

Редокс-полимеры на основе гуминовых веществ: методы получения, исследования и область применения



Коваленко А.Н., аспирант
Химический факультет МГУ, кафедра
органической химии, лаборатория ФОХ

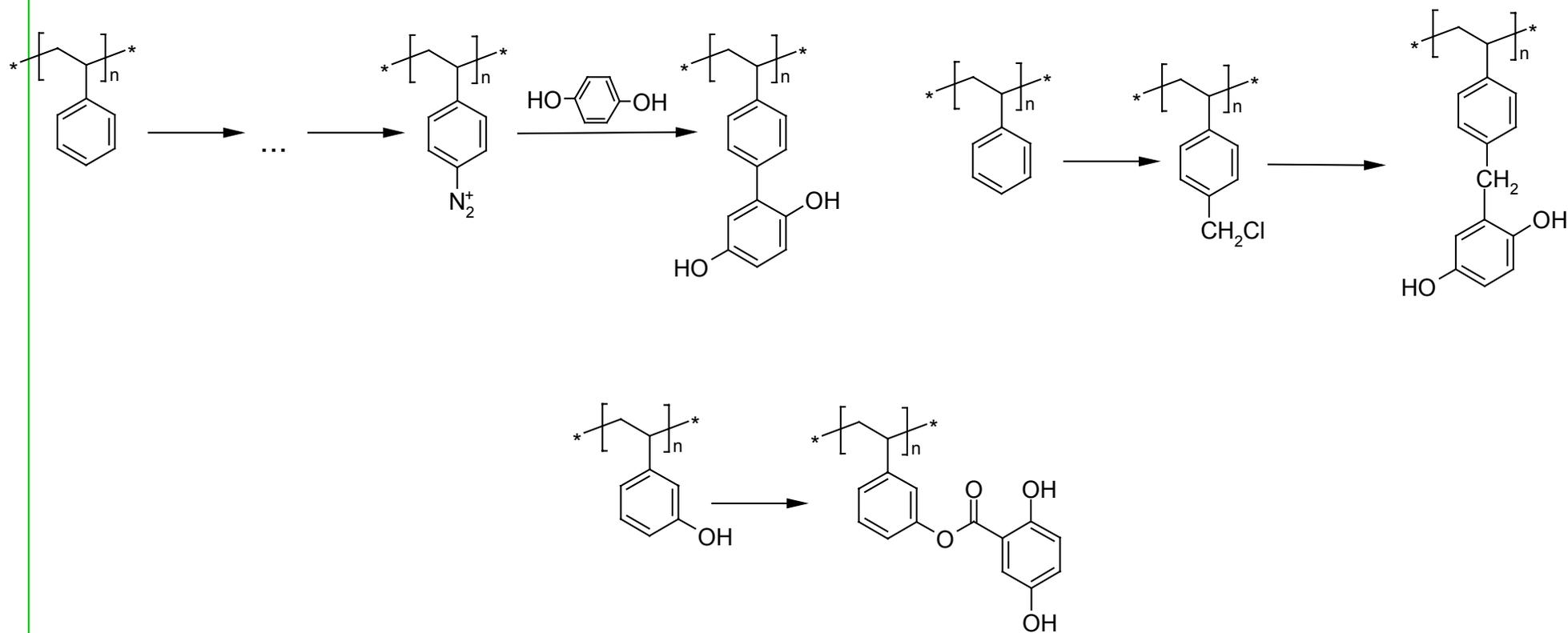
Содержание

- Методы получения редокс-полимеров в применении к модификации гуминовой матрицы
- Сравнительный анализ методов исследования окислительно-восстановительных свойств редокс-полимеров и гуминовых веществ
- Ожидаемые свойства и области применения модифицированных гуминовых веществ
- Заключение

Методы получения редокс-полимеров

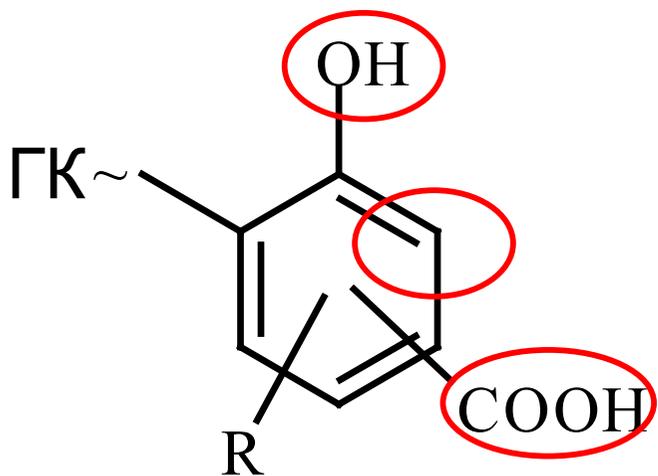
- Методы модификации полимерной матрицы низкомолекулярными веществами
- Аддитивные методы
- Конденсационные методы

Методы модификации полимерной матрицы (реакции)



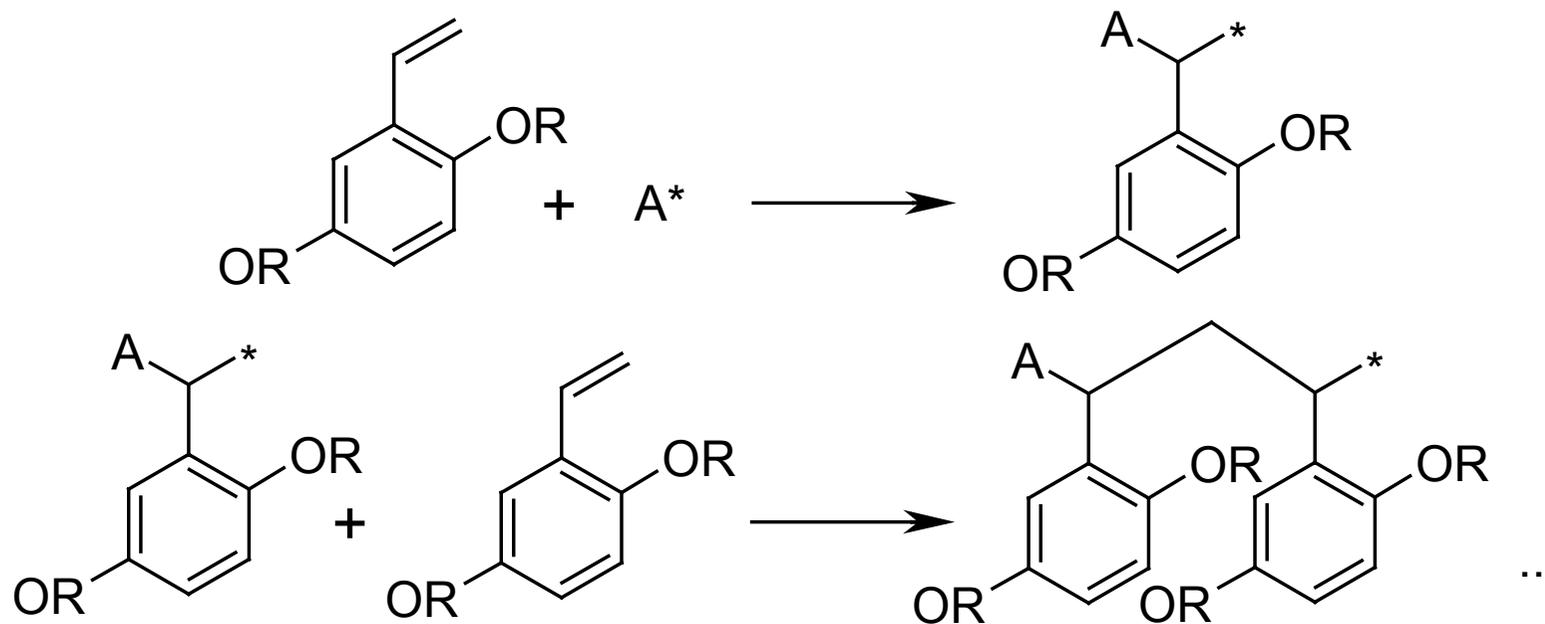
Методы модификации полимерной матрицы

Типы атакуемых реакционных центров ГК:



- присоединение одной реакционной единицы к одному реакционному центру ГК
- снижение количества функциональных групп в гуминовой матрице
- наличие нескольких стадий
- необходимость проведения реакции в органическом растворителе

Аддитивные методы (реакции)



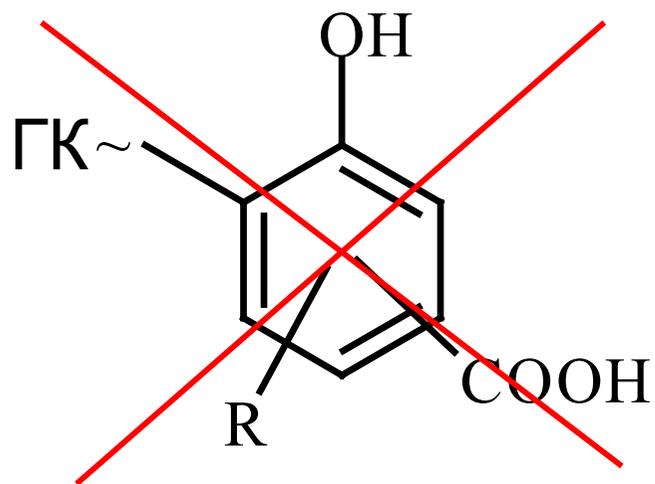
где A-B – инициатор;

* – «+», «-», «•»;

R – защитная группа.

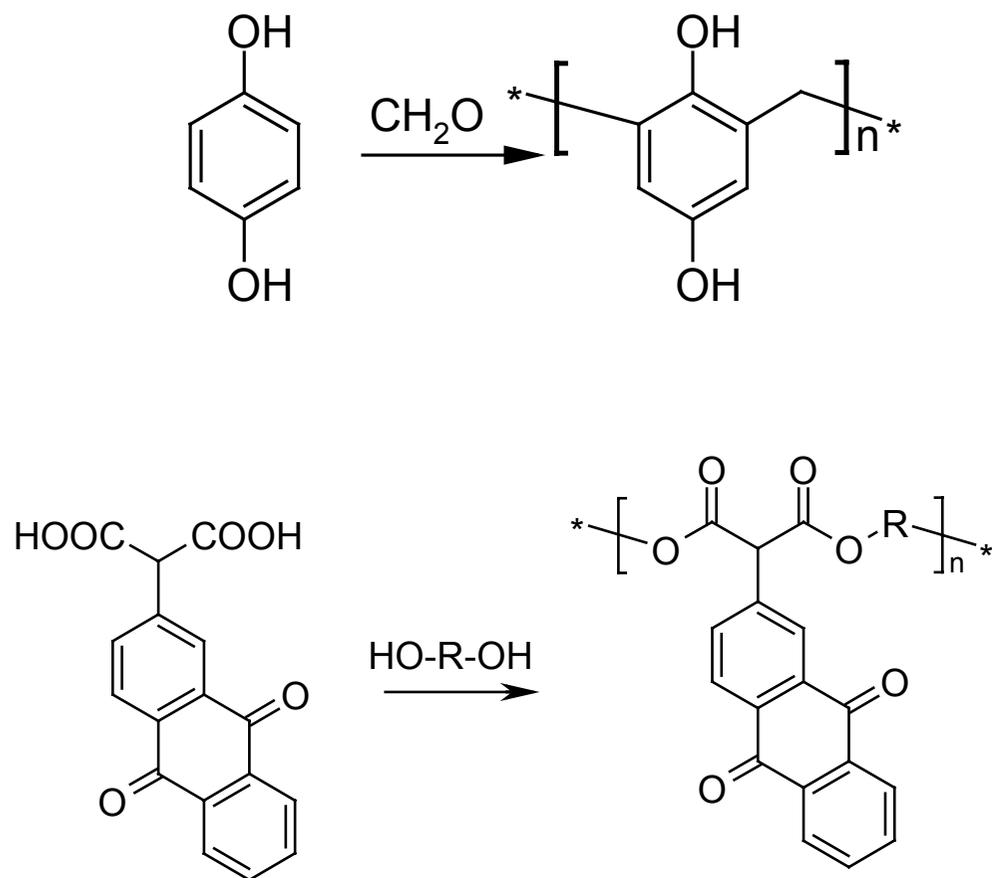
Аддитивные методы

Типы атакуемых
реакционных центров ГК:



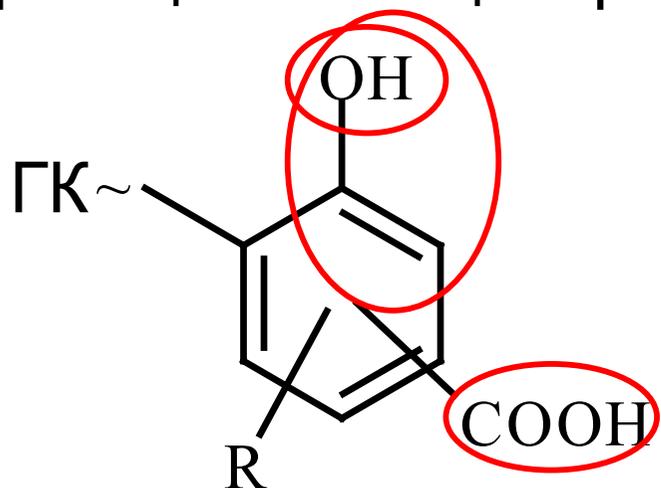
- молекулы мономера реагируют преимущественно друг с другом
- молекулы ГК ингибируют процесс полимеризации
- необходимость проведения реакции в органическом растворителе

Конденсационные методы (реакции)



Конденсационные методы

Типы атакуемых
реакционных центров ГК:



- реакция идет в водной среде
- возможно присоединение более одной реакционной группы с реакционному центру ГК
- сохранение количества функциональных групп в гуминовой матрице
- одностадийность процесса

Полученные препараты (первый этап)

Обозначение	Описание
HQ100	Сополимер ГК:гидрохинон = 1 г:100 мг
HQ250	Сополимер ГК:гидрохинон = 1 г:250 мг
HQ500	Сополимер ГК:гидрохинон = 1 г:500 мг
PC100	Сополимер ГК:пирокатехин = 1 г:100 мг
PC250	Сополимер ГК:пирокатехин = 1 г:250 мг
PC500	Сополимер ГК:пирокатехин = 1 г:500 мг

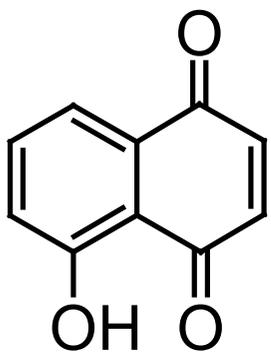
Все препараты получены по новолачному типу в следующих условиях: катализатор – щавелевая к-та, $t=100^{\circ}\text{C}$, $\tau=1$ ч, 1,2 моля $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ на 1,5 моля гидроксильных групп

Полученные препараты (второй этап)

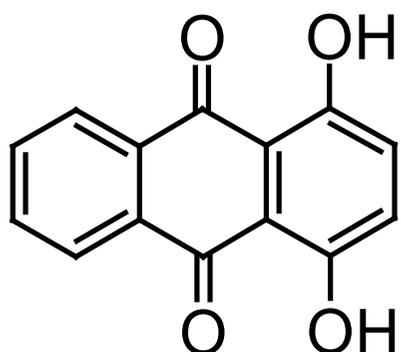
Обозначение	Описание
JU150	Сополимер ГК:юглон = 1 г:150 мг
QZ220	Сополимер ГК:хинизарин = 1 г:220 мг
8AQ220	Сополимер ГК:1,8-дигидроксиатрахион = 1 г:220 мг
AZ220	Сополимер ГК:ализарин = 1 г:220 мг
JUp75/42	Сополимер ГК:юглон:фенол = 1 г:75 мг:42 мг
QZp110/42	Сополимер ГК: хинизарин:фенол = 1 г:110 мг:42 мг
8AQp110/42	Сополимер ГК: 1,8-дигидроксиатрахион:фенол = 1 г:110 мг:42 мг
AZ110/42	Сополимер ГК: ализарин:фенол = 1 г:110 мг:42 мг

Все препараты получены по резольному типу в следующих условиях: катализатор – NaOH, $t=100^{\circ}\text{C}$, $\tau=2-4$ ч, 1,5 моля CH_2O на 1 моль гидроксильных групп

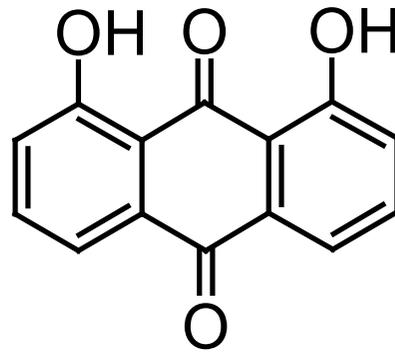
Мономеры



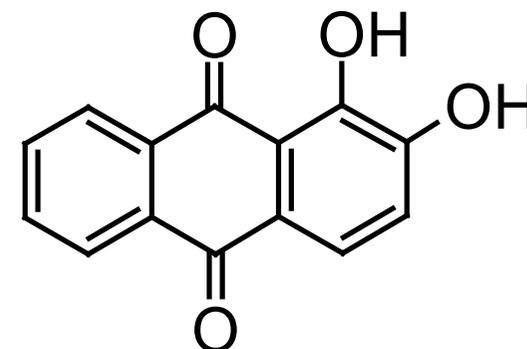
юглон



хинизарин



1,8-дигидрокси-
антрахинон



ализарин

Очистка препаратов

Обозначение	Редокс-емкость до очистки (ммоль/г)	Редокс-емкость после очистки (ммоль/г)
HQ250	2,7±0,1	2,6 ±0,1
PC100	2,1 ±0,1	1,9 ±0,1
BQ250	1,0 ±0,1	0,9 ±0,1
NQ100	0,7 ±0,1	0,7 ±0,1
4AQ50	0,4 ±0,1	0,9 ±0,1
8AQ50	0,4 ±0,1	0,8 ±0,1

Получение сополимеров ГК и замещенных гидрохинонов

Хинон	E° в мВ
1,4-бензохинон	700
хлор-1,4-бензохинон	736
2,5-дихлор-1,4-бензохинон	720
тетрахлор-1,4-бензохинон	703
метил-1,4-бензохинон	656
2,5-диметил-1,4-бензохинон	597
2,5-ди- <i>трет</i> -бутил-1,4-бензохинон	546
триметил-1,4-бензохинон	529
тетраметил-1,4-бензохинон	466

Методы исследования редокс-свойств редокс-полимеров и ГК

определение редокс-емкости, потенциометрическое титрование, исследование кинетики восстановления

- редокс-полимеры
- предварительная солюбилизация (введение сульфогрупп и четвертичных аммониевых оснований)
- кондиционирование
- предварительное восстановление (Ti(III), KI (H⁺), Na₂SO₃, Na₂S₂O₄)
- использование медиатора (E[~], ⇌, устойчив, низкие конц.)
- окислители:
Br₂ (бромирование), I₂ (комплексы),
Ce(IV) (деструкция), Fe(III),
H₂O₂

- ГК
- исследуются без предварительной подготовки
- окислители:
Fe(CN)₆³⁻, I₂, I₃⁻

Методы исследования редокс-свойств редокс-полимеров и ГК

циклическая вольтамперометрия

■ редокс-полимеры

- полимерные пленки
- ЦВАГи имеют структуру при их получении как в водных, так и органических системах

■ ГК

- растворы
- ЦВАГи имеют структуру только в органических системах

Ожидаемые свойства и области применения модифицированных

ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

ГУМИНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

с гидрохинонами

- восстановители (Fe(III), Mn(IV), Pu(V, VI), U(VI), Cr(VI), полинитроароматика)
- реодокс-медиаторы
- окислительное связывание

с хинонами

- реодокс-медиаторы (ускорение процессов передачи электрона)
- терминальные акцепторы электрона в процессах микробного окисления органических веществ

Заключение

- наиболее подходящими из рассмотренных методов получения редокс-полимеров на основе ГК являются конденсационные методы
- изменение структуры мономера вводимого в реакцию конденсации позволяет изменять редокс-свойства получаемого продукта
- методы изучения окислительно-восстановительных свойств редокс-полимеров и ГК в целом аналогичны
- необходимо провести синтез сополимеров ГК с замещенными гидрохинонами
- необходимо провести детальное исследование окислительно-восстановительных свойств производных