

УДК 544.653.1:544.478-03:549.283+678.746.52

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПІВПОЛІМЕРІВ ПОЛІ(АН-СО-П-МАН) ТА ЇХ КОМПЗИТІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ ЗОЛОТА ЩОДО ОКИСНЕННЯ ГЛЮКСАЛЮ

Н. Петришин, О. Перевізник, І. Марчук, Т. Гречух, О. Решетняк*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

Вивчено електрохімічне осадження співполімерів аніліну та ізомерних меркаптоанілінів на поверхні платинового електрода. З'ясовано, що лейкоемральдинові форми осаджених співполімерів ефективно відновлюють аніони AuCl_4^- з утворенням нанокмпозитів полі(АН-СО-П-МАН)/Au. Досліджено електрокаталітичні властивості осаджених співполімерів та золотих нанокмпозитів на їх основі щодо реакції окиснення гліюксалю у слабкислому середовищі (рН = 6,86). Виявлено, що процес є оборотним та двостадійним з проміжним утворенням гліюксилової кислоти, що робить перспективним використання таких модифікованих електродів у препаративній електрохімії.

Ключові слова: електрохімічна співполімеризація, анілін, меркаптоаніліни, наночастинки золота, гліюксаль, окиснення, електрокаталіз.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.374>

1. Вступ

Гліюксилова кислота ОНС–СООН – важливий реагент для промислового виробництва ароматичних речовин, лікарських препаратів та барвників. В промисловості для її отримання використовують процес окиснення гліюксалю нітратною кислотою [1]. Водночас перспективний альтернативний підхід, а саме електрохімічний синтез гліюксилової кислоти [2], є складним завданням через низку причин. У водному розчині гліюксаль набуває різних олігомерних форм [3, 4], які знаходяться у рівновазі з мономерним дигідратом $\text{CH}(\text{OH})_2\text{CH}(\text{OH})_2$. При цьому, чим нижча концентрація та вищий рівень рН, тим вища частка мономера. Концентрація гліюксалю у розчинах не повинна бути надто низькою, а рівень рН не повинен бути надто високим, оскільки гліюксаль може дисмутовати в гліюколеву кислоту CH_2OHCOOH , відповідно до реакції Канніццаро. Як результат, процеси електрокаталітичного окиснення гліюксалю сьогодні не є достатньо досліджені. Лише невелика кількість наукових робіт присвячена цій тематиці [5–7].

Дослідження, проведені на Pt електроді, показують, що гліюксаль не може повністю окиснюватися в гальваностатичних умовах, проте також не можна уникнути утворення оксалатної кислоти. Шляхом впровадження адатомів металів, таких як Au,

Tl, Bi і Ag у Pt каталізатор змінюються електронні властивості поверхні каталізатора [7]. Так наявні адатоми Au, Ti та Ag сприяли полегшенню окиснення гліюксалю і збільшенню виходу гліюксилової кислоти. Також показано, що окиснення гліюксалю на платині в різних кислих електролітичних середовищах призводило, головню, до утворення гліюксилової кислоти з подальшим розривом зв'язку C–C та утворенням мурашиної кислоти чи формальдегіду [8].

Складність проведення окиснення гліюксалю полягає в тому, що процес окиснення важко зупинити на стадії утворення гліюксилової кислоти. В більшості випадків кінцевими продуктами є оксалатна чи форміатна кислота і, навіть, вуглекислий газ. В працях [9, 10] та [11, 12] показано, що гліюксаль адсорбується на поверхні платиногового електрода до його окиснення, ймовірно, з втратою атома водню. Тому, крім гліюксилової кислоти, як побічні продукти утворюються оксалатна кислота та CO₂. За високої концентрації гліюксалю молекула приймає орієнтацію перпендикулярно поверхні електрода, і лише один атом вуглецю адсорбується, тому при його окисненні утворюється гліюксилова кислота [9]. Якщо ж концентрація гліюксалю низька, то молекула приймає орієнтацію паралельно поверхні електрода, два атоми вуглецю адсорбуються й продуктом окиснення є оксалатна кислота [9]. Крім того, утворена гліюксилова кислота залишається прищепленою до поверхні, тому варто сприяти її десорбції з металічної поверхні. Найпростіший спосіб – це проводити окиснення за вищих значень рН.

Грунтовно механізм електроокиснення гліюксалю досліджено на золотому полікристалічному електроді в кислому середовищі [13, 14]. Окиснення відбувається після адсорбції молекул гліюксалю, завдяки наявності антизв'язуючої π*-орбіталі. Запропоновано два альтернативні механізми процесу, які реалізуються за значень рН ≤ 0,5 та в інтервалі 0,5 ≤ рН ≤ 2,7. Показано, що за низьких значень рН продуктами окиснення є гліюксилова кислота та вуглекислий газ CO₂.

Електрохімічне окиснення гліюксалю на Pt електроді в кислому середовищі в діапазоні потенціалів від 1 до 1,5 В приводить, головню, до утворення мурашиної кислоти (60%) і CO₂ (40%) [15], тоді як за рН = 7 і потенціалі 1,9 В основним продуктом окиснення є мурашина кислота (99 %). Водночас за величини електродного потенціалу у межах від 1,80 до 2,13 В електроокиснення у кислому середовищі є селективним стосовно гліюксилової кислоти (70 %). Ці дослідження доводять, що відносно важко провести синтез гліюксилової кислоти шляхом електроокиснення гліюксалю на платинових електродах. Кінетичні дослідження показали, що процес окиснення гліюксалю можна описати послідовною схемою реакцій, де гліюксилова та мурашина кислоти є первинними продуктами, які піддаються подальшому окисненню з утворенням оксалатної кислоти та CO₂, відповідно [16]. Зроблено висновок, що найважливішими параметрами, які контролюють селективність окиснення гліюксалю, є електродний потенціал і природа чужорідних адатомів металів, які вводять до складу Pt електрода.

Отож, пошук нових електрокаталітичних систем, зокрема для селективного окиснення гліюксалю до гліюксилової кислоти, є надзвичайно актуальним напрямом сучасних наукових досліджень. Зокрема перспективним є використання метал-полімерних нанокомпозитів на основі електропровідних полімерів (поліанілін чи його похідні) та наночастинок благородних металів. Використання нанодисперсних металів дає не лише економічний ефект внаслідок зменшення вмісту дорогоцінного металу, але й суттєвий приріст активності каталізатора як за рахунок збільшення дисперсності

металевої фази, так і внаслідок виникнення синергетичного ефекту при поєднанні властивостей металу та полімерної матриці. Проте більшість розроблених методів синтезу не дозволяють отримувати матеріали, які б відповідали вимогам до електрокаталізаторів. Це стосується, зокрема, достатньої електропровідності композиту загалом, монодисперсності металевого компонента та, головне, його переважної локалізації на поверхні полімерної фази. Найповніше згаданим вище вимогам відповідають тонкі плівки електропровідних полімерів, декоровані наночастинками металу. Водночас огляд літератури показує, що електроокиснення гліюксалу досить ефективно реалізується на золотих електродах [13, 14], тоді як перевагою наночастинок золота ($Au-NH_2$) є можливість їхнього ковалентного приєднання до органічних молекул, які містять меркапто-групи внаслідок утворення зв'язку $Au-S-$ [17], що суттєво "збільшує" ресурс композитів на їхній основі. Тож мета нашої праці – модифікувати поверхню платинового електрода тонкими плівками співполімерів полі(АН-со-МАН), з'ясувати можливість декорації їх поверхні наночастинками золота та дослідити електрокаралітичні властивості як співполімерів, так і композитів щодо окиснення гліюксалу.

2. Матеріали та методика експерименту

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) реєстрували за допомогою біпотенціостата марки Model AFCBP1 (Pine Instrument Company) та аналого-цифрового перетворювача, сполучених із персональним комп'ютером. Як робочий та допоміжний електроди, використовували платину, електродом порівняння слугував насичений $Ag/AgCl$ електрод, стосовно якого у праці наведено значення всіх потенціалів.

Співполімер електроосаджували за потенціодинамічного режиму (швидкість розгортки потенціалу: 50 мВ/с; межі сканування: $(-0,2) - (+1,2)$ В; фоновий електроліт: 0,1 М водний розчин HCl). Молярне співвідношення мономерів $\gamma(MAN : AN)$ у вихідному полімеризаційному розчині становило 1 : 1 000, оскільки попередньо було на прикладі 2-МАН виявлено, що вже за співвідношення 1 : 100 величини струмів на ЦВА швидко зменшуються з кожним наступним циклом сканування.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Вигляд отриманої вольтамперної залежності під час співполімеризації суміші 2-МАН + АН (рис. 1, *a*) мало відрізняється від ЦВА для полімеризації суто аніліну [18]. Водночас, у присутності 3-МАН (рис. 1, *b*) і, особливо, 4-МАН (рис. 1, *в*) максимуми струмів редокс-переходів не тільки суттєво понижуються та розширюються, а й значно зміщуються (анодні піки в область вищих потенціалів, катодні – у протилежному напрямі), що свідчить про погіршення оборотності окисно-відновних перетворень модифікуючої полімерної плівки та зменшення її провідності. Спостережуваний ефект пов'язаний з утворенням дисульфідних містків $-S-S-$ та, головне, просторовими обмеженнями під час росту поліанілінових ланцюгів. Наявність замісника в пароположенні відносно аміногрупи призводить фактично до обриву полімеризаційного процесу й утворення олігомерів у результаті взаємодії катіон-радикалів МАН з іншими інтермедіатами.

Використавши підхід, запропонований А. МакДайрмідом [19], апробований нами під час попередніх досліджень [20, 21], поверхня електроосаджених плівок співполімеру була декорована наночастинками золота. Для одержання таких композитів первинно модифікований плівкою співполімеру електрод додатково поляризували безпосередньо

в полімеризаційному розчині впродовж 2 хв за потенціалу $-0,2$ В (для переведення співполімеру у лейкоемеральдинову форму), а згодом переносили в розчин $1 \cdot 10^{-5}$ М $\text{HAuCl}_4 + 1,0$ М HCl . Після десятихвилинної експозиції отримані зразки тричі промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури та залишкового тиску 1 мм Hg ст.

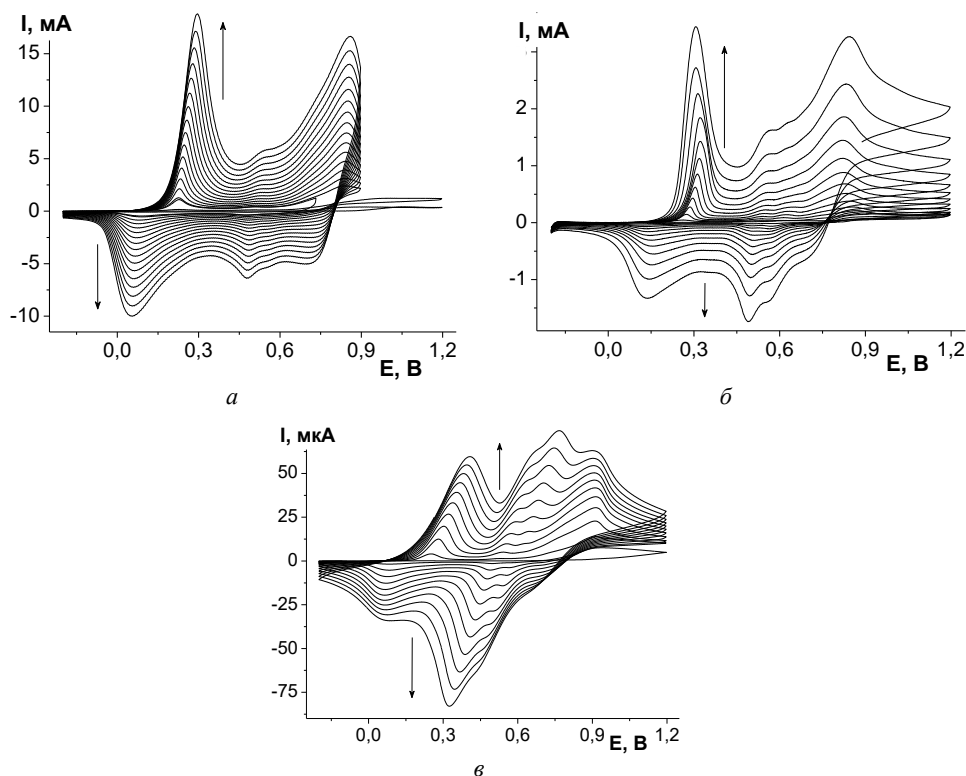


Рис. 1. ЦВА ІТО/скло-електродів електрохімічної співполімеризації Ан та ізомерних меркаптоанілінів: 2-МАН (а), 3-МАН (б) та 4-МАН (в). $C(\text{An})=0,1$ М; $C(\text{MAn})=0,001$ М
Fig. 1. CVs of ITO/glass electrodes during electrochemical copolymerization of aniline and isomeric mercaptoanilines: 2-MAn (a), 3-MAn (b) and 4-MAn (c). $C(\text{An})=0.1$ M; $C(\text{MAn})=0.001$ M

SEM-зображення отриманих зразків (рис. 2) підтверджують відновлення аніонів AuCl_4^- лейкоемеральдином, унаслідок чого поверхня плівки співполімеру декорується наночастинками золота. Аналіз їх розподілу за розмірами на основі опрацювання SEM-зображень за допомогою програми Image Pro 4.1 показав, що найбільш рівномірний розподіл Au-НЧ по поверхні співполімера та найвужчий їх розподіл за розмірами (~ 100 нм для 80% НЧ) простежується для композиту полі(Ан-со-2-МАН)/Au. За використання співполімерів аніліну з 3-МАН та 4-МАН поверхня декорується значно більшими, як за розмірами, так і полідисперсними, частинками (150–300 та 50–200 нм, відповідно). При цьому у випадку 3-МАН осаджується значно менша їхня кількість, а для 4-МАН простежується їх агрегування.

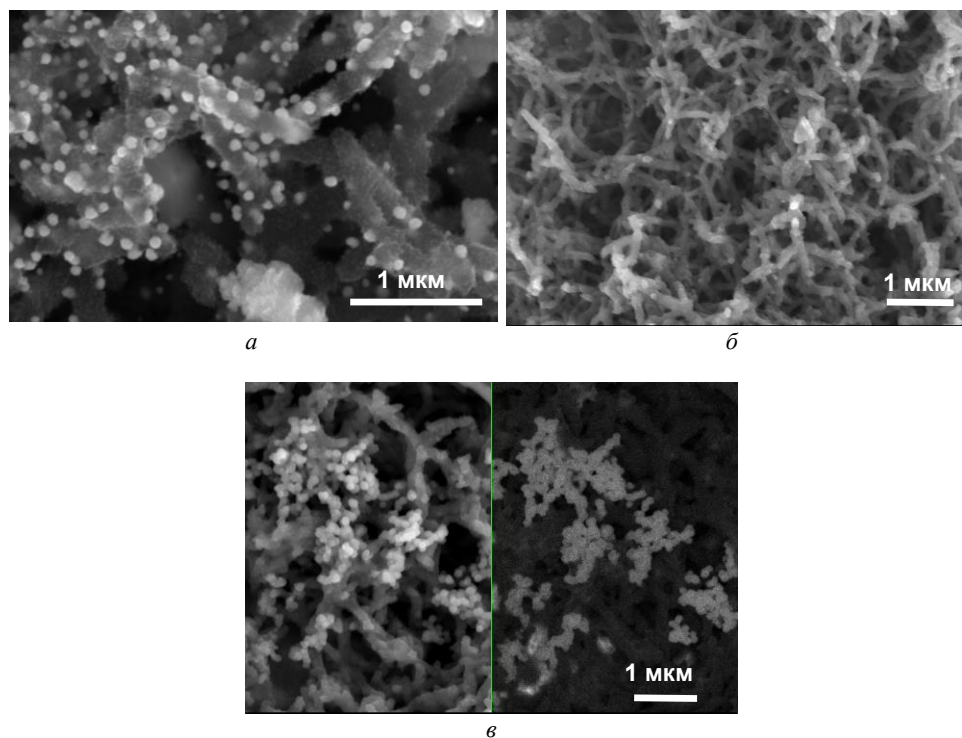


Рис. 2. СЕМ-зображення осаджених на поверхні платиного електрода композитів П(Ан-со-п-МАН)/Ау: 2-МАН (а); 3-МАН (б); 4-МАН (в)
Fig. 2. SEM images of the deposited on the platinum electrode of poly(An-co-p-MAn)/Au composites: 2-MAn (a); 3-MAn (b); 4-MAn (c)

Загалом застосований підхід є ефективним щодо відновлення аніонних форм прекурсорів металів, зокрема іонів $[\text{AuCl}_4]^-$. У цьому випадку перший етап взаємодії з лейкоемеральдиною формою (спів)полімера – адсорбція іонів прекурсорю завдяки електростатичній взаємодії відбувається досить швидко та на певних адсорбційних центрах, а саме NH^+ -групах макромолекул. З іншого боку, наявність незв'язаних (бічних) меркапто-груп співполімера забезпечує прищеплення Au-НЧ до поверхні полімерної підкладки за рахунок утворення зв'язків Au-S-, що збільшує електричну провідність та термін служби таких композитів.

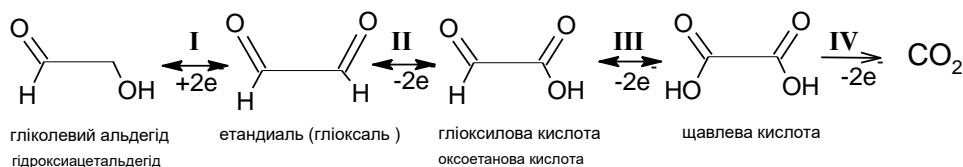
Первинно та вторинно модифіковані тонкими плівками (співполімерів полі(Ан-со-п-МАН) та композитів полі(Ан-со-п-МАН)/Ау, відповідно) електроди було досліджено на предмет наявності електрокаталітичних властивостей щодо окиснення гліюксалу. Використано метод циклічної вольтамперометрії в безмембранній чарунці за циклювання потенціалу від $-0,5$ до $+1,2$ В. Концентрація гліюксалу становила $1 \cdot 10^{-3}$ М, $1 \cdot 10^{-2}$ М та $1 \cdot 10^{-1}$ М.

Відомо, що найлегше електрохімічне окиснення альдегідів проходить у лужному середовищі [1], однак за таких умов продукти реакції є найбільш забруднені, що спричинене двома побічними процесами: реакцією Канніцаро (диспропорціонування альдегіду до спирту і кислоти) та самоконденсацією альдегіду з утворенням альдольних сполук.

Водночас у сильноокислому середовищі процес протікає одно стадійно з утворенням оксалатної кислоти, яка є практично нерозчинна у розчинах сильних кислот, а тому блокує поверхню електрода. Тому ми зупинили свій вибір на рН, близькому до нейтрального, яке становило 6,81.

ЦВА електродів модифікованих плівкою співполімера полі(Ан-со-2-МАН) за наявності гліоксалу наведено на рис. 3, *a–в*. За концентрації субстрату $1 \cdot 10^{-3}$ М на вольтамперограмі (рис. 3, *a*) простежуються чітко виражені дві послідовні хвилі окиснення: гліоксалу (в інтервалі потенціалів $+ (0,3–0,85)$ В) та утвореного інтермедіату (за потенціалів понад $+0,85$ В). Якщо максимуму струму хвилі окиснення гліоксалу відповідають значення струму $\sim 2,50$ мА, то окиснення інтермедіату відбувається значно повільніше. При цьому оборотною є лише стадія окиснення гліоксалу, якій відповідає хвиля відновлення з максимумом струму ($\sim 1,7$ мА) за потенціалу $+0,16$ В. Менші струми оборотного відновлення свідчать про, ймовірно, необоротність окиснення згаданого інтермедіату. За збільшення концентрації гліоксалу до $1 \cdot 10^{-2}$ (рис. 3, *б*) М на ЦВА простежується роздвоєння як піка окиснення, так і відновлення, що свідчить про двостадійність процесів. Подальше підвищення концентрації до $1 \cdot 10^{-1}$ М (рис. 3, *в*) призводить до незначного зниження струмів окиснення, а максимуми, які їм відповідають, стають більш чітко вираженими внаслідок збільшення відстані між ними (до $0,33$ В для $1 \cdot 10^{-1}$ М проти $0,23$ В для $1 \cdot 10^{-2}$ М). Подібний ефект простежується для струмів відновлення: різниця між положеннями максимумів відновлення збільшується від $0,18$ до $0,38$ В при збільшенні концентрації гліоксалу на порядок.

Отож, ґрунтуючись на представлених результатах, можна запропонувати, що редокс-процеси за участю гліоксалу, які відбуваються на електродах модифікованих тонкою плівкою співполімера полі(Ан-со-2-МАН), відображає схема:



Віднесення стадій I–IV до відповідних редокс-хвиль наведено на рис. 3, *a, в*. Тобто, окиснення гліоксалу до оксалатної (щавлевої кислоти) – згаданого вище інтермедіату – є оборотне. За низьких концентрацій субстрату обидві функціональні групи (альдегідні та карбоксильні відповідно під час окиснення і відновлення) перетворюються одночасно, тоді як за $C(\text{гліоксалу}) \geq 1 \cdot 10^{-2}$ М процес є двостадійним з проміжним утворенням гліоксилової кислоти, що узгоджується з результатами праці [9]. Відмітимо, що збільшення концентрації гліоксалу від $1 \cdot 10^{-2}$ М до $1 \cdot 10^{-1}$ М також зсуває положення максимумів перших хвиль окиснення (в катодну область на $0,09$ В) та відновлення (в анодну область на $0,14$ В), результатом чого є покращення оборотності процесу.

Наслідком декорування співполімерної плівки полі-(Ан-со-2-МАН) нанозолотом (рис. 3, *г–е*) є суттєве зростання струмів оборотного окиснення/ відновлення гліоксалу (більш ніж на 40%). Такий результат пов'язаний, насамперед, зі збільшенням площі поверхні електрода (за рахунок нанесення наночастинок золота) та збільшення провідності модифікуючої плівки. Водночас, положення максимумів редокс-струмів практично не зміщуються, тобто наночастинок металу практично не впливають на

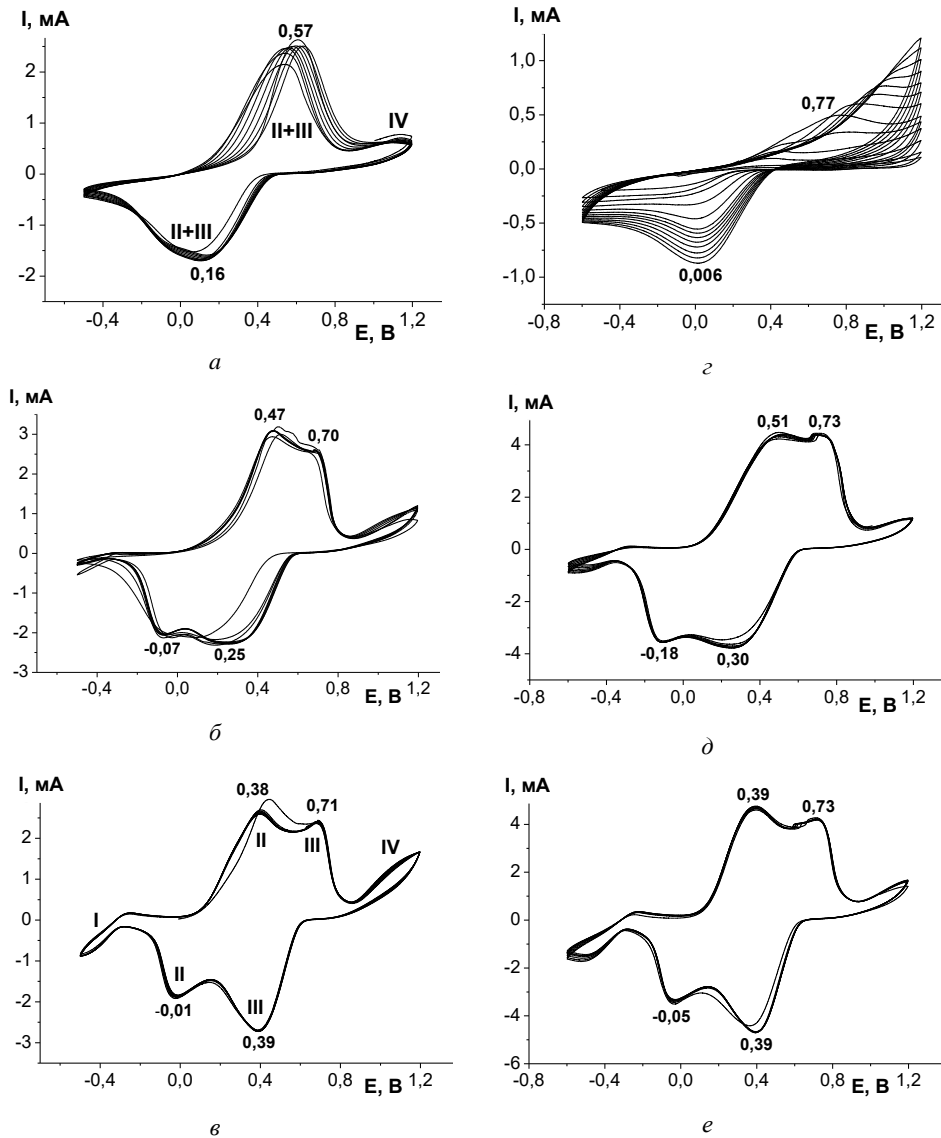


Рис. 3. ЦВА Pt електрода, модифікованого тонкими плівками співполімеру полі(Ан-со-2-МАН) (а-в) та композита полі(Ан-со-2-МАН)/Ау (z-е) в розчинах гліоксалу концентрацією, М: $1 \cdot 10^{-3}$ (а, z); $1 \cdot 10^{-2}$ (б, д); $1 \cdot 10^{-1}$ (в, е) (фоновий електроліт – фосфатний буфер, рН 6,82)

Fig. 3. CVs of Pt electrode modified with thin films of copolymer poly(An-co-2-MAn) (a-e) and poly(An-co-2-MAn)/Au (z-e) composite under the glyoxal concentration in solution, M: $1 \cdot 10^{-3}$ (a, z); $1 \cdot 10^{-2}$ (б, д); $1 \cdot 10^{-1}$ (в, е) (background electrolyte – phosphate buffer, pH 6.82; $s_E=50$ mV/s)

електрокаталітичні властивості модифікуючого шару. Також відмітимо, що як у випадку співполімерної, так і композитної плівки, за концентрації гліюксалу 10^{-2} М має місце перехід з дифузійної у кінетичну область перебігу процесу, оскільки подальше підвищення концентрації субстрату (до 10^{-1} М) не призводить до зростання струмів його редокс-перетворень.

Аналогічні дослідження були проведені для електроду модифікованого композитом полі(Ан-со-3-МАН) (рис. 4, *a–e*). За концентрації субстрату $1 \cdot 10^{-3}$ М максимум хвилі окиснення гліюксалу спостерігається вже за потенціалу +0,53 В, а значення струму максимуму становить 0,97 мА. Легко зауважити, що значення потенціалу суттєво не відрізняється від вищезгаданого для співполімеру аніліну й 2-МАН, проте струм окиснення суттєво зменшується, що може бути пов'язане зі зміною морфології співполімерної плівки та меншою площею її поверхні. За збільшення концентрації гліюксалу максимуми окиснення/відновлення теж роздвоюються. При цьому положення індивідуальних максимумів суттєво (приблизно на 0,10–0,15 В) зсуваються порівняно з ЦВА, наведеними на рис. 3, *б, в*, що свідчить про вищу каталітичну активність плівки полі(Ан-со-3-МАН).

Характер ЦВА-кривих після осадження на поверхні співполімерної плівки наночастинок золота (рис. 4, *г–e*) практично не змінюється. Проте струми окиснення/відновлення субстрату зростають практично вдвічі (за С(гліюксалу) $\geq 1 \cdot 10^{-2}$ М) порівняно з електродом модифікованим плівкою співполімеру. Як вже було запропоновано вище, це є результатом збільшення провідності та площі поверхні електрод-модифікуючого шару.

На рис. 5, *a–в* зображено ЦВА-криві електрохімічного окиснення гліюксалу на електродах модифікованих тонкими плівками співполімеру полі(Ан-со-4-МАН). Їх головною особливістю є значно менші струми окиснення/відновлення субстрату (практично на два порядки), що пояснюється згаданими вище особливостями співполімеризації аніліну та 4-МАН, які призводять до суттєво меншої провідності полімерного продукту. Більше того, роздвоєння редокс-хвиль спостерігається лише при досягненні С(гліюксалу)=0,1 М.

Осадження наночастинок золота (рис. 5, *г–e*) призводить до кардинальної зміни електрохімічної поведінки системи: струми окиснення досягають значень близько 12 мА, що на порядок вище порівняно з композитами на основі 2- та 3-МАН. Водночас хвилі окиснення та відновлення не є чітко розділені на два послідовних процеси, а положення максимумів окиснення зсунути приблизно на 0,15–0,20 В в область додатніших потенціалів. Тобто, процес окиснення проходить хоча і швидко, проте досить «важко». Такий же висновок можна зробити і щодо оборотного відновлення продукту окиснення – щавлевої кислоти. Різниця між положеннями максимумів струмів окиснення та спряжених з ними максимумів струмів відновлення становить 0,7–0,80 В (проти 0,5–0,6 В для композитів на основі 2- та 3-МАН). Тож серед досліджених нанокompозитів саме полі(Ан-со-2-МАН)/Au характеризується найнижчою оборотністю процесу.

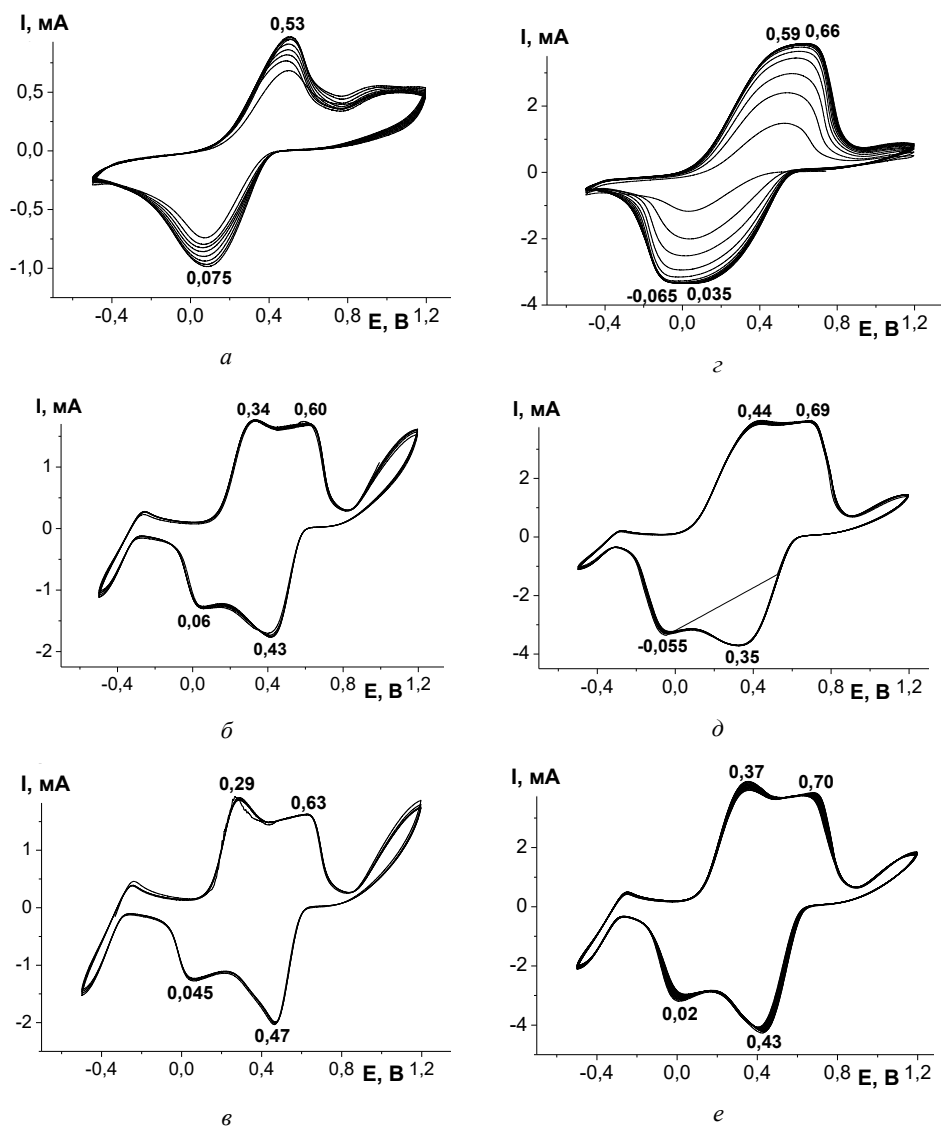


Рис. 4. ЦВА Pt електрода, модифікованого тонкими плівками співполімеру полі(Ан-со-3-МАН) (*a–в*) та композита полі(Ан-со-3-МАН)/Ау (*z–e*) в розчинах гліоксалу концентрацією, М: $1 \cdot 10^{-3}$ (*a, z*); $1 \cdot 10^{-2}$ (*б, д*); $1 \cdot 10^{-1}$ (*в, e*) (фоновий електроліт – фосфатний буфер, рН 6,82)

Fig. 4. CVs of Pt electrode modified with thin films of copolymer poly (An-co-3-MAn) (*a–в*) and poly(An-co-3-MAn)/Au (*z–e*) composite under the glyoxal concentration in solution, M: $1 \cdot 10^{-3}$ (*a, z*); $1 \cdot 10^{-2}$ (*б, д*); $1 \cdot 10^{-1}$ (*в, e*) (background electrolyte – phosphate buffer, pH 6.82)

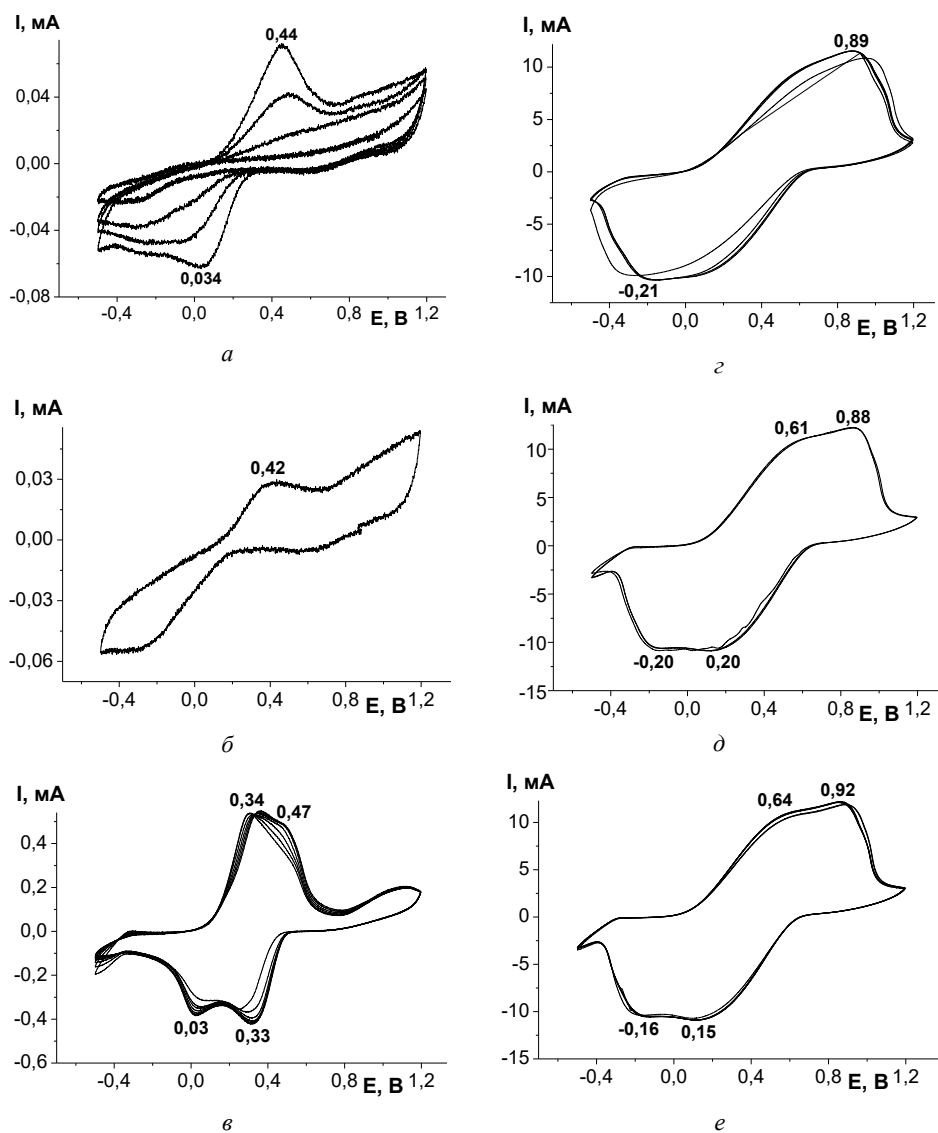


Рис. 5. ЦВА Pt електрода модифікованого тонкими плівками співполімеру полі(Ан-со-4-МАН) (а-е) та композиту полі(Ан-со-4-МАН)/Au (z-е) в розчинах гліоксалу концентрацією, М: $1 \cdot 10^{-3}$ (а, z); $1 \cdot 10^{-2}$ (б, d); $1 \cdot 10^{-1}$ (e, e) (фоновий електроліт – фосфатний буфер, рН 6.82)

Fig. 5. CVs of Pt electrode modified with thin films of copolymer poly (An-so-4-MAn) (a-e) and poly(An-co-4-MAn)/Au (z-e) composite under the glyoxal concentration in solution, M: $1 \cdot 10^{-3}$ (a, z); $1 \cdot 10^{-2}$ (b, d); $1 \cdot 10^{-1}$ (e, e) (background electrolyte – phosphate buffer, pH 6.82)

4. Висновки

Отож, результати проведених досліджень свідчать, що співполімери полі(Ан-со-п-МАН) у лейкомеральдиновій формі володіють високою сорбційною здатністю щодо іонів золота, що дає можливість використовувати їх для концентрування цих металів з розчинів. З'ясовано, що такі тонкі плівки володіють каталітичною активністю щодо оборотного окиснення/відновлення гліоксалу, за зменшенням якої їх можна розмістити у такій послідовності:

полі(Ан-со-3-МАН) > полі(Ан-со-2-МАН) > полі(Ан-со-4-МАН).

Декорування їх поверхні наночастинками золота суттєво збільшує величини струмів окиснення/відновлення субстрату за рахунок збільшення площі поверхні та провідності модифікуючого шару, проте практично не впливає на каталітичну активність. За рН = 6,86 та концентрації гліоксалу понад 0,01 М процес окиснення/відновлення гліоксалу на електродах модифікованих тонкими плівками співполімерів полі(Ан-со-п-МАН) або їх наноккомпозитів полі(Ан-со-п-МАН)/Au є двостадійним з проміжним утворенням гліоксилової кислоти. Різниця між положеннями максимумів, які відповідають послідовному окисненню двох альдегідних груп, складає понад 0,3 В, що робить перспективним використання таких модифікованих електродів у препаративній електрохімії для цільового отримання гліоксилової кислоти. Оптимальним, з цією метою, видається використання композиту полі(Ан-со-2-МАН)/Au, для якого хоча і не характерна максимальна швидкість процесу, проте розділення окремих стадій простежується найбільш чітко.

Представлені в даній статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Наноккомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 5th ed. // G. Mattioda, Y. Christidis (Eds.). Weinheim: VCH, 1989. Vol. A12. P. 495–497.
2. Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide: 2nd edition, revised and expanded // M. M. Baizer, H. Lund (Eds.). Moscow: Khimia, 1988. Vol. 1. P. 319–341 (in Russian).
3. Fratzke A. R., Reilly P. J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal // Int. J. Chem. Kinet. 1986. Vol. 18(7). P. 757–773.
DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.550180704>
4. Fratzke A. R., Reilly P. J. Thermodynamic and kinetic analysis of the dimerization of aqueous glyoxal // Int. J. Chem. Kinet. 1986. Vol. 18. P. 775–789.
DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.550180705>
5. Pierre G., El Kordi M., Cauquis G., et al. Electrochemical synthesis of glyoxylic acid from glyoxal. Part I. Role of the electrolyte, temperature and electrode material // J. Electroanal. Chem. 1985. Vol. 186. P. 167–177.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85763-4](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85763-4)

6. *Pierre G., El Kordi M., Cauquis G.* Synthèse électrochimique de l'acide glyoxylique à partir du glyoxal. II. Influence des adatoms sur les courbes de voltamétrie cyclique du glyoxal, de l'acide glyoxylique et de l'acide oxalique sur platine // *Electrochim. Acta*. 1985. Vol. 30. P. 1219–1225 (in French).
DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)80017-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)80017-4)
7. *Pierre G., El Kordi M., Cauquis G.* Electrochemical synthesis of glyoxylic acid from glyoxal – III. Influence of the adatoms on the yields of the reaction on platinum and vitreous carbon electrodes // *Electrochim. Acta* 1985. Vol. 30. P. 1227–1230.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)80018-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)80018-2)
8. *Pierre G., Ziade A., El Kordi M.* The oxidation of glyoxal and ethylene glycol on platinum in aqueous acid mediums containing some metal salts // *Electrochim. Acta*. 1987. Vol. 32. P. 601–606. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87048-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87048-2)
9. *Formaro F., Castelli G.* Glyoxal adsorption on smooth platinum electrodes: II. Kinetics and mechanism // *J. Electroanal. Chem.* 1971. Vol. 28. P. 363–374.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(70\)80130-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(70)80130-9)
10. *Formaro L., Trasatti S.* Adsorbimento e ossidazione del glicossale su elettrodi lisci di platino // *Chimica e Industria*. 1966. Vol. 48. P. 706–714 (in Italian).
11. *Horányi G., Kazarinov V. E., Vassiliev Yu. B., et al.* Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes: Part II. Electrocatalytic transformations under steady-state experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium // *J. Electroanal. Chem.* 1983. Vol. 147. P. 263–278. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80071-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80071-0)
12. *Kazarinov, V. E., Vassiliev, Y. B., Andreev, V. N., et al.* Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes. Part I. Adsorption and chemisorption processes // *J. Electroanal. Chem.* 1983. Vol. 147. P. 247–261. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80070-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80070-9)
13. *Gonzalez-Velasco J.* Electro-oxidation mechanism of glyoxal on a gold electrode in acid medium // *J. Power Sources*. 1989. Vol. 27. P. 97–114.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80042-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80042-4)
14. *Gonzalez-Velasco J.* The oxidation of reduced glyoxal on gold polycrystalline electrodes in acidic solution // *J. Electroanal. Chem.* 1990. Vol. 284. P. 97–114.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87065-R](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87065-R)
15. *Belgsir E. M., Huser H., Lamy C., et al.* Selective Electrocatalytic Oxidation of Glyoxal in Aqueous Medium // *Stud. Surface Sci. Catal.* 1991. Vol. 59. P. 463–470.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61154-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61154-4)
16. *Belgsir E. M., Huser H., Lamy C., et al.* A kinetic study of the oxidation of glyoxal on platinum-based electrodes by chromatographic techniques // *J. Electroanal. Chem.* 1989. Vol. 270. P. 151–162. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)85033-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)85033-8)
17. *Volkov S. V., Koval'chuk E. P., Ogenko V. M., Reshetnyak O. V.* Nanochemistry, nanosystems, biomaterials. Kyiv: Naukova dumka, 2008. 424 p.
18. *Koval'chuk E. P., Whittingham M. S., Skolozdra O. M., et al.* Copolymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation // *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 69, No. 1–3. P. 154–162.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00393-X)
19. *MacDiarmid A. G.* Conducting Polymers as New Materials For Hydrogen Storage // DOE (U. S. Department of Energy) Review Meeting, May 16–19, 2006. 23 p.

20. *Semenyuk Yu., Semenyuk S., Saldan I., et al.* Electrochemically produced polyaniline as an reducing agent during synthesis of palladium-polyaniline nanocomposites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 2. P. 431–441.
21. *Tymchuk O., Petryshyn N., Pereviznyk O., Reshetnyak O.* Electrocatalytic oxidation C₂-substrates on modified Au/Pd filled with polymer layers graphite electrodes // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 2. P. 560–570.

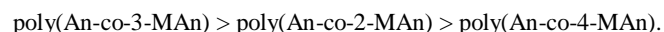
ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF POLY(An-co-n-MAn) COPOLYMERS AND THEIR COMPOSITES WITH NANOPARTICLES OF GOLD IN RELATION TO THE GLYOXAL OXIDATION

N. Petryshyn, O. Pereviznyk, I. Marchuk, T. Grechukh, O. Reshetnyak*

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

The electrochemical deposition of the copolymers of aniline and isomeric merkapto-anilines on the surface of a platinum electrode for a monomers molar ratio of 100 : 1 (0.1 M An + 0.001 M n-MAn) has been studied. It was found that cyclic voltammograms during copolymerization of the 2-MAn + An mixture practically do not differ from the CVA for the polymerization of pure aniline. However in the presence of 3-MAn and, especially, 4-MAn the positions of the maxima of redox currents are shifted and their height decreased significantly, that indicating a deterioration in the reversibility of redox transitions in the deposited modifying films of copolymers and decreasing of their conductivity.

It was found that leucoemeraldine forms of deposited copolymers reduced AuCl₄⁻-anions effectively with formation of poly(An-co-MAn)/Au nanocomposites. It has been found that such thin films of synthesized copolymers possess catalytic activity in relation to the reversible oxidation/reduction of glyoxal and can be placed in the following order accordingly to the decrease of this characteristic:



The decoration of their surface with gold nanoparticles significantly increases the magnitude of the currents of substrate oxidation/reduction by increasing the surface area and the conductivity of the modificatory layer, but does not affect the catalytic activity practically. The process of glyoxal oxidation/reduction on the electrodes modified by thin films of poly(An-co-n-MAn) copolymers or their nanocomposites poly(An-co-n-MAn)/Au is a two-stage process with intermediate formation of glyoxalic acid at pH 6.86 and glyoxal concentration over 0.01 M. The difference between the positions of the maxima corresponding to the consecutive oxidation of the two aldehyde groups is more than 0.3 V, what makes such modified electrodes an perspective for the usage in the preparative electrochemistry during targeted production of glyoxylic acid. It is proposed that for this purpose the poly(An-co-2-MAn)/Au composite is best to use, for which the individual stages of glyoxal oxidation demarcates most clearly.

Keywords: electrochemical copolymerization, aniline, mercaptoanilines, gold nanoparticles, glyoxale, oxidation, electrocatalysis.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018
Прийнята до друку 23.01.2019