

УДК. 541.138

ЕНЗИМНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН/ТіО₂

Б. Остапович, Н. Глюдз

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Електропровідні композити ПАН / ТіО₂ одержано методом ензимного синтезу за наявності каталітичної системи пероксидаза + Н₂О₂. ІЧ-спектроскопічно вивчено будову продуктів хімічних перетворень, досліджено електрохімічні властивості продуктів методом ЦВА та морфологію поверхні композитів за допомогою електронної мікроскопії.

Ключові слова: полімерний композит, ензимний синтез, поліанілін, пероксидаза, ТіО₂.

Дослідження процесів синтезу полімерних композитів, які містять макромолекулярні компоненти із системою спряжених π-зв'язків, наповнені нанорозмірними частинками оксидів металів, відкривають широкі перспективи застосування їхніх унікальних фізико-хімічних властивостей [1–3].

Зазвичай електропровідний поліанілін (ПАН) синтезують у кислому середовищі під дією окиснювальних агентів, серед яких найчастіше використовують пероксидисульфат амонію (NH₄)₂S₂O₈, (хлорат натрію NaClO₃, біхромат калію K₂Cr₂O₇, йодат калію KJO₃), у цьому разі спостерігають утворення темно-зеленого осаду частково протонованої солі ПАН, який отримав назву емеральдин за своє забарвлення [4].

Привабливим аспектом у синтезі поліаніліну є можливість використання ефективного біокаталізатора – ензиму пероксидази, виділеної з хрину (HRP) в сукупності з гідрогенпероксидом, що за певних умов сприяє перебігу окиснювальної поліконденсації аніліну [5].

Механізм цього процесу полягає у тому, що HRP із пероксидом водню утворює комплекс, який, взаємодіючи з аніліном, спрацьовує як генератор частинок радикального типу, тимчасово стабілізованих структурою самої пероксидази; рекомбінація мезомерних форм катіон-радикалів мономеру, що супроводжується депротонізацією утворених інтермедіатів, приводить до утворення димерів ПАН за схемою [6].

Перевага застосування цього методу для синтезу композита ТіО₂–поліанілін полягає в можливості одержання екологічно чистого, незабрудненого побічними продуктами реакцій композита, придатного в конструюванні електрохімічного біосенсора для визначення Н₂О₂ [7].

Наша мета — проведення ензимного матричного синтезу поліаніліну за наявності поліметакрилової кислоти (ПМАК) та дослідження властивостей металоксидного композита ТіО₂–поліанілін, одержаного в умовах пероксидазної активації процесу. Полімерні водорозчинні кислоти можуть відігравати двояку роль під час синтезу ПАН: слугують полімерною матрицею для орієнтації ланок ПАН уздовж макромолекули полікислоти та легувальним агентом для ПАН завдяки взаємодії протонів кислотних груп поліелектроліту з неподіленою парою електронів

атомів нітрогену поліанілінового ланцюга [8]. Очікують, що полікислота, адсорбована на поверхні TiO_2 , може опосередковано сприяти поліпшенню повноти інкапсуляції частинок металоксидного наповнювача в полімерну оболонку ПАН.

Для синтезу полімерних композитів використали анілін (ч.д.а), який перед поліконденсацією переганяли в атмосфері аргону, та дрібнодисперсний TiO_2 (рутил марки Р-1, ГОСТ 9808-84 280) з середнім діаметром частинок 0,96 мкм (виміряний методом світлорозсіювання за допомогою лабораторного фотометра ЛМФ-72 М).

Композит поліанілін– TiO_2 , одержаний в умовах ензимного синтезу, досліджували методами електронної мікроскопії, циклічної вольтамперометрії, ІЧ-спектроскопії. Результати досліджень порівнювали з результатами зразка TiO_2 /ПАН, одержаного нами методом хімічного окиснення АН за допомогою персульфату амонію [9].

Електропровідність зразків композитів ПАН– TiO_2 розраховували за результатами вимірювання електричного опору композита (пресована таблетка, двохелектродна схема, мідні контакти, навантаження 0,5 кг) за допомогою омметра марки ЦО–1243.

Композит ПАН– TiO_2 синтезували в реакторі з перемішуванням реакційної суміші у фосфат-дигідрофосфатному буфері за стехіометричного співвідношення пероксиду водню, аніліну та каталітичних кількостей ензиму за кімнатної температури. Попередньо суміш піддавали дії ультразвуку для руйнування агрегатів TiO_2 .

У реактор поміщали 10 мл 0,01 М натрій фосфатного буфера (рН = 4,3), до якого додавали 0,09 мл аніліну, 0,1 г ПМАК (перемішування протягом 6 год).

До одержаної реакційної суміші додавали 100 мг TiO_2 за умов ультразвукового диспергування частинок (0,5 год).

Приготовлений розчин пероксидази (3 мг на 0,5 мл дистильованої води) вносили до суміші (перемішування 0,5 год). Потім у реактор порціями додавали 80 мкл 0,5 % розчину H_2O_2 . Після 24 год реакційну суміш відфільтрували, промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній сушильній шафі за кімнатної температури протягом 8 год.

(Метою такого порядку внесення вихідних реактивів є формування електростатичного комплексу між АН і ПМАК, який після додавання високодисперсного TiO_2 адсорбувався на поверхні частинок наповнювача. У разі додавання ензимної каталітичної системи (пероксидаза + H_2O_2) відбувається окиснювальна поліконденсація АН, що призводить до покриття неорганічних мікророзмірних частинок оксиду титану шаром електропровідного полімеру. Полікислоту (ПМАК), яка слугує матрицею і допантом у цьому процесі, використовують для управління формою утворених частинок композита).

Унаслідок перебігу розглянутих процесів одержано композит, у якому ПАН осаджувався на поверхню частинок TiO_2 в разі диспергування оксиду титану в полімеризаційній суміші протягом ензимного синтезу поліаніліну.

Відомо, що активний центр пероксидази розглядають як залізо-порфіриновий комплекс, захований усередині пептидних ланцюгів білкової частини ферменту. Очевидно, що на початку H_2O_2 окиснює пероксидазу $\text{HRP}(\text{Fe}^{3+})$ – нативну форму пероксидази – до сполуки $\text{HRP1}(\text{Fe}^{4+} = \text{O}, \text{P}^{\bullet+})$, яка є окисненою формою пероксидази і до складу якої входить залізо (Fe^{4+} , оксиген) та порфіриновий катіон-радикал ($\text{P}^{\bullet+}$).

Відновлення сполуки $\text{HRP1}(\text{Fe}^{4+} = \text{O}, \text{P}^{\bullet+})$ може відбуватись у гомогенному середовищі як двостадійний процес. Вірогідно, спочатку окиснена форма

пероксидази $\text{HRP}(\text{Fe}^{4+} = \text{O}, \text{P}^{\bullet+})$ взаємодіє з протонізованою молекулою Ан, приймаючи від атома нітрогену один із 2s електронів, що призводить до появи катіон-радикала Ан, у цьому разі порфіриновий катіон-радикал ($\text{P}^{\bullet+}$) відновлюється з утворенням проміжної речовини $\text{HRP} 2(\text{Fe}^{4+} = \text{O})$, яка на другій стадії відновлюється до вихідної пероксидази $\text{HRP}(\text{Fe}^{3+})$, генеруючи ще один катіон-радикал аніліну. Набуваючи різних мезомерних форм, катіон-радикали Ан можуть рекомбінувати між собою, що супроводжується депротонізацією проміжних інтермедіатів і утворенням димеру Ан, який далі знову може взаємодіяти з активним центром (пероксидаза+ H_2O_2), унаслідок чого каталітичний цикл повторюється і росте макромолекулярний ланцюг ПАН.

Доказом розглянутого механізму утворення ПАН під час проведеної окиснювальної конденсації може слугувати низка одержаних нами експериментальних результатів досліджень продуктів зазначених хімічних перетворень.

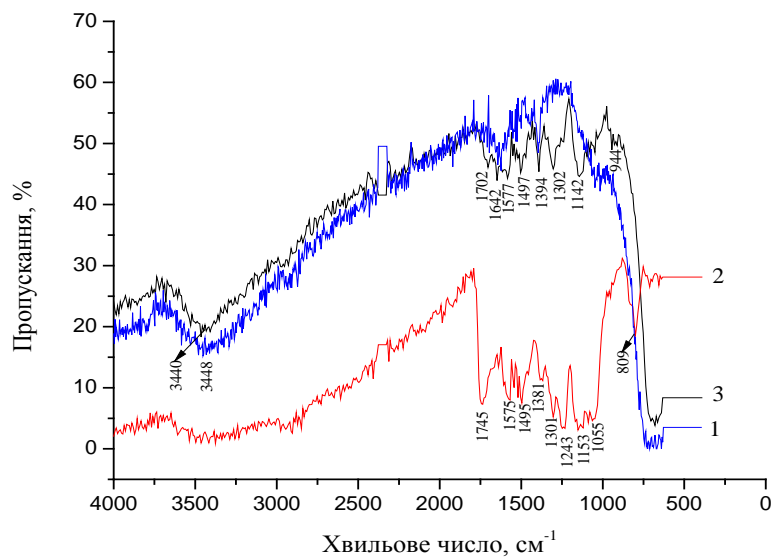
На рис. 1 показано ІЧ-спектр композита ПАН/ TiO_2 і ПАН без наповнювача, синтезованих ензимним методом, та вихідного TiO_2 . У спектрі композита простежуються піки поглинання, характерні для TiO_2 і ПАН. У процесі синтезу колір реакційної суміші змінювався від прозорого до зеленого, який властивий емеральдиновій формі поліаніліну.

Основні характеристичні смуги поглинання ПАН (див. рис. 1, а, крива 2) можна зачислити до коливань атомів у таких групах: смуга поглинання з максимумом при $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням N–H зв'язку, C=N і C=C валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм виявляються при $1\ 575$ і $1\ 495\ \text{cm}^{-1}$, піки при $1\ 300$ і $1\ 243\ \text{cm}^{-1}$ належать до C–N валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при $1\ 142$ – $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$ — до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при $800\ \text{cm}^{-1}$ — до коливань атомів у зв'язках C–C і C–H бензоїдної форми.

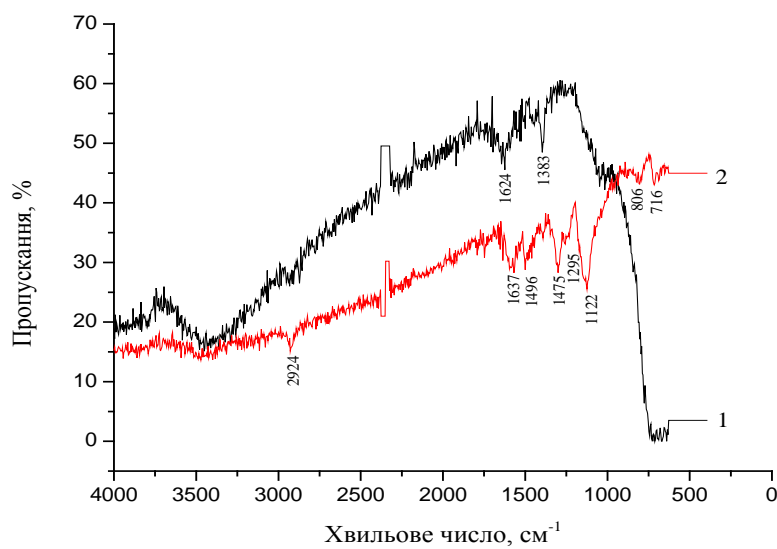
Зазначені смуги поглинання ПАН виявляються також у зразку композита ПАН/ TiO_2 , синтезованого нами для порівняння хімічним окисненням за допомогою персульфату амонію (солянокисле середовище) (див. рис. 1, б, крива 2), спектри ензимного синтезу ПАН дещо відрізняються смугою в ділянці $1\ 760$ – $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$, яка відповідає карбоксильній групі ПМАК та продуктам її взаємодії з поліаніліном (див. рис. 1, а, крива 2).

Найінтенсивніша смуга поглинання немодифікованого TiO_2 виявляється в межах 750 – $620\ \text{cm}^{-1}$ (див. рис. 1, крива 1), як бачимо з одержаних даних, вона виявляється і в композиті (див. рис. 1, а, крива 3).

Електрохімічні властивості одержаного композита вивчали за допомогою методу ЦВА. Порівняльні циклічні вольтамперограми для чистого ПАН і поліанілінового композита показано на рис. 2.



a



б

Рис. 1. ІЧ-спектри зразків: *a* – TiO₂ (1); ПАН (метод ензимного синтезу) (2); ПАН / TiO₂ (метод ензимного синтезу) (3); *б* - TiO₂ (1); композит ПАН / TiO₂ (синтез за наявності персульфату амонію) (2).

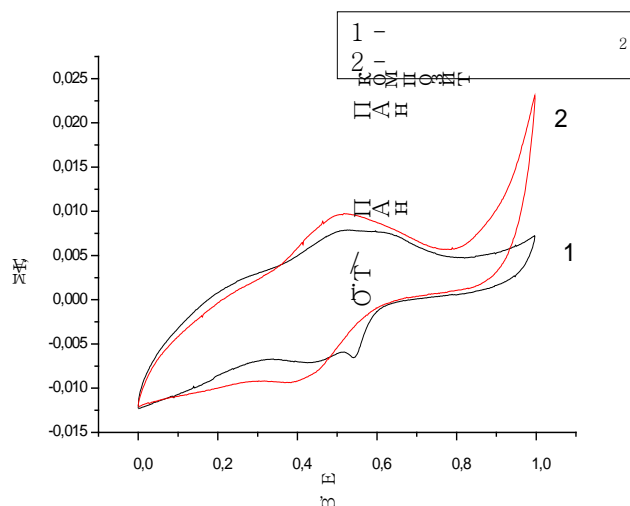


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми платинового електрода за наявності:
 1 – композита ПАН / TiO_2 ; 2 – ПАН. Середовище фосфатного буфера pH = 4,5;
 концентрація ПМАК - 0,12 осн.моль/л. Швидкість розгортки потенціалу - $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

На рис. 2 бачимо чітку пару окисно-відновних піків, яку спостерігали на платиновому електроді за наявності ПАН, напесованого на поверхню за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с в інтервалі від 0 до 1 В. Можна зазначити про окиснювальний піковий потенціал 525 мВ , який є оборотним із відновлювальним потенціалом 340 мВ , що свідчить про наявність ПАН на електродній поверхні платини. Різниця між анодним і катодним потенціалами становить у цьому випадку 185 мВ . Згідно з літературними даними, формальний потенціал для електрода ПАН/Pt становить $425,5 \text{ мВ}$ відносно електрода порівняння. Якщо порівняти ЦВА для електрода (ПАН + TiO_2)/Pt, то можна виявити низку окисно-відновних піків при 620 , 550 , 520 і 420 мВ . Очевидно, що частинки TiO_2 відіграють важливу роль під час перебігу вольтамперометричних процесів з участю ПАН, дисперсна тверда фаза TiO_2 позитивно впливає на електронообмінну здатність композита (поліпшується перенос заряду), про що свідчить ліпша оборотність піків для системи (ПАН + TiO_2)/Pt порівняно з електродом ПАН/Pt (числове значення різниці між піком окиснення-відновлення – 100 мВ , а в другому випадку – для ПАН/Pt – 185 мВ).

Результати досліджень питомого опору зразків одержаних композитів засвідчують, що композити мають помітну питому електропровідність, характерну для напівпровідників, яка є в межах від $1,84 \cdot 10^{-2}$ [ПАН/ TiO_2 – хімічний синтез з $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] до $4,2 \cdot 10^{-4}$ См/см [ПАН/ TiO_2 – ензимний синтез, пероксидаза + H_2O_2], і, очевидно, визначена природою допувального агента та умовами синтезу.

Електронні мікрофотографії СЕМ дослідження виконано на растровому електронному мікроскопі марки РЭММА-102-02.

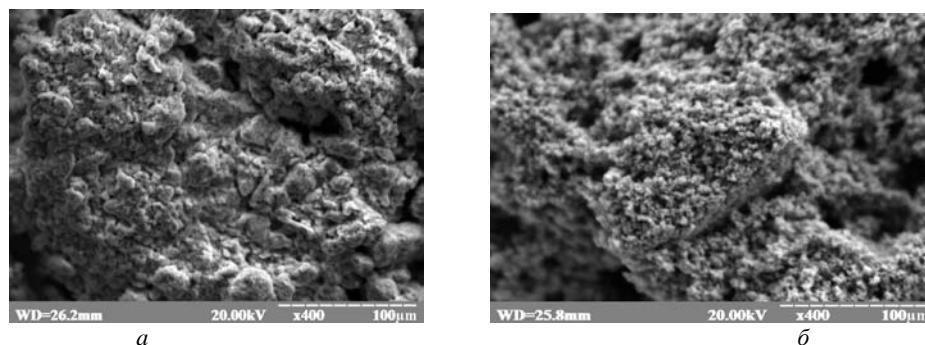


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні зразка композита ПАН/ TiO_2 : *a* – одержаний ензимним методом; *б* – одержаний у разі окиснення персульфатом амонію

Характер покриття частинок TiO_2 шаром адсорбованого полімеру можна візуально оцінити з рис. 3. Морфологія поверхні композита, синтезованого за наявності каталітичної системи (пероксидаза + H_2O_2) вирізняється утворенням глобулярних структур порівняно більшого розміру (див. рис. 3, *a*), ніж у разі окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності персульфату амонію (див. рис. 3, *б*), що побічно підтверджує адсорбційний механізм взаємодії ПМАК- TiO_2 і утворення комплексу Ан-ПМАК з подальшою полімеризацією мономеру в орієнтованому шарі.

Отже, підтверджено можливість одержання композитів ПАН / TiO_2 методом ензимного синтезу за наявності каталітичної системи (пероксидаза + H_2O_2). Методом ІЧ-спектроскопії визначено будову одержаного поліаніліну як його емеральдинової солі та композита з TiO_2 ; розглянуто механізм окиснювальної поліконденсації аніліну, ініційований продуктами каталітичного циклу пероксидази, у процесі якого утворення катіон-радикала аніліну відбувається під час редокс-перетворень з участю ферум-порфіринового комплексу оксидоредуктази.

1. Radhakrishnan S., Siju C.R., Mahanta Debajyoti et al. Conducting polyaniline-nano- TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Is. 4. P. 1249–1254.
2. Chaoqing Bian, Aishui Yu, Haoqing Wu. Fibriform polyaniline/nano- TiO_2 composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // *Electrochem. Communications*. 2009. Vol. 11. Is. 2. P. 266–269.
3. Chaoqing Bian, Gi Xue. Nanocomposites based on rutile- TiO_2 and polyaniline // *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. Is. 6. P. 1299–1302.
4. Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Progress in Polymer Science*. 2009. Vol. 34. Is. 8. P. 783–810.
5. Paulina Román, Rodolfo Cruz-Silva, Rafael Vazquez-Duhalt. Peroxidase-mediated synthesis of water-soluble fully sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. 2012. Vol. 162. Is. 9–10. P. 794–799.

6. *Thiyagarajan M., Kumar Jayant, Parmar Virinder S.* Biocatalytic approaches for synthesis of conducting polyaniline nanoparticles // *Pure Appl. Chem.* 2005. Vol. 77. N 1. P. 339–344.
7. *Преснова Г.В., Рубцова М.Ю., Егоров А.М.* Электрохимические биосенсоры на основе пероксидазы хрена // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 2008. Т. 52, № 2. С. 60–65.
8. *Разова А.Б., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.* Влияние структуры поликислоты на синтез и свойства интерполимерных комплексов полианилина // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 5. С. 467–472.
9. *Остапович Б., Семенюк Ю., Бужанська М.* Композити поліанілін-ТіО₂ для літійового джерела струму // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 365–373.

ENZYMATIC SYNTHESIS OF COMPOSITE POLYANILINE/TiO₂

B. Ostapovych, N. Gludz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

In this paper the characteristics of the process of obtaining and polyaniline polymer, composite polyaniline–titanium oxide by enzymatic synthesis in the presence of peroxidase. The resulting products of chemical reactions studied by the methods of IR spectroscopy, cyclic voltammetry, scanning electron microscopy.

Key words: enzymatic synthesis, polyaniline, titanium dioxide, the polymer composite.

ЭНЗИМНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН/TiO₂

Б. Остапович, Н. Глюдз

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Электропроводящие композиты ПАН / TiO₂ получено методом энзимного синтеза при наличии каталитической системы пероксидаза + H₂O₂. ИК-спектроскопически изучено строение продуктов химических превращений, исследовано электрохимические свойства методом ЦВА и морфологию поверхности композитов с помощью электронной микроскопии.

Ключевые слова: полимерный композит, энзимный синтез, полианилин, пероксидаза, TiO₂.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2012
Прийнята до друку 26.12.2012