

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Н. М. Федосова, В. Я. Черній

РЕАКЦІЇ ОБМІНУ ДЕКАНОАТНИХ ЛІГАНДІВ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ
ТА ГАФНІЮ77

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Н. І. Єрмохіна, В. В. Швалагін, Г. В. Коржак, В. М. Гребенніков, Н. І. Романовська,

О. В. Шульженко, М. М. Щербатюк, Д. О. Климчук, П. А. Манорик

ВПЛИВ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ЗМІШАНО-ФАЗОВОГО МЕЗОПОРИСТОГО TiO_2
НА ЙОГО ФОТОКАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ
ВОДНЮ З ВОДНО-ЕТАНОЛЬНОЇ СУМІШІ.88

С. І. Шульга, О. С. Шульга

МОДИФІКАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ ХЛОРАНГІДРИДОМ
БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ11

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

N. Fedosova, V. Chernii

EXCHANGE REACTIONS OF DECANOATE LIGANDS OF ZIRCONIUM
AND HAFNIUM PHTHALOCYANINES..77

PHISICAL CHEMISTRY

**N. I. Ermokhina, V.V. Shvalagin, G. V. Korzhak, V. N. Grebennikov, N. I. Romanovska,
A. V. Shulzshenko, M. M. Shcherbatyuk, D. O. Klymchuk, P. A. Manorik**

THE INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF MIXED-PHASE MESOPOROUS
TiO₂ ON ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF HYDROGEN
EVOLUTION FROM AN AQUEOUS-ETHANOL MIXTURE.88

S. I. Shulga, O. S. Shulga

POTATO STARCH MODIFICATION WITH BENZOIC ACID CHLORINE HYDRIDE. . .110

РЕАКЦІЇ ОБМІНУ ДЕКАНОАТНИХ ЛІГАНДІВ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

Н. М. Федосова, В. Я. Черній*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України;

просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: v.chernii@gmail.com

У роботі досліджено реакції обміну деканоатних лігандів у ди(деканоато)фталоціанінатах цирконію та гафнію на заміщені бензойні та цинамову кислоту. Методом ПМР підтверджено будову отриманих комплексів, а також встановлено їхню реакційну здатність у реакціях із дибензоїлметаном. Досліджено вплив ди(арилато)- і ди(цинамоїлато) лігандів на електронні спектри поглинання отриманих сполук у різних розчинниках. Показано вплив полярності розчинників на поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні.

Ключові слова: фталоціаніни, цирконій, гафній, синтез, арилатні ліганди, цинамоїлатні ліганди.

ВСТУП. Фталоціанінові комплекси металів, зокрема цирконію та гафнію, знаходять застосування як електрохромні [1] та фотодинамічні матеріали [2], антифібрилогенні агенти [3], каталізатори [4] тощо. Для зміни їхніх фізичних та хімічних властивостей зазвичай вводять різноманітні замісники на периферії макроциклічного ліганду. Існує два підходи до цього методу – перший ґрунтується на багатостадійному синтезі прекурсорів – заміщених о-динітрилів, а другий – на безпосередньому заміщенні груп у вже сформованому макроциклі [5]. Обидва ці методи мають певні переваги, але й велику кількість недоліків. Основні з них – це багатостадійність синтезу, і як результат – низькі виходи у випадку одер-

жання прекурсорів; а стосовно модифікації сформованого макроциклу – вузьке коло субстратів, придатних до використання. Також слід враховувати, що більшість таких реакцій призводить до сполук нестехіометричного складу [5].

Проте існує інший перспективний підхід до синтезу фталоціанінових систем, позбавлених цих недоліків. Це реакції за участю координаційно ненасиченого центрального атома металу макроциклу [6, 7]. Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію завдяки своїм високим координаційним числам здатні приєднувати до центрального атома металу макроциклу широке коло лігандів [8–12]. Це можуть бути пірокатехіни, бета-дикетони та кетоефіри, карбонові

кислоти тощо. Здебільшого ці комплекси є стабільними. Проте у випадку біскарбоксилатних комплексів цирконію та гафнію було встановлено, що позаплощинні алкілкарбоксилатні ліганди легко обмінюються на бета-дикарбоніли з утворенням відповідних похідних [13]. У цій роботі досліджено взаємодію ди(деканато)фталоціанінів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами. Відомо, що вони є більш сильними, ніж аліфатичні

кислоти, тому мусить відбуватися реакція обміну карбоксилатних лігандів, яку представлено на рис.1.

Метою зазначеної роботи було встановлення можливості лігандного обміну ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами, дослідження спектральних характеристик у різноманітних розчинниках та їхньої взаємодії з дибензоїлметаном.

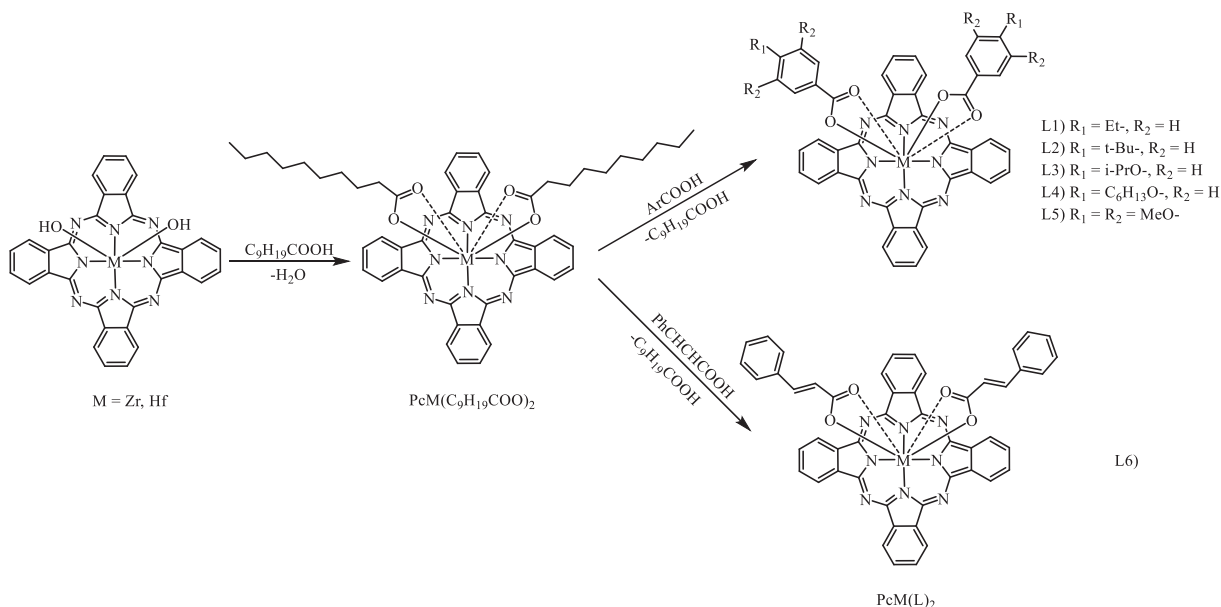


Рис. 1. Схема синтезу ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію та ди(арилато) (L1–L5) і ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (L6)

Fig. 1. Scheme of synthesis of di(decanoato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium and di-(arylato) (L1–L5) and di-(cinnamoylato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium (L6).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано реагенти марки «ЧДА», розчинники очищено за стандартними методами.

ПМР-спектри записували в CDCl_3 на ЯМР-спектрометрі Varian із тактовою час-

тотою для протонів 400 МГц. Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан (ТМС). Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 у кварцових кюветах 10×10 мм у бензолі, хлористому метилени,

диметилформаміді, ацетонітрилі і метанолі. Всі зняті спектри було нормалізовано, для того щоб їх можна було порівнювати безпосередньо, незалежно від деталей експерименту. Для цього брали найбільше значення поглинання (Q-смука) та ділили поглинання В-смуки на це число.

Синтез вихідних комплексів

Дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію одержано згідно [14].

Ди(деканоато)фталоціанінати цирконію та гафнію. До 10 ммоль дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію (6.5 гр та 7.4 гр відповідно) у 80 мл ксилолу додають по 22 ммоль деканоатної кислоти (4.13 гр). Суміш кип'ять протягом 3 годин, потім фільтрують гарячою. Фільтрат охолоджують до -15 °С, відфільтровують осад, що утворився. Промивають на фільтрі три рази по 30 мл ізопропанолу, потім 2 рази по 25 мл гексану. Сушать протягом 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$. Ди(деканоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. Вихід 7.23 г (76,4%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.20 (с, 8H), 8.02 (с, 8H), 1.19 (г, $J = 6.8, 6.8, 6.8, 6.4, 6.4$ Гц, 4H), 1.07 (дт, $J = 13.8, 7.0, 7.0$ Гц, 4H), 0.97 (дт, $J = 14.7, 6.9, 6.9$ Гц, 4H), 0.80 (м, 10H), 0.51 (п, $J = 7.5, 7.5, 7.5, 7.5$ Гц, 4H), 0.42 (т, $J = 7.5, 7.5$ Гц, 4H), 0.20 (п, $J = 7.8, 7.8, 7.6, 7.6$ Гц, 4H), 0.00 (п, $J = 7.6, 7.6, 7.4, 7.4$ Гц, 4H).

$\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$. Ди(деканоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{HfN}_8\text{O}_4$. Вихід 8.53 г (82.5%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.27 (м, 8H), 8.03 (дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц, 8H), 1.12 (п, $J = 6.6, 6.6, 6.5, 6.5$ Гц, 4H), 1.02 (дк, $J = 9.3, 6.7, 6.7, 6.6$ Гц, 4H), 0.92 (дт, $J = 15.0, 6.9, 6.9$ Гц, 4H), 0.75 (м, 10H), 0.48 (п, $J = 7.5, 7.5, 7.4, 7.4$ Гц, 4H), 0.40 (т, $J = 7.6, 7.6$ Гц, 4H), 0.18 (п, $J = 7.5, 7.5, 7.4, 7.4$ Гц, 4H), 0.00 (п, $J = 7.5, 7.5, 7.3, 7.3$ Гц, 4H).

Синтез ди(арилато)- і ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію

Ди(4-етилбензоато)фталоціанінати цирконію та гафнію. До 0.1 ммоль ди(деканоато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (95 і 103 мг відповідно) додають 0.22 ммоль (33 мг) 4-етилбензойної кислоти в 3 мл диметилформаміду. Реакційну суміш нагрівають за 110 °С упродовж 3 годин. Потім охолоджують до 50 °С та додають 3 мл метанолу, нагрівають до кипіння і додають 1 мл води. Реакційну суміш охолоджують і фільтрують. Осад тричі промивають метанолом по 5 мл і сушать упродовж 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{L1})_2$. Ди(4-етилбензоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. Вихід 74.2 мг (82.3%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.41 (м, 8H), 8.27 (м, 8H), 6.68 (м, 8H), 2.34 (м, 4H), 0.93 (м, 6H).

$\text{PcHf}(\text{L1})_2$. Ди(4-етилбензоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{HfN}_8\text{O}_4$. Вихід 80.5 мг (81.4%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.51 (с, 8H), 8.22 (с, 8H), 6.63 (м, 8H), 2.32 (м, 4H), 0.91 (м, 6H).

Загальна методика синтезу ди(арилато) та ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію.

До 0.1 ммоль ди(деканоато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (95 і 103 мг відповідно) додають 0.22 ммоль відповідної кислоти в 1 мл ксилолу. Реакційну суміш кип'ять за 120 °С упродовж 3 годин. По закінченню реакції реакційну суміш охолоджують до 80 °С та додають 3 мл ізопропанолу. Осад, що виділився, фільтрують та тричі промивають на фільтрі ізопропанолом по 5 мл і сушать упродовж 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{L2})_2$. Ди(4-трет-бутилатобензоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. Вихід 80.0 мг (83.5%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3)

δ 9.50 (м, 8H), 8.18 (м, 8H), 6.80 (д, $J = 8.3$ Гц, 4H), 6.67 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 0.99 (с, 18H).

$\text{PcHf}(\text{L2})_2$. Ди(4-трет-бутилатобензоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{HfN}_8\text{O}_4$. Вихід 94.6 мг (90.5%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.62 (м, 8H), 7.99 (м, 8H), 6.83 (д, $J = 8.3$ Гц, 4H), 6.92 (д, $J = 8.2$ Гц, 4H), 0.91 (с, 18H).

$\text{PcZr}(\text{L3})_2$. Ди(4-ізопропоксибензоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zr}$. Вихід 88.3 мг (91.8%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.41 (м, 8H), 8.11 (м, 8H), 6.64 (д, $J = 8.6$ Гц, 4H), 6.21 (д, $J = 8.6$ Гц, 4H), 4.23 (дд, $J = 12.1$, 6.1 Гц, 2H), 1.08 (д, $J = 6.1$ Гц, 12H).

$\text{PcHf}(\text{L3})_2$. Ди(4-ізопропоксибензоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_6$. Вихід 82.3 мг (78.4%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.48 (м, 8H), 8.23 (м, 8H), 6.59 (д, $J = 8.6$ Гц, 4H), 6.01 (д, $J = 8.6$ Гц, 4H), 4.17 (дд, $J = 12.1$, 6.1 Гц, 2H), 1.03 (д, $J = 6.1$ Гц, 12H).

$\text{PcZr}(\text{L4})_2$. Ди(4-оксо-н-гексаноатобензоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zr}$. Вихід 98.7 мг (94.4%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.37 (м, 8H), 8.09 (м, 8H), 6.65 (д, $J = 8.7$ Гц, 4H), 6.24 (д, $J = 18.5$ Гц, 4H), 3.59 (м, 4H), 1.55 (м, 6H), 1.22 (м, 8H), 0.75 (м, 8H).

$\text{PcHf}(\text{L4})_2$. Ди(4-оксо-н-гексаноатобензоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{HfN}_8\text{O}_6$. Вихід 90.0 мг (79.4%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.45 (м, 8H), 8.09 (д, $J = 91.5$ Гц, 8H), 6.65 (д, $J = 7.5$ Гц, 4H), 6.24 (д, $J = 17.7$ Гц, 4H), 3.59 (м, 4H), 1.55 (м, 4H), 1.21 (м, 8H), 0.84 (м, 6H), 0.57 (м, 4H).

$\text{PcZr}(\text{L5})_2$. Ди(3,4,5-триметоксибензоато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Zr}$. Вихід 99.3 мг (96.7%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.39 (м, 8H), 8.12 (м, 8H), 5.89 (с, 4H), 3.53 (с, 6H), 3.43 (с, 12H).

$\text{PcHf}(\text{L5})_2$. Ди(3,4,5-триметоксибензоато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_{10}$. Вихід 103.8 мг (93.2%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3)

δ 9.44 (м, 8H), 8.03 (м, 8H), 5.77 (с, 4H), 3.48 (с, 6H), 3.13 (с, 12H).

$\text{PcZr}(\text{L6})_2$. Ди(цинамоїлато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. Вихід 78.2 мг (87.0%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.44 (м, 8H), 8.14 (м, 8H), 7.09 (т, $J = 7.2$, 7.2 Гц, 2H), 7.02 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4H), 6.84 (д, $J = 7.7$ Гц, 4H), 6.35 (д, $J = 15.9$ Гц, 2H), 4.78 (д, $J = 15.9$ Гц, 2H).

$\text{PcHf}(\text{L6})_2$. Ди(циннамоїлато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{HfN}_8\text{O}_4$. Вихід 91.3 мг (92.7%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.11 (м, 8H), 8.20 (м, 8H), 7.13 (т, $J = 7.2$, 7.2 Гц, 2H), 7.07 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4H), 6.76 (д, $J = 7.7$ Гц, 4H), 6.42 (д, $J = 15.9$ Гц, 2H), 4.88 (д, $J = 15.9$ Гц, 2H).

Синтез біс(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію

Загальна методика. До наважки 0.05 ммоль ди(арилато)фталоціанінатів цирконію (гафнію) в 1 мл ксилолу додають 25 мг дибензоїлметану (10% надлишок). Реакційну суміш кип'ятять протягом 2 годин, охолоджують до 70° С та додають 5 мл гексану. Розчин витримують протягом 5 годин за 4 °С та фільтрують. Промивають на фільтрі 3 рази по 5 мл гексану та сушать протягом 6 годин за 100 °С. Залежно від вихідних комплексів вихід ди(добензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію складає близько 85–95%.

$\text{PcZr}(\text{Dbm})_2$. Ди(дибензоїлметанато)фталоціанінат цирконію. $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.36 (дд, $J = 5.5$, 3.0 Гц, 4H), 9.11 (дд, $J = 5.5$, 3.0 Гц, 4H), 8.29 (дд, $J = 5.8$, 2.9 Гц, 4H), 8.03 (дд, $J = 5.8$, 2.8 Гц, 4H), 7.46 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.22 (т, $J = 7.5$ Гц, 8H), 7.02 (д, $J = 4.0$ Гц, 8H), 5.71 (с, 2H).

$\text{PcHf}(\text{Dbm})_2$. Ди(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію. $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_4$. ^1H ЯМР

(400 МГц, CDCl_3) δ 9.37 (дд, $J = 5.6, 2.9$ Гц, 4Н), 9.13 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 4Н), 8.30 (дд, $J = 5.7, 2.8$ Гц, 4Н), 8.05 (дд, $J = 5.8, 2.8$ Гц, 4Н), 7.47 (тт, $J = 7.3, 1.2$ Гц, 4Н), 7.22 (дд, $J = 8.2, 7.3$ Гц, 8Н), 7.07 – 6.91 (м, 8Н), 5.67 (с, 2Н).

Встановлено, що в результаті взаємодії ди(деканато)фталоціанінатів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами відбувається обмін деканонатних лігандів на арилоатні (рис. 1). У ПМР-спектрах всіх отриманих у результаті цієї реакції комплексів відсутні сигнала

ли протонів вихідних деканонатних лігандів в області 1.1–0 м.ч. (рис. 2, А). Натомість у спектрах присутні сигнали заміщених бензоатних або цинаматних лігандів. Наприклад, у випадку комплексів із 4-заміщеними бензойними кислотами у ПМР-спектрах спостерігають сигнали, характерні для пара-заміщених бензольних ядер позаплощинно координованих лігандів (два дублети), які знаходяться в більш сильному полі відносно вихідних бензойних кислот (рис. 2, Б).

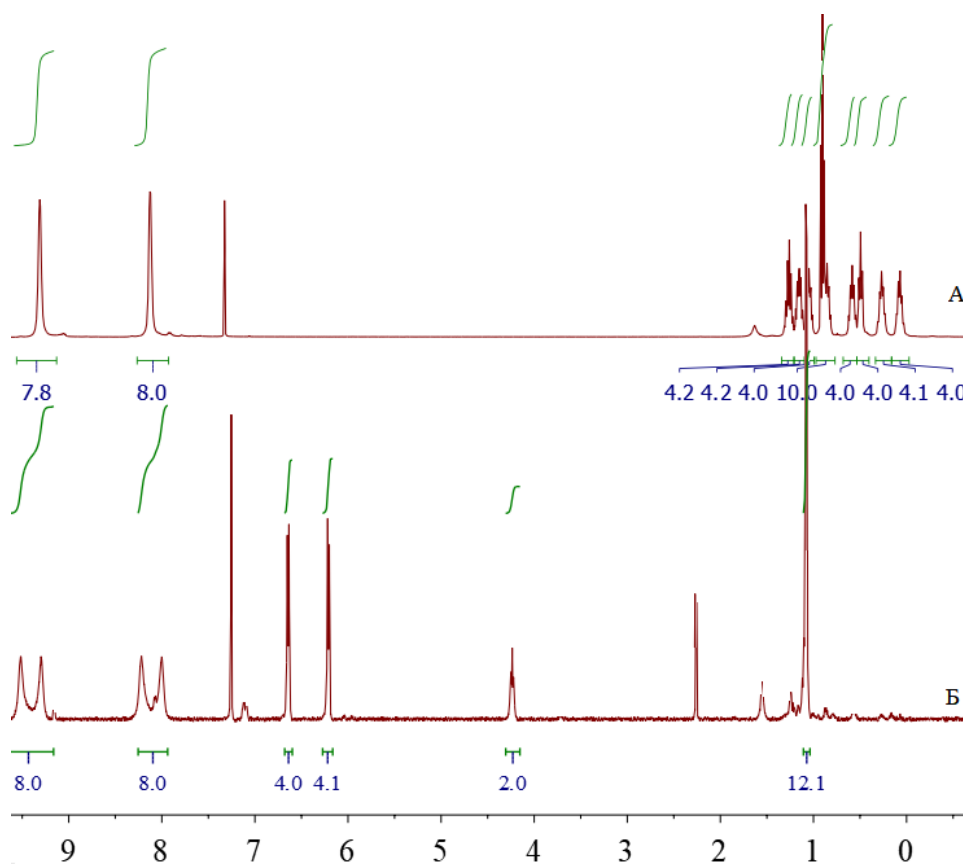


Рис. 2. ПМР-спектри ди(деканато)фталоціанінату цирконію (А) та ди(4-ізопропоксибензоато)-фталоціанінату цирконію (Б)

Fig. 2. ^1H NMR-spectra of zirconium di(decanoato)phthalocyaninate (A) and zirconium di-(4-isopropoxybenzoato)phthalocyaninate (B).

Всі отримані комплекси являють собою кристалічні речовини синього кольору, розчинні у бензолі, ксилолі та хлороформі і малорозчинні у полярних розчинниках. Електронні спектри поглинання фталоціанінових комплексів характеризуються смугами В- (Core) в області 333–340 нм, Q – в області 690 нм та її коливальним супутником в області 625 нм, що є типовим для фталоціанінатів. Відомо, що найбільш чутливою до структурних змін молекули фталоціаніну є довгохвильова Q-смуга [14]. Було досліджено вплив ди(арилато)- і ди(цинамоїлато) лігандів на спектральну поведінку отриманих сполук у бензолі, хлористому метилені, диметилформаміді, ацетонітрилі і метанолі (розчинники наведе-

дено в порядку збільшення їхньої відносної полярності [15]). Встановлено, що заміна деканоатних лігандів на арилато- або цинамоїлатні у фталоціанінатах цирконію та гафнію істотно не впливає на положення Q-смуги в ЕСП. Проте наявні дані в таблиці свідчать про сольватохромізм отриманих комплексів. Максимуми Q-смуги в розчинниках із низькою відносною полярністю знаходяться в межах 687–689 нм, при її збільшенні спостерігаємо гіпсохромний зсув максимуму приблизно на 10–12 нм. Положення максимуму В-смуги практично не залежить від природи розчинника, проте можна помітити тенденцію до збільшення відносної інтенсивності цієї смуги в більш полярних розчинниках.

Табл.

Дані ЕСП ($\lambda_{\max}$; нормалізована інтенсивність) ди(деканоато), ди(арилато) та ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію у різних розчинниках

Table.

Spectral data ($\lambda_{\max}$; normalized intensity) of zirconium and hafnium di(decanoato), di(arylato) and di(cinnamoylato)phthalocyaninates in different solvents.

Сполука	C ₆ H ₆		CH ₂ Cl ₂		DMF		AN		MeOH	
	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-
PcZr(C ₉ H ₁₉ COO) ₂	341; 0.35	682; 1.00	337; 0.40	682; 1.00	341; 0.35	679; 1.00	338; 0.46	677; 1.00	340; 0.53	677; 1.00
PcHf(C ₉ H ₁₉ COO) ₂	343; 0.35	680; 1.00	335; 0.38	687; 1.00	340; 0.36	680; 1.00	336; 0.40	679; 1.00	342; 0.53	676; 1.00
PcZr(L1) ₂	345; 0.30	684; 1.00	336; 0.37	688; 1.00	341; 0.37	679; 1.00	338; 0.48	679; 1.00	343; 0.33	676; 1.00
PcHf(L1) ₂	343; 0.33	686; 1.00	336; 0.34	688; 1.00	341; 0.32	680; 1.00	338; 0.44	679; 1.00	341; 0.35	677; 1.00
PcZr(L2) ₂	346; 0.31	685; 1.00	336; 0.38	689; 1.00	342; 0.36	679; 1.00	338; 0.47	678; 1.00	343; 0.34	677; 1.00
PcHf(L2) ₂	342; 0.32	686; 1.00	335; 0.36	688; 1.00	342; 0.35	680; 1.00	337; 0.41	679; 1.00	342; 0.38	676; 1.00

Сполука	C ₆ H ₆		CH ₂ Cl ₂		DMF		AN		MeOH	
	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-	B-	Q-
PcZr(L3) ₂	344; 0.31	684; 1.00	336; 0.36	689; 1.00	342; 0.28	680; 1.00	338; 0.42	680; 1.00	344; 0.33	677; 1.00
PcHf(L3) ₂	342; 0.34	685; 1.00	336; 0.38	689; 1.00	340; 0.30	679; 1.00	338; 0.40	679; 1.00	342; 0.37	676; 1.00
PcZr(L4) ₂	346; 0.29	684; 1.00	333; 0.41	689; 1.00	342; 0.35	679; 1.00	338; 0.37	678; 1.00	338; 0.44	676; 1.00
PcHf(L4) ₂	341; 0.32	688; 1.00	334; 0.37	689; 1.00	342; 0.34	681; 1.00	338; 0.41	679; 1.00	343; 0.40	677; 1.00
PcZr(L5) ₂	341; 0.34	688; 1.00	334; 0.39	689; 1.00	342; 0.38	680; 1.00	337; 0.50	677; 1.00	345; 0.36	677; 1.00
PcHf(L5) ₂	342; 0.31	689; 1.00	335; 0.38	688; 1.00	340; 0.35	679; 1.00	337; 0.43	678; 1.00	344; 0.37	676; 1.00
PcZr(L6) ₂	345; 0.33	685; 1.00	334; 0.38	689; 1.00	342; 0.34	680; 1.00	338; 0.47	677; 1.00	343; 0.36	677; 1.00
PcHf(L6) ₂	342; 0.34	686; 1.00	334; 0.37	688; 1.00	340; 0.35	681; 1.00	336; 0.44	679; 1.00	342; 0.38	677; 1.00

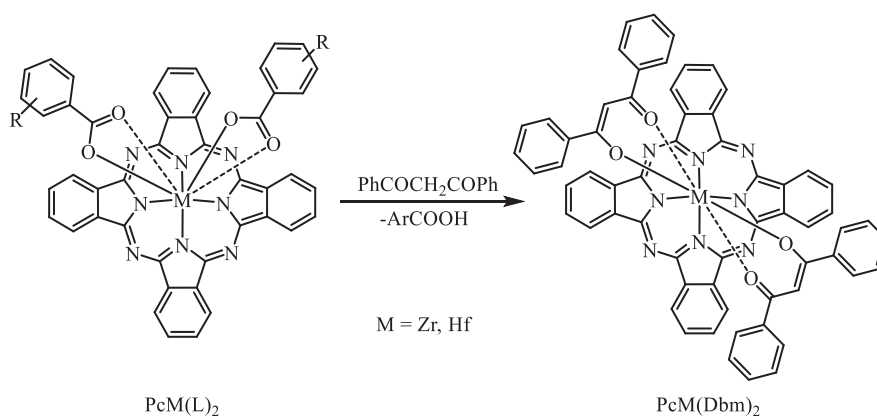


Рис. 3. Схема реакції ди(арилато)фталочіанінатів цирконію і гафнію з дибензоїлметаном

Fig. 3. Scheme of the reaction of zirconium and hafnium di(arylate)phthalocyaninates with dibenzoylmethane.

Було досліджено реакційну здатність всіх отриманих сполук на прикладі їхньої взаємодії з дибензоїлметаном (рис. 3).

Встановлено, що у цій реакції ди(арилато)фталоціанінати цирконію і гафнію поводять себе аналогічно ди(алканато)фталоціанінатам, що призводить до утворення раніше описаних у [13] біс(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію.

ВИСНОВКИ. Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що в результаті взаємодії ди(деканато)фталоціанінатів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами відбувається обмін деканоатних лігандів на арилатні з виходами близько 80–95%. ЕСП отриманих сполук є близькими до ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію та характеризуються смугами поглинання в області 333, 625 та 690 нм. Показано, що полярність розчинників впливає на поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні. Варіація залежного від розчинника положення Q-смуги є відносно невеликою (~10 нм). Ці комплекси вступають у реакції лігандного обміну з дибензоїлметаном із утворенням відповідних ди(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію з виходами 85–95%.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки», державний реєстраційний номер: 0121U108899.

EXCHANGE REACTIONS OF DECANOATE LIGANDS OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM PHTHALOCYANINES.

*N. Fedosova, V. Chernii**

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Palladin Ave, 03680 Kyiv, Ukraine

**e-mail: v.chernii@gmail.com*

The reactions of exchange of decanoate ligands in di(decanoato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium with substituted benzoic and cinnamic acids have been studied. The structure of the obtained complexes was confirmed by ^1H NMR and their reactivity in reactions with dibenzoylmethane was determined. In the ^1H NMR spectra of all the obtained complexes there are no proton signals of the starting decanoate ligands in the region of 1.1–0 ppm. Instead, the spectra contain signals of substituted benzoate or cinnamate ligands. For example, in the case of complexes with 4-substituted benzoic acids, the ^1H NMR spectra show signals characteristic of para-substituted benzene nuclei of out-of-plane coordinated ligands (two doublets), which are in a stronger field relative to the original benzoic acids. The influence of di(arylato) and di(cinnamoylato) ligands on the UV-Vis spectra of the obtained compounds in various solvents has been studied. The effect of solvent polarity on absorption in the near-IR range is shown. The UV-Vis spectra of phthalocyanine complexes are characterized by B- (Soret) band in the region of 330–340 nm, Q-band in the region of 690 nm and its vibrational satellite

in the region of 625 nm, which is typical for phthalocyanines. The long-wave Q-band is the most sensitive to structural changes of the phthalocyanine molecule. It has been found that the replacement of decanoate ligands with arylate- or cinnamoylate ligands in zirconium and hafnium phthalocyanines does not significantly affect the position of the Q-band in the UV-Vis spectra. However, the maximum of the Q-band depends on the relative polarity of the solvents: with its increase, a hypsochromic shift of the maximum is observed. The solvent-dependent change of the Q-band position is relatively small (~10 nm). The position of the B-band maximum is practically independent of the nature of the solvent, but in more polar solvents there is a tendency to increase the relative intensity of this band.

Keywords: phthalocyanines, zirconium, hafnium, synthesis, arylate ligands, cinnamoylate ligands.

ЛІТЕРАТУРА

1. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N., Tomachynska L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Solid State Ionics*. 2009. 180. P. 928–933. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.019>
2. Lukowiak A., Gerasymchuk Y., Wedzynska A., Tahershami L., Tomala R., Strek W., Piatek D., Korona-Glowniak I., Speruda M., Kedziora A., Bugla-Ploskonska G. Light-activated zirconium(IV) phthalocyanine derivatives linked to graphite oxide flakes and discussion on their antibacterial activity. *Appl. Sci*. 2019. 9 (20). P. 4447. <https://doi.org/10.3390/app9204447>
3. Lamberto G.R., Torres-Monserrat V., Bertoni C.W., Salvatella X., Zweckstetter M., Griessinger Ch., Fernández C.O. Toward the discovery of effective polycyclic inhibitors of α -synuclein amyloid assembly. *J. Biol. Chemistry*. 2011. 286 (37). P. 32036–32044. <https://doi.org/10.1074/jbc.M111.242958>
4. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chem. Rev.* 2013. 113 (10). P. 8152–8191. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
5. Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. 1. P. 136–208. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
6. Silver J., Frampton C.S., Fern G.R., Davies D.A., Miller J.R., Sosa-Sanchez J.L. Novel seven coordination geometry of Sn(IV): crystal structures of phthalocyaninato bis(undecylcarboxylato)Sn(IV), its Si(IV) analogue, and phthalocyaninato bis(chloro)silicon(IV). The electrochemistry of the Si(IV) analogue and related compounds. *Inorg. Chem.* 2001. 40 (21). P. 5434–5439. <https://doi.org/10.1021/ic001120a>
7. Beltrán H.I., Esquivel R., Sosa-Sánchez A., Sosa-Sánchez J.L., Höpfl H., Barba V., Zamudio-Rivera L.S. Microwave assisted stereoselective synthesis of cis-substituted Tin(IV) phthalocyanine dicarboxylates. Application as corrosion inhibitors. *Inorg. Chem.* 2004. 43 (12). P. 3555–3557. <https://doi.org/10.1021/ic049634n>
8. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphy. Phthalocyanines*. 2001. 5(10). P. 731–734. <https://doi.org/10.1002/jpp.384>
9. Ming-Hua Y., Xin F., Mei-Jin L. Synthesis, structure, and optical limiting properties of an axial substituted bis(8-oxide quinoline)zirconium phthalocyanine. *Chinese J. Struct. Chem.* 2018. 12. 37(12). P. 1971–1978. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2132>

10. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., Howard Ju.A.K., Volkov S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis (β ketoesterato) zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*. 2007. 360(5). P. 1493–1501. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
11. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 2008. 361(9–10). P. 2569–2581. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
12. Tretyakova I., Tomachynska L., Gerasymchuk Y., Chernii S., Pekhnyo V. Out-of-plane coordinated zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Ukr. Chem. Journ.* 2021. 87(8). P. 82–98. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-982>
13. Chernii V. Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as outofplane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments*. 2012. 94(2). P. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
14. Fukuda T., Kobayashi N. UV-Visible Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. *Handbook of Porphyrin Science*. World Scientific Publishing Company. 2010. 9. P. 1–644. <https://doi.org/10.1142/7752-vol9>
15. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. *Wiley Online Library*. Available at ISBN: 9783527632220. Chapter 7 Empirical Parameters of Solvent Polarity. 2010. P. 425–508. <https://doi.org/10.1002/9783527632220.ch7>
- REFERENCES**
1. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N., Tomachynska L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Solid State Ionics*. 2009. **180**: 928–933. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.019>
2. Lukowiak A., Gerasymchuk Y., Wedzynska A., Tahershamsi L., Tomala R., Strek W., Piatek D., Korona-Glowniak I., Speruda M., Kedziora A., Bugla-Ploskonska G. Light-activated zirconium(IV) phthalocyanine derivatives linked to graphite oxide flakes and discussion on their antibacterial activity. *Appl. Sci.* 2019. **9** (20): 4447. <https://doi.org/10.3390/app9204447>
3. Lamberto G.R., Torres-Monserrat V., Bertocini C.W., Salvatella X., Zweckstetter M., Griesinger Ch., Fernández C.O. Toward the discovery of effective polycyclic inhibitors of α -synuclein amyloid assembly. *J. Biol. Chemistry*. 2011. **286** (37): 32036–32044. <https://doi.org/10.1074/jbc.M111.242958>
4. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chem. Rev.* 2013. **113** (10): 8152–8191. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
5. Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. **1**: 136–208. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
6. Silver J., Frampton C.S., Fern G.R., Davies D.A., Miller J.R., Sosa Sanchez J.L. Novel seven coordination geometry of Sn(IV): crystal structures of phthalocyaninato bis(undecylcarboxylato)Sn(IV), its Si(IV) analogue, and phthalocyaninato bis(chloro)silicon(IV). The electrochemistry of the Si(IV) analogue and related compounds. *Inorg. Chem.* 2001. **40** (21): 5434–5439. <https://doi.org/10.1021/ic001120a>
7. Beltrán H.I., Esquivel R., Sosa-Sánchez A., So-

- sa-Sánchez J.L., Höpfl H., Barba V., Zamudio-Rivera L.S. Microwave assisted stereoselective synthesis of cis-substituted Tin(IV)phthalocyanine dicarboxylates. Application as corrosion inhibitors. *Inorg. Chem.* 2004. **43** (12): 3555–3557.
<https://doi.org/10.1021/ic049634n>
8. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2001. **5**(10): 731–734.
<https://doi.org/10.1002/jpp.384>
9. Ming-Hua Y., Xin F., Mei-Jin L. Synthesis, structure, and optical limiting properties of an axial substituted bis(8-oxide quinoline)zirconium phthalocyanine. *Chinese J. Struct. Chem.* 2018. **12**. **37**(12): 1971–1978.
<https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2132>
10. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., Howard Ju.A.K., Volkov S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis (β -ketoesterato) zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*. 2007. **360**(5): 1493–1501.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
11. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*. 2008. **361**(9–10): 2569–2581.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
12. Tretyakova I., Tomachynska L., Gerasymchuk Y., Chernii S., Pekhnyo V. Out-of-plane coordinated zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Ukr. Chem. Journ.* 2021. **87**(8): 82–98.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-982>
13. Chernii V. Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments*. 2012. **94**(2): 187–194.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
14. Fukuda T., Kobayashi N. UV-Visible Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. Handbook of Porphyrin Science. *World Scientific Publishing Company*. 2010. **9**: 1–644.
<https://doi.org/10.1142/7752-vol9>
15. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley Online Library. Available at ISBN:9783527632220. *Chapter 7 Empirical Parameters of Solvent Polarity*. 2010: 425–508.
<https://doi.org/10.1002/9783527632220.ch7>

Стаття надійшла 10.12.2023.

THE INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF MIXED-PHASE MESOPOROUS TiO_2 ON ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF HYDROGEN EVOLUTION FROM AN AQUEOUS-ETHANOL MIXTURE.

N. I. Ermokhina¹, V. V. Shvalagin¹, G. V. Korzhak¹, V. N. Grebennikov^{1}, N. I. Romanovska¹, A. V. Shulzshenko¹, M. M. Shcherbatyuk², D. O. Klymchuk², P. A. Manorik¹*

¹ *Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 31 Ave. Science, 03028 Kyiv, Ukraine*

² *Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2 Tereshchenkivska St., 01601 Kyiv, Ukraine*

**e-mail: vng@ukr.net*

Two- and three-phase compositions of mesoporous nanocrystalline TiO_2 (meso-nc- TiO_2) were obtained from sol-gel reaction mixtures (ZGRM) using dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) as a structure-directing agent and titanium tetrabutoxide (TBOT) as a source of titanium in the presence of HCl with (or without) subsequent hydrothermal treatment (HTT) and calcination at 500 °C.

It has been shown that the addition of a small amount of dodecyldimethylethylammonium bromide (DDMEABr) and/or lanthanum salts in ZGRM, as well as HTT, has a significant effect on the phase composition and texture of the samples. It was established that the use of HTT before calcination of samples significantly increases their photocatalytic activity (PhA) in the reaction of photocatalytic hydrogen release from an aqueous-ethanol mixture mainly due to changes in their phase composition.

The hydrothermally treated sample of the anatase (85%)/rutile (4%)/brookite (11%) phase composition shows the highest photocatalytic activity, which is 2.5 times higher than the corresponding characteristic for the commercial Evonik P25 photocatalyst. It is shown that the size of the specific surface area of the sample is not the dominant factor influencing the photocatalytic activity of the obtained mixed-phase meso-nc- TiO_2 samples in the process of hydrogen release from the aqueous-ethanol mixture.

Keywords: sol-gel synthesis, mesoporous TiO_2 anatase-rutile-brookite compositions, H_2 release.

INTRODUCTION. The need to ensure the sustainable development of post-industrial society, the rapid deepening of planetary energy and environmental problems require obtaining new materials for modern equipment and technologies. In particular, such materials include electrode materials for solar cells, photocatalysts for cleaning the environment (water and air) from various pollutants using sunlight energy, etc. [1, 2]. Today, in the field of semiconductor photocatalytic technology, materials based on TiO_2 occupy a leading position both in terms of demand and research intensity due to the unique properties of TiO_2 and, above all, non-toxicity, chemical stability and commercial availability [1–17].

One of the most advanced methods of obtaining TiO_2 and other mesoporous oxides today remains the sol-gel method, which involves the use of a template [10, 13, 14, 18]. Combining it with the widely used method of solvo(hydro)thermal treatment of an intermediate product allows controlling the processes of formation of unique TiO_2 materials with a given phase composition, morphology and texture at the nano-level [19, 20]. To achieve the full catalytic potential of the obtained TiO_2 materials, they usually require calcination at a temperature of about 500 °C [21, 22].

The efficiency of the TiO_2 photocatalyst depends on a number of factors, in particular the degree of crystallinity and crystallite size, phase composition, morphology of nanoparticles, textural characteristics, etc. [1, 2, 6, 7]. The main ways to increase the efficiency of TiO_2 photocatalysts are to expand their spectral range of light absorption into the visible region by doping with nonmetals, metals, sensitization with dyes, obtaining nanocomposites with nanoparticles, obtaining heterostruc-

tures with other semiconductors, etc. [1, 2, 7]. At the same time, for example, in the case of nanocomposites and heterostructures, an additional increase in the PhA of TiO_2 photocatalysts is achieved due to the suppression of the recombination of photogenerated charge carriers [1, 2, 7].

Among the three main crystalline forms of TiO_2 (anatase, rutile, and brookite), anatase usually has the highest photocatalytic activity (PhA) [23]. However, a number of experimental facts indicate that TiO_2 nanostructures in which several TiO_2 crystalline phases are combined [11, 12, 15, 24–28] show a higher PhA than the corresponding single-phase nanostructures. A classic example of such mixed-phase structures is Degussa P25 Evonik P25, which consists of anatase (75%) and rutile (25%), and which is used as a standard in studies of the photocatalytic activity of materials [29]. The results obtained in studies of two- and three-phase TiO_2 polymorphs sometimes lead to contradictory conclusions when comparing the photocatalytic activity of compositions of TiO_2 phases in various redox processes [2, 24–31]. At the same time, taking into account the fact that the preparation of heterostructures from several semiconductors, which differ in the band gap, is one of the effective ways to increase the PhA of photocatalysts [1, 2, 7], and that there are no fundamental differences between such heterostructures and mixed phases of TiO_2 , which have different widths of the band gap, the search for conditions for the synthesis of such mixed-phase materials based on titanium dioxide, which can provide a controlled variation of the phase composition of the obtained materials, and, accordingly, their PhA, seems very promising.

Earlier [28] we proposed an approach to obtaining mixed-phase TiO_2 nanostructures (anatase/brookite) with increased PhA. However, due to the chemical features of the components of the sol-gel reaction mixture, this approach does not allow varying the phase composition of the obtained material within wide limits. It was also proposed to obtain mesoporous nanocrystalline TiO_2 (meso-nc- TiO_2) with a pure anatase structure by combining sol-gel synthesis with HTT of an intermediate product [32–36]. TiO_2 samples calcined at 500 °C after HTT at 175 °C had a significantly more developed porous structure compared to untreated hydrothermally treated samples. It was shown that the introduction of small additions of cationic surfactant (DDMEABr) and (or) lanthanum salt into the reaction mixture has a significant effect on the degree of crystallization, morphology and texture of meso-nc- TiO_2 (anatase) samples and their photocatalytic activity. Practically all the obtained samples were highly efficient photocatalysts for the processes of water reduction, gas-phase oxidation of alcohol and benzene [34–38]. This approach can be used to vary the phase composition of mixed-phase TiO_2 materials over a wide range.

This paper considers the influence of varying the synthesis conditions of meso-nc- TiO_2 samples on their phase composition, as well as the influence of the phase composition of meso-nc- TiO_2 samples both in the form of pure anatase and various mixed-phase compositions (anatase-brookite-rutile), which consist of two or three phases, on their photocatalytic properties in the reaction of the release of molecular hydrogen from a aqueous-ethanol mixture.

EXPERIMENT AND RESULTS DISCUSSION. The work used titanium tetrabutoxide (IV), dodecyldimethylethylammonium bromide, dibenzo-18-crown-6 ("Fluka"), HCl, n-butanol, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , NaCl, ethanol (96%), TiO_2 Evonik P25.

Samples of meso-nc- TiO_2 with different contents of rutile anatase and brookite were obtained using the modified sol-gel method similarly [32, 33]. Hydrolysis of titanium tetrabutoxide was carried out in butanol in the presence of HCl using as a structure-directing agent the complex of sodium with dibenzo-18-crown-6 $[\text{Na}(\text{DB18C6})]\text{Cl}$ in the presence (or without) of small additions of the surfactant DDMEABr and a lanthanum salt. The calculated amounts of reagents were successively dissolved in butanol. TBOT was added dropwise with vigorous stirring. The reaction mixture was left under a glass cap in air at room temperature (without stirring) until the formation of the gel stopped. The obtained product was subjected to HTT at 175 °C for 24 hours followed by annealing at 500 °C in air for 4 hours.

The meso-nc- TiO_2 samples obtained under different conditions are denoted as $\text{Ti } n$ and $\text{Ti } n\text{H}$, where n is the sample number and H is the hydrothermal treatment. The molar composition of the reaction mixture, which was used for the synthesis of meso-nc- TiO_2 samples, is given in Table 1.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples was performed on a DRON-3M ($\text{CuK}\alpha$) diffractometer. The average size of TiO_2 crystallites was calculated from the width of the diffraction peak of anatase (101) at $2\theta = 25.4^\circ$ according to the well-known Scherrer formula.

Table 1.
Synthesis conditions of meso-nc-TiO₂ samples ([TBOT]:[Na(DB18C6)]Cl = 1.0:0.02).

Sampler	Additive		BuOH	H ₂ O	HCl
	Surfactant**	La ³⁺			
Ti1	-	-	78	3	0,4
Ti1H	-	-	78	3	0,4
Ti2	0,02	-	78	3	0,4
Ti2H	0,02	-	78	3	0,4
Ti3	-	0,01	78	3	0,4
Ti3 H	-	0,01	78	3	0,4
Ti4	0,02	0,01	117	3	0,4
Ti4H	0,02	0,01	117	3	0,4
Ti5	0,02	0,01	78	3	0,4
Ti5H	0,02	0,01	78	3	0,4
Ti6 H	0,02	0,01	57	3	0,4
Ti7 H	0,02	0,01	26	7	0,7
Ti(MS1)*	-	-	78,0	-	-
Ti(MS1)H*	-	-	78,0	-	-
Ti(MS2)*	-	-	78,0	3,0	-
Ti(MS2)H*	-	-	78,0	3,0	-

* meso-nc-TiO₂ samples (microspheres) [36];

** surfactant – DDMEABr.

The morphology of the samples was studied by transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy using JEM 1230 and JSM-6060LA ("JEOL") microscopes, respectively. In some cases, the samples were pretreated for 5 min using an ultrasonic disperser UZDN-A (130 W).

N₂ adsorption/desorption isotherms were recorded at -196 °C on a gas-adsorption analyzer Autosorb-6 (Quantachrome). Before ad-

sorption, the sample was pumped at 200 °C for 20 hours. The specific surface area (S_{BET}) and the average pore diameter (D_p) were determined by the BET and BJH methods, respectively. The pore size distribution was calculated from the desorption branch of the isotherm using the NLDFT method using a cylindrical pore model. The total amount of N₂ adsorbed at $p/p_0 = 0.997$ was used to determine the total pore volume (V_{tot}).

The photocatalytic activity of the obtained meso-nc-TiO₂ samples was studied in a model reaction of photocatalytic hydrogen evolution from an aqueous-ethanol mixture. The reaction conditions were similar to those described in [39]. The TiO₂ samples were irradiated with UV light ($\lambda = 310\text{--}390$ nm) in a system containing a aqueous-ethanol mixture (4 vol. % H₂O) and CuCl₂ ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Commercial photocatalyst TiO₂ Evonik P25 was used as a comparison sample.

Samples of meso-nc-TiO₂ with different contents of anatase, rutile and brookite were obtained by a simple modification of our previously proposed approach [32, 33] - changing the conditions of TBOT hydrolysis, namely, by switching from a neutral to an acidic medium, using a well-known acid catalyst - hydrochloric acid [38, 39] (Table 1). The main concept of such optimization of the former synthetic approach is to combine the influence of factors: HTT, small additives of surfactant and (or) lanthanum salt, as well as the concentration of reagents in the reaction mixture in the presence of HCl on the phase composition of meso-nc-TiO₂ materials.

Previously [32-36] samples of thermally stable meso-nc-TiO₂ with a well-defined spherical morphology (microspheres of size from 0.6 to 3 μm with a pure anatase structure) were

obtained under conditions of neutral hydrolysis, characterized by different textures. Microspheres are formed by primary spherical particles (anatase crystallites about 10 nm in size), which are tightly packed into spherical

mesoaggregates 30–70 nm in size (secondary particles), which form a mesopore system. Table 1 and 2 shows examples of synthesis conditions and textural characteristics of such TiO_2 microstructures.

Table 2.

Textural characteristics of meso-nc- TiO_2 samples, as well as their photocatalytic properties in the reaction of H_2 release from an aqueous-ethanol mixture.

Sample	S_{BET} , m^2/g	V_{p} , cm^3/g	D_{tot} , nm	Crystallite Size A, nm	Phase composition **			$\text{H}_2 \cdot 10^7$, mol/min
					A	R	B	
Ti1	39	0,14	14,5	9,8	29	39	32	2,5
Ti1H	61	0,29	18,9	10,4	34	14	52	3,0
Ti2	48	0,23	13,0	7,2	22	60	18	0,4
Ti2H	33	0,21	17,4	9,4	16	70	14	0,7
Ti3	83	0,21	9,4	7,1	55	21	24	1,8
Ti3H	64	0,30	17,3	8,2	43	28	29	2,9
Ti4	122	0,31	9,4	8,3	97	3	-	3,7
Ti4H	96	0,28	11,3	9,5	85	4	11	5,5
Ti5	98	0,18	7,0	7,4	88	-	12	2,0
Ti5H	132	0,46	13,9	7,0	100	-	-	3,0
Ti6H	90	0,44	17,3	9,1	90	-	10	2,8
Ti7H	100	0,30	12,3	10,2	25	45	30	4,7
Ti(MS1)*	61	0,14	9,0	10,5	100	-	-	3,8
Ti(MS1) H*	84	0,33	15,5	11,0	100	-	-	6,6
Ti(MS2)*	97	0,30	12,3	8,7	100	-	-	4,0
Ti(MS2) H*	116	0,50	17,3	10,0	100	-	-	5,0
P25	50	-	-	25	70	30	-	2,2

* [36]; **A – anatase, R – rutile, B – brookite.

In Fig. 1 presents the diffraction patterns of meso-nc-TiO₂ (Ti1, Ti1H, and Ti4, Ti4H) samples obtained in an acidic environment in the presence of HCl. The phase content of the compositions in the samples was determined by the main diffraction peaks of anatase (JCPDS-PDF, No. 21-1272), rutile (JCPDS-PDF, No. 21-1276), and brookite (JCPDS-PDF, No. 29-1360), marked respectively as (101), (110) and (121) reflexes using known

calculation methods. According to the XRD, pattern of Ti4 sample contain low-intensity narrow peaks at 32° and 45.5° (2θ), which can be attributed to NaCl occluded in the synthesis process [33]. The calculated average sizes of anatase crystallites in the samples range from 7.0 to 10.4 nm (Table 2). The most important samples are Ti1 (9.8 nm) and Ti1H (10.4 nm), obtained without additives of surfactant or lanthanum salt.

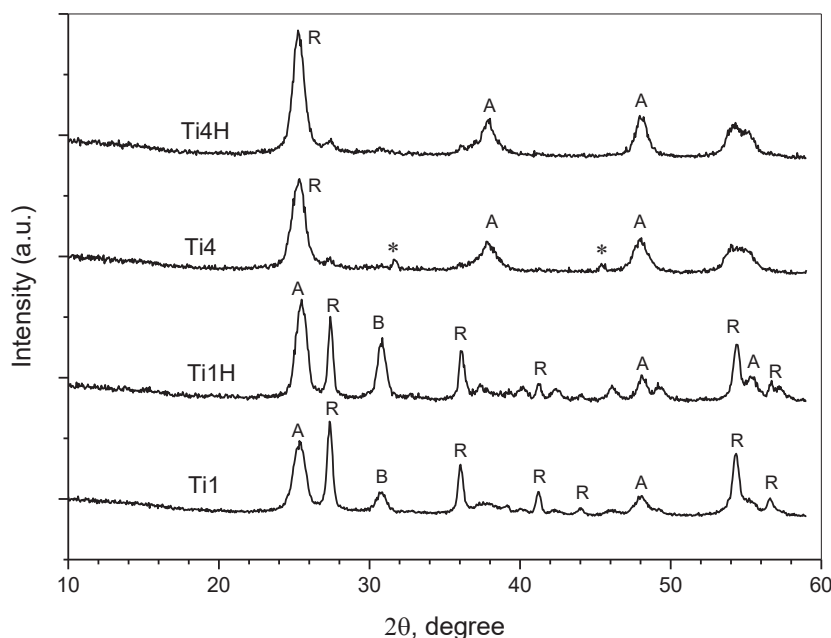


Fig. 1 XRD patterns of meso-nc-TiO₂: Ti1, Ti1H and Ti4, Ti4H samples, obtained in various synthetic conditions; A – anatase, R – rutile, B – brookite.

In Fig. 2 presents N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distribution for meso-nc-TiO₂ samples. All isotherms belong to type IV (according to the IUPAC classification) with H1 and H2 hysteresis loops located at values of relative pressure p/p_0 above 0.6, which indicates the formation of mesopores in the obtained samples.

Textural characteristics and phase compo-

sition of meso-nc-TiO₂ samples are shown in Table 2. All of them contain anatase phase, the proportion of which covers a wide range from 16 to 100%. At the same time, the content of rutile ranges from 0 to 70%, and brookite from 0 to 52%. The average size of anatase crystallites in the samples is about 10 nm. Most of the meso-nc-TiO₂ samples are three-phase compositions. In samples that contain two TiO₂

phases (anatase with rutile or brookite), the anatase phase predominates (88–97%) and one sample contains only anatase.

As can be seen from Fig. 1 and Table 2, the phase composition of the meso-nc- TiO_2 samples is affected by both the presence of DDMEABr surfactant additives, lanthanum salt, and the concentration of reagents in the reaction mixture during synthesis and the mode of heat treatment (use or absence of

HTT before calcination) of the samples. Thus, the addition of DDMEABr leads to a decrease in the content of anatase and brookite and an increase in the content of rutile (sample Ti1), and the differences dramatically deepen in the case of HTT of these samples (sample Ti1H). It is the presence of the surfactant additive that makes it possible to obtain a Ti2H sample with the highest content of the rutile phase – 70%.

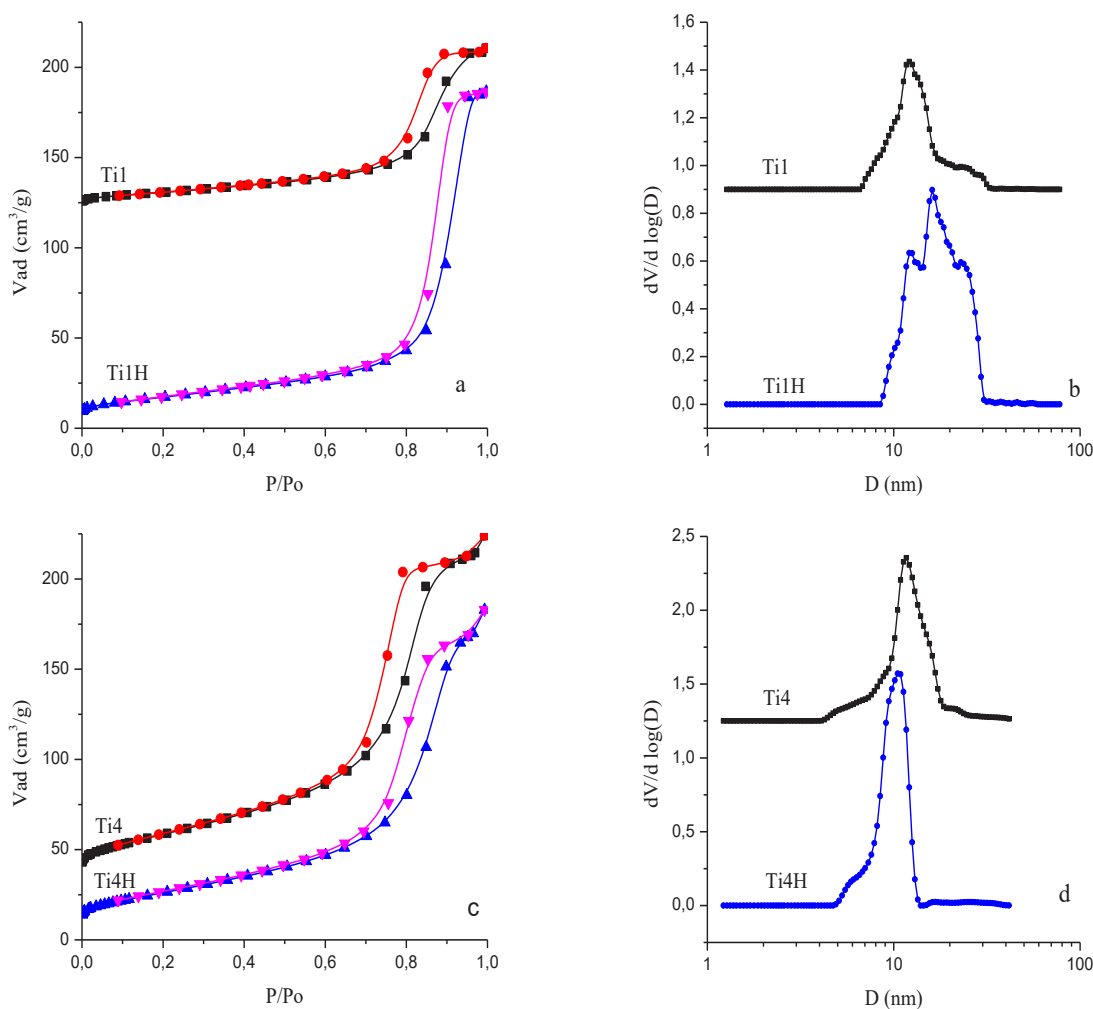


Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution (obtained by the NLDFT method) of meso-nc- TiO_2 samples: Ti1 and Ti1H (a, b), Ti4 and Ti4H (c, d).

The addition of lanthanum salt contributes to an increase in the content of anatase and a decrease in the content of brookite regardless of the use of HTT of the samples (samples Ti1, Ti1H and Ti3, Ti3H), while without the use of HTT the content of rutile decreases (samples Ti1 and Ti3), and when using HTT (samples Ti1H and Ti3H) increases. In the case of the samples obtained with the simultaneous presence of DDMEABr and lanthanum salts (Ti1, Ti1H and Ti5, Ti5H, Ti6H) in the ZGRM, a three-fold increase in the content of anatase is observed against the background of a sharp drop in the content of brookite and the complete disappearance of the rutile phase. The phase composition of the samples undergoes especially profound changes when using HTT (samples Ti1H and Ti5H), as a result of which the three-phase composition is transformed into a single-phase anatase (Fig. 1, Table 2).

Dilution of the original ZGRM in the presence of lanthanum salt additive (samples Ti3, Ti3H and Ti4, Ti4H) causes a two-fold increase in the amount of anatase with a simultaneous decrease in the content of brookite and rutile phases. So, for example, sample Ti3 consists of anatase (55%), rutile (21%) and brookite (24%), and the corresponding sample Ti4 consists of anatase (97%) and rutile (3%). Increasing the concentration of reagents in ZGRM containing DDMEABr additives and lanthanum salts (samples Ti5H, Ti6H, and Ti7H) makes it possible to obtain one-, two-, and three-phase compositions of TiO_2 (Fig. 1, Table 2). An increase in the concentration of H_2O and HCl in the ZGRM in the case of sample Ti7H significantly affects the phase composition of this sample in comparison with samples Ti5H and Ti6H. The mode of heat treatment obviously in all cases significantly affects the phase com-

position of meso-nc- TiO_2 (samples Ti1 and Ti1H, Ti2 and Ti2H, Ti3 and Ti3H, Ti4 and Ti4H, Ti5 and Ti5H). So, for example, sample Ti1, which was subjected only to calcination, is a composition of anatase (29%), rutile (39%) and brookite (32%), and sample Ti1H (which was previously subjected to HTT before annealing) contains anatase (34%), respectively, rutile (14%) and brookite (52%). It should be noted that among all the meso-nc- TiO_2 samples, the Ti1H sample (obtained without additives) contains the largest amount of brookite.

The presence of a surfactant additive in ZGRM (Table 2) leads to a slight increase in the value of S_{BET} in the case of calcined samples Ti1 (39 m^2/g) and Ti2 (48 m^2/g). At the same time, in the case of Ti1H (61 m^2/g) and Ti2H (33 m^2/g) samples, which were previously subjected to HTT, on the contrary, there is an almost two-fold decrease in the value of S_{BET} . However, the surfactant practically does not affect the size of the diameter of the specified pores pairs of samples. The introduction of the lanthanum salt additive in the ZGRM provides a significant increase in S_{BET} . So, for example, the value of S_{BET} for sample Ti3 (89 m^2/g) increases by 2 times compared to Ti1 (39 m^2/g), which is probably due to an increase (doubled) in the content of the anatase phase, the nanoparticles of which form mesopores.

When diluting ZGRM by ~ 1.5 times, the specific surface area increases by the same amount (samples Ti3, Ti3H and Ti4, Ti4H), while the pore diameter decreases (samples Ti3H and Ti4H), which may be associated with the formation of these samples contain more anatase with smaller crystallites. This assumption is consistent with the results obtained for the Ti5H sample (Table 2). This sample, which contains the smallest crystallites among the

studied samples and consists of 100% anatase, has the highest value of S_{BET} (132 m^2/g) and volume V_{por} (0.46 cm^3/g) (Table 2). It should be noted that this sample, like Ti5H, was obtained with the simultaneous introduction of surfactant additives and La^{3+} ions into the ZGRM, which leads to a drastic increase in S_{p} of meso-nc- TiO_2 samples compared to the samples obtained only in the presence of surfactant additives (Ti2 and Ti2H samples) or La^{3+} ions (Ti3 and Ti3H samples). The reason for this may be the dominance of the anatase phase in Ti5 and Ti5H, the crystallite sizes of which are the smallest among the studied samples (Table 2). This assumption is consistent with the results of a comparison of the textural characteristics of the Ti5H sample with the T6H sample, which was obtained using higher concentrations of reagents in ZGRM than for Ti5H (Table 1, Table 2). Thus, an increase in the concentration of initial reagents in the ZGRM leads to a one-and-a-half-fold decrease in S_{BET} , a significant increase in D_p (~25%) with an unchanged pore volume and a significant increase in the average size of anatase crystallites (from 7.0 to 9.1 nm).

A comparison of the textural characteristics of samples Ti2 and Ti2H (obtained in the presence of a surfactant additive), Ti3 and Ti3H, Ti4 and Ti4H (obtained in the presence of a lanthanum salt additive) shows that the previous HTT calcination leads to a decrease in S_{BET} (~20–30%) and a significant increase in D_p (~20–80%). A significant change in the pore volume (an increase of almost 1.5 times) occurs only in the case of the Ti3H sample. In the case of Ti5 and Ti5H samples (obtained with the simultaneous presence of La^{3+} ions and surfactant additives), on the contrary, the Ti5H sample, which underwent hydrothermal

treatment before calcination, compared to the simply calcined Ti5 sample, shows an increase in S_{BET} (~35%) with a simultaneous increase of ~ 2.5 times V_{tot} and 2 times D_p , probably due to an increase in the content of anatase and a decrease in the size of crystallites.

In Fig. 3(b, d, e, h) shows examples of SEM images of meso-nc- TiO_2 microphase samples, which were obtained in the presence of HCl. As can be seen, there are no microspheres in samples Ti1 and Ti1H, Ti2 and Ti2H obtained with and without HTT. Obviously, hydrochloric acid prevents the formation of microspheres. All meso-nc- TiO_2 samples obtained in an acidic environment are amorphous aggregates of various sizes from 100 to 500 nm. During ultrasonic treatment of samples, these aggregates disintegrate into uniform nanosized secondary particles (40–100 nm) of spherical or spheroidal shape.

According to the results of TEM data (Fig. 3 (a, c, d, g) and Fig. 4(a - g)), all samples of meso-nc- TiO_2 , with the exception of sample T7H (Fig. 4g), have homogeneous, spherical forms of primary particles (anatase phase). The sizes of anatase crystallites in the samples slightly exceed the corresponding values calculated according to Scherrer's formula (Table 2). Samples Ti1, Ti1H (Fig. 3(a, c)) and samples Ti2, Ti2H, Ti3, Ti3H (Fig. 4(a - d)), in which the percentage content of rutile and brookite phases is the highest, demonstrate the presence of crystallites in the form of various according to the size of plates having the shape of hexagons and quadrilaterals. Samples Ti1 and Ti1H contain the largest number of such particles, and the number of hexagons dominates (Fig. 3(a, c)). For samples Ti1 and Ti1H, the average sizes of hexagons are 80x30 nm, 110x50 nm, and 85x35 nm, 110x40 nm, and the average sizes of

quadrilaterals are 70x40 nm, 50x50 nm, and 80x60. In the Ti2 and Ti2H samples (Fig. 4(a, b)), on the contrary, square-shaped particles with an average size of 50x40 nm and 65x45 nm dominate, and the average size of hexagons is 100x45 nm and 90x50 nm. Ti3 and Ti3H samples (Fig. 4(c, d)) are significantly inferior in the number and size of hexagons (average size 75x30 nm and 80x25 nm), and tetragons (average size 60x35 nm) are present in small quan-

ties only in the Ti3H sample. Samples Ti4 and Ti4H (Fig. 3(d, g)) have the smallest hexagons (50x20 nm and 65x30 nm). Samples Ti5, Ti5H, and T6H, which do not contain the rutile phase (Fig. 4(d - g)), consist only of spherical particles. The Ti7H sample (Fig. 4h) with a close content of three phases (Table 2) differs from other samples by the indistinct shapes of distorted particles, both spherical and polygonal in shape.

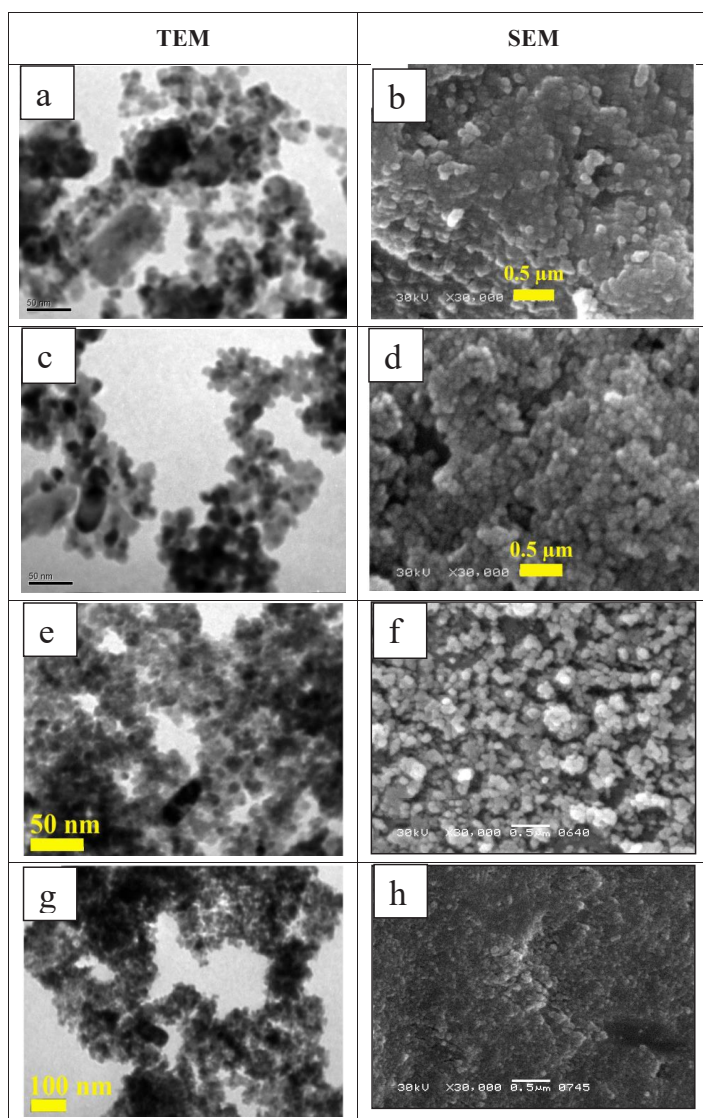


Fig. 3 TEM and SEM images of meso-nc-TiO₂ samples: Ti1 (a, b), Ti1H (c, d – after ultrasonic treatment), Ti4 (e, f), Ti4H (g, h – after ultrasonic treatment).

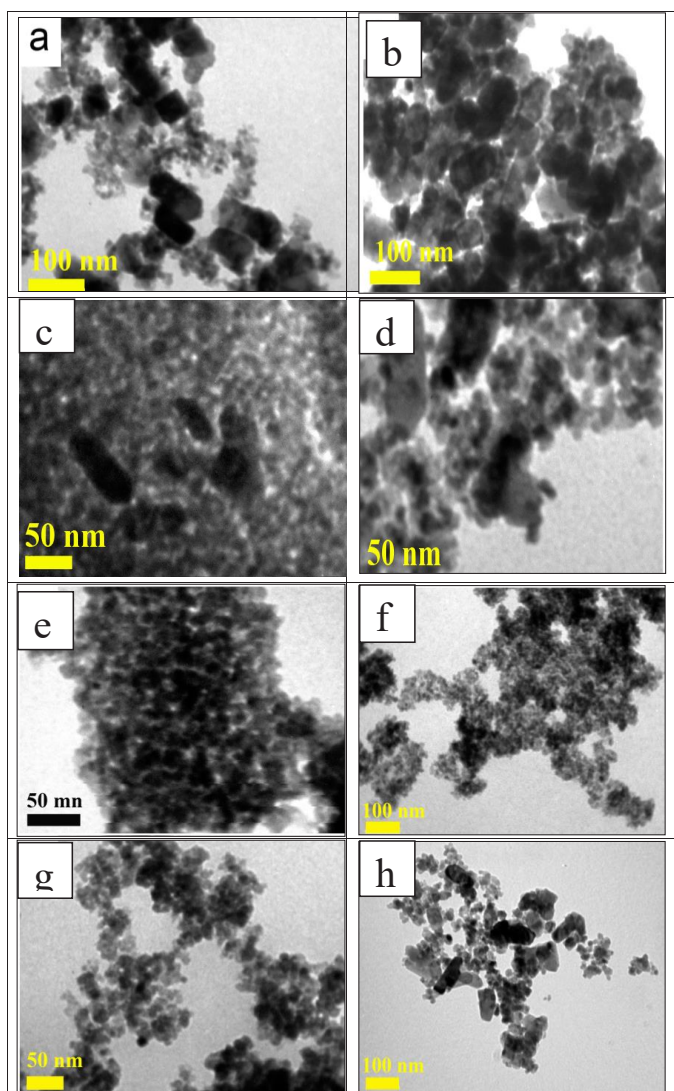


Fig. 4 TEM images of meso-nc- TiO_2 samples: Ti2 (a), Ti2H (b), Ti3 (c), Ti3H (d), Ti5 (e), Ti5H (f), Ti6H (g), Ti7H (h).

Thus, within the framework of one approach to sol-gel synthesis, a number of meso-nc- TiO_2 samples with different phase composition (anatase - rutile - brookite) were obtained in the presence of HCl in ZGRM. It is shown that small additions of surfactant and (or) lanthanum salts, HTT, as well as the concentration of reagents in the ZGRM affect the phase composition and texture of meso-nc- TiO_2 materials. This allows for a reliable comparative analysis of

the obtained data on the photocatalytic activity of TiO_2 samples and to optimize the process of forming new photocatalysts with high activity.

The photocatalytic activity of meso-nc- TiO_2 samples of different phase composition (anatase - rutile - brookite) was studied in the model reaction of photocatalytic release of H_2 from an aqueous-ethanol mixture.

Earlier [42], we showed that samples of mesoporous TiO_2 (anatase) modified with Ni,

Ag, and Cu nanoparticles exhibit photocatalytic activity in the process of releasing H_2 from aqueous-ethanol mixtures. In these systems, photochemically deposited metal nanoparticles are co-catalysts that accept photogenerated electrons in the TiO_2 conduction zone and accelerate their transfer to the H_2O molecule. It was established [42] that copper nanoparticles are the most active co-catalyst. At the same time, the holes in the TiO_2 valence band are filled with the help of electron transfer from ethanol molecules. Under similar conditions, upon irradiation of the obtained meso-nc- TiO_2 samples with different phase composition, a rapid photodeposition process of copper nanoparticles occurs, which is visually recorded as a change in the color of the TiO_2 sample from white to dark brown. During the entire measurement period, the rate of H_2 release remains unchanged.

In Fig. 5a, as an example, kinetic dependences for samples Ti1H and Ti4H are given. At the same time, the commercial photocatalyst Evonik P25 shows much lower photocatalytic activity. As can be seen from Table 2, the rate of H_2 release in the presence of Evonik P25 is almost 1.5 and 2.5 times lower than the indicators of the above samples, respectively. The photocatalytic activity of Evonik P25, which consists of a mixture of nanocrystalline phases of anatase (~70%) and rutile (~30%) and has $S_{BET} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$ and a particle size of 20-25 nm, is associated [31] with the possibility of spatial separation of photogenerated different charge carriers between anatase and rutile nanocrystals due to a small difference in the value of the conduction band potential of these TiO_2 phases.

Histograms and kinetic dependences presented in Fig. 5(a, b) show that most of the meso-nc- TiO_2 samples (Table 2) are signi-

ficantly more active than Evonik P25 photocatalysts in the reaction of releasing H_2 from a aqueous-ethanol mixture. Ti1, Ti3 and Ti5 are close in activity to sample P25, and Ti2H and Ti2 samples are significantly inferior by 3 and 5 times, respectively. The first two places in terms of photocatalytic activity are occupied by hydrothermally treated samples Ti4H and Ti7H. The highest activity in the case of samples Ti4H (1st place) and Ti4 (3rd place) can obviously be explained by the synergistic effect of anatase and rutile phases [12, 15], which is due to the combination of these phases in the mixed-phase compositions of Ti4H samples (anatase (85%) – rutile (4%) – brookite (11%)) and Ti4 (anatase (97%) – rutile (3%)). Moreover, even 2% of rutile in the composition of anatase – rutile causes an increase in the photocatalytic activity of such a photocatalyst [44]. A significant increase in the photocatalytic activity of anatase compositions with a small amount of rutile can be associated, as in the case of Evonik P25, with a different position of energy levels in anatase and rutile [12, 15, 31], which leads to a spatial separation of photogenerated charges between the components of the composition and accordingly, a decrease in electron-hole recombination. In the case of sample Ti7H (2nd place), high activity may be a consequence of the influence of the concentration conditions of the reagents used in the synthesis of this sample. The effect of HTT on increasing the photocatalytic activity of Ti1H-Ti5H samples (compared to Ti1-Ti5) is possibly a consequence of an increase in the size of the pore diameter in the treated samples. All samples, which are obtained in the presence of La^{3+} ion additives, are ahead of sample P25 in terms of activity. The only exception is sample Ti1 (close in activity to P25). This may be

related to the large value of the diameter of the pores of the sample Ti1 (14.5 nm). It is interesting to note the fact that the specific surface area of the studied meso-nc- TiO_2 samples and their phase composition are not key factors affecting their photocatalytic activity. For example, samples Ti4 and Ti5H have the maximum content of the anatase phase (97% and 100%, respectively) and the maximum value of S_{BET} (122 m^2/g and 132 m^2/g), and in the range of activity they occupy only 3 and 5 places, respectively.

Mixed-phase Ti1 and Ti1H samples con-

sisting of anatase, rutile, brookite (Table 2) are significantly inferior in terms of activity obtained earlier [38] to samples of microspheres (anatase) Ti(MS1), Ti(MS2) and Ti(MS1)H, Ti(MS2)H, probably due to the fact that the special morphology of the microspheres provides much more efficient absorption of light quanta. The Ti(MS2)H sample outperforms both the Ti5H sample consisting of 100% anatase and all mixed-phase meso-nc- TiO_2 samples obtained in the presence of HCl in terms of photocatalytic activity (Table 2).

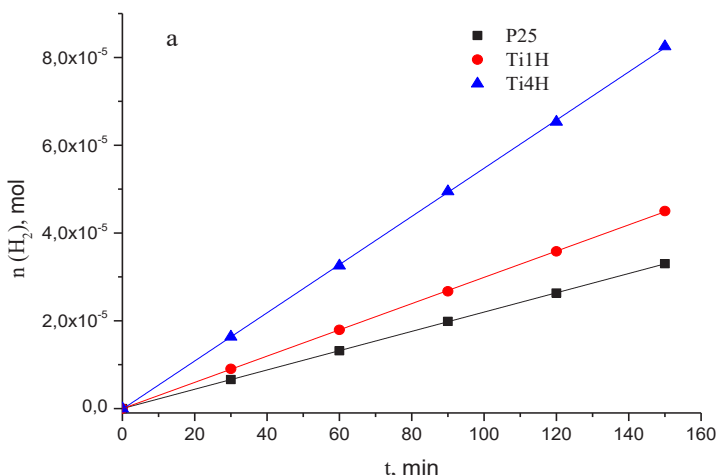
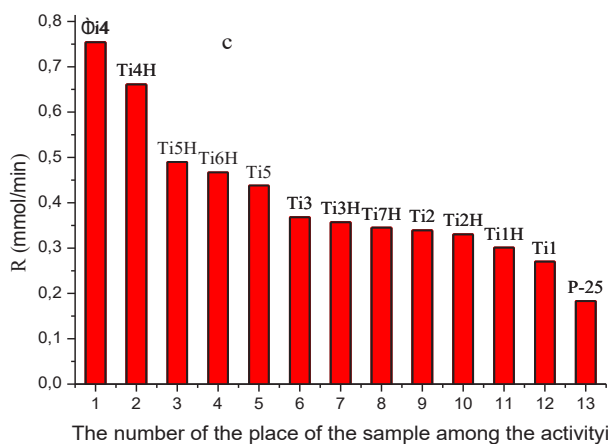
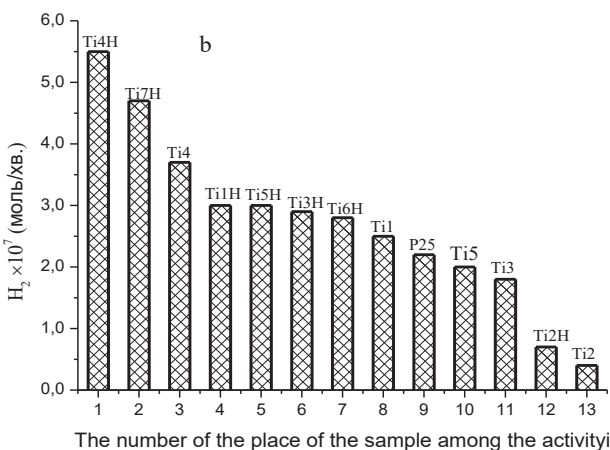


Fig. 5 Kinetic dependencies of the photocatalytic hydrogen evolution from a aqueous-ethanol mixture in the presence of samples: Ti1H, Ti4H and TiO_2 Evonik P25 (a); rate of photocatalytic evolution H_2 from a aqueous-ethanol mixture (b) and the corresponding ethanol oxidation initial rates (c) [43] in the system with the participation of the of meso-nc- TiO_2 samples with different phase composition (anatase- rutile - brookite) obtained under various conditions for the synthesis.



The results of a comparison of histograms for the processes of H_2 release from an aqueous-ethanol mixture (Fig. 5b) and gas-phase oxidation of ethanol [43] (Fig. 5c) in the presence of mixed-phase meso-nc- TiO_2 samples are interesting. According to the histograms, in the process of ethanol oxidation, the most active samples Ti4, Ti4H, and Ti5H occupy 1, 2, and 3 places, and in the series of activity for the process of H_2 release, these samples occupy 3, 1, and 5 places, respectively. A similar picture is observed when comparing the histograms of these processes using meso-nc- TiO_2 (anatase) samples with the morphology of microspheres and nanopowders containing La^{3+} as photocatalysts [36–38].

According to the results shown in Table 2, the PhA of all three-phase samples that underwent preliminary HTT before calcination and differ significantly both in terms of textural characteristics and crystallite sizes is higher than that of Evonik P25, with the exception of the sample. Based on this, it can be assumed that all three phases (anatase, brookite and rutile) are responsible for the manifestation of photocatalytic activity. This assumption is especially clearly confirmed when comparing Ti4H and Ti5 samples, which are characterized by almost identical specific surface values (respectively 96 and 98 g/m^2) and have a close phase composition A/R/B (respectively 85/4/11 and 88/- /12). Here, the PhA of the Ti4H sample, which additionally contains 4% brookite, is 2.5 times higher than the PhA of the two-phase Ti5 sample, which does not contain brookite. This is probably due to the synergistic effect of three TiO_2 phases, the energy of the valence band and the conduction band of which are different, which contributes to the effective spatial separation of photogenerated

charge carriers and, as a result, to the growth of the photocatalytic activity of mixed-phase samples. However, as can be seen from the results for Ti7H (Table 2), a significant increase in the content of the rutile and brookite phases and a decrease in the content of the anatase phase in the three-phase sample in comparison with, for example, the Ti4H sample leads to a decrease in the rate from 5.5 to 4.7 $H_2 \cdot 10^7$ mol/min, probably due to a decrease in the content of the anatase phase, which is the main source of photogenerated charge carriers. As can be seen from the results shown in Table 2, the three-phase samples are more efficient photocatalysts than the two-phase samples.

CONCLUSIONS. It was established that the variation of the synthesis conditions, namely the introduction of a small amount of dodecyldimethylethylammonium bromide (DD-MEABr) and/or lanthanum salt into ZGRM, containing dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) as a structure-directing agent and titanium tetrabutoxide (HTT) as a source of titanium. Decreasing or increasing the concentrations of the main reagents in the ZGRM, using HTT before calcining the samples has a significant effect on the phase composition and texture of the samples when standard heat treatment conditions are used (HTT at 175°C for 24 hours and annealing in air at 500 °C for 4 hours). This makes it possible to vary within fairly wide limits both the qualitative and quantitative composition of mixed-phase samples, their textural characteristics and photocatalytic activity.

It is shown that the use of HTT before calcination of samples significantly increases their photocatalytic activity in the reaction of photocatalytic release of hydrogen from an aqueous-ethanol mixture due to changes in their phase composition. In general, the obtained

three-phase meso-nc- TiO_2 samples are more effective photocatalysts than the two-phase samples. The PhA of all three-phase samples that underwent preliminary HTT before calcination and differ significantly both in terms of textural characteristics and crystallite sizes is higher than that of Evonik P25. Probably, all three phases (anatase, brookite and rutile) are responsible for the final value of photocatalytic activity due to the manifestation of the synergistic effect of three TiO_2 phases, the energy of the valence band and conduction band of which are different, which contributes to the effective spatial separation of photogenerated charge carriers and, as a result, the growth of photocatalytic activity mixed-phase samples. However, a significant increase in the content of the rutile and brookite phases and, accordingly, a decrease in the content of the anatase phase in the three-phase sample leads to a decrease in PhA, probably due to a decrease in the content of the anatase phase, which is the main source of photogenerated charge carriers.

The three-phase anatase (85%) rutile (4%) – brookite (11%) sample shows the highest photocatalytic activity among the studied samples, the PhA of which in the reaction of photocatalytic release of hydrogen from a aqueous-ethanol mixture exceeds the activity of the Evonik P25 sample by 2.5 times.

It was established that the use of HTT before calcination of the samples significantly increases their photocatalytic activity in the reaction of photocatalytic release of hydrogen from the aqueous-ethanol mixture mainly due to changes in their phase composition. At the same time, it is shown that the size of the specific surface of the sample is not the dominant factor affecting the photocatalytic activity of the obtained mixed-phase meso-nc- TiO_2 samples.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out within the framework of the state budget topic: "Composites based on doped TiO_2 nanostructures and coordination polymers: synthesis, phase composition, morphology and functional properties (state registration number: 0120U102376

ВПЛИВ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ЗМІШАНО-ФАЗОВОГО МЕЗОПОРИСТОГО TiO_2 НА ЙОГО ФОТОКАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНО-ЕТАНОЛЬНОЇ СУМІШІ

*Н. І. Єрмохіна¹, В. В. Швалагін¹,
Г. В. Коржак¹, В. М. Гребенніков^{1*},
Н. І. Романовська¹, О. В. Шульженко¹,
М. М. Щербатюк², Д. О. Климчук²,
П. А. Манорик¹*

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України;

просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна

²Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України;

вул. Терещенківська, 2, Київ 01601, Україна

*e-mail: _vng@ukr.net

Дво- і трифазові композиції мезопористого нанокристалічного TiO_2 (meso-nc- TiO_2) було отримано із золь-гель-реакційних сумішей (ЗГРС) із використанням дибензо-18-краун-6 (DB18C6) як структуропрямовуючого агента і тетрабутоксиду титану (ТВОТ) як джерела титану за присутності HCl із (або без) подальшим гідротермальним обробленням (ГТО) і

прожарюванням за 500 °С. Показано, що додавання невеликої кількості додецилдиметилетиламону бромиду (DDMEABr) та/або солі лантану в ЗГРС, а також ГТО справляють істотний вплив на фазовий склад та текстуру зразків. Встановлено, що використання ГТО перед кальцинуванням зразків суттєво підвищує їхню фотокаталітичну активність (ФА) в реакції фотокаталітичного виділення водню з водно-етанольної суміші головним чином завдяки змінам їхнього фазового складу. Найбільшу фотокаталітичну активність виявляє гідротермально оброблений зразок фазового складу анатаз (85%)/рутил (4%)/ брукіт (11%), яка у 2,5 рази перевищує відповідну характеристику для комерційного фотокаталізатора Evonik P25. Показано, що величина питомої поверхні зразка не є домінуючим фактором впливу на фотокаталітичну активність одержаних змішано-фазових зразків meso-pc-TiO_2 в процесі виділення водню з водно-етанольної суміші.

Ключові слова: золь-гель-синтез, мезопористий TiO_2 анатаз-рутил-брукіт-композиції, виділення H_2 .

ЛІТЕРАТУРА

1. Крюков А. І., Строук А. Л., Кучмій С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокаталіз. Київ: Академперіодіка. 2013. 618 с.
2. Schneider J., Bahnemann D., Ye J., Puma, G. Li., Dionysiou D. D. Photocatalysis: fundamentals and perspectives // Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2016.
<https://doi.org/10.1039/9781782622338>
3. Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. The application of nano- TiO_2 photo semiconductors in agriculture // Nano-scale Research Letters. 2016. 11. 1. P. 529.
<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1721-1>
4. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO_2 and its composites as promising biomaterials: a review // BioMetals. 2018. 31. 2. P. 147–159.
<https://doi.org/10.1007/s10534-018-0078-6>
5. Noman M. T., Ashraf M. A., Ali A. Synthesis and applications of nano- TiO_2 : a review // Environmental Science and Pollution Research. 2019. 26. 4. P. 3262–3291.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
6. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: a critical review // Green Chemistry Letters and Reviews. 2018. 11. 2. P. 86–102.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>
7. Paul K. K., Giri P. K. Shape tailored TiO_2 nanostructures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a review // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2018. 19. 1. P. 307–331.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
8. Dionysiou D. D., Puma G. Li., Ye J., Schneider J., Bahnemann D. Photocatalysis: Applications. // Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2016. P. 394.
<https://doi.org/10.1039/9781782627104>
9. Anpo M., Kamat P. V. Environmentally benign photocatalysts // Springer. New York. 2010.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0>
10. Laura Cano-Casanova, Ana Amorós-Pérez, Maria Angeles Lillo-Ródenas and María del Carmen Román-Martínez. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO_2 properties and activity for propane oxidation // Materials (Basel). 2018. 11. 11. P. 2227.
<https://doi.org/10.3390/ma1112227>
11. Verma R., Gangwar J., Srivastava A.K. Multiphase TiO_2 nanostructures: a review of

- efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. // RSC Advances. 2017. 7. 44199–44224.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>
12. Bagheri S, Julkapli NM. Mixed-phase TiO_2 photocatalysis: correlation between phase composition and photodecomposition of water pollutants // Reviews Inorganic Chemistry. 2017. 37. 1. 11–28.
<https://doi.org/10.1515/revic-2016-0001>
 13. Kumar A. Different methods used for the synthesis of TiO_2 based nanomaterials: a review // American Journal of Nano Research and Application. 2018. 6. 1. P. 1.
<https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
 14. Shayegan Z., Lee C-S., Haghighat F. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase: a review // Chemical Engineering Journal. 2018. 334. P. 2408–2439.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
 15. Paul K.K, Giri P.K. Shape tailored TiO_2 nanostructures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a review // Journal Nanoscience Nanotechnology. 2018. 19. 1. 307–331.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
 16. Jiang, Z., Xu, X., Ma, Y. et al. Filling metal-organic framework mesopores with TiO_2 for CO_2 photoreduction // Nature. 2020. 586. P. 549–554.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2738-2>
 17. Jing Ma, Yang Tang, Gui Lu, Yu Wang, Wenke Niu, Dong Fu, Kai Zhang, Detlef W. Bahnemann, and Jia Hong Pan. Incorporating Mesoporous Anatase TiO_2 Spheres to Conductive Carbon Black Filled PVDF Membrane for Self-Cleaning Photo (electro) catalytic Filtration // Journal of Physical Chemistry. C. 2023. 127. 17. 7998–8005.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01346>
 18. Yang X., Konishi H., Xu H., Wu M. Comparative Sol-Hydro (Solvo) thermal Synthesis of TiO_2 Nanocrystals // European Journal of Inorganic Chemistry. 2006. 11. P. 2229–2235.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500855>
 19. Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R. Solhydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide // Chemistry of Materials. 2002. 14. 5. P. 1974–1980.
<https://doi.org/10.1021/cm0102739>
 20. Wang C. C., Ying J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals // Chemistry of Materials. 1999. 11. P. 3113–3120.
<https://doi.org/10.1021/cm990180f>
 21. Castrejon-Sanchez V., Lopez R., Ramon-Gonzalez M., Enriquez-Perez A., Camacho-Lopez M., Villa-Sanchez G. Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol-gel // Crystals. 2018. 9. 1. P. 22.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010022>
 22. Bamne J., Sharma P.K., Haque F.Z. Effect of solvent mixing and calcination temperature on the growth of TiO_2 nanoparticle prepared via sol-gel method // Materials Focus. 2018. 7. 2. P. 232–241.
<https://doi.org/10.1166/mat.2018.1502>
 23. Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO_2 films // Scientific Reports. 2015. 4. 1. P. 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
 24. Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L. Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst // Catalysts. 2013. 3. 1. 36–73.
<https://doi.org/10.3390/catal3010036>
 25. Qiu Y, Ouyang F, Zhu R. A facile nonaqueous route for preparing mixed-phase TiO_2 with high activity in photocatalytic hydrogen generation // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. 42. 16. 11364–11371.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.047>
 26. Lei J., Li H., Zhang J., Anpo M. Mixed-phase TiO_2 nanomaterials as efficient photocatalysts. In: Unlu H, Horing NJM, Dabowski J

- (eds) Low-dimensional and nanostructured materials and devices // NanoScience and Technology. Springer. 2016.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4_17
27. Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Abdul Latif A., Griebel J., Prager A., Schulze A. Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis // Catalysts. 2017. 7. 7. 209.
<https://doi.org/10.3390/catal7070209>
28. Романовська Н. І., Гребенніков В. М., Шульженко О. В., Яремов П. С., Селищев О. В., Цан Д.Р.Т. (D.R.T. Zahn), Манорик П. А. Вплив умов отримання наноструктур C,N,F-TiO₂ на їхню фотокаталітичну активність у процесі фотодеградації доксицикліну // Теоретична і експериментальна хімія. 2022. 58. 1. С. 35–41.
29. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2010. V. 216. Issues 2–3. P. 179–182.
30. Mahshid S., Askari M., Sasani Ghamsari M., Afshar N., Lahuti S. Mixed-phase TiO₂ nanoparticles preparation using sol–gel method // Journal of Alloys and Compounds. 2009. 478. (1–2). 586–589.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.094>
31. Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J. M. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends // Journal of Material Chemistry A. 2014. 2. 9. P. 2863–2884.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13793G>
32. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A., Ilyin V. G., Shcherbatyuk M. M., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Synthesis of large-pore mesoporous nanocrystalline TiO₂ microspheres // Materials Letters. 2012. 75. 68–70.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.133>
33. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A., Ilyin V. G., Novichenko V. N., Shcherbatyuk M. M., Klymchuk D. O., Tsyba M. M., Puziy A. M. Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline anatase // Journal of Solid State Chemistry. 2013. 200. 90–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.034>
34. Stroyuk O. L., Ermokhina N. I., Korzhak G. V., Andryushina N. S., Shvalagin V. V., Kozytskiy A. V., Manoryk P. A., Barakov R. Y., Kuchmiy S. Y., Shcherbatyuk M. M., Sapsay V. I., Puziy A. M. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of hierarchical mesoporous TiO₂ microspheres produced using a crown template // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017. 334. 26–35.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.039>
35. Stroyuk A. L., Ermokhina N. I., Korzhak A. V., Andryushina N. S., Kozytskiy A. V., Manorik P. A., Ilyin V. G., Puziy A. M., Sapsay V. I., Shcherbatyuk M. M. Photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of mesoporous titanium dioxide microspheres // Theoretical and Experimental Chemistry. 2015. 51. 3. 183–190.
<https://doi.org/10.1007/s11237-015-9414-x>
36. Shvalagin V., Ermokhina N., Romanovska N., Barakov R., Manorik P., Sapsay V., Shcherbakov S., Poddubnaya O., Puziy A. Mesoporous TiO₂ microspheres with improved efficiency for photooxidation of volatile organic compounds // Research Chemical Intermediates. 2019. 45. 8. 4133–4148.
<https://doi.org/10.1007/s11237-015-9414-x>
37. Ermokhina N. I., Shvalagin V. V., Romanovska N. I., Sydorova N. A., Manoryk P. A., Barakov R. Y., Shcherbatyuk M. M., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide stabilized with lanthanum in the gas-phase oxidation of ethanol // Theoretical and Experimental Chemistry. 2018. 53. 6. 395–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-018-9537-y>

38. Ермохіна Н. І., Коржак Г. В., Романовська Н. І., Гребенніков В. М., Шульженко О. В., Климчук Д. О., Пузий А. М., Манорик П. А. Фотокаталітична активність мезопористого TiO_2 (анатаз) у реакції виділення водню з водно-етанольної суміші // Український хімічний журнал. 2022. 88. 4. С. 94–112. Doi:10.33609/2708-129X.88.04.2022.94-112
39. Раевская А. Е., Коржак А. В., Стройук А. Л., Кучмий С. Я. Фотокаталитическое выделение водорода из водно-спиртовых сред с участием мезопористого TiO_2 . // Теоретическая и экспериментальная химия. 2009. 45. 6. С. 331–335.
40. Cano-Casanova L., Amoros-Perez A., Lillo-Rodenas M., Roman-Martinez M. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO_2 properties and activity for propene oxidation // Materials. 2018 (Basel). 11. 11. 2227. <https://doi.org/10.3390/ma11112227>
41. Kaplan R., Erjavec B., Dražić G., Grdadolnik J., Pintar A. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO_2 nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. 181. 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>
42. Korzhak A. V., Ermokhina N. I., Stroyuk A. L., Bukhtiyarov V. K., Raevskaya A. E., Litvin V. I., Kuchmiy S. Y., Ilyin V. G., Manorik P. A. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO_2 /metal nanocomposites // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008. 198. 2. P. 126–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.026>
43. Ermokhina N. I., Shvalagin V. V., Romanovska N. I., Manoryk P. A., Barakov R. Yu., Kompanets M. O., Sapsay V. I., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Synthesis and characterization of different binary and ternary phasemixtures of mesoporous nanocrystalline titanium dioxide // SN Applied Sciences. 2021. 3. 491. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04474-y>
44. Tobaldi D. M., Lajaunie L., Rozman N., Caetano APF, Seabra M.P., Sever Škapin A., Arenal R., Labrincha J. A. Impact of the absolute rutile fraction on TiO_2 visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. 382. 111940. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111940>

REFERENCES

1. Kryukov A. I., Stroyuk A. L., Kuchmiy S. YA., Pokhodenko V. D. Nanofotokataliz. Kyiv: Akademperiodika. 2013. 618. (in Russian).
2. Schneider J., Bahnemann D., Ye J., Puma, G. Li., Dionysiou D. D. Photocatalysis: fundamentals and perspectives. *Royal Society of Chemistry. Cambridge*. 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782622338>
3. Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. The application of nano- TiO_2 photo semiconductors in agriculture. *Nanoscale Research Letters*. 2016. 11(1): 529. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1721-1>
4. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO_2 and its composites as promising biomaterials: a review. *BioMetals*. 2018. 31(2): 147–159. <https://doi.org/10.1007/s10534-018-0078-6>
5. Noman M. T., Ashraf M. A., Ali A. Synthesis and applications of nano- TiO_2 : a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. 26(4): 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
6. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018. 11(2): 86–102. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>
7. Paul K. K., Giri P. K. Shape tailored TiO_2 nano-

- structures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. **19**(1): 307–331.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
8. Dionysiou D. D., Puma G. Li., Ye J., Schneider J., Bahnemann D. Photocatalysis: Applications. *Royal Society of Chemistry. Cambridge*. 2016. 394.
<https://doi.org/10.1039/9781782627104>
 9. Anpo M., Kamat P. V. Environmentally benign photocatalysts. *Springer*. New York. 2010.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0>
 10. Laura Cano-Casanova, Ana Amorós-Pérez, Maria Angeles Lillo-Ródenas and María del Carmen Román-Martínez. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO₂ properties and activity for propane oxidation. *Materials* (Basel). 2018. **11**(11): 2227.
<https://doi.org/10.3390/ma11112227>
 11. Verma R, Gangwar J, Srivastava A.K. Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Advances*. 2017. **7**: 44199–44224.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>
 12. Bagheri S, Julkapli NM. Mixed-phase TiO₂ photocatalysis: correlation between phase composition and photodecomposition of water pollutants. *Reviews Inorganic Chemistry*. 2017. **37**(1): 11–28.
<https://doi.org/10.1515/revic-2016-0001>
 13. Kumar A. Different methods used for the synthesis of TiO₂ based nanomaterials: a review. *American Journal of Nano Research and Application*. 2018. **6**(1): 1.
<https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
 14. Shayegan Z., Lee C-S., Haghighat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2018. **334**: 2408–2439.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
 15. Paul KK, Giri PK. Shape tailored TiO₂ nanostructures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a review. *Journal Nanoscience Nanotechnology*. 2018. **19**(1): 307–331.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
 16. Jiang, Z., Xu, X., Ma, Y. et al. Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. *Nature*. 2020. **586**: 549–554.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2738-2>
 17. Jing Ma, Yang Tang, Gui Lu, Yu Wang, Wenke Niu, Dong Fu, Kai Zhang, Detlef W. Bahnemann, and Jia Hong Pan. Incorporating Mesoporous Anatase TiO₂ Spheres to Conductive Carbon Black Filled PVDF Membrane for Self-Cleaning Photo (electro) catalytic Filtration. *Journal of Physical Chemistry C*. 2023. **127**(17): 7998–8005.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01346>
 18. Yang X., Konishi H., Xu H., Wu M. Comparative Sol-Hydro (Solvo) thermal Synthesis of TiO₂ Nanocrystals. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. **11**: 2229–2235.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500855>
 19. Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R. Solhydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*. 2002. **14**(5): 1974–1980.
<https://doi.org/10.1021/cm0102739>
 20. Wang C. C., Ying J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile Titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 1999. **11**(11): 3113–3120.
<https://doi.org/10.1021/cm990180f>
 21. Castrejon-Sanchez V., Lopez R., Ramon-Gonzalez M., Enriquez-Perez A., Camacho-Lopez M., Villa-Sanchez G. Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol-gel. *Crystals*. 2018. **9**(1): 22.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010022>
 22. Bamne J., Sharma P.K., Haque F.Z. Effect of solvent mixing and calcination temperature on the growth of TiO₂ nanoparticle prepared

- via sol-gel method. *Materials Focus*. 2018. 7(2): 232–241.
<https://doi.org/10.1166/mat.2018.1502>
23. Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO_2 films. *Scientific Reports*. 2015. 4(1): 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
 24. Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L. Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst. *Catalysts*. 2013. 3(1): 36–73.
<https://doi.org/10.3390/catal3010036>
 25. Qiu Y., Ouyang F., Zhu R. A facile nonaqueous route for preparing mixed-phase TiO_2 with high activity in photocatalytic hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. 42 (16): 11364–11371.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.047>
 26. Lei J., Li H., Zhang J., Anpo M. Mixed-phase TiO_2 nanomaterials as efficient photocatalysts. In: Unlu H., Horing NJM, Dabowski J (eds) Low-dimensional and nanostructured materials and devices. NanoScience and Technology. Springer. 2016.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4_17
 27. Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Abdul Latif A., Griebel J., Prager A., Schulze A. Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO_2 nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts*. 2017. 7(7): 209.
<https://doi.org/10.3390/catal7070209>
 28. Romanovs'ka N. I., Hrebennikov V. M., Shul'zhenko O. V., Yaremov P. S., Selishchev O. V., Tsan D.R.T. (D.R.T.Zahn), Manoryk P. A. Vplyv umov otrymannya nanostruktur C,N,F- TiO_2 na yikhnyu fotokatalitychnu aktyvnist' u protsesi fotodehradatsiyi doksytsyklinu. *Teoretychna ta eksperymental'na khimiya*. 2022. 58(1): 35–41. (In Ukrainian).
 29. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010. 216(2–3): 179–182.
 30. Mahshid S., Askari M., Sasani Ghamsari M., Afshar N., Lahuti S. Mixed-phase TiO_2 nanoparticles preparation using sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. 478(1–2): 586–589.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.094>
 31. Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J. M. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *Journal of Material Chemistry A*. 2014. 2(9): 2863–2884.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13793G>
 32. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A., Ilyin V. G., Shcherbatyuk M. M., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Synthesis of large-pore mesoporous nanocrystalline TiO_2 microspheres. *Materials Letters*. 2012. 75: 68–70.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.133>
 33. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A., Ilyin V. G., Novichenko V. N., Shcherbatiuk M. M., Klymchuk D. O., Tsyba M. M., Puziy A. M. Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline-anatase. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. 200: 90–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.034>
 34. Stroyuk O. L., Ermokhina N. I., Korzhak G. V., Andryushina N. S., Shvalagin V. V., Kozytskiy A. V., Manoryk P. A., Barakov R. Y., Kuchmiy S. Y., Shcherbatyuk M. M., Sapsay V. I., Puziy A. M. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of hierarchical mesoporous TiO_2 microspheres produced using a crown template. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. 334: 26–35.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.039>
 35. Stroyuk A. L., Ermokhina N. I., Korzhak A. V., Andryushina N. S., Kozytskiy A. V., Manorik P. A., Ilyin V. G., Puziy A. M., Sapsay V. I., Shcherbatyuk M. M. Photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of mesoporous

- titanium dioxide microspheres. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2015. **51**(3): 183–190.
<https://doi.org/10.1007/s11237-015-9414-x>
36. Shvalagin V., Ermokhina N., Romanovska N., Barakov R., Manorik P., Sapsay V., Shcherbakov S., Poddubnaya O., Puziy A. Mesoporous TiO₂ microspheres with improved efficiency for photooxidation of volatile organic compounds. *Research Chemical Intermediates*. 2019. **45**(8): 4133–4148.
<https://doi.org/10.1007/s11237-015-9414-x>
37. Ermokhina N. I., Shvalagin V. V., Romanovska N. I., Sydorova N. A., Manoryk P. A., Barakov R. Y., Shcherbatyuk M. M., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide stabilized with lanthanum in the gas-phase oxidation of ethanol. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **53**(6): 395–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-018-9537-y>
38. Yermokhina N. I., Korzhak G. V., Romanovskaya N. I., Grebennikov V. M., Shul'zhenko O. V., Klimchuk D. O., Puzyr A. M., Manorik P. A. Fotokataliticheskaya aktivnost' mezoporstogo TiO₂ (anataz) v reaktsii vydeleniya vodoroda iz vodno-etanol'noy smesi. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*. 2022. **88**(4): 94–112. (In Ukrainian).
Doi:10.33609/2708-129X.88.04.2022.94-112
39. Rayevs'ka O. YE., Korzhak O. V., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. YA. Fotokatalitychne vydilennya vodnyu z vodno-spyrtovykh seredovyshch za uchastyu mezoporystoho TiO₂. *Teoretychna ta eksperymental'na khimiya*. 2009. **45**(6): 331–335. (in Russian).
40. Cano-Casanova L., Amoros-Perez A., Lillo-Rodenas M., Roman-Martinez M. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO₂ properties and activity for propene oxidation. *Materials*. 2018 (Basel). **11**(11): 2227.
<https://doi.org/10.3390/ma11112227>
41. Kaplan R., Erjavec B., Dražić G., Grdadolnik J., Pintar A. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. **181**: 465–474.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>
42. Korzhak A. V., Ermokhina N. I., Stroyuk A. L., Bukhtiyarov V. K., Raevskaya A. E., Litvin V. I., Kuchmiy S. Y., Ilyin V. G., Manorik P. A. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008. **198**(2): 126–134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.026>
43. Ermokhina N. I., Shvalagin V. V., Romanovska N. I., Manoryk P. A., Barakov R. Yu., Kompanets M. O., Sapsay V. I., Klymchuk D. O., Puziy A. M. Synthesis and characterization of different binary and ternary phasemixtures of mesoporous nanocrystalline titanium dioxide. *SN Applied Sciences*. 2021. **3**: 491.
<https://doi.org/10.1007/s42452-021-04474-y>
44. Tobaldi D. M., Lajaunie L., Rozman N., Caetano APF., Seabra M.P., Sever Škapin A., Arenal R., Labrincha J. A. Impact of the absolute rutile fraction on TiO₂ visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019. **382**: 111940.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111940>

Стаття надійшла 15.12.2023.

МОДИФІКАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ ХЛОРАНГІДРИДОМ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

С. І. Шульга, О. С. Шульга

*Національний університет харчових технологій;
вул. Володимирська, 68, Київ 01601, Україна
E-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Крохмаль – це природний полімер, який за рахунок модифікації набуває необхідних властивостей для потреб харчової, пакувальної та інших галузей промисловості. Нині відомі такі способи модифікації: фізичні, хімічні та біологічні. Крохмалі, модифіковані хлоридною, фосфатною, сульфатною кислотами, оцтовим ангідридом, оцтовою та бурштиною кислотами, гідроксидом калію, персульфатом амонію, виробляють у промислових масштабах у багатьох країнах світу. Значна кількість наукових праць стосується взаємодії різних видів крохмалю з хлорангідридами жирних кислот. Крім того, крохмаль нативний та модифікований піддаються біодеструкції, що дозволяє використовувати їх для виготовлення екологічних матеріалів. Проведено модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти, яку підтверджено елементним аналізом. В ІЧ-спектрах відбулися зміни смуг частоти коливань нативного крохмалю в нехарактеристичній області: частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю та лежить при $1024,82\text{ см}^{-1}$. Смука з частотою коливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смука з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилювання. В спектрі ЯМР модифікованого крохмалю з'явився сигнал при 7,3 м.ч., що є характерним для бензойного кільця. Проте визначити ступінь ацилювання глюкопіранозних ланцюгів крохмалю та визначити положення замісника за спектром ЯМР виявилося неможливим. Відбулися зміни зовнішнього вигляду крохмалю, що встановлено за допомогою мікроскопіювання: характерна форма зерен картопляного крохмалю – видовжені овальні зерна – зруйновані. Досліджено властивості отриманого модифікованого продукту за допомогою термогравіметричного аналізу та встановлено, що модифікація змінила форми зв'язків вологи з крохмалем, зовнішній вигляд зерен, ступінь кристалічності зменшилася з 12 до 5 %.

Ключові слова: крохмаль, нативний, модифікований, бензойна кислота, хлорангідрид.

ВСТУП. Крохмаль як природний полімер широко використовують у багатьох галузях промисловості. Властивості нативного крохмалю не завжди відповідають технологічним потребам під час виробництва харчових продуктів або пакувальних матеріалів. Модифікація крохмалю надає можливості змінювати фізико-хімічні властивості нативного крохмалю та створювати нові матеріали із заданими властивостями [1]. Нині відомі такі способи модифікації: фізичні, хімічні та біологічні. Вивчення механізму хімічної модифікації, змін будови та властивостей модифікованого крохмалю дозволить розширити хімію полісахаридів. Крохмалі, модифіковані хлоридною, фосфатною, сульфатною кислотами, оцтовим ангідридом, оцтовою та бурштиною кислотами, гідроксидом калію, персульфатом амонію в промислових обсягах виробляють у багатьох країнах світу [2].

Значна кількість наукових праць стосується взаємодії різних видів крохмалю з хлорангідридами жирних кислот [3, 4]. Крім того, крохмаль нативний та модифікований піддаються біодеструкції, що дозволяє використовувати їх для виготовлення екологічних матеріалів [5]. В аспекті теперішньої екологічної ситуації в світі є актуальним розширення асортименту сировини для екологічних пакувальних матеріалів.

Більшість запропонованих схем модифікації полісахаридів, які наведено в літературних джерелах, є багатостадійними, складними, потребують вартісних та відносно токсичних реагентів, що неприпустимо для харчової промисловості та для предметів і матеріалів, призначених для контакту з харчовими продуктами. Саме

тому дослідження теми модифікації крохмалю є актуальним та життєво необхідним. На підставі попередніх досліджень [6] можна стверджувати, що модифікація природних полімерів позитивно позначається на властивостях полімеру як сировини для біодеградабельних матеріалів.

Метою нашої роботи було проведення модифікації нативного картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти та дослідження фізико-хімічних властивостей продукту модифікації.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Запропоновано зручний метод модифікації крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти з використанням розчинника диметилсульфоксиду (ДМСО), який є водорозчинним, що дозволяє повністю видалити його залишки після реакції.

Модифікатором крохмалю запропоновано бензойну кислоту, яку використовують у харчовій промисловості як консервант [7].

Підготовка крохмалю до реакції ацилювання хлорангідридом бензойної кислоти. У колбу на 500 см³ поміщали 100 г картопляного крохмалю, під'єднували через запобіжну склянку (Дрекселя) до водоструменевого насоса і нагрівали на киплячій водяній бані протягом 9 год. Вихід продукту: 88,1 г (втрати за рахунок сушіння 11,9 %).

Підготовка ДМСО

300 см³ ДМСО витримували протягом 2 діб при періодичному перемішуванні над прожареним за температури 400 °С СаО. Потім ДМСО переносили в колбу на 500 см³ і додавали 30 см³ сухого бензену. Залишки води відганяли за атмосферного тиску у вигляді азеотропу з бенzenом і ДМСО ще раз

переганяли у вакуумі водоструменевого насоса.

Синтез хлорангідриду бензойної кислоти

У реактор на 100 см³, обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом, крапельною лійкою, термометром і зворотним холодильником помістили 12,2 г (0,1 М) бензойної кислоти. За умови перемішування через крапельну лійку невеликими порціями додавали 23,8 г (0,2 М) хлористого тіонілу. Реакційна суміш поступово розігрівалася. Через 1 год додавали три краплі ДМФА, температуру підтримували на рівні 50–60 °С ще впродовж 5 год. Надлишок хлористого тіонілу відганяли у вакуумі водоструменевого насоса. Отримали 12,3 г (87,9 %) продукту, який використовували без додаткового очищення. Схему отримання хлорангідриду бензойної кислоти наведено на рис. 1.



Рис. 1. Схема синтезу хлорангідриду бензойної кислоти

Fig. 1. Benzoic acid chloride synthesis scheme.

Естерифікація крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти

У тригорлий реактор на 500 см³, обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом, лійкою, термометром і зворотним холодильником, поміщали 18,0 г (0,1 М) у розрахунку на глюкозу) висушеного крохмалю і 350 см³ висушеного ДМСО. Перемішували протягом 3 год за температури 75°С до утворення прозорих драглів. Далі знімали нагрів і додавали 0,5 г K₂CO₃ (близько 2 % до маси крохмалю). Під час перемішування додали невеликими порціями 21,1 г

(0,15 М) хлорангідриду бензойної кислоти. Реакційна маса густішала, через 1 год реакційна маса являла собою дуже густі драглі світло-жовтого кольору. Суміш нагрівали при перемішуванні ще протягом 2 год за температури 55–60 °С. Реакційну суміш залишали на ніч за кімнатної температури. Далі додавали 150 см³ етанолу та інтенсивно перемішували 1 год. Осад, що випав, відфільтровували на вакуумі водоструменевого насоса, промивали дистильованою водою (2х30 см³), етанолом (2х15 см³). Отриманий продукт сушили на повітрі за кімнатної температури.

Методи дослідження

Інфрачервоне дослідження проводили на приладі Nexus-475 фірми Nicolet, таблетка з KBr.

Рентгено-фазовий аналіз проводили на приладі «ДРОН-3М» у випромінюванні CuKα з Ni фільтром; U=35 kV, I=20 mA; кут переміщення лічильника Δ2Θ=0,04°; час відліку інтенсивності 3 с.

Термогравіметричне дослідження проводили на приладі Q-1500B.

ЯМР-спектри реєстрували на ЯМР-спектрометрі MERCURY, фірми VARIAN, 400 МГц у розчині DMSO-d₆.

ІЧ-дослідження

За результатами аналізу ІЧ-спектрів нативного картопляного крохмалю (рис. 2 а) і модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти видно, що в ІЧ-спектрі модифікованого крохмалю (рис. 2 б) відбулися зміни. Так, в ІЧ-спектрі є максимум при 1710,82 см⁻¹, що є характерним для С=О у складі естерної групи, яка з'явилася в модифікованому крохмалі в результаті реакції ацилування.

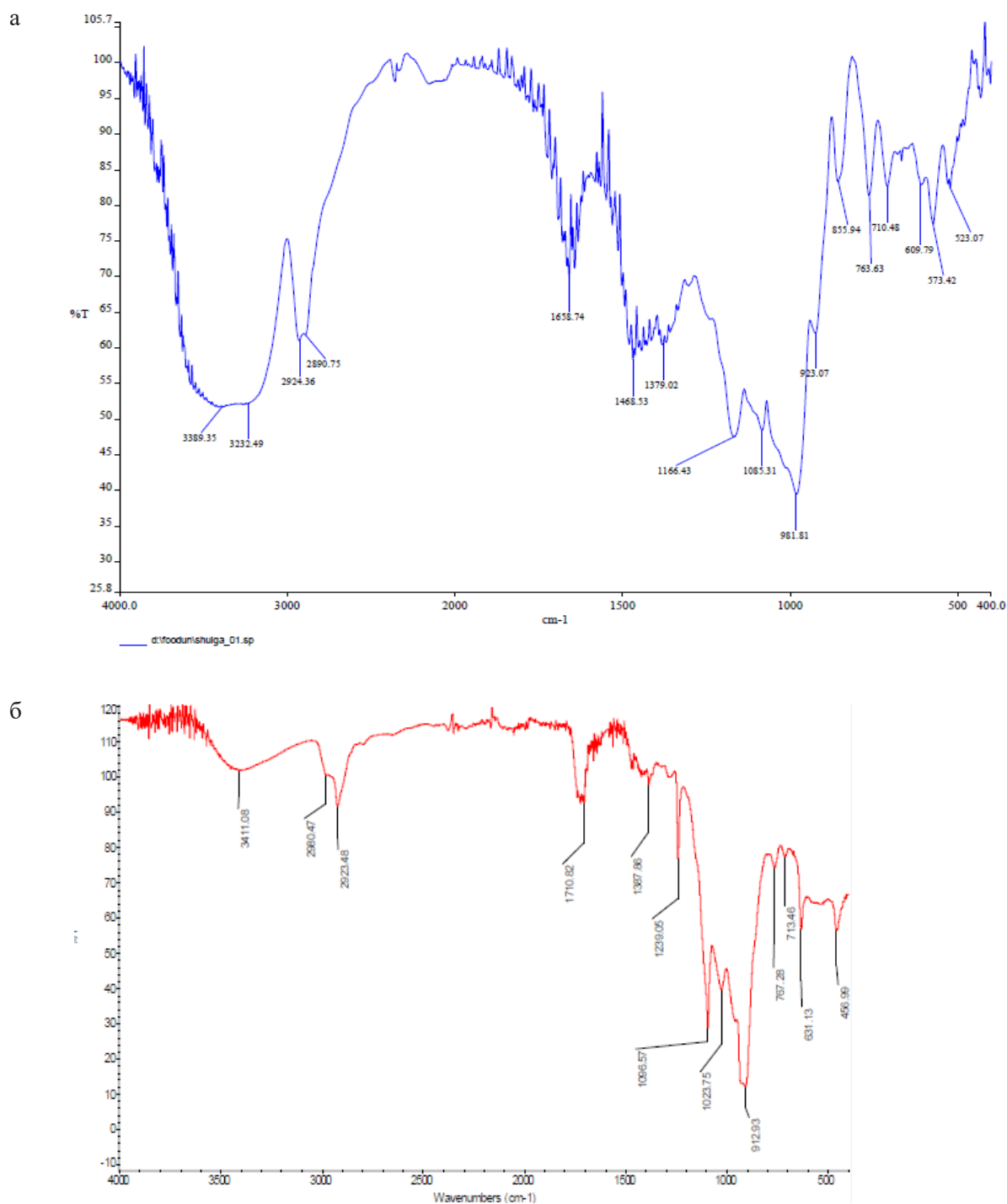


Рис. 2. ІЧ-спектри нативного (а) та модифікованого (б) картопляного крохмалю
 Fig. 2. IR-spectra of native (a) and modified (b) potato starch.

У спектрі нативного крохмалю (рис. 1а) присутня достатньо широка інтенсивна смуга, яка знаходиться при $3380,35\text{ см}^{-1}$, а в спектрі модифікованого зразка (рис. 2б) смуга лежить в області більш сильних коливань при $3411,08\text{ см}^{-1}$, що пов'язано зі ступенем участі ОН-групи в утворенні водневих зв'язків. Що більше гідроксильних груп бере участь в утворенні водневих зв'язків (нативний крохмаль), то більша область їхніх коливань зміщується в слабке поле [8]. Крім того, при порівнянні ІЧ-спектрів нативного та модифікованого крохмалів (рис. 2 а, б) встановлено, що спектри мають різні коливання в нехарактеристичній області. В ІЧ-спектрі нативного крохмалю (рис. 2а) міститься низка коливань у нехарактеристичній області, зокрема $981,1\text{ см}^{-1}$, $923,07\text{ см}^{-1}$, $609,79\text{ см}^{-1}$. Під час порівняння цих даних з аналогічними коливаннями модифікованого крохмалю видно, що в спектрі нативного крохмалю частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю лежить при

$1024,82\text{ см}^{-1}$, смуга з частотою коливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смуга з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилування. Отже, за результатами ІЧ-аналізу зразки нативного та модифікованого крохмалів мають різний хімічний склад у результаті хімічної модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти.

Елементний аналіз

Отримані результати елементного аналізу, ацильованого ангідридом бензойної кислоти, такі: знайдено Карбону 48,26%, Гідрогену – 5,71 %. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$. Розраховано Карбону 48,15 %, Гідрогену – 5,62 %.

Наведені результати ІЧ-спектрів та результати елементного аналізу показують, що ацилування крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти відбулося за співвідношенням однієї молекули хлорангідриду бензойної кислоти і трьох залишків глюкопіранозних кілець (рис. 3).

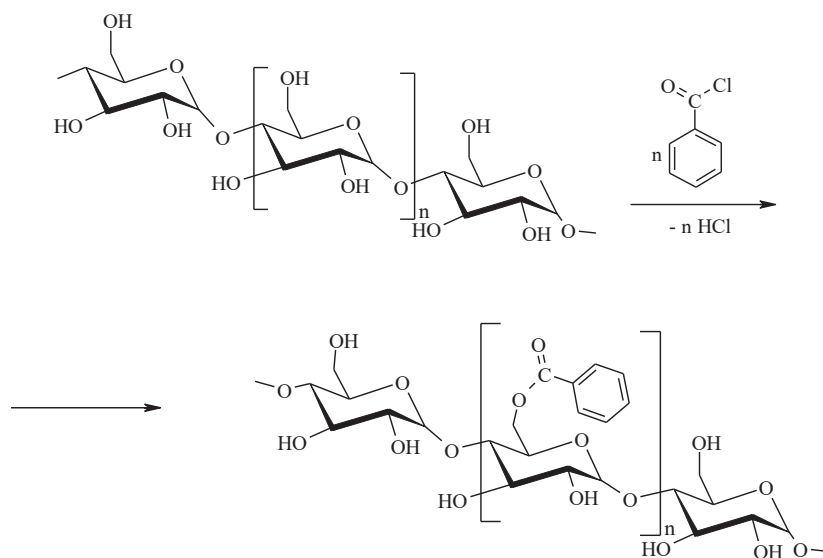


Рис. 3. Структурна формула продукту модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти

Fig. 3. Structural formula of the potato starch modification product with benzoic acid chloride.

Автори [9] стверджують, що найбільш легко ацилюється первинна спиртова група і гідроксильна спиртова група при С2. Інші дослідники [4] надають перевагу гідроксильній групі при С2.

Термогравіметричне дослідження
За умови зміни кристалічної на аморфну структуру можна очікувати зміну властивості речовини зв'язувати та утримувати воду. **За допомогою термічного аналізу отриманого дериваторами**, аналіз результатів яких наведено в табл. 1.

Табл. 1

Зони термолізу нативного та модифікованого крохмалів

Table 1.

The zones of native and modified starches thermolysis.

Вид крохмалю	Зони термолізу									
	I Виділення адсорбованої води		II Виділення кристалізаційної води		III				IV горіння продуктів обуглення	
	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %
Нативний	65–100	3,9	100–140	3,8	300–380	7,5	380–500	5,0	500–600	7,5
Модифікований	60–100	4,9	100–240	13,3	240–370	7,5	370–500	3,8	500–670	1,5

Відповідно до результатів табл. 1, модифікований крохмаль містить більше адсорбованої води на 1,0 % за рахунок проведення модифікації у водному середовищі і саме за рахунок цього кількість кристалізаційної води в модифікованому крохмалі на 9,5 % є більшою. Під час проведення модифікації відбувається клейстеризація крохмалю, а під час його ацилювання утримується і вода.

Саме за рахунок наявності кристалізаційної води в модифікованому крохмалі кількість безводних продуктів менша і, як наслідок, у третій зоні термолізу кількість безводних продуктів на 10 % менша, ніж для нативного крохмалю. Крім того, термоліз безводних продуктів починається за дещо нижчих температур – 240 °C проти 300 °C для нативного крохмалю. Отже, модифікація картопляного

крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти зумовлює зміну форми та кількості води картопляного крохмалю.

ЯМР-дослідження

У спектрі ЯМР модифікованого крохмалю з'явився сигнал при 7,3 м.ч., що є характерним для бензойного кільця.

Визначити ступінь ацилування глюкопіранозних ланцюгів крохмалю та визначити положення замісника за спектром ЯМР виявилося неможливим.

Рентгено-структурне дослідження

З метою з'ясування впливу процесу етерифікації хлорангідридом бензойної кислоти на кристалічність структури карто-

пляного крохмалю використано рентгено-структурний аналіз [10]. Отримані дифрактограми наведено на рис. 4.

Рентгенограма нативного крохмалю вказує на його аморфно-кристалічну структуру зі ступенем кристалічності 12 %. Модифікований крохмаль має аморфну структуру зі ступенем кристалічності лише 5 %. Крім того, руйнування первинної структури зерен крохмалю також підтверджено за допомогою оптичного мікроскопіювання. Отже, проведення хімічної модифікації хлорангідридом бензойної кислоти спричиняє зменшення кристалічної структури вихідного крохмалю.

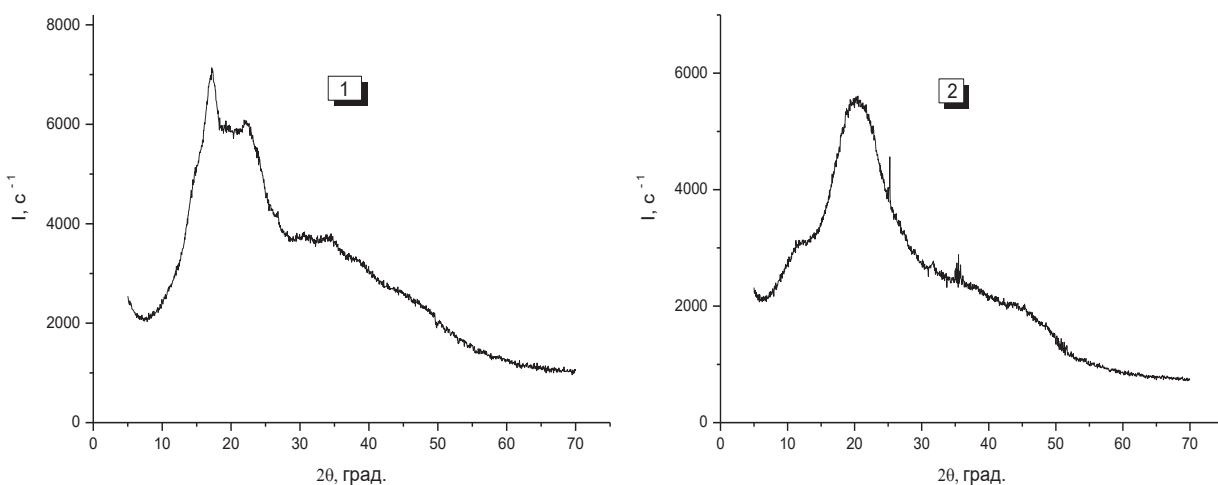


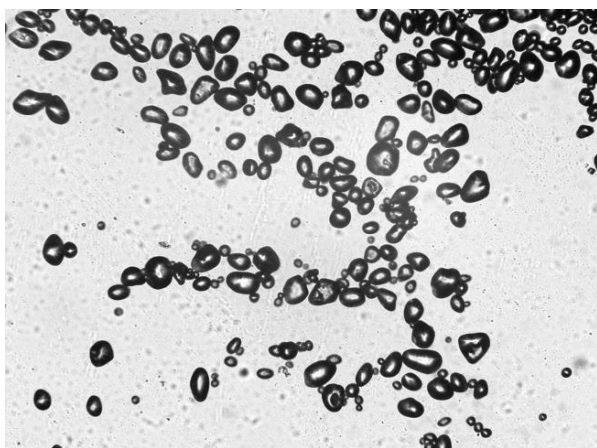
Рис. 4. Рентгенограми нативного крохмалю (1) та модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти (2) ($n=3$, $p \leq 0,05$)

Fig. 4. X-ray patterns of native starch (1) and benzoic acid modified with chloride anhydride (2) ($n=3$, $p \leq 0.05$).

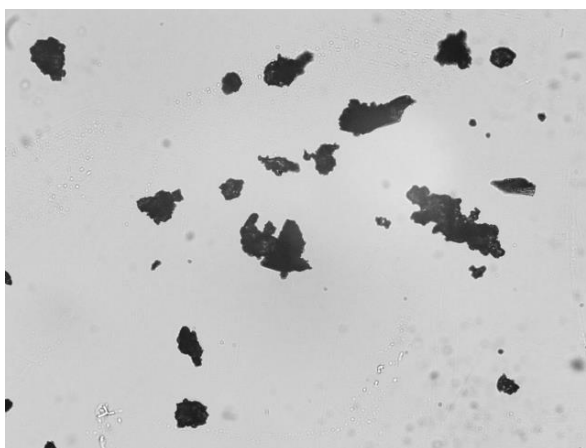
Дослідження під мікроскопом

Нативний крохмаль знаходиться у вигляді зерен, які можна побачити під мікроскопом. Для кожного виду залежно від походження він має різну форму та розмір.

Оскільки в процесі проведеної модифікації відбулося ацилування глюкопіранозних ланцюгів, то можна було очікувати і зміну форми зерен. Результати дослідження наведено на рис. 5.



а



б

Рис. 5. Вигляд зерен нативного (а) картопляного крохмалю та модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти (б) (x400)

Fig. 5. The grains appearance of native (a) potato starch and benzoic acid modified with chloride anhydride (b) (x400).

Зовнішній вигляд крохмалів показує, що хімічну модифікацію картопляного крохмалю здійснено, оскільки відбулося руйнування початкової форми зерен. Отже, зміна зовнішньої форми зерен крохмалю також підтверджує хімічну модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти.

ВИСНОВОК. Проведено модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти, яку підтверджено елементним аналізом. В ІЧ-спектрах відбулися зміни смуг частоти коливань нативного крохмалю в нехарактеристичній області: частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю лежить при $1024,82\text{ см}^{-1}$, смуга з частотою ко-

ливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смуга з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилювання. Досліджено властивості отриманого модифікованого продукту та встановлено, що модифікація змінила форми зв'язків водогі з крохмалем, зовнішній вигляд зерен, ступінь кристалічності зменшилася з 12 до 5 %.



ПОДЯКА. Роботу виконано в межах держбюджетної теми: «Хімічний дизайн та вивчення властивостей сполук гетероциклічної будови», державний реєстраційний номер 0119U103520.

POTATO STARCH MODIFICATION WITH BENZOIC ACID CHLORINE HYDRIDE.**S. I. Shulga, O. S. Shulga**

National University of Food Technologies;
68 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: shulgasi2015@gmail.com

Starch is a natural polymer due to modification, acquires the necessary properties for the needs of the food, packaging and other industries. The following modification methods are known: physical, chemical and biological. Starches modified with chloride, phosphate, sulfate acids, acetic anhydride, acetic and succinic acids, potassium hydroxide, ammonium persulfate are industrially produced in many countries in the world. A numeric of works concerns the interaction of various starch types with fatty acid chlorides. In addition, native and modified starch are biodegradable and allows them to be used for the ecological materials. The potato starch modification with benzoic acid chloride was carried out and was confirmed by elemental analysis. There were changes in the vibration frequency bands of native starch in the uncharacteristic region in the IR spectra: the vibration frequency at 981.81 cm^{-1} increased and in the spectrum of the modified starch it lies at 1024.82 cm^{-1} , the band with the vibration frequency of 923.07 cm^{-1} shifted to 866.66 cm^{-1} , and the band with an oscillation frequency of 609.79 cm^{-1} shifted to 672.22 cm^{-1} , which indicates a change in the uncharacteristic region of the native starch spectrum after acylation. A signal appeared at 7.3 ppm in the modified starch NMR spectrum, which is characteristic of the benzoin ring. However,

it was impossible to determine the degree of starch glucopyranose acylation chains and determine the substituent position by NMR spectrum. There were changes in the appearance of starch, which was determined by microscopy: the characteristic potato starch grains shape, elongated oval grains were destroyed. The obtained modified product properties were studied using thermogravimetric analysis and it was established the modification changed the forms of moisture bonds with starch, the grains appearance, and the crystallinity degree decreased from 12 to 5%.

Keywords: starch, native, modified, benzoic acid, hydrogen chloride.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кряжев В. Н., Романов В. В., Широков В. А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала. Химия растительного сырья. 2010. 1. С. 5–12.
2. Bhosale R., Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. Carbohydrate Polymers. 2006. 66(4). P. 521–527.
3. Fathi F., Namazi H. Characterization and solvent free-synthesis of modified potato starch. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2014. 2. P. 11–15.
4. Junistia L., Sugih A. K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L. P. B. M., & Heeres H. J. Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. Starch-Starke, 2008. 60(12). P. 667–675.
5. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала. Успехи химии. 2000. 69(5). С. 494–504.
6. Шульга О. С., Чорна А. І., Кобилінський С. М., Шульга С. І. Модифікація пектину як плівкоутворювача для їстівних плівок

хлібобулочних і кондитерських виробів. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. 2017. 1(25). С. 220–232.

7. Морозова Л.. Харчова добавка натрій бензоат (E211): безпека застосування в харчовій промисловості та вплив на організм людини. Огляд літератури. продовольчі ресурси, 2023. 11(21). С. 103–111.
8. Цюмко М. І., Сіренко Г. О., Мазепа І. В. Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд). Вісник Прикарпатського національного університету. Серія: Хімія. 2012. 14. С. 109–129.
9. Patent US 20070073051 PCT/FI2004/000523 Starch esterification method [Text] / Vesa Myllymaki, Reijo Aksela; 10/566,975 Assignee: Kemira Oyj; filed 10.09.2004; date of patent. 29.03.2007, 2007.
10. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Київ: Наукова думка, 1982.
4. Junistia L., Sugih A. K., Manurung R., Pichioni F., Janssen L. P. B. M., & Heeres H. J. Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. *Starch-Starke*. 2008. **60**(12): 667–675.
5. Suvorova A. Y., Tiukova Y. S., Trufanova E. Y. Byorazlahaemye polymernue materiyalu na osnove krakhmala. *Uspekhy khymyy*. 2000. **69**(5): 494–504. (in Russian)
6. Shulha O. S., Chorna A. I., Kobylinskyi S. M., Shulha S. I. Modyfikatsiia pektynu yak plivkoutvoriuvacha dlia yistivnykh plivok khlibobulochnykh i kondyterskykh vyrobiv. *Prohresyyni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnystv restorannoho hospodarstva i torhivli*. 2017. 1(25): 220–232. (in Ukrainian)
7. Morozova L.. Kharchova dobavka natrii benzoat (E211): bezpeka zastosuvannia v kharchovii promyslovosti ta vplyv na orhanizm liudyny. ohliad literatury. *Prodovolchi resursy*. 2023. **11**(21): 103–111. (in Ukrainian)
8. Tsomko M. I., Sirenko H. O., Mazepa I. V. Fizychni metody doslidzhennia rechovyh: Tekhnika ICh-spektroskopichnykh doslidzhen (ohliad). *Visnyk Prykarpatskoho natsionalnoho universytetu. Serii: Khimiia*. 2012. **14**:109–129. (in Ukrainian)
9. Patent US 20070073051 PCT/FI2004/000523 Starch esterification method [Text] / Vesa Myllymaki, Reijo Aksela; 10/566,975 Assignee: Kemira Oyj; filed 10.09.2004; date of patent. 29.03.2007, 2007.
10. Lypatov Yu.S., Shylov V.V., Homza Yu. P. Renthenohrafycheskye metodu yzuchenya polymernukh system. *Kyiv: Naukova dumka*. 1982.

REFERENCES

Стаття надійшла 02.12.2023.