

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота

Тарасової Ірини Вадимівни

Нанопіни срібла як електроди для препаративного дебромування  
арилбромідів

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Екологічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

н.с., к.х.н. Литвиненко А.С.

Допустити до захисту: кхн., н.с. Фесич І.В.

зав. Кафедри Слободяник М.С. д.н.х., проф. Неділько.С.А.

“ ” \_\_\_\_\_ 2021 року

Київ-2021

## Зміст

I. Вступ.....	2
II. Літературний огляд .....	3
III. Постановка задачі.....	11
IV. Експериментальна частина .....	13
4.1 Приготування електродів зі скловуглецю покритих шаром нанопіни срібла.....	13
4.2 Циклічна вольтамперометрія.....	14
4.3 Спектроскопія ЯМР.....	14
4.4 Оптична мікроскопія.....	14
4.5 Препаративний електроліз.....	15
V Обговорення результатів дослідження .....	17
5.1 Синтез нанопіни срібла.....	17
5.2 Спектроскопія ЯМР .....	18
5.3Препаративний електроліз в гальваностатичному режимі.....	19
5.4Препаративний електроліз в потенціостатичному режимі.....	21
Висновки .....	28
Використана література.....	29

## I Вступ

Стійкі органічні забруднювачі несуть загрозу здоров'ю людей та навколишньому середовищу. Більшість цих речовин є галогенвмісними органічними сполуками, що характеризуються високою інертністю та тривалий час розкладаються в умовах навколишнього середовища. Їх використовують, зокрема, як отрути від шкідників, холодоагенти, рідини для гасіння пожеж тощо.

Одним із методів знешкодження таких галогенорганічних речовин є електрохімічне дегалогенування. Перспективи цього методу полягають у можливості проводити реакцію за м'яких умов та селективному відновленні сполук. Разом з тим, процеси проведення електрохімічного дегалогенування проходять за високих перенапруг. Для зменшення перенапруг використовується електрокаталізатор. Срібло має високу електрокаталітичну активність в реакціях дегалогенування. Підвищення його електрокаталітичної активності та зниження використання коштовного металу можливе при використанні електродного покриття на основі нанопіп срібла. Ефективним способом їх отримання є осадження з кислих срібловмісних розчинів електролітів. Разом з тим, поки не з'ясовано як впливають умови осадження на ефективність нанопіпи як електроду для препаративного дегалогенування.

Метою даної роботи є з'ясування впливу умов електрохімічного осадження нанопіпи срібла на конверсію та вихід за струмом продуктів дебромовання арилбромідів на прикладі 1-фтор-4-бромбензолу.

1-Фтор-4-бромбензол було обрано як просту модель полігалогенованих біфенілів.

## II. Літературний огляд

Багато органічних галогенвмісних сполук застосовуються зараз як пестициди, інсектициди та фунгіциди. Попри користь від їх застосування, вони можуть негативно впливати на навколишнє середовище. Зокрема, хлороформ, фреони, ДДТ, поліхлоровані біфеніли та інші речовини є інертними забруднювачами навколишнього середовища.<sup>(1)</sup> Такі сполуки можуть накопичуватися, розчиняючись в жирах живих організмів та залишаючись в них. Забруднення відбувається не лише на рівні ґрунту, води чи повітря, а й тварин та людей.

Діоксини, що є продуктами розкладу поліхлорованих біфенілів у навколишньому середовищі, мають високотоксичну дію на організм та можуть спричинити тяжкі захворювання чи навіть смерть. Наприклад, для типового представника цього класу забрудників 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-діоксину (Рис.1) смертельною дозою вважається 70 мкг/кг маси тіла.

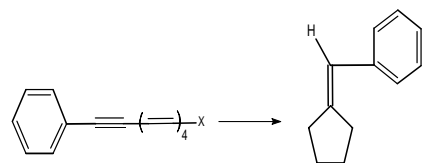
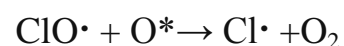
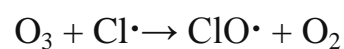
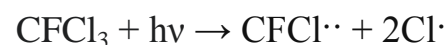
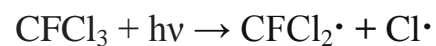
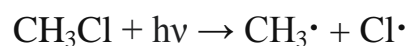
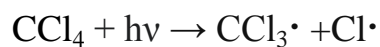


Рис.1 Структурна формула 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-діоксину.

Багато хлорвмісних речовин, знаходячись в атмосфері, здатні руйнувати озон під дією УФ-випромінювання<sup>(2)</sup>:



У першу чергу це стосується фреонів: F-11 (CFCl<sub>3</sub>), F-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), F-12B1 (CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>), F-12B1 (CF<sub>3</sub>Br). Як приклад, F-11 (CFCl<sub>3</sub>) існує в атмосфері 60-80 років, а його виробництво в період з 1950 р. по 1980 р. виросло в 300 разів<sup>(3)</sup>

Саме тому усунення негативного впливу стійких забруднювачів навколишнього середовища є важливим для майбутнього людства. Існує декілька варіантів методик для знешкодження галогенвмісних органічних забруднювачів навколишнього середовища<sup>(4)</sup>: біологічні та мікробіологічні<sup>(5-7)</sup>, хімічні<sup>(8-11)</sup>, фотохімічні<sup>(12,13)</sup>, термічні<sup>(14-16)</sup> та механохімічні<sup>(17)</sup>. Разом з тим, мікробіологічна деградація може відбуватися протягом великого проміжку часу і бути дорогою, до того ж призводити до неповного дегалогенування. Хімічні методи можуть вимагати використання великої кількості шкідливих розчинників. Термічні методи руйнування (розкладу або спалення) галогенорганічних речовин потребують використання великої кількості енергії, та можуть стати причиною викидів великої кількості вуглекислого газу та хлороводню.

Одним з ефективних методів руйнування стійких органічних забрудників є їхнє електрохімічне відновлювальне дегалогенування. Його переваги включають м'які умови проведення реакції, можливість селективного відновлення бажаних сполук із сумішей або бажаних фрагментів молекули за рахунок керування потенціалом процесу, низьку вартість матеріалів.<sup>(18,19)</sup>

Описано<sup>(20)</sup> електрохімічне відновлення за допомогою електрохімічно згенерованого аніона радикалу нафталіну в N,N-диметилформаміді для дехлорування п'яти речовин, а саме гексахлорбензолу (Рис.2), ліндану, ДДТ, фенілциклідину та альдрину. Швидке та повне дехлорування можливе для ліндану та ДДТ, щоб отримати майже кількісні виходи бензолу та 1,1-дифенілетану відповідно.

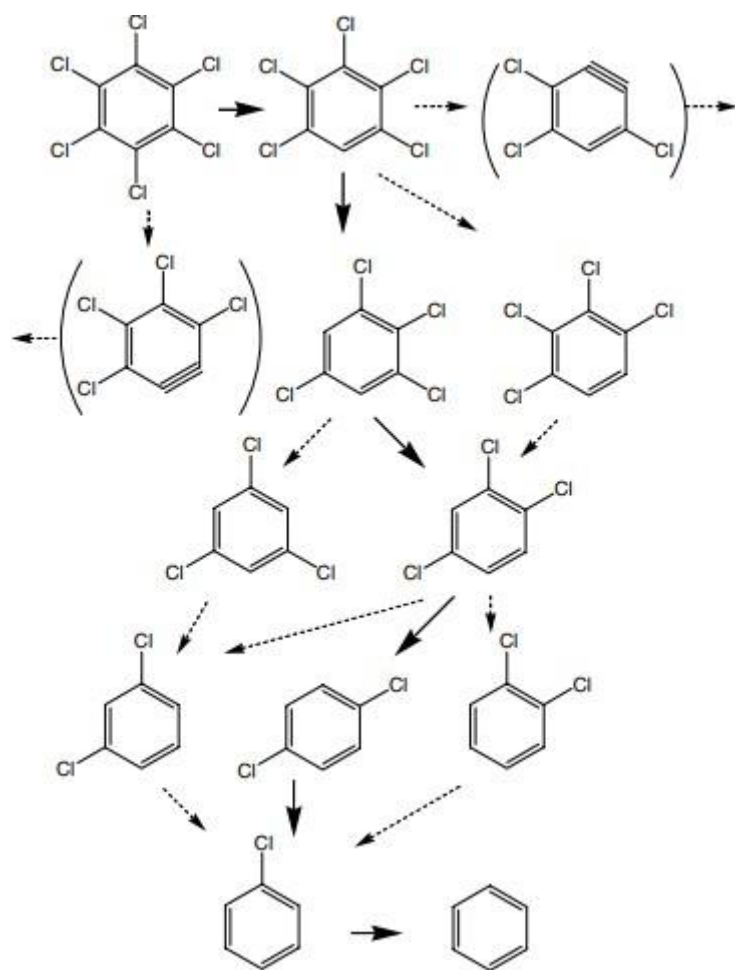


Рис.2 Шляхи дехлорування для опосередкованого зниження гексахлорбензолу. Структури в дужках не виявлені.

Електрохімічне відновлення органічних галогенвмісних сполук загального виду  $RX$  ( $R$  – алкіл або арил,  $X$  –  $Cl$ ,  $Br$  або  $I$ ) перебігає через приєднання електрона до молекули  $RX$  з утворенням радикала  $R^*$  та аніона  $X^-$ .<sup>(21,22)</sup> Далі, радикал  $R^*$  може приєднати атом Гідрогену з реакційної суміші, утворивши молекулу  $RH$ , або приєднати додатковий електрон з утворенням карбаніона  $R^-$ . Згаданий карбаніон може реагувати з іншими речовинами системи, утворюючи побічні продукти реакції. За умови специфічної структури вихідної молекули можливі альтернативні шляхи перетворення – наприклад, при електрохімічному дехлоруванні 6-бромо-1-феніл-1-гексину

або 6-йодо-1-гексину (Рис.3) можливим варіантом є внутрішньомолекулярна радикальна циклізація з утворенням бензиліденциклопентану.<sup>(23)</sup>

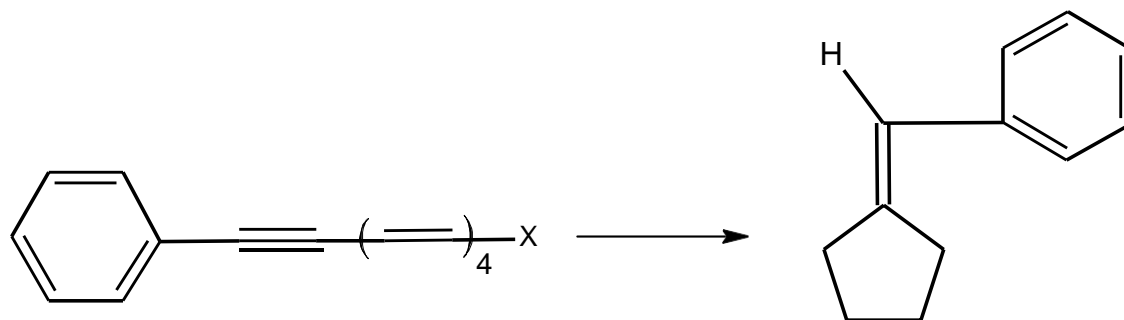


Рис. 3 Електрохімічне дебромування 6-бромо-1-феніл-1-гексину або 6-йодо-1-гексину (X= Br, I, відповідно).

В інших роботах<sup>(24,25)</sup> проводили досліди щодо збільшення виходу в процесі електрокаталітичного відновлення галогенорганічних речовин, щоб спробувати використати ці процеси в кількісному та якісному аналізі галогенорганічних речовин. В процесі роботи було з'ясовано, що додавання води до органічного електроліту, що містить  $C_6Cl_6$  стає причиною початку реакції дехлорування за нижчих потенціалів для систем з  $Co(II)Salen$ , а в присутності усіх компонентів (каталізатора та води) дегалогенування проходить швидше. В системах рідше відбувається відновлення гексахлорбензолу до бензолу, майже весь вихід становлять 1,3-дихлорбензол, хлорбензол та бензол. Конверсія за таких умов підвищується.<sup>(25)</sup>

Але електрохімічне дегалогенування також має певні недоліки, які потрібно виправити. Частіше за все, розрив зв'язку C-X відбувається за значної перенапруги та, як наслідок, за високих абсолютних значень потенціалу, що спричиняють витрати великої кількості електроенергії та сприяють проходженню побічних реакцій. Зниження перенапруг досягається використанням електрокаталізаторів.<sup>(26)</sup> Електрокаталізатори допомагають переносити електрони між електродом і реагентами.

Показано,<sup>(27,28)</sup> що срібло має вищу каталітичну активність у реакціях електрокаталітичного відновлення галогенорганічних сполук (глікозил бромідів, алкіл бромідів, арил бромідів), ніж інші метали (зсув потенціалу піка на вольтамперограмі на 1000мВ у бік менш негативних потенціалів щодо скловуглецю та 500мВ щодо ртуті).

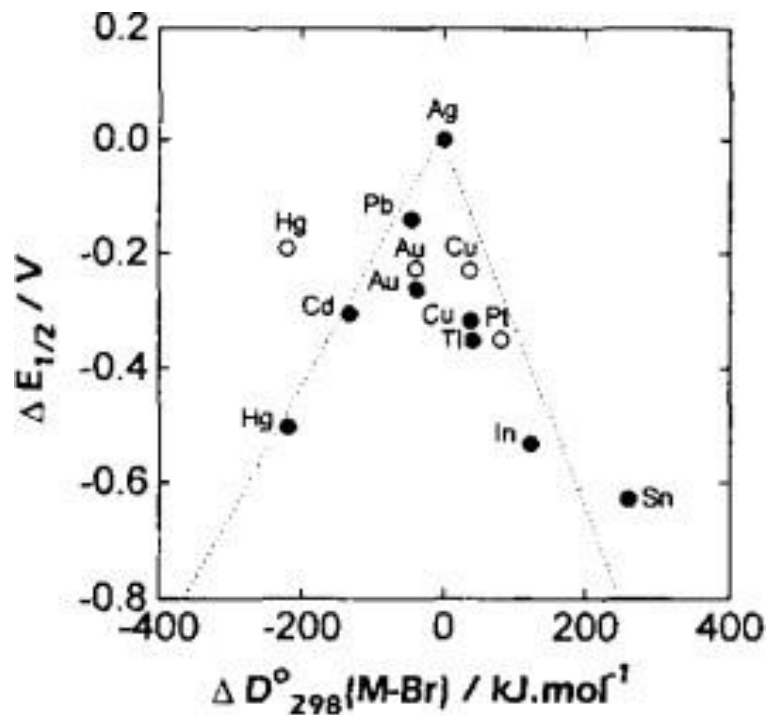


Рис.4 Графік зміни  $\Delta E_{1/2}$  галотану, зменшення порівняно зі зміною міцності  $\Delta D^{\circ}_{298}(M-Br)$ , зв'язку M-Br на різних металевих електродах щодо Ag в метанолі (●) та воді (○).

Срібло проявило себе у таких електролітичних синтезах<sup>(29,30)</sup>. Срібло наносили на шар полімерної електролітичної мембрани Nafion 117, що розділяла комірку з електролітом та газоподібний  $CF_2Br_2$ .  $CF_2Br_2$  продувався до комірки, де відбувалося його відновлення. Процес проводився без використання органічних розчинників.

Зважаючи на це, потенціал процесу електрохімічного дегалогенування істотно залежить від матеріалу катода, різниця може досягати 1 В (Рис.4).

Подальше підвищення ефективності електрокаталізаторів на основі срібла може бути здійснене шляхом його наноструктурування.<sup>(26)</sup> Зокрема, ефективним електрокаталізатором для дегалогенування органічних речовин можуть бути нанопіни срібла.<sup>(26,31)</sup>

Нанопіна срібла — матеріал, що є результатом зрощення наночастинок або нанострижнів срібла між собою у спосіб, що веде до утворення міжчастинкової нанорозмірної пористості (Рис.5). Такий матеріал, зокрема, було одержано у вигляді електродного покриття шляхом електрохімічного осадження з кислих водних срібловмісних електролітів за високих густин струму.<sup>(26,32,33)</sup>

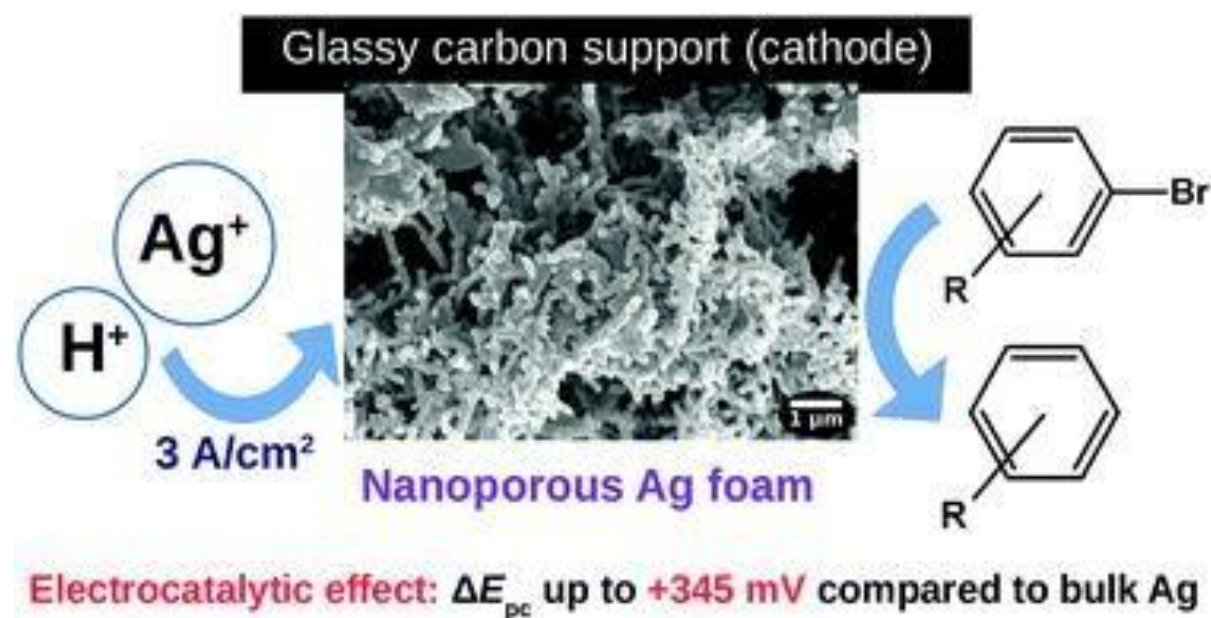


Рис.5 Формування ієрархічно впорядкованої нанопористої піни срібла та її електрокаталітичні властивості при відновлювальному дегалогенуванні органічних сполук.

Електрокаталітичну активність нанопіни срібла у реакції дебромовання ряду органічних бромідів (зокрема, бромбензолу, 1-бром-4-фторбензолу, 1-метокси-4-бромо-2,6-диметилбензолу) було досліджено методом циклічної вольтамперометрії та порівняно з активністю масивного срібла.<sup>(26)</sup> Показано, що електрокаталітична активність нанопіни срібла була вищою ніж у

масивного срібла. Потенціали піків процесів дегалогенування (в умовах циклічної вольтамперометрії) на срібній нанопіні були зміщені у бік менш негативних значень у порівнянні з масивним сріблом. Окрім того, було показано, що площа поверхні нанопіни срібла була в 12 разів більшою за її геометричний розмір. Нанопіна срібла показала електрокаталітичну активність у речуванні алкілбромідів-  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$  та  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ . Срібну нанопіну було досліджено як електрод для препаративного дегалогенування в реакціях відновлення 1-фтор-4-бромбензолу (Рис.6).

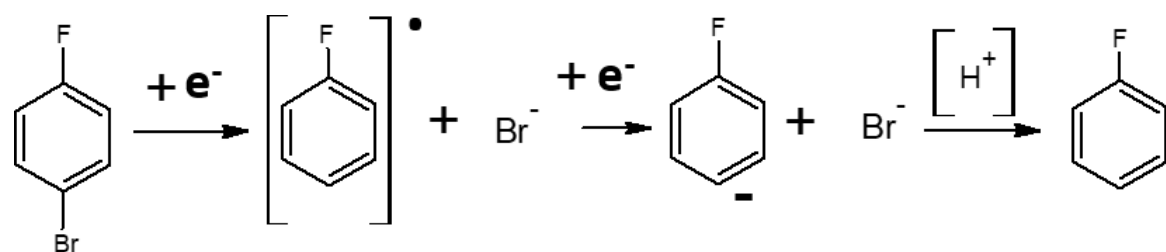


Рис. 6 Схема реакції дегалогенування 1-фтор-4-бромбензолу

### III. Постановка задачі

В процесі аналізу літературних джерел було з'ясовано, що стійкі органічні забруднювачі навколишнього середовища становлять загрозу здоров'ю живих організмів. Вони пригнічують ріст рослин або й зовсім роблять землю непридатною для вирощування сільськогосподарських культур. Ці сполуки являються токсичними та, більше того, залишаються в атмосфері, воді та ґрунті протягом десятиліть, майже не розкладаючись.

Одним із варіантів знешкодження цих галогенорганічних речовин є метод електрохімічного дегалогенування, який має свої переваги: м'які умови процесу, можливість селективного відновлення бажаних сполук із сумішей або бажаних фрагментів молекули за рахунок керування потенціалом процесу. Разом з тим, ці процеси перебігають за високих значень перенапруг, що призводить до перевитрати електроенергії та сприяє перебігу побічних реакцій.

Для зниження перенапруг використовуються електрокаталізатори. Металічне срібло проявляє високу електрокаталітичну активність в реакціях електрохімічного дегалогенування. Для зменшення витрат цього металу (для економії коштів), а також для подальшого підвищення його електрокаталітичної активності було запропоновано використання нанопін срібла. Нанопіна срібла — матеріал, який є результатом зрощенням наночастинок та нанострижнів срібла у спосіб, що веде до утворення міжчастинкової нанорозмірної пористості.

Описано методи синтезу нанопіни срібла шляхом електрохімічного осадження, одержані матеріали охарактеризовано методом циклічної вольтамперометрії, оптичної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії. Показано вищу активність нанопін срібла в реакції дебромування ряду органічних бромідів у порівнянні з масивним сріблом.

Разом з тим, донині не з'ясовано, як впливають умови осадження на характеристики нанопіни в препаративному електролізі галогенорганічних сполук. Шляхи досягнення максимальної електрокаталітичної активності срібних нанопін, зокрема, ефективності як катодів для препаративного дегалогенування, залишаються невідомими.

Метою даної роботи є з'ясування впливу умов електрохімічного осадження нанопіни срібла на конверсію та вихід за струмом продуктів дебромовання арилбромідів на прикладі 1-фтор-4-бромбензолу.

У роботі порівняно ряд зразків нанопін, одержаних шляхом катодного осадження з водних електролітів складу  $\text{AgNO}_3 + \text{HBF}_4$  за різної концентрації нітрату срібла та часу осадження.

## **IV. Експериментальна частина**

### **4.1 Приготування електродів зі скловуглецю покритих шаром нанопіни срібла**

Срібну нанопіну було синтезовано у вигляді електродного покриття на поверхні скловуглецевого електрода шляхом електрохімічного осадження з кислих водних срібловмісних електролітів. Поверхню для осадження нанопіни(площею  $1 \text{ cm}^2$ ) було обмежено нанесенням на решту поверхні електроду тонкого шару парафіну. Підігрітий парафін наносили пензлем на поверхню скловуглецю так, щоб покриття було рівномірне та тонке. Шар парафіну після осадження нанопіни срібла знімали механічно. Перед повторним нанесенням нової піни на електрод після електрохімічного дегалогенування його промивали, занурюванням у розчин гарячого гептану для усунення залишку парафіну.

Перший електроліт для осадження срібла складався з  $0,01 \text{ M}$  розчину  $\text{AgNO}_3$  в  $12,5 \text{ ml H}_2\text{O}$  та  $7,5 \text{ ml HBF}_4$ . У другому та третьому електроліті брали  $0,02 \text{ M}$  та  $0,005 \text{ M}$  розчини  $\text{AgNO}_3$ , відповідно.

З метою варіювання структури нанопіни змінювали концентрацію компонентів електроліту та час осадження. В різних зразках він становив  $60$  або  $120$  секунд. Осадження піни відбувалося у гальваностатичному режимі за високої густини струму ( $3 \text{ A/cm}^2$ ). Як анод та катод були використані дві пластини скловуглецю, розміщені в розчині електроліту одна навпроти іншої. Відстань між електродами становила  $1,5 \text{ cm}$ .

Зразки в роботі пронумеровані в залежності від способу отримання їх таким чином:

№1: Зразок нанопіни, отриманий з  $0,01 \text{ M}$  розчину  $\text{AgNO}_3$  протягом електролізу, який тривав  $60$  секунд.

№2: Зразок нанопіни, отриманий з 0,02 М розчину  $\text{AgNO}_3$  протягом електролізу, який тривав 60 секунд.

№3: Зразок нанопіни, отриманий з 0,01 М розчину  $\text{AgNO}_3$  протягом електролізу, який тривав 120 секунд.

№4: Зразок нанопіни, отриманий з 0,005 М розчину  $\text{AgNO}_3$  протягом електролізу, який тривав 60 секунд.

Усі зразки отримані за однакових значень струму :  $3\text{A}/\text{cm}^2$ .

## **4.2 Циклічна вольтамперометрія**

Експеримент з циклічної вольтамперометрії проводили з використанням потенціостату EG&G Princeton Applied Research Model 362 в триелектродній електрохімічній комірці в атмосфері аргону. Як електроліт використовувався 0,1М розчин  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі. Електродом порівняння була срібна дротина в 0,1М розчині  $\text{AgNO}_3$  в ацетонітрилі. Потенціал пари  $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$  становив 77 мВ.

## **4.3 Спектроскопія ЯМР**

Для дослідження складу отриманих в процесі електрокаталітичного дебромовання розчинів було використано метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах  $^{19}\text{F}$ . Експеримент проводився на спектрометрі Varian Unity Plus 400. Після електролізу 300мкл реакційної суміші, 270 мкл дейтерованого диметилсульфоксиду та 9-11 мкл (одна крапля) гексафторбензолу (використовувався як внутрішній стандарт, точна кількість встановлювалася шляхом зважування в кожному експерименті) були змішані в ампулі для спектроскопії ЯМР.

## **4.4 Оптична мікроскопія**

Для отримання фотографій було використано тринокулярний мікроскоп XY-B2, оснащений камерою Canon PowerShot G6. Освітленість відбитого світла зразків забезпечувалась встановленою зовні побутовою LED лампою

(15 Вт). Були відзняті фото синтезованих пін для зразків, утворених за різних умов осадження (Рис.7).

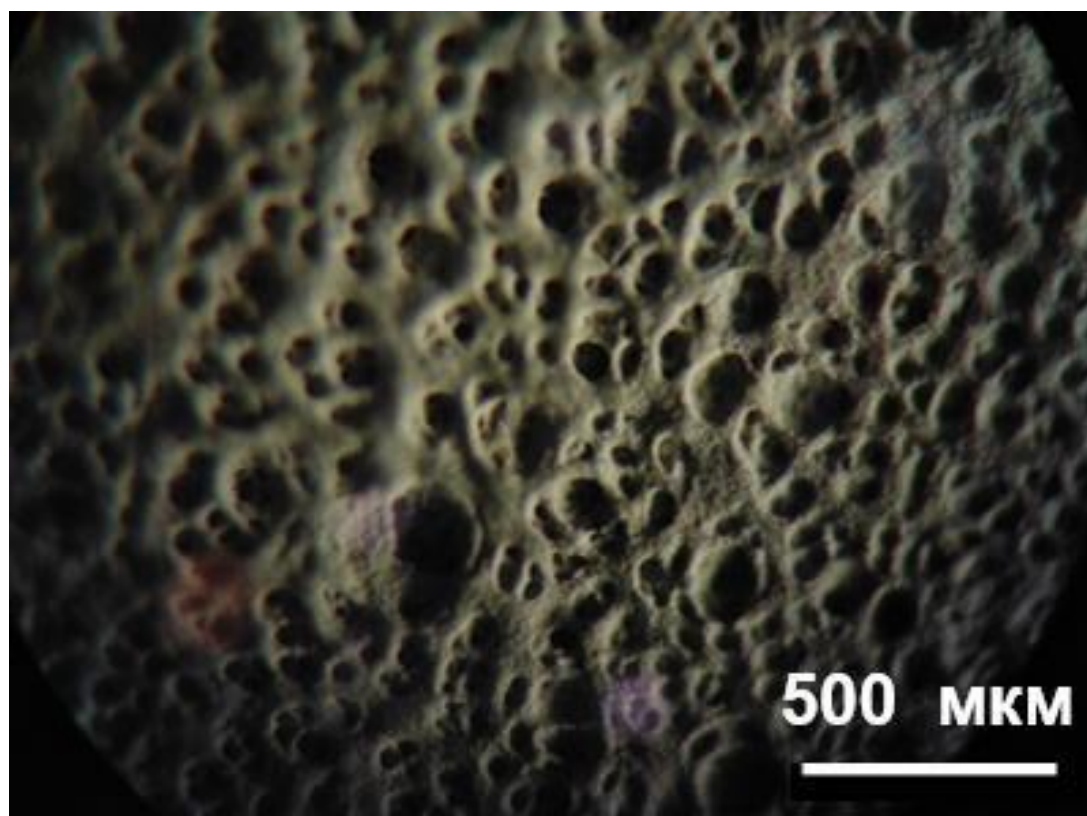


Рис.7 Нанопіна срібла, одержана осадженням із 0,01 М розчину  $\text{AgNO}_3$

#### **4.5 Препаративний електроліз**

Препаративне дебромування 1-фтор-4-бромбензолу проводилося в реакційній суміші, яка складалася з 0,1мл 1-фтор-4-бромбензолу, 0,435мг  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , в якості розчинника було використано 20 мл ацетонітрилу. Експеримент проводився в триелектродній комірці з магнієвим жертвенним анодом. Робочий електрод – скловуглець, покритий нанопіною срібла. Нанопіни срібла були осаджені за різної концентрації  $\text{AgNO}_3$  в розчині електроліту для осадження. Як електрод порівняння взято срібло в 0,1М розчині нітрату срібла в ацетонітрилі. Процес проводився виключно в атмосфері аргону, продуваючи ним розчин та комірку протягом 10 хвилин. В процесі препаративного електролізу продовжували продування комірки аргонном, не опускаючи потік аргону в розчин електроліту. Кожен експеримент

проводився за однаковий проміжок часу, який становив 150 хвилин (2,5 години). Для перемішування розчину протягом електрокаталітичного дебронування використовувалася магнітна мішалка (160 обертів на хвилину).

Для порівняння було проведено препаративний електроліз з використанням як робочого електрода скловуглецевої пластини без покриття нанопіною срібла, а також срібної пластини. Умови проведення реакції були аналогічними до умов препаративного електролізу з наноструктурованим сріблом. Була проведена серія експериментів для з'ясування впливу умов синтезу нанопіни срібла на її електрохімічну взаємодію з галогенорганічними сполуками.

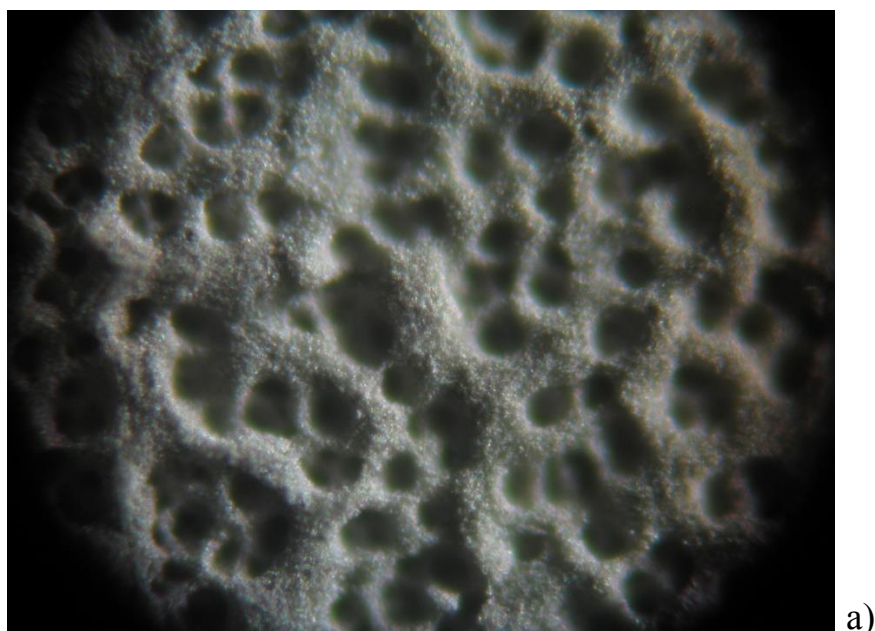
Експерименти проводилися у гальваностатичному режимі за струму 12мА або в потенціостатичному режимі при потенціалі -2,4В.

## V Обговорення результатів дослідження

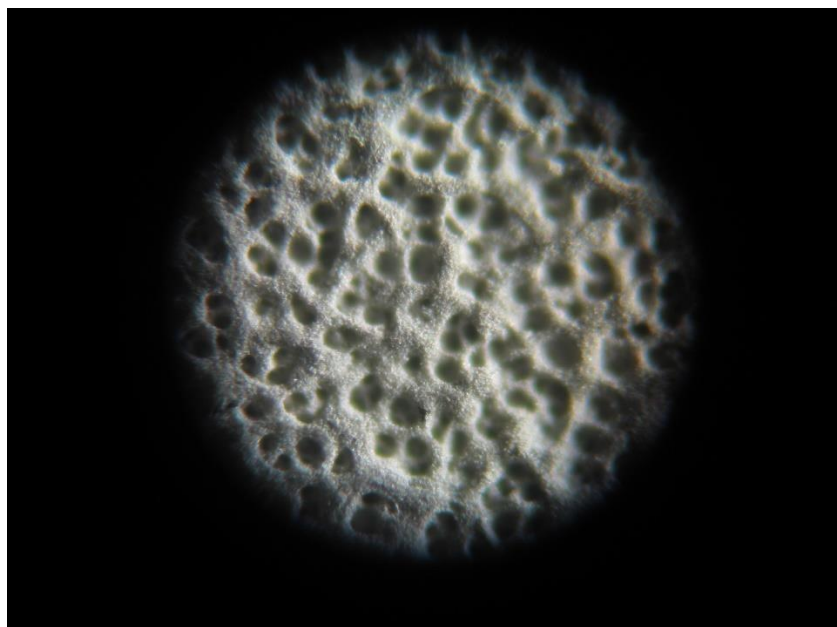
### 5.1 Синтез нанопіни срібла

Нанопіни срібла були синтезовані катодним осадженням на поверхню скловуглецю з водних розчинів  $\text{AgNO}_3$  з  $\text{HBF}_4$  з різною концентрацією нітрату срібла, що становила 0,005M; 0,01M; 0,02M. Концентрація  $\text{HBF}_4$  становила 2моль/л, що сильно перевищує концентрацію нітрату срібла в електроліті. Таким чином, тетрафторборатна кислота є основним джерелом іонів, що забезпечувала проходження електричного струму при осадженні. Скловуглець обрали як поверхню для осадження нанопіни срібла, зважаючи на його електрохімічну та хімічну інертність.

При синтезі відбувалося два процеси: виділення металевого срібла та виділення водню.  $\text{HBF}_4$  використовувалася як складова частина електроліту та джерело водню. Виділений водень створював об'ємні кратери між частинками срібла (Рис.8). Осадження проводили за різний час: 60 та 120 секунд для стандартного (0,01M) розчину електроліту. Очікується, що зміна умов синтезу вплине на відношення швидкостей обох процесів, що може спричинити зміну структури та, як наслідок, зміну активності нанопіни срібла в процесі дегалогенування.



а)



б)

**Рис. 8** Оптична мікрофотографія нанопіни срібла, осадженої з розчину електроліту №1 (різні збільшення).

## **5.2 Спектроскопія ЯМР**

Фтор виступав в якості мітки для якісного та кількісного визначення вмісту 1-фтор-4-бромбензолу та продуктів реакції електрохімічного дебромовання (Рис9). На спектрі присутні характерні піки для гексафторбензолу в районі 163ppm, тетрафторборат аніону 149,7 ppm, 1-фтор-4-бромбензолу 115,89 ppm та фторбензолу 113,86 ppm.

Електроліт для приготування нанопіни срібла містив тетрафторборатну кислоту, тому її залишок може з'явитися у спектрі ЯМР після препаративного електролізу 1-фтор-4-бромбензолу.(Рис.9) Також був знятий спектр ЯМР гексафторбензолу для виявлення можливих домішок, що будуть заважати раціональній обробці результатів. В спектрі не було виявлено домішок в межах визначуваних речовин.

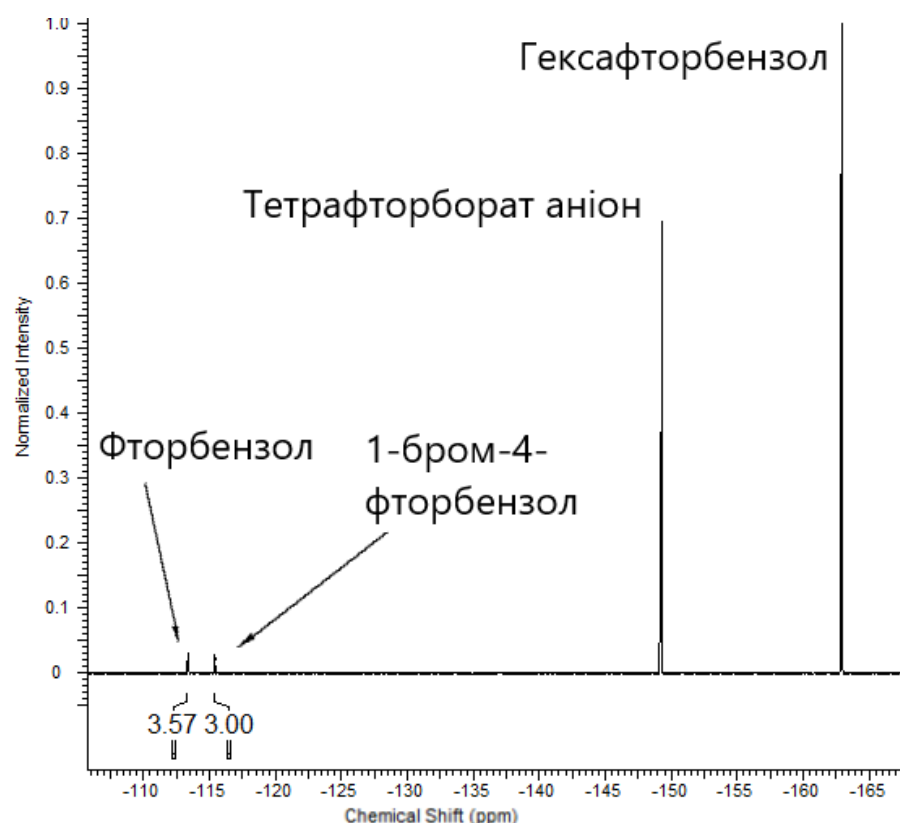


Рис.9 Приклад типового спектру ЯМР для розчину електроліту після дегалогенування з нанопіною срібла

### 5.3 Препаративний електроліз в гальваностатичному режимі

Процес електрохімічного дегалогенування проводився в двох режимах. В гальваностатичному, обраний нами струм становив 12мА, що розраховано на 100%-й вихід продуктів на відновлення, яке тривало б 4 години. Процес проводився протягом 2,5 годин. В ході процесу вимірювався потенціал. За цей час конверсія мала становити 40-60%. Підтримування струму

відбувається потенціостатом у заданому значенні, не залежно від змін в електрохімічній комірці чи процесів, що протікають при електрохімічному дегалогенуванні.

Хронопотенціограми на скловуглецю та нанопіні срібла приведені на Рис.10.

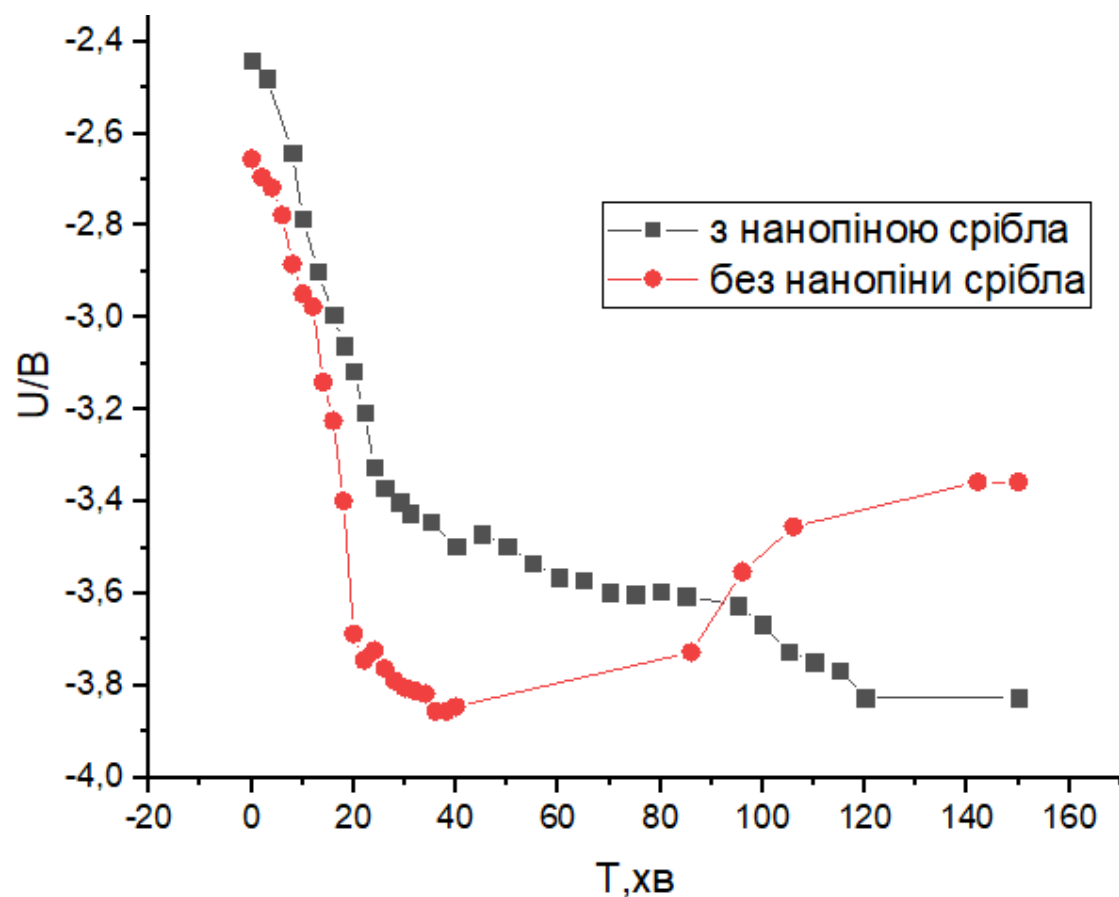


Рис.10 Хронопотенціограми в гальваностатичному режимі (нанопіна срібла №1; скловуглець).

В розчині після електролізу міститься 1-фтор-4-бромбензол та фторбензол. Конверсія становила:  $1,04/1,04+2,0=34\%$  Вихід по струму для цього процесу становив 68%. (Рис.11)

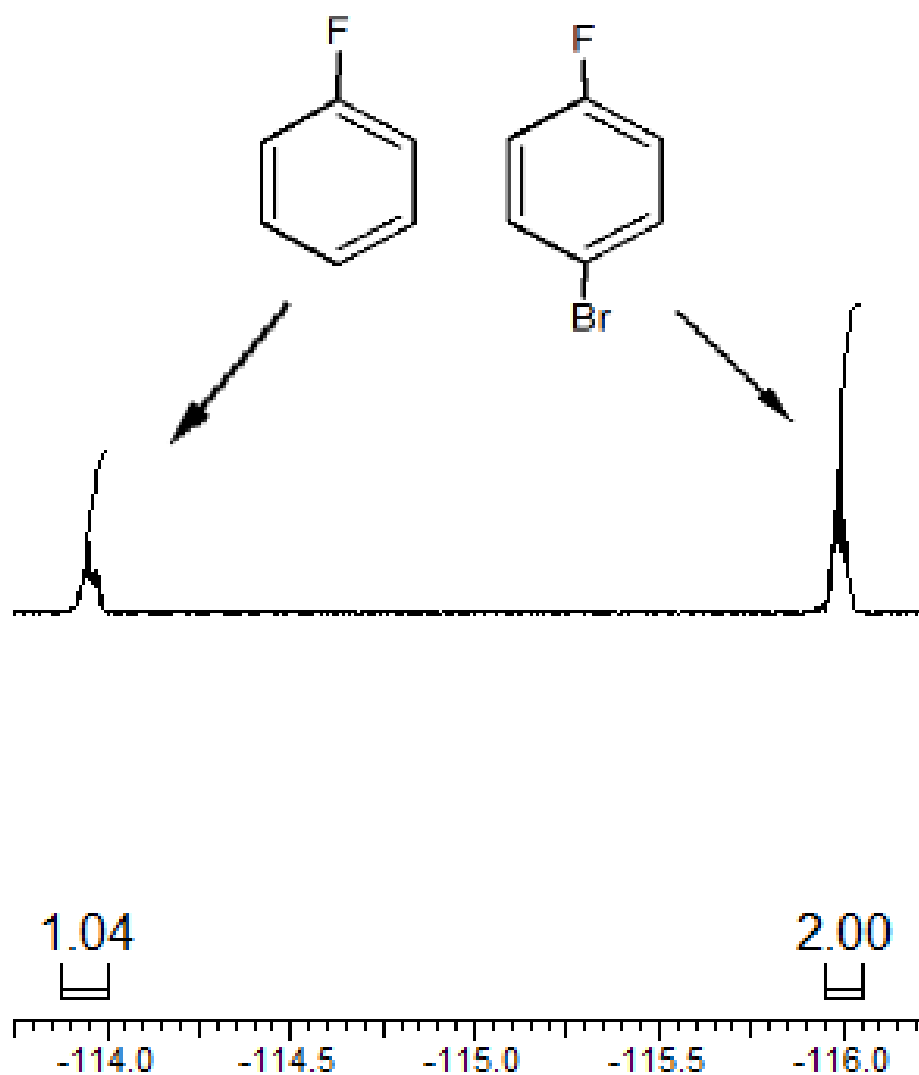


Рис.11 Спектр ЯМР розчину №1 після електролізу в гальваностатичному режимі.

#### 5.4 Препаративний електроліз в потенціостатичному режимі

За результатами дослідів у потенціостатичному режимі було обрано потенціал для використання в подальших експериментах  $-2,4\text{В}$ . Його обрали після проведення дослідів у гальваностатичному режимі, за основу якого було взято постійне значення струму (Рис.9). У потенціостатичному режимі проводили вимірювання струму, умови процесу відновлення залишалися незмінними.

У Табл.1 наведені заряди, що пройшли крізь систему в ході електрохімічного дегалогенування. Усі величини були розраховані за допомогою інтегрування хроноамперограм.

Умови отримання Нанопіни срібла та інші електроди	Заряд, що пройшов крізь систему (Кл)
0,01моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.	95,0
0,02моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.	83,2
0,01моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=120 сек.	105,7
0,005моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.	100,1
Скловуглець	7,4
Срібна пластина	75,4

Табл.1 Заряд, що пройшов крізь систему при електролізі електролітів в потенціостатичному режимі з електродами, отриманими за різних умов осадження.

Отримані результати дослідження показали, що використовуючи зразок нанопіни срібла №4 (одержаного з електроліту, з концентрацією срібла 0,005моль/л), конверсія та вихід за струмом будуть дещо вищі за результати, з дегалогенування з використанням електроду нанопіни №1.

Збільшення концентрації нітрату срібла до 0,02 моль/л (зразок №2) дещо знизило показники конверсії до 41%, а вихід за струмом до 86%. Вихід за струмом для зразків №1, №3 (одержаних з електролітів, з концентрацією срібла 0,01 моль/л) був вище 90%.

Для срібної пластини конверсія була трохи менша за досліджувані зразки, але не дуже відрізнялася від зразку №3. Слід зауважити, що кількість срібла, використана для проведення препаративного електролізу була менша у випадку використання нанопіни срібла №4.

Також було проведено порівняння двох нанопін срібла та скловуглецю в потенціостатичному режимі. Концентрація  $\text{AgNO}_3$  в розчинах електроліту становила 0,01моль/л та 0,02моль/л, нанопіни срібла №1 та №2 відповідно (Рис.12).

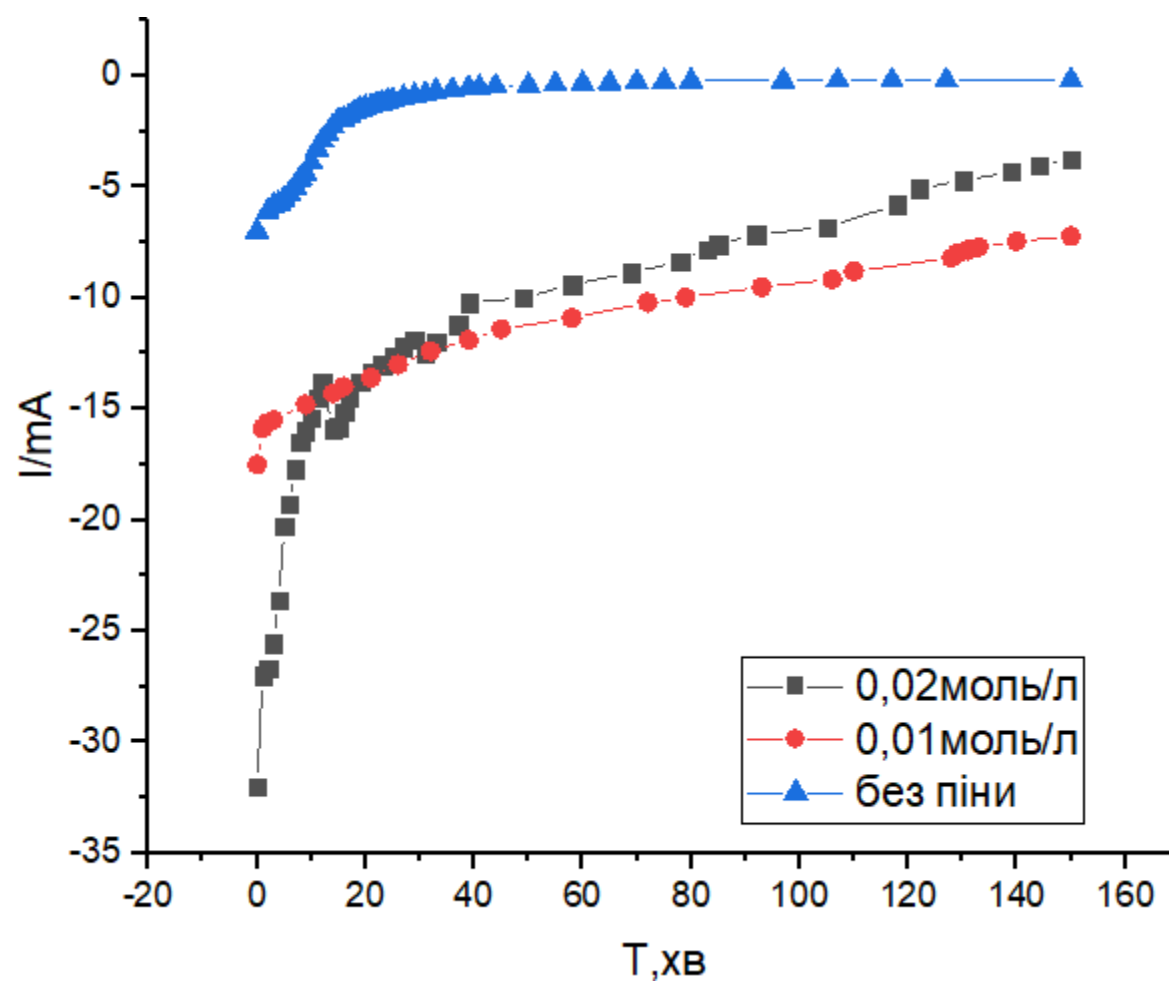


Рис.12 Хроноамперограми, зняті для нанопіни срібла №1 та №2 відповідно за 150хв.

На Рис.13 видно, що процес на скловуглецю майже не проходить за 150хв., в той час як на нанопіні срібла №1, отриманої з розчину концентрацією

0,01 моль/л процес проходить дещо краще ніж на нанопіні №2, яка мала більшу концентрацію нітрату срібла в 2 рази.

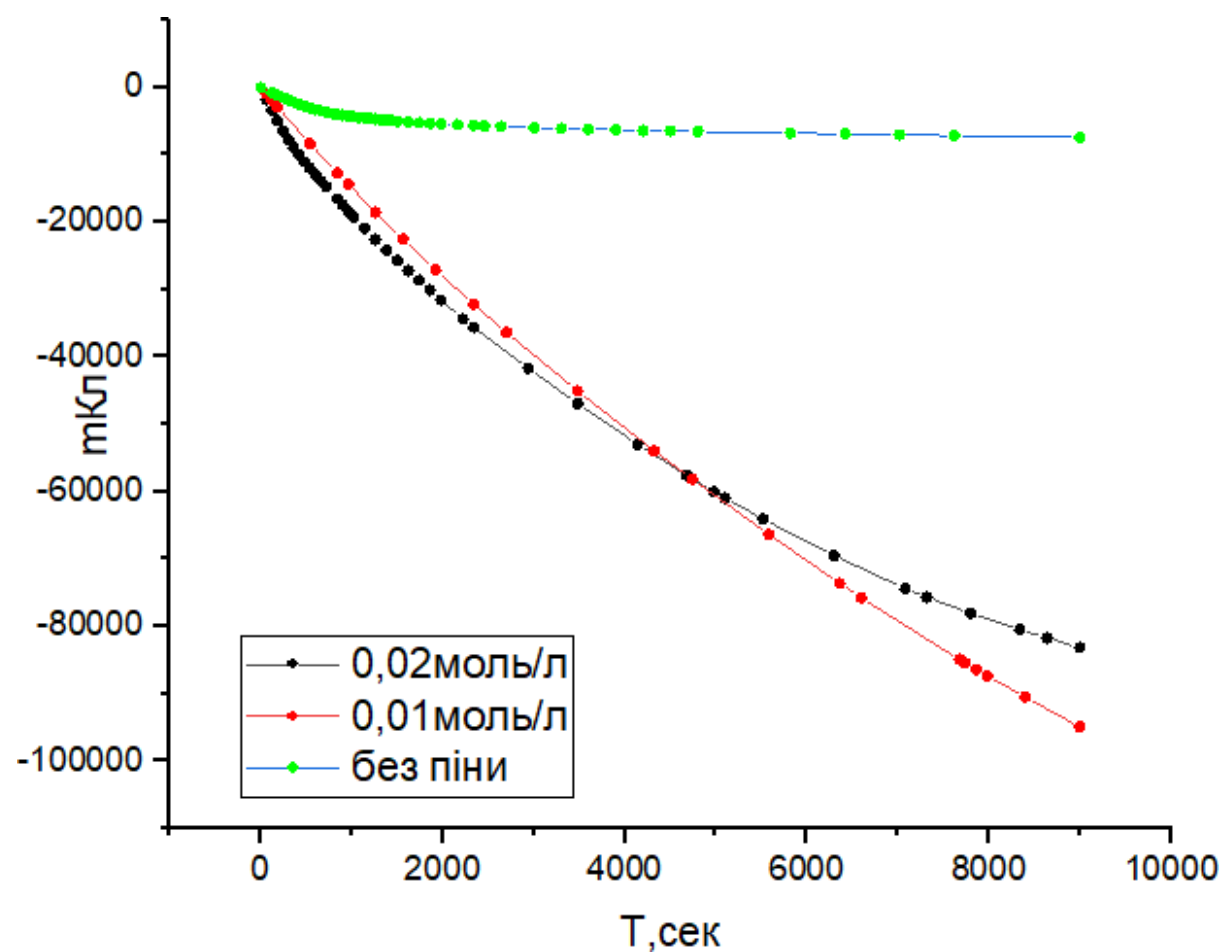
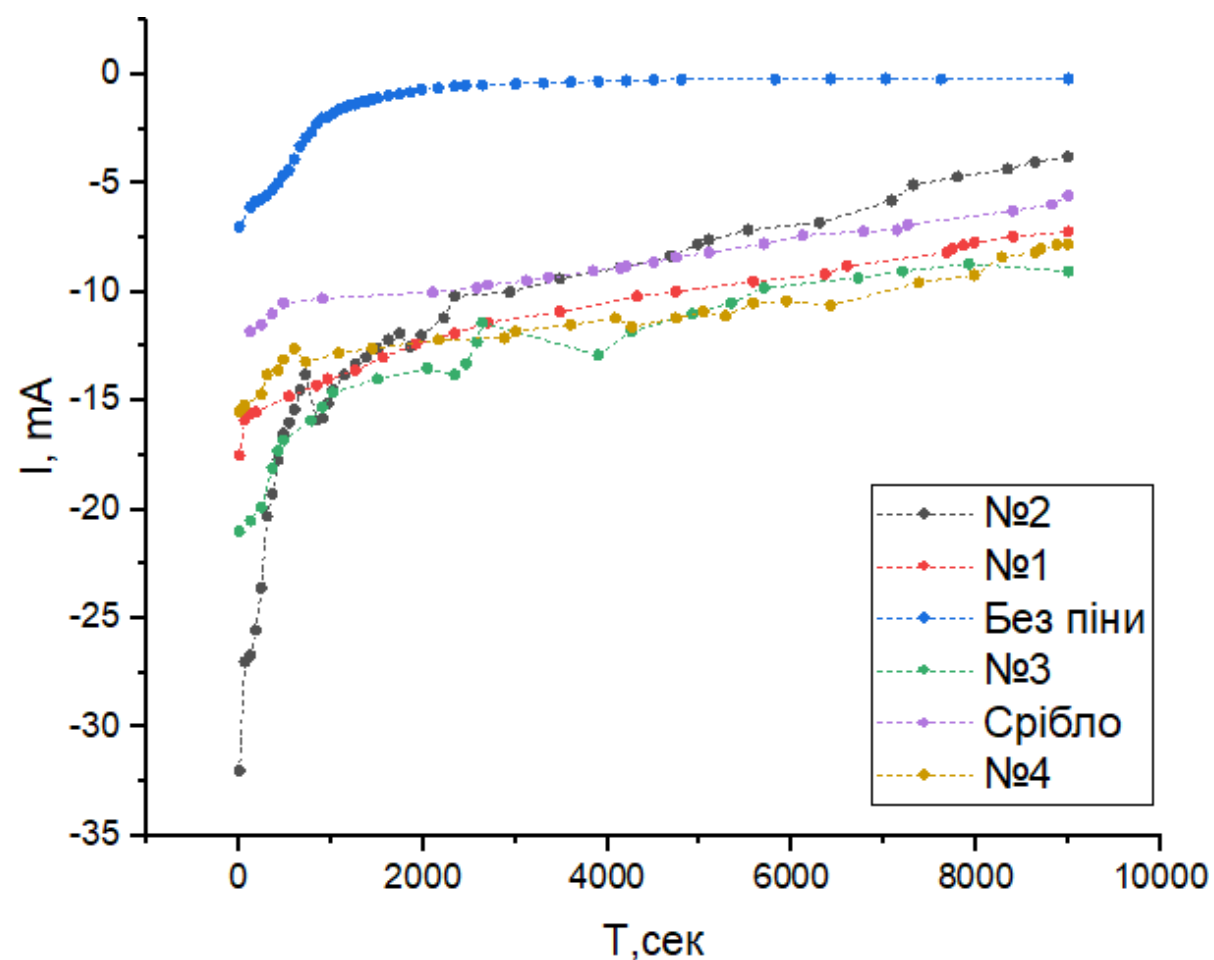


Рис.13 Заряд, що пройшов крізь систему за 150 хв (mA\*сек)

Так, через нанопіну, синтезовану з 0,01 молярного розчину нітрату срібла пройшов більший заряд ніж через нанопіну срібла, утворену з 0,02 молярного розчину електроліту. Так як від кількості пройденого через систему струму залежить скільки 1-фтор-4-бромбензолу прореагує, утворивши бромбензол. Результати всіх досліджень наведені на Рис.14.



**Рис.14 Хронопотенціограми, зняті протягом 150хв. для усіх зразків**

Як зазначено, усі зразки мали подібні величини значень струму у близькому інтервалі. Металічне срібло найбільше схоже за графіком до результатів, описаних для нанопіни срібла №2. Найкращі результати показали зразки нанопін №4 та №3. Отже, зменшення вмісту нітрату срібла в електроліті для осадження в подальшому позитивно впливає на процес дегалогенування.

Електроліз пройшов з більшим виходом фторбензолу ніж у раніше відзнятих зразків. (Рис.15)

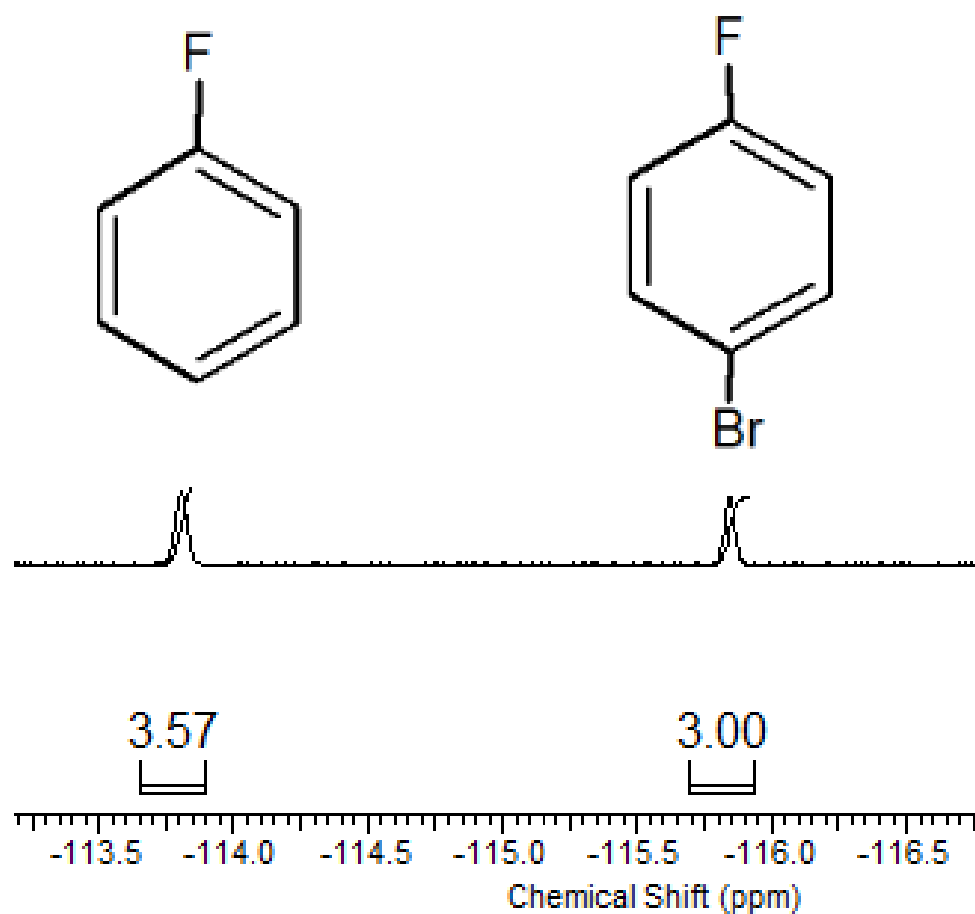


Рис.15 Спектр ЯМР електроліту з нанопіною №4 після електролізу в потенціостатичному режимі.

Умови отримання Нанопіни срібла (та інші поверхні)	Конверсія (практична) %	Вихід за струмом %
0,01моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.	50	92,6
0,02моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.	41	86,3
0,01моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=120 сек.	50	83,3

0,005моль/л AgNO <sub>3</sub> 3А/см <sup>2</sup> Т=60 сек.Т=60 сек.	54	94,7
Скловуглець	4,2	89
Срібна пластина	46	98

Табл.2 Порівняння конверсій та виходів за струмом для різних матеріалів при електрокаталітичному дегалогенуванні.

Отримані результати дослідження показали, що використовуючи 0,005 молярний розчин для осадження нанопіни срібла №4, конверсія та вихід за струмом будуть вищі за результати, отримані з нанопіни, що осадили з 0,01 молярного розчину №1 за однакових умов.

Збільшення концентрації до 0,02 моль/л (зразок №2) нітрату срібла дещо знизило показники конверсії до 41%, а вихід за струмом до 86%. В 0,01 молярних розчинах спостерігається тенденція виходу за струмом вище 90%.

Для срібної пластини конверсія була трохи менша за досліджувані зразки, але не дуже відрізнялася від зразку №3.

## VI Висновки

1. Здійснено порівняння активності зразків срібної нанопіни, одержаних шляхом електрохімічного осадження за різних умов як катодів для процесів препаративного дебромування 1-фтор-4-бромбензолу з утворенням фторбензолу.

2. Потенціали процесів відновлення на скловуглецевому електроді (каталітично неактивному в досліджуваній реакції) та нанопіні срібла, що було проведене в гальваностатичному режимі (12мА), істотно не відрізнялися між собою та змінювалися в діапазоні -2,4..-3,9 В. Разом з тим, конверсія 1-фтор-4-бромбензолу на скловуглецевому електроді була на порядок нижча, ніж на нанопіні (4,2% та 34%, відповідно). Вказані спостереження можна пояснити перебігом побічних процесів електрохімічного руйнування електроліту на скловуглецевому електроді значно більшою мірою, ніж на нанопіні, через електрокаталітичну активність останньої в реакціях дегалогенування.

3. Знайдено, що зменшення концентрації  $\text{AgNO}_3$  в розчині електроліту для осадження з 0,02 до 0,005 моль/л веде до збільшення конверсії 1-фтор-4-бромбензолу (з 41 до 54%) та виходу фторбензолу за струмом (з 86 до 95%) в процесі електролізу. Це може пояснюватися зменшенням середнього розміру частинок срібла в складі нанопіни через їх повільніший ріст при меншій концентрації срібла, що має наслідком вищу електрокаталітичну активність нанопіни.

4. Збільшення часу осадження нанопіни з 60 до 120 секунд призводить до зменшення виходу фторбензолу за струмом (з 93 до 83%) при незмінній конверсії (50%), що може бути пов'язане з більшим розміром частинок при довшому осадженні (та, як наслідок, нижчою активністю нанопіни).

## Книги

### Список літератури

[3] Гущин А.Г., Касимовска Е.Е., Ларін И.К. и др. Ж. орган. химімія, 1994, т. 30, с. 115661162

## Періодичні видання

### Список літератури

#### Від 3 до 6 авторів

[21] В. Е. Тітов, А. М. Мішура, В. Г. Кошечко // Теорет. експерим. хімія. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 383–390

[1] Ritter L; Solomon KR; Forget J; Stemeroff M; O'Leary C. "Persistent organic pollutants" (PDF). United Nations Environment Programme. Archived from the original (PDF) on 2007-09-26. Retrieved 2007-09-16.

[5] Baczynski, T. P.; Pleissner, D.; Grotenhuis, T. Anaerobic Biodegradation of Organochlorine Pesticides in Contaminated Soil – Significance of Temperature and Availability. Chemosphere 2010, 78, 22–28.

[6] He, J.; Robrock, K. R.; Alvarez-Cohen, L. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 4429–4434.

[7] Heeb, N. V.; Zindel, D.; Geueke, B.; Kohler, H.-P.; Lienemann, P. Biotransformation of Hexabromocyclododecanes (HBCDs) with LinBAn HCH- Converting Bacterial Enzyme. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 6566–6574.

[8] Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. Water Res. 2000, 34, 366–377.

[9] Yu, K.; Gu, C.; Boyd, S. A.; Liu, C.; Sun, C.; Teppen, B. J.; Li, H. Rapid and Extensive Debromination of Decabromodiphenyl Ether by Smectite Clay-Templated Subnanoscale Zero-Valent Iron. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 8969–8975.

[10] Luo, S.; Yang, S.; Sun, C.; Gu, J.-D. Improved Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Bimetallic Iron-Silver Nanoparticles Coupled with Microwave Energy. Sci. Total Environ. 2012, 429, 300–308.

[11]Lo, K. W.; Saha-Roy, S. C.; Jans, U. Investigation of the Reaction of Hexabromocyclododecane with Polysulfide and Bisulfide in Methanol/Water Solutions. <i>Chemosphere</i> 2012, 87, 158–162.
[12]Ahn, M.-Y.; Filley, T. R.; Jafvert, C. T.; Nies, L.; Hua, I.; BezaresCruz, J. Photodegradation of Decabromodiphenyl Ether Adsorbed onto Clay Minerals, Metal Oxides, and Sediment. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2006, 40, 215–220.
[13]Huang, A.; Wang, N.; Lei, M.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Lin, Z.; Yin, D.; Tang, H. Efficient Oxidative Debromination of Decabromodiphenyl Ether by TiO <sub>2</sub> -Mediated Photocatalysis in Aqueous Environment. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2013, 47, 518–525.
[14]Bartz, D.; Kendall, R. M.; Moreno, F. E. Incineration of Noxious Substances. U.S. Patent 5,510,093, Apr 23, 1996.
[15]Duan, H.; Li, J.; Liu, Y.; Yamazaki, N.; Jiang, W. Characterization and Inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs Emissions from the Incineration of Waste Printed Circuit Board. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2011, 45, 6322–6328.
[16]Barontini, F.; Cozzani, V.; Cuzzola, A.; Petarca, L. Investigation of Hexabromocyclododecane Thermal Degradation Pathways by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. <i>Rapid Commun. Mass Spectrom.</i> 2001, 15, 690–698.
[17]Cagnetta, G.; Robertson, J.; Huang, J.; Zhang, K.; Yu, G. Mechanochemical Destruction of Halogenated Organic Pollutants: A Critical Review. <i>J. Hazard. Mater.</i> 2016, 313, 85–102.
[18]Kissinger, P. T., Heineman, W. R., Eds. <i>Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry</i> , 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1996.
[19]Bard, A. J.; Faulkner, L. R. <i>Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications</i> , 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
[20] Atsushi Matsunaga *, Akio Yasuhara, Dechlorination of polychlorinated organic compounds by electrochemical reduction with naphthalene radical anion as mediator. <i>Chemosphere</i> 59 (2005) 1487–1496
[22] Abdirisak A. Isse, Luigi Falciola, Patrizia R. Mussini and Armando Gennaro, <i>Chem. Commun.</i> , 2006, 344–34 [7] Abdirisak A. Isse, Patrizia R. Mussini, and Armando Gennaro, <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2009, 113, 14983–14992

[23] Martin E. T., McGuire C. M. and Peters D. G. Catalytic Reduction of Organic Halides by Electrogenated Nickel(I)Salen. <i>Electrochem. Soc. Interface</i> , 2016, 25, 41-45
[24] Hazardous Waste Incineration Presents Legal and Technical Challenges, in <i>Chem. Eng. News</i> , 1993, 29,7
[25] R. Leyva, A. Juarez, R. M. Guerrero, <i>Wat. Res. Tech.</i> , 1994, 30, 191
[26] Andrey M/ Mishura, Anton S. Lytvynenko, Konstantin S. Gavrilenko, Alexander E. Baranchikov, Natalia V. Grabovaya, Mikhail A. Kiskin and Sergey V. Kolotilov, Formation of hierarchically-ordered nanoporous silver foam and its electrocatalytic properties in reductive dehalogenation of organic compounds <i>New J. Chem.</i> , 2018,42 , 17499-17512
[27] Rondinini, S., Mussini, P. R., Crippa, F., Sello, G. <i>Electrochem. Commun.</i> , 2000, 2, 491–496
[28] Langmaier, J., Samec, Z. <i>J. Electroanal. Chem.</i> , 1996, 402, 107–113
[29] Guerrini, M., Mussini, P. R., Rondinini, S., Torri, G., Vismara, E. <i>Chem. Commun.</i> , 1998, 1575–1576
[30] Delli, E., Kouloumtzoglou, S., Kryiacou, G., Lambrou, C. <i>Chem. Commun.</i> , 1998, 1693–1694
[31] Electrocatalytic reduction of chloroform at nanostructured silver electrodes Author links open overlay panel Agnieszka Brzózka(a Anna Jeleńa Anna M.Brudzisz Mateusz M.Marzec D.Sulka <i>Electrochimica Acta</i> Volume 225, 20 January 2017, Pages 574-583
[32] Preparation of porous nanostructured Ag electrodes for sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide Author Luca Mattarozzi Sandro Cattarin Nicola Comisso Paolo Guerriero Marco Musiani Enrico Verlato <i>Electrochimica Acta</i> Volume 198, 20 April 2016, Pages 296-303
[33] Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition Authors Serhiy Cherevko Chan-HwaChung <i>Electrochimica Acta</i> Volume 55, Issue 22, 1 September 2010, Pages 6383-6390

## Електронні ресурси

[2] Причини та наслідки зменшення озону стратосфери: оновлення. Національна наукова рада. 1982. с. Короткий зміст, 3. DOI:10.17226/319. ISBN 978-0-309-03248-3