methylmethoxyamine. Direct Observation of the Intermediate in Nucleophilic Vinylic Substitution / Bernasconi C., Leyes A., Eventova I., Rappoport Z. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**, № 6. – P. 1703–1711.
24. Buncel E., Ik-Hwan Um. The α -effect and its modulation by solvent // Tetrahedron Lett. – 2004. – **60**, № 36. – P. 7801–7825.
25. Absence of an α -effect in the gas-phase nucleophilic reactions of hydroperoxide ion / DePuy C., Della E., Filley J., Grabowski J., Biberbaum V. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – **105**, № 8. – P. 2481–2482.

26. Theoretical studies of S_N2 transition states, the α effect / Saul W., Mitchel D., Schlegel B., Minot C., Eisenstein O. // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – **23**, № 6. – P. 615–618.
27. The α -Effect in S_NAr Substitutions – Reaction between Oximate Nucleophiles and 2,4-Dinitrofluorobenzene in Aqueous Solution / Moutiers G., Guével E., Cannes C., Terrier F., Buncel E. // *Europ. J. Org. Chem.* – 2001. – № 17. – P. 3279–3284.
28. The α -Effect in Reactions of sp-Hybridized Carbon Atom: Michael-Type Reactions of 1-Aryl-2-propyn-1-ones with Primary Amines / Ik-Hwan Um, Eun-Ju Lee, Jin-Ah Seok, Kyung-Hee Kim // *J. Org. Chem.* – 2005. – **70**, № 19. – P. 7530–7536.
29. The α -Effect in Methyl Transfers from S-Methyldibenzothiophenium Fluoroborate to Substituted N-Methylbenzohydroxamates / Fountain K., Felkerson C., Driskell J., Lamp B. // *J. Org. Chem.* – 2003. – **68**, № 5. – P. 1810–1814.
30. Patterson E., Fountain K. On Gas Phase α -Effects. 1. The Gas-Phase Manifestation and Potential SET Character // *J. Org. Chem.* – 2006. – **71**, № 21. – P. 8121–8125.
31. Aubort J., Hudson R. The α -effect of hydroxamic acids // *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* – 1970. – № 15. – P. 938–939.
32. Effect of modification of the electrophilic center on the α -effect / Ik-Hwan Um, Ji-Youn Lee, Sun-Young Bae, Buncel E. // *Can. J. Chem.* – 2005. – **83**. – P. 1365–1371.
33. Predominant role of basicity of leaving group in α -effect for nucleophilic ester cleavage / Nomura Y., Kubozono T., Hidaka M., Horibe M., Mizushima N., Yamamoto N., Takahashi T., Romiyama M. // *Bioorg. Chem.* – 2004. – **32**. – P. 26–37.
34. Micellar effects of surfactants in cleavage of 4-nitrophenyl diethylphosphonate by hydroperoxide anion / Solomoichenko T., Sadovskii Y., Prokop'eva T., Karpichev V., Kapitanov I., Piskunova Zh., Savelova V., Popov A. // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2006. – **42**, № 6. – P. 364–370.
35. Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphate in micellar systems based on imidazolium gemini surfactants / Sadovskii Y., Solomoichenko T., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova Zh., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2012. – **48**, № 2. – P. 122–128.
36. Reactivity of inorganic α -nucleophiles in acyl group transfer processes in water and surfactant micelles: I. Systems based on organic complexes of tribromide anion / Turovskaya M., Mikhailov V., Burakov N., Kapitanov I., Zubareva T., Lobachev V., Panchenko B., Prokop'eva T. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2017. – **53**, № 3. – P. 351–358.
37. Альберт Л., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964.
38. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. – М.: Мир, 1972.
39. The Chlorine-catalyzed Hydrolysis of Isopropyl Methylphosphonofluoride (Sarin) in Aqueous Solution / Epstein J., Bayer V., Saxe M., Demek M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – **78**, № 8. – P. 4068–4071.
40. Jencks W., Carriuolo J. Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – **82**, № 7–8. – P. 1778–1786.
41. The Oxibase Scale and Displacement Reactions. XVII. The Reaction of Nucleophiles with Ethyl Tosylate and the Extension of the Oxibase Scale / Davis R., Nehring R., Blume W., Chuang C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – **91**, № 1. – P. 91–96.
42. Dixon E., Bruice C. α -Effect. IV. Additional Observation on the α -Effect Employing Malachite Green as Substrate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – **93**, № 24. – P. 6592–6597.
43. Mechanisms of Nucleophilic Substitution Reactions of Methylated Hydroxylamines with Bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate. Mass Spectrometric Identification of Key Intermediates /

- Domingos J., Longhinotti E., Brandão T., Bunton C., Santos L., Eberlin M., Nome F. // *J. Org. Chem.* – 2004. – **69**, № 18. – P. 6024–6033.
44. Reactivity of N-alkyl derivatives of hydroxylamine in decomposition of 4-nitrophenyl diethylphosphonate in water and in cetyltrimethylammonium bromide micelles / Zubareva T., Prokop'eva T., Kapitanov I., Belousova I., Razumova N., Popov A. // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2007. – **43**, № 4. – P. 247–254.
45. Characteristic features of the change in reactivity of supernucleophilic functional surfactants in acyl group transfer processes / Prokop'eva T., Karpichev E., Belousova I., Turovskaya M., Shumeiko A., Kostykin M., Razumova N., Kapitanov I., Popov A. // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2010. – **46**, № 2. – P. 94–101.
46. From α -nucleophiles to functionalized aggregates: exploring the reactivity of hydroxamate ion towards esterolytic reactions in micelles / Singh S., Karpichev Y., Sharma R., Sahu A., Satnam M., Ghosh K. // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – **13**. – P. 2827–2848.
47. Hess R., Hengge A., Cleland W. Kinetic Isotope Effects for Acyl Transfer from *p*-Nitrophenyl Acetate to Hydroxylamine Show a pH-Dependent Change in Mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – **119**, № 30. – P. 6980–6983.
48. Брюс Т., Бенкович С. Механизмы биоорганических реакций. – М.: Мир, 1970. – 96 с.
49. Kirby A., Jencks W. The Reactivity of Nucleophilic Reagents toward the *p*-Nitrophenyl Phosphate Dianion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – **87**, № 14. – P. 3209–3217.
50. Reactions of Phosphate Acid Esters with Nucleophiles. II. Survey of Nucleophiles Reacting with *p*-Nitrophenyl Methyl Phosphonate Anion / Behrmann E., Biallas M., Brass H., Edwards J., Isaacs M. // *J. Org. Chem.* – 1970. – **35**, № 9. – P. 3069–3070.
51. Davies D., Deary M. A convenient preparation of aqueous methyl hydroperoxide and a comparison of its reactivity towards triacetylthylenediamine with that of other nucleophiles: the mechanism of peroxide bleach activation // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* – 1992. – № 4. – P. 559–562.
52. Sander E., Jencks W. General acid and base catalysis of the reversible addition of hydrogen peroxide to aldehydes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – **90**, № 16. – P. 4377 – 4386.
53. Cholinesterase Reactivation in Vivo with a Novel Bis-Oxime Optimized by Computer-Aided Design / Hammond P., Kern C., Hong F., Kollmeyer T., Pang Y., Brimjoin S. // *J. Pharmacol. Experim. Therap.* – 2003. – **307**, № 1. – P. 190–196.
54. Oxime-Induced Reactivation of Sarin-Inhibited AChE: A Theoretical Mechanisms Study / Wang J., Gu J., Leszczynski J., Feliks M., Sokalski W. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – **111**, № 9. – P. 2404–2408.
55. Progress in Synthesis of New Acetylcholinesterase Reactivators During the Period 1990–2004 / Musilek K., Kuca K., Jun D., Dolezal M. // *Current Org. Chem.* – 2007. – **11**, № 2. – P. 229–238.
56. The Development of New Structural Analogues of Oximes for the Antidotal Treatment of Poisoning by Nerve Agents and the Comparison of Their Reactivating and Therapeutic Efficacy with Currently Available Oximes / Kassa J., Kuca K., Bartosova L., Kunesova G. // *Current Org. Chem.* – 2007. – **11**, № 2. – P. 267–283.
57. Monooxime reactivators of acetylcholinesterase with (E)-but-2-ene linker – Preparation and reactivation of tabun- and paraoxon-inhibited acetylcholinesterase / Musilek K., Holas O., Jun G., Dohnal V., Gunn-Moore F., Opletalova V., Dolezal M., Kuca K. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – **15**, № 21. – P. 6733–6741.
58. New oxime reactivators connected with $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2$ linker and their reactivation potency for organophosphorus agents-inhibited acetylcholinesterase / Yang G., Oh K., Park N., Jung Y. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – **15**, № 24. – P. 7704–7710.

59. Monoquatarnary pyridinium salts with modified side chain-synthesis and evaluation on model of tabun- and paraoxon-inhibited acetylcholinesterase / Musilek K., Kucera J., Jun D., Dohnal V., Opletalova V., Kuca K. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – **16**, № 17. – P. 8218–8223.
60. Design of a Potent Reactivator of Tabun-Inhibited Acetylcholinesterase-Synthesis and Evaluation of (E)-1-(4-Carbamoylpyridinium)-4-(4-hydroxyiminomethylpyridinium)-but-2-ene Dibromide (K203) / Musilek K., Jun D., Cabal J., Kassa J., Gunn-Moore F., Kuca K. // *J. Med. Chem.* – 2007. – **50**, № 22. – P. 5514–5518.
61. Revisiting the reactivity of oximate α -nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of sarin, soman and DFP under mild conditions / Terrier F., Rodriguez-Dafonte P., Guével E., Moutiers G. // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – **4**, № 23. – P. 4352–4363.
62. Нуклеофильное замещение у тетракоординированного атома серы VI. Реакционная способность оксимат-ионов / Прокопьева Т., Симаненко Ю., Супрун И., Савелова В., Зубарева Т., Карпичев Е. // *Журн. орган. химии.* – 2001. – **37**, № 5. – С. 694–704.
63. Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an α -nucleophile fragment in the head group / Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Mikhailov V., Razumova N., Prokop'eva T., Popov A. // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2008. – **44**, № 5. – P. 292–299.
64. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: I. Reactivity of a hydroxyimino derivative of gemini imidazolium surfactant / Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. // *Russ. J. Org. Chem.* – **49**, № 9. P. 1291–1299.
65. Nonlinear Bronsted Correlations: The Roles of Resonance, Solvation and Changing Transition-State Structure / Jencks W., Brant S., Gandler J., Fendrich G., Nakamura C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – **104**, № 25. – P. 7045–7051.
66. Нуклеофильное замещение у тетракоординированного атома серы. III. Реакционная способность анионных кислородсодержащих нуклеофилов – арилат – и алкоголят-ионов / Симаненко Ю., Прокопьева Т., Савелова В., Закаличная О., Белоусова И., Попов А., Саккулин Г. // *Реакц. способн. орган. соедин.* – 1989. – **26**, № 1. – С. 30–54.
67. Нуклеофильное замещение у тетракоординированного атома серы. IV. Реакционная способность анионных азотсодержащих нуклеофилов / Савелова В., Карпичев Е., Симаненко Ю., Прокопьева Т., Лобачев Л., Белоусова И. // *Журн. орган. химии.* – 1996. – **32**, № 4. – С. 551–560.
68. Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination / Talmage S., Watson A., Hauschild V., Munro N., King J. // *Current Org. Chem.* – 2007. – **11**, № 3. – P. 285–298.
69. Decontamination of VX, GD, and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide / Wagner G., Sorrick D., Procell L., Brickhouse M., Mcvey I., Schwartz L. // *Langmuir.* – 2007. – **23**, № 3. – P. 1178–1186.
70. Destruction of Chemical Warfare Agents VX and Soman by α -Nucleophiles as Oxidizing Agents / Cassagne T., Cristau H., Delmas G., Desgranges M., Lion G., Magnaud G., Torreilles T., Virieux D. // *Heteroatom Chem.* – 2001. – **12**, № 6. – P. 485–490.
71. Wagner G., Yu-Chu Yang. Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – **41**, № 8. – P. 1925–1928.
72. Пат. US 006245957 B1. Universal Decontaminating Solution for Chemical Warfare Agents / Wagner G., Yu-Chu Yang. – Опыбл. 2001.
73. Пат. US 006723891 B1. Molybdate/Peroxide Microemulsions useful for Decontamination

- of Chemical Warfare Agents / Wagner G, Procell L., Yu-Chu Yang and other. – Опыбл. 2004.
74. Aubry J., Bouttemy S. Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate / Hydrogen Peroxide System // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – **119**, № 23. – P. 5286–5294.
75. Acetylcholinesterase reactivators based on oxime-functionalized biodegradable ionic liquids / Karpichev E., Kapitanov I., Gathergood N., Soukup O., Hepnarova V., Jun D., Kuča K. // Military Medical Science Letters. – 2018. – **87**, № 1. – P. 87.
76. Marrs T., Ballantyne B. Pesticide Toxicology and International Regulation. – England: John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
77. Marrs T., Maynard R., Sidell F. Chemical Warfare Agents: Toxicology and Treatment. – England: John Wiley & Sons Ltd., 2007.
78. Франке З. Химия отравляющих веществ. – М.: Химия, 1973.
79. Машковский М. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1998.
80. Nonquaternary cholinesterase reactivators. 2. α -Heteroaromatic aldoximes and thiohydroximates as reactivators of ethyl methylphosphonyl-acetylcholinesterase in vitro / Kenley R., Bedford C., Dailey O., Howd J., Miller A. // J. Med. Chem. – 1984. – **27**, № 9. – P. 1201–1211.
81. Tarkka R., Buncel E. Origin of the Bell-Shaped α -Effect-Solvent Composition Plots. pKa-Solvent Dependence of the α -Effect at a Phosphorus Center // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**, № 5. – P. 1503–1507.
82. The levelling effect of solvational imbalances in the reactions of oximate –nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of organophosphorus esters / Terrier F., Guével E., Chatrousse A., Moutiers G., Buncel E. // Chem. Commun. – 2003. № 5. – P. 600–601.
83. Degorre F., Kiffer D., Terrier F. Sulfur derivatives of 2-oxopropanal oxime as reactivators of organophosphateinhibited acetylcholinesterase in vitro: synthesis and structure-reactivity relationships // J. Med. Chem. – 1988. – **31**, № 4. – P. 757–763.
84. Green A., Saville B. The reaction of oximes with isopropyl methylphosphono-fluoridate (Sarin) // J. Chem. Soc. – 1956. – P. 3887–3892.
85. Degradation of the pesticide fenitrothion as mediated by cationic surfactants and α -nucleophilic reagents / Han X., Balakrishnan V., Loon G., Buncel E. // Langmuir. – 2006. – **22**, № 21. – P. 9009–9017.
86. Han X., Balakrishnan V., Buncel E. Alkaline Degradation of the Organophosphorus Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic C_{12} , C_{14} , C_{16} , and C_{18} Surfactants // Langmuir. – 2007. – **23**, № 12. – P. 6519–6525.
87. Acceleration of Nucleophilic Attack on an Organophosphorothioate Neurotoxin, Fenitrothion, by Reactive Counterion Cationic Micelles. Regioselectivity as a Probe of Substrate Orientation within the Micelle / Balakrishnan M., Han X., Loon G., Dust J., Toullec J., Buncel E. // Langmuir. – 2004. – **20**, № 16. – P. 6586–6593.
88. Mechanisms of abiotic degradation and soil-water interactions of pesticides and other hydrophobic organic compounds. Part 3. Nucleophilic displacement at the phosphorus centre of the pesticide fenitrothion [O, O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate] by oxygen nucleophiles in aqueous solution: α -effect and mechanism / Omakor J., Onyido I., Loon G., Buncel E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – № 3. – P. 324–330.
89. Sidell F., Groff W. The Reactivability of Cholinesterase Inhibited by VX and Sarin in Man // Toxicol. Appl. Pharmacol. – 1974. – **27**. – P. 241–252.
90. Toxicity of Parathion, Systox, Octamethyl Pyrophosphoramidate, and Methyl Parathion in

- Man / Rider J., Moeller H., Puletti E., Swader J. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1969. – **14**. – P. 603–611.
91. Grossblatt N. Possible Long-Term Health Effects of Short-Term Exposure to Chemical Agents. – Washington: National Academy Press. – 1982. **1**. – 296 p. – 1984. – **2**. – 330 c.
92. Analysis of inhibition, reactivation and aging kinetics of highly toxic organophosphorus compounds with human and pig acetylcholinesterase / Aurbek N., Thiermann H., Szinicz L., Eyer P., Worek V. // *Toxicology*. – 2006. – **224**, № 1–2. – P. 91–99.
93. Reiner E., Simeon-Rudolf V. Pyridinium, imidazolium and quinuclidinium compounds: toxicity and antidotal effects against the nerve agents tabun and soman // *Arh. Hig. Rada Toxicol.* – 2006. – **57**. – P. 171–179.
7. Séguès B., Pérez E., Rico-Lattes I., Rivière M., Lattes A. Décontamination chimique. I. Déphosphorylation des composés organophosphorés. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1996. **133**: 925.
8. Latt A., Rico-Latt I., Perez E., Krutikov V., Amada B. The use of organized molecular systems for the chemical decomposition of chemical warfare agents. *J. Russ. Chem. Society to them D. Mendeleev*. 2007. **51** (6): 36.
9. Popov A., Prokopieva T., Suprun I., Simanenko Y. The reactivity of inorganic nucleophiles in the transfer of phosphoryl and phosphonyl groups. *Theoret. and Experim. Chem.* 2000. **36** (4): 226.
10. Rappoport E., Liebmann J. The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids. (England: John Wiley & Sons Ltd., 2009).
11. Morales-Rojas H., Moss R. Phosphorolytic Reactivity of o-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles. *Chem. Rev.* 2002. **102**: 2497.
12. Simanenko Y., Popov A., Prokopyeva T., Karpichev E., Savelova V., Suprun I., Banton K. Neo-organic anionic oxygen-containing nucleophiles are effective acceptors of the acyl group. Hydroxylamine – the «leader» in the series of α -nucleophiles. *Russ. J. Org. Chem.* 2002. **38** (9): 1341.
13. Green A., Sainsbury G., Saville B., Stansfield M. The Reactivity of Some Active Nucleophilic Reagents with Organophosphorus Anticholinesterases. *J. Chem. Soc.* 1958. (4): 1583.
14. Kirby A., Younas M. The Reactivity of Phosphate Esters. Reactions of Diesters with Nucleophiles. *J. Chem. Soc. (B)*. 1970. (6): 1165.
15. Jencks W., Gilchrist M. Nonlinear Structure-Reactivity Correlations. The Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. **90** (10): 2622.
16. Fountain K., Tady D., Paul T., Golynskiy M. The α -Effect in Benzyl Transfers from Benzylphenylmethyl Sulfonium Salts to N-Methylbenzohydroxamate Anions. *J. Org. Chem.* 1999. **64** (18): 6547.

REFERENCES

1. John O., Edwards R., Pearson G. The Factors Determining Nucleophilic Reactivities. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. **84** (1): 16.
2. Nick J., John O. Edwards R. The Alpha Effect. Review. *International J. Chem. kinetics*. 1973. **5**: 1.
3. Popov A., Savelova V. Modern approaches to the design of highly efficient nucleophilic systems. *Theoret. and Experim. Chem.* 1999. **35** (1): 1.
4. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1381.
5. Yu-Chu Y., James A., Baker J. Ward R. Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.* 1992. **92** (8): 1729.
6. Grekov A., Veselov V. α -Effect in the chemistry of organic compounds. *Advances in Chem.* 1978. **47** (7): 1200.

17. Khairat M., John O., Edwards R. The Mechanism of the Oxidation of Some Aromatic Amines by Peroxyacetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. **84** (5): 763.
18. Buncl E., Wilson H., Chuaqui C. Reactivity-selectivity correlations. 4. The α -effect in S_N2 reactions at sp^3 carbon. The reactions of hydrogen peroxide anion with methyl phenyl sulfates. *J. Am. Chem. Soc.* 1982. **104** (18): 4896.
19. Hoz S., Buncl E. Pitfalls in the determination of the α -effect by a two-point analysis. The effect of solvent on the α -effect. *Tetrahedron Lett.* 1984. **25** (32): 3411.
20. Dixon J., Bruice T. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* 1972. **94** (6): 2052.
21. Palling D., Jencks W. Nucleophilic reactivity toward acetyl chloride in water. *J. Am. Chem. Soc.* 1984. **106** (17): 4869.
22. Jeffrey J., Page M. Buffer catalysis in the hydrazinolysis of benzylpenicillin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1980. 220.
23. Bernasconi C., Leyes A., Eventova I., Rapoport Z. Kinetics of the Reactions of β -Methoxy- α -nitrostilbene with Methoxyamine and N-Methylmethoxyamine. Direct Observation of the Intermediate in Nucleophilic Vinylic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. **117** (6): 1703.
24. Buncl E., Ik-Hwan Um. The α -effect and its modulation by solvent. *Tetrahedron Lett.* 2004. **60** (36): 7801.
25. DePuy C., Della E., Filley J., Grabowski J., Birbaum V. Absence of an α -effect in the gas-phase nucleophilic reactions of hydroperoxide ion. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **105** (8): 2481.
26. Saul W., Mitchel D., Schlegel B., Minot C., Eisenstein O. Theoretical studies of S_N2 transition states, the alpha effect. *Tetrahedron Lett.* 1982. **23** (6): 615.
27. Moutiers G., Guével E., Cannes C., Terrier F., Buncl E. The α -Effect in S_NAr Substitutions – Reaction between Oximate Nucleophiles and 2,4-Dinitrofluorobenzene in Aqueous Solution. *Europ. J. Org. Chem.* 2001. (17): 3279.
28. Ik-Hwan Um, Eun-Ju Lee, Jin-Ah Seok, Kyung-Hee Kim. The α -Effect in Reactions of sp -Hybridized Carbon Atom: Michael-Type Reactions of 1-Aryl-2-propyn-1-ones with Primary Amines. *J. Org. Chem.* 2005. **70** (19): 7530.
29. Fountain K., Felkerson C., Driskell J., Lamp B. The α -Effect in Methyl Transfers from S-Methyldibenzothiophenium Fluoroborate to Substituted N-Methylbenzohydroxamates. *J. Org. Chem.* 2003. **68** (5): 1810.
30. Patterson E., Fountain K. On Gas Phase α -Effects. 1. The Gas-Phase Manifestation and Potential SET Character. *J. Org. Chem.* 2006. **71** (21): 8121.
31. Aubort J., Hudson R. The α -effect of hydroxamic acids. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* 1970. (15): 938.
32. Ik-Hwan Um, Ji-Youn Lee, Sun-Young Bae, Buncl E. Effect of modification of the electrophilic center on the α -effect. *Can. J. Chem.* 2005. **83**: 1365.
33. Nomura Y., Kubozono T., Hidaka M., Horibe M., Mizushima N., Yamamoto N., Takahashi T., Romiyama M. Predominant role of basicity of leaving group in α -effect for nucleophilic ester cleavage. *Bioorg. Chem.* 2004. **32**: 26.
34. Solomoichenko T., Sadovskii Y., Prokopëva T., Karpichev Y., Kapitanov I., Piskunova Zh., Savelova V., Popov A. Micellar effects of surfactants in cleavage of 4-nitrophenyl diethylphosphonate by hydroperoxide anion. *Theoret. and Experim. Chem.* 2006. **42** (6): 364.
35. Sadovskii Y., Solomoichenko T., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova Zh., Kostrikin M., Prokopëva T., Popov A. Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphate in micellar systems based on imidazolium gemini surfactants. *Theoret. and Experim. Chem.* 2012. **48** (2): 122.
36. Turovskaya M., Mikhailov V., Burakov N., Kapitanov I., Zubareva T., Lobachev V., Panchenko B.,

- Prokop'eva T. Reactivity of inorganic α -nucleophiles in acylgroup transfer processes in water and surfactant micelles: I. Systems based on organic complexes of tribromide anion. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. **53** (3): 351.
37. Albert L., Sergeant E. Ionization constants of acids and bases. (M.: Khimiya, 1964). [in Russian].
38. Jenks W. Catalysis in chemistry and enzymology. (M.: Mir, 1972). [in Russian].
39. Epstein J., Baver V., Saxe M., Demek M. The Chlorine-catalyzed Hydrolysis of Isopropyl Methylphosphonofluoride (Sarin) in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. **78** (8): 4068.
40. Jencks W., Carriuolo J. Reactivity of Nucleophilic Reagents toward Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. **82** (7-8): 1778.
41. Davis R., Nehring R., Blume W., Chuang C. The Oxibase Scale and Displacement Reactions. XVII. The Reaction of Nucleophiles with Ethyl Tosylate and the Extension of the Oxibase Scale. *J. Am. Chem. Soc.* 1969. **91**(1): 91.
42. Dixon E., Bruce C. α -Effect. IV. Additional Observation on the α -Effect Employing Malachite Green as Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* 1971. **93** (24): 6592.
43. Domingos J., Longhinotti E., Brandão T., Bunton C., Santos L., Eberlin M., Nome F. Mechanisms of Nucleophilic Substitution Reactions of Methylated Hydroxylamines with Bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate. Mass Spectrometric Identification of Key Intermediates. *J. Org. Chem.* 2004. **69** (18): 6024.
44. Zubareva T., Prokop'eva T., Kapitanov I., Belousova I., Razumova N., Popov A. Reactivity of N-alkyl derivatives of hydroxylamine in decomposition of 4-nitrophenyl diethylphosphonate in water and in cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Theoret. and Experim. Chem.* 2007. **43** (4): 247.
45. Prokop'eva T., Karpichev E., Belousova I., Turovskaya M., Shumeiko A., Kostykin M., Razumova N., Kapitanov I. Popov A. Characteristic features of the change in reactivity of supernucleophilic functional surfactants in acyl group transfer processes. *Theoret. Theoret. and Experim. Chem.* 2010. **46** (2): 94.
46. Singh S., Karpichev Y., Sharma R., Sahu A., Satnami M., Ghosh K. From α -nucleophiles to functionalized aggregates: exploring the reactivity of hydroxamate ion towards esterolytic reactions in micelles. *Org. Biomol. Chem.* 2015. **13**: 2827.
47. Hess R., Hengge A., Cleland W. Kinetic Isotope Effects for Acyl Transfer from p-Nitrophenyl Acetate to Hydroxylamine Show a pH-Dependent Change in Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. **119** (30): 6980.
48. Bruce T., Benkovich S. Mechanisms of bioorganic reactions. (M.: Mir, 1970). [in Russian].
49. Kirby A., Jencks W. The Reactivity of Nucleophilic Reagents toward the p-Nitrophenyl Phosphate Dianion. *J. Am. Chem. Soc.* 1965. **87** (14): 3209.
50. Behrmann E., Biallas M., Brass H., Edwards J., Isaacs M. Reactions of Phosphate Acid Esters with Nucleophiles. II. Survey of Nucleophiles Reacting with p-Nitrophenyl Methyl Phosphonate Anion. *J. Org. Chem.* 1970. **35** (9): 3069.
51. Davies D., Deary M. A convenient preparation of aqueous methyl hydroperoxide and a comparison of its reactivity towards triacetylenediamine with that of other nucleophiles: the mechanism of peroxide bleach activation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* 1992. (4): 559.
52. Sander E., Jencks W. General acid and base catalysis of the reversible addition of hydrogen peroxide to aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. **90** (16): 4377.
53. Hammond P., Kern C., Hong F., Kollmeyer T., Pang Y., Brimijoin S. Cholinesterase Reactivation in Vivo with a Novel Bis-Oxime Optimized by Computer-Aided Design. *J. Pharmacol. Experim. Therap.* 2003. **307** (1): 190.
54. Wang J, Gu J, Leszczynski J., Feliks M., Sokalski W. Oxime-Induced Reactivation of Sarin-

- Inhibited AchE: A Theoretical Mechanisms Study. *J. Phys. Chem. B*. 2007. **111** (9): 2404.
55. Musilek K., Kuca K., Jun D., Dolezal M. Progress in Synthesis of New Acetylcholinesterase Reactivators During the Period 1990-2004. *Current Org. Chem.* 2007. **11** (2): 229.
56. Kassa J., Kuca K., Bartosova L., Kunesova G. The Development of New Structural Analogues of Oximes for the Antidotal Treatment of Poisoning by Nerve Agents and the Comparison of Their Reactivating and Therapeutic Efficacy with Currently Available Oximes. *Current Org. Chem.* 2007. **11** (2): 267.
57. Musilek K., Holas O., Jun G., Dohnal V., Gunn-Moore F., Opletalova V., Dolezal M., Kuca K. Monooxime reactivators of acetylcholinesterase with (E)-but-2-ene linker – Preparation and reactivation of tabun- and paraoxon-inhibited acetylcholinesterase. *Bioorg. Med. Chem.* 2007. **15** (21): 6733.
58. Yang G., Oh K., Park N., Jung Y. New oxime reactivators connected with $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2$ linker and their reactivation potency for organophosphorus agents-inhibited acetylcholinesterase. *Bioorg. Med. Chem.* 2007. **15** (24): 7704.
59. Musilek K., Kucera J., Jun D., Dohnal V., Opletalova V., Kuca K. Monoquaternary pyridinium salts with modified side chain-synthesis and evaluation on model of tabun- and paraoxon-inhibited acetylcholinesterase. *Bioorg. Med. Chem.* 2008. **16** (17): 8218.
60. Musilek K., Jun D., Cabal J., Kassa J., Gunn-Moore F., Kuca K. Design of a Potent Reactivator of Tabun-Inhibited Acetylcholinesterase-Synthesis and Evaluation of (E)-1-(4-Carbamoylpyridinium)-4-(4-hydroxyiminomethylpyridinium)-but-2-ene-dibromide (K203). *J. Med. Chem.* 2007. **50** (22): 5514.
61. Terrier F., Rodriguez-Dafonte P., Guével E., Moutiers G. Revisiting the reactivity of oximate α -nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of sarin, soman and DFP under mild conditions. *Org. Biomol. Chem.* 2006. **4** (23): 4352.
62. Prokopyeva T., Simanenko Yu., Suprun I., Savelova V., Zubareva T., Karpichev E. Nucleophilic substitution at the tetracoordinated sulfur atom VI. The reactivity of oximate ions. *Russ. J. Org. Chem.* 2001. **37** (5): 694.
63. Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Mikhailov V., Razumova N., Prokop'eva T., Popov A. Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an α -nucleophile fragment in the head group. *Theoret. and Experim. Chem.* 2008. **44** (5): 292.
64. Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of hydroxyimino derivative of gemini imidazolium surfactant. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. **49** (9): 1291.
65. Jencks W., Brant S., Gandler J., Fendrich G., Nakamura C. Nonlinear Bronsted Correlations: The Roles of Resonance, Solvation and Changing Transition-State Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 1982. **104** (25): 7045.
66. Simanenko Yu., Prokopyeva T., Savelova V., Zakalichnaya O., Belousova I., Popov A., Sakukulin G. Nucleophilic substitution at the tetra-coordinating sulfur atom. III. Reactivity of anionic oxygen-containing nucleophiles – arylate and alcoholate ions. *Reakt. capable organ. connection*. 1989. **26** (1): 30.
67. Savelova V., Karpichev E., Simanenko Yu., Prokopyeva T., Lobachev L., Belousova I. Nucleophilic substitution at a tetracoordinated sulfur atom. IV. The reactivity of anionic nitrogen-containing nucleophiles. *Russ. J. Org. Chem.* 1996. **32** (4): 551.
68. Talmage S., Watson A., Hauschild V., Munro N., King J. Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination. *Current Org. Chem.* 2007. **11** (3): 285.
69. Wagner G., Sorrick D., Procell L., Brickhouse M., Mcvey I., Schwartz L. Decontamination of VX,

- GD, and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide. *Langmuir*. 2007. **23** (3): 1178.
70. Cassagne T., Cristau H., Delmas G., Desgranges M., Lion G., Magnaud G., Torreilles T., Virieux D. Destruction of Chemical Warfare Agents VX and Soman by α -Nucleophiles as Oxidizing Agents. *Heteroatom Chem.* – 2001. – **12**, № 6. – P. 485–490.
71. Wagner G., Yu-Chu Yang. Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. **41** (8). 1925.
72. Patent US 006245957 B1. Wagner G., Yu-Chu Yang. Universal Decontaminating Solution for Chemical Warfare Agents. 2001.
73. Patent US 006723891 B1. Wagner G., Procell L., Yu-Chu Yang and other. Molybdate/Peroxide Microemulsions useful for Decontamination of Chemical Warfare Agents. 2004.
74. Aubry J., Bouttemy S. Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate / Hydrogen Peroxide System. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. **119** (23): 5286.
75. Karpichev E., Kapitanov I., Gathergood N., Soukup O., Hepnarova V., Jun D., Kusa A., Acetylcholinesterase reactivators based on oxime-functionalized biodegradable ionic liquids. *Military Medical Science Letters*. 2018. **87** (1): 87.
76. Marrs T., Ballantyne B. Pesticide Toxicology and International Regulation. (England: John Wiley & Sons Ltd., 2004).
77. Marrs T., Maynard R., Sidell F. Chemical Warfare Agents: Toxicology and Treatment. (England: John Wiley & Sons Ltd., 2007).
78. Franke Z. Chemistry of toxic substances. REFERENCES REFERENCES – M.: Khimiya, 1973). [in Russian].
79. Mashkovsky M. Drugs. – M.: Medicine, 1998. [in Russian].
80. Kenley R., Bedford C., Dailey O. Howd J., Miller A. Nonquaternary cholinesterase reactivators. 2. α -Heteroaromatic aldoximes and thiohydroximates as reactivators of ethyl methylphosphonyl-acetylcholinesterase in vitro. *J. Med. Chem.* 1984. **27** (9): 1201.
81. Tarkka R., Buncel E. Origin of the Bell-Shaped α -Effect-Solvent Composition Plots. pKa-Solvent Dependence of the α -Effect at a Phosphorus Center. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. **117** (5): 1503.
82. Terrier F., Guével E., Chatrousse A., Moutiers G., Buncel E. The levelling effect of solvational imbalances in the reactions of oximate–nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of organophosphorus esters. *Chem. Commun.* 2003. (5): 600.
83. Degorre F. Degorre F., Kiffer D., Terrier F. Sulfur derivatives of 2-oxopropanal oxime as reactivators of organophosphate-inhibited acetylcholinesterase in vitro: synthesis and structure-reactivity relationships. *J. Med. Chem.* 1988. **31** (4): 757.
84. Green A., Saville B. The reaction of oximes with isopropyl methylphosphono-fluoridate (Sarin). *J. Chem. Soc.* 1956. 3887.
85. Han X., Balakrishnan V., Loon G., Buncel E. Degradation of the pesticide fenitrothion as mediated by cationic surfactants and α -nucleophilic reagents. *Langmuir*. 2006. **22** (21): 9009.
86. Han X., Balakrishnan V., Buncel E. Alkaline Degradation of the Organophosphorus Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic C₁₂, C₁₄, C₁₆, and C₁₈ Surfactants. *Langmuir*. 2007. **23** (12): 6519.
87. Balakrishnan M., Han X., Loon G., Dust J., Toullec J., Buncel E. Acceleration of Nucleophilic Attack on an Organophosphorothioate Neurotoxin, Fenitrothion, by Reactive Counterion Cationic Micelles. Regioselectivity as a Probe of Substrate Orientation within the Micelle. *Langmuir*. 2004. **20** (16): 6586.

88. Omakor J., Onyido I., Loon G., Buncel E. Mechanisms of abiotic degradation and soil-water interactions of pesticides and other hydrophobic organic compounds. Part 3. Nucleophilic displacement at the phosphorus centre of the pesticide fenitrothion [O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate] by oxygen nucleophiles in aqueous solution: α -effect and mechanism. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 2001. (3): 324.
89. Sidell F., Groff W. The Reactivability of Cholinesterase Inhibited by VX and Sarin in Man. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1974. **27**: 241.
90. Rider J., Moeller H., Puletti E., Swader J. Toxicity of Parathion, Systox, Octamethyl Pyrophosphoramidate, and Methyl Parathion in Man. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1969. **14**: 603.
91. Grossblatt N. Possible Long-Term Health Effects of Short-Term Exposure to Chemical Agents. (Washington: National Academy Press, 1982. **1**., 1984. **2**).
92. Aurbek N., Thiermann H., Szinicz L., Eyer P., Worek V. Analysis of inhibition, reactivation and aging kinetics of highly toxic organophosphorus compounds with human and pig acetyl cholinesterase. *Toxicology*. 2006. **224** (1–2): 91.
93. Reiner E., Simeon-Rudolf V. Pyridinium, imidazolium and quinuclidinium compounds: toxicity and antidotal effects against the nerve agents tabun and soman. *Arh. Hig. Rada Toxicol.* 2006. **57**: 171.
- Статья направлена в редакцию «24» марта 2020 года.

ВИКОРИСТАННЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ ДЛЯ ПОСИЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В ПРОЦЕСАХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗУ

Ю. В. Бардадим, С. М. Кобилінський, Л. В. Кобріна, С. В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ-160, 02160, Україна

**e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Фотокаталітичне окиснення є досить молодим напрямом, але водночас одним із найбільш перспективних, безпечних і ефективних методів видалення органічних забруднювачів (зокрема барвників і мікробних патогенів) із водного середовища. В огляді проаналізовано загальні відомості про діоксид титану, циклодекстрин та його похідні. Наведено результати останніх досліджень в області практичного застосування діоксиду титану й циклодекстринів для очищення стічних вод від органічних забруднювачів різної природи методами гетерогенного фотокаталізу, детально розглянуто принцип його роботи як фотокаталізатора. Адже завдяки своїм напівпровідниковим властивостям, нетоксичності, хімічній стабільності, високій фотокаталітичній активності він являє собою інтерес з погляду і наукового пошуку, і практичного застосування.

Ключові слова: циклодекстрин, діоксид титану, фотодеградація, фотокаталіз, органічні забруднювачі.

ВСТУП. Нині швидкий прогрес в урбанізації та індустріалізації країн, а також значне зростання населення призводять до забруднення повітря і водойм. Термінова потреба в джерелах чистої води привертає велику увагу в усьому світі. Очищення стічних вод способом рециркуляції може вирішити цю проблему, тому інтерес науковців до цього методу очищення зростає [1–4]. Оскільки різноманітні органічні сполуки, які скидають у воду, є складними (наприклад, органічні барвники, феноли,

поверхнево-активні речовини, пестициди, антибіотики й фармацевтичні препарати), дедалі важче знаходити універсальний спосіб очищення, що може повністю усунути всі види таких забруднювачів [1, 3]. Наразі відомі різні способи й технології очищення природних водойм від органічних відходів. Їх можна умовно класифікувати як фізичні, біологічні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані методи [2, 5, 6]. Фізико-хімічні методи, такі як коагуляція, флокуляція, мембранне розділення і адсорбція з активованим

вугіллям, належать до неруйнівних, проте не усувають проблему вторинного забруднення [3]. Наприклад, при коагуляції розчинні молекули забруднювальних речовин видаляються шляхом електростатичного притягання їх до протилежно заряджених молекул полімеру, у результаті залишається велика кількість забрудненого осаду, який необхідно додатково видаляти [6]. До недоліків зазначених способів можна віднести високу вартість процесів регенерації забруднених сорбентів і мембран, а також часткову втрату їх під час регенерації [7].

Часто використовують і біологічні методи – екологічно чисті, ефективні, відносно недорогі, які генерують менше осаду. Але, на жаль, вони мають певні технологічні обмеження (біологічне очищення триває довго й ефективно лише у великих водоймах), а деякі з них чутливі до токсичності забруднювальних речовин (наприклад, інсектицидів або антибіотиків) [7, 8]. Більш того, деякі забруднювачі за використання біологічних методів повільно розкладаються [6, 8]. Отже, з огляду на ці причини при очищенні стічних вод використовують більш потужні способи, такі як електрохімічний спосіб, озонування, фотокаталітичне окиснення [1, 6].

Фотокаталітичне окиснення є одним із найбільш перспективних, безпечних і ефективних методів видалення органічних забруднювачів (зокрема різноманітних барвників і мікробних патогенів) із водного середовища. [3, 9–11]. Ефективне застосування фотокаталізу залежить від багатьох факторів, зокрема від якості води, вибору відповідних окисників, джерела УФ-випромінювання, технологічних параметрів процесу окиснення. Порівняно з

іншими процесами фотокаталізу здійснюється, як правило, за температури й тиску навколишнього середовища і у підсумку відбувається повне окиснення органічних речовин до CO_2 і H_2O [12].

Серед напівпровідникових фотокаталізаторів діоксид титану (TiO_2) викликає величезну зацікавленість як перспективний матеріал завдяки нетоксичності, хімічній стабільності, високій фотокаталітичній активності [13–15].

TiO_2 існує у вигляді трьох поліморфних кристалічних модифікацій: анатазу, рутилу і брукіту [16]. Найпоширенішою і найбільш стабільною формою TiO_2 є рутит, хоча анатаз TiO_2 з погляду фотокаталітичної активності є більш активною формою [17–19].

Оскільки діоксид титану є напівпровідником, кожна його кристалічна модифікація характеризується певним значенням ширини забороненої зони: рутит – 3,0 еВ; анатаз – 3,2 еВ; брукіт – 3,3 еВ. Отже, всі вони поглинають випромінювання тільки в ультрафіолетовій ділянці спектра до 380 нм.

Відомо [16], що термодинамічно найстабільнішою модифікацією є рутит. При нагріванні анатаз і брукіт незворотно переходять у цю модифікацію (температурний інтервал переходу становить від 400 до 1000 °С). Слід зазначити, що стабільність кристалічних модифікацій залежить також від розміру наночастинок. Автори праці [20] експериментально показали, що анатаз має більшу термодинамічну стабільність за розміру частинок TiO_2 не більше 35 нм, брукіт – у межах 11–35 нм, а рутит – понад 35 нм.

Фотокаталітичні реакції в TiO_2 ініціюються при поглинанні фотонів з енергією,

що дорівнює або перевищує величину ширини забороненої зони. Це призводить до переходу електрона з валентної зони (ВЗ) напівпровідника в зону провідності (ЗП) з утворенням електрон-діркової пари, рис. 1.



Рис. 1. Схема фотогенерації носіїв заряду [21]

Отримані таким чином носії заряду здатні [21]:

- рекомбінувати з розсіюванням поглиненої енергії у вигляді тепла;
- захоплюватися метастабільними поверхневими станами;
- відновлювати сполуки – акцептори електронів, що мають потенціал відновлення нижче ЗП;
- окиснювати речовини, які є донорами електронів і мають потенціал відновлення вище ВЗ.

Таким чином, під дією джерела випромінювання з довжиною хвилі не більше 390 нм у діоксиді титану утворюється електронно-діркова пара з подальшим виходом носіїв заряду на поверхню частинки. Такі фотогенеровані носії заряду можуть мігрувати по поверхні і брати участь у хімічних реакціях. Це призводить до утворення вільних радикалів, які можуть окиснити практично будь-яку органічну сполуку.

Як відомо [20], фотокаталітична активність визначається часом життя фотогенерованих носіїв заряду і швидкістю їхнього перенесення по поверхні напівпровідника. Якщо електронно-діркова пара рекомбінується досить швидко ($< 0,1$ нс), то носії заряду не беруть участі в фотокаталітичному процесі. Отже, навіть великий вихід фотогенерованих носіїв заряду не гарантує високу ефективність фотокаталітичного процесу, якщо швидкість рекомбінації носіїв заряду велика чи ускладнений їхній транспорт по поверхні матеріалу.

В діоксиді титану фотогенеровані носії заряду мають великий час життя (~ 250 нс) [21].

За проведення фотокаталітичних реакцій із застосуванням TiO_2 встановлено [20–22], що ключовим параметром активності є фазовий склад. Найбільшу каталітичну активність має модифікація анатазу або контрольована суміш кристалічних фаз TiO_2 , наприклад, Degussa P25 (75:25 анатаз:рутил) [22, 23]. Виділяють також й інші параметри, що впливають на каталітичну активність: розмір частинок, ступінь кристалічності і наявність розвиненої питомої поверхні.

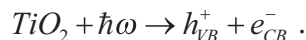
Для рідкофазних каталітичних процесів оптимальний розмір частинок міститься в діапазоні від 15 до 110 нм. Найбільшу фотокаталітичну активність у процесі окиснення мурашиної кислоти виявляють дрібні частинки розміром 15 нм, а за фотокаталітичного окиснення фенолу – 25–40 нм. Проте в тому ж процесі фотоокиснення фенолу під час одержання діоксиду титану реакцією TiOCl_2 і перекису водню максимальну швидкість окиснення спостерігали на частинках TiO_2 розміром 60–110 нм [16].

Відомо [16], що наявність розвиненої питомої поверхні і висока кристалічність – це взаємовиключні чинники, які визначають фотокаталітичну активність матеріалу. Кристалічна модифікація діоксиду титану порівняно з аморфним TiO_2 має значно менше дефектів, що знижує ймовірність процесів рекомбінації та сприяє безперешкодному переміщенню фотогенерованих носіїв заряду в об'ємі напівпровідника. Окисно-відновні реакції відбуваються на поверхні наночастинок, тому однією з основних характеристик активного каталізатора є розвинена питома поверхня. Водночас це означає наявність великої кількості дефектів у структурі, низький ступінь кристалічності. Отже, для забезпечення високої фотокаталітичної активності важливо дотримуватися балансу між зазначеними чинниками [24–27].

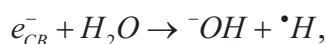
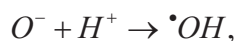
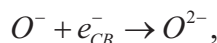
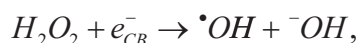
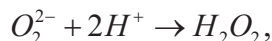
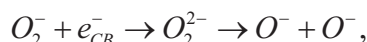
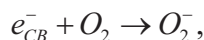
Висока популярність застосування діоксиду титану в різних галузях промисловості пояснюється не тільки фізичними параметрами, а й доступністю, простотою синтезу, нетоксичністю [28]. Уперше діоксид титану використали S. Frank і A. Bard для очищення стічних вод від ціаніду в 1977 році [29]. У результаті дослідження було запропоновано використовувати TiO_2 для очищення довкілля від токсичних домішок з використанням енергії сонячного світла. Було доведено антибактеріальну та противірусну активність TiO_2 , що знайшло застосування в медицині [30].

TiO_2 порівняно з іншими напівпровідниковими фотокаталізаторами (ZnO , ZrO_2 , CdS , WO_3 , MoS_2 , Fe_2O_3 і ін.) є ефективнішим і стабільнішим із плином часу. Енергія, необхідна для перебігу фотокаталітичних реакцій в TiO_2 , має дорівнювати чи пере-

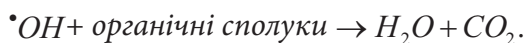
вищувати ширину його забороненої зони. В анатазі ширина забороненої зони становить близько 3,2 еВ, тому довжина хвилі світла повинна бути менше 390 нм (УФ-ділянка спектра) (рис. 2). При цьому відбувається перехід електрона e^- з валентної зони в зону провідності і генерація дірки h^+ у валентній зоні:



Ці носії заряду стають вільними і можуть або досягти поверхні частинки і потрапити в пастки типу Ti^{3+} і O^- , або рекомбінувати. Електрони й дірки, що досягають поверхні TiO_2 , є надзвичайно реакційноздатними, і за наявності в навколишньому середовищі молекул кисню й води ініціюють реакції окиснення і відновлення [31]:



Схематично деякі з цих процесів зображено на рис. 2. Утворені радикали O^- і $\cdot\text{OH}$, власне, і є тими хімічно активними сполуками, завдяки яким працює фотокаталітичне очищення – за їхньої наявності органічні молекули-забруднювачі, а також віруси й бактерії окиснюються до нейтральних молекул води і вуглекислого газу:



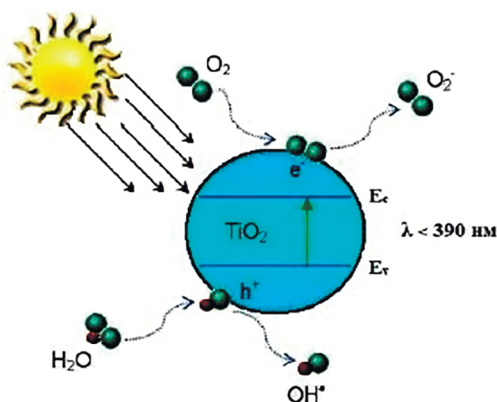


Рис. 2. Схема фотокаталізу на частинці TiO_2 [31]

Ефективність фотокаталізу характеризується квантовим виходом реакції – відношенням кількості молекул утвореного продукту до кількості поглинутих квантів випромінювання:

$$\Phi = \eta_i \eta_r,$$

де η_i – кількість носіїв заряду, що дісталися поверхні, а η_r – кількість носіїв заряду. За розмірів частинок діоксиду титану менше 2,5 нм всі носії заряду досягають поверхні. Однак у разі високої швидкості поверхневої рекомбінації V_{sr} порівняно зі швидкістю корисної реакції V_r квантовий вихід реакції може значно знизитися:

$$\eta_r = \frac{V_r}{V_{sr} + V_r}.$$

Таким чином, із процесами фотокаталізу значною мірою конкурують процеси об'ємної та поверхневої рекомбінації, за яких фотоіндуковані електрони і дірки поглинають енергію світла, але не виконують ніякої корисної роботи. Для зниження швидкості рекомбінації найбільш ефективним є просторове розділення носіїв заряду.

Однак не тільки електронна структура TiO_2 впливає на його фотокаталітичну

активність. Як уже зазначалося, не менш визначальними для процесів фотокаталізу є й такі властивості зразка, як розмір частинок, поруватість, концентрація ОН-груп, поверхневий заряд, інтенсивність абсорбції і десорбції [32]. Оскільки реакції окиснення органічних забруднювачів завжди відбуваються на поверхні TiO_2 , є очевидним, що при виборі морфології зразків пріоритет необхідно віддавати структурам із великою питомою поверхнею – наприклад, наночастинкам. Велика площа поверхні у таких зразків забезпечує бажану високу концентрацію поверхнево-активних центрів на одиницю маси TiO_2 . Однак при зменшенні розміру частинок необхідно враховувати неминуче зростання швидкості рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, що може знівелювати позитивний вплив збільшення поверхні і в кінцевому підсумку уповільнити фотокаталіз. Концентрація поверхневих гідроксильних груп є важливим чинником фотокаталітичної активності TiO_2 , оскільки впливає не тільки на утворення $\cdot\text{OH}$ -радикалів унаслідок захоплення фотозбуджених електронів, а й на адсорбцію органічних молекул-забруднювачів [28].

Одним з основних обмежень практичного використання TiO_2 як фотокаталізатора, поряд із високою швидкістю рекомбінації фотоіндукованих зарядів, є необхідність використання УФ-випромінювання внаслідок великої ширини забороненої зони TiO_2 . Сонячне світло виявляється непридатним для ефективної генерації вільних носіїв заряду, оскільки частка ультрафіолетових променів у його спектрі вкрай мала (~5% від кількості квантів).

Циклодекстрини (ЦД) – це природні циклічні олігосахариди, що складаються із

D-глюкопіранозних фрагментів, з'єднаних α -(1, 4)-глікозидними зв'язками (рис. 3 а, б).

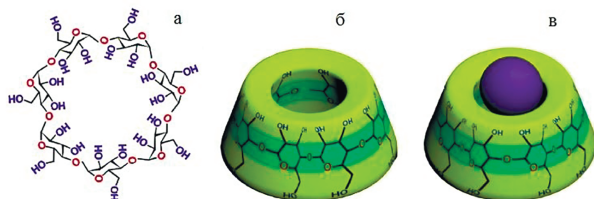


Рис. 3. Схема будови циклодекстрину:
а) структурна формула циклодекстрину;
б) форма зрізаного конуса;
в) комплекси включення

Найбільш поширеними є α , β і γ -ЦД, які містять відповідно шість, сім і вісім глюкопіранозних одиниць [33, 34]. Циклодекстрини, що містять менше 6 залишків глюкопіранози, не існують через стехіометричні причини.

Молекула ЦД має форму тора, що нагадує зрізаний конус. Ця форма стабілізована водневими зв'язками між ОН-групами і глікозидними угрупованнями. Всі ОН-групи в ЦД містяться на зовнішній поверхні молекули. Тому внутрішня поверхня ЦД є гідрофобною та здатною утворювати у водних розчинах комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи. У таких системах кільце ЦД є «молекулою-господарем», а включена речовина називається «гостем» (рис. 3 в) [34–38].

Циклодекстрини здатні до регенерації з відпрацьованих систем і до біодеструкції без утворення токсичних відходів, тому його широко застосовують у різних сферах нашого життя – найчастіше в харчовій промисловості, парфумерії, косметичі, фармацевтиці, медицині й технологіях очищення та знезараження навколишнього середо-

вища [39–42]. Крім цього, циклодекстрини можна застосовувати при обробленні тканин, в окремих областях аналітичної хімії, хроматографії, каталізу, нанотехнологій та в інших сферах [36, 43].

Унікальна здатність до селективного поглинання ЦД забруднювальних речовин полягає переважно у формуванні комплексів включення «господар – гість» між молекулами-мішенями відповідного розміру та порожнинами ЦД [44].

Молекули ЦД можуть уловлювати деякі органічні сполуки краще, ніж активоване вугілля, яке використовують для очищення стічних вод. До того ж головним недоліком активованого вугілля є повільне поглинання і втрата сорбційної здатності за великих об'ємів органічних забруднювачів (що, загалом, є характерним для всіх адсорбентів). ЦД як сорбент добре діє у вигляді тонкого покриття на носіях, особливо на пористих поверхнях, він може видаляти з води до 90% забруднень (стероїдних гормонів, хімікатів, бісфенолу А й мийних засобів). З урахуванням цієї здатності створено фільтри для очищення води на основі пористих β -ЦД-вмісних полімерів, отриманих шляхом нуклеофільного ароматичного заміщення гідроксильних груп β -ЦД тетрафтортерефталонітрилом. Маючи дуже розвинену питому поверхню і здатність до комплексоутворення, він ефективно зв'язує забруднювачі (упродовж 10 секунд відфільтровує з розчину 95% бісфенолу А) [45]. Автори праць [46–51] дослідили вплив циклодекстрину на фотодеградацію біс (4-гідроксифеніл)етану та 1,1-біс (4-гідроксифеніл)циклогексану з використанням TiO_2 . Запропоновано модель взаємодії бісфенол- β -циклодекстрин- TiO_2 , де органічна

сполука спочатку вступає у взаємодію типу «господар – гість» з β -циклодекстрином, а потім адсорбується на поверхні TiO_2 . Тобто β -циклодекстрин є допоміжною речовиною для органічних сполук при адсорбції TiO_2 [52].

У працях [36, 51] авторами досліджено полімер, отриманий шляхом зшивання ЦД із полікарбоновою кислотою, для очищення стічних вод, що містили метали, поліцикличесні ароматичні вуглеводні і алкілфеноли з концентрацією до кількох міліграмів на літр. Матеріал показав високу адсорбційну здатність: видалено понад 99% Co^{2+} , Ni^{2+} і Zn^{2+} , від 65 до 82% ароматичних вуглеводнів, а також від 69 до 90% алкілфенолів.

Наноккомпозит на основі β -ЦД-гліцин- TiO_2 продемонстрував задовільні адсорбційні характеристики для видалення іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} і Pb^{2+} із водних розчинів за таких умов: рН 7, тривалість контакту 1 год., навеска адсорбенту 0,01 г, початкова концентрація іонів металу 20 мг л⁻¹, температура 25 °С. Для опису адсорбційних характеристик використовували модель Ленгмюра, що найкраще відповідала експериментальним даним. За результатами обчислень максимальна адсорбційна ємність становила 147,1, 158,7 і 200,0 мг г⁻¹ для іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} і Pb^{2+} відповідно [52].

У роботах [53–55] показано високу селективність біорозкладного, біосумісного, нетоксичного адсорбенту на основі ЦД до іонів Pb^{2+} у присутності іонів інших металів. При цьому він може бути легко регенерований розчинами HCl , HNO_3 або етилендіамінтетраоцтової кислоти і повторно використаний упродовж принаймні п'ятих циклів без значної втрати адсорбційної здатності. Автори роботи [49] зазначають,

що після опромінення 250 Вт галоїдною лампою 1,1-біс(4-гідроксифеніл) циклогексану упродовж 12 год ефективність фотодеградації в присутності α -, β - і γ -ЦД й TiO_2 сягає 49, 90 й 86% відповідно, а за відсутності циклодекстрину фотодеградація становила лише 20%.

β -ЦД, адсорбований на поверхні фотокаталізатора, виконує важливу функцію: він утворює комплекс включення з барвником і забезпечує безпосередню близькість до фотокаталізатора, а також запобігає утворенню агрегатів барвника. β -ЦД також посилює фотокаталітичну активність фотокаталізатора [56–58].

У праці [59] наведено результати модифікації TiO_2 циклодекстрином для посилення селективної деградації бісфенолу-А та родаміну Б при опроміненні видимим світлом. Автори встановили зв'язок реакційної здатності гібридних матеріалів TiO_2/β -ЦД, синтезованих методом фізичної та фотоіндукованої адсорбції (за опромінення лампою 254 нм), із питомою площею поверхні частинок і простежили перебіг фотокаталітичного розкладання бісфенолу-А та родаміну Б. Було виявлено посилення деградації обох полютантів для зразка одержаного при УФ-опроміненні і тільки для родаміну при використанні TiO_2 з фізично адсорбованим циклодекстрином. Зроблено висновки про вплив методу синтезу і площі поверхні TiO_2 , модифікованого ЦД.

Автори робіт [60, 61] провели дослідження процесу фотодеградації метилоранжу в присутності TiO_2 та β -ЦД і його похідних. Встановлено, що значно підвищують інтенсивність цього процесу акрилати та малеїнати β -ЦД (майже в 1,5–2,0 рази). Досліджено фактори, що впливають на пе-

ребіг процесу фотодеструкції барвника, а саме: рН-середовища, концентрація та поверхнево-активні властивості β -ЦД та його похідних. Отримані результати свідчать, що для ефективної фотодеструкції метилоранжу оптимальні значення рН середовища повинні знаходитися в інтервалі від 3 до 5. Встановлено пряму залежність між окремими параметрами поверхнево-активних характеристик β -ЦД та його похідних.

У працях [62, 63] вивчали посилення фотодеградації бісфенолу-А у водному розчині у присутності β -циклодекстрину під УФ-лампю потужністю 30 Вт. Показано, що швидкість процесу залежала від величини рН і концентрації β -ЦД й бісфенолу-А. Посилення фотодеградації бісфенолу-А автори пояснюють передусім зниженням енергії зв'язку між деякими атомами молекули бісфенолу-А внаслідок взаємодії з β -ЦД. Також було досліджено фотокаталітичну деградацію бісфенолу-Ф з β -ЦД у водній дисперсії TiO_2 під галоїдною лампою потужністю 250 Вт ($\lambda \geq 365$ нм). Швидкість фотодеградації бісфенолу-Ф у водних розчинах, що містять β -ЦД і TiO_2 , була вищою, ніж при TiO_2 . Це пов'язано з посиленням адсорбції бісфенолу-Ф на поверхні TiO_2 і включенням бісфенолу-Ф до порожнини β -ЦД.

Роль β -ЦД у посиленні фотокаталітичного окиснення азобарвників за допомогою TiO_2 і у відновленні Cr^{4+} у водних розчинах досліджено в праці [64]. Швидкість фотодекolorизації азобарвників збільшувалася у сім разів у розчинах, що містили $0,8 \text{ г л}^{-1}$ TiO_2 і $4 \cdot 10^{-4} \text{ мг л}^{-1}$ β -ЦД. Автори запропонували механізм цього процесу.

Вплив ЦД на фотодеградацію фосфорорганічних пестицидів у гуміновій воді досліджували в праці [58]. Автори вияви-

ли значне збільшення константи швидкості фотодеградації і пояснили його ефектом включення в циклодекстрин реакційноздатних радикалів, генерованих фотосенсибілізатором гуміну.

Автори праці [65] порівняли фотокаталітичну деградацію барвника кислотного оранжевого під дією TiO_2 і TiO_2/β -ЦД. Здійснено фотокаталітичне видалення барвника за допомогою TiO_2/β -ЦД при видимому світлі та під різними джерелами випромінювання. TiO_2/β -ЦД показав найвищі фотокаталітичні властивості за всіх видів опромінення. Підтверджено, що час життя збуджених станів нереакційноздатних барвників подовжується при включенні їх у порожнину циклодекстрину і полегшується перенесення електронів із барвника в зону провідності TiO_2 , що підсилює деградацію забруднювальної речовини.

У роботі [57] було встановлено ефективну і повну деградацію барвника нільського червоного при використанні TiO_2/β -циклодекстринових колоїдів у водному розчині за опромінення видимим світлом. Вивчено вплив концентрації каталізатора й барвника на швидкість процесу. Встановлено, що фотокаталітична ефективність TiO_2/β -ЦД була у 1,8 раза більшою, ніж для немодифікованого TiO_2 .

Автори праці [66] вивчили фотокаталітичну активність TiO_2 із додаванням β -ЦД для знебарвлення барвника фіолетового основного під впливом УФ-випромінювання. Досліджено вплив різних технологічних параметрів, таких як початковий вміст барвника, тривалість освітлення, рН і концентрація каталізатора на ефективність фотокаталітичного знебарвлення. Факт комплексоутворення було підтверджено

даними УФ- і ІЧ-Фур'є-спектроскопії. Взаємодію TiO_2 і β -ЦД характеризували методами сканувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу й спектроскопії дифузного відбиття в УФ-ділянці. У праці [67] було оцінено ефективність фотодеколонізації барвника фіолетового кислотного під впливом ультрафіолетового випромінювання при використанні TiO_2 і TiO_2/β -ЦД. Досліджено також вплив концентрації барвника, рН і кількості каталізатора на ефективність фотознебарвлення. Виявлено, що ефективність фотодеколонізації подвоюється при використанні TiO_2/β -ЦД порівняно з немодифікованим TiO_2 . Запропоновано механізм фотодеколонізації барвника фіолетового кислотного під впливом ультрафіолетового випромінювання. Такі ж результати автори отримали при вивченні фотокаталітичного знебарвлення Родаміну Б при використанні TiO_2 і TiO_2/β -ЦД під впливом сонячного світла.

У праці [68] було зроблено спробу підвищити фотокаталітичну активність CeO_2 для фотодеколонізації метиленового синього у водних розчинах за допомогою β -ЦД під дією видимого світла. Було досліджено вплив основних параметрів, таких як початковий вміст барвника, рН і концентрація CeO_2 , а також тривалість опромінення на ступінь знебарвлення. рН розчину відігравала важливу роль для фотокаталітичної активності CeO_2 . Максимальну швидкість фотодеколонізації досягали при рН 11.

У роботах [69, 70] досліджено підвищення фотокаталітичної активності композитів ZnO/TiO_2 , модифікованих β -ЦД, у процесі фотодеколонізації Родаміну Б у вод-

ному розчині при опроміненні видимим світлом. Оптичні властивості ZnO/TiO_2 і композитів $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД було охарактеризовано за допомогою УФ-спектроскопії. Вивчено вплив різних робочих параметрів, таких як концентрація барвника Родаміну Б, кількість каталізатора, тривалість опромінення, початковий рівень рН і співвідношення ZnO/TiO_2 . Максимальне видалення спостерігали при рН 12. Зроблено порівняння фотокаталітичної ефективності $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД із ZnO/TiO_2 , ZnO і TiO_2 .

У праці [71] було досліджено структуру й адсорбційні властивості системи гліцин/ β -ЦД/вуглецеві нанотрубки для видалення метиленового синього, кислотного синього 113, метилоранжу і дисперсного червоного 1 при рН 8. Показано, що повного очищення стічної води (об'єм проби 100 мл, наважки каталізатора 0,1 г) досягали за кімнатної температури при тривалості контакту 10 хв.

Каталітичну активність TiO_2 /графен оксид/гемін оцінювали шляхом деградації Родаміну Б під впливом ультрафіолетового опромінювання та за присутності перекису водню. Потрійний композит проявляє чудову активність у широкому діапазоні рН від 3 до 11, а також стабільну каталітичну активність упродовж п'ятих циклів очищення [72].

Загалом на ефективність адсорбції забруднювальних речовин впливають такі чинники:

1. Ключовим чинником є рН, від якого залежить швидкість і якість процесу. Чимало досліджень показали, що оптимальні значення рН лежать у межах від 2,5 до 5 [73].
2. Початкова концентрація забруднювальних речовин [74, 75].

3. Дозування адсорбентів [73, 76, 77].

4. Тривалість контакту: залежить від типу адсорбенту і забруднювальних речовин. У більшості досліджених випадків повідомляється, що зі збільшенням тривалості контакту відсоток адсорбції також збільшується до досягнення рівноваги [78]. Наприклад, для Pb^{2+} рівноваги досягають через 60, 50 і 20 хвилин за початкової концентрації 30, 20 і 10 ppm відповідно [73].

5. Наявність конкурентних іонів: виявлено, що на ємність адсорбенту впливає присутність сторонніх іонів (напр., Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} та ін.) у розчині забруднювальної речовини [78, 79].

6. Температура: загалом спостерігається ендотермічний процес через підвищення температури з підвищенням адсорбційної здатності [78]. Наприклад, поглинання Pb^{2+} є ендотермічним процесом через швидку дифузію іонів металів через розчин, що виникає за високої температури, до зниження в'язкості розчину [73].

7. Тип опромінення. Наприклад, для посилення ефективності гетерокаталізу застосовують УФ-лампи з довжиною хвилі від 200 до 320 нм [80].

ВИСНОВКИ. Попри великий обсяг проведених досліджень зацікавленість до діоксиду титану продовжує зростати. Це пов'язано з необхідністю пошуку нових доступних функціональних матеріалів для очищення стічних вод. Тому зазначений напрям сучасної хімії активно розвивається і має величезні перспективи.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССАХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

**Ю. В. Бардадим, С. М. Кобилінський,
Л. В. Кобрина, С. В. Рябов**

*Институт химии высокомолекулярных
соединений НАН Украины, Харьковское шос-
се, 48, Киев, 02160, Украина*

**e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Фотокаталитическое окисление является достаточно молодым направлением, но одновременно одним из самых перспективных, безопасных и эффективных методов удаления органических загрязнителей (в частности, красителей и микробных патогенов) из водной среды. В обзоре проанализированы общие сведения о диоксиде титана, циклодекстрине и его производных. Приведены результаты последних исследований в области практического применения диоксида титана и циклодекстринов для очистки сточных вод от органических загрязнителей различной природы методами гетерогенного фотокаталіза, подробно рассмотрен принцип его работы как фотокаталізатора. Ведь благодаря своим полупроводниковым свойствам, нетоксичности, химической стабильности, высокой фотокаталітической активности он представляет интерес как для научного поиска, так и практического применения.

Ключевые слова: циклодекстрин, диоксид титана, фотодеградация, фотокаталілиз, органические загрязнители.

THE USE OF CYCLODEXTRINS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF TITANIUM DIOXIDE IN THE HETEROGENEOUS CATALYSIS

**Yu. V. Bardadym, S. M. Kobylinskiy,
L. V. Kobrina, S. V. Riabov**

*Institute of Macromolecular Chemistry at
the National Academy of Sciences of Ukraine,
48, Kharkivske Shosse, Kyiv-160, Ukraine,
02160*

**e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Photocatalytic oxidation is a very young direction, but in the same time it is one of the most promising, safe and effective methods of removing organic pollutants (in particular dyes and microbial pathogens) from the aquatic environment. General information on titanium dioxide, cyclodextrin and its derivatives is presented in this literature review. The results of recent studies regarding the practical application of titanium dioxide and cyclodextrins for the treatment of wastewaters and purification them from organic pollutants of various nature by the methods of heterogeneous photocatalysis are given, the principles of their work as a photocatalytic system are discussed in detail. These compounds are of interest in terms of both scientific search and practical application due to their semiconductor properties, non-toxicity, chemical stability, high photocatalytic activity.

Key words: cyclodextrin, titanium dioxide, photodegradation, photocatalysis, organic pollutants.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Khin M. M., Nair A. S., Babu V. J., Murugan R., Ramakrishna S.* A review on nanomaterials for environmental remediation // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – **5**. – P. 819–875. <https://doi.org/10.1039/C2EE21818F>
2. *Wang W., Tad M. O., Shao Z.* Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment // *Chem. Soc. Rev.*, – 2015. – **44**. – P. 5371–5548. <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>
3. *Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S.* Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review // *Mater. Sci. Forum.* – 2012. – **734**. – P. 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>
4. *Wang J., Wang S.* Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review // *J. Environ. Manag.* – 2016. – **182**. – P. 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
5. *Ibrahim R. K., Hayyan M., AlSaadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S.* Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water // *Environ. Sci. Pollut. R.* – 2016. – **23**. – P. 13754–13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
6. *Brillas E., Martinez-Huitle C. A.* Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – **166–167**. – P. 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
7. *Forgacs E., Cserha'ti T., Oros G.* Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // *Environ. Int.* – 2004. – **30**. – P. 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
8. *Hao O. J., Kim H., Chiang P.* Decolorization of wastewater // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2000. – **30**. – P. 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>

9. Reddy P. A. K., Reddy P. V. L., Kwon E., Kim K., Akter T., Kalagara S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media // *Environ. Int.* – 2016. – **91**. – P. 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>.
10. Serpone N., Emeline A. V. Semiconductor photocatalysis — past, present, and future outlook // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – **3**. – P. 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
11. Li Y., Chen F., He R., Wang Y., Tang N. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification // *Nanos. Mater. in Water Purif.* – 2019. – **24**. – P. 689–705. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6>
12. Hobbs C. E. Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials // *Polymers*. – 2019. – **11**, № 2. – P. 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>
13. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafat M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles // *Scientific Reports*. – 2018. – **8**, № 7104. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5>
14. Marks R., Yang T., Westerhoff P., Doudrick K. Comparative analysis of the photocatalytic reduction of drinking water oxoanions using titanium dioxide // *Water Res.* – 2016. – **104**. – P. 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.052>
15. Zhang D., Lee C., Javed H., Yu P., Kim J.-H., Alvarez P. J. Easily-recoverable, micron-sized TiO₂ hierarchical spheres decorated with cyclodextrin for enhanced photocatalytic degradation of organic micropollutants // *Environ. Science & Tech.* – 2018. – **52**, № 21. – P.12402–12411. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04301>
16. Tsang C. H. A., Li K., Zeng Y., Zhao W., Zhang T., Zhan Y., Xie R., Leung D. Y.C., Huang H. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast // *Environ. Internat.* – 2019. – **125**. – P. 200–228. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.015>
17. Khalid N.R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants // *Ceram. Internat.* – 2017. – **43**, № 17. – P. 14552–14571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>
18. Zangeneh H., Zinatizadeh A. A. L., Habibi M., Akia M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – **26**. – P. 1–36.
19. Chen X., Liu D., Wu Z., Cravotto G., Wu Z., Ye B. C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag-β-cyclodextrin/TiO₂ /AC with exposed {001} facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light // *Catalysis Commun.* – 2018. – **10**. – P. 496–100. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.026>
20. Васильева К. Л. Изучение фазовых превращений в поверхностном слое диоксида титана // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – **82**, № 5. – P. 731–736.
21. Hu X. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications // *Langmur.* – 2006. – **26**. – P. 3031–3039. <https://doi.org/10.1021/la902142b>
22. Ahmed A. Y., Kandiel T. A., Oekermann T. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO₂ surfaces: anatase versus rutile // *Journal of Phys. Chem. Let.* – 2011. – **2**. – P. 2461–2465. <https://doi.org/10.1021/jz201156b>
23. Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR // *J. Phys. Chem. B*, 2003. – **107**. – P. 4545–4549. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>
24. Alonso-Tellez A., Robert D., Keller V., Keller N. H₂S photocatalytic oxidation over WO₃/TiO₂

- Hombikat UV100 // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2014. – **21**. – P. 3503–3514.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2329-y>
25. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment // Nanotechnology. – 2018. – **29**, № 34. – P. 1–30. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
26. Zhang S., Lu X Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent // Chemosphere. – 2018. – **206**. – P. 777–783. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073>
27. Yang D. Material for a Sustainable Environment // IntechOpen. – 2018. – **3**. – P. 504. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
28. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
29. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders // J. Phys. Chem. – 1977. – **81**, № 15. – P. 1484–1488. <https://doi.org/10.1021/j150376a023>
30. Liu L., Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 9890–9918. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>
31. Verbruggen S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2015. – **24**. – P. 64–82. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001>
32. Khan M. M., Ansari S. A., Pradhan D., Ansari M. O., Han D. H., Lee J., Cho M. H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies // J. Mater. Chem. A. – 2014. – **2**. – P. 637–644. <https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>
33. Radu C., Parteni O., Ochiuz L. Application of cyclodextrins in medical textiles // Journal of Controlled Release. – 2016. – **224**. – P. 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>
34. Zhao F., Repo E., Yin D., Meng Y., Jafari S., Sillanpää M. EDTA-cross-Linked β -cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes // Environmental Science and Technology. – 2015. – **49**. – P. 10570–10580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
35. Mura P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2014. – **101**. – P. 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.02.022>
36. Sherje A. P., Dravyakar B. R., Kadam D., Jadhav M. Cyclodextrin-based nanosponges // Carbohydrate Polymers. – 2017. – **173**. – P. 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.086>
37. Yan J., Zhu Y., Qiu F., Zhao H., Yang D., Wang J., Wen W. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β -cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites // Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – **106**. – P. 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.030>
38. Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельников С. І. Синтез і властивості зшитих В-циклодекстринвмісних кополімерів та їхня роль у фотокаталітичних процесах // Укр. хим. журн. – 2014. – **80**, № 5. – P. 58–63.
39. Kurkov S. V., Loftsson T. Cyclodextrins. // Int. J. Pharm. – 2013. – **453**. – P. 167–180. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.055>
40. Alongi J., Poskovic M., Visakh P. M., Frache A., Malucelli G. Cyclodextrinnanosponges as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6 // Carbohydrate Polymers. – 2012. – **88**. –

- P. 1387–1394. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.038>
41. Cina V., Russo M., Lazzara G., Martino C. D., Meo L. P. Pre- and post-modification of mixed cyclodextrin-calixarene co-polymers: A route-towards tenability // Carbohydrate Polymer. – 2017. – **10**. – P. 1393–1403. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.018>
42. Daga M., Ullio C., Argenziano M., Dianzani C., Cavalli R., Trotta F. GSH-targeted nanosponges increase doxorubicin-induced toxicity in vitro and in vivo in cancer cells with high antioxidant defences // Free Radical Biology and Medicine. – 2016. – **97**. – P. 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.05.009>
43. Sikder T., Rahman M., Hosokawa J. T., Kurasaki M., Saito T. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins // Chemical Engineering Journal. – 2019. – **355**. – P. 920–941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.218>
44. Chen B., Chen S., Zhao H., Liu Y., Long F., Pan X. A versatile β -cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nanoadsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater // Chemosphere. – 2018. – **216**. – P. 605–616. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.157>
45. Alsbaiee A., Smith B. J., Xiao L., Ling Y., Helbling D. E., Dichtel W. R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer // Nature. – 2016. – **529**. – P. 190–194. <https://doi.org/10.1038/nature16185>
46. Guanghui W., Qi P., Xue X. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of β -cyclodextrin // J. Science Direct. – 2007. – **67**. – P. 762–769. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.041>
47. Wang N., Zhou L., Guo J., Ye Q., Lin J. M., Yuan J. Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with β -cyclodextrin // Appl. Surf. Sci. – 2014. – **305**. – P. 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.ap-susc.2014.03.054>
48. Lu F., Astruc D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water // Coordinational Chemistry Reviews. – 2018. – **356**. – P. 147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>
49. Wang G., Wu F., Zhang X. Enhanced TiO_2 photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions // J. of Hazardous Materials. – 2006. – **133**. – P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.058>
50. Рябов С. В., Бойко В. В., Кобріна Л. В. Циклодекстринвмісні полімери: синтез і використання. // Полімерний журнал. – 2018. – **40**, № 3. – P. 141–154.
51. Euvrard E., Morin-Crini N., Druart C., Bugnet J., Martel B., Cosentino C. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2016. – **12**. – P. 1826–1838. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.172>
52. Mousavi S. H., Mohammadi A. A cyclodextrin/glycine-functionalized TiO_2 nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater // Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – **114**. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.004>
53. Fallah Z., Isfahani H. N., Tajbakhsh M. Cyclodextrin-triazole-titanium Based Nanocomposite: Preparation, Characterization and Adsorption Behavior Investigation // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – **124**. – P. 251–265. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.016>
54. Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Jiang Z., Wang C. Water insoluble sericin/ β -cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue // Colloids Surf., B: Biointerfaces. – 2015. – **136**. – P. 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.038>

55. Chen J. R., Qiu F. X., Xu W. Z. S., Cao S., Zhu, H. J. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2 -based materials // *Appl. Catal., A: Gen.* – 2015. – **495**. – P. 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013>
56. Yang Z., Zhang X., Cui J. Self-assembly of bioinspired catecholic cyclodextrin TiO_2 heterosupramolecule with high adsorption capacity and efficient visible light photoactivity // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – **148–149**. – P. 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.002>
57. Lu S., Sun N., Wang T. Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a β -Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite // *Gen. Chem.* – 2017. – **3**. – P. 164–169. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>
58. Sangari N. U. A brief Review on the Applications of Zn and TiO_2 in Photocatalysis and their Modification with β -Cyclodextrin // *Asian J. Research Chem.* – 2018. – **11**, № 3. – P. 681–691. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00121.9>
59. Zhang X., Li X., Deng N. Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/ TiO_2 under visible light irradiation // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2012. – **51**. – P. 704–709. <https://doi.org/10.1021/ie201694v>
60. Radchenko O., Sinelnikov S., Moskalenko O., Riabov S. Nanocomposites based on titanium dioxide, modified by β -cyclodextrin containing copolymers // *J. Appl. Polym.* – 2018. – **135**. – P. 46–373. <https://doi.org/10.1002/app>
61. Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельников С. І., Лаптії С. В. Синтез та властивості діоксиду титану, модифікованого β -циклодекстринними полімерами // *Укр. хим. журн.* – 2015. – **81**, № 7. – P. 68–73.
62. Wang G., Wu F., Zhang X., Luo M., Deng N. Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of β -cyclodextrin under UV light // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* – 2006. – **81**. – P. 805–811. <https://doi.org/10.1002/jctb.1513>
63. Zhou Y., Gu X., Zhang R., Lu J. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – **54**, № 1. – P. 426–433. <https://doi.org/10.1021/ie503414k>
64. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/ β -cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation // *Applied Water Science.* – 2014. – **71**. – P. 115–127. <https://doi.org/10.1007/s1320101402235>
65. Li J., Jia S., Sui G., Du L. Preparation of a cerium/titanium composite with porous structure and enhanced visible light photocatalytic activity using β -cyclodextrin polymer microspheres as the template // *Chemical Papers.* – 2017. – **72**, № 2. – P. 369–379. <https://doi.org/10.1007/s1169601702865>
66. Velusamy P., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S., Kannan N. Modification of the photocatalytic activity of TiO_2 by β -cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye // *Journal of Advanced Research.* – 2014. – **5**. – P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2012.10.001>
67. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Photocatalytic effect of β -cyclodextrin on semiconductors for the removal of acid violet dye under UV light irradiation // *Desalination and Water Treatment.* – 2014. – **52**, № 16–18. – P. 3432–3444. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.809024>
68. Pitchaimuthu S., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of CeO_2 using β -cyclodextrin on visible light assisted decoloration of methylene blue // *Water Science & Technology.* – 2014. – **69**, № 1. – P. 113–119. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.553>
69. Velusamy P., Lakshmi G., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S. Investigation of photocatalytic activity of $(\text{ZnO}/\text{TiO}_2)$ modified by β -cyclodextrin in photodecoloration of rhodamine

- B under visible light irradiation // *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – **1**, № 1. – P. 1–5.
70. San Keskin N. O., Celebioglu A., Sarioglu O. F., Uyar T., Tekinay T. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2018. – **161**. – P. 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.047>
 71. Mohammadi A., Veisi P. High adsorption performance of β -cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – **6**, № 4. – P. 4634–4643. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.002>
 72. Munikrishnapa C., Kumar S. Shivakumara S., Mohan Rao G., Munichandraiah N. The TiO_2 -graphene oxide-Hemin ternary hybrid composite material as an efficient heterogeneous catalyst for the degradation of organic contaminants // *J. of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2019. – **4**, № 1. – P. 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.12.003>
 73. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Atieh M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – **157**. – P. 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
 74. Mamba G., Mbianda X. Y., Govender P. P. Phosphorylated multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymer: Synthesis, characterisation and potential application in water purification // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – **98**, № 1. – P. 470–476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.034>
 75. Zhu H., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. Cyclodextrin-functionalized Ag/AgCl foam with enhanced photocatalytic performance for water purification // *J. of Colloid and Interface Science*. – 2018. – **531**, № 1. – P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.045>
 76. Gupta V. K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review // *Environmental Science and Technology*. – 2016. – **46**, № 2. – P. 93–118. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1061874>
 77. Qui P., Wang S., Tian C., Lin Z. Adsorption of low-concentration mercury in water by 3D cyclodextrin/graphene composites: Synergistic effect and enhancement mechanism // *Environmental Pollution*. – 2019. – **252**. – P. 1133–1141. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.034>
 78. Chibban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal // *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. – 2012. – **4**, № 5. – P. 91–102. <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>
 79. Taka A. L., Pillay K., Mbianda X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – **159**. – P. 94–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.027>
 80. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review // *Nanotechnology*. – 2018. – **29**, № 34. – p. 342001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

REFERENCES

1. Khin M. M., Nair A. S., Babu V. J., Murugan R., Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ. Sci.* 2012. **5**: 819. <https://doi.org/10.1039/C2EE21818F>
2. Wang W., Tad M. O., Shao Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis-

- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44**: 5371.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>
3. Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S. Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *Mater. Sci. Forum.* 2012. **734**: 247. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>
4. Wang J., Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *J. Environ. Manag.* 2016. **182**: 620. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
5. Ibrahim R. K., Hayyan M., AlSaadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ. Sci. Pollut. R.* 2016. **23**: 13754. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
6. Brillas E., Martinez-Huitle C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* 2015. **166**: 603. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
7. Forgacs E., Cserha'ti T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 2004. **30**: 953. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
8. Hao O. J., Kim H., Chiang P. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2000. **30**: 449. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>
9. Reddy P. A. K., Reddy P. V. L., Kwon E., Kim K., Akter T., Kalagara S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. *Environ. Int.* 2016. **91**: 94. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>
10. Serpone N., Emeline A. V. Semiconductor photocatalysis – past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**: 673. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
11. Li Y., Chen F., He R., Wang Y., Tang N. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanos. Mater. in Water Purif.* 2019. **24**: 689. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6>
12. Hobbs C. E. Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials. *Polymers.* 2019. **11**: 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>
13. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Scientific Reports.* 2018. **8**: 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5>
14. Marks R., Yang T., Westerhoff P., Doudrick K. Comparative analysis of the photocatalytic reduction of drinking water oxoanions using titanium dioxide. *Water Res.* 2016. **104**: 11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.052>
15. Zhang D., Lee C., Javed H., Yu P., Kim J.-H., Alvarez P. J. Easily-recoverable, micron-sized TiO₂ hierarchical spheres decorated with cyclodextrin for enhanced photocatalytic degradation of organic micropollutants. *Environ. Science & Tech.* 2018. **52**: 12402. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04301>
16. Tsang C. H. A., Li K., Zeng Y., Zhao W., Zhang T., Zhan Y., Xie R., Leung D. Y.C., Huang H. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environ. Internat.* 2019. **125**: 200. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.015>
17. Khalid N.R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants. *Ceram. Internat.* 2017. **43**: 14552. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>
18. Zangeneh H., Zinatizadeh A. A. L., Habibi M., Akia M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. **26**: 1.

19. Chen X., Liu D., Wu Z., Cravotto G., Wu Z., Ye B. C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag- β -cyclodextrin/TiO₂/AC with exposed {001} facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light. *Catalysis Commun.* 2018. **10**: 496. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.026>
20. Vasilyeva K. L. The study of phase transformations in the surface layer of titanium dioxide. *Journal of Applied Chemistry*. 2018. **82**: 731. [in Russian]
21. Hu X. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmur*. 2006. **26**: 3031. <https://doi.org/10.1021/la902142b>
22. Ahmed A. Y., Kandiel T. A., Oekermann T. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO₂ surfaces: anatase versus rutile. *Journal of Phys. Chem. Let.* 2011. **2**: 2461. <https://doi.org/10.1021/jz201156b>
23. Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**: 4545. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>
24. Alonso-Tellez A., Robert D., Keller V., Keller N. H₂S photocatalytic oxidation over WO₃/TiO₂ Hombikat UV100. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. **21**: 3503. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2329-y>
25. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment. *Nanotechnology*. 2018. **29**: 1. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
26. Zhang S., Lu X Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. *Chemosphere*. 2018. **206**: 777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073>
27. Yang D. Material for a Sustainable Environment. *IntechOpen*. 2018. **3**: 504. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
28. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* 2014. **114**: 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
29. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* 1977. **81**: 1484. <https://doi.org/10.1021/j150376a023>
30. Liu L., Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications. *Chem. Rev.* 2014. **114**: 9890. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>
31. Verbruggen S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2015. **24**: 64. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001>
32. Khan M. M., Ansari S. A., Pradhan D., Ansari M. O., Han D. H., Lee J., Cho M. H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2**: 637. <https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>
33. Radu C., Parteni O., Ochiuz L. Application of cyclodextrins in medical textiles. *Journal of Controlled Release*. 2016. **224**: 146. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>
34. Zhao F., Repo E., Yin D., Meng Y., Jafari S., Sillanpää M. EDTA-cross-Linked β -cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes. *Environmental Science and Technology*. 2015. **49**: 10570. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
35. Mura P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution. *Journal of Pharmaceutical and*

- Biomedical Analysis*. 2014. **101**: 238. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.02.022>
36. Sherje A. P., Dravyakar B. R., Kadam D., Jadhav M. Cyclodextrin-based nanosponges. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **173**: 37. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.086>
37. Yan J., Zhu Y., Qiu F., Zhao H., Yang D., Wang J., Wen W. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β -cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. **106**: 168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.030>
38. Opanasenko O. A., Ryabov S. V., Sinelnikov S. I. Synthesis and properties of crosslinked B-cyclodextrin-containing copolymers and their role in photocatalytic processes. *Ukr. Chem. Journ.* 2014. **80**: 58.
39. Kurkov S. V., Loftsson T. Cyclodextrins. *Int. J. Pharm.* 2013. **453**: 167. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.055>
40. Alongi J., Poskovic M., Visakh P. M., Frache A., Malucelli G. Cyclodextrinnanospheres as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6. *Carbohydrate Polymers*. 2012. **88**: 1387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.038>
41. Cina V., Russo M., Lazzara G., Martino C. D., Meo L. P. Pre- and post-modification of mixed cyclodextrin-calixarene co-polymers: A route towards tenability. *Carbohydrate Polymer*. 2017. **10**: 1393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.018>
42. Daga M., Ullio C., Argenziano M., Dianzani C., Cavalli R., Trotta F. GSH-targeted nanospheres increase doxorubicin-induced toxicity in vitro and in vivo in cancer cells with high antioxidant defences. *Free Radical Biology and Medicine*. 2016. **97**: 24. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.05.009>
43. Sikder T., Rahman M., Hosokawa J. T., Kurasaki M., Saito T. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins. *Chemical Engineering Journal*. 2019. **355**: 920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.218>
44. Chen B., Chen S., Zhao H., Liu Y., Long F., Pan X. A versatile β -cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nano-adsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater. *Chemosphere*. 2018. **216**: 605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.157>
45. Alsbaiee A., Smith B. J., Xiao L., Ling Y., Helbling D. E., Dichtel W. R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature*. 2016. **529**: 190. <https://doi.org/10.1038/nature16185>
46. Guanghui W., Qi P., Xue X. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of β -cyclodextrin. *J. Science Direct*. 2007. **67**: 762. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.041>
47. Wang N., Zhou L., Guo J., Ye Q., Lin J. M., Yuan J. Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with β -cyclodextrin. *Appl. Surf. Sci.* 2014. **305**: 267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.054>
48. Lu F., Astruc D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. **356**: 147. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>
49. Wang G., Wu F., Zhang X. Enhanced TiO_2 photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions. *J. of Hazardous Materials*. 2006. **133**: 85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.058>
50. Ryabov S. V., Boyko V. V., Kobrina L. V. Cyclodextrin-containing polymers: synthesis and use. *Polymer journal*. 2018. **40**: 141. [in Ukrainian].
51. Euvrard E., Morin-Crini N., Druart C., Bugnet J., Martel B., Cosentino C. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2016. **12**: 1826. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.172>

52. Mousavi S. H., Mohammadi A. A cyclodextrin/glycine-functionalized TiO_2 nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. **114**: 1. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.004>
53. Fallah Z, Isfahani H. N, Tajbakhsh M. Cyclodextrin-triazole-titanium Based Nanocomposite: Preparation, Characterization and Adsorption Behavior Investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. **124**: 251. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.016>
54. Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Jiang Z., Wang C. Water insoluble sericin/ β -cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue. *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. 2015. **136**: 375. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.038>
55. Chen J. R., Qiu F. X., Xu W. Z. S., Cao S., Zhu, H. J. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2 -based materials. *Appl. Catal., A: Gen.* 2015. **495**: 131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013>
56. Yang Z., Zhang X., Cui J. Self-assembly of bio-inspired catecholic cyclodextrin TiO_2 heterosupramolecule with high adsorption capacity and efficient visible light photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. **148**: 243. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.002>
57. Lu S., Sun N., Wang T. Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a β -Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite. *Gen. Chem.* 2017. **3**: 164. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>
58. Sangari N. U. A brief Review on the Applications of Zn and TiO_2 in Photocatalysis and their Modification with β -Cyclodextrin. *Asian J. Research Chem.* 2018. **11**: 681. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00121.9>
59. Zhang X., Li X., Deng N. Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/ TiO_2 under visible light irradiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. **51**: 704. <https://doi.org/10.1021/ie201694v>
60. Radchenko O., Sinelnikov S., Moskalenko O., Riabov S. Nanocomposites based on titanium dioxide, modified by β -cyclodextrin containing copolymers. *J. Appl. Polym.* 2018. **135**: 46373. <https://doi.org/10.1002/app.46373>
61. Opanasenko O. A., Ryabov S. V., Sinelnikov S. I., Laptiy S. V. Synthesis and properties of titanium dioxide modified with β -cyclodextrin-containing polymers. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**: 68. [in Ukrainian].
62. Wang G., Wu F., Zhang X., Luo M., Deng N. Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of β -cyclodextrin under UV light. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006. **81**: 805. <https://doi.org/10.1002/jctb.1513>
63. Zhou Y., Gu X., Zhang R., Lu J. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. **54**: 426. <https://doi.org/10.1021/ie503414k>
64. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/ β -cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation. *Applied Water Science*. 2014. **71**: 115. <https://doi.org/10.1007/s1320101402235>
65. Li J., Jia S., Sui G., Du L. Preparation of a cerium/titanium composite with porous structure and enhanced visible light photocatalytic activity using β -cyclodextrin polymer microspheres as the template. *Chemical Papers*. 2017. **72**: 369. <https://doi.org/10.1007/s1169601702865>
66. Velusamy P., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S., Kannan N. Modification of the photocatalytic activity of TiO_2 by β -cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye. *Journal of Advanced Research*. 2014. **5**: 19. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2012.10.001>
67. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Photocatalytic effect of β -cyclodextrin on semiconductors for the removal

- of acid violet dye under UV light irradiation. *Desalination and Water Treatment*. 2014. **52**: 3432. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.809024>
68. Pitchaimuthu S., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of CeO₂ using β -cyclodextrin on visible light assisted decoloration of methylene blue. *Water Science & Technology*. 2014. **69**: 113. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.553>
69. Velusamy P., Lakshmi G., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S. Investigation of photocatalytic activity of (ZnO/TiO₂) modified by β -cyclodextrin in photodecoloration of rhodamine B under visible light irradiation. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. 2015. **1**: 1.
70. San Keskin N. O., Celebioglu A., Sarioglu O. F., Uyar T., Tekinay T. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. **161**: 169. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.047>
71. Mohammadi A., Veisi P. High adsorption performance of β -cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. **6**: 4634. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.002>
72. Munikrishnappa C., Kumar S. Shivakumara S., Mohan Rao G., Munichandraiah N. The TiO₂-graphene oxide-Hemin ternary hybrid composite material as an efficient heterogeneous catalyst for the degradation of organic contaminants. *J. of Science: Advanced Materials and Devices*. 2019. **4**: 80. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.12.003>
73. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Atieh M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*. 2016. **157**: 141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
74. Mamba G., Mbianda X. Y., Govender P. P. Phosphorylated multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymer: Synthesis, characterisation and potential application in water purification. *Carbohydrate Polymers*. 2013. **98** (1): 470. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.034>
75. Zhu H., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. Cyclodextrin-functionalized Ag/AgCl foam with enhanced photocatalytic performance for water purification. *J. of Colloid and Interface Science*. 2018. **531** (1): 11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.045>
76. Gupta V. K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review. *Environmental Science and Technology*. 2016. **46** (2): 93. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1061874>
77. Qui P., Wang S., Tian C., Lin Z. Adsorption of low-concentration mercury in water by 3D cyclodextrin/graphene composites: Synergistic effect and enhancement mechanism. *Environmental Pollution*. 2019. **252**: 1133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.034>
78. Chibban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2012. **4** (5): 91. <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>
79. Taka A. L., Pillay K., Mbianda X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **159**: 94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.027>
80. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*. 2018. **29** (34): 342001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

Надійшла 06.08.2020

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СИНТЕЗ І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАТИНОВІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Ю. К. Пірський^{1*}, Ф. Д. Манілевич¹, Т. М. Панчишин¹, Я. В. Колосовський²,
О. Г. Алабута³

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

*e-mail: pirskey@ionc.kiev.ua

² Приватне акціонерне товариство «ЕЛМІЗ», вул. Бориспільська, 9, Київ, 02099, Україна

³ Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», просп. Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, Київ, 03056, Україна

Представлено результати робіт із синтезу високоефективних наноконпозиційних платиновмісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72 електровідновлення кисню поліол-методом для воднево-кисневих паливних елементів та розглянуто шляхи підвищення їхньої активності. Показано, що зниження температури від 160 до 75 °C і використання полівінілпіролідону (ПВП) та формальдегіду підвищують електрокаталітичні характеристики одержуваних матеріалів. Проведені фізико-хімічні дослідження показали, що використання під час синтезу каталізаторів ПВП у кількості 110–330 мг/100 мл етиленгліколю сприяє утворенню наночастинок платини розміром 1.7–5.7 нм із рівномірним розподілом їх по поверхні вуглецевого носія, що позитивно впливає на каталітичну активність одержуваних матеріалів. За допомогою плаваючого газодифузійного електрода та методу стаціонарних поляризаційних кривих досліджено кінетику електрохімічного відновлення кисню на синтезованих каталізаторах. Отримані кінетичні характеристики електровідновлення кисню на досліджених каталізаторах свідчать, що механізм цього процесу залежить як від густини струму, так і від методу синтезу каталізаторів.

Ключові слова: нанорозмірні платинові каталізатори, електровідновлення кисню, паливний елемент.

ВСТУП. Серед різних систем генерації електроенергії паливні елементи (ПЕ) є найбільш перспективними і екологічно безпечними. Вони можуть працювати з високою ефективністю за різних температур, утворюючи низьку або нульову кількість шкідливих відходів. Дослідження, проведені у світі впродовж останніх двадцяти ро-

ків, дозволили створити прототипи ПЕ із вражаючими характеристиками [1].

Основною проблемою, яка стримує широке використання паливних елементів, є сповільненість реакції відновлення кисню по відношенню до супутньої реакції окислення водню, що зумовлює високу перенапругу на катоді і, як наслідок, недостатню

продуктивність ПЕ. Для вирішення цієї проблеми необхідні нові ефективні каталізатори електровідновлення кисню, які будуть відповідати суворим вимогам підвищення продуктивності. Вони повинні бути дуже довговічними і придатними для виробництва у великих обсягах із високими виходами і винятковою якістю. Таким вимогам відповідають платинові електрокаталізатори, які на сьогодні мають кращі показники серед інших каталізаторів, що застосовуються в низькотемпературних ПЕ. Проведені дослідження показали, що характеристики платинових електрокаталізаторів залежать від методів та умов їхнього отримання [2–4]. Відомо, що активність каталізаторів може бути підвищена шляхом досягнення рівномірного розподілу нанорозмірних активних частинок Pt і високого завантаження їх на вуглецевий носій з розвиненою поверхнею [5–7].

На сьогодні розроблено різні методи отримання платинових каталізаторів, такі як відновлення платини боргідридом [8] і мікроемульсією [9], поліол-синтез [10–11], електрохімічний [12–13] і колоїдний [14–15] методи, фотовідновлення [16–17]. Однак більшість відомих методів не забезпечує отримання високодисперсних наночастинок Pt, щільно завантажених на поверхню носія [18]. Тому вдосконалення існуючих і розвиток нових методів отримання таких каталізаторів тривають.

Виконаний в роботі [19] синтез наночастинок платини на сажі з використанням полівінілпіролідону (ПВП) як компонента, який стабілізує частинки платини, показав, що таким чином можна отримувати однорідні за розміром нанорозмірні частинки Pt, аналогічні тим, які формуються

в колоїдних розчинах без присутності нанодисперсної сажі. Електрохімічні характеристики відновлення кисню на таких каталізаторах були набагато вищими за характеристики, досягнуті при застосуванні каталізаторів, синтезованих без додавання ПВП. Однак використання під час синтезу високих концентрацій ПВП може призвести до зниження активної поверхні каталізаторів, що пов'язано з блокуючим ефектом полімерів ПВП на активні центри каталізаторів. Стабілізатор ПВП після синтезу залишається на поверхні готового каталізатора і перешкоджає доступу окислювача до його активних місць. За масового співвідношення ПВП : Pt = 0.1 питома активна площа каталізатора є високою і залишається такою при завантаженні Pt > 35 мас. %.

Метою цієї роботи було визначення оптимального складу розчину і умов відновлення платини в присутності ПВП для приготування високоактивних платинових каталізаторів електровідновлення кисню, в яких носієм є нанодисперсна сажа Vulcan XC-72.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для приготування Pt-вмісного розчину та синтезу каталізаторів використовували гексахлорплатинову кислоту H_2PtCl_6 , сажу Vulcan XC-72, яку попередньо піддавали окисленню в розчині HNO_3 , 1 М-розчини NaOH або KOH та H_2SO_4 для створення необхідного рН середовища, етиленгліколь (ЕГ) у різному співвідношенні з деіонізованою водою та етиловий спирт. Як стабілізатори частинок платини було випробувано добавки ПВП і формальдегіду (CH_2O).

Було опрацьовано 6 методик приготування Pt/C каталізаторів, у результаті засто-

сування яких було одержано 6 груп каталізаторів (позначення і умови синтезу див. в табл. 1). Приготування каталізаторів А і В проводили наступним чином: до 3.6 мл розчину гексахлороплатинової кислоти, що містив 18.8 мг Pt/мл, додавали 100 мл етиленгліколю або його суміші з деіонізованою водою (3 : 1) і диспергували в ультразвуковій ванні упродовж 30 хв. Для синтезу каталізаторів С і D у реакційну суміш додавали 110 або 330 мг ПВП, а для синтезу каталізатора Е додатково використали 60 мл формальдегіду. При отриманні каталізатора F реакційна суміш містила формальдегід, однак не містила ПВП. Потім у всі розчини додавали 100 мг окисленої сажі Vulcan XC-72, перемішували магнітною мішалкою упродовж 10 хв, після чого диспергували в ультразвуковій ванні упродовж 1 год. Отрима-

ну дисперсію нейтралізували 1 М розчином NaOH і доводили її *pH* до 11 за безперервного перемішування. Отриману суміш нагрівали на водяній бані упродовж 3 год. зі зворотним холодильником за безперервного перемішування. При отриманні каталізатора F після охолодження суміші проводили промивку осаду водою і центрифугування, а при отриманні всіх інших каталізаторів доводили *pH* суміші до 2, додаючи 1 М розчин H_2SO_4 , і ретельно перемішували суміш. Потім додавали до сумішей етиловий спирт у розрахованих кількостях і давали їм відстоятися упродовж 1 год. Після цього відділяли осад від розчину на центрифугі і кілька разів ретельно промивали їх етиловим спиртом і деіонізованою водою. Надалі осад висувували, після чого розтирали в яшмовій ступці.

Таблиця 1.

Позначення отриманих електрокаталізаторів Pt(40 %)/XC-72 та умови їхнього синтезу

Каталізатор	ЕГ добавка, мл	Температура синтезу, °C	Використаний луг	Добавки
A	100 EG	130	1 М NaOH	–
B	100 EG	160	1 М NaOH	–
C	100 EG + 30 H_2O	140	1 М NaOH	110 мг ПВП
D	100 EG + 30 H_2O	140	1 М NaOH	330 мг ПВП
E	100 EG	75	1 М КОН	330 мг ПВП + 60 мл CH_2O
F	100 EG	75	1 М КОН	60 мл CH_2O

Рентгенофазовий аналіз катодних каталізаторів виконали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Вимірювання проводили у Cu K α - випромінюванні, за напруги 30 кВ і струму 20 мА при кроці сканування $\Delta 2\theta = 0.04$, $\tau = 3$ с. При зйомці використовували графітовий плоский монохроматор. Кутове положення дифракційних максимумів уточнено за допомогою

методу найменших квадратів за повнопрофільними експериментальними даними разом із лінією фону, при цьому профіль ліній апроксимували згортанням функцій Гаусса і Лоренца. Оброблення масиву експериментальних даних здійснювали за допомогою програми PROFILE FITTING V. 4.0. Якісний фазовий аналіз зразків проводили з використанням автоматизованої бази

даних ICDD PDF-2, а аналіз фазового складу – шляхом порівняння з даними електронної бази даних STOE WinXPOW.

Для вивчення морфології каталізаторів застосовували методи просвічуючої та скануючої електронних мікроскопій. ПЕМ-зображення досліджуваних зразків отримували на растровому електронному мікроскопі «Leo Supra 50 VP6» за прискорюючої напруги 5 кВ. СЕМ-зображення отримували за допомогою скануючого електронного мікроскопа «JSM-6700F» («JEOL», Японія). Зйомку проводили за прискорюючої напруги 15 кВ, струму зонду $0.75 \cdot 10^{-10}$ А і діаметра зонду 1 мкм.

Каталітичну активність одержаних наноккомпозитів у реакції катодного відновлення кисню досліджували шляхом отримання потенціостатичних поляризаційних кривих на поверхнево модифікованому плаваючому газодифузійному електроді [20] в 0.5 М розчині H_2SO_4 за температури 20 °С. Застосували електрохімічну комірку з розділеними катодним та анодним просторами і потенціостат «ПІ-50-1.1». Струм реєстрували за допомогою мультиметра «UNI-T UT-71». Електродом порівняння служив хлоридсрібний електрод.

Плаваючий газодифузійний електрод (ПГЕ) мав вигляд таблетки, виготовленої із сажі П-803, гідрофобізованої 30 % добавкою політетрафторетилену, шляхом пресування під тиском 2.45 МПа. ПГЕ мав масу 200 мг, діаметр 10 мм, товщину 2 мм та удавану щільність 0.95 г/см^3 . У таблетку було впресовано нікелевий струмовідвід. На поверхню електрода наносили моношар нанодисперсних досліджуваних каталізаторів кількістю не більше 1 мг/см^2 і напресовували під тиском 4.9 МПа. На електро-

провідній пористій підкладці каталізатор утримувався за рахунок сил адгезії. Моношарове покриття каталізатором поверхні ПГЕ забезпечувало рівнодоступність кисню до зовнішньої поверхні зерен каталізатора [21].

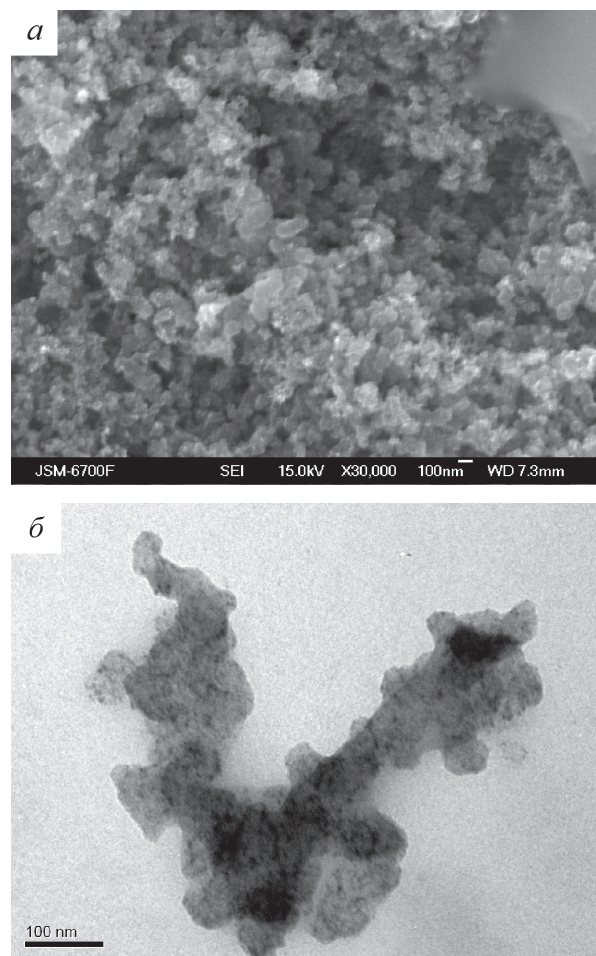


Рис. 1. Мікрофотографії платиновісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72: а – СЕМ-зображення, б – ПЕМ-зображення.

Мікрофотографії синтезованих каталізаторів Pt(40 %)/XC-72, отримані за допомогою скануючого та просвічуючого електронних мікроскопів, представлено на рис. 1.

Видно, що отримані каталізатори нанодисперсні, розміри їхніх частинок не перевищують 100 нм. Згідно СЕМ-зображення, частинки Pt(40 %)/XC-72 доволі однорідні за розмірами, однак при зсіпанні до купи агрегуються. Упродовж приготування каталітичного чорнила агрегати під дією ультразвуку розділяються на частинки з розмірами від 20 до 50 нм. Із ПЕМ-зображення видно, що кластери платини розміром 2–5 нм знаходяться на поверхні агрегованих частинок сажі, які мають розмір до 50 нм.

За результатами рентгенофазового аналізу з використанням бази даних ICDD PDF-2 по набору 5 основних піків на дифрактограмі було визначено фази в синтезованих каталізаторах Pt(40 %)/XC-72.

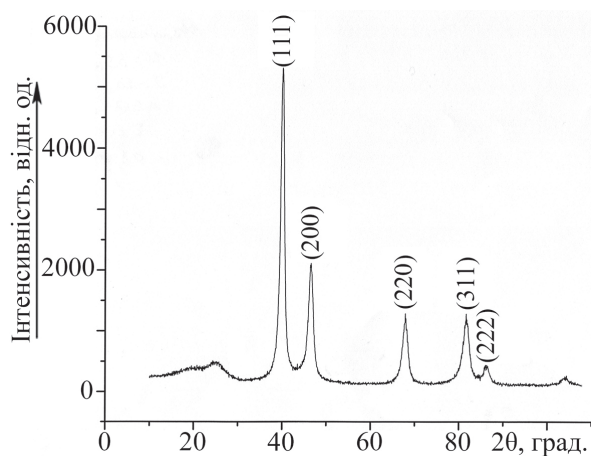


Рис. 2. Дифрактограма нанокompatивів Pt(40 %)/XC-72.

Піки на дифрактограмі, наведеній на рис. 2, відповідають фазі металевої платини і мають розширення внизу, що свідчить про нанорозмірність платинових кластерів. За величиною цього розширення було

визначено розміри нанокластерів платини на вуглецевому носії Vulcan XC-72 вздовж кристалографічних напрямків $\langle 111; 200; 220; 311; 222 \rangle$. Розрахунок розміру кластерів виконали за рівнянням Шеррера:

$$d = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta, \quad (1)$$

де K – константа Шеррера, значення якої залежить від форми частинок і від індексів дифракцій (у цьому випадку $K = 0.97$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання і у цьому випадку $\lambda = 0.154184$ нм; β – ширина рефлексу на половині висоти, рад; θ – кут дифракції (брегівський кут), рад. Отримані розміри нанокластерів платини на поверхні вуглецевого носія склали 5.5, 4.3, 3.7, 2.1 та 1.7 нм, тобто вони знаходилися в діапазоні 1.7–5.5 нм.

Для оцінки активності синтезованих каталізаторів в електровідновленні кисню на плаваючому газодифузійному електроді були зняті потенціостатичні катодні поляризаційні криві цього процесу в 0.5 М розчині H_2SO_4 . На рис. 3 отримані поляризаційні криві представлені в тафелевих координатах.

Порівняння кривих на рис. 3а та 3б свідчить, що поверхнева модифікація ПГЕ дослідженими композиційними нанокаталізаторами Pt(40 %)/XC-72 призвела до значного зміщення потенціалів електровідновлення кисню в сторону позитивних значень (приблизно на 0.5 В), при цьому струми електродного процесу зросли більш, ніж на порядок. Розраховані кінетичні параметри електровідновлення кисню в 0.5 М розчині H_2SO_4 на каталізаторах Pt(40 %)/XC-72, синтезованих із застосуванням різних методик, наведено в табл. 2.

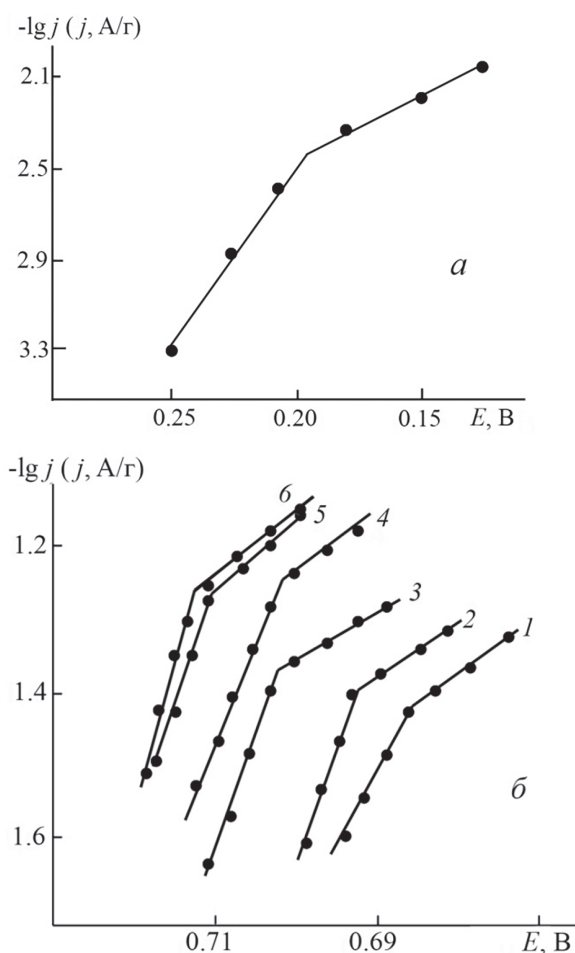


Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню в 0.5 М-розчині H_2SO_4 на немодифікованому ПГЕ (а) та на ПГЕ, поверхнево модифікованому каталізаторами Pt(40 %)/XC-72, (б): 1 – F; 2 – D; 3 – B; 4 – C; 5 – A; 6 – E.

Із порівняння кривих 5 і 3 на рис. 3б, які було отримано при електровідновленні кисню, відповідно на каталізаторах А і В, слідує, що каталізатор А є активнішим за каталізатор В, оскільки, наприклад, за потенціалу 0.71 В значення $\lg j$ на каталізаторі А на 0.34 більше, ніж на каталізаторі В. Потенціали електровідновлення кисню на каталізаторі А більше зміщені в сторо-

ну позитивних значень, ніж потенціали на каталізаторі В. З табл. 1 видно, що синтез каталізатора В проводили за температури, на 30 °С вищої, ніж синтез каталізатора А. Вочевидь, підвищення температури синтезу призвело до збільшення агрегування частинок каталізатора, внаслідок чого зменшилася площа їхньої активної поверхні. Витримка каталізатора В після нагрівання в кислому середовищі за $pH = 2$ упродовж 24 год. не підвищила його активність.

Таблиця 2.

Кінетичні параметри електровідновлення кисню в 0.5 М розчині H_2SO_4 на ПГЕ, поверхнево модифікованому каталізаторами Pt(40 %)/XC-72

Каталізатор	$E_{ст}$, В	$\partial E / \partial \lg j$, В		j_0 , А/г
		b_1	b_2	
–	0.667	0.028	0.135	0.0153
А	0.725	0.032	0.110	0.0182
В	0.716	0.033	0.140	0.0164
С	0.700	0.045	0.121	0.0603
Д	0.703	0.030	0.130	0.0141
Е	0.725	0.028	0.120	0.0188
F	0.696	0.050	0.122	0.0216

Порівняння кривих 4 і 2 на рис. 3б, які було отримано при електровідновленні кисню на каталізаторах С і D, свідчить, що збільшення кількості ПВП у розчині при синтезі каталізаторів у 3 рази (див. табл. 1) призвело до зниження їхньої активності. Потенціали відновлення кисню на каталізаторі С більше зміщені в сторону позитивних значень, а струми електродного процесу за однакових потенціалів вищі, ніж на каталізаторі D. Струм обміну на каталіза-

торі С перевищує струм обміну на каталізаторі D більше, ніж у 4 рази (див. табл. 2). Вочевидь, поверхнево-активний ПВП не повністю відмивається від синтезованих каталізаторів і частково блокує їхні активні центри. Отже, слід уникати надмірної кількості ПВП, який, як показано в [19], стабілізує нанорозмірні частинки композиційних платинових каталізаторів під час їхнього синтезу.

Для підвищення активності каталізаторів, які синтезували в розчині, що окрім інших компонентів містив значну кількість ПВП (330 мг), випробували добавку формальдегіду (60 мл), а також знизили температуру синтезу до 75 °С. Отриманий каталізатор Е проявив найвищу активність серед інших досліджених каталізаторів електровідновлення кисню. Потенціали відновлення кисню на такому каталізаторі найбільше зміщені в сторону позитивних значень, а струми за фіксованих значень потенціалу мають найвищі значення (див. рис. 3б). Результати електронної мікроскопії показали, що кластери платини на поверхні каталізатора Е мали найменший розмір і були рівномірно розподілені по поверхні.

Введення добавки формальдегіду в розчин, який не містив ПВП, призвело до зниження активності отриманого каталізатора (F в табл. 1 і 2). Поляризаційна крива електровідновлення кисню на такому каталізаторі найменше зміщена в сторону позитивних потенціалів від кривої, знятої на немодифікованому ПГЕ (див. рис. 3).

Нахили перших прямолінійних ділянок b_1 кривих 2, 3, 5 і 6 на рис. 3б та кривої на рис. 3а близькі до 30 мВ, що свідчить про те, що лімітуюча стадія ймовірного механізму електродного процесу на відповідних

каталізаторах є чотирьохелектронною. Кутів тафелеві коефіцієнти b_1 кривих 1 і 4 на рис. 3б становлять відповідно 50 і 45 мВ, що свідчить про можливе протікання електровідновлення кисню на каталізаторах F і C за змішаним механізмом із двох- та чотирьохелектронними лімітуючими стадіями.

Різні механізми відновлення кисню на досліджених платиновмісних каталізаторах можуть бути зумовлені різним адсорбційним станом кисню на поверхні кластерів платини. Можливі варіанти хемосорбції кисню на поверхні електрода схематично представлено на рис. 4.

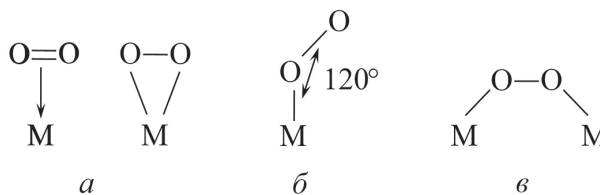


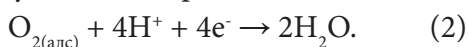
Рис. 4. Можливі моделі адсорбції кисню на поверхні каталізатора: а – модель Гріффітса, б – модель Паулінга, в – місткова модель [22].

При адсорбції обох атомів кисню, з яких складається його молекула, (модель Гріффітса і місткова модель рис. 4а і 4в) відбувається розтягування зв'язку O-O, в результаті чого полегшується розпад молекули O_2 і відбувається електровідновлення кисню за механізмом із лімітуючою чотирьохелектронною електрохімічною стадією [22, 23, 24]. Багато дослідників вважають, що на платиновому електроді мають місце саме містковий і «тріффітсовський» типи адсорбції [25].

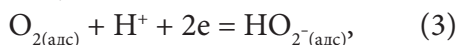
Якщо поверхня електрода утворює зв'язок лише з одним атомом кисню (модель Паулінга рис. 4б), то зв'язок O-O майже не змінюється. При цьому відновлення кисню,

вочевидь, протікає через стадію утворення пероксиду водню і швидкість електродного процесу визначається швидкістю двоелектронної електрохімічної стадії.

На підставі розрахованих значень кутових тафелевих коефіцієнтів b_1 можна зробити висновок, що електровідновлення кисню на газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому платиновими каталізаторами Pt(40 %)/XC-72, є багато-стадійним процесом, який включає стадії адсорбції – десорбції, а також електрохімічні стадії відновлення кисню. На каталізаторах А, В, D і Е в області невисоких густин струму, при яких виявлено перші прямолінійні ділянки на кривих $\lg j - E$, відновлення кисню, вочевидь, відбувається в результаті приєднання 4-х електронів до адсорбованих молекул кисню за реакцією:



На каталізаторах С і F реакція (2) напевно супроводжується реакцією:



і швидкості цих реакцій мають близькі значення.

Зміна нахилу поляризаційних кривих відновлення кисню на досліджених каталізаторах у тафелевих координатах при переході в область високих густин струму зумовлена, вочевидь, зміною механізму електродного процесу. Значення кутових тафелевих коефіцієнтів b_2 свідчать, що швидкість електродного процесу визначається одноелектронною електрохімічною стадією.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на отримання високоактивних наноконпозиційних платиновісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72 електровідновлення кисню поліол-методом

позитивно впливають зниження температури синтезу від 160 °С до 75 °С і введення в реакційне середовище ПВП разом із формальдегідом. Розміри отриманих кластерів платини на поверхні наночастинок сажі XC-72 знаходяться в діапазоні 1.7–5.7 нм і за оптимальних умов синтезу вони рівномірно і щільно розподілені по поверхні вуглецевого носія, що сприяє високій каталітичній активності одержуваних матеріалів. Отримані кінетичні характеристики електровідновлення кисню на досліджених каталізаторах свідчать, що механізм цього процесу залежить як від густини струму, так і від методу синтезу каталізаторів.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРОЛИДОНА НА СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Ю. К. Пирский^{1*}, Ф. Д. Манилевич¹,
Т. Н. Панчишин¹, Я. В. Колосовский²,
А. Г. Алабут³

¹ Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

*e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

² Приватное акционерное общество «ЭЛМИЗ», ул. Бориспольская, 9, Киев, 02099, Украина

³ Национальный технический университет Украины «КПИ им. И. Сикорского» просп. Победы, 37, корп. 4, ХТФ, Киев, 03056, Украина

Представлены результаты работ по синтезу высокоэффективных нанокomпозиционных платиносодержащих катализаторов Pt(40 %)/XC-72 электровосстановления кислорода полиол-методом для водородно-кислородных топливных элементов и рассмотрены пути повышения их активности. Показано, что снижение температуры от 160 до 75 °C и использование поливинилпирролидона (ПВП) и формальдегида повышают электрокаталитические характеристики получаемых материалов. Проведенные физико-химические исследования показали, что использование при синтезе катализаторов ПВП в количестве 110–330 мг/100 мл этиленгликоля способствует образованию наночастиц платины размером 1.7–5.7 нм с равномерным их распределением по поверхности углеродного носителя, что положительно влияет на каталитическую активность получаемых материалов. С помощью плавающего газодиффузионного электрода и метода стационарных поляризационных кривых исследована кинетика электрохимического восстановления кислорода на синтезированных катализаторах. Полученные кинетические характеристики электровосстановления кислорода на исследованных катализаторах свидетельствуют, что механизм этого процесса зависит как от плотности тока, так и от метода синтеза катализаторов.

Ключевые слова: наноразмерные платиновые катализаторы, электровосстановление кислорода, топливный элемент.

EFFECT OF POLYVINYLPYRROLIDONE ON THE SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF PLATINUM-CONTAINING OXYGEN ELECTROREDUCTION CATALYSTS

**Yu. K. Pirskey^{1*}, F. D. Manilevich¹,
T. M. Panchishin¹, Ya. V. Kolosovskiy²,
A. G. Alabut³**

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: pirskey@ionc.kiev.ua

² «ELMIZ» Private Joint Stock Company, 9, Boryspilska str., Kyiv, 02099, Ukraine

³ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine

Results of the work on the synthesis of highly effective nanocomposite platinum-containing oxygen reduction electrocatalysts for hydrogen-oxygen fuel cells are presented and ways of increasing their activity are considered.

Fuel cells (FCs) represent the most promising renewable and environmentally friendly energy sources that can operate at low temperatures with high efficiency and with low or zero levels of hazardous waste. The main problem of fuel cells is that the oxygen reduction reaction is slowed down in relation to the hydrogen oxidation reaction, which leads to an increase in the overvoltage at the cathode and, as a result, to a decrease in the productivity of FCs. To solve this problem, the new methods are being developed for the synthesis of highly efficient platinum electrocatalysts, which currently have the best performance, since platinum has

the highest specific catalytic activity among other materials used in low-temperature FCs.

The purpose of this work is to determine the optimal composition of reaction mixture and conditions for the preparation of a platinum based catalyst for oxygen electroreduction where Vulcan XC-72 nanodispersed carbon black is used as a carrier.

We have worked out 6 methods for preparing Pt(40 %)/XC-72 catalysts. To evaluate the activity of the prepared catalysts and to determine the kinetic parameters of the oxygen reduction on them, cathodic stationary polarization curves were recorded in a 0.5 M H₂SO₄ solution on a floating gas diffusion electrode superficially modified by the catalysts.

For preparation of all electrocatalysts we are used 3.6 ml of a hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆) solution, containing 18.8 mg Pt/ml, 100 ml of ethylene glycol or its mixture with deionized water (3 : 1) and 100 mg of Vulcan XC-72 carbon black, previously oxidized in HNO₃ solution. 1 M NaOH or KOH solutions were used to create the necessary medium (pH = 11). Some Pt(40 %)/XC-72 electrocatalysts were prepared when additions of polyvinylpyrrolidone (PVP) (100 mg or 300 mg) and/or 60 ml of formaldehyde were introduced into reaction mixture. Temperature during syntheses was in the range 75 - 160 °C.

It was shown that reducing the synthesis temperature from 160 to 75 °C and introduction of PVP together with formaldehyde into reaction mixture had a positive effect on the activity of obtained nanocomposite platinum-containing catalysts Pt(40 %)/XC-72 for oxygen electroreduction. The sizes of the obtained platinum clusters on the surface of carbon black nanoparticles were in the range of 1.7 - 5.7 nm, and under optimal synthesis conditions they were

evenly and densely distributed on the surface of the carbon carrier. The obtained kinetic characteristics of oxygen electroreduction on the studied catalysts indicate that the mechanism of this process depended on both the current density and the method of catalyst synthesis.

Key words: nanosized platinum electrocatalysts, oxygen electroreduction, fuel cell.

ЛІТЕРАТУРА

1. Debe M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells // *Nature*. – 2012. – **486**. – P. 43–51.
2. Wang P., Shao Q., X Huang X. Updating Pt-Based Electrocatalysts for Practical Fuel Cells // *Joule*. – 2018. – **2**. – P. 2511–2518.
3. Song Ch., Zhang J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers // London: Springer. – 2008. – P. 89–134.
4. Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111). In: Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects // *J. Phys. Chem. B*. – 2014. – **108**. – P. 4127–4133.
5. Wilson M. S., Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – **22**. – P. 1–7.
6. Liu Zh., Ming L., Liang G. et al. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*. – 2005. – **139**. – P. 73–78.7.
7. Qi J., Jiang L., Jing M. et al. Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – **36**. – P. 10490–10501.
8. Matsumoto T., Komatsu T., Arai K., et al. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes // *Chem. Communications*. – 2004. – **7**. – P. 840–841.
9. Yeung C. M. Y., Yu K. M. K., Fu Q.J. et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-sup-

- port interaction in catalysis // J. American Chem. Society. – 2005. – **127**. – P. 18010–18011.
10. *Herricks T., Jingyi Chen A., Xia Y.* Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate // *Nano Lett.* – 2004. – **4**. – P. 2367–2371.
11. *Dong H., Chen Y.-C., Feldmann C.* Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chem.* – 2015. – **17**. – P. 4107–4132.
12. *Petrii O. A.* Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chem. Reviews.* – 2015. – **84**. – P. 159–193.
13. *Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y. et al.* New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for lowtemperature fuel cells // *Applied Catalysis A General.* – 2012. – **17**. – P. 120–125.
14. *Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y.* Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesized in solutions based on binary organic solvents // *Applied Catalysis A General.* – 2013. – **453**. – P. 113–120.
15. *Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A. et al.* Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // *Inorganic Materials.* – 2015. – **51**. – P. 1258–1263.
16. *Qu Y., Gao Y., Zhang S. et al.* Pt-rGO-TiO₂ nanocomposite by UV photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**. – P. 12310–12317.
17. *Masafumi Harada A., Einaga H.* Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions // *Langmuir.* – 2006. – **22**. – P. 2371–2377.
18. *Fang B., Chaudhari N. K., Kim M. S. et al.* Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. // *J. American Chem. Society.* – 2009. – **131**. – P. 15330–15338.
19. *Chen M., Xing Y.* Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black // *Langmuir.* – 2005. – **21**. – P. 9334–9338.
20. *Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р.* Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. // *Электрохимия.* – 1979. – **15**. – С. 527–532.
21. *Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). – М.: Наука, 1971.
22. *Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E.* Oxygen electrochemistry. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* / Eds: P. Horsman, B. E. Conway, E. Yeager. – New York: Plenum Press. – 1983. – **7**. – P. 301–398.
23. *Багоцкий В. С.* Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988.
24. *Yeager E.* Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure // *J. Mol. Catal.* – 1986. – **38**. – P. 5–25.
25. *Xu Y., Mavrikakis M.* Adsorption and dissociation of O₂ on gold surfaces: effect of steps and strain // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**. – P. 9298–9307.
26. *Yeager E.* Electrocatalysts for O₂ reduction // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**. – P. 1527–1537.

REFERENCES

1. Debe M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells // *Nature.* – 2012. – **486**: 43.
2. Wang P., Shao Q., X Huang X. Updating Pt-Based Electrocatalysts for Practical Fuel Cells // *Journal Joule.* – 2018. – **2**: 2511.
3. Song Ch., Zhang J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers.* – London: Springer, 2008.
4. Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111). In *Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters*

- and Anion Adsorption Effects // *J. Pphys. Chem. B.* – 2014. – **108**: 4127.
5. Wilson M. S., Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – **22**: 1.
 6. Liu Zh., Ming L., Liang G. at all. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. // *J. Power Sources.* – 2005. – **139**: 73.
 7. Qi J., Jiang L., Jing M. et al. Preparation of Pt/C via a polyol process - Investigation on carbon support adding sequence. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – **36**: 10490.
 8. Matsumoto T., Komatsu T., Arai K., et al. Education of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes // *Chem. Commun.* – 2004. – **7**: 840.
 9. Yeung C. M. Y., Yu K. M. K., Fu Q. J. et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis // *J. American Chem. Society.* – 2005. – **127**: 18010.
 10. Herricks T., Jingyi Chen A., Xia Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate // *Nano Lett.* – 2004. – **4**: 2367.
 11. Dong H., Chen Y.-C., Feldmann C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chem.* – 2015. – **17**: 4107.
 12. Petrii O. A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chem. Reviews.* – 2015. – **84**: 159.
 13. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y. et al. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for lowtemperature fuel cells // *Applied Catalysis A General.* – 2012. – **17**: 120.
 14. Guterman V. E., Pakharev A.Y., Tabachkova N. Y. Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesized in solutions based on binary organic solvents // *Applied Catalysis A General.* – 2013. – **453**: 113.
 15. Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A., et al. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // *Inorganic Materials.* – 2015. – **51**: 1258.
 16. Qu Y., Gao Y., Zhang S. at all. Pt-rGO-TiO₂ nanocomposite by UV photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**: 12310.
 17. Masafumi Harada A., Einaga H. Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions // *Langmuir.* – 2006. – **22**: 2371.
 18. Fang B., Chaudhari N. K., Kim M. S. at all. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. *J. // American Chem. Society.* – 2009. – **131**: 15330.
 19. Chen M., Xing Y. Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black // *Langmuir.* – 2005. – **21**: 9334.
 20. Shteinberg G. V., Kukushkina I. A., Bagotskii V. S., Tarasevich M. R. Kinetics of oxygen reduction at disperse carbon materials // *Soviet Electrochem.* – 1979. – **15**: 527 [in Russian].
 21. Chizmadzhev Y. A., Markin V. S., Tarasevich M. R., Chirkov Yu. G. Macrokinetics processes in porous media (Fuel cells). – M.: Nauka, 1971 [in Russian].
 22. Tarasevich M. R. Sadkowski A., Yeager E. Oxygen electrochemistry. In: Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Eds: P. Horsman, B.E. Conway, E. Yeager. – NewYork: Plenum Press, 1983. – **7**: 301.
 23. Bagotskii V. S. Fundamentals of Electrochemistry. – M.: Chimiya, 1988 [in Russian].
 24. Yeager E. Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure // *J. Mol. Catal.* – 1986. – **38**: 5.
 25. Xu Y. Mavrikakis M. Adsorption and dissociation of O₂ on gold surfaces: effect of steps and strain // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**: 9298.
 26. Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**: 1527.

Надійшла 24.06.2020

ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ЧЕТВЕРНОЇ СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ

$\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

В. В. Бугаєнко, В. М. Чуприна, О. В. Лисенко

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка, вул. Роменська 87, Суми, 40002, Україна

*e-mail: buhaenkosspr@gmail.com

Досліджено плавкість сольових сумішей у безводній четверній системі $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$. З'ясовано напрямки зниження температури плавлення речовин у тетраедрі складу четверної системи, вплив комплексоутворення на зниження температури плавлення сольових сумішей. Методами термічного фазового аналізу та розрахунку за властивостями підсистем визначено область складів у четверних сумішах із найменшою температурою плавлення.

Ключові слова: діаграма плавкості, евтектика, твердий розчин, фазовий аналіз, комплексна сполука.

ВСТУП. Сольові розплави чотирьох-компонентної системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ використовують у кольоровій металургії як флюси та середовище для отримання алюміній-цирконієвих сплавів. Перспективним є застосування цих речовин в атомній електроенергетиці [1].

Серед властивостей йонних розплавів, важливих для їхнього практичного використання, особливе місце займає температура плавлення сумішей.

Метою цієї роботи є дослідження закономірностей зниження температури плавлення сольових сумішей у четверній системі, визначення низькоплавкої області в тетраедрі складу системи та складу четверної евтектики.

Для системного з'ясування плавкості солей в четверній системі є необхідною відповідна інформація з термічного фа-

зового аналізу бінарних і потрійних підсистем.

Діаграми плавкості подвійних систем було раніше досліджено неодноразово [2-10].

Коротку характеристику взаємодії солей наведено в табл. 1.

На підставі даних попередніх досліджень слід відмітити наявність комплексоутворення у бінарних системах за участю флуоридів алюмінію і цирконію. У системах із флуоридом цирконію утворюються комплексні сполуки зі значно нижчою, ніж у вихідних речовинах температурою плавлення. Між сполуками у бінарних системах має місце утворення твердих розчинів та твердофазні поліморфні перетворення.

Ділянки діаграм плавкості подвійних і потрійних систем, що містять понад 70 мол. % AlF_3 і ZrF_4 , є мало дослідженими у зв'язку з

високою температурою плавлення цих речовин та їхньою сублімацією при нагріванні. У системі $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ відмічено мінімум при 4 мол. % AlF_3 і за температури 913°C [16].

Діаграму плавкості потрійної системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF}$ описано в роботах [8, 10, 11]. На діаграмі присутні поля кристалізації вихідних речовин та комплексних сполук Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , які утворюють спільне поле кристалізації твердих розчинів. Поля кристалізації сполук $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaAlF_4 , KAlF_4 не виокремлено. За даними [12] внаслідок твердофазних перетворень у цій системі має місце утворення сполук

$\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ і K_2NaAlF_6 . Мінімальні температури плавлення солей є високими, понад 570°C . Діаграму плавкості потрійної системи KF-NaF-ZrF_4 описано в роботах [13, 14, 15]. Авторами [15] відмічено утворення сполук $\text{Na}_2\text{K}_3\text{Zr}_5\text{F}_{25}$, $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, NaKZrF_6 крім комплексних сполук, що існують у бінарних підсистемах. Поверхня ліквідус цієї системи є ускладненою. Її схематичний вигляд представлено нижче на розгортці поверхні тетраедра складу. Для визначення складу четверної евтектики становить інтерес низькоплавка евтектика (385°C), що містить (мол. %) 10 NaF, 48 KF, 42 ZrF_4 .

Таблиця 1.

Температура та склад нонваріантних точок на діаграмах плавкості бінарних підсистем четверної системи

Назва системи	Характер точки	Тпл., $^\circ\text{C}$	Склад, мол. %	Тверді фази	Література
KF - ZrF_4	Евтектика	760	13% ZrF_4	KF, K_3ZrF_7	[2], [3], [4]
	Дистектика	900	25% ZrF_4	K_3ZrF_7	
	Перитектика	600	35% ZrF_4	K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6	
	Евтектика	410	42% ZrF_4	K_2ZrF_6	
	Дистектика	455	50% ZrF_4	KZrF_5	
	Евтектика	440	55% ZrF_4	KZrF_5 , KZrF_5 , ZrF_4	
KF-NaF	Евтектика	717	40% NaF	тв.р-н на осн. KF і NaF	[5], [10]
	Евтектика	747	20% ZrF_4	NaF, $3\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$	
	Дистектика	850	25% ZrF_4	$3\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$	
	Перитектика	640	34% ZrF_4	$3\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$, $\alpha\text{-}5\text{NaF}\cdot 2\text{ZrF}_4$	
	Евтектика	500	40,5% ZrF_4	$\gamma\text{-}2\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$, $7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$	
	Дистектика	525	46,2% ZrF_4	$7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$	
	Евтектика	512	49,5 % ZrF_4 , 56,5% ZrF_4	$7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$	
AlF_3 -KF	Перитектика	537	$\approx 57\%$ ZrF_4	$3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$, ZrF_4	[8], [9], [10]
	Дистектика	995	25% AlF_3	K_3AlF_6	
	Дистектика	575	50% AlF_3	KAlF_4	
	Евтектика	800	45% AlF_3	K_3AlF_6 , KAlF_4	
AlF_3 -NaF	Евтектика	570	6% AlF_3	KF, K_3AlF_6	[6], [10]
	Дистектика	1009	25% AlF_3	Na_3AlF_6	
	Евтектика	885	13% AlF_3	NaF, Na_3AlF_6	
	Перитектика	730	41,3% AlF_3	Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	
	Евтектика	690	46% AlF_3	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaAlF_4	

Діаграму плавкості системи AlF_3 - KF - ZrF_4 наведено у роботі [16]. Поверхню ліквідус досліджено частково до ізоТЕРМИ 1000°C , у зв'язку з високою температурою плавлення AlF_3 і ZrF_4 та сублімацією при нагріванні. Виділено поля кристалізації KF , K_3AlF_6 , K_3ZrF_7 , які утворюють тверді розчини, поле сполуки KZrF_5 і спільне поле AlF_3 - ZrF_4 . Для визначення складу четверної евтектики системи AlF_3 - KF - NaF - ZrF_4 має значення потрійна евтектика з температурою плавлення 380°C , яка має склад (мол. %): 7 AlF_3 , 53 KF , 40 ZrF_4 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Експериментальне дослідження плавкості суміші солей проводили методом візуально-політермічного аналізу і запису кривих охолодження. Електрична піч шахтного типу мала швидкість охолодження $6^\circ\text{--}8^\circ\text{C}$ за хвилину. Температуру реєстрували за допомогою платина-платино-родієвої термопари та пірометра «Овен ТОМ 200». Солі плавили в тоці сухого аргону у платинових тиглях. Вихідні речовини: NaF , KF , AlF_3 , ZrF_4 , K_2ZrF_6 і Na_2ZrF_6 використовували кваліфікації ЧДА. KAlF_4 , NaAlF_4 синтезували шляхом спікання в інертній атмосфері у платиновому посуді. Температури плавлення використаних солей майже не відрізнялися від відомих із літератури.

Дані про діаграму плавкості потрійної системи AlF_3 - NaF - ZrF_4 у літературі не знайдено. Поверхню ліквідус системи досліджено нами експериментально. Результати термічного фазового аналізу наведено в таблиці 2.

Встановлено розташування полів первинної кристалізації фаз, ліній монотермічних рівноваг та потрійних точок на координатному трикутнику складу (рис. 1). Поля кристалізації представлено фазами вихідних солей та сполук, що утворюються у бінарних підсистемах: NaF , тверді розчини Na_3AlF_6 - Na_3ZrF_7 , K_2ZrF_6 , $7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$, $5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$, AlF_3 , ZrF_4 .

Поверхню ліквідус потрійної системи досліджено до 900°C . Поля кристалізації сходяться у п'яти потрійних точках. Характеристики потрійних точок подано у табл. 3. Слід відмітити, що тверді фази позначено номінально, фактично вони представлені твердими розчинами на основі відмічених сполук. Уточнення фазового складу є можливим у результаті проведення додаткових структурно-фазових досліджень.

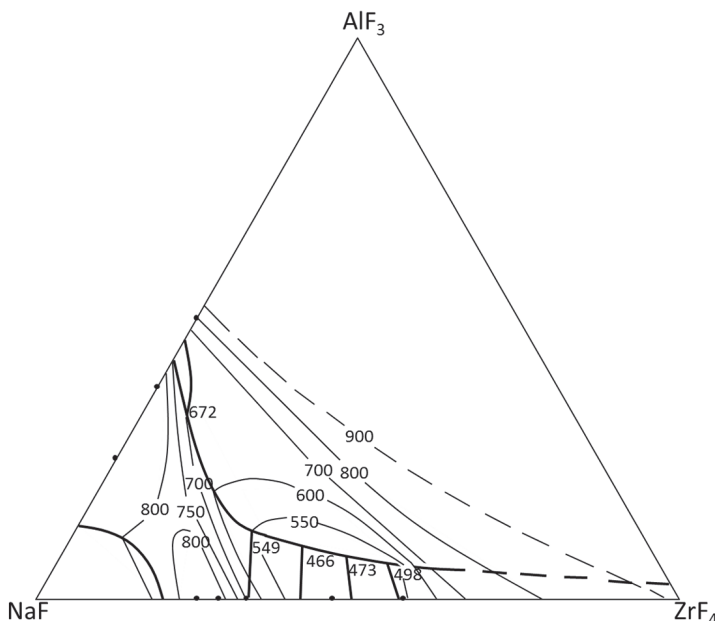


Рис. 1 Діаграма плавкості потрійної системи AlF_3 - NaF - ZrF_4 .

Таблиця 2.

Дані термічного фазового аналізу до діаграми плавкості системи AlF_3 -NaF-ZrF₄

Склад (мол %)			Температура °C		Склад (мол %)			Температура °C	
AlF_3	NaF	ZrF ₄	Ліквідус	Солідус	AlF_3	NaF	ZrF ₄	Ліквідус	Ефектив у тв. стані
50,00	50,00	-	734	-	19,75	66,75	13,50	651	605, 555
45,00	50,00	5,00	710	464	6,50	79,00	14,50	815	774, 672
40,00	50,00	10,00	668	464	14,50	65,75	19,75	742	626, 560
35,00	50,00	15,00	638	466	11,00	78,00	11,00	782	672
30,00	50,00	20,00	628	465	13,70	72,30	14,00	776	572
25,00	50,00	25,00	600	466	19,00	74,00	7,00	862	566
20,00	50,00	30,00	574	464	37,00	58,00	5,00	715	672
15,00	50,00	35,00	526	464	9,00	75,50	15,50	724	650
10,00	50,00	40,00	466	466	AlF_3	NaF	ZrF ₄	Ліквідус	Солідус
5,00	50,00	45,00	496	464	-	60,00	40,00	500	-
-	50,00	50,00	525	-	2,00	58,80	39,20	480	478
50,00	50,00	-	734	-	5,00	57,00	38,00	510	473
45,00	51,70	3,30	675	552	10,00	54,00	36,00	532	473
40,00	53,40	6,60	666	549	20,00	48,00	32,00	749	473
35,00	55,10	9,90	662	549	30,00	42,00	28,00	851	468
30,00	55,80	14,20	652	550	-	50,00	50,00	512	-
25,00	57,50	17,50	645	547	2,00	49,00	49,00	508	-
20,00	59,20	20,80	630	550	5,00	47,50	47,50	551	478
15,00	60,80	24,20	603	548	10,00	45,00	45,00	580	482
10,00	62,50	27,50	641	530	20,00	40,00	40,00	784	480
5,00	64,10	30,70	665	488	25,00	37,50	37,50	864	480
-	66,70	33,30	700	-	-	57,00	43,00	537	-
					2,00	55,90	42,10	520	-
					5,00	54,10	40,90	550	498
					10,00	51,30	38,70	630	498
					20,00	45,60	34,40	834	498

Таблиця 3

Нонваріантні точки у потрійній системі AlF_3 -NaF-ZrF₄.

Склад (мол %)			Температура °C	Характер рівноваги	Рівноважні тверді фази
AlF_3	NaF	ZrF ₄			
6	42	52	498	Перитектика	$3\text{NaF} \cdot 4\text{ZrF}_4$, ZrF ₄ , AlF_3
8	48	44	473	Евтектика	$7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF} \cdot 4\text{ZrF}_4$, AlF_3
9	54	37	466	Евтектика	$7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$, AlF_3 , Na_2ZrF_6
13	60	27	549	Перитектика	Na_2ZrF_6 , AlF_3 , Na_3ZrF_7
34	59	7	672	Перитектика	Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3

З аналізу результатів досліджень взаємодії флуоридів алюмінію, цирконію, калію і натрію у бінарних і потрійних підсистемах слідує, що зниження температури плавлення сумішей пов'язано з утворенням комплексних сполук переважно в подвійних системах KF-ZrF_4 і NaF-ZrF_4 . За розгляду розгортки поверхні тетраедра складу четверної системи виходить, що найбільш низькоплавкі сольові суміші утворюються в потрійних підсистемах $\text{KF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ і KF-NaF-ZrF_4 [15,16] (рис. 2).

Слід думати, що четверна евтектика в чотирьохкомпонентній системі буде зміщена в тетраедрі складу саме до низькоплавких потрійних евтектик.

Згідно правила фаз Гіббса, для конденсованого стану у четверній евтектиці повинні перетинатися чотири моноваріантні лінії, які так само утворюються при перетинанні площин, що відповідають диваріантній рівновазі.

Для визначення розташування четверної евтектичної точки в тетраедрі складу четверної системи потрібно визначити напрямок розташування моноваріантних ліній відносно четверної евтектики і знати координати (склад і температуру точок на моноваріантних лініях). Згідно запропонованої нами методики розрахунку евтектик у багатокомпонентних системах [5], для визначення складу четверної евтектики необхідно мати температуру плавлення і склад споріднених до четверної евтектики (за фазовим складом) потрійних евтектик із потрійних підсистем і температуру плавлення четверної евтектики. Запропонована методика

має обмеження застосування у випадках наявності хімічної взаємодії компонентів і порушення, як наслідок, принципу неперервності.

Взаємодію солей у четверній системі $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ ускладнено комплексоутворенням сполук у бінарних підсистемах і навіть потрійних сполук [12, 15] та поширеним утворенням твердих розчинів між ними.

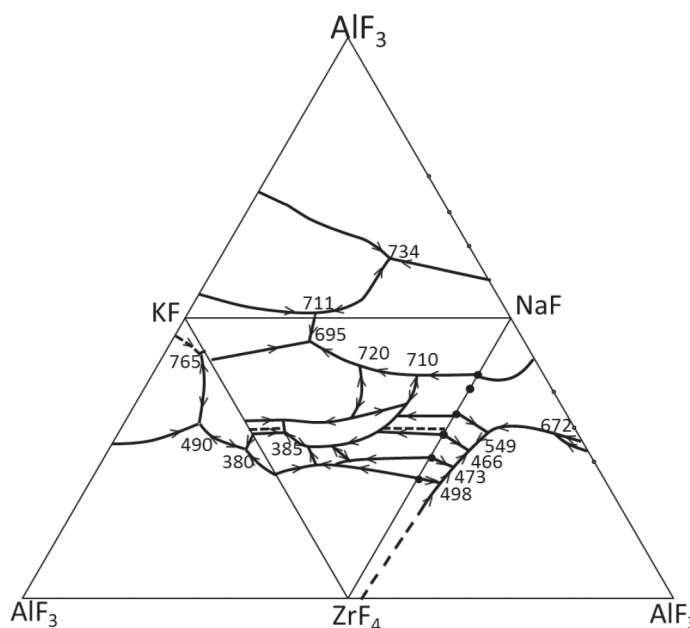


Рис. 2. Схема розгортки тетраедра складу чотирьохкомпонентної системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$.

З метою визначення розташування моноваріантних ліній, споріднених із четверною евтектикою, нами експериментально досліджено діаграми плавкості двох внутрішніх перетинів тетраедра складу четверної системи, а саме: $\text{KZrF}_5\text{-NaAlF}_4\text{-(0,5NaF+0,5ZrF}_4\text{)-KAlF}_4$ [17]; $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$ (рис. 3).

У перетині $\text{KZrF}_5\text{-NaAlF}_4\text{-(0,5 NaF+0,5 ZrF}_4\text{)-KAlF}_4$ було знайдено склад

низькоплавкої (384°C) сольової суміші, що містить (мол. %) 4 KAlF_4 , 60 KZrF_5 і 36 ($0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4$), або у перерахунку в координатах тетраедра складу: 32 KF , 18 NaF , 2 AlF_3 , 48 ZrF_4 (мол. %) Експериментально підтверджено утворення неперервних рядів твердих розчинів між NaAlF_4 і KAlF_4 [17].

Діаграму плавкості перетину $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$ було досліджено з

метою визначення участі фаз тетрафлуороалюмінатів калію і натрію та гексафлуороцирконатів калію і натрію у моноваріантній рівновазі в наближенні до четверної евтектики. Експериментальні дані термічного фазового аналізу наведено в таблиці 4. Поверхня ліквідус складається з трьох полів первинної кристалізації: сполук K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 і поля неперервних твердих розчинів на основі NaAlF_4 і KAlF_4 (рис. 3).

Таблиця. 4.

Дані термічного фазового аналізу для перетину $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$

Розріз $\text{KAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$		
Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$		Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$		Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$	
Na_2ZrF_6	ліквідус	солідус	Na_2ZrF_6	ліквідус	солідус	KAlF_4	ліквідус	солідус
-	525	-	-	726	-	-	734	-
10	623	-	10	594	376	10	688	-
20	677	-	20	498	376	20	650	577
30	746	-	30	512	378	30	631	581
40	676	478	40	525	380	40	596	578
50	580	480	50	540	392	50	590	580
60	486	486	60	570	400	60	586	562
70	541	488	70	596	406	70	576	538
80	604	490	80	625	408	80	576	524
90	650	500	90	666	412	90	576	521
100	700	-	100	700	-	100	575	-
Розріз $\text{KAlF}_4\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{NaAlF}_4\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$		
K_2ZrF_6	ліквідус	солідус	NaAlF_4	ліквідус	солідус	NaAlF_4	ліквідус	солідус
-	375	-	-	725	-	-	700	-
10	566	453	10	565	-	10	665	488
20	551	453	20	523	490	20	641	530
30	535	452	30	503	486	30	603	548
40	563	453	40	492	480	40	630	550
50	452	452	50	525	490	50	645	547
60	504	453	60	548	562	60	652	550
70	541	453	70	576	-	70	662	549
80	579	453	80	603	-	80	666	549
90	629	454	90	650	-	90	679	552
100	726	-	100	734	-	100	734	-

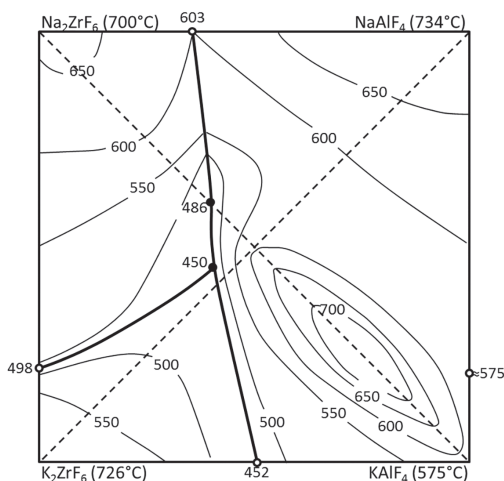


Рис. 3. Діаграма плавкості перетину (тетраедра складу) K_2ZrF_6 - Na_2ZrF_6 - $KAlF_4$ - $NaAlF_4$

Поля кристалізації сходяться у потрійній точці з температурою 450°C , яка є результатом перетинання моноваріантної лінії, що бере участь в утворенні четверної евтектики, склад і температура цієї точки використані нами для розрахунку складу четверної евтектики як один із чотирьох вихідних даних підсистем.

Згідно методики розрахунку евтектики в четверній системі введемо наступні позначення [5]:

AlF_3 -1, KF -2, NaF -3, ZrF_4 -4;

x_1 , x_2 , x_3 , x_4 – концентрації відповідних солей у четверній евтектиці;

T_{124} і $(c_1'' + c_2'' + c_3'' + c_4'')$ – температура і склад евтектики, утвореної AlF_3 , KF , ZrF_4 компонентами, у потрійній підсистемі;

T_{234} і $(c_1''' + c_2''' + c_3''' + c_4''')$ – температура і склад потрійної евтектики, утвореної KF , NaF , ZrF_4 компонентами;

T_{123} і $(c_1' + c_2' + c_3' + c_4')$ – температура і склад точки на моноваріантній лінії (перетин Na_2ZrF_6 - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - K_2ZrF_6 тетраедра) в координатах тетраедра складу у наближенні до четверної евтектики;

T_{134} і $(c_1''' + c_2''' + c_3''' + c_4''')$ – температура і склад точки в координатах тетраедра складу на моноваріантній лінії (перетин $(0,5 NaF + 0,5 ZrF_4)$ - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - $KZrF_5$ тетраедра) у наближенні до четверної евтектики.

Особливістю зазначеного розрахунку складу четверної евтектики є заміна евтектики e_{123} потрійною точкою перетину K_2ZrF_6 - Na_2ZrF_6 - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ і евтектики e_{134} – потрійною точкою перетину – $(0,5 NaF + 0,5 ZrF_4)$ - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - $KZrF_5$.

T_e – температура плавлення четверної евтектики у шкалі Кельвіна

Температуру четверної евтектики приймаємо $\approx 376^\circ\text{C}$ згідно експоненціальної залежності зниження температури плавлення зі зростанням кількості компонентів і враховуючи, що абсолютне зниження температури від подвійної евтектики до потрійної складає 10°C (див. діаграму плавкості системи KF - NaF - ZrF_4)

Температурні коефіцієнти – це величини, зворотні відносним зниженням температури плавлення четверної евтектики порівняно з потрійними:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_e}{T_e}; \quad (1)$$

$$\frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_e}{T_e}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_e}{T_e}; \quad (3)$$

$$\frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_e}{T_e}; \quad (4)$$

$$K = K_{123} + K_{124} + K_{134} + K_{234} = 328,2 \quad (5)$$

Вихідні дані для розрахунку складу четверної евтектики у чотирьохкомпонентній системі AlF_3 - KF - NaF - ZrF_4 наведено у таблиці 5.

Таблиця 5.
Температура і склад вихідних сумішей для розрахунку складу четверної евтектики

Позна- чення на рис. 4	$T_{\text{пл}}$ вихід- них потрій- них точок	Склад вихідних сольових сумішей (мол %)				Коефіцієнт відносного зниження К	Множник, оберне- ний величині від- носного зниження температури
	К	AlF_3	KF	NaF	ZrF_4	$\frac{T_e - T_{1234}}{T_e}$	$\frac{1}{K}$
e_{123}	723	14,9 (c_1')	44,4 (c_2')	17,2 (c_3')	23,5 (c_4')	$\frac{723 - 649}{723}$	$9,8 \left(\frac{1}{K_{123}} \right)$
e_{124}	653	7 (c_1'')	53 (c_2'')	0 (c_3'')	40 (c_4'')	$\frac{653 - 649}{653}$	$163,3 \left(\frac{1}{K_{124}} \right)$
e_{134}	657	2 (c_1''')	32 (c_2''')	18 (c_3''')	48 (c_4''')	$\frac{657 - 649}{657}$	$82,1 \left(\frac{1}{K_{134}} \right)$
e_{234}	658	0 (c_1'''')	48 (c_2'''')	10 (c_3'''')	42 (c_4'''')	$\frac{658 - 649}{658}$	$73,1 \left(\frac{1}{K_{234}} \right)$

Вміст AlF_3 (x_1) знаходимо за рівнянням:

$$x_1 = (c_1' \cdot K_{123} + c_1'' \cdot K_{124} + c_1''' \cdot K_{134} + c_1'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K};$$

$$x_1 = (14,9 \cdot 9,8 + 7 \cdot 163,3 + 2 \cdot 82,1 + 0) \cdot 1 / 328,2 = 4,4 \text{ мол. \%}.$$

Аналогічно розраховуємо вміст KF, NaF, ZrF_4 у четверній евтектиці: $x_2 = \text{мол. \% KF}$;
 $x_3 = \text{мол. \% NaF}$; $x_4 = \text{мол. \% ZrF}_4$.

$$x_2 = (c_2' \cdot K_{123} + c_2'' \cdot K_{124} + c_2''' \cdot K_{134} + c_2'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 46,4; \quad (5)$$

$$x_3 = (c_3' \cdot K_{123} + c_3'' \cdot K_{124} + c_3''' \cdot K_{134} + c_3'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 7,2; \quad (6)$$

$$x_4 = (c_4' \cdot K_{123} + c_4'' \cdot K_{124} + c_4''' \cdot K_{134} + c_4'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 46,4; \quad (7)$$

Таким чином, склад четверної евтектики $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ є наступним: (мол. %) 4,4 AlF_3 , 46,4 KF, 8,1 NaF, 41,1 ZrF_4 .

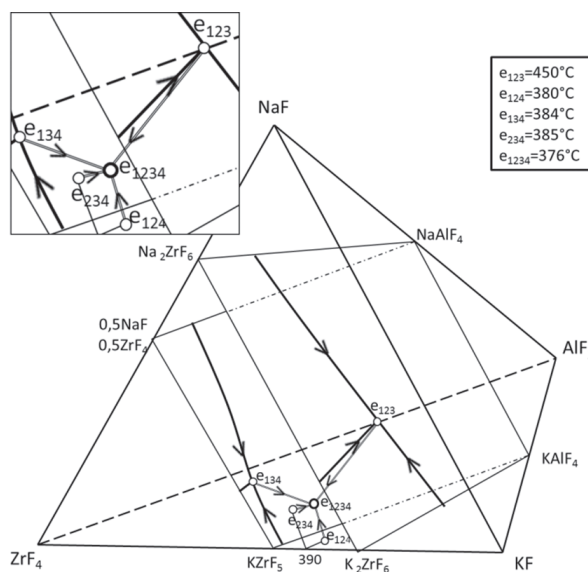


Рис. 4. Тетрадр складу системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$.

У тетрадрі складу четверна евтектика знаходиться поміж низькоплавкими точками потрійних сумішей (рис. 4).

Експериментальна перевірка температури плавлення отриманого складу четверної евтектики показала такі результати: початок кристалізації – 391°C, кінець кристалізації – 376°C, що свідчить про незначне відхилення розрахунку. Практичне приготування сольової суміші четверної евтектики виконували сплавлянням низькоплавких комплексних сполук, але у відповідних мольних співвідношеннях вихідних флуоридів алюмінію, калію, натрію і цирконію.

ВИСНОВКИ. У роботі наведено приклад розрахунку складу евтектики четверної сольової системи з ускладненою хімічною взаємодією вихідних речовин за даними підсистем (температурою і складом потрібних точок). Вперше методами термічного фазового аналізу досліджено діаграми плавкості потрібної системи $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$ і перетину тетраедра складу системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$, а саме $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$.

СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ЧЕТВЕРНОЙ СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

**В. В. Бугаєнко, В. М. Чуприна,
О. В. Лисенко**

Сумской государственной педагогический университет имени А. С. Макаренко, ул. Роменская 87, Сумы, 40002, Украина

**e-mail: buhaenkosspu@gmail.com*

Исследована плавкость солевых смесей в безводной четверной системе $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$. Выяснено направления сниже-

ния температуры плавления веществ в тетраэдре состава четверной системы, влияние комплексообразования на снижение температуры плавления солевых смесей. Методами термического фазового анализа и расчета по свойствам подсистем определена область составов в четверных смесях с наименьшей температурой плавления.

Ключевые слова: диаграмма плавкости, евтектика, твердый раствор, фазовый анализ, комплексное соединение.

MELT PROPERTIES OF THE FOUR SALT SYSTEM $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

V. V. Buhaenko, V. M. Chuprina, O. V. Lysenko

Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko, 87, Romenska street, Sumy, 40002, Ukraine.

**e-mail: buhaenkosspu@gmail.com*

The fusibility of salt mixtures in the anhydrous Quadruple $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ system was investigated. The directions of decrease of melting point of substances in tetrahedron of composition of quaternary system, influence of complex formation on decrease of melting point of salt mixtures were investigated. Methods of thermal phase analysis and calculation of properties of subsystems determined the area of compositions in quadruple mixtures with the lowest melting point.

Keywords: fusibility diagram, eutectic, solid solution, phase analysis, complex compound.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неклюдов Н. М. Жидкосольевой электро-ядерный реактор в структуре атомной энергетики Украины. // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – 4. – С. 37–42.
2. Новоселова А. В. Исследование системы KF-ZrF_4 . // ДАН СССР. – 1961. – 139, № 4. – С. 892–894.
3. Шейко И. Н., Чернов Р. В., Кихно В. С. Диаграммы плавкости некоторых солевых систем, содержащих фторцирконат калия. Сообщение I. // Укр. хим. журн. – 1961. – 27, № 5. – С. 469–473.
4. Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Годин Ю. Г. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 63.
5. Бугаєнко В. В., Касьяненко Г. Я., Проценко З. М., Пшеничний Р. М., Чередник І. М. Багатокомпонентні йонні флуоровмісні розчинники. – Суми: Мрія, 2013. – С. 232.
6. Ginsberg H., Wefers K. Thermochemical Studies in the System NaF-AlF_3 . // Zeitschrift fur Erzbergbau and Metallhuettenwesen. – 1967. – 20, № 4. – P. 156–161.
7. Barton C. J., Grimes W. R., Insley H., Moore R. E., Thoma R. E. Phase Equilibria in the Systems NaF-ZrF_4 , $\text{UF}_4\text{-ZrF}_4$, and $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$. // Journal of Physical Chemistry. – 1958. – 62, № 6. – P. 665–676.
8. Heyrman M., Chartrant P. A Thermodynamic Model for the $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-KCl-AlCl}_3$ System. // Light Metals 2007, ed. M. Sorlie TMS. – 2007. – P. 519–524.)
9. Chen R., Zhang Q. Phase diagram of the system KF-AlF_3 . // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – 3, № 12. – P. 195–198.
10. Danelik V., Gabcova J. Phase diagram of the system KF-NaF-AlF_3 . // Journal Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – 76. – P. 763–773.
11. Barton C. I., Bratcher I. M., Grimes W. R. Phase Diagrams of Nuclear Materials. // US AT, Energy Comm., Oak Ridge. – 1959.
12. Zaitseva Yu. N., Leshok D. Yu., Samoilo A. S. New Data on the Phase Formation in the System NaF-KF-AlF_3 . // Journal of the Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – 4, № 8. – P. 436–446.
13. Tipton C. R. // Reaktor Handbook Materials. 2d ed. – 1960. – 432 p.
14. Шейко И. Н., Кихно В. С., Мельников В. Н. Диаграмма плавкости тройной системы NaF-KF-ZrF_4 . // Укр. хим. журн. – 1963. – 29. – С. 1259–1264.
15. US Pat. 1964/3273973A Metod for processing aluminumcontaining nuclear fuels. / Thoma R. E., Bennett M. R., Ullmann J. W. Publ. 1965.
16. Thoma R. E., Sturm B. J., Gruinn E. H. Molten-Salt Solvents for Fluoride Volatility Processing of Aluminium-Matrix Nuclear Fuel Elements. // ORNL. 3594. – 1964. – P. 37.
17. Бугаєнко В. В., Леоненко В. В., Чуприна В. М. Взаємодія солей у потрійній взаємній системі K^+ , Na^+ // AlF_4^- , ZrF_5^- : збірник наукових праць «Природничі науки». – Суми: СумДПУ, 2015. – С. 93–98.