

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

РАДЧЕНКО ОЛЕНА АНАТОЛІЇВНА

УДК 544.526.5:544.526.2:661.715.4

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИХ  
ОЛІГОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ, ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ПРОЦЕСИ  
ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ДОВКІЛЛЯ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:  
Рябов Сергій Володимирович  
д. х. н., професор

Київ – 2015

## ЗМІСТ

	Ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	15
1.1. Діоксид титану як каталізатор процесу фотодеградації.....	15
1.1.1. Механізм дії $TiO_2$ в процесах фотодеградації.....	15
1.1.2. Способи модифікації $TiO_2$ .....	18
1.1.2.1. Допування іонами та оксидами металів.....	18
1.1.2.2. Допування атомами неметалів.....	19
1.1.2.3. Модифікація поверхні $TiO_2$ органічними речовинами.....	21
1.1.3. Практичне використання $TiO_2$ .....	22
1.1.3.1. Очищення води та повітря.....	22
1.1.3.2. Фотодеградація барвників.....	23
1.1.3.3. Фотодеградація різних органічних забруднювачів довкілля.....	24
1.2. Циклодекстрини у фотокаталітичних процесах.....	26
1.2.1. Будова та властивості ЦД.....	26
1.2.2. Синтез похідних ЦД заміщенням гідроксильних груп різними ацилючими агентами.....	29
1.2.2.1. Використання хлорангідриду та ангідриду оцтової кислоти.....	29
1.2.2.2. Використання бурштинового, малеїнового та аконітового ангідриду.....	30
1.2.2.3. Використання малеїнового ангідриду у ДМФА.....	30
1.2.3. Полімеризація ненасичених похідних циклодекстринів.....	31
1.2.4. Роль циклодекстринів у фотокаталітичних процесах.....	32
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	37
2.1. Вихідні реагенти.....	37
2.2. Методика синтезу похідних $\beta$ -ЦД.....	38
2.2.1. $\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:7, ( $\beta$ -ЦД(Ак) <sub>7</sub> ).....	38

2.2.2. $\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД(Ак) <sub>8</sub> ).....	38
2.2.3. $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:2, ( $\beta$ -ЦД(Мал) <sub>2</sub> ).....	39
2.2.4. $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:5, ( $\beta$ -ЦД-(Мал) <sub>5</sub> ).....	39
2.2.5. $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД-(Мал) <sub>8</sub> ).....	39
2.2.6. $\beta$ -ЦД, ацильований МетА при мольному співвідношенні 1:5, ( $\beta$ -ЦД-(Мет) <sub>5</sub> ).....	40
2.2.7. $\beta$ -ЦД, ацильований МетА при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД-(Мет) <sub>8</sub> ).....	40
2.2.8. $\beta$ -ЦД, ацильований АХ та МА при мольному співвідношенні 1:3:5 відповідно, ( $\beta$ -ЦД-(Мал-Ак) <sub>8</sub> ).....	40
2.3. Методика синтезу зшитих кополімерів $\beta$ -ЦД.....	41
2.3.1. Синтез кополімеру $\beta$ -ЦД на прикладі зразка К-1.....	41
2.3.2. Синтез кополімеру $\beta$ -ЦД на прикладі зразка К-5.....	41
2.4. Фізико-хімічні методи дослідження синтезованих сполук.....	42
2.5. Методика потенціометричного титрування малеїнатів $\beta$ -ЦД.....	43
2.6. Методика УФ-опромінення $\beta$ -ЦД.....	44
2.7. Методика фотодеградації органічних речовин.....	44
2.7.1. Методика проведення фотодеградації метилоранжу.....	44
2.7.2. Методика проведення фотодеградації інших барвників.....	45
2.7.3. Методика проведення фотодеградації бісфенолу А.....	45
2.7.4. Методика проведення фотодеградації метилоранжу модифікованим $TiO_2$ .....	46
2.8. Сорбційні дослідження кополімерів $\beta$ -ЦД.....	46
2.9. Методика проведення кінетики сорбції бісфенолу А.....	47
2.10. Методика дослідження поверхнево-активних властивостей похідних $\beta$ -ЦД.....	47

2.11. Методика дослідження надмолекулярної структури похідних $\beta$ -ЦД та кополімерів на їх основі.....	48
<b>РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛ-ОРАНЖУ В ПРИСУТНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА ПОХІДНИХ <math>\beta</math>-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ.....</b>	
3.1. Особливості хімічних перетворень $\beta$ -ЦД у присутності $TiO_2$ під впливом УФ-опромінення.....	49
3.1.1. Дослідження хімічних перетворень $\beta$ -ЦД методом ІЧ-спектроскопії.....	49
3.1.2. Термодеструкція $\beta$ -ЦД після УФ-опромінення.....	51
3.2. Синтез та властивості похідних $\beta$ -ЦД та їх роль у фотокаталітичній деградації метилоранжу.....	54
3.2.1. Синтез похідних $\beta$ -ЦД.....	54
3.2.2. Дослідження хімічної будови та визначення середнього ступеня заміщення ОН-груп похідних $\beta$ -ЦД.....	55
3.2.3. Дослідження впливу похідних $\beta$ -ЦД на фотодеструкцію метилоранжу у присутності $TiO_2$ .....	59
3.2.3.1. Фотодеградація метилоранжу у присутності $TiO_2$ та похідних $\beta$ -ЦД.....	59
3.2.3.2. Вплив рН середовища на проходження фотодеградації барвника..	62
3.2.3.3. Визначення ефективної концентрації $\beta$ -ЦД похідних.....	63
3.2.4. Поверхнево-активні властивості $\beta$ -ЦД похідних.....	64
3.2.5. Дослідження надмолекулярної структури похідних $\beta$ -ЦД методом рентгенографії .....	65
<b>РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ <math>\beta</math>-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХНЯ РОЛЬ У ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ.....</b>	
4.1. Особливості синтезу зшитих кополімерів $\beta$ -ЦД.....	70
4.1.1. Підбір мономерів.....	70
4.1.2. Синтез кополімерів $\beta$ -ЦД.....	71

4.2. Дослідження кополімерів $\beta$ -ЦД методом ІЧ-спектроскопії.....	73
4.3. Теплофізичні характеристики кополімерів $\beta$ -ЦД.....	74
4.4. Дослідження надмолекулярної структури кополімерів $\beta$ -ЦД методом рентгенографії.....	76
4.5. Фотодеградація метилоранжу у присутності $\text{TiO}_2$ та кополімерів $\beta$ -ЦД.....	82
4.5.1. Вплив добавок кополімерів $\beta$ -ЦД.....	82
4.5.2. Визначення ефективної концентрації кополімерів $\beta$ -ЦД.....	83
4.5.3. Дослідження каталітичної активності кополімерів $\beta$ -ЦД при різних концентраціях барвника.....	84
4.5.4. Дослідження сорбційних властивостей кополімерів $\beta$ -ЦД.....	85
4.5.5. Дослідження можливості багаторазового використання кополімерів $\beta$ -ЦД для фотодеструкції метилоранжу.....	87
4.6. Фотодеградація та сорбція інших барвників у присутності $\text{TiO}_2$ та кополімерів $\beta$ -ЦД.....	87
4.6.1. Дослідження ефективності впливу кополімерів $\beta$ -ЦД на фотодеструкцію інших барвників.....	87
4.6.2. Визначення сорбційної здатності кополімерів $\beta$ -ЦД по відношенню до інших барвників.....	89
4.7. Дослідження фотодеструкції та кінетики сорбції бісфенолу А у присутності $\text{TiO}_2$ та К-11.....	92
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ.....	95
5.1. Синтез кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД.....	96
5.1.1. Синтез триетоксисилілпропілуретанів $\beta$ -ЦД на прикладі ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД у мольному співвідношенні 2:1.....	96
5.1.2. Синтез малеїнатів триетоксисилілпропілуретанів $\beta$ -ЦД на прикладі ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД(Мал) <sub>5</sub> .....	96

5.2. Синтез полімерів на основі кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД.....	97
5.3. Синтез модифікованого $TiO_2$ .....	97
5.3.1. Отримання зв'язувального органо-неорганічного шару на поверхні $TiO_2$ (апретування).....	97
5.3.1.1. Апретування малеїнатом $\beta$ -ЦД-триетоксисилілпропілуретану.....	97
5.3.1.2. Апретування триметоксисилілпропілметакрилатним мономером..	97
5.3.2. Отримання основного полімерного шару на поверхні $TiO_2$ .....	99
5.4. Дослідження модифікованого $TiO_2$ методом ІЧ-спектроскопії.....	100
5.5. Фізико-хімічні властивості полімерів кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД.....	103
5.6. Особливості фотодеградації метилоранжу в присутності модифікованого $TiO_2$ .....	104
5.7. Сорбційні властивості модифікованого $TiO_2$ .....	107
5.8. Термодеструкція модифікованого $TiO_2$ .....	108
5.9. Термічні дослідження модифікованого $TiO_2$ .....	115
ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	120

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -ЦД	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -циклодекстрин
АА	Акриламід
АПС	Персульфат амонію
АХ	Акрилоїлхлорид
ГЕМА	гідроксіетилметакрилат
ГП- $\beta$ -ЦД	2-гідроксипропіл- $\beta$ -циклодекстрин
ДЕАЕМ	Діетиламіноетилметакрилат
ДМФА	Диметилформахід
ЕГДМА	Етиленглікольдиметакрилат
КЧ	Крезоловий червоний
МА	Малеїновий ангідрид
МАК	Метакрилова кислота
МБАА	Метилен-біс-акриламід
Me- $\beta$ -ЦД	Метил- $\beta$ -циклодекстрин
МетА	Метакриловий ангідрид
МО	Метилоранж
МС	Метиленовий синій
ТЕА	Триетиламін
ТЕСП	Триетоксисилілпропілізоціанат
TiO <sub>2</sub>	Титан (IV) діоксид
ТСПМ	Триметоксисилілпропілметакрилат
ФФ	Фенолфталеїн

## ВСТУП

Внаслідок стрімкого розвитку промисловості, дедалі актуальнішою постає проблема погіршення стану навколишнього середовища. На сьогодні відомо багато методів очищення води і повітря: відстоювання, фільтрування, коагуляція, адсорбція, абсорбція, нейтралізація, відновлення, флотація, флокуляція, екстракція, десорбція, зворотний осмос, ультрафільтрування, іонний обмін, перегонка і ректифікація, концентрування, окиснення хімічними реагентами, електрохімічне очищення, магнітний метод, ультразвуковий метод, метод утворення осадів тощо. Недоліки цих методів полягають в тому, що вони не забезпечують оптимальних параметрів очищення довкілля від більшості органічних забруднювачів. Тому сьогодні використовують метод гетерогенного фотокаталізу, який виявився найбільш ефективним для цих цілей.

Гетерогенний фотокаталіз на напівпровідникових матеріалах дедалі ширше використовується у процесах очищення води від забруднювачів природного й техногенного походження, для дезінфекції та детоксикації води, видалення газоподібних шкідливих речовин, при органічному синтезі, осадженні металів тощо. Серед цих процесів протягом останніх років привертає велику увагу гетерогенний фотокаталіз за участю діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ), який широко використовується як перспективний фотокаталізатор для деградації забруднюючих речовин. Однак ширина забороненої зони  $\text{TiO}_2$  є доволі значною (3,2 eV) та потребує збудження тільки від УФ-випромінювання, а також масивна рекомбінація фотогенерованих пар електрон-дірка обмежує його загальну фотокаталітичну ефективність. З метою поліпшення властивостей каталізатора та усунення основних недоліків здійснюють його модифікацію різними способами: допуванням атомами металів та



неметалів, сенсibilізацією барвниками, використанням напівпровідникового зв'язку.

На даний час відомі роботи присвячені дослідженню фотодеструкції різних забруднювачів при використанні  $\text{TiO}_2$  та циклодекстринів (ЦД). ЦД можуть утворювати комплекси включення з органічними забруднювачами та органічними пестицидами та здатні таким чином зменшувати вплив хімічних забруднювачів на навколишнє середовище. Синтетичні барвники, на даний час, використовують для багатьох промислових товарів, таких як текстиль, вироби зі шкіри, харчові продукти, будівельні матеріали, засоби побутової хімії тощо. Барвники-забруднювачі можна розкласти під видимим випромінюванням за рахунок фотосенсibilізованої деградації на поверхні напівпровідника.

Відомо, що  $\beta$ -ЦД може стабілізувати колоїди  $\text{TiO}_2$  і полегшити міжфазний процес переносу електрона. Проведено успішні дослідження щодо з'ясування впливу  $\beta$ -ЦД на фотохімічні властивості  $\text{TiO}_2$ . У цьому випадку мова йде про стимулюючу дію ЦД на фотокаталітичну деградацію органічних забруднювачів у суспензіях  $\text{TiO}_2$ . Однак дуже важко відновити ЦД після реакції. Крім того, синтез колоїдів  $\text{TiO}_2$ , модифікованих  $\beta$ -ЦД, складний і трудомісткий, а отримані колоїди стабільні тільки в кислому середовищі. Таким чином, доцільно, використовувати  $\beta$ -ЦД в поєднанні з суспензією  $\text{TiO}_2$  для фотодеграції барвників та інших синтетичних органічних сполук у процесах очищення води.

**Актуальність теми.** Однією з головних проблем сьогодення є постійне зростання кількості органічних забруднювачів в навколишньому середовищі. Тому актуальним є пошук та розробка нових, екологічно безпечних методів деструкції синтетичних органічних сполук, які потрапляють у водні ресурси та повітря. З цього погляду, використання високоефективних окиснювальних процесів (ВОП) для цих цілей є перспективним напрямом, який дозволить більш ефективно вирішувати ці проблеми порівняно з існуючими традиційними методами. Найбільша

привабливість ВОП полягає у тому, що внаслідок їх перебігу утворюються активні радикали, які здатні окиснювати (розкладати) достатньо велику кількість органічних субстратів. Поки що, серед низки ВОП гетерогенний фотокаталіз виявився найбільш ефективним і практично доцільним.

Зараз більшість очисних систем використовують гетерогенні фотокаталізатори створені на основі  $\text{TiO}_2$ , за рахунок його високої фотокаталітичної активності, хімічної стабільності та нетоксичності. Але він має ряд недоліків: вузьку область фотозбудження УФ-світлом (до 390 нм) та низьку адсорбційну здатність. Тому поліпшення властивостей цього каталізатора та усунення зазначених вад є актуальним завданням.

Наразі, одним з найефективніших шляхів підвищення адсорбції органічних забруднювачів на поверхні  $\text{TiO}_2$  є введення у середовище, де проходять фотодеструкційні процеси, циклодекстринів (ЦД) завдяки їх унікальній здатності утворювати комплекси включення з різноманітними органічними сполуками.

На сьогодні існує низка праць присвячених використанню ЦД у процесах деструкції різних забруднювачів у присутності  $\text{TiO}_2$ , однак немає відомостей про використання для цих цілей функціоналізованих похідних ЦД і полімерів на їх основі. Роботи з модифікації  $\text{TiO}_2$  різними шляхами також відомі. Проте, повідомлення про прищеплення на поверхню  $\text{TiO}_2$  полімерів, які б містили ЦД у світовій та у вітчизняній літературі відсутні.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відділі модифікації полімерів у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, зокрема „Наукові основи модифікації оліго- та полісахаридів і створення функціональних полімерних систем на їх основі та інших природновідновлюваних сполук (2009–2013 рр.), № державної реєстрації 0108U010722; „Розвиток знань про деградабельні та інші полімерні системи на основі модифікованих природновідновлювальних сполук” (2014–2017 рр.), № державної реєстрації 0113U007941.

**Мета і задачі дослідження.** Синтез циклодекстриновмісних олігомерів та полімерів, дослідження їхнього впливу на процес фотодеградації забруднювачів довкілля у присутності діоксиду титану.

*Поставлена мета зумовила розв'язання таких задач:*

- Синтезувати похідні  $\beta$ -циклодекстрину ( $\beta$ -ЦД) з реакційноздатними подвійними зв'язками;
- Отримати на основі похідних  $\beta$ -ЦД і метакрилатних мономерів зшиті кополімери;
- Синтезувати модифікований  $\text{TiO}_2$   $\beta$ -циклодекстриновмісними кополімерами;
- Дослідити фізико-хімічні характеристики та особливості структурної організації отриманих олігомерів, кополімерів та модифікованого  $\text{TiO}_2$ ;
- Вивчити вплив синтезованих похідних  $\beta$ -ЦД та кополімерів на їх основі на фотокаталітичну деструкцію органічних забруднювачів, що відбувається у водному середовищі в присутності  $\text{TiO}_2$ ;
- Провести дослідження фотокаталітичної активності модифікованого  $\text{TiO}_2$ .

*Об'єкт дослідження.* Отримання нових каталітичних систем і сорбентів на основі біодеградабельних полімерів та  $\text{TiO}_2$ .

*Предмет дослідження.* Синтез і фізико-хімічні властивості ненасичених похідних  $\beta$ -ЦД та зшитих кополімерів на їх основі, модифікація поверхні  $\text{TiO}_2$ , фотодеструкція барвників і бісфенолу А.

**Методи дослідження.** Для ідентифікації похідних  $\beta$ -ЦД та кополімерів на їх основі використовували методи ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, потенціометричне титрування,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопію. Для дослідження хімічного складу, надмолекулярної структури полімерів та модифікованого  $\text{TiO}_2$  використовували піролітичну мас-спектрометрію та метод рентгенографії, відповідно. Теплофізичні характеристики зразків визначали методами диференційної сканувальної

калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА). Сорбційні властивості, фотокаталітичну активність кополімерів і модифікованого  $\text{TiO}_2$  вивчали з використанням УФ-спектроскопії.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В даній роботі вперше синтезовано похідні  $\beta$ -ЦД, що відрізняються хімічною будовою функціональних груп. Так, триетоксисилілпропілуретанові похідні з малеїнатними групами (ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал) синтезовано шляхом взаємодії  $\beta$ -ЦД, триетоксисилілпропілізоціанату (ТЕСПІ) та малеїнового ангідриду, а малеїнотно-акрилатні похідні – шляхом послідовного ацилювання ОН-груп  $\beta$ -ЦД акрилоїл хлоридом і малеїновим ангідридом.

Вперше синтезовано кополімери  $\beta$ -ЦД шляхом взаємодії синтезованих малеїнатних, акрилатних та метакрилатних похідних  $\beta$ -ЦД з метакрилатними мономерами.

Вперше синтезовано модифіковані зразки  $\text{TiO}_2$  двох типів, що відрізняються хімічною будовою апретного шару. Перший тип отримано шляхом апретування поверхні  $\text{TiO}_2$  синтезованим ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал, а другий тип – триметоксисилілпропілметакрилатом. Утворення полімерного шару на поверхні апретів здійснювали шляхом кополімеризації останніх з  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, діетиламіноетилметакрилатом та етиленглікольдиметакрилатом.

Вперше досліджено вплив синтезованих циклодекстриновмісних олігомерів та полімерів, а також модифікованого  $\text{TiO}_2$  на фотокаталітичну деградацію органічних барвників та бісфенолу А, досліджено сорбційні властивості синтезованих сполук.

**Практична значення одержаних результатів.** Синтезовані зшиті кополімери на основі похідних  $\beta$ -ЦД мають перспективу для використання їх у системах, що здатні розкладати забруднювачі навколишнього середовища під дією УФ-опромінення у присутності  $\text{TiO}_2$ . Синтезовані  $\beta$ -циклодекстриновмісні кополімери можна застосувати також як сорбенти для вилучення органічних забруднювачів з навколишнього середовища.

Модифікація  $\text{TiO}_2$  веде до покращення фотокаталітичної активності цього каталізатора, що, в свою чергу, є перспективним для вирішення актуальних екологічних проблем, зокрема очищення стічних вод від органічних шкідливих речовин.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних джерел, плануванні, проведенні експериментів, обробці та трактуванні їх результатів, підготовці публікацій. У формулюванні мети роботи, координації досліджень брали участь керівник д.х.н., проф. Рябов С. В., к.х.н. Сінельников С. І., чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Керча Ю. Ю. В дослідженнях та аналізі експериментальних даних брали участь канд. фіз.-мат. наук Лаптії С. В. – ІЧ-спектроскопія; к.х.н. Давиденко В. В. – теплофізичні дослідження; пров. інж. Бортницький В. І., к.т.н. Бойко В.В. – піролітична мас-спектрометрія; д.х.н. Штомпель В. І. – рентгенографія, асп. Кобзар Я.Л. – ЯМР-спектроскопія.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були представлені на українських і міжнародних конференціях: сьомій всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 11-14 березня 2013р.); всеукраїнській конференції з міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, 15-17 травня 2013р.); XIV науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2013” (Львів, 26-29 травня 2013р.); VII Scientific International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (Kyiv, 2 – 7 June 2013); XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук ВМС-2013 (Київ, 7 – 10 жовтня 2013р.); восьмій всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 17-20 березня 2014 р.); VII міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 19-24 травня 2014 р.) The 6-th International Conference PLMMP-2014 (Kyiv, on 23-27 May 2014); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії

та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р.); VII міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених присвячена 85-річчю ДВНЗ УДХТУ “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.), Міжнародному науковому конгресі “Сучасні напрямки хімії, біології, фармації та біотехнології” (Львів, 29 вересня – 2 жовтня 2015 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 8 статтях, які опубліковані у провідних фахових журналах України, та 11 тезах доповідей.

**Обсяг і структура роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаної літератури. Зміст роботи викладений на 134 сторінках друкованого тексту, містить 15 таблиць і 46 рисунків. Список використаних джерел налічує 134 посилань.

У **вступі** сформульовано мету та завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У **першому розділі** на основі літературних даних узагальнені методи одержання похідних  $\beta$ -ЦД та полімерів на їх основі, описано способи модифікації  $\text{TiO}_2$ , розглянуто практичне використання циклодекстринів у фотокаталітичних процесах.

У **другому розділі** подано опис використаних реагентів, умови проведення синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** описано вплив ненасичених похідних  $\beta$ -ЦД на перебіг фотодеградації метилоранжу (МО), досліджені фактори, що впливають на цей процес.

**Четвертий розділ** присвячено синтезу кополімерів на основі похідних  $\beta$ -ЦД та метакрилатних мономерів та дослідженню їхньої сорбційної здатності та впливу на фотокаталітичну деградацію різних барвників та бісфенолу А.

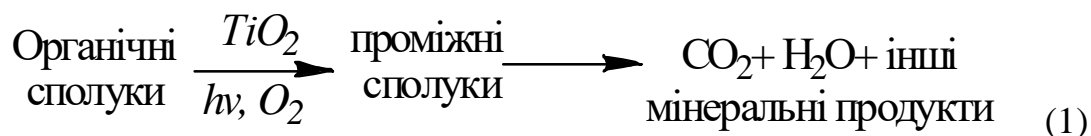
У **п’ятому розділі** описано методики синтезів зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$  та його використання для фотодеструкції МО.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Діоксид титану як каталізатор процесу фотодеградації

1.1.1. Механізм дії  $TiO_2$  в процесах фотодеградації. Діоксид титану – напівпровідникова сполука, що широко використовується як фотокаталізатор для генерації носіїв заряду, тим самим індукуючи відновлювальні та окиснювальні процеси. Зазвичай для аеробної фотокаталітичної реакції за участю титановмісних сполук  $\Delta G$  (енергія Гіббса) є негативною величиною, на відміну від реакції фотосинтезу [1]. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних сполук за участю  $TiO_2$  та утворення відповідних продуктів можна представити таким чином:



Численними дослідженнями встановлено, що фотокаталітична деградація органічних сполук здебільшого здійснюється саме на поверхні  $TiO_2$  [2-5].

Сукупність реакцій, що відбуваються за радикально-ланцюговим та іонно-молекулярним механізмом на поверхні  $TiO_2$ , в кінцевому результаті спричинює відносно швидку деструкцію та мінералізацію органічних сполук з утворенням простих нешкідливих сполук ( $H_2O$ ,  $CO_2$  тощо).

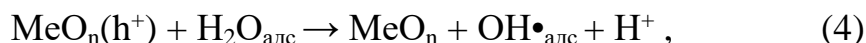
$TiO_2$  завдяки своїм фотокаталітичним властивостям є одним з найкращих матеріалів для розкладання органічних сполук. Зі зменшенням розміру площа питомої поверхні його частинок збільшується, відповідно зростає їхня фотоактивність. Під дією УФ-опромінення на поверхні високодисперсних частинок  $TiO_2$  відбувається низка процесів з утворенням дірок ( $h^+$ ) і вільних електронів ( $e^-$ ) за реакцією:



які в свою чергу сприяють утворенню реакційноздатних радикалів, серед яких радикал  $\text{O}_2^{\bullet-}$  утворюється за реакцією:



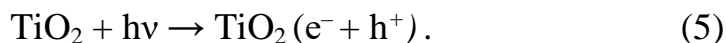
а радикал  $\text{OH}^{\bullet}$  – за реакцією:



де Me – метали з групи полівалентних металів.

Крім того, уможлиблюється утворення інших проміжних радикалів типу  $\text{TiOH}_2^{\bullet+}$  і  $\text{TiO}_2\text{H}^{\bullet+}$ , що мають високу реакційну активність і сприяють деструкції стійких органічних забруднювачів [6].

В атомі титану електрони заповнюють рівні  $4s^2$  і  $3d^2$ , а кисню –  $2s^2$  і  $2p^4$ . В  $\text{TiO}_2$  атоми титану формують неправильний октаедр і мають електронну конфігурацію  $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ . Коли  $\text{TiO}_2$  піддається УФ-опроміненню, електрони з валентної зони ( $e^-$ ) переходять у зону провідності, утворюючи дірки ( $h^+$ ):



Існують три типи кристалічної структури  $\text{TiO}_2$ : анатаз, рутил і брукіт. Інтервал між валентною зоною та зоною провідності становить для анатазу 3,2 еВ, для рутилу 3,02 еВ, для брукіту 2,96 еВ. Таким чином, світло з довжиною хвилі  $l < 385$  нм збуджує електрон, який переходить від валентної зони до зони провідності, утворюючи пару електрон-дірка.

Фотокаталізатор характеризується здатністю адсорбувати одночасно два реагенти, які при ефективному поглинанні світла можуть бути відновленими чи окисненими. Іншою властивістю фотокаталізатора є здатність переносити електрони від зони провідності до адсорбованої частинки (акцептора); ця здатність залежить від положення зони енергії (смуги енергії) напівпровідника та редокс-потенціалів адсорбату.

Якщо адсорбовані пари являють собою воду та розчинений кисень ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ), тоді вода взаємодіє з позитивним зарядом і розщеплюється на  $\text{OH}^{\bullet}$  і  $\text{H}^+$ . Оскільки кисень є сильним окисником, він відновлюється



фотоелектроном у зоні провідності з утворенням аніон-радикалу  $O_2^{\bullet-}$ , який своєю чергою реагує з протоном  $H^+$ , генеруючи гідропероксильний радикал ( $HO_2^{\bullet}$ ). При подальших зіткненнях з електроном утворюється радикал  $HO_2^-$ , який розщеплюється на протон і молекулу  $H_2O_2$ . Наведений ланцюг реакцій веде до утворення реакційноздатних кисневмісних частинок, таких як  $H_2O_2$ ,  $O_2^{\bullet-}$  та  $OH^{\bullet}$ .

Допоміжний вплив на цей процес чинить барботування іонізованим повітрям, збагаченим киснем. При дії імпульсного високовольтного розряду за підвищеної концентрації кисню в повітряному потоці формується повітряне середовище з підвищеною окиснювальною активністю, оскільки при цьому утворюються озон, атомарний кисень та низка радикалів; серед них найактивнішими і довгоіснуючими є  $OH^{\bullet}$  і система  $HO_2^{\bullet}/O_2$ , які в складних фотокаталітичних реакціях обумовлюють подальші процеси розриву зв'язків і трансформацію високомолекулярних органічних речовин у різноманітні проміжні сполуки.

Комплексний фізико-хімічний гомогенно-гетерогенний вплив на деструкційні процеси у водному середовищі, яке містить Фентонівський реагент (розчин пероксиду гідрогену та солі феруму) і дисперговані частинки  $TiO_2$ , який додатково підсилюється барботуванням іонізованим повітрям, збагаченим киснем, забезпечує достатню ефективність процесів очищення води від стійких органічних сполук. Згідно з проведеними дослідженнями [7, 8], у процесі трансформації органічних речовин під дією УФ-опромінення утворюються проміжні сполуки, а потім відбувається повна мінералізація їх.

Використання комбінованої технології гомогенно-гетерогенної фотокаталітичної обробки водних систем, що містять стійкі органічні сполуки, дає змогу забезпечити ефективне очищення. При цьому ступінь очищення визначається концентрацією введеного  $TiO_2$ , а також іонізованого повітря, збагаченого киснем, і тривалістю УФ-опромінення. Певну роль відіграє питома площа поверхні та властивості каталітичних

шарів, нанесених на мембрани, розмір пор, а також характеристики кристалічних фракцій  $\text{TiO}_2$  з переважно анатазною структурою. Наразі відомі шляхи удосконалення цих технологій, наприклад, синтез оксидів металів з покращеними фотокаталітичними властивостями для розвитку комбінованого гетерогенно-гомогенного фотокаталізу і поєднання його з іншими фізико-хімічними процесами.

1.1.2. Способи модифікації  $\text{TiO}_2$ . На даний час  $\text{TiO}_2$  широко використовується як перспективний фотокаталізатор для деградації забруднюючих речовин. Однак ширина забороненої зони  $\text{TiO}_2$  є доволі значною (3,2 eV) та потребує збудження тільки від УФ-випромінювання, а також рекомбінація фотогенерованих пар електрон-дірка обмежує його загальну фотокаталітичну ефективність. З метою поліпшення властивостей каталізатора та усунення основних недоліків здійснюють його модифікацію різними способами: допуванням атомами металів та неметалів [9,10], сенсibilізацією барвниками [11], використанням напівпровідникового зв'язку [12].

1.1.2.1. Допування іонами та оксидами металів. Порошок  $\text{TiO}_2$  можна модифікувати Cu та Au в різних комбінаціях, методики синтезу описано в роботах [13–17]. Методики синтезу модифікованого  $\text{TiO}_2$  Au досить складні, як джерело Au використовують тетрахлораурат(III) водню ( $\text{HAuCl}_4$ ). Фотокаталітичну активність каталізаторів, модифікованих Cu та Au, у видимому світлі оцінювали за розкладанням газоподібного 2-пропанолу (ІПА) в ацетоні. Фотоактивність отриманих каталізаторів відображено в ряді  $\text{Cu-Au-TiO}_2 \textcircled{\text{R}} \text{Cu-TiO}_2 \textcircled{\text{R}} \text{Au-TiO}_2 \textcircled{\text{R}} \text{TiO}_2$ . Оцінка фотокаталітичної активності показала, що модифікація металами сприяє ефективнішому розкладанню ІПА у видимому світлі порівняно з вихідним  $\text{TiO}_2$  [18].

Модифікований платиною  $\text{TiO}_2$  на природних цеолітах ( $\text{Pt-TiO}_2/\text{цеоліт}$ ) отримують за золь-гель-методикою і методом фотовідновного

осадження. Методику синтезу описано в літературі [19]. Фотокаталітична активність отриманого каталізатора була перевірена ефективністю впливу його на знебарвлення розчину метилового оранжевого (МО) під УФ-опроміненням. Результати показують, що легування Pt підвищує швидкість знебарвлення барвника в три рази.

Плівки  $\text{TiO}_2$ , отримані за методикою [20], покривають методом осадження Ag або Pt за допомогою приладу SCD 030 Union FL 9496 (Balzers) завдяки магнетронному розпиленню. Нині опубліковано результати дослідження щодо використання модифікованого сріблом та платиною  $\text{TiO}_2$  для деградації забруднювачів довкілля [21–23].

У літературі [24] описано метод модифікації  $\text{TiO}_2$  кобальтом, нікелем, манганом та купрумом. Використання зазначених металів дає змогу значно збільшити поверхню каталізатора, здешевити технологію за рахунок менш дорогих компонентів і уникнути додаткових стадій синтезу. Автори зазначають, що допування іонами перехідних металів сприяє значному збільшенню фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$  в реакції денітрифікації води, що робить їх перспективними для очищення питної води від нітратного забруднення.

1.1.2.2. Допування атомами неметалів. Методика синтезу  $\text{TiO}_2$  допованого нітрогеном описана у роботі [25]. Фотокаталітичну активність модифікованого каталізатора визначали за допомогою реакції розкладання фенолу. Було показано, що швидкість розкладання фенолу у присутності модифікованого  $\text{TiO}_2$  вища порівняно з немодифікованим у 4 рази. Також здійснюють комплексне допування нітрогеном і ферумом для підвищення фотоактивності  $\text{TiO}_2$  в області видимого світла [26,27].

Каталізатор  $\text{TiO}_2$ , модифікований фосфором (P), отримують золь-гель-методом [28]. Фотокаталітичну активність P-модифікованого  $\text{TiO}_2$  було досліджено при розкладі метиленового синього. Встановлено, що

вона в 1,5 раза вища, ніж активність комерційного продукту Degussa P-25, і на 49% вища порівняно з немодифікованим  $\text{TiO}_2$  при УФ-опроміненні.

$\text{TiO}_2$ , модифікований вуглецем (C), синтезують шляхом гідролізу тетраклориду титану ( $\text{TiCl}_4$ ) з діетиламіном ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH з наступним прожарюванням при 400 °C. Обов'язковою є подальша обробка водним NaOH для промивання, детально методику синтезу описано в роботі [29]. Цей фотокаталізатор отримують ще й іншим шляхом – модифікацією комерційного анатазу  $\text{TiO}_2$  в атмосфері спиртів при 120 °C протягом 4 год за підвищеного тиску [30].

Перспективним напрямом удосконалення  $\text{TiO}_2$  для процесів фотокаталізу є використання кремнію та його оксидів та деяких кремнійорганічних сполук. Порожнисті наносфери  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  були синтезовані з використанням наночастинок вуглецю як матриці, тетрабутил титанату (ТБТ) та тетраетоксисилану (ТЕОС). У літературі [31] наведено детальний опис синтезу порожнистих наносфер  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  з підвищеною фотокаталітичною активністю та адсорбційною здатністю щодо забруднюючих речовин, таких як метилоранж, метиленовий синій, фенол.

Серію водорозчинних полімерних продуктів було отримано за допомогою реакції органополісилоксану з кінцевими гідроксильними групами поліоксіетилену. Як приклад використовують дескриптор "ПЕГ2000-силікон", утворений з поліоксіетиленгліколю 2000, малеїнового ангідриду і полідиметилсилоксану. Таким модифікованим силіконом обробляють  $\text{TiO}_2$ , масова частка якого в утвореному матеріалі становить 10%. Повний опис синтезу наведено в літературі [32].

Каталізатор  $\text{TiO}_2$ , легований Si, був отриманий шляхом гідротермальної конденсації тетрабутилтитанату (ТБТ) і тетраетилортосилікату (ТЕОС) з використанням октадециламіну ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ ) як темплата [33].

1.1.2.3. Модифікація поверхні  $\text{TiO}_2$  органічними речовинами. Поряд з описаними методами модифікації  $\text{TiO}_2$  ефективним способом покращення властивостей фотокаталізатора є привиття на його поверхню речовин з реакційноздатними групами.

Останнім часом було встановлено, що модифікація  $\text{TiO}_2$  органічними речовинами виявилася досить ефективним способом поліпшення фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$  у видимій області спектру, тому багато уваги приділяється матеріалам  $\text{TiO}_2$ , сенсibilізованим барвниками [34]. Однак у таких фотокаталізаторів молекули барвника лише адсорбуються на поверхні  $\text{TiO}_2$  без утворення хімічних зв'язків. Одним із способів покращення властивостей фотокаталізатора являється хімічна модифікація його поверхні [35].

У роботі [36] показано, що на поверхню  $\text{TiO}_2$  досить легко прищеплюються кремнійорганічні мономери в кількості  $\sim 2\%$ .

Автори робіт [35, 37] отримали фотокаталізатори шляхом модифікації поверхні  $\text{TiO}_2$  різними ізоціанатами, толуїлен-2,4-діізоціанатом (2,4-ТДІ) і м-ксилилендіізоціанатом (м-КДІ).

Нині перспективним є отримання гібридних полімерних матриць на основі  $\text{TiO}_2$  та похідних циклодекстринів (ЦД). Для формування хімічних зв'язків між ЦД і  $\text{TiO}_2$ , карбоксильну групу вводили в кополімер, отриманий шляхом взаємодії аліл- $\beta$ -ЦД й акрилової кислоти (АК). Показано, що фотоактивність полі(ЦД-ко-АК)/ $\text{TiO}_2$  в 2,6 рази вище, ніж у колоїдного  $\text{TiO}_2$  в процесі деградації метилового оранжевого [38].

Сполученням унікальних особливостей термочутливого полімерного матеріалу на основі N-ізопропілакриламід (N-ІПАМ), малеїнату  $\beta$ -ЦД (МА- $\beta$ -ЦД) і  $\text{TiO}_2$ , легованого багат шаровими вуглецевими нанотрубками (БШВНТ), нещодавно синтезовано термочутливий фотокаталізатор полі-(N-ІПАМ-ко-МА- $\beta$ -ЦД)/( $\text{TiO}_2$ -БШВНТ) [39].

1.1.3. Практичне використання  $\text{TiO}_2$ . З моменту запровадження комерційного виробництва на початку ХХ століття  $\text{TiO}_2$  широко використовується як пігмент [40], у сонцезахисних кремах [41], фарбах [42], мазах, пастах [43] і т. п. У 1972 році Fujishima А. та Honda К. відкрили явище фотокаталітичного розщеплення води на електроді  $\text{TiO}_2$  під ультрафіолетовим (УФ) світлом [44]. Відтоді величезні зусилля були присвячені дослідженню  $\text{TiO}_2$ , що призвело до розширення застосування його в різних областях: від сонячної енергетики й фотокаталізу до використання як фотохромів та сенсорів [45,46].

1.1.3.1. Очищення води та повітря.  $\text{TiO}_2$  широко використовується для очищення повітря від органічних домішок. Наразі вже доведено, що на поверхні цього фотокаталізатора можуть бути окиснені (мінералізовані) до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  практично всі органічні речовини. На практиці будь-який фотокаталітичний очищувач повітря містить пористий носій з нанесеним  $\text{TiO}_2$ , який опромінюють світлом і через який продувають повітря. Органічні молекули з потоку адсорбуються на поверхні фотокаталізатора і окиснюються до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  під дією світла від УФ-лампи.

Цінною розробкою сьогодення є створення самоочищуваних стекол.  $\text{TiO}_2$  – сполука, прозора для видимого світла, тому тонкі плівки з  $\text{TiO}_2$ , нанесені на скло, непомітні для ока. А саме скло, покрите такою плівкою, здатне до самоочищення під дією світла від органічних забруднень за рахунок фотокаталітичного процесу окиснення. Під дією природного світла чи від ламп денного світла за 1 год на поверхні може зруйнуватися шар забруднювача завтовшки  $60 \text{ \AA}$  [47].

Широкомасштабним є використання  $\text{TiO}_2$  у фотокаталізі для очищення води від органічних домішок. Так само, як і в повітрі, у воді органічні домішки, потрапивши на поверхню частинки  $\text{TiO}_2$ , можуть бути окиснені до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найперспективнішим є використання  $\text{TiO}_2$  для очищення стічних вод у накопичувальних резервуарах і відстійниках. Встановлено, що пестициди, використовувані в сільському господарстві, у водоймах руйнуються упродовж кількох місяців. Додавання невеликих кількостей нешкідливого  $\text{TiO}_2$  дає змогу скоротити цей час до кількох днів без використання штучних джерел світла, оскільки процес іде під дією сонячного світла [48].

1.1.3.2. Фотодеградація барвників. Феноли й азобарвники добре відомі через їх високу токсичність. Ці шкідливі речовини безперервно потрапляють у водне середовище за рахунок різноманітних антропогенних викидів. Протягом багатьох років здійснюється розробка різних методів використання  $\text{TiO}_2$  з оптимальними умовами для деградації цих органічних речовин [49–51].

Автори роботи [52] досліджували процес фотокаталітичної деградації УФ/ $\text{TiO}_2$  для комерційних азобарвників. Деструкція барвників у присутності  $\text{TiO}_2$  збільшувалася втричі.

Аналогічним чином здійснювалося дослідження фотокаталітичної деградації різних барвників з використанням  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора під дією УФ- або сонячних променів [53–55].

У роботі [56] вивчали фотокаталітичне окиснення метилоранжу у водних суспензіях полікристалічного  $\text{TiO}_2$  різних виробників при штучному освітленні.

Автори роботи [57] досліджували  $\text{TiO}_2$  рутил-анатазної модифікації, отриманий шляхом зміни температури та тривалості теплової обробки. Було виявлено, що поєднання фаз рутилу й анатазу може поліпшити фотокаталітичну активність порошоків  $\text{TiO}_2$ .

Каталізатори на основі  $\text{TiO}_2$  були синтезовані з використанням золь-гель-методики з двох різних алкоксидів: титан(IV) тетрабутоксиду та титан(IV) ізопропоксиду, так звані  $\text{TiO}_2$ -ТБОТС та  $\text{TiO}_2$ -ІПОТС відповідно [58]. Каталізатори використовували для деградації текстильного барвника

Реактивного Помаранчевого-122, 100% знебарвлення з  $\text{TiO}_2$ -ТБОТС відбувалося за 40 хв. Однак при використанні  $\text{TiO}_2$ -ІПОТС знебарвлення становило лише 27,7%.

Автори роботи [59] використовували УФ-світло з  $\text{TiO}_2$  для деградації еріоглацину. Було відзначено, що фотокаталітична деградація з використанням  $\text{TiO}_2$  є ефективним, економічним і швидким методом видалення еріоглацину з водного розчину.

У літературі [60] повідомляється про виготовлення самоорганізованого упорядкованого мезопористого  $\text{TiO}_2$  з висококристалічною анатазною структурою та великою площею поверхні, а також охарактеризовано його фотокаталітичну продуктивність щодо деградації барвників при дії лише сонячного світла. Результати показують, що фотодеградація барвників сильно залежить від заряду як поверхні мезопористого  $\text{TiO}_2$ , так і барвника. Заряд барвника можна регулювати зміною рН розчинів.

Фотокаталітична активність нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , синтезованих із використанням електродхімічного та ультразвукового методів [61], була випробувана на деградації водного розчину комерційного барвника Чорного кислого 1 порівняно з комерційними фотокаталізаторами  $\text{TiO}_2$ . Результати показали, що трубки  $\text{TiO}_2$ , синтезовані з використанням ультразвукового методу, мали на 10% вищу продуктивність, ніж синтезовані електродхімічним способом, і більш ніж на 20% вищу за активність інших зразків  $\text{TiO}_2$ .

1.1.3.3. Фотодеградація різних органічних забруднювачів довкілля. На сьогодні  $\text{TiO}_2$  має великий потенціал для деградації органічних забруднювачів і досить широко та інтенсивно використовується у цьому напрямі.

$\text{TiO}_2$  (анатазна форма) був використаний як фотокаталізатор при окисненні гептану [62]. Фотокаталітичне гідроксилювання бензену в присутності  $\text{TiO}_2$ , допованого платиною, здійснювалось у роботі [63].



Автори роботи [64] дослідили фотокаталітичну деградацію нафталіну в присутності неорганічних аніонів і  $\text{TiO}_2$ . Швидкість деградації нафталіну збільшилась в 3 рази порівняно з використанням лише фотокаталізатора. Автори відмічають високу ефективність впливу неорганічних аніонів для фотодеструкційних процесів.

Гетерогенне фотокаталітичне дегідрування етанолу з використанням  $\text{TiO}_2$  описано в джерелі [65], а фотокаталітичне окиснення з додаванням  $\text{TiO}_2$  деяких арилспиртів в ацетонітрилі теж досліджено в літературі [66].

Встановлено проміжні сполуки й механізм реакції фотомінералізації тримеллітової [67] та щавлевої кислот [68] при дії УФ-опромінення у водних суспензіях  $\text{TiO}_2$ .

Автори роботи [69] проводили фотокаталітичну деградацію 4-хлорфенолу у воді в присутності порошків  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . В обох випадках швидкість деградації фенолу була близькою до швидкості при використанні P25 Degussa.

Фотокаталітична деградація промислових поверхнево-активних речовин (ПАР) лаурилсульфат натрію (ЛС-Na) і додецилбензенсульфонат натрію (ДБС-Na) була досягнута за допомогою  $\text{TiO}_2$ , імобілізованого на склі [70]. Найвищий рівень деградації зі значенням 80% був досягнутий через 60 хв опромінення.

Фотокаталітичну мінералізацію різних ароматичних сполук досліджено в роботі [71] у присутності  $\text{TiO}_2$ . Інші автори [72] здійснювали фотокаталітичну деградацію водного розчину нітробензолу з використанням зразків нанокристалічного  $\text{TiO}_2$  (8–29 нм) з різною шириною забороненої зони. Анатазний зразок мав найвищу каталітичну ефективність.

Фотокаталітичний процес для руйнування нітрогенвмісних органічних сполук досліджено в роботі [73]. Фотокаталітична деградація 6-членних гетероатомних сполук, таких як піридазин, піримідин і піразин у

водній суспензії  $\text{TiO}_2$  була досягнута повною мінералізацією досліджуваних сполук.

У роботі [74] досліджували фотокаталітичну деградацію тринітротолуолу, тринітробензолу та динітробензолу під впливом УФ-світла з використанням  $\text{TiO}_2$  як каталізатора і виявили, що деградація відбувається шляхом окиснення та відновлення. Вплив нано- $\text{TiO}_2$  на фотокаталітичну деградацію нітробензолу було досліджено в роботі [75] для видалення нітроароматичних сполук з потоків забрудненої води.

## 1.2. Циклодекстрини у фотокаталітичних процесах

1.2.1. Будова та властивості ЦД. Циклодекстрини – це циклічні олігосахариди, що включають найчастіше від шести до восьми D – глюкопіранозних одиниць, з'єднаних 1,4-глікозидними зв'язками (рис. 1.1). Три найважливіших представники циклодекстринів – це  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -ЦД),  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) і  $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -ЦД), які містять відповідно шість, сім і вісім глюкопіранозних одиниць. Відомо кілька інших, менш поширених циклодекстринів, включаючи  $\delta$ -циклодекстрин та  $\theta$ -циклодекстрин (дев'ять і десять одиниць відповідно), а також п'ятичленний пре- $\alpha$ -циклодекстрин. Номенклатура із залученням літер грецького алфавіту слугує для позначення членів цього гомологічного ряду з різним розміром кілець і, по суті, вже носить історичний характер [76].

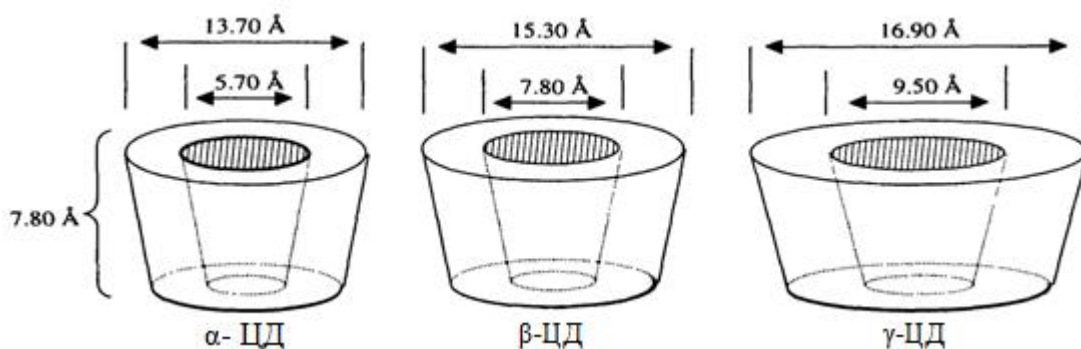


Рис. 1.1. Найважливіші представники циклодекстринів.

$\beta$ -циклодекстрин називають ще цикломальтогептозою, циклогептаглюканом та циклогептаамілозою; аналогічні терміни існують і для інших членів цього ряду сполук. Циклодекстрин часто зображують у вигляді конусоподібного тора або зрізаної воронки, і як у каліксаренів є верхнє й нижнє вінця, в циклодекстринів є дві торцеві поверхні: вузька й широка. Вузька поверхня – це вузький кінець тора, що включає первинні гідроксильні групи. Ширша поверхня містить групи –СНОН. Шестичленні D-глюкопіранозні кільця з'єднано так, що всі їхні поверхні спрямовано до центральної гідрофобної порожнини. Саме наявність цієї порожнини, яка може мати різний розмір, у поєднанні з розчинністю у воді, обумовленою гідрофільними ОН-групами, надає циклодекстринам унікальну здатність до комплексоутворення у водному розчині [77,78].

Загалом фізичні та хімічні властивості циклодекстринів відносно рівномірно змінюються в ряду від  $\alpha$ - до  $\gamma$ -ЦД, хоча характеристики вже  $\delta$ -ЦД починають відхилятися. Зі збільшенням кількості D-глюкопіранозних одиниць зменшується жорсткість сполуки, тому вищі члени циклодекстринового ряду проявляють набагато меншу здатність зв'язувати молекули «гостей». Проте монотонність порушується для розчинності циклодекстринів у воді, яка значно менша у  $\beta$ -ЦД, ніж у попереднього ( $\alpha$ -) й наступного ( $\gamma$ -) аналогів. Така поведінка  $\beta$ -ЦД має певне значення при використанні його в ролі «хазяїна» в розчині. Найважливіші параметри циклодекстринів наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

### Характеристики $\alpha$ -, $\beta$ - та $\gamma$ -циклодекстринів

Параметр	Циклодекстрини		
	$\alpha$ -ЦД	$\beta$ -ЦД	$\gamma$ -ЦД
Кількість одиниць глюкози	6	7	8
Центральний діаметр внутрішньої порожнини, Å	5,0	6,2	8,0

Розмір кільця (кількість атомів С)	30	35	40
Кристалізаційна вода, мас. %	10,2	13–15	8–18
Молекулярна маса	972	1135	1296
Розчинність у воді за кімн. т-ри, г/100 мл	14,5	1,85	23,2
Температура плавлення, °С	255–260	255–265	240–245
Кількість молекул Н <sub>2</sub> О в порожнині	6	11	17
Об'єм порожнини, 10 <sup>6</sup> пм <sup>3</sup>	174	262	427

Циклодекстрини належать до класу надзвичайно важливих сполук-«хазяїв», які широко використовують у каталізі [79], харчовій [80], косметичній [81] та фармацевтичній галузях промисловості [82], зазвичай у ролі агентів для повільного виділення і доставки речовин. Вони також надзвичайно важливі як імітатори ферментів. Суттєвою перевагою циклодекстринів перед іншими сполуками-«хазяями» є абсолютна нетоксичність в широкому діапазоні дозування [83].

Зазвичай взаємодія циклодекстину з неполярною молекулою-гостем веде до утворення молекулярних сполук включення складу 1: 1, в яких молекула «гостя» вбудовується в порожнину циклодекстину. Загальну схему утворення комплексу включення між циклодекстринами та «гостем» наведено на рис. 1.2.

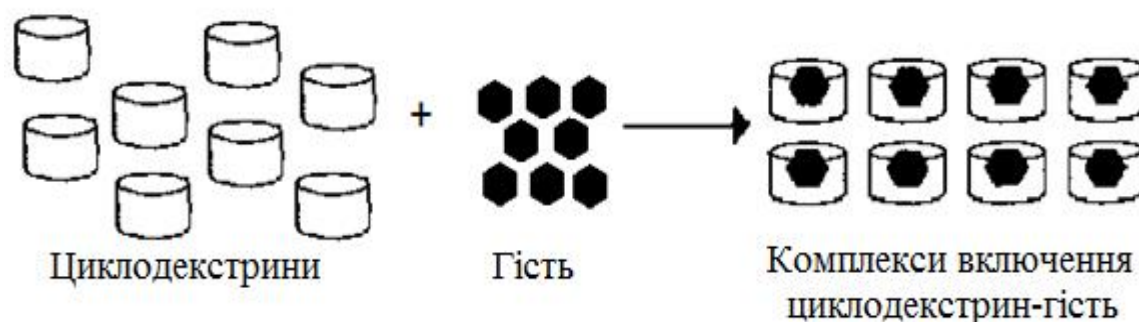


Рис. 1.2. Схема утворення комплексу включення між «хазяїном» (ЦД) та «гостем».

Загалом комплекси циклодекстринів у твердому стані можна поділити на три категорії – каналні, кліткові та шарові – залежно від орієнтації циклодекстринових молекул і зв'язків між сусідніми порожнинами. Надалі їх поділяють залежно від відносної орієнтації поверхонь первинних та вторинних гідроксилів [84,85].

Унікальна здатність ЦД утворювати комплекси включення може бути передана полімерним зшитим матеріалам на їх основі.

Поєднання ЦД і гідрогелів в одному матеріалі спричинює явище синергізму: гідрофільна сітка підвищує біосумісність і запобігає розчиненню у фізіологічному середовищі, підвищуючи стабільність комплексів включення, в той час як наявність ЦД визначає механічні характеристики і забезпечує регулювання завантаження і вивільнення лікарських препаратів [86].

1.2.2. Синтез похідних ЦД заміщенням гідроксильних груп різними ацилюючими агентами.

1.2.2.1. Використання хлорангідриду та ангідриду оцтової кислоти. На даний час широко досліджуються можливості регіоселективного заміщення гідроксильних груп  $\alpha$ - і  $\beta$ -циклодекстринів. З цією метою найчастіше використовують хлорангідрид і ангідрид оцтової кислоти (рис. 1.3).

Заміщення здійснюють шляхом ацетилювання  $\alpha$ - (1) і  $\beta$ -циклодекстринів (2) оцтовим ангідридом (*метод а*) і хлорангідридом оцтової кислоти (*метод б*):

- за *методом а* ацетилювання проводять у ДМФА в присутності бікарбонату натрію, що дає змогу суттєво пом'якшити умови реакції.
- за *методом б* ацетилювання проводять в ДМФА в присутності триетиламіну. В обох випадках слід забезпечити 1,5-разовий надлишок ацетилювального агента щодо всіх гідроксильних груп [87].

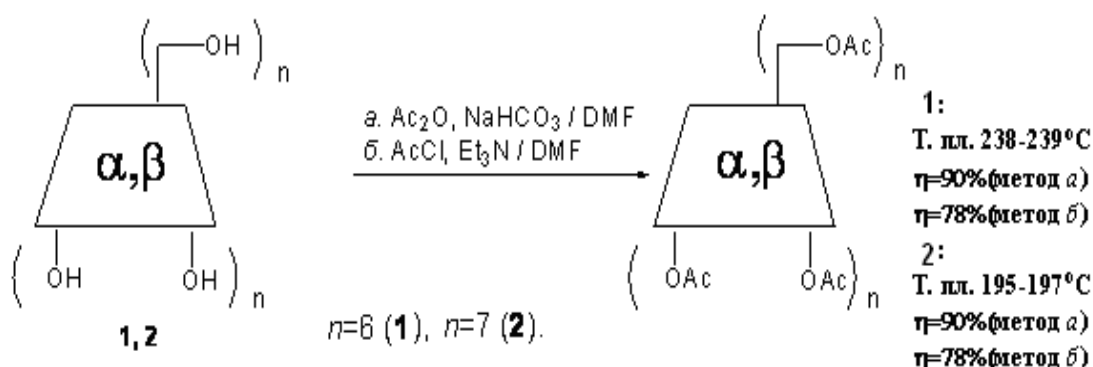


Рис. 1.3. Схема ацетилювання ЦД: ангідридом (а) та хлорангідридом (б) оцтової кислоти (де,  $\eta$  – вихід продукту).

1.2.2.2. Використання бурштинового, малеїнового та аконітового ангідриду. Ацилювання ЦД (I) бурштиновим (II), малеїновим (III) та аконітовим (IV) ангідридом [78] проводять за однаковою схемою без використання каталізаторів. В результаті отримують сукциніл-циклодекстрин (Va), малеїнілциклодекстрин (Vb) та аконільований циклодекстрин (Vc) (рис. 1.4).

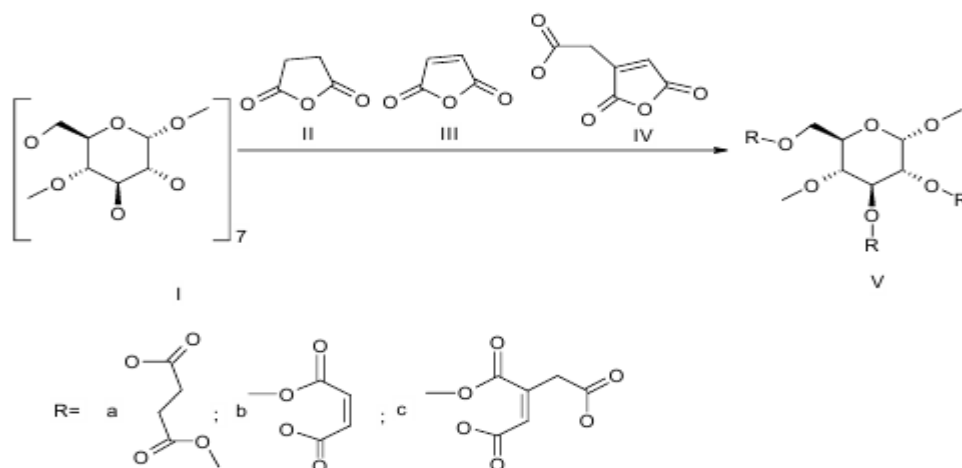


Рис. 1.4. Схема ацетилювання  $\beta$ -ЦД ангідридами: бурштиновим II, малеїновим III, аконітовим IV.

1.2.2.3. Використання малеїнового ангідриду у ДМФА. Ацилювання  $\beta$ -ЦД проводять у ДМФА в присутності гідриду натрію при енергійному перемішуванні за кімнатної температури. Потім порошок МА повільно додають до розчину утвореного оксоаніону чи

епоксиду  $\beta$ -ЦД. Реакційну суміш безперервно перемішують у герметичній колбі з круглим дном на масляній бані за контрольованої температури (від 25 до 130 °С) протягом 24 год. Продукт реакції білий порошок малеїнату ЦД висаджують і промивають великою кількістю ацетону і сушать у вакуумному ексікаторі за кімнатної температури [89].

1.2.3. Полімеризація ненасичених похідних циклодекстринів. Для отримання розчинних ЦД-вмісних полімерів необхідно використовувати ненасичені похідні ЦД з невисоким ступенем заміщення, бажано монопохідні (рис. 1.5).

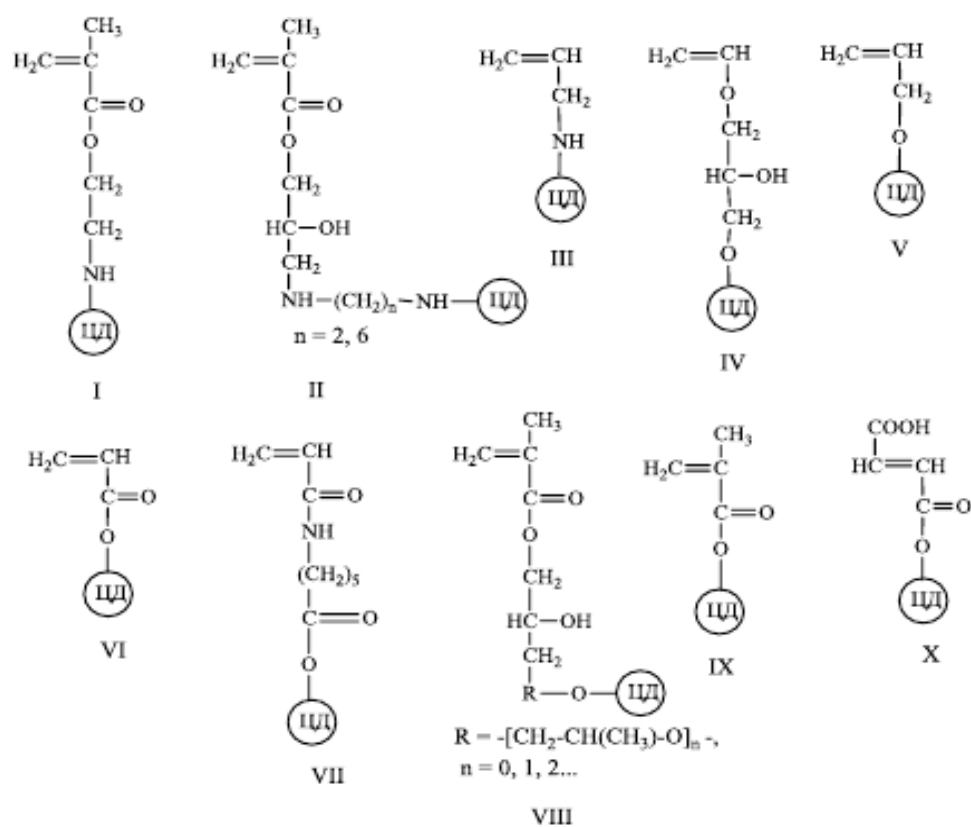


Рис. 1.5. Структура деяких ненасичених похідних ЦД: 6-монодеокси-6-метакрилоїлетиламіно-ЦД (I); 6-монодеокси-6-(2-гідрокси-3-метакрилоїлетилендіамін)-ЦД і 6-монодеокси-6-(2-гідрокси-3-метакрилоїл-гексаметилендіамін)-ЦД (II); 6-монодеокси-6-аліламіно-ЦД (III) і монодеокси-(3-алілокси-2-гідроксипропіл)-ЦД (IV); аліл-ЦД (V); акрилоїл-ЦД (VI) і акрилоїл-6-амінокапроноїл-ЦД (VII); 2-гідрокси-3-метакрилоїл-оксипропіл-ЦД (VIII); метакрилоїл-ЦД (IX); малеоліл-ЦД (X).

Зазвичай проводять вільнорадикальну сополімеризацію у водному розчині [90-97], в органічних розчинниках [98, 99] або їх сумішах [100, 101]. Поряд з динітрил-азо-біс-ізомалеїною кислотою (ДИНІЗ) [95, 98-101] як ініціатор використовують водорозчинний персульфат калію [90–192, 104]. Кополімеризацією ненасичених похідних ЦД з гідрофільними мономерами, такими як N-вінілпіролідон (ВП) [91–95], аліламін [90], акриламід і акрилова кислота [96, 101], N-ізопропілакриламід [98, 102], 2-гідроксіетилакрилат [97] (рис. 1.6), отримано нейтральні, іоногенні, рН- та термочутливі водорозчинні полімерні похідні ЦД, а також гідрогелі.

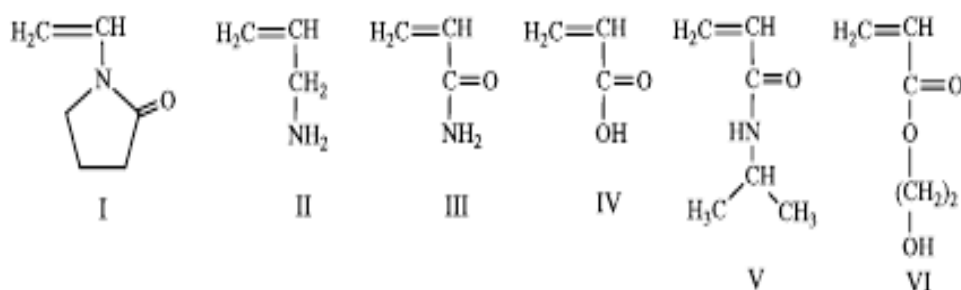


Рис. 1.6. Мономери, використовувані для синтезу гідрофільних полімерів ЦД: N-вінілпіролідон (I), аліламін (II), акриламід (III), акрилова кислота (IV), N-ізопропілакриламід (V), 2-гідроксіетилакрилат (VI).

Описано синтез сітчастих полімерів, гомо- і кополімерів  $\beta$ -ЦД і 2-гідроксіетилметакрилату для використання як стаціонарної фази в рідинній хроматографії. Зшитий полімер отримано також реакцією 2-гідроксіетилметакрилату з  $\beta$ -ЦД і 1,6-гексаметилендіізоціанатом у присутності етиленглікольдиметакрилату [103, 104].

1.2.4. Роль циклодекстринів у фотокаталітичних процесах. Циклодекстрини можуть утворювати комплекси включення з органічними забруднювачами, барвниками і різними пестицидами та здатні таким чином зменшувати вплив цих шкідливих речовин на навколишнє середовище [105]. Синтетичні барвники використовують для багатьох промислових товарів, таких як текстиль, вироби зі шкіри, харчові



продукти, будівельні матеріали, засоби побутової хімії тощо. Підраховано, що з загальної кількості барвників, які використовуються у виробництві до 10% вивільняються у воду, повітря і ґрунт [106]. Барвники-забруднювачі можна розкласти під видимим випромінюванням за рахунок фотосенсибілізованої деградації на поверхні напівпровідника. Однак тільки з адсорбованої молекули барвника заряд у збудженому стані може перейти в зону провідності напівпровідника. Така деградація зазвичай не є ефективною.

Автори роботи [107] зазначають, що  $\beta$ -ЦД може стабілізувати колоїди  $\text{TiO}_2$  і полегшити міжфазний процес переносу електрона. Проведено успішні дослідження щодо з'ясування впливу  $\beta$ -ЦД на фотохімічні властивості  $\text{TiO}_2$ . Деякі автори повідомляють про стимулювальну дію циклодекстрину на фотокаталітичну деградацію органічних забруднювачів у суспензіях  $\text{TiO}_2$  [108, 109]. Однак дуже важко відновити циклодекстрин після реакції. Крім того, синтез колоїдів  $\text{TiO}_2$ , модифікованих  $\beta$ -ЦД, складний і трудомісткий, а отримані колоїди стабільні тільки в кислому середовищі. Таким чином, доцільно, використовувати  $\beta$ -ЦД в поєднанні з суспензією  $\text{TiO}_2$  для фотодеградації барвників у процесах очищення води [110].

У літературі [111, 112] досліджено вплив циклодекстрину на фотодеградацію біс(4-гідроксифеніл)етану та 1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану з використанням  $\text{TiO}_2$ . Запропоновано модель взаємодії бісфенол- $\beta$ -циклодекстрин- $\text{TiO}_2$ , де органічна сполука спочатку вступає у взаємодію типу «хазяїн/гість» з  $\beta$ -циклодекстрином, а потім адсорбується на поверхні  $\text{TiO}_2$ . По суті це означає, що  $\beta$ -циклодекстрин виступає в ролі «містка» для органічних речовин при адсорбції на  $\text{TiO}_2$ . Показано, що введення в систему  $\beta$ -циклодекстрину значно підвищує інтенсивність фотодеградації сполук органічної природи.

Автори роботи [111] зазначають, що після опромінення 1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану протягом 12 год ефективність фотодеградації

в присутності  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -циклодекстрину й  $\text{TiO}_2$  сягає 49, 90 і 86% відповідно, а за відсутності циклодекстрину фотодеградація становила лише близько 20%. Зниження ефективності фотодеградації органічних сполук при використанні  $\alpha$ -циклодекстрину порівняно з  $\beta$ - і  $\gamma$ -циклодекстрином автори роботи [112] пояснюють тим, що  $\alpha$ -циклодекстрин не може формувати стійкі комплекси типу «хазяїн/гість» з цією органічною речовиною, внаслідок чого в системі наявні вільні молекули бісфенолу, які вступають в конкурентну адсорбцію на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

Слід зазначити, що на фотокаталітичні процеси з використанням діоксиду титану впливають рН середовища, концентрація циклодекстрину й речовин, що підлягають фотодеградації. В літературі [113] повідомляється, що при збільшенні рН від 3 до 12 швидкість фотодеградації біс(4-гідроксифеніл)етану знижується. На думку авторів це пов'язано зі зміною поверхневого заряду  $\text{TiO}_2$  з позитивного на негативний і погіршенням адсорбції фенолят-аніона.

Відомо, що фотодеградація органічних субстратів веде до їх мінералізації та утворення карбонових кислот. Мінералізація 1,1-біс(4-гідроксифеніл) циклогексану у присутності  $\beta$ -циклодекстрину відбувається швидше, наприклад після 80 хв УФ-опромінення субстрату ефективність мінералізації становила 70%. Для порівняння – ефективність мінералізації для систем, що не містять  $\beta$ -циклодекстрину, становить лише 30%.

В літературі [114] досліджено деградацію парацетамолу з використанням суспензії  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$ . Після утворення комплексу включення парацетамол- $\beta$ -циклодекстрин каталітична деградація парацетамолу значно посилюється при опроміненні видимим світлом у суспензії  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$ . Послідовна фотокаталітична деградація парацетамолу при дії видимого світла показала, що система  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$  може бути ефективним і стабільним каталізатором.

Досліджено також вплив  $\beta$ -ЦД на фотодеградацію бісфенолу А (БФА) в присутності  $\text{TiO}_2$ , при опроміненні УФ-світлом (рис. 1.7).

Швидкість фотодеградації БФА у водному розчині, що містить  $\beta$ -ЦД та  $\text{TiO}_2$  (2), була значно більшою, ніж у водному розчині, що містив тільки  $\text{TiO}_2$  (1) [115].

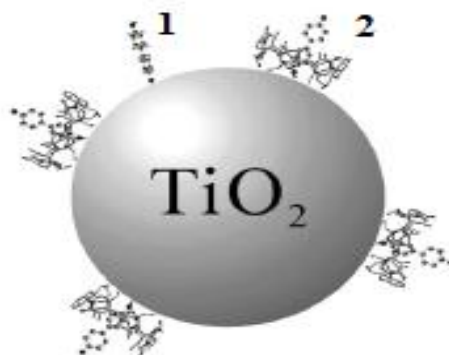


Рис. 1.7. Модель фотодеградації бісфенолу А в суспензії  $\text{TiO}_2$  при використанні  $\beta$ -ЦД.

Після 60 хвилин опромінення  $\beta$ -ЦД може збільшити ефективність фотодеградації на 23% для концентрації  $10 \text{ мгж}^{-1}$  БФА в системі UV-Vis/ $\text{TiO}_2$  при рН 6,0. Після 120 хв опромінення ефективність мінералізації БФА досягла 100% у присутності  $\beta$ -ЦД, натомість за відсутності  $\beta$ -ЦД вона мала значення лише 36,7%. Підвищення фотодеградації БФА пов'язане переважно з підвищенням адсорбції його на  $\text{TiO}_2$  завдяки взаємодії з  $\beta$ -ЦД.

\*\*\*

Внаслідок стрімкого розвитку промисловості дедалі гостріше постає проблема стану навколишнього середовища. Аналіз літератури показав значний інтерес багатьох дослідників до пошуку шляхів знешкодження забруднюючих факторів довкілля.

Серед ефективних методів очищення водних ресурсів провідне місце посідає гетерогенний фотокаталіз. Нині серед багатьох фотокаталізаторів найперспективнішим є діоксид титану завдяки своїм особливостям: хімічній стабільності, значній каталітичній активності, не токсичності та низькій вартості. Велика кількість робіт присвячена практичному

використанню його в багатьох галузях, однак найважливіше – це очищення водного середовища й повітря.

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять  $\text{TiO}_2$  та циклодекстрини, що дає змогу прискорити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Оскільки циклодекстрини – це нетоксичні природні полімери зі здатністю до утворення комплексів включення з різноманітними органічними речовинами, вони дедалі більше привертають увагу дослідників. Паралельно з отриманням нових циклодекстринових полімерів розширюється область їх застосування. Специфічні властивості циклодекстринвмісних полімерів залежать від типу похідних ЦД та зшиваючих агентів, що входять до їх складу.

Дослідження в області використання похідних та полімерів на основі циклодекстринів, в якості каталітичних добавок у процесах деградації органічних забруднювачів довкілля, найближчим часом триватимуть, оскільки ще далеко не всі проблеми вирішено. Зокрема, досі не проводилися дослідження процесу фотодеградації органічних речовин з використанням різних похідних циклодекстринів і полімерів на їх основі у присутності діоксиду титану, тож це питання є актуальним. Перспективним напрямом також є модифікація поверхні діоксиду титану циклодекстринвмісними полімерами, яка супроводжується рівномірним розподілом полімерного покриття, що збільшує ефективність фотокаталізатора.

Виходячи з цього, використання циклодекстринвмісних полімерів разом з діоксидом титану для очищення водних ресурсів є перспективним і практично важливим завданням.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Вихідні реагенти

*Циклодекстрини.*  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), молекулярна маса 1135. Молекулярна маса мономерного фрагмента  $C_6H_{10}O_5$  – 162. Перед проведенням експериментів  $\beta$ -ЦД сушили у вакуумі за температури 100 °С протягом 12 год;

метил- $\beta$ -циклодекстрин (Мет- $\beta$ -ЦД) з середнім ступенем заміщення 12 ( $DS \approx 12$ ) фірми Cyclolab Ltd., молекулярна маса 1309;

2-гідроксипропіл- $\beta$ -циклодекстрин (ГП- $\beta$ -ЦД) з середнім ступенем заміщення 3 ( $DS \approx 3$ ) фірми Cyclolab Ltd., молекулярна маса 1290.

*Ацилювальні агенти.* Акрилоїлхлорид (АХ), молекулярна маса 90,5,  $t_{кип}$  75–76 °С; малеїновий ангідрид (МА), молекулярна маса 98,06,  $t_{пл}$  52,6 °С; метакриловий ангідрид (МетА), молекулярна маса 154,  $t_{кип}$  78–79 °С; всі – фірми Aldrich.

*Мономери.* N,N-діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), молекулярна маса 157,2,  $t_{пл}$  –50 °С; етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА), молекулярна маса 198,2,  $t_{кип}$  85 °С при 2 мм рт. ст.; метилен-біс-акриламід (МБАА), молекулярна маса 154,2,  $t_{пл}$  300 °С; акриламід (АА), молекулярна маса 71,  $t_{пл}$  84,5 °С; гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), молекулярна маса 130,  $t_{кип}$  205-208 °С; метакрилова кислота (МАК), молекулярна маса 86,  $t_{кип}$  163 °С; всі – фірми Aldrich;

*Ініціатори, каталізатори.* Амонію персульфат (АПС), молекулярна маса 228,  $t_{пл}$  120 °С; триетиламін, молекулярна маса 101,19,  $t_{пл}$  –15 °С; всі – фірми Aldrich.

*Барвники.* Метилоранж (МО), молекулярна маса 327; метиленовий синій (МС), молекулярна маса 320; крезоловий червоний (КЧ), молекулярна маса 382; фенолфталеїн (ФФ), молекулярна маса 318.

*Інші реактиви.*

Полістиролсульфо кислота (ПССК), молекулярна маса 75000;

Діоксид титану – титан(IV) оксид марки 325, модифікації анатаз, чистота  $\geq 99\%$ ;

Бісфенол А, молекулярна маса 228,29,  $t_{пл}$  156–157 °С;

Триетоксисилілпропілізоціанат (ТЕСПІ), молекулярна маса 247; триметоксисилілпропілметакрилат (ТСПМ), молекулярна маса 248; всі – фірми Aldrich.

*Розчинники.* Дистильована вода, кваліфікації «ч.д.а.»;

Етанол та ізопропіловий спирт, кваліфікації «ч.д.а.»;

Ацетон, кваліфікації «ч.д.а.», перегнаний;

Диметилформамід, кваліфікації «ч.д.а.», висушений та перегнаний.

## 2.2. Методика синтезу похідних $\beta$ -ЦД

2.2.1.  $\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:7, ( $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>7</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 7 ммоль триетиламіну, після цього при перемішуванні поступово додавали 7 ммоль (0,633 г) АХ, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Випадав осад триетиламіну гідрохлориду, його відфільтровували й вилучали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону та гексану в об'ємному співвідношенні 1:1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 70 %.

2.2.2.  $\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>8</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 8 ммоль триетиламіну, після цього при перемішуванні поступово додавали 8 ммоль (0,633 г) АХ, перемішували 2 години і залишали при

кімнатній температурі на добу. Випадав осад триетиламіну гідрохлориду, його відфільтровували і вилучали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону та гексану, в об'ємному співвідношенні 1:1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 75 %.

2.2.3.  $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:2, ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>2</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 2 ммоль (0,2 г) малеїнового ангідриду, після перемішування додавали 0,2 ммоль триетиламіну (0,02 г), перемішували 2 години при 80°С і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід 90 %.

2.2.4.  $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:5, ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5 ммоль (0,49 г) малеїнового ангідриду, після перемішування додавали 0,5 ммоль триетиламіну (0,05 г), перемішували 2 години при 80°С і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід 87 %.

2.2.5.  $\beta$ -ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>8</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 8 ммоль (0,78 г) малеїнового ангідриду, після перемішування додавали 0,8 ммоль триетиламіну (0,08 г), перемішували 2 години при 80°С і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад

промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід 92 %.

2.2.6.  $\beta$ -ЦД, ацильований МетА при мольному співвідношенні 1:5, ( $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5,3 ммоль (0,89 г) метакрилового ангідриду, після перемішування додавали 5 ммоль триетиламіну (5,05 г), перемішували 8 год при 40 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт висаджували в 40 мл ацетону, осад промивали кілька разів ацетоном. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід – 70%.

2.2.7.  $\beta$ -ЦД, ацильований МетА при мольному співвідношенні 1:8, ( $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>8</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 8 ммоль (1,34 г) метакрилового ангідриду, після перемішування додавали 8 ммоль триетиламіну (8,08 г), перемішували 8 год при 40 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт висаджували в 60 мл ацетону, осад промивали кілька разів ацетоном. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід – 75%.

2.2.8.  $\beta$ -ЦД, ацильований АХ та МА при мольному співвідношенні 1:3:5 відповідно, ( $\beta$ -ЦД(Мал-Ак)<sub>8</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчиняли в 12 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 3 ммоль триетиламіну та 5 ммоль МА, потім поміщали у водяну баню при 80°С на 1 годину. Після цього при перемішуванні поступово додавали 3 ммоль АХ, перемішували 2 години і залишали при кімнатній температурі на добу. Випадав осад триетиламіну гідрохлориду, його відфільтрували і відбирали, продукт висаджували у 30 мл суміші ацетону та етилацетату в об'ємному співвідношенні 2:1, осад промивали 2 порціями етилацетату по 10 мл. Продукт висушували при 40 °С до постійної ваги. Вихід 95 %.



### 2.3. Методика синтезу зшитих кополімерів $\beta$ -ЦД

2.3.1. Синтез кополімеру  $\beta$ -ЦД на прикладі зразка К-1. Наважку 0,2 ммоль відповідного похідного  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> – 0,3 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води, додавали по 1 ммоль акрилатних мономерів (ДЕАЕМ – 0,185 г, МБАА – 0,154 г) і 1 мл ізопропілового спирту. Перемішували за кімнатної температури до розчинення суміші, потім додавали 1% (0,02 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 3 год, охолоджували до кімнатної температури й залишали на добу. Одержаний гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до постійної ваги за температури 80 °С. Вихід кополімерів – у межах 70–80%.

2.3.2. Синтез кополімеру  $\beta$ -ЦД на прикладі зразка К – 5. Наважку 0,2 ммоль відповідного похідного  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> – 0,3 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води, додавали по 1 ммоль акрилатних мономерів (ДЕАЕМ – 0,185 г, ЕГДМА – 0,198 г) і 1 мл ізопропілового спирту. Перемішували за кімнатної температури до розчинення суміші, потім додавали 1% (0,02 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 2–3 год, охолоджували до кімнатної температури й залишали на добу. Одержаний гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до постійної ваги за температури 80 °С. Вихід кополімерів – у межах 75–87%.

Решту зразків кополімерів на основі функціоналізованих похідних  $\beta$ -ЦД та метакрилатних мономерів було синтезовано за аналогічною схемою, вони різняться між собою мольним співвідношенням та якісним складом компонентів.

## 2.4. Фізико-хімічні методи дослідження синтезованих сполук

*УФ-спектроскопія.* Джерелом опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт з максимумом випромінювання при довжині хвилі  $\lambda = 365$  нм. Для проведення досліджень використовували УФ-Вид спектрофотометр Shimadzu UV-2401 PC (Японія) з діапазоном частот 190–800 нм.

*ІЧ-спектроскопія.* ІЧ-спектрометр з Фур'є-перетворенням Bruker Tensor-37 (Німеччина) з діапазоном частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  і роздільністю 4  $\text{cm}^{-1}$ . Зразки досліджували у вигляді дисків, запресованих у KBr.

*Диференційна сканувальна калориметрія.* Теплофізичні характеристики зразків досліджували на диференційному сканувальному калориметрі TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі 20–200 °С при нагріванні зі швидкістю 10 °С/хв.

*Термогравіметрія.* Дослідження проводили на аналізаторі TA Instruments TGA Q-50(США).

*Піролітична мас-спектрометрія.* Склад летких продуктів та інтенсивність їх виділення при піролізі досліджуваних зразків вивчали на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Метод ПМС дає змогу оцінювати хімічні перетворення в органічних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції. Маса зразків становила 0,25 мг. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували впродовж 30 хв при 25 °С безпосередньо в комірці мас-спектрометра. Піролітичну комірку, приєднану до аналізатора спектрометра, відкачували до тиску  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па через вакуумний вентиль і джерело іонів мас-спектрометра. Для зменшення інерційності піроліз досліджуваних зразків проводили в тонкостінних ампулах із безперервним відкачуванням летких продуктів. Всі з'єднувальні комунікації, з вакуумним вентилем включно, нагрівали до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Зразки

нагрівали від 25 до 400 °С з лінійно програмованою швидкістю  $6 \pm 1$  °С/хв. Точність визначення температури зразка становить  $\pm 1$  °С. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [116–118].

*ЯМР-аналіз.*  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри знімали на ЯМР-спектрометрі Bruker DPX 300 (Німеччина), як розчинник використовували ДМСО.

*Рентгеноструктурний аналіз.* Ширококутові рентгенівські дослідження здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на «проходження» первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок. Малокутові рентгенівські дослідження проводили за допомогою камери КРМ-1 зі щільною колімацією первинного пучка випромінювання, виконаною за методом Краткі.

## 2.5. Методика потенціометричного титрування малеїнатів $\beta$ -ЦД

В конічні колби ємністю 25 мл поміщали наважки похідних  $\beta$ -ЦД в кількості від 50 до 100 мг, які розчиняли у 10 мл води. До утвореного розчину додавали 3 мл 0,4 N розчину триетиламіну (ТЕА) в ізопропанолі. Розчин титрували в присутності ФФ 0,1 N розчином  $\text{HCl}$  та визначали відсоток карбоксильних груп (%  $\text{COOH}$ ) у досліджуваних зразках. Одночасно титрували холосту пробу (без зразків). Визначали середнє значення %  $\text{COOH}$  у похідних  $\beta$ -ЦД за трьома вимірюваннями.

%  $\text{COOH}$  і ступінь ацилювання зразка ( $n$ ) обчислювали за такими формулами:

$$\% \text{COOH} = 450 \cdot (V_{\text{x.x.}} - V) / m,$$

де 450 –молекулярна маса  $\text{COOH}$ -груп, помножена на 10;

$V_{\text{x.x.}}$  – об'єм 0,1 N розчину  $\text{HCl}$ , використаного для холостого ходу, мл;

$V$  – об'єм 0,1 N розчину  $\text{HCl}$ , використаного для титрування наважки зразка, мл;

$m$  – маса зразка, мг.

Величину  $n$  обчислювали з рівняння:

$$M_{\beta\text{-ЦД}} + n \cdot M_{\text{а.а.}} / n = \text{г.е.}, \text{ де}$$

$M_{\beta\text{-ЦД}}$  – молярна маса  $\beta\text{-ЦД}$ ;

$M_{\text{а.а.}}$  – молярна маса залишку ацилювального агента (МА – малеїновий ангідрид,  $M = 98$ );

г.е. – грам-еквівалент похідних  $\beta\text{-ЦД}$  визначений по вмісту  $\text{COOH}$ -груп.

## 2.6. Методика УФ-опромінення $\beta\text{-ЦД}$

Експеримент проводили в конічній колбі ємністю 25 мл, водний розчин  $\beta\text{-ЦД}$  у присутності  $\text{TiO}_2$  піддавали УФ-опроміненню при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Концентрація  $\beta\text{-ЦД}$  у розчині становила 1г/л,  $\text{TiO}_2$  – 8 г/л. Джерелом опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт з максимумом випромінювання при довжині хвилі  $\lambda = 365$  нм, тривалість дії – 2, 3 і 5 год. По закінченні експерименту  $\text{TiO}_2$  видаляли шляхом центрифугування. Зразки  $\beta\text{-ЦД}$  після опромінення сушили у сушильній шафі за температури 70 °С.

## 2.7. Методика фотодеградації органічних речовин

З метою дослідження каталітичної активності похідних  $\beta\text{-ЦД}$ , синтезованих полімерів на їх основі та модифікованого  $\text{TiO}_2$  було проведено фотодеградацію різних органічних забруднювачів. Як органічні речовини використовували різні барвники та бісфенол А.

2.7.1. Методика проведення фотодеградації метил-оранжу. Експеримент виконували в конічній колбі на 25 мл, опромінювану суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерело опромінення – УФ-лампа. Початкова концентрація МО – 30 ppm, концентрація  $\text{TiO}_2$  – 2 г/л, мольне співвідношення похідних та

кополімерів  $\beta$ -ЦД до МО – 10:1. Концентрація  $\beta$ -ЦД становила 1 г/л. Тривалість УФ-опромінення – від 10 до 220 хв.

Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення  $C/C_0$ . Встановлено залежність  $C/C_0$  від часу опромінення для фотодеградації МО на  $TiO_2$ , яка описується рівнянням:

$$C/C_0 = 1,161e^{-0,0186t}, \text{ де}$$

$C_0$  – вихідна концентрація МО,

$C$  – концентрація МО через певний проміжок часу,

$t$  – тривалість УФ-опромінення у хвиликах.

Досліджували перебіг фотодеградації барвника в розчинах з різною концентрацією МО (30–236 ppm) та її ефективність при варіюванні кількості добавок кополімерів (0,04–2,8 г/л). Для встановлення можливості багаторазового використання синтезованих кополімерів процес фотодеструкції барвника проводили в кілька циклів, при цьому збільшували концентрацію МО на 30 ppm через кожні 30 хв УФ-опромінення (тривалість одного циклу). Після кожного циклу опромінення визначали залишкову концентрацію МО.

В аналогічних умовах досліджували кінетику сорбції барвника кополімерами  $\beta$ -ЦД для визначення внеску сорбції у процес знебарвлення розчину МО.

2.7.2. Методика проведення фотодеградації інших барвників. Експеримент виконували в конічній колбі на 25 мл, досліджувану суміш при постійному перемішуванні опромінювали УФ-лампю. Концентрації барвників МС, КЧ, ФФ – 15 ppm, 25 ppm та 14 ppm відповідно, концентрація  $TiO_2$  – 2 г/л, концентрація кополімерів становила 0,7 г/л. Тривалість УФ-опромінення – від 10 до 150 хв. ФФ після фотодеградації проявляли 0,2 М розчином  $Na_2CO_3$ . Швидкість перебігу процесу фотодеградації барвників оцінювали як для МО.

2.7.3. Методика проведення фотодеградації бісфенолу А. Досліджувану суміш у конічній колбі на 25 мл

опромінювали УФ-лампкою при постійному перемішуванні. Концентрація БФА в розчині становила 10 ppm, концентрація  $\text{TiO}_2$  – 2 г/л, концентрація кополімерів становила 0,7 г/л. Тривалість УФ-опромінення – від 10 до 150 хв. Після опромінення через певні проміжки часу відбирали пробу, яку центрифугували для видалення  $\text{TiO}_2$ . Потім швидкість перебігу процесу фотодеградації барвників оцінювали як для МО.

2.7.4. Методика проведення фотодеградації метилоранжу модифікованим  $\text{TiO}_2$ . Експеримент проводили в конічній колбі (25 мл), опромінювану суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерелом опромінення була УФ-лампа. Початкова концентрація МО – 30 ppm, концентрація модифікованого  $\text{TiO}_2$  – 2,7 г/л. Тривалість УФ-опромінення становила від 10 до 150 хвилин. Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення  $C/C_0$ .

Було здійснено також дослідження сорбційних властивостей отриманих зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$ , за методикою, яку використовували для дослідження сорбційних властивостей кополімерів на основі  $\beta$ -ЦД.

## 2.8. Сорбційні дослідження кополімерів $\beta$ -ЦД

Сорбційні властивості полімерів у водному середовищі вивчали за такою схемою: спочатку готували вихідний розчин барвника (МО, МС, КЧ) певної концентрації; у конічних колбах 5 мл вихідного розчину барвника розбавляли 15 мл води, потім додавали по 20 мг різних сорбентів (кополімерів  $\beta$ -ЦД) у кожену колбу. Після перемішування протягом доби розчини центрифугували та визначали концентрацію досліджуваної речовини методом УФ-спектроскопії.

Сорбцію ФФ проводили у конічних колбах, до 20 мл розчину ФФ ( $C = 14$  ppm) додавали по 20 мг різних кополімерів  $\beta$ -ЦД в кожену колбу і

перемішували за допомогою магнітної мішалки. Через 60 хв відбирали першу пробу, через 24 год – другу пробу 5 мл, яку центрифугували та визначали концентрацію ФФ методом УФ-спектроскопії, проявляючи 0,2 М розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ефективність сорбентів визначали, обчислюючи відсоткову адсорбтивну здатність:

$$A_{\%} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% , \text{ де}$$

$C_0$  – вихідна концентрація досліджуваної речовини;

$C$  – концентрація досліджуваної речовини через певний проміжок часу.

## **2.9. Методика проведення кінетики сорбції бісфенолу А**

Кінетику сорбції досліджували таким чином: до 20 мл розчину бісфенолу А (БФА) ( $C = 10$  ppm) в конічній колбі додавали 20 мг кополімеру на основі  $\beta$ -ЦД (К-11). Після перемішування протягом певного часу відбирали пробу, яку центрифугували та визначали концентрацію БФА методом УФ-спектроскопії. На основі отриманих даних розраховували адсорбтивну здатність кополімеру.

## **2.10. Методика дослідження поверхнево-активних властивостей похідних $\beta$ -ЦД**

Концентраційну залежність поверхневого натягу визначали при 20 °С методом Вільгельмі [119] зі змінами, наведеними в роботі [120]. Використовували тонку платинову пластину і тефлоновий стаканчик. Розчини готували на бідистильованій воді з обов'язковим попереднім вимірюванням її поверхневого натягу; для досліджень використовували воду, поверхневий натяг якої відповідав довідниковим даним (72,75 мН/м). Необхідні концентрації досліджуваних сполук отримували методом

послідовного розбавлення. Величину поверхневого натягу розчинів отримували шляхом знаходження середнього арифметичного за п'ятьма вимірюваннями. Похибка вимірювання становила 0,1 мН/м для рівня довірливої імовірності 0,95.

З отриманих ізотерм поверхневого натягу визначали величину  $K$ , за рівнянням Гіббса обчислювали значення поверхневої концентрації абсорбтиву ( $\Gamma$ ); з ізотерм адсорбції визначали величину максимальної поверхневої адсорбції ( $\Gamma_m$ ).

### **2.11. Методика дослідження надмолекулярної структури похідних $\beta$ -ЦД та кополімерів на їх основі**

Структуру отриманих кополімерів досліджували методами ширококутового і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру та на його розсіювальний об'єм. Усі рентгеноструктурні дослідження виконували в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром при  $T = 22 \pm 2$  °C.



### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛОРАНЖУ В ПРИСУТНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА ПОХІДНИХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

### 3.1. Особливості хімічних перетворень β-ЦД в присутності TiO<sub>2</sub> під впливом УФ-опромінення

Останнім часом актуальним напрямом наукового пошуку є розроблення та вдосконалення методів очищення води від органічних забруднювачів, зокрема шляхом їх фотодеградації за допомогою TiO<sub>2</sub>. Аналіз літературних джерел свідчить, що фотокаталітичні властивості TiO<sub>2</sub> змінюються при введенні циклодекстринів у його водні дисперсії [121–124]. У зв'язку з цим нашою метою було визначити зміни хімічної будови β-циклодекстрину, які відбуваються під дією УФ-опромінення у присутності фотокаталізатора.

3.1.1. Дослідження хімічних перетворень β-ЦД методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри β-циклодекстрину, опроміненого протягом 2, 3 і 5 год у присутності TiO<sub>2</sub>, містять смуги поглинання, характерні як для груп β-ЦД, так і для  $\nu_{C=O} = 1734 \text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про перебіг процесу окиснення ОН-груп β-ЦД у присутності TiO<sub>2</sub>, що, ймовірно, в умовах експерименту веде до утворення карбоксильних і складноестерних груп за схемою, наведеною на рис. 3.1.

Зі збільшенням часу опромінення зразків β-ЦД+TiO<sub>2</sub> спостерігали відповідне зростання інтенсивності смуги  $\nu_{C=O} = 1734 \text{ см}^{-1}$  щодо інтенсивності смуги поглинання  $\nu_{C-O} = 1027 \text{ см}^{-1}$ , яка відноситься до коливань С–О-груп глюкозидного кільця β-ЦД і яку вибрано як внутрішній стандарт.

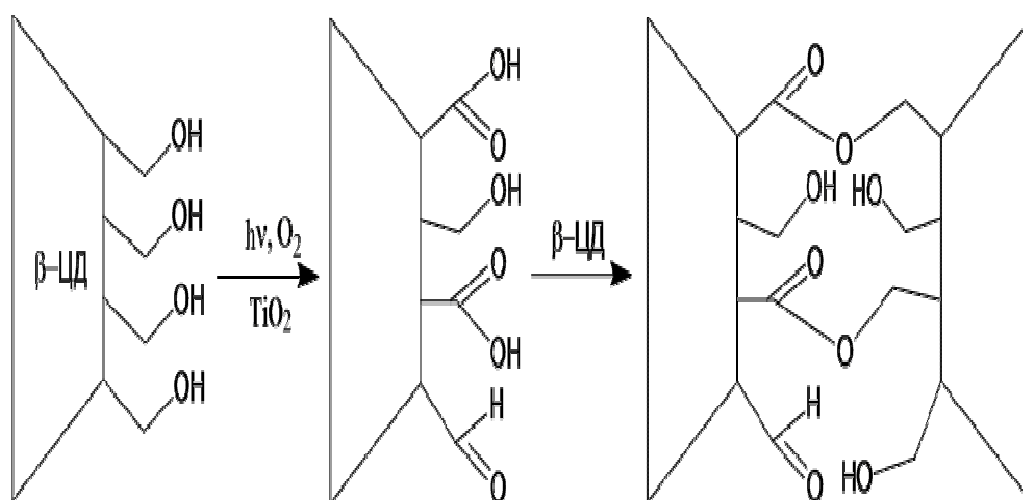


Рис. 3.1. Фотоокиснення β-ЦД у присутності TiO<sub>2</sub> (ймовірна схема).

Варто зазначити, що чим довше триває УФ-опромінення β-ЦД, тим виразніше збільшується інтенсивність смуги  $\nu_{C=O}$ , що свідчить про зміни структури молекули β-ЦД в часі (рис.3.2).

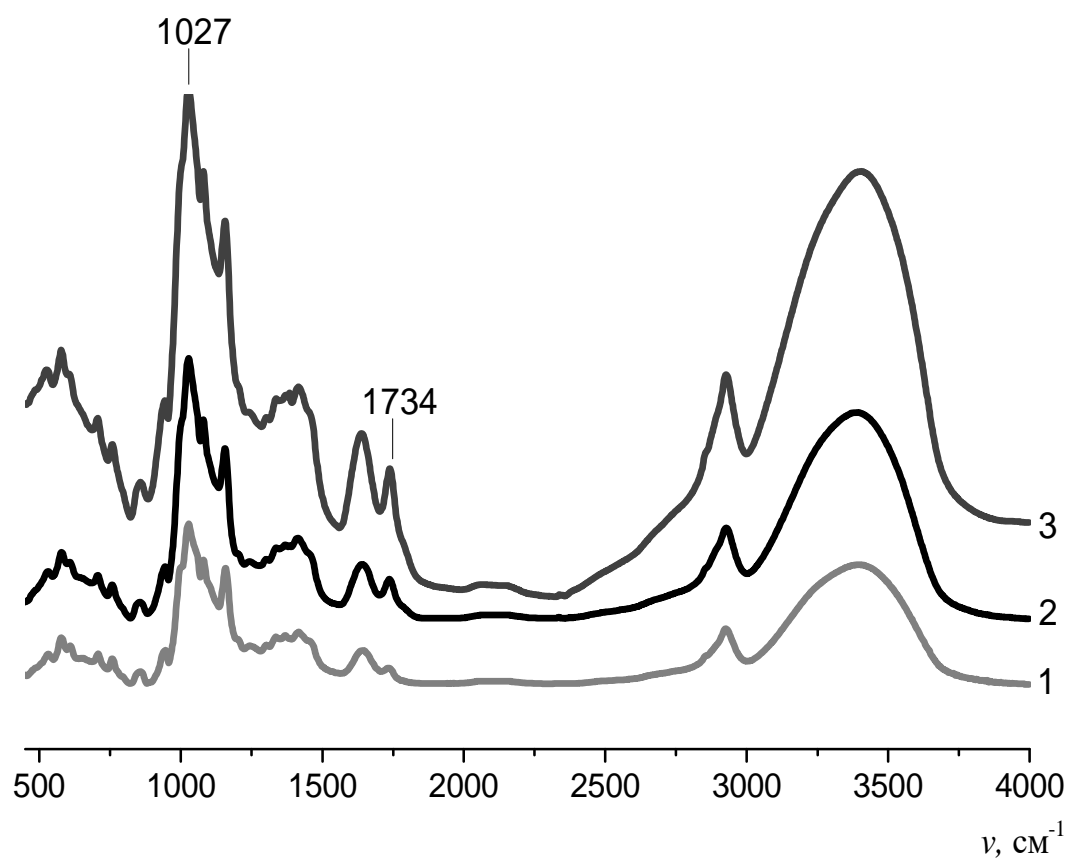


Рис. 3.2. ІЧ-спектри опроміненого β-ЦД у присутності TiO<sub>2</sub>: 1 – через 2 год; 2 – через 3 год; 3 – через 5 год.

3.1.2. Термодеструкція  $\beta$ -ЦД після УФ-опромінення. При використанні методу піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) показано, що термодеструкція  $\beta$ -ЦД відбувається у температурному інтервалі від 230 до 330 °С з максимумом виділення летких компонентів при 280 °С. За цієї температури виділяється 62 летких продукти із загальним іонним струмом 260 ум. од. (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

**Температура розкладання (Т), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (n) при піролізі  $\beta$ -ЦД вихідного й підданого дії УФ-опромінення**

Об'єкт дослідження	Т, °С	J, ум. од.	n, од.
$\beta$ -ЦД	280	260	62
$\beta$ -ЦД – 2 год опромінення	280	75	36
$\beta$ -ЦД – 3 год опромінення	280	62	33
$\beta$ -ЦД – 5 год опромінення	280	21	17

Характерними для вихідного  $\beta$ -ЦД є іонні фрагменти (ІФ), утворені при розриві мономерного глюкопіранозного кільця, а саме леткі продукти з  $m/z$  60 ( $O=CH-CH_2OH$ ), 31 ( $-CH_2OH$ ), 29 ( $O=CH-$ ), 44 ( $CH_3CHO$ ,  $CH_2CHOH$ ), 43 ( $CH_2CHO$ ), 73 ( $CHCHOHCHOH$ ) (табл. 3. 2).

Фрагментами глюкопіранозного кільця після видалення двох або однієї молекули води є, відповідно, ІФ з  $m/z$  126 і 144. Наявність у мас-спектрі  $\beta$ -ЦД ІФ такого типу свідчить про деструкцію молекули  $\beta$ -ЦД під впливом високої температури.

## Іонні фрагменти β-ЦД

m/z	Іонний фрагмент	10 <sup>4</sup> , ум. од.			
		β-ЦД 280 °С	Вплив УФ		
			2 год	3 год	5 год
15	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,291	0,129	0,117	0,011
17	OH <sup>-</sup>	0,947	0,452	0,382	0,158
18	H <sub>2</sub> O	4,592	2,356	1,937	0,833
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0,404	0,124	0,121	0,017
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,938	0,715	0,596	0,154
29	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; CHO	1,254	0,450	0,426	0,665
31	-CH <sub>2</sub> OH	1,002	0,593	0,558	0,073
32	CH <sub>3</sub> OH	0,218	0,234	0,205	–
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	0,309	0,103	0,083	0,011
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>2</sub> HO	0,447	0,166	0,141	0,065
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ; CHCHO	0,547	0,182	0,161	–
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; CH <sub>2</sub> CHO	1,363	0,895	0,781	0,159
44	CO <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	1,936	1,416	1,170	0,563
45	CH <sub>3</sub> CHOH, -COOH	0,430	0,248	0,201	0,017
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,683	0,247	0,223	–
60	O=CH-CH <sub>2</sub> OH	3,204	0,314	0,320	0,085
69	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O; C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	0,587	0,134	0,126	0,091
73	CHCHOHCHOH	1,647	0,161	0,125	0,035
74	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O; C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0,314	0,070	0,061	–
126	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> – 2 H <sub>2</sub> O	0,271	0,056	0,071	–
144	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> – H <sub>2</sub> O	0,237	–	–	–

Як видно з табл. 3.1, температура максимального виділення ІФ для всіх опромінених зразків  $\beta$ -ЦД залишається незмінною (280 °С) незалежно від тривалості УФ-опромінення. Водночас має місце чітка тенденція до зменшення показників термодеструкції зразків  $\beta$ -ЦД від тривалості опромінення. Так, показник загального іонного струму виділення летких продуктів (J) зменшується на 71, 76 і 92% після 2, 3 і 5 год опромінення відповідно, а кількість ІФ зменшилася на 26, 29 і 45 одиниць порівняно з вихідним  $\beta$ -ЦД. Зменшується й питома інтенсивність ІФ (табл. 3.2), причому чим більший термін обробки зразків УФ-лампю, тим більший відсоток зменшення питомої інтенсивності (I) ІФ (табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

**Зменшення питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів  $\beta$ -ЦД після УФ-опромінення (% до вихідного  $\beta$ -ЦД)**

m/z	Термін дії УФ-опромінення		
	2 год	3 год	5 год
18	48,7	57,8	81,9
60	90,2	90,0	97,3
44	26,9	39,6	70,9
57	85,3	86,7	–
73	90,2	92,4	99,7
43	34,3	42,7	88,3
29	64,1	66,0	47,0
31	40,8	44,3	92,7
17	54,0	59,7	83,3
28	23,8	36,5	83,5

Наприклад, після 5 год УФ-опромінення показник I зменшився на 91% для леткого продукту з m/z 60; на 93% – для ІФ з m/z 31; на 99% – з

$m/z$  73. Виходячи з наведених результатів, можна припустити, що окисненню піддаються передусім  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групи мономерного фрагмента  $\beta$ -ЦД (рис. 3.1).

Слід підкреслити відсутність у мас-спектрі зразка  $\beta$ -ЦД після 5 год УФ-опромінення летких продуктів із  $m/z$  126 і 144. Із отриманих даних можна припустити утворення міжмолекулярних зв'язків між окремими молекулами  $\beta$ -ЦД. Таке припущення підтверджується тим, що в ЯМР-спектрі з'являються сигнали протонів, характерні для продуктів окиснення  $\beta$ -ЦД.

### 3.2. Синтез та властивості похідних $\beta$ -ЦД та їх роль у фотокаталітичній деградації метилоранжу

3.2.1. Синтез похідних  $\beta$ -ЦД. За основу синтезів  $\beta$ -ЦД похідних у даній роботі обрано методику, описану в роботі [125] і змінену для конкретних сполук. В якості ацилюючих агентів було використано малеїновий, метакриловий ангідрид, акрилоїл хлорид. Синтезовані сполуки мали різні ступені заміщення  $\text{OH}$ -груп полісахариду (рис. 3.3).

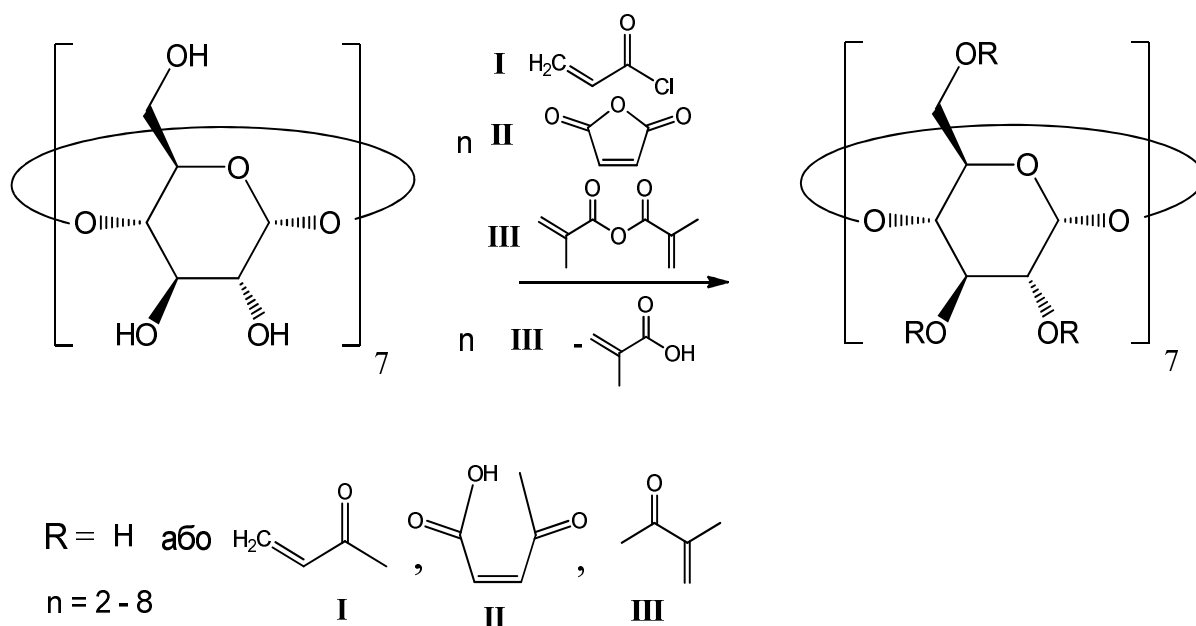


Рис. 3.3. Схема ацилювання  $\beta$ -ЦД акрилоїлхлоридом (I), малеїновим ангідридом (II), метакриловим ангідридом (III).

Акрилати, малеїнати, метакрилати та змішані малеїнат-акрилатні похідні  $\beta$ -ЦД одержували, додаючи до розчину  $\beta$ -ЦД у ДМФА відповідного ацилюючого агенту, у присутності триетиламіну. Продукти висаджували з реакційної суміші ацетоном та очищували переосадженням з води.

3.2.2. Дослідження хімічної будови та визначення середнього ступеня заміщення ОН-груп похідних  $\beta$ -ЦД. Оскільки похідні  $\beta$ -ЦД містять у своєму складі різні функціональні групи, слід було підтвердити їх хімічну будову та середній ступінь заміщення ОН-груп (ступенем заміщення називають число прореагованих гідроксилів, що припадає в середньому на глюкозну одиницю).

Для проведення цих досліджень було використано різні методи, зокрема ІЧ-спектроскопію, метод потенціометричного титрування та ЯМР-аналіз.

Хімічна будова отриманих сполук була досліджена  $^1\text{H}$  ЯМР- та ІЧ-спектроскопією. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР синтезованих похідних  $\beta$ -ЦД присутні сигнали протонів циклодекстринового скелету ( $\sigma$  для  $^1\text{H}$ ) в області 4,88–5,08 м.ч. (рис. 3.4 (1)), протонів малеїнатних – 6,15–6,43 м.ч. (рис. 3.4 (2, 4)), метакрилатних – 5,9–6,1 м.ч. ( $\sigma$  для  $\text{HC}=\text{CH}$ ) та 2,08 м.ч.  $\sigma$  для  $-\text{CH}_3$ ) (рис. 3.4 (3)), акрилатних – 6,18 та 6,35 м.ч. (рис. 3.4 (4)) груп.

ІЧ-спектри мономерів  $\beta$ -ЦД характеризуються смугами поглинання, характерними як для груп  $\beta$ -ЦД, так і складноестерного фрагмента:  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  карбоксильної групи  $1162 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1263 \text{ cm}^{-1}$ , а  $\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до коливань як С–О-груп глюкозидного кільця  $\beta$ -ЦД, так і складноестерної групи акрилату. Для фрагменту  $-\text{C}=\text{CH}_2$  характерні смуги поглинання при  $1635 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ),  $808 \text{ cm}^{-1}$  – позаплощинні деформаційні коливання груп СН при С=C,  $1411 \text{ cm}^{-1}$  – коливання в площині груп  $\text{CH}_2$  при С=C (рис. 3.5).

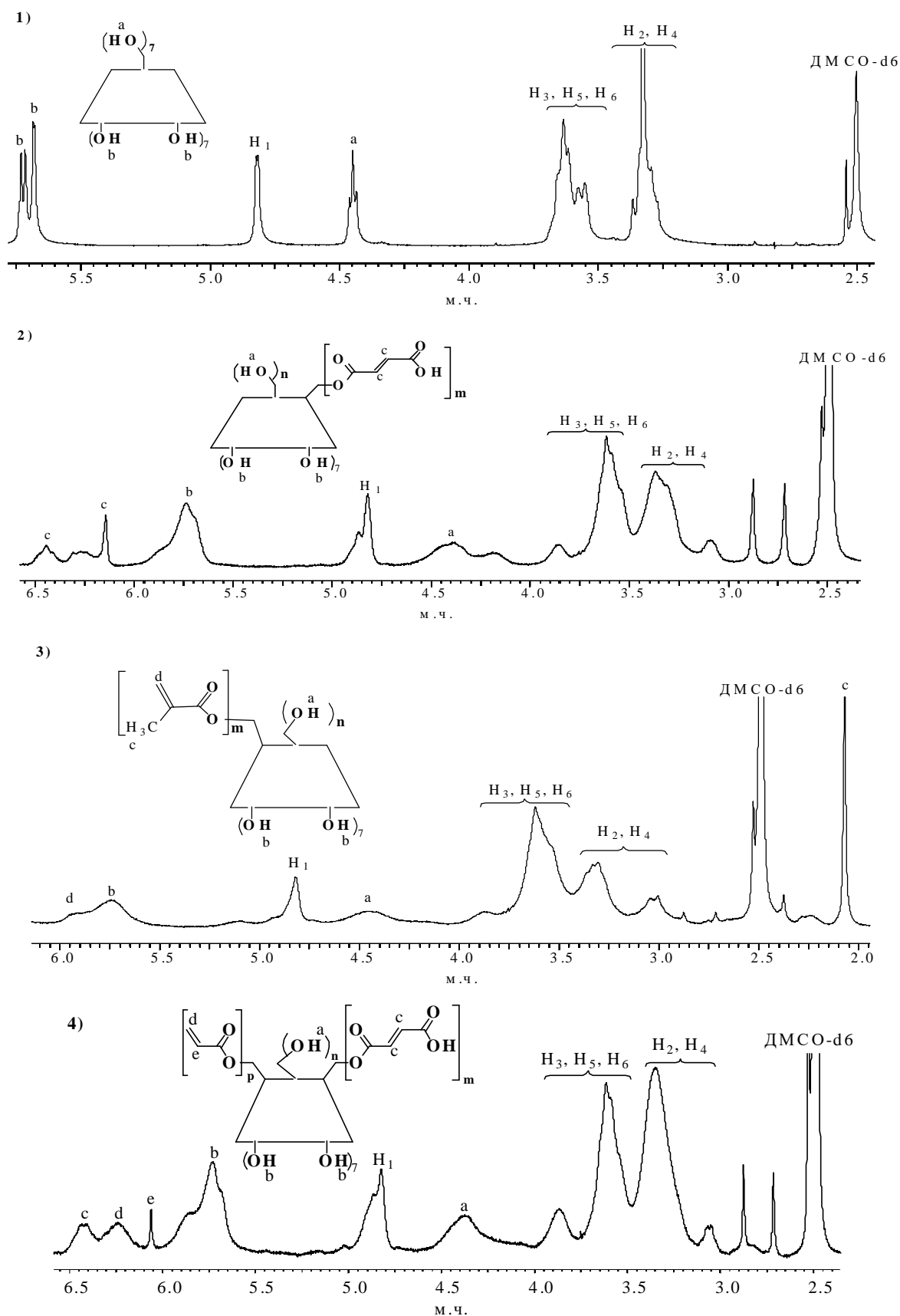


Рис. 3.5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры  $\beta$ -ЦД (спектр 1),  $\beta$ -ЦД(Мал) $_5$  (спектр 2),  $\beta$ -ЦД(Мет) $_5$  (спектр 3), де  $n = (7 - m)$ ,  $m = (4 - 5)$ ;  $\beta$ -ЦД(Мал-Ак) $_8$  (спектр 4), де  $n = (7 - (m + p))$ ,  $m = (4 - 5)$ ,  $p = (2 - 3)$ .



Залежно від збільшення ступеня заміщення  $\beta$ -ЦД ацилювальним агентом спостерігається відповідне збільшення D смуги складноестерної групи  $\nu_{\text{C=O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$  по відношенню до D смуги поглинання C–O-груп,  $\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$ .

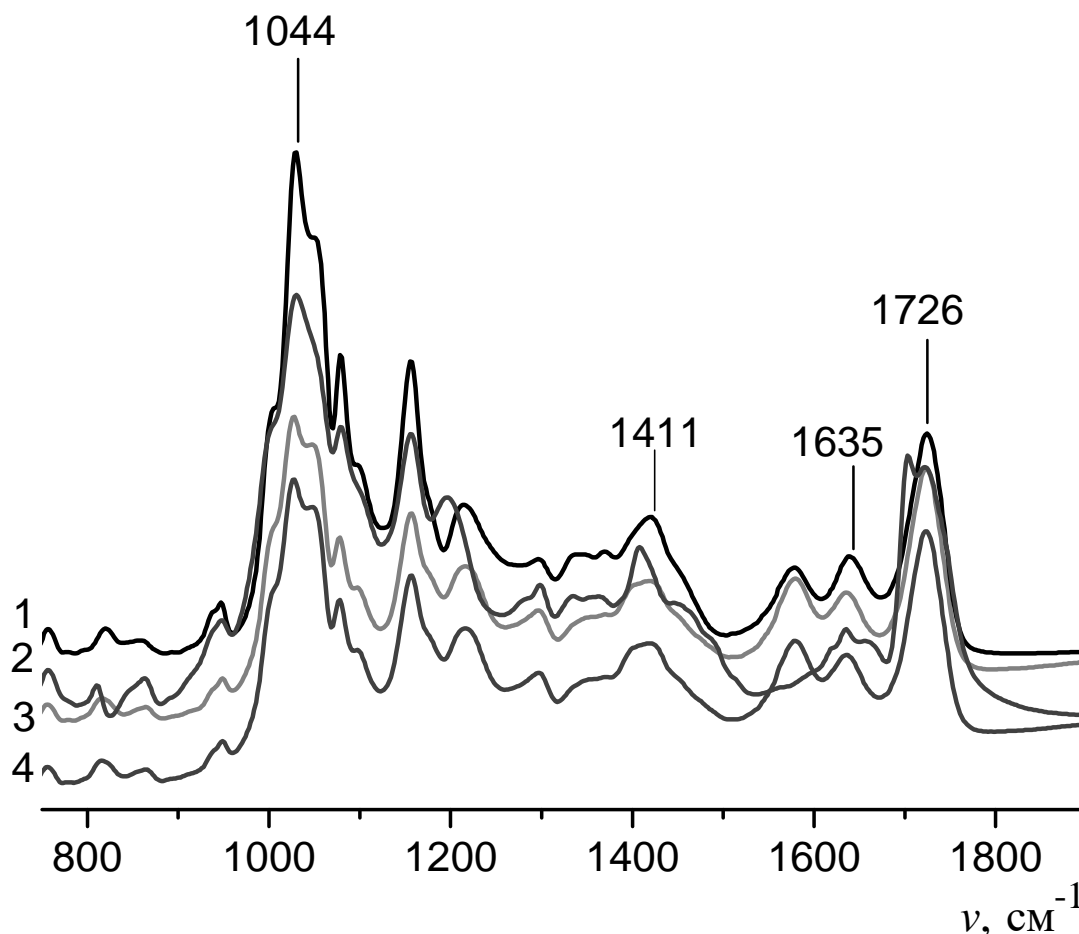


Рис. 3.5. ІЧ-спектри зразків  $\beta$ -ЦД-(Мет)<sub>5</sub> (крива 1),  $\beta$ -ЦД-(Мал)<sub>5</sub> (крива 2),  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub> (крива 3),  $\beta$ -ЦД-(Мал-Ак)<sub>8</sub> (крива 4).

У зв'язку з тим, що кінцевий продукт реакції являє собою суміш  $\beta$ -ЦД похідних з різною кількістю заміщених ОН-груп, визначити середній ступінь заміщення з допомогою методу  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії було неможливо, тому для цих цілей використовували методи ІЧ-спектрометрії та потенціометричного титрування.

Для визначення середнього ступеня заміщення ОН-груп в акрилатах та метакрилатах  $\nu$ -ЦД методом ІЧ-спектроскопії як модельний ряд готували суміші гідроксипропіл- $\nu$ -ЦД (ГП- $\nu$ -ЦД) з гідроксіетил-метакрилатом (ГЕМА) при різних співвідношеннях компонентів. ГП- $\nu$ -ЦД використовували замість  $\nu$ -ЦД, оскільки він краще розчиняється у воді, що полегшує приготування досліджуваних сумішей.

Було одержано суміші ГП- $\nu$ -ЦД з ГЕМА при мольних співвідношеннях компонентів 1:2, 1:5, 1:7, 1:8, 1:10. Аналіз ІЧ-спектрів виявив, що величини відношення  $D_1/D_2$  (оптичної густини смуги поглинання  $\nu_{C=O}$  складноестерних груп до оптичної густини смуги поглинання, яка характеризує коливання С–О-груп глюкозидного кільця) для механічних сумішей і для отриманих акрилатних мономерів досить близькі. Це свідчить про близький до теоретичного ступінь заміщення гідроксильних груп  $\nu$ -ЦД акрилатними та метакрилатними групами (рис. 3.6 та табл. 3.4).

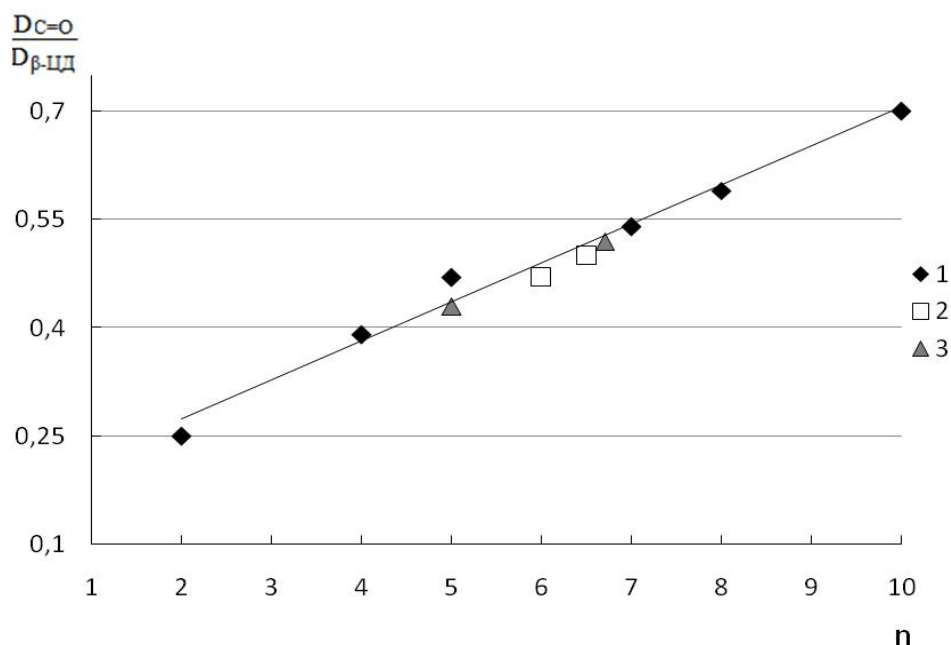


Рис. 3.6. Залежність  $D_{C=O}/D_{\nu-ЦД}$  від співвідношення компонентів для механічних сумішей ГП- $\nu$ -ЦД/ГЕМА (1), акрилатних похідних  $\nu$ -ЦД (2), метакрилатних похідних  $\nu$ -ЦД (3).

Для дослідження похідних  $\beta$ -ЦД, ацильованих малеїновим ангідридом, використовували спосіб потенціометричного титрування СООН-груп, що входять до складу синтезованих малеїнатів  $\beta$ -ЦД (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

### Середній ступінь заміщення ОН-груп у похідних $\beta$ -ЦД

№ зразка	Похідні $\beta$ -ЦД	Розрахункові значення		Теоретичні значення
		Титрування	ІЧ	
1	$\beta$ -ЦД-(Мал) <sub>2</sub>	2	–	2
2	$\beta$ -ЦД-(Мал) <sub>5</sub>	4	–	5
3	$\beta$ -ЦД-(Мал) <sub>8</sub>	8	–	8
4	$\beta$ -ЦД-(Мал-Ак) <sub>8</sub>	4	–	5
5	$\beta$ -ЦД-(Ак) <sub>7</sub>	–	6	7
6	$\beta$ -ЦД-(Ак) <sub>8</sub>	–	6,5	8
7	$\beta$ -ЦД-(Мет) <sub>5</sub>	–	5	5
8	$\beta$ -ЦД-(Мет) <sub>8</sub>	–	7	8

3.2.3. Дослідження впливу похідних  $\beta$ -ЦД на фотодеструкцію метилоранжу у присутності  $TiO_2$ .

3.2.3.1. Фотодеградація метилоранжу в присутності  $TiO_2$  та похідних  $\beta$ -ЦД. В якості органічних забруднювачів довкілля (рис. 3.7), для дослідження фотодеградаційних процесів були використані барвники, що входять до трьох різних класів: метилоранж (азобарвник), метиленовий синій (тіазиновий), крезоловий червоний та фенолфталеїн (трифенілметанові), а також бісфенол А, що є токсичною речовиною і є одним із основних джерел забруднення водних ресурсів. Як модельну сполуку використовували метилоранж (МО), який є зручним для досліджень процесу фотодеструкції та широко використовується у різних галузях промисловості.

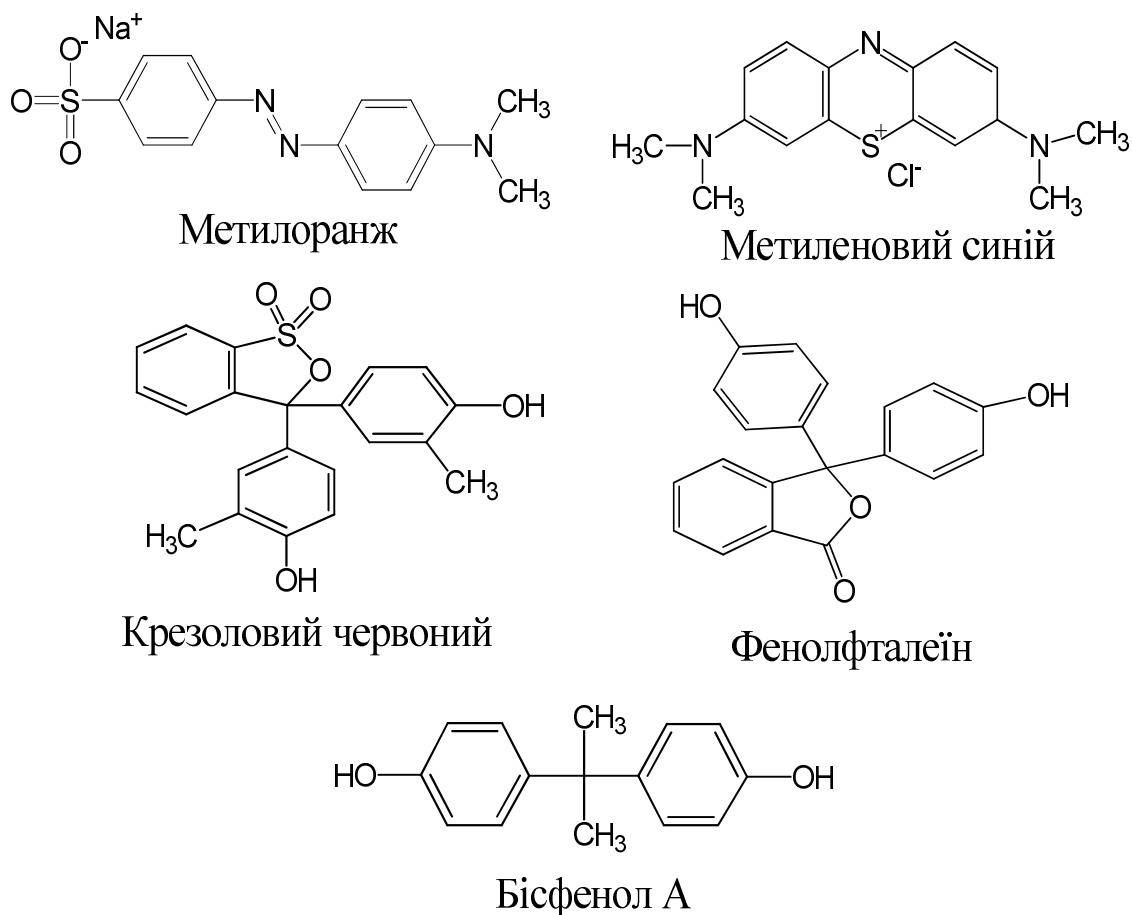


Рис. 3.7. Досліджувані органічні забруднювачі

Для деструкції органічних забруднювачів використовували метод гетерогенного фотокаталізу. До водного розчину МО визначеної концентрації додавали суспензію TiO<sub>2</sub> та наважку похідного β-ЦД, потім досліджуваний розчин при постійному перемішуванні піддавали УФ-опроміненню, джерелом якого слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт із максимумом випромінювання при довжині хвилі  $\lambda = 365$  нм. Дослідження швидкості фотодеградації МО здійснювали у присутності TiO<sub>2</sub> без та з додаванням метил-β-ЦД (Мет-β-ЦД), гідроксипропіл-β-ЦД (ГП-β-ЦД) та синтезованих похідних, а саме β-ЦД(Ак)<sub>7</sub>, β-ЦД(Ак)<sub>8</sub>, β-ЦД(Мал)<sub>5</sub>, β-ЦД(Мал)<sub>8</sub>. Оцінку швидкості перебігу процесу фотодеградації барвника здійснювали за величиною відношення  $C/C_0$  ( $C$  – концентрація МО через певний проміжок часу,  $C_0$  – вихідна концентрація МО) (рис. 3.8). Показано, що фотодеградація МО у присутності TiO<sub>2</sub>, без додавання β-ЦД та його

похідних відбувається на протязі 4-ох годин і супроводжується повним знебарвленням МО.

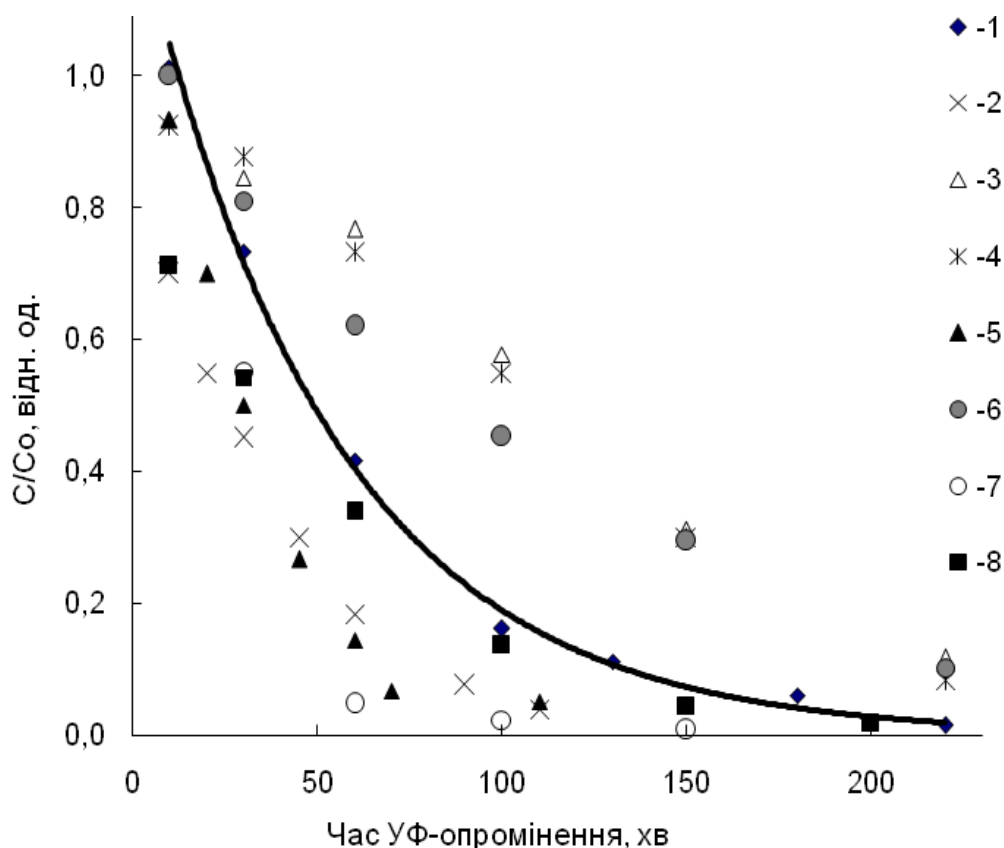


Рис. 3.8. Вплив похідних β-ЦД на фотодеградацію МО:

- 1 – TiO<sub>2</sub> (без добавок); 2 – β-ЦД(Ак)<sub>7</sub>, 3 – ГП-β-ЦД, 4 – Мет-β-ЦД,  
5 – β-ЦД(Мал)<sub>8</sub>, 6 – β-ЦД, 7 – β-ЦД(Мал)<sub>5</sub>, 8 – β-ЦД(Ак)<sub>8</sub>.

Тоді як, використання синтезованих похідних β-ЦД у присутності TiO<sub>2</sub> дозволяє скоротити тривалість фотодеградації МО в 1,5-2 рази (рис. 3.8). Це можна пов'язати з утворенням комплексу включення між молекулою МО та гідрофобною порожниною функціоналізованого β-ЦД зв'язаного з поверхнею TiO<sub>2</sub>, що значно пришвидшує фотодеструкцію барвника, а також частково з утворенням реакційно здатних радикалів внаслідок розриву подвійних зв'язків малеїнатних, акрилатних та метакрилатних груп, що входять до складу синтезованих похідних β-ЦД, які можуть вступати у взаємодію з молекулами барвника призводячи до їх

деструкції. Однак, у випадку використання  $\beta$ -ЦД, Мет- $\beta$ -ЦД та ГП- $\beta$ -ЦД у присутності  $\text{TiO}_2$ , спостерігається явище уповільнення фотодеградації барвника, що очевидно пов'язано з утворенням комплексу включення між МО та внутрішнішньою гідрофобною порожниною похідних циклодекстринів, які не зв'язані з поверхнею  $\text{TiO}_2$ , яка захищає барвник від фотодеструкції.

3.2.3.2. Вплив рН середовища на перебіг фотодеградації барвника. Проведене дослідження по визначенню оптимального значення рН середовища, при якому швидкість фотодеградації була б найбільшою, показало, що ефективні значення містяться в інтервалі рН 3–5 (рис. 3.9).

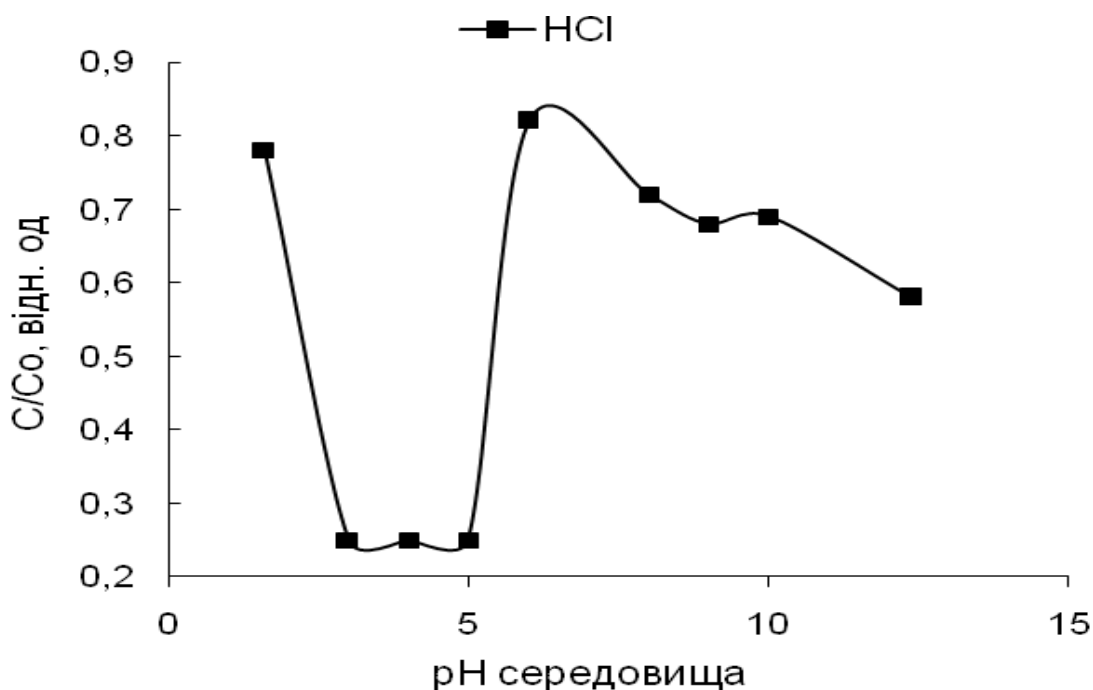


Рис. 3.9. Вплив рН середовища на фотодеструкцію МО.

Різні за хімічною природою кислоти при однаковому значенні рН середовища по-різному впливають на хід процесу фотодеструкції МО. Результати попередніх досліджень обумовили вибір  $\text{pH} = 3$ . Як показано на рис. 3.10, найкраще сприяють даному процесу винна кислота, полістиролсульфокислота та  $\text{HCl}$ .

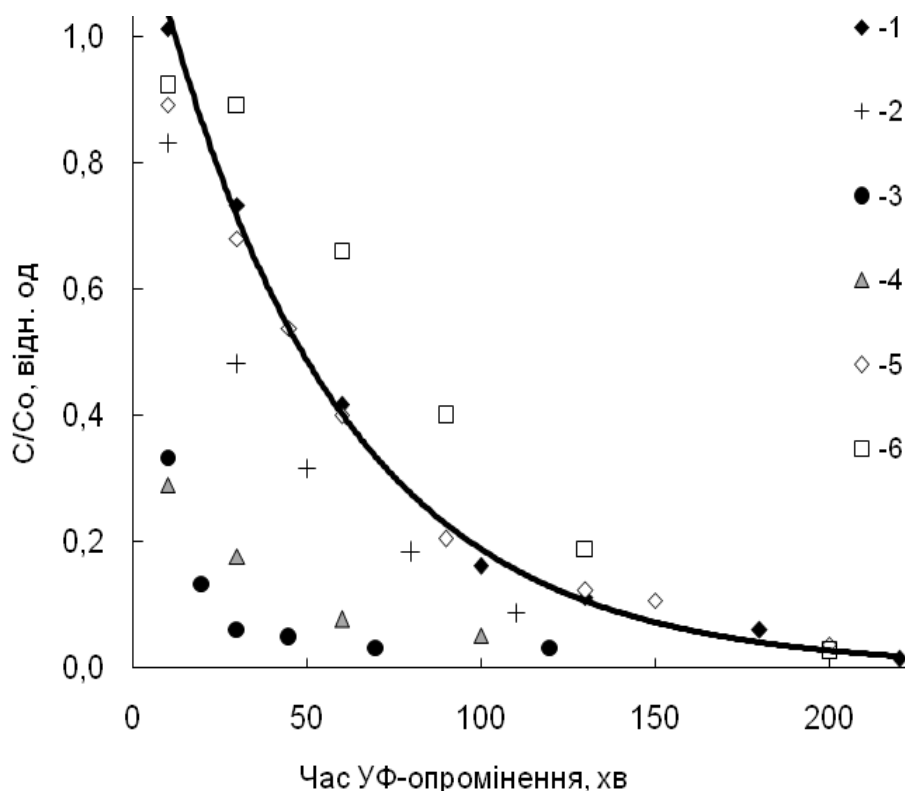


Рис. 3.10. Фотодеградація МО в присутності  $\text{TiO}_2$  та похідних  $\beta$ -ЦД у кислому середовищі ( $\text{pH} = 3\text{--}3,3$ ):

1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок); 2 – полістиролсульфокислота; 3 – винна кислота; 4 –  $\text{HCl}$ ; 5 – метакрилова кислота; 6 – поліакрилова кислота.

3.2.3.3. Визначення ефективної концентрації  $\beta$ -ЦД похідних. Дослідження впливу різних концентрацій  $\beta$ -ЦД та його похідних ( $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>7</sub> та  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>8</sub>) на швидкість фотодеструкції МО показало, що немає прямої залежності між цими величинами, про це свідчить різний характер перебігу деструкції барвника. При збільшенні концентрації добавок  $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>7</sub> та  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>8</sub> відбувається помітне пришвидшення процесу фотодеградації, а у випадку  $\beta$ -ЦД – уповільнення. Слід відмітити, що при використанні добавок у концентрації  $4 \cdot 10^3$  моль/л і більше швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 3.11).

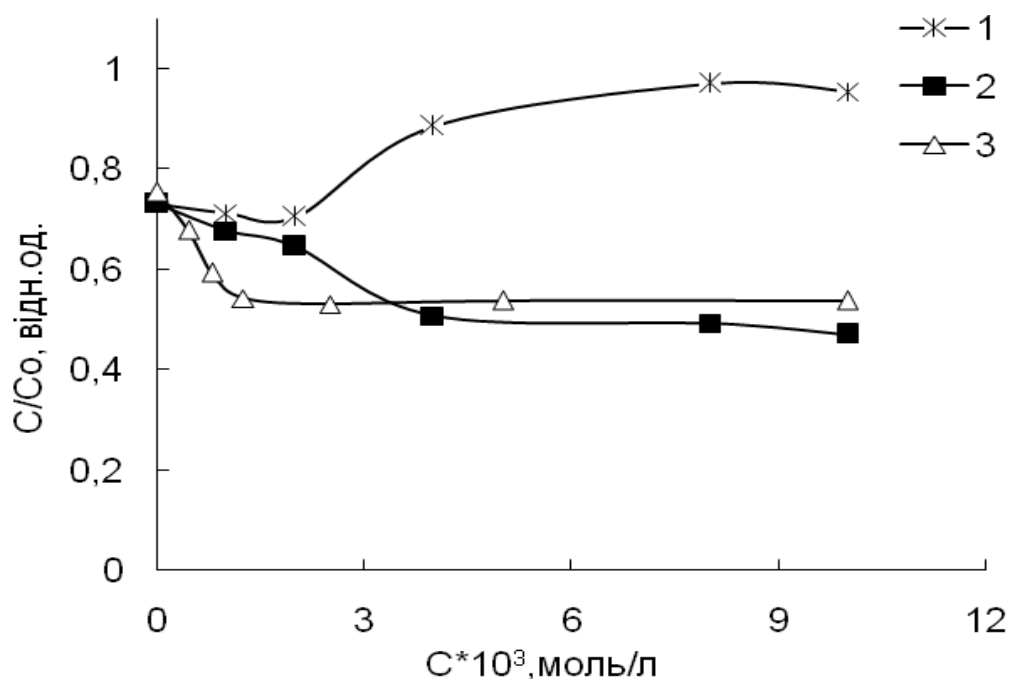


Рис. 3.11. Вплив концентрації похідних β-ЦД на фотодеградацію МО:  
β-ЦД (крива 1), β-ЦД-(Ак)<sub>7</sub> (крива 2), β-ЦД-(Мал)<sub>8</sub> (крива 3).

3.2.4. Поверхнево-активні властивості β-ЦД похідних. Каталітична активність похідних β-ЦД безпосередньо пов'язана з їх поверхнево-активними властивостями (табл. 3.5).

Таблиця 3.5.

#### Поверхнево-активні властивості β-ЦД та його похідних

Зразок	Поверхневий натяг σ, мН/м	Поверхнева концентрація адсорбтиву Γ*10 <sup>-11</sup> , моль/см <sup>2</sup>	Швидкість фотодеградації МО C/C <sub>0</sub> , після 60 хв
ГП-β-ЦД	65,3	0,18	0,77
Мет-β-ЦД	60,4	0,3	0,73
β-ЦД	71	1,1	0,62
β-ЦД-(Мал) <sub>8</sub>	60	2,3	0,14
β-ЦД-(Ак) <sub>7</sub>	58,7	3,3	0,18



Експериментально отримані параметри, що характеризують поверхнево-активні властивості  $\beta$ -ЦД та його похідних, наведено в табл. 3.5. Спостерігається кореляція між величинами поверхневої концентрації абсорбтиву ( $\Gamma$ ) та швидкістю фотодеградації ( $C/C_0$ ): як видно з таблиці, між цими параметрами існує пряма залежність, тобто зі збільшенням значення  $\Gamma$  зростає швидкість його фотодеградації (при цьому зменшується концентрація МО).

3.2.5. Дослідження надмолекулярної структури похідних  $\beta$ -ЦД методом рентгенографії. Відомо, що надмолекулярна структура речовин суттєво впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Одним з найточніших поширених методів дослідження такої структури є рентгеноструктурний аналіз. Залежно від хімічної будови структура речовин може змінюватися від кристалічної до аморфної, від гомогенної до гетерогенної, що в свою чергу визначає властивості матеріалів.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних  $\beta$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> (рис. 3.12) встановлено, що на відміну від  $\beta$ -ЦД, який є висококристалічним макроциклічним олігосахаридом із рівнем кристалічності близько 85% [126], зразки  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового або метакрилового ангідридів ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> або  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>) мають аморфно-кристалічну структуру з рівнем кристалічності, що не перевищує 15 %.

Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі  $\beta$ -ЦД значної кількості дифракційних максимумів дискретного типу на фоні уявного малоінтенсивного аморфного гало з вершиною при  $2\theta \sim 20^\circ$  вказує на його високий рівень кристалічності.

На відміну від  $\beta$ -ЦД, ширококутова рентгенівська дифрактограма  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> містить два дифракційні максимуми дифузного типу (аморфні

гало) різної інтенсивності при  $2q_m \approx 18,2^\circ$  і  $24,3^\circ$ , а також дифракційний максимум незначної інтенсивності, вершина якого лежить в області кутів розсіювання  $2\theta$ , де містяться найінтенсивніші дифракційні максимуми на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД (криві 1, 2).

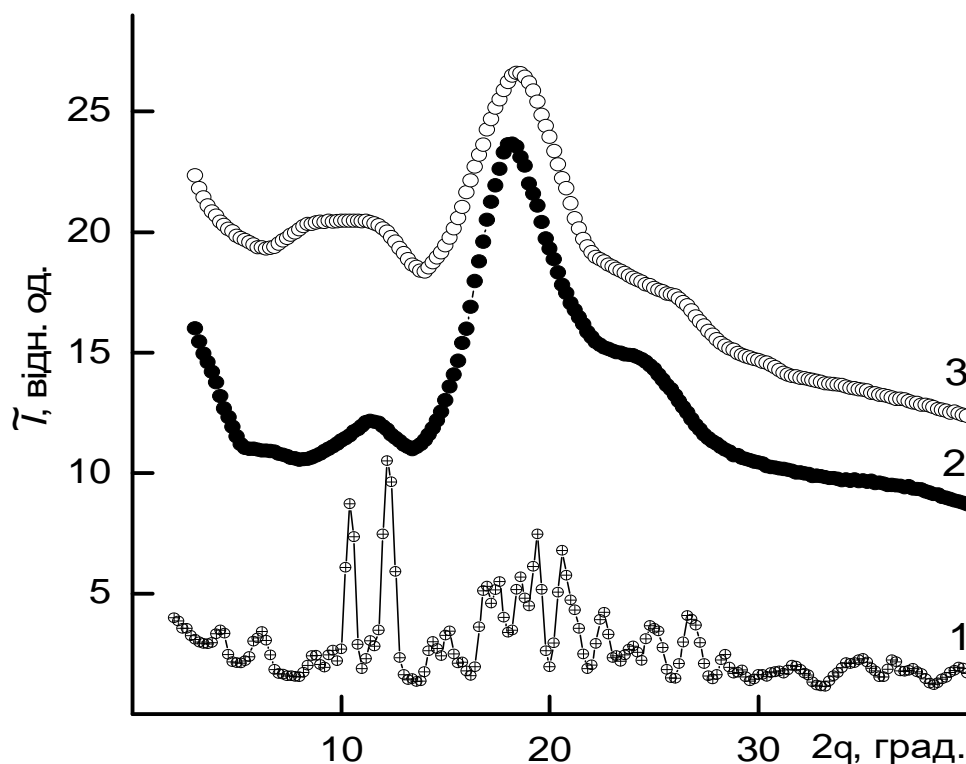


Рис. 3.12. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків  $\beta$ -ЦД (крива 1),  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> (крива 2) і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> (крива 3).

Враховуючи кутове положення ( $2q_m \approx 11,4^\circ$ ) та кутову напівширину цього дифракційного максимуму, його ідентифікували як мультиплетний максимум, що характеризує існування кристалічної структури  $\beta$ -ЦД в об'ємі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, а структуру  $\beta$ -ЦД з прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду – як аморфно-кристалічну. Проведена за методом авторів роботи [126] оцінка відносного рівня кристалічності виявила, що він не перевищує 12%.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм зразків  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> виявлено, що структура  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами

молекул метакрилового ангідриду ( $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>) також є аморфно-кристалічною і подібною до структури  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>. На це вказує прояв на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> двох інтенсивних аморфних гало при  $2q_m \approx 18,5^\circ$  і  $26,0^\circ$ , співвідношення інтенсивності яких аналогічне аморфним гало на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> (криві 2, 3). Проте на відміну від мультиплетного дифракційного максимуму при  $2q_m \approx 11,4^\circ$  на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> (крива 2) рентгенівська дифрактограма  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> містить два дифракційні максимуми дискретного типу (розкритий мультиплетний максимум) при  $2q_m \approx 8,6^\circ$  і  $11,4^\circ$ , які характеризують кристалічну структуру  $\beta$ -ЦД-складової (крива 3). Оцінка рівня кристалічності виявила, що він становить близько 15%, а величини ефективного розміру кристалітів (з використанням кутової напівширини цих двох дифракційних максимумів) – що  $L \approx 2,9$  і  $3,7$  нм відповідно.

\*\*\*

Таким чином, аналізуючи одержані результати, встановлено, що УФ-опромінення  $\beta$ -ЦД у присутності  $TiO_2$  веде до окиснення частини оксиметиленових груп до карбоксильних з подальшим утворенням міжмолекулярних складноестерних зв'язків, наявність яких підвищує термостійкість сполуки. Оскільки скелет макроциклу  $\beta$ -ЦД практично не піддається деструкції при УФ-опроміненні у присутності  $TiO_2$ , використання його та похідних на його основі для фотодеструкції органічних забруднювачів є доцільним.

Розглянуті вище результати досліджень показали, що використання  $TiO_2$  з одночасним введенням  $\beta$ -ЦД та його похідних в середовище, де проходить фотодеградація метилоранжу, підвищує інтенсивність його фотодеградації в 1,5–2 рази.

Встановлено кислотність середовища, при якій максимально ефективно відбувається фотодеструкція барвника – в інтервалі рН від 3 до 5. Проте оптимальну концентрацію добавки похідного  $\beta$ -ЦД не визначено,

оскільки немає прямої залежності між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією використаних добавок.

Знайдено кореляцію між величинами поверхневої концентрації адсорбтиву та швидкості фотодеградації метилоранжу, що пояснює більшу каталітичну активність синтезованих похідних  $\beta$ -ЦД порівняно з відомими його похідними, які нині використовуються у промисловості.

Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> мають аморфно-кристалічну структуру відсоток кристалічності котрих не перевищує 15 %.

## РОЗДІЛ 4

### СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХНЯ РОЛЬ У ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Проблема забруднення водного середовища стоїть зараз досить гостро. Наразі водоочисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі  $\text{TiO}_2$ . З літературних даних відомо, що на даний час перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізаторів є використання систем, які містять  $\text{TiO}_2$  та циклодекстрини [112,127], це дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

Результати попередніх досліджень показали позитивний вплив добавок водорозчинних  $\beta$ -ЦД-похідних на фотодеградацію метилоранжу (МО) в присутності  $\text{TiO}_2$ . Проте застосування цих добавок обмежує можливість багаторазового використання їх, а також створює труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очищення води.

В цьому аспекті актуальним напрямом наступних досліджень є розробка зшитих водонерозчинних похідних  $\beta$ -циклодекстрину, що дасть змогу подолати зазначені недоліки, а також, за певних умов, посилити ефективність фотокаталізу.

*Проаналізована інформація зумовила необхідність виконати дослідження, описані у цьому розділі:*

- синтезувати кополімери  $\beta$ -ЦД шляхом підбору вихідних мономерів і варіювання їх складу;
- охарактеризувати фізико-хімічні властивості синтезованих сполук;
- перевірити ефективність впливу отриманих продуктів на фотодеструкцію органічних забруднювачів у воді;

- дослідити їхні сорбційні властивості та можливість багаторазового використання у процесі фотокаталізу;
- дослідити особливості надмолекулярної структури синтезованих полімерів.

#### 4.1. Особливості синтезу зшитих кополімерів $\beta$ -ЦД

4.1.1. Підбір мономерів. Для синтезу зшитих кополімерів використовували різні похідні  $\beta$ -ЦД, акрилатні та метакрилатні мономери (які є доступними та досить поширеними): діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), метилен-біс-акриламід (МБАА), етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА), метакрилова кислота (МАК), гідроксietилметакрилат (ГЕМА), акриламід (АА). Перед синтезом кополімерів необхідно було оцінити ефективність впливу мономерів, що входять до їх складу, на процес фотодеструкції МО. З цією метою було апробовано полімери, що відрізнялися хімічною будовою мономерів у їх складі (табл. 4.1).

Таблиця 4.1.

##### Склад акрилатних кополімерів

№ п/п	Склад кополімеру						Властивості		
	ДЕАЕМ	МБАА	ЕГДМА	МАК	ГЕМА	АА	А, мг/г	C/C <sub>0</sub>	
								30 хв	150 хв
1	–	–	–	1	–	–	–	0,89	0,08
2	–	1	–	–	–	–	0	0,59	0,06
3	–	–	1	–	–	–	0	0,68	0,08
4	–	–	1	–	10	–	0	0,69	0,08
5	9	1	–	–	–	–	0	0,79	0,13

Продовж. табл. 4.1

6	8	–	2	–	–	–	16	0,57	0,05
7	1	–	1	–	–	–	20	0,51	0,04
8	1	1	–	–	–	–	12	0,49	0,06
9	–	1	–	–	–	20	0	0,75	0,11
10	–	1	–	5	–	–	0	0,7	0,11
11	1	–	–	–	–	10	0	0,59	0,09
<b>TiO<sub>2</sub></b>	–	–	–	–	–	–	0	0,73	0,09

Як видно з таблиці 4.1, найкращі результати показали полімери на основі мономерів ДЕАЕМ, ЕГДМА і МБАА (зразки №№ 6–8). Слід відзначити, що всі інші кополімери практично не сорбують МО, що, можливо, є причиною незначного впливу їх на процес фотодеструкції барвника.

Для встановлення оптимального співвідношення комономерів, при якому б кополімери характеризувались найвищою сорбційною здатністю та пришвидшували фотодеструкцію МО, було синтезовано ряд кополімерів на основі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, ДЕАЕМ та ЕГДМА з різним мольним співвідношенням компонентів. Встановлено, що оптимальним є мольне співвідношення  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>: ДЕАЕМ: ЕГДМА – 1:5:5, яке використовували для синтезу решти кополімерів.

4.1.2. Синтез кополімерів  $\beta$ -ЦД. Для синтезу зшитих кополімерів використовували різні похідні  $\beta$ -ЦД, акрилатні та метакрилатні мономери. Кополімери  $\beta$ -ЦД одержували, додаючи до водно-спиртового розчину відповідного похідного  $\beta$ -ЦД акрилатні мономери (ДЕАЕМ, ЕГДМА або МБАА) в певному мольному співвідношенні, у присутності персульфат амонію. Розчин реагентів витримували при нагріванні та залишали на добу при кімнатній температурі. Одержаний

гель промивали, сушили та подрібнювали. Загальну схему синтезу кополімерів наведено на рис. 4.1.

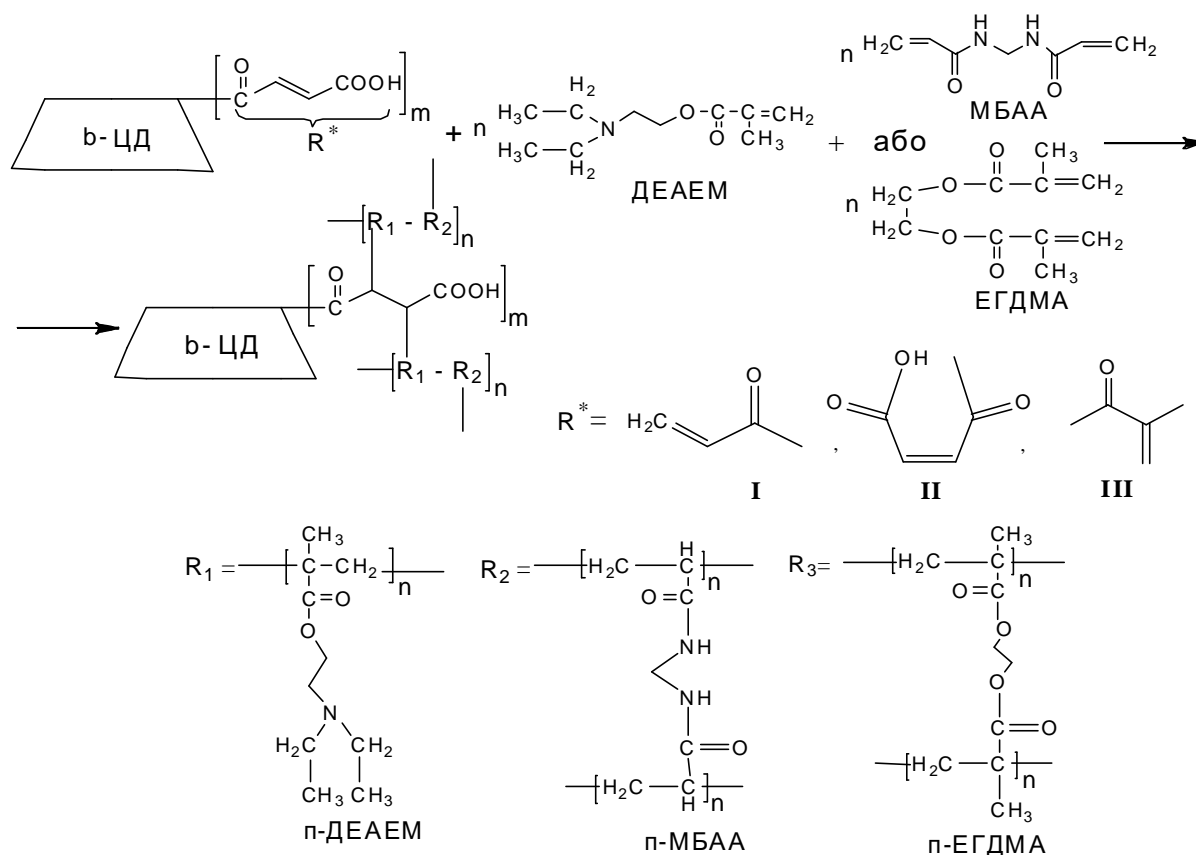


Рис. 4.1. Схема синтезу кополімерів на основі  $\beta$ -ЦД, акрилатних і метакрилатних мономерів (де  $n = 5$ ,  $m = 5,7,8$ )

Всі зразки були синтезовані за аналогічною схемою, вони різняться між собою мольним співвідношенням та якісним складом компонентів (табл. 4.2).

Таблиця 4.2.

**Хімічний склад кополімерів на основі похідних  $\beta$ -ЦД  
(у мольному співвідношенні компонентів)**

Зразок		К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10	К-11
Акрилатні мономер	ДЕАЕМ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	МБАА	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-
	ЕГДМА	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5



Мономерні залишки у складі $\beta$ -ЦД похідних	(Мал) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	(Мал) <sub>5</sub>	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	(Мал) <sub>8</sub>	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	(Ак) <sub>7</sub>	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ак) <sub>8</sub>	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-
	(Мет) <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	(Мет) <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	(Мал-Ак) <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

#### 4.2. Дослідження кополімерів $\beta$ -ЦД методом ІЧ-спектроскопії

ІЧ-спектри кополімерів  $\beta$ -ЦД характеризуються смугами поглинання, властивими як групі  $\beta$ -ЦД ( $\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$  відноситься до коливань С–О-груп глікозидного кільця  $\beta$ -ЦД), так і мономерам, що входять до складу кополімеру (рис. 4.2).

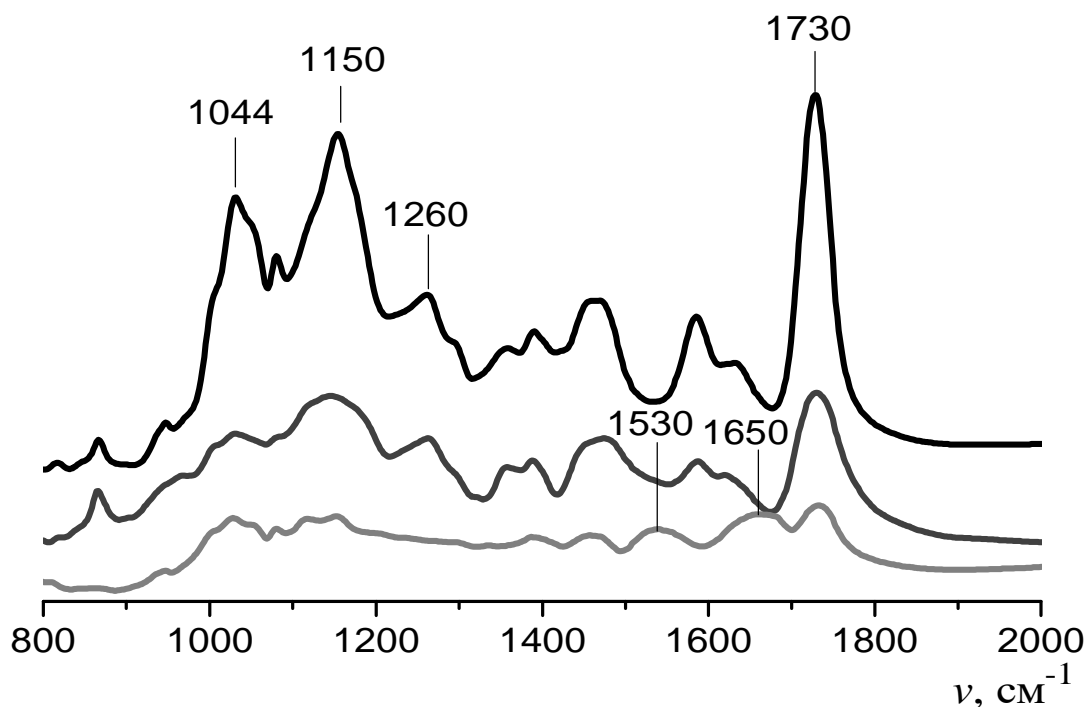


Рис. 4.2. ІЧ-спектри кополімерів  $\beta$ -ЦД: 1 – К-4; 2 – К-5; 3 – К-11.

Для ЕГДМА характерні смуги поглинання  $\nu_{C=O} = 1730 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1158 \text{ см}^{-1}$ ,  $1260 \text{ см}^{-1}$ , ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання  $\nu_{C=O} = 1730 \text{ см}^{-1}$ , складноестерного  $\nu_{C-O} = 1150 \text{ см}^{-1}$ ,  $1240 \text{ см}^{-1}$  та деформаційні коливання  $\nu_{NH} = 1530 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu_{C-O} = 1650 \text{ см}^{-1}$ , що ідентифікують МБАА.

### 4.3. Теплофізичні характеристики кополімерів $\beta$ -ЦД

З метою вивчення теплофізичних властивостей досліджуваних кополімерів використали методи диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметричного аналізу.

Згідно з даними ДСК (рис. 4.3) на кривій 1 для метакрилатного полімеру (МП), який не містить у своєму складі  $\beta$ -ЦД, спостерігається ендотермічний перехід в межах від 0 до 50 °С, який можна віднести до його розклування.

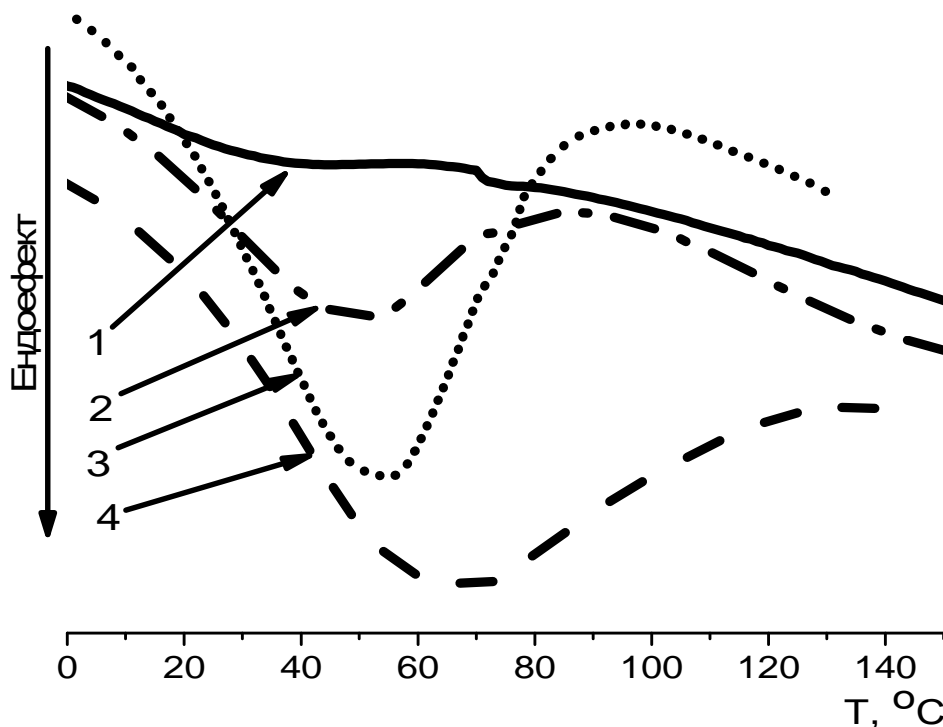


Рис. 4.3. Калориметричні криві кополімерів  $\beta$ -ЦД та МП: 1 – МП; 2 – К-6; 3 – К-11; 4 – К-8.

Для всіх кополімерів синтезованих на основі  $\beta$ -ЦД спостерігається більш інтенсивний ендотермічний перехід в межах від 0 до 70 °С, який можна пов'язати не тільки з розклуванням акрилатної складової, а й з наявністю кристалізаційної води в похідних  $\beta$ -ЦД, тому на термограмі другого прогріву для всіх інших кополімерів спостерігали незначний ендотермічний перехід, який можна віднести до розклування акрилатної складової.

На рисунку 4.4 наведено дані ТГА. Згідно з літературними даними для  $\beta$ -ЦД характерні три області втрати ваги при нагріванні. Перша область – це область температур від кімнатної до 100 °С і пов'язана вона з дегідратацією кристалогідратів  $\beta$ -ЦД (втрата ваги до 13%).

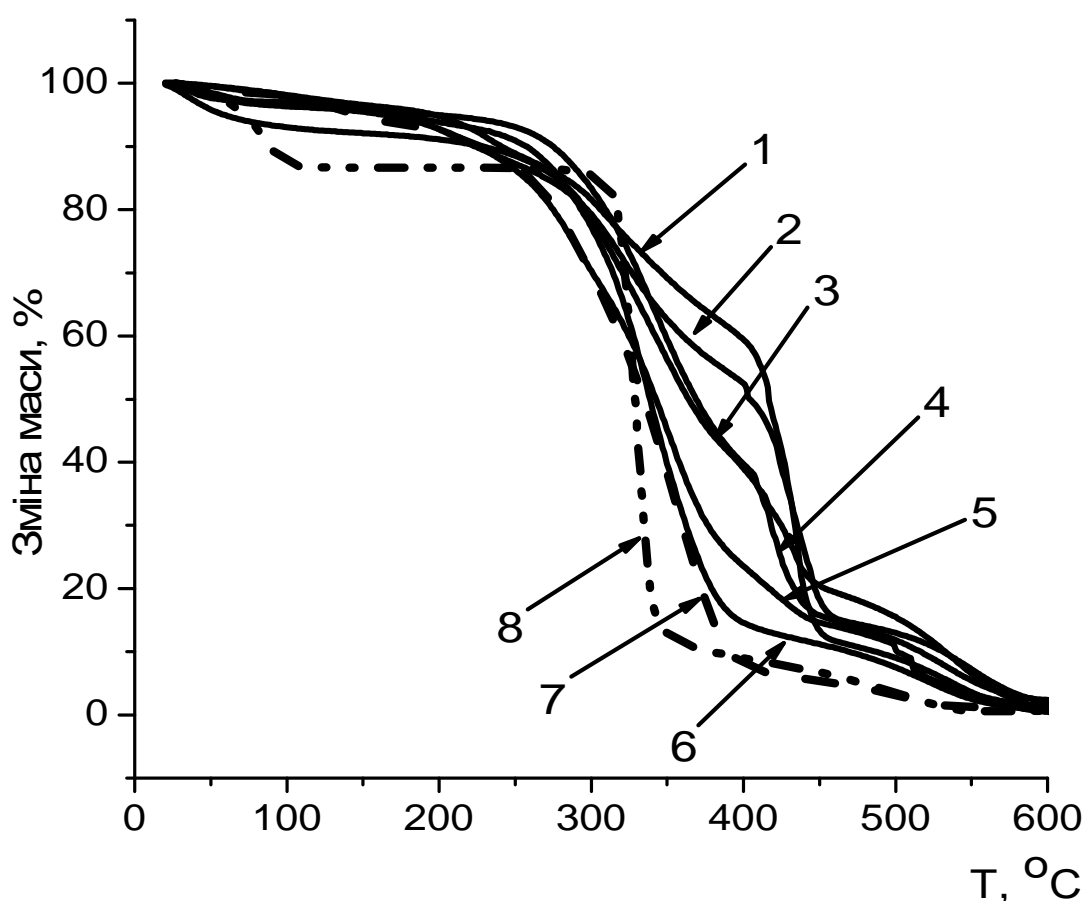


Рис. 4.4. Термогравіметричні криві  $\beta$ -ЦД, полімерів на основі  $\beta$ -ЦД та МП: 1 – К-6; 2 – К-5; 3 – К-7; 4 – К-8; 5 – К-11 6 – К-10; 7 – МП; 8 –  $\beta$ -ЦД.

Для синтезованих кополімерів ця область звужується до 80 °С, втрата ваги є меншою і становить від 5 до 8%. Друга область – область сталої ваги при нагріванні від 100 °С до 300 °С – для всіх зразків подібна; третя область – різка втрата ваги при нагріванні вище 300 °С, що пов'язано з деструкцією  $\beta$ -ЦД (розкладом вище 300 °С), при цьому втрата ваги до 400 °С сягає 90%. Для синтезованих зразків ця область значно розширюється, проте втрата ваги становить лише 55–60%, за винятком К-11 і К-12. Ендоефекти на термограмах отриманих кополімерів містяться в температурному інтервалі 55–58 °С та при 68 °С, що свідчить про взаємодію акрилатної складової та відповідного похідного  $\beta$ -ЦД.

З порівняння термограм видно, що синтезовані зшиті кополімери розкладаються повільніше порівняно з  $\beta$ -ЦД та метакрилатним кополімером.

#### **4.4. Дослідження надмолекулярної структури кополімерів $\beta$ -ЦД методом рентгенографії**

У попередньому розділі було проведено дослідження надмолекулярної структури  $\beta$ -ЦД-похідних. Тому доцільно було перевірити, як змінюється структура полімерів на їх основі.

Структура полімерів сітчастої будови (К-5, К-7, склад наведено в табл. 4.1), отриманих на основі похідних  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> або  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>) та ЕГДМА і ДЕАЕМ, суттєво відрізняється від структури  $\beta$ -ЦД-похідних. Синтезовані кополімери порівнювали також з полімером на основі метакрилатних мономерів (полі-ЕД), що входять до їх складу.

Так, аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм цих полімерів (рис. 4.5) виявив, що на відміну від подібної аморфно-кристалічної структури  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> у вихідному стані (див. розділ 3), структура полімерів, у складі яких вони присутні, суттєво різна.

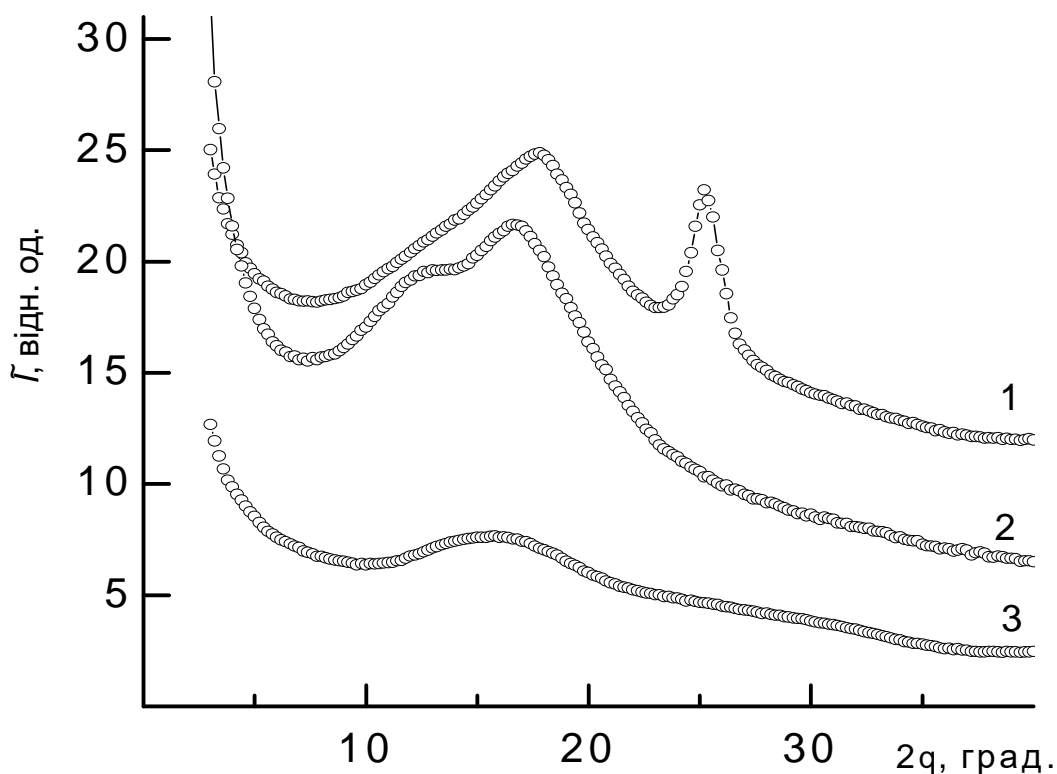


Рис. 4.5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми полімерів сітчастої будови: 1 – К-5, 2 – К-7, 3 – полі-ЕД.

Зокрема, прояв на дифрактограмі полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> одного дифракційного максимуму дискретного типу ( $2q_m = 25,2^\circ$ ) на фоні аморфного гало ( $2q_m \approx 17,7^\circ$ ) характеризує структуру цього полімеру як аморфно-кристалічну (крива 1). Оцінка відносного рівня кристалічності і ефективного розміру кристалітів цього полімеру (К-5) за методиками, описаними в роботах [126, 128], виявила, що  $X_{кр} \approx 22\%$ , а  $L \approx 5,2$  нм.

На рентгенівській дифрактограмі полімеру, до складу якого входять макроцикли  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами метакрилового ангідриду – (К-8), проявляються два дифракційні максимуми дифузного типу різної інтенсивності при  $2q_m \approx 12,8^\circ$  і  $16,6^\circ$  (крива 2), які вказують на аморфну структуру цього полімеру. Як відомо, прояв на рентгенівській дифрактограмі двох і більше дифракційних максимумів дифузного типу притаманний полімерам розгалуженої будови [129], саме тому наявність двох аморфних гало на дифрактограмі полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>

характеризує наявність бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок.

Виходячи з кутового положення аморфних гало на дифрактограмі полімеру К-8, середня відстань  $d$  між шарами міжвузлових молекулярних ланок і їх бокових відгалужень, згідно з рівнянням Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\alpha_m)^{-1},$$

становить 0,69 і 0,53 нм.

Виявлені структурні відмінності полімерних сіток на основі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> та  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> і метакрилатних компонентів (ЕГДМА і ДЕАЕМ) зумовлені тим, що макроцикли  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> виступають у ролі наповнювача полімеру, тоді як прищеплені фрагменти молекул метакрилового ангідриду до циклодекстринових макроциклів  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> здатні полімеризуватися за радикальним механізмом. Тому формування кристалітів у об'ємі полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> є наслідком кристалізації макроциклів  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду (К-5), при цьому відмінність кристалічної структури полімерних сіток від структури  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> у вихідному стані зумовлена кристалізацією макроциклів  $\beta$ -ЦД в обмеженому просторі полімерної сітки. У свою чергу, полімеризація за радикальним механізмом фрагментів метакрилового ангідриду, прищеплених до макроциклів  $\beta$ -ЦД, одночасно з полімеризацією метакрилатних компонентів (ЕГДМА і ДЕАЕМ) полімеру унеможлиблює кристалізацію макроциклів  $\beta$ -ЦД і вони виступають у ролі бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки.

Доказом кристалізації макроциклів  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду у складі полімеру К-5 та в бічних відгалуженнях від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки К-7 є ширококутова рентгенівська дифрактограма

полімерних сіток на основі ЕГДМА і ДЕАЕМ (полі-ЕД), на якій окрім інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при  $2q_m \approx 15,8^\circ$  присутній також малоінтенсивний дифузний максимум при  $2q_m \sim 30^\circ$  (рис. 4.5, крива 3). Цей максимум є на всіх рентгенівських дифрактограмах метакрилатних оліго- і полімерних сіток [130].

Крім аморфної та аморфно-кристалічної структури полімерів також вивчали їхню мікрогетерогенну структуру на нанорозмірному рівні. Так, з аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків полімерних систем, представлених, в одному випадку, у вигляді залежності  $\tilde{I}$  від  $2\theta$  (рис. 4.6), а в іншому – у вигляді залежності  $s^3\tilde{I}$  від  $s^3$  згідно з роботою [131], де  $\tilde{I}$  – інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а  $s$  – значення хвильового вектора у просторі зворотної решітки ( $s = \lambda^{-1}2\sin\theta$ ), впливає, що всі досліджувані полімери характеризуються чіткою мікрогетерогенною структурою.

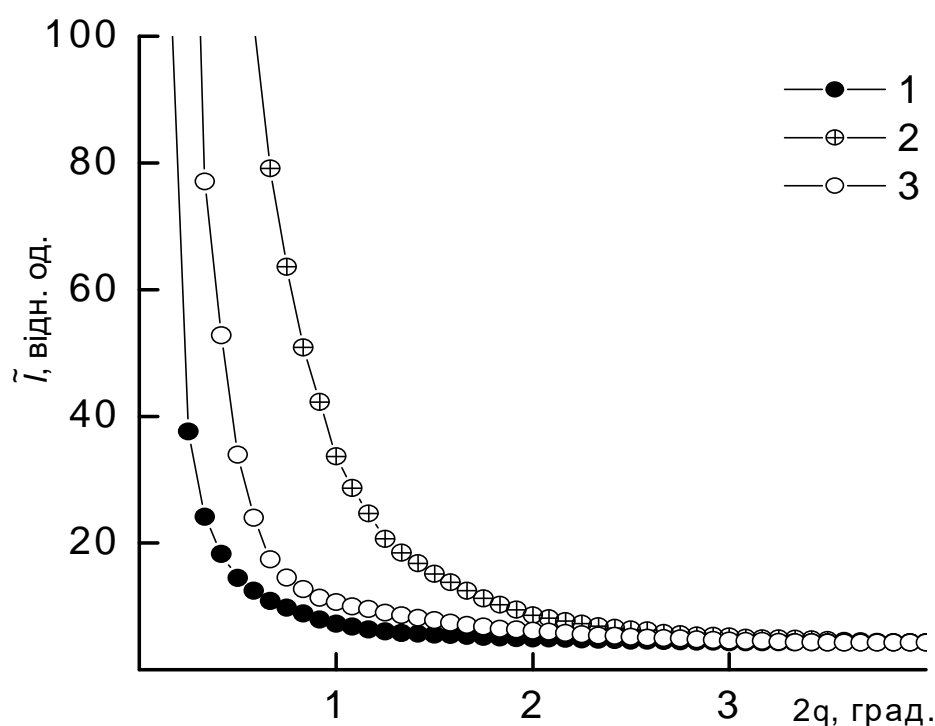


Рис. 4.6. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками полімерів: 1 – К-5, 2 – К-7, 3 – полі-ЕД.

Інакше кажучи, в об'ємі полімерів існують мікрообласті гетерогенності, контраст електронної густини  $\Delta\rho$  між якими досить значний, при цьому  $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , де  $\rho$ ,  $\langle\rho\rangle$  – локальне і середнє значення електронної густини у двофазовій системі.

Відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності малокутового розсіювання досліджуваних полімерів указує на стохастичний характер розміщення однотипних за густиною мікрообластей гетерогенності у просторі (об'ємі) полімеру.

Мікрообластями гетерогенності в об'ємі полімеру, до складу якого входить  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, є кристаліти й аморфні мікрообласті, а в полімері на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> – аморфні мікрообласті, утворені макроциклами  $\beta$ -ЦД, що знаходяться у бічному відгалуженні карболанцюгових міжвузлових молекулярних ланок і метакрилатної сітки, а в полімері на основі лише ЕГДМА і ДЕАЕМ – мікрообласті, утворені полімерними сітками кожного з метакрилатних фрагментів, або мікропори й полімерні мікрообласті. Значна інтенсивність розсіювання в області кутів  $2\theta$ , близьких до первинного пучка випромінювання, полімером полі-ЕД (рис. 4.6, крива 3), вказує на існування в його об'ємі значних за розміром мікрообластей.

Для оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності в об'ємі досліджуваних полімерів за методом авторів роботи [131] визначили такий параметр, як діапазон гетерогенності  $l_p$ . Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ( $\langle l_1 \rangle$  і  $\langle l_2 \rangle$ ):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  – об'ємні частки мікрообластей ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ).

Встановлено, що серед досліджуваних полімерних сіток полімер К-5 має найбільше значення  $l_p$ , тоді як полімер К-7 – найменше (табл. 4.3). Це зумовлено тим, що макроцикли  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> виступають у ролі активного наповнювача полімеру, а макроцикли  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> – бічних відгалужень міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок.



**Параметри мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів**

Зразок полімеру	$l_p$ , нм	$Q'$ , відн. од.
К-5	19	2,0
К-7	8	5,2
полі-ЕД	15	2,7

Ще однією характеристикою мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів є рівень гетерогенності їх структури. Для кількісної характеристики відносного рівня гетерогенності структури полімерів провели розрахунки такого структурного параметра, як інваріант Порода [132], величина якого незалежна (інваріантна) від форми мікрообластей гетерогенності:

$$Q\phi = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq,$$

де  $q = 2\pi s$ . Цей структурний параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ( $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ ) в її об'ємі:

$$Q'\mu \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при цьому  $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1\phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$ , де  $\rho_1, \rho_2$  – електронна густина мікрофаз ( $\langle \rangle, \mu$  – знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно).

Встановлено, що полімер на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>, крім найменшого ефективного розміру мікрообластей гетерогенності ( $l_p$ ), має найвищий серед досліджуваних полімерів рівень гетерогенності структури, тоді як для полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> значення  $Q'$  найменше (табл. 4.3).

## 4.5. Фотодеградація метилоранжу у присутності $\text{TiO}_2$ та кополімерів $\beta$ -ЦД

4.5.1. Вплив добавок кополімерів  $\beta$ -ЦД. Здійснено дослідження впливу синтезованих кополімерів  $\beta$ -ЦД на фотодеградацію барвників в присутності  $\text{TiO}_2$  (рис. 4.7). Експеримент проводили аналогічно як у випадку дослідження похідних  $\beta$ -ЦД.

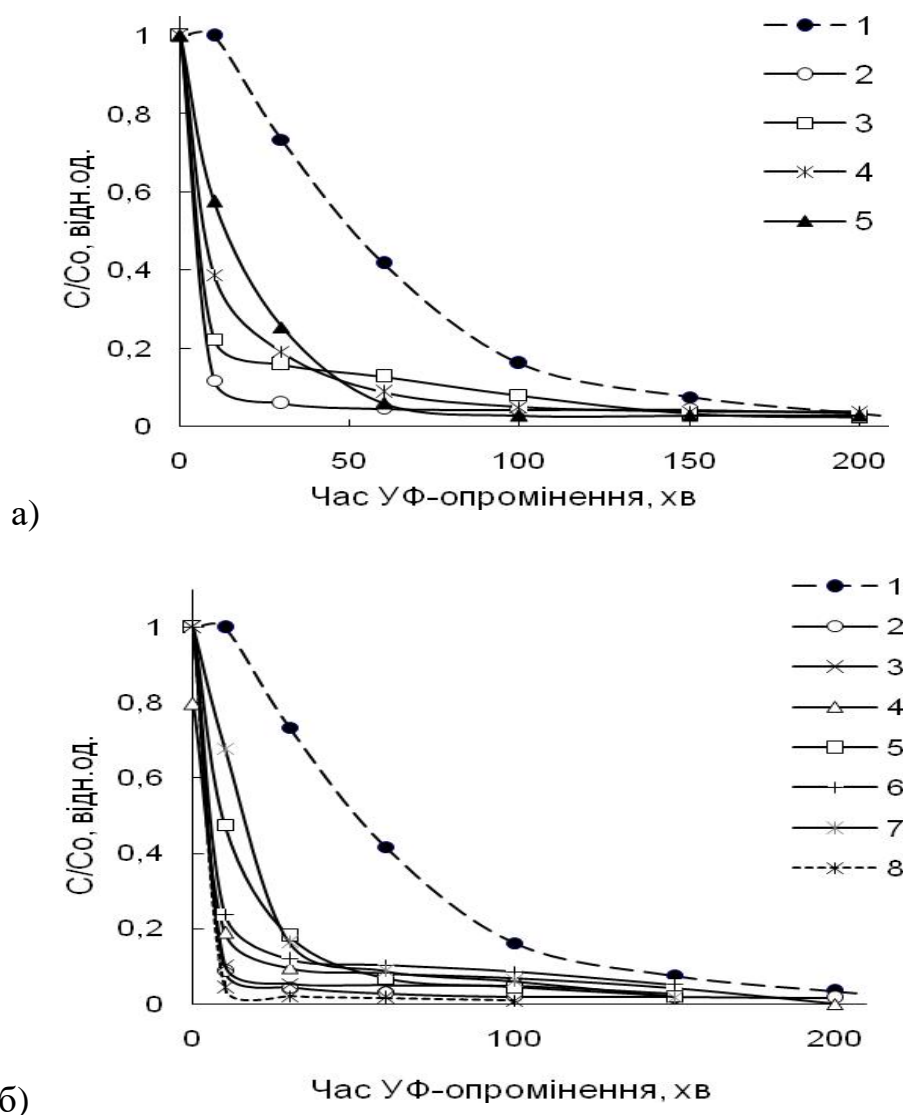


Рис. 4.7. Фотодеградація МО у присутності кополімерів  $\beta$ -ЦД та  $\text{TiO}_2$ :

а) на основі  $\beta$ -ЦД похідних, ДЕАЕМ та МБАА: 1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок); 2 – К-1; 3 – К-2; 4 – К-3; 5 – К-4; б) на основі  $\beta$ -ЦД похідних, ДЕАЕМ та ЕГДМА: 1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок); 2 – К-5; 3 – К-6; 4 – К-7; 5 – К-8; 6 – К-9; 7 – К-10; 8 – К-11.

На рис. 4.7 наведено криві залежності швидкості фотодеградації МО у присутності різних зразків кополімерів  $\beta$ -ЦД та  $\text{TiO}_2$ . Як видно, фотодеградація МО найкраще відбувається на зразках К-1, К-4, К-5, К-6, К-7, К-11. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих добавок збільшується в 2,5–3 рази порівняно з іншими. Попередні експерименти показали, що при використанні похідних  $\beta$ -ЦД повне знебарвлення МО відбувалося протягом 1,5 – 2,5 год, використання синтезованих кополімерів дозволяє скоротити тривалість фотодеструкції барвника до 1 години.

Слід відмітити, що полімери до складу яких входять такі мономері, як ДЕАЕМ та ЕГДМА мають більшу ефективність впливу на процес фотодеструкції МО ніж ті, що містять ДЕАЕМ та МБАА.

4.5.2. Визначення ефективної концентрації кополімерів  $\beta$ -ЦД. Вплив концентрації кополімерів  $\beta$ -ЦД на перебіг фотодеградації МО оцінювали за залишковим вмістом барвника після УФ-опромінення у присутності  $\text{TiO}_2$  та зразків К-1 і К-5 протягом 30 хв (рис. 4.8).

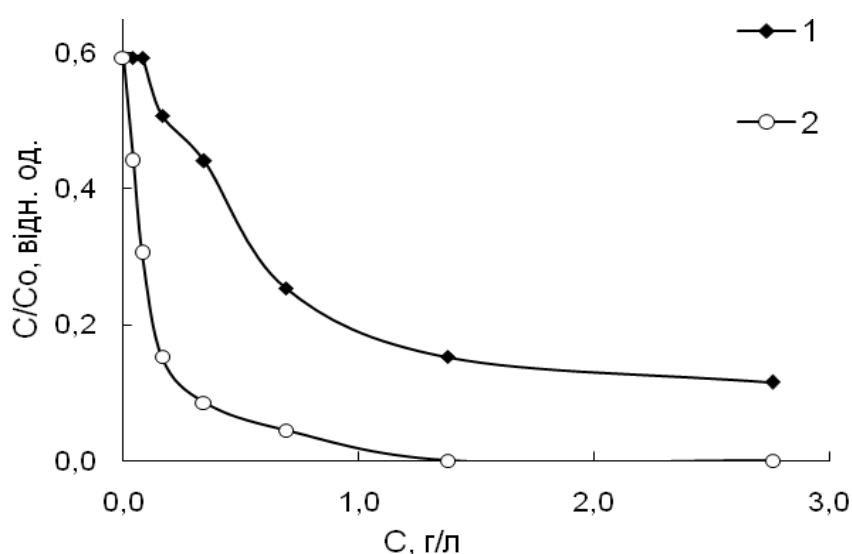


Рис. 4.8. Вплив концентрації кополімерів  $\beta$ -ЦД на фотодеградацію МО у присутності  $\text{TiO}_2$ : 1 – К-1; 2 – К-5.

Отримані результати свідчать про те, що існує пряма залежність між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією добавок кополімерів. Проте слід зазначити, що за вмісту добавки понад 1 г/л швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється.

4.5.3. Дослідження каталітичної активності кополімерів  $\beta$ -ЦД при різних концентраціях барвника. З метою визначення впливу вихідної концентрації барвника на перебіг його фотодеградації вимірювали залишковий вміст МО після УФ-опромінення протягом 30 хв (рис. 4.9).

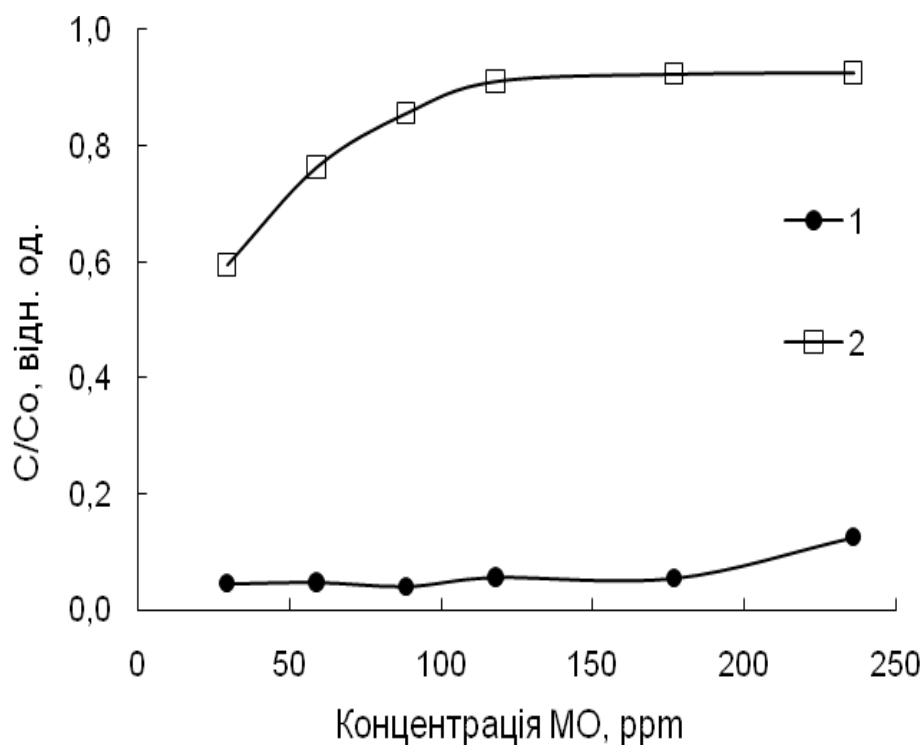


Рис. 4.9. Вплив концентрації МО на швидкість його фотодеградації:  
1 – К-5; 2 – TiO<sub>2</sub> (без добавок).

Фотодеструкцію МО проводили двома шляхами: в присутності лише TiO<sub>2</sub> та разом із добавкою зразка К-5 за масового співвідношення діоксиду титану до добавки 3,5:1. З рис. 4.9 видно, що в присутності лише TiO<sub>2</sub> при збільшенні концентрації МО з 30 до 118 ppm швидкість процесу різко

зменшується про що свідчить збільшення величини  $C/C_0$ , і далі залишається незмінною (крива 2). Натомість за наявності добавки кополімеру спостерігається лише незначне зменшення швидкості фотодеструкції барвника (крива 1).

Слід зазначити, що за концентрації МО 30 ppm добавка кополімеру  $\beta$ -ЦД збільшує швидкість фотодеградації барвника в 14 разів. Спостерігається тенденція до збільшення цього відношення з подальшим зростанням концентрації МО.

4.5.4. Дослідження сорбційних властивостей кополімерів  $\beta$ -ЦД. Паралельно з фотодеградацією МО відбувається сорбція його на поверхні  $TiO_2$  і доданих кополімерів  $\beta$ -ЦД. Тому важливо було дослідити ефективність абсорбції (A) барвника синтезованими сполуками (рис. 4.10).

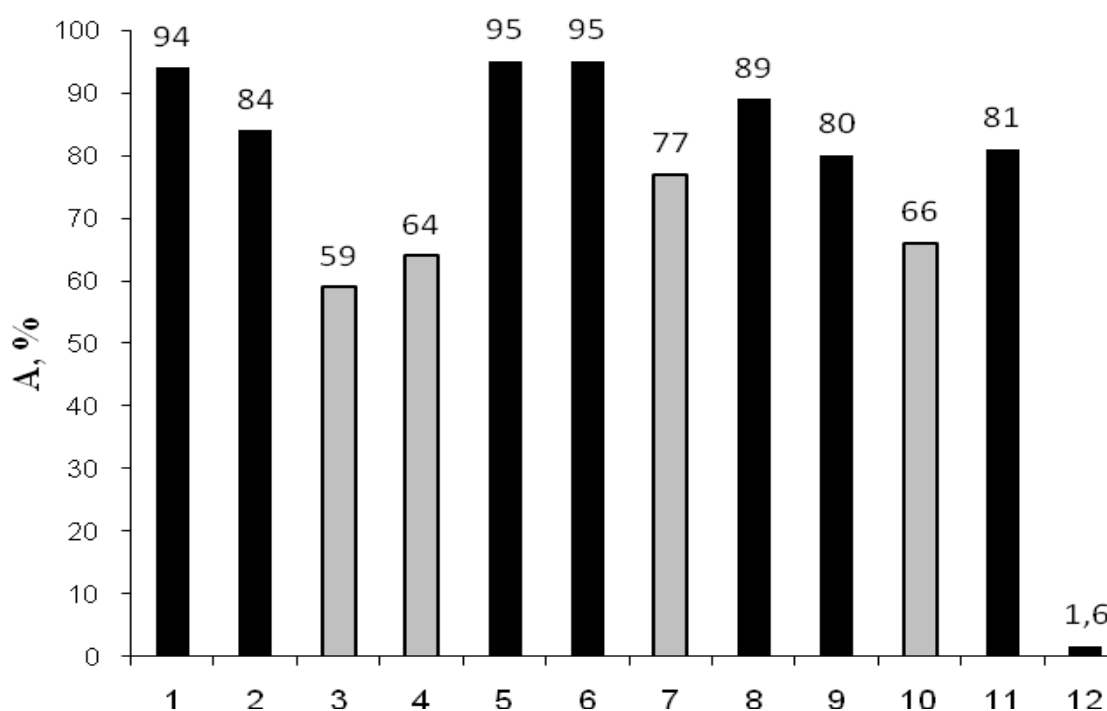


Рис. 4.10. Сорбційні властивості кополімерів  $\beta$ -ЦД та  $TiO_2$ : 1 – К-1; 2 – К-2; 3 – К-3; 4 – К-4; 5 – К-5; 6 – К-6; 7 – К-7; 8 – К-8; 9 – К-9; 10 – К-10; 11 – К-11; 13 –  $TiO_2$ .

На рис. 4.10 показано, що високу сорбційну здатність мають зразки К-1, К-2, К-5, К-6, К-8, К-9, К-11: ефективність їх адсорбції за добу лежала в межах від 80 до 95%. Зразки К-3, К-4, К-7, К-10 мають нижчі значення величини  $A$  – їх ефективність коливалась у межах 59–77%. Також встановлено, що частинки  $TiO_2$  практично не сорбують МО – його концентрація майже не змінювалась.

Оскільки фотодеградація барвника відбувається одночасно з сорбцією, для визначення внеску сорбційної здатності отриманих кополімерів К-3 та К-6 у процес знебарвлення розчину МО вивчали кінетику сорбції барвника (рис. 4.11).

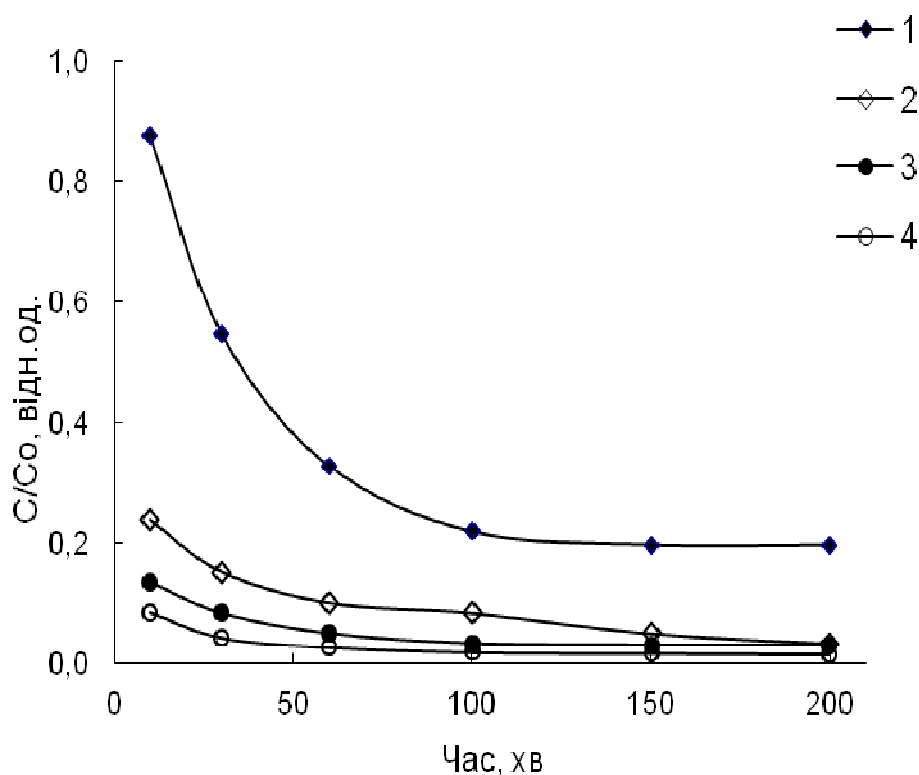


Рис. 4.11. Кінетика сорбції А (криві 1, 3) і фотодеградації (криві 2, 4) МО в присутності кополімерів К-3 (криві 1, 2) та К-6 (криві 3, 4).

З аналізу кривих на рис. 4.11 можна зробити висновок, що прямої залежності між сорбційною здатністю кополімерів  $\beta$ -ЦД та ефективністю впливу їх на процес фотодеградації МО немає. Про це свідчить різний внесок сорбції на зразках К-3 і К-6 на кінетику знебарвлення МО.

4.5.5. Дослідження можливості багаторазового використання кополімерів  $\beta$ -ЦД для фотодеструкції метилоранжу. Здатність до повторного використання синтезованих кополімерів вивчали шляхом здійснення фотодеструкції МО в кілька циклів. Отримані результати свідчать про те, що зразок К-5 зберігає здатність ефективно впливати на швидкість фотодеструкції МО навіть після восьми циклів використання (рис. 4.12).

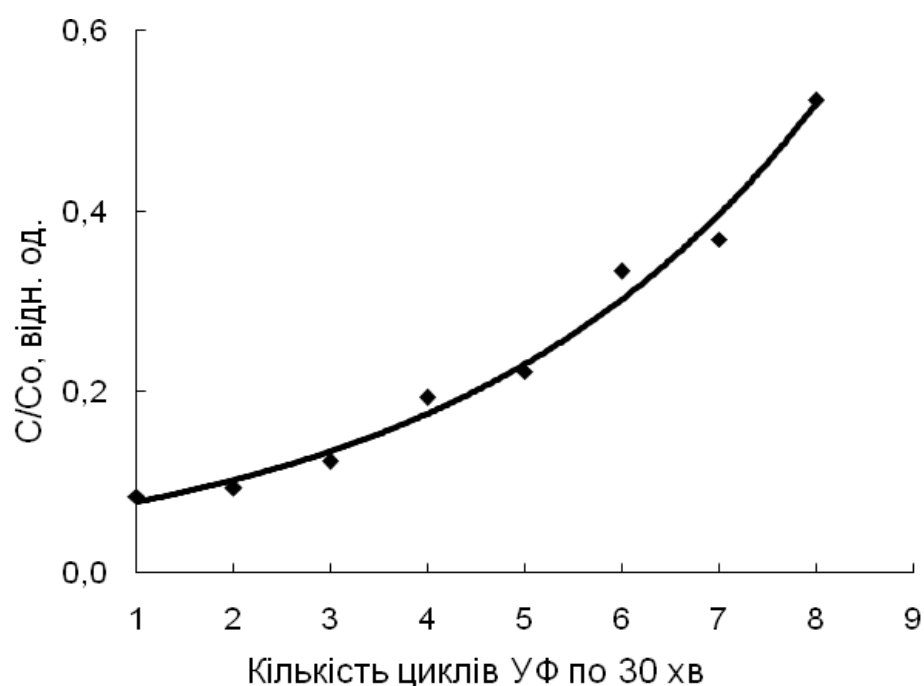


Рис. 4.12. Швидкість фотодеградації МО в присутності зразка К-5 після восьми циклів використання.

#### 4.6. Фотодеградація та сорбція інших барвників у присутності $\text{TiO}_2$ та кополімерів $\beta$ -ЦД

4.6.1. Дослідження ефективності впливу кополімерів  $\beta$ -ЦД на фотодеструкцію інших барвників. Для перевірки ефективності впливу кополімерів на фотодеструкцію інших барвників, а саме крезолового червоного (КЧ), фенолфталеїну (ФФ) та метиленового

синього (МС) було відібрано зразки (К-1, К-4, К-6, К-8 та К-11), які виявилися найбільш ефективними для фотодеструкції МО (рис. 4.13).

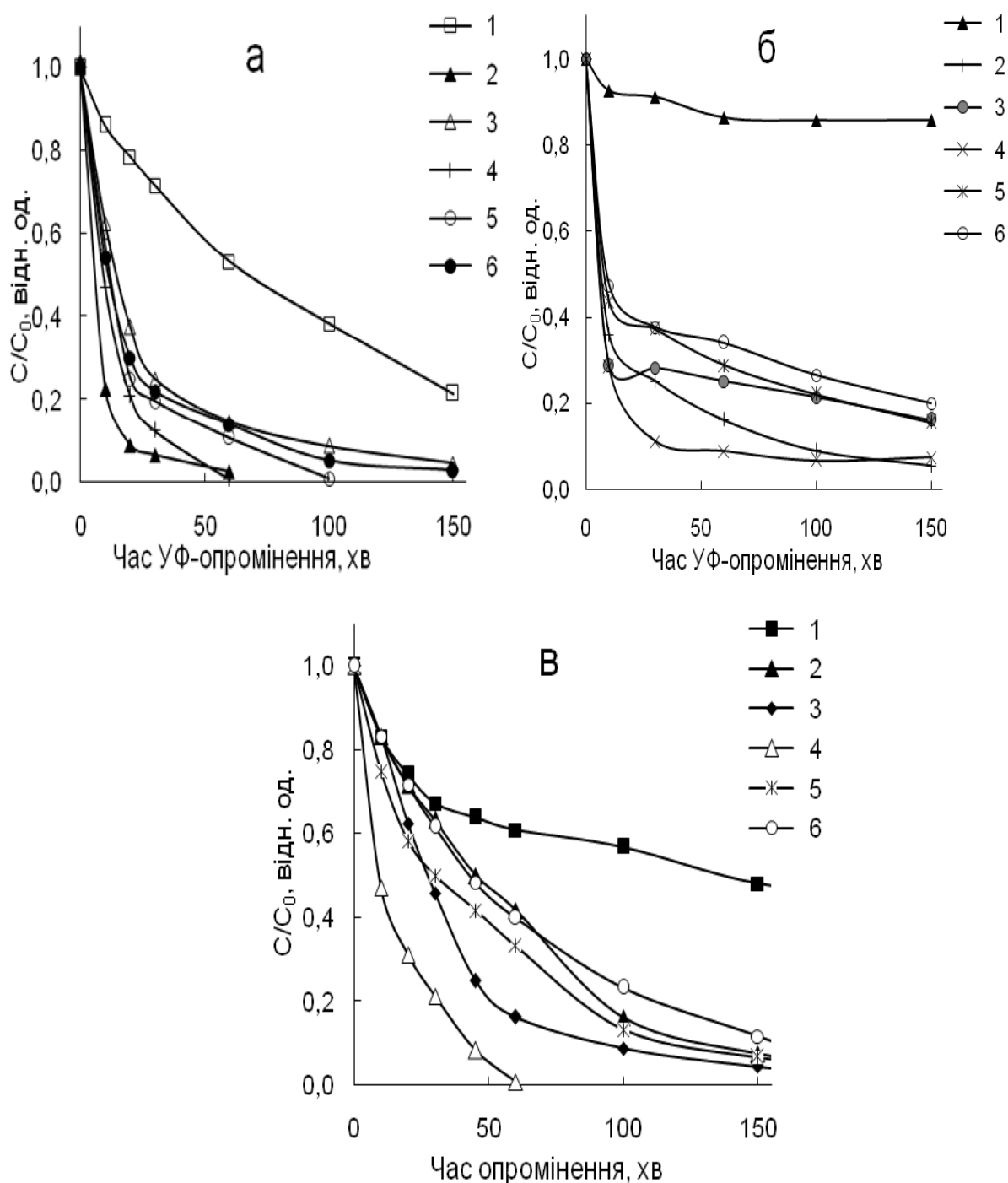


Рис. 4.13. Фотодеструкція барвників у присутності  $TiO_2$  та кополімерів  $\beta$ -ЦД:

- а) КЧ: 1 –  $TiO_2$  (без добавок); 2 – К-6; 3 – К-4; 4 – К-11; 5 – К-8; 6 – К-1;  
 б) ФФ: 1 –  $TiO_2$  (без добавок); 2 – К-11; 3 – К-8; 4 – К-6; 5 – К-1; 6 – К-4;  
 в) МС: 1 –  $TiO_2$  (без добавок); 2 – К-4; 3 – К-8; 4 – К-6; 5 – К-11; 6 – К-1.



Як видно з рис. 4.13 досліджувані кополімери суттєво пришвидшують фотодеградацію всіх барвників. Для фотодеструкції КЧ (4.13 а) найефективнішими виявились К-6 та К-11, а зразки К-1, К-4 та К-5 показали майже однаковий вплив на перебіг досліджуваного процесу. Найефективнішими зразками для деградації ФФ є К-6 та К-8, швидкість процесу знебарвлення у їх присутності зросла більш ніж в 4 рази, дещо меншою активністю володіють зразки К-1, К-4 (4.13 б). Для фотодеградації МС так як і для двох попередніх барвників найефективнішими кополімерами виявились К-6 та К-11 та аналогічно як і для ФФ меншу фотоактивність показали К-1 та К-4 (4.13 в).

4.6.2. Визначення сорбційної здатності кополімерів  $\beta$ -ЦД по відношенню до інших барвників. Паралельно з фотодеградацією барвників відбувається сорбція їх на поверхні  $\text{TiO}_2$  і доданих кополімерів  $\beta$ -ЦД. На рис. 4.14 – 4.16. приведено результати досліджень ефективності адсорбції синтезованих кополімерів (А) МС, КЧ, ФФ за методикою описаною в розділі 2 (пункт 2.8).

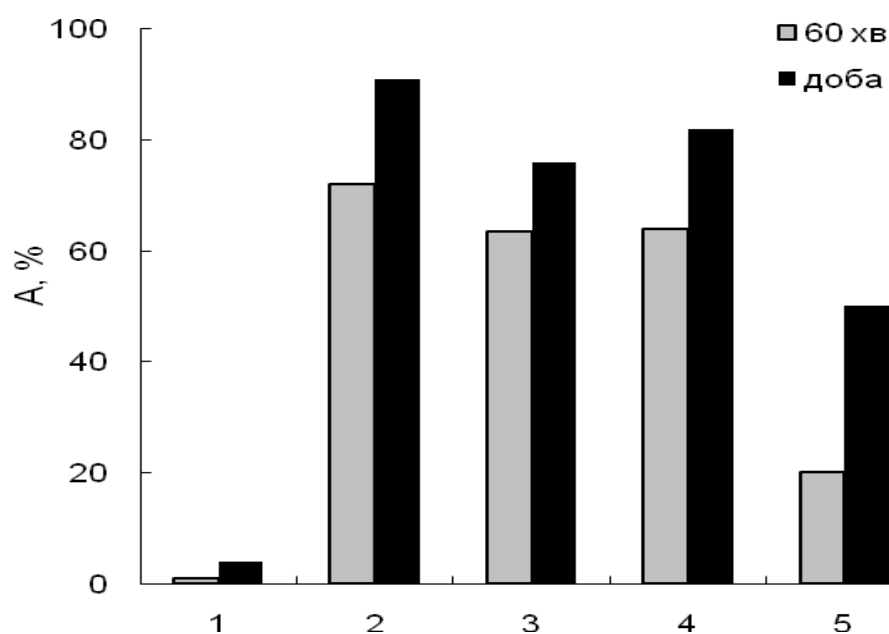


Рис. 4.14. Сорбція КЧ кополімерами  $\beta$ -ЦД: 1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок); 2 – К-6; 3 – К-8; 4 – К-10; 5 – К-11.

На рис. 4.14 показано, що найкращу сорбційну здатність має зразок К-6: при його використанні концентрація КЧ протягом години знижувалася майже на 80%. Зразки К-8 і К-10 сорбують КЧ практично однаково – вміст барвника впродовж години знизився майже на 70%. Низьку сорбційну здатність було помічено в К-11, концентрація КЧ за добу знизилася на 58 % (можливо, це можна пояснити щільнішою надмолекулярною структурою кополімеру). Також встановлено, що частинки  $\text{TiO}_2$  майже не сорбують КЧ (як і у випадку з МО) – його концентрація за добу знизилася лише на 4%.

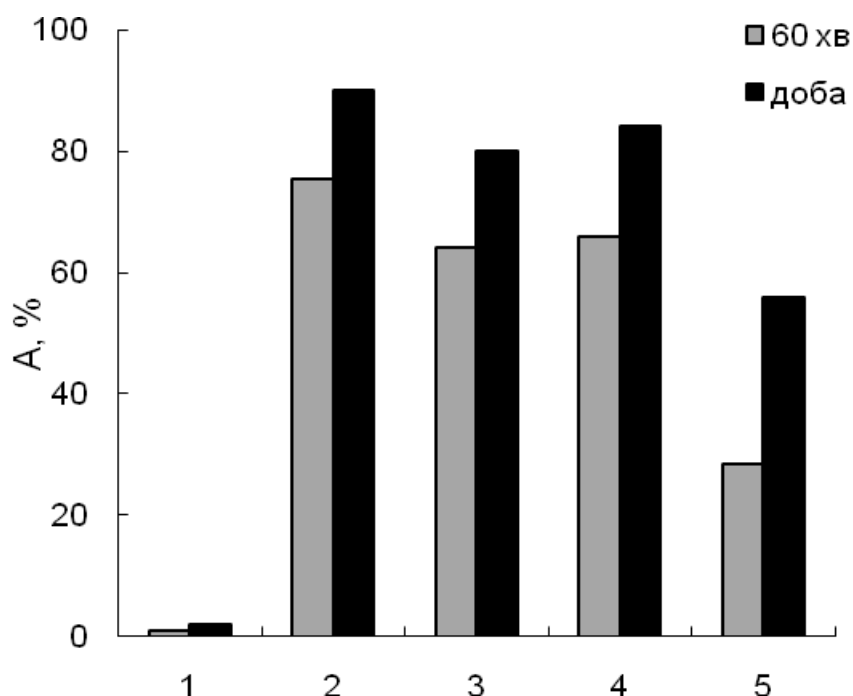


Рис. 4.15. Сорбція ФФ кополімерами  $\beta$ -ЦД: 1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок); 2 – К-6; 3 – К-8; 4 – К-10; 5 – К-11.

На рис. 4.15 наведено результати дослідження сорбції ФФ кополімерами  $\beta$ -ЦД. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що найкращу сорбційну здатність має зразок К-6: при його використанні концентрація ФФ протягом години знижувалася майже на 90%. Зразки К-8 і К-10 мають майже однакові значення А, вміст барвника впродовж години

знизився майже на 80%. Середня сорбційна здатність характерна для К-11, концентрація ФФ знизилася на 50%. Також встановлено, що частинки  $TiO_2$  майже не сорбують ФФ (як і у випадку з МО, КЧ) – його концентрація за добу знизилася лише на 4%.

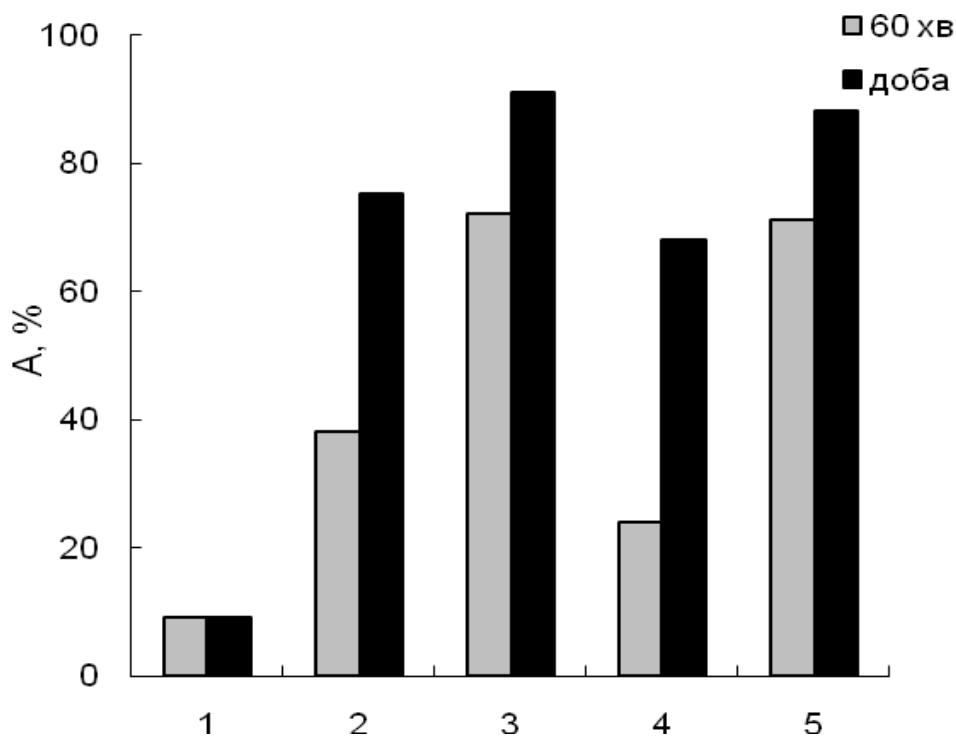


Рис. 4.16. Сорбція МС кополімерами  $\beta$ -ЦД: 1 –  $TiO_2$  (без добавок); 2 – К-6; 3 – К-8; 4 – К-10; 5 – К-11.

На рис. 4.16 показано, що найкращу сорбційну здатність мають зразки К-8 і К-11: у їх присутності концентрація МС протягом першої години знижувалася майже на 80% і за добу досягала значення понад 90%. Зразки К-6 і К-10 мають нижчу величину А (тобто гірші сорбційні властивості) – вміст барвника впродовж першої години знизився менш ніж на 40%, однак за добу концентрація знизилася майже на 80%. Також встановлено, що частинки  $TiO_2$  майже не сорбують МС – його концентрація за добу знизилася лише на 9%.

#### 4.7. Дослідження фотодеструкції та кінетики сорбції бісфенолу А у присутності $\text{TiO}_2$ та К-11

Відомо, що бісфенол А (БФА) є одним з найпоширеніших забруднювачів навколишнього середовища. Тому деструкція його є досить важливою актуальною проблемою на сьогодні.

Було здійснено перевірку впливу отриманих кополімерів на фотодеструкцію (Ф) БФА. Експеримент виконували аналогічно як для МО у присутності зразку К-11. Кінцеві концентрації БФА визначали методом УФ-спектроскопії.

Оскільки фотодеградація БФА відбувається одночасно з його сорбцією, для визначення внеску сорбційної здатності К-11 на процес деструкції вивчали також і кінетику сорбції (А) цієї сполуки (рис. 4.17).

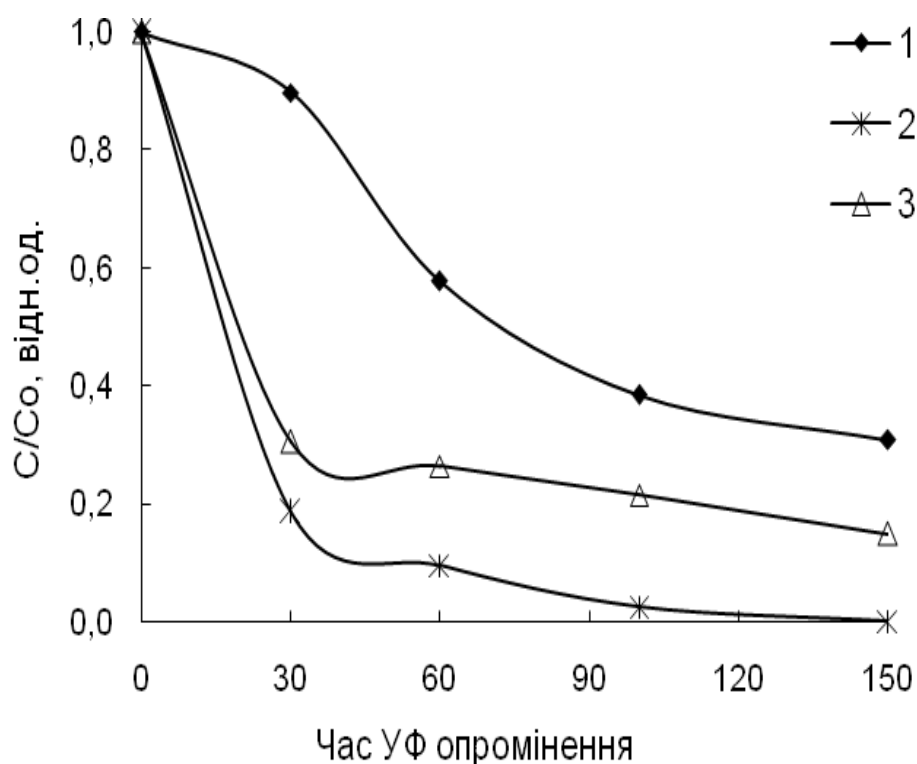


Рис. 4.17. Фотодеградація (Ф) та кінетика сорбції (А) БФА: 1 –  $\text{TiO}_2$  (без добавок) ; 2 –  $\Phi_{\text{К-11}}$ ; 3 –  $\text{А}_{\text{К-11}}$ .

Як видно з рис. 4.17 швидкість фотодеградації БФА зростає в 3 рази з використанням К-11 в порівнянні з  $\text{TiO}_2$ . Також, слід відмітити, що К-11 характеризується високою сорбційною здатністю. Таким чином, показано, що К-11 та інші кополімери  $\beta$ -ЦД є ефективними для деструкції БФА, що розширює можливості для застосування синтезованих кополімерів для деструкції забруднювачів такого типу.

\*\*\*

Здійснено синтез зшитих кополімерів  $\beta$ -циклодекстрину, які показали позитивний вплив на швидкість перебігу процесу фотодеградації різних органічних забруднювачів довкілля. Встановлено, що використання кополімерів  $\beta$ -циклодекстрину разом  $\text{TiO}_2$  з дозволяє скоротити процес фотодеструкції органічних сполук до 1 години, порівняно з використанням лише  $\text{TiO}_2$ , при цьому досліджуваний процес проходить за 4 години.

Слід відзначити, що кополімери на основі ДЕАЕМ, ЕГДМА і малеїнатів  $\beta$ -циклодекстрину продемонстрували високу ефективність впливу на процес фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що при використанні добавки кополімеру, у концентрації понад 1 г/л, швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється.

Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що на відміну від вихідних  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>, які мають частково кристалічну структуру із проявом незначної кількості кристалічної фази  $\beta$ -ЦД, полімери сітчастої будови на основі цих сполук мають аморфно-кристалічну структуру. Кополімери мають різну мікрогетерогенну структуру: К-5 має найбільший розмір мікрообластей гетерогенності і найменшу величину рівня гетерогенності структури, тоді як К-7 має найменший ефективний розмір мікрообластей і найвищий рівень гетерогенності структури.

Показано, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для знебарвлення метилоранжу (до 10 циклів). Також

проведено дослідження фотодеградації та сорбції барвників КЧ, МС, ФФ і бісфенолу А, які показали, що синтезовані кополімери придатні для цього. Отримані результати розширюють перспективи подальшого використання їх у процесах очищення водних ресурсів від різноманітних органічних забруднювачів.

## РОЗДІЛ 5

### СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ

Попередні дослідження показали позитивний вплив добавок водорозчинних похідних  $\beta$ -ЦД і полімерів на їх основі на фотодеградацію органічних забруднювачів довкілля в присутності  $\text{TiO}_2$ . Однак в обох цих випадках залишалася проблема видалення використаної добавки з розчину. Одним зі шляхів усунення цієї проблеми є прищеплення полімерів на поверхню  $\text{TiO}_2$ , яке можливе за рахунок поверхневих ОН-груп. Цей спосіб зумовлює рівномірний розподіл полімерного покриття на частинці  $\text{TiO}_2$ , що забезпечує ефективність його каталітичної дії, а також можливість багаторазового використання і легкого видалення з реакційного середовища.

Відомо, що зв'язки  $\text{Ti-O-C}$  є гідролітично нестійкими, однак, наприклад, зв'язки  $\text{Ti-O-Si}$  є досить стійкими до гідролізу [133]. Такі політитаноорганосилоксани досліджувалися як фотокаталізатори для фотодеградації метиленового блакитного [134]. У роботі [36] показано, що на поверхню  $\text{TiO}_2$  досить легко прищеплюються кремнійорганічні мономери в кількості  $\sim 2\%$ . У зв'язку з цим модифікацію здійснювали двома способами: по-перше, прищепленням ненасичених мономерів з реакційноздатними кремнійорганічними групами на поверхню  $\text{TiO}_2$  з подальшою кополімеризацією останніх із ненасиченими похідними  $\beta$ -ЦД для утворення зшитих полімерів; по-друге, одержання похідних  $\beta$ -ЦД з реакційноздатними кремнійорганічними та ненасиченими групами з подальшим утворенням зшитого полімеру на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

Найбільш поширеними та зручними для одержання ненасичених похідних  $\beta$ -ЦД є малеїнати. Такі похідні не полімеризуються, але утворюють кополімери з ненасиченими мономерами. З цією метою

необхідно було обрати низку акрилатних мономерів, що входитимуть до складу кополімерів  $\beta$ -ЦД.

Важливо було перевірити ефективність впливу модифікованого  $\text{TiO}_2$  кополімерами  $\beta$ -ЦД на процес фотодеградації водного розчину метилоранжу, порівняно з використанням вихідного  $\text{TiO}_2$ . Перевірити сорбційні властивості синтезованих зразків модифікованого фотокаталізатора, а також дослідити їх фізико-хімічні властивості.

## 5.1. Синтез кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД

5.1.1. Синтез триетоксисилілпропілуретанів  $\beta$ -ЦД на прикладі ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1.1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1,135 г) розчинили в 7 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додали 2 ммоль (0,49 г) ТЕСПІ, перемішували 5 год при 80 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Відігнали основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висадили у 40 мл суміші ацетону з гексаном в об'ємному співвідношенні 1:1. Продукт висушили при 50 °С до сталої ваги. Вихід 70%.

ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 4:1 та ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1 синтезували за аналогічною методикою.

5.1.2. Синтез малеїнатів триетоксисилілпропілуретанів  $\beta$ -ЦД на прикладі ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>. 1 ммоль ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1 (1,63 г) розчинили в 10 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додали 6 ммоль (0,588 г) МА, потім додали 0,5 ммоль триетиламіну (0,051 г), перемішували 2 год при 70 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Продукт висадили у 40 мл ацетону та промили ацетоном кілька разів. Продукт висушили при 50 °С до сталої ваги. Вихід 80%.



## 5.2. Синтез полімерів на основі кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД

Відомо, що мономери, які містять триетоксисилільні групи, в кислому середовищі легко полімеризуються з утворенням поліорганосилоксанів [133].

Синтез полімерів триетоксисилілпропілуретанів  $\beta$ -ЦД на прикладі полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1. 1 ммоль ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1 (1,63 г) розчинили в 15 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 4:1, додали 0,1 г 0,1 N HCl та витримали при перемішуванні та температурі 70 °C протягом 3 год і залишили при кімнатній температурі на добу. Продукт у вигляді осаду відфільтрували та промили кілька разів водою і висушили при 70 °C до сталої ваги. Вихід 80%. Полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 4:1 та полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1 отримували за аналогічною методикою.

### 5.3. Синтез модифікованого $TiO_2$

5.3.1. Отримання зв'язувального органо-неорганічного шару на поверхні  $TiO_2$  (апретування).

5.3.1.1. Апретування малеїнатом  $\beta$ -ЦД-триетоксисилілпропілуретану. Наважку 3 г  $TiO_2$  диспергували в 6 мл ІПС, додали 0,03 г ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, перемішували півгодини, а потім додали 1 мл 0,1 N HCl. Витримали при температурі 80 °C протягом 3 год і залишили при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували кілька разів, висушили при 70 °C до сталої ваги. Вихід 100%.

5.3.1.2. Апретування триметоксисилілпропілметакрилатним мономером. Наважку 1,5 г  $TiO_2$  диспергували в 5 мл ІПС, додали 0,015 г (або 0,03 г) ТСПМ, перемішували півгодини, а потім додали 0,07 мл 0,1 N HCl. Витримали при температурі 40 °C протягом 2

год і залишили при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували кілька разів, висушили при 50 °С до сталої ваги. Вихід 100%. Синтез модифікованого  $\text{TiO}_2$  наведено на рис. 5.1 і 5.2.

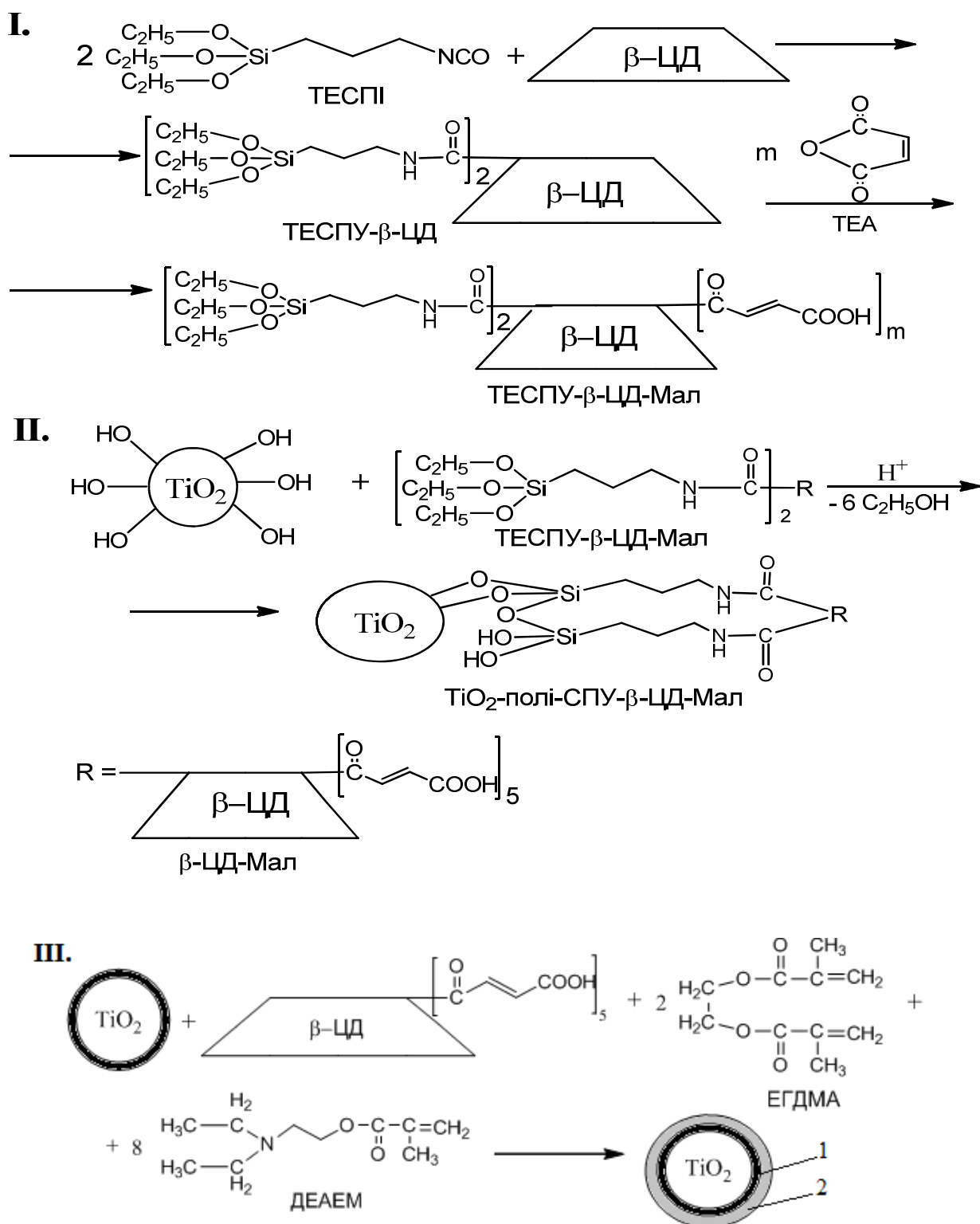


Рис. 5.1. Схема синтезу модифікованого  $\text{TiO}_2$  (на прикладі М-1)  
1 – апретний шар ТСПУ-β-ЦД-Мал; 2 – основний полімерний шар.

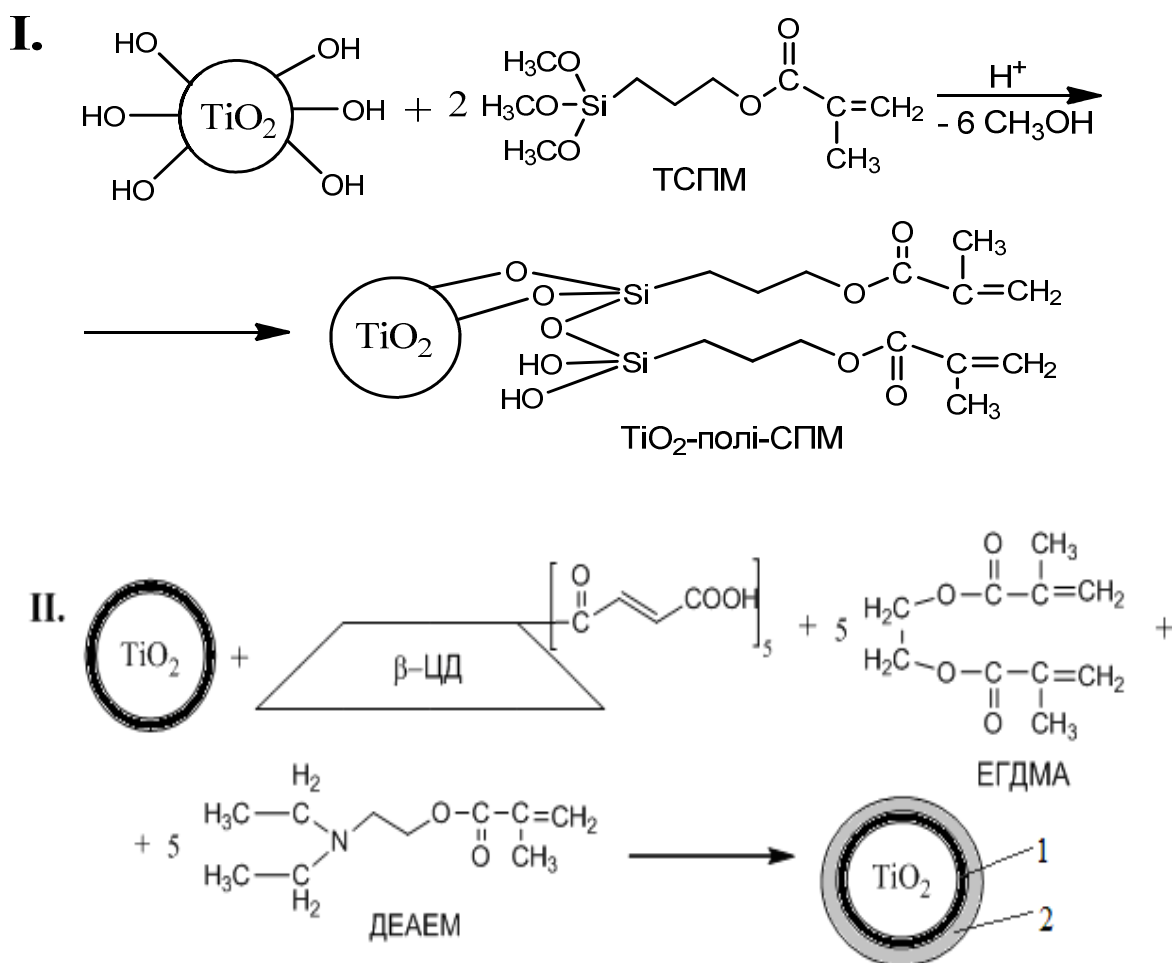


Рис. 5.2. Схема синтезу модифікованого  $\text{TiO}_2$  (на прикладі М-3)

1 – апретний шар полі-СПМ; 2 – основний полімерний шар.

5.3.2. Отримання основного полімерного шару на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Наважку 0,1 ммоль (0,32 г)  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> розчинили в 2 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 1:1, додали по 0,5 ммоль (0,18 г) ДЕАЕМ та (0,2 г) ЕГДМА. Перемішали при кімнатній температурі до розчинення суміші, додали 0,02 г АПС. Потім додали 1,01 г апретованого  $\text{TiO}_2$  (5.3.1.1 або 5.3.1.2). Витримали при температурі 80 °С протягом 3 год і залишили при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушили при 70 °С до постійної ваги. Вихід 87%.

Всі інші зразки були отримані за аналогічною схемою, вони різнилися між собою мольним співвідношенням компонентів.

#### 5.4. Дослідження модифікованого $\text{TiO}_2$ методом ІЧ-спектроскопії

При взаємодії ОН-груп  $\beta$ -ЦД з кремнійвмісним ізоціанатом в його спектрі з'являється ряд смуг поглинання, які однозначно зв'язані з появою уретанових груп – це смуги поглинання з  $\nu = 1254 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ),  $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$  (деформаційне коливання  $\delta_{\text{NH}}$ ),  $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Крім цього, спостерігаються зміни в розподілі інтенсивності смуг поглинання в області  $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ , де лежить поглинання глюкозидного кільця і глюкозидного містка  $\beta$ -ЦД, за рахунок накладання поглинання групами Si–O–C ( $\nu \text{ Si-O-C } 1078, 1103 \text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 5.3).

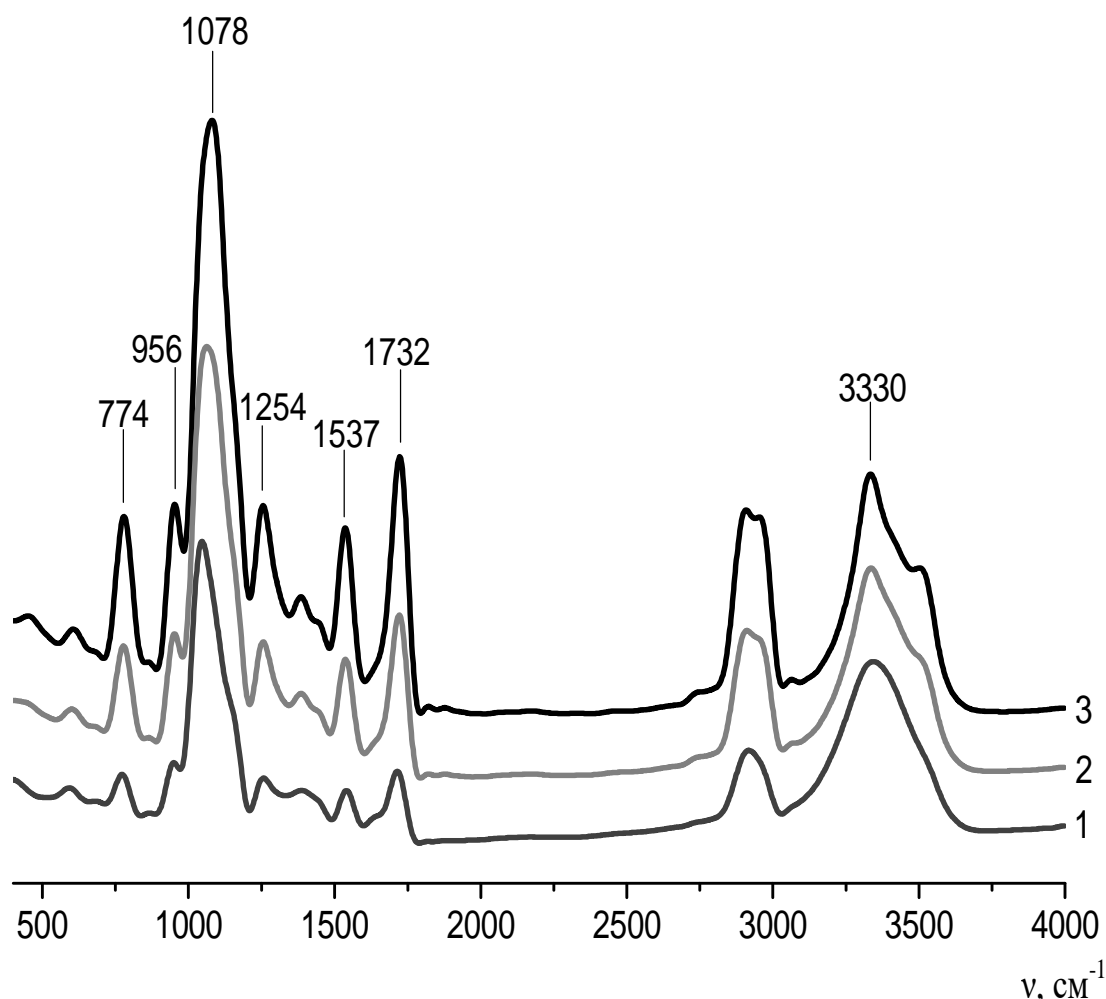


Рис. 5.3. ІЧ-спектри кремнійорганічних похідних  $\beta$ -ЦД : 1 – ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1; 2 – ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 4:1; 3 – ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1.

В області валентних коливань  $\text{CH}_2$  (область  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ), деформаційних коливань  $\text{CH}_2$  (область  $1300\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ )  $\beta$ -ЦД також є зміни, оскільки накладається поглинання групами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  кремнійвмісного фрагмента. Смуги поглинання з  $\nu = 774\text{ см}^{-1}$  і  $\nu = 956\text{ см}^{-1}$  відносяться до коливань фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--Si--C--}$ . Зростає інтенсивність всіх смуг поглинання, зв'язаних з уретановим кремнійвмісним фрагментом, за співвідношення  $\beta\text{-ЦД} : \text{NCO} = 1:8$ . При цьому зменшується інтенсивність  $\nu$  ОН  $\beta$ -ЦД з  $\nu = 3400\text{ см}^{-1}$ , з'являється  $\nu$  NH з частотою  $3330\text{ см}^{-1}$ .

Після проведеної зшивки в спектрі зникають смуги поглинання  $\nu = 2973, 2887\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання  $\text{CH}_2$  і  $\text{CH}_3$ , що входять до етоксигруп), зменшується інтенсивність смуги поглинання  $\nu = 774\text{ см}^{-1}$  і  $\nu = 956\text{ см}^{-1}$  зсувається в область  $\nu = 909\text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  Si–C) (рис. 5.4).

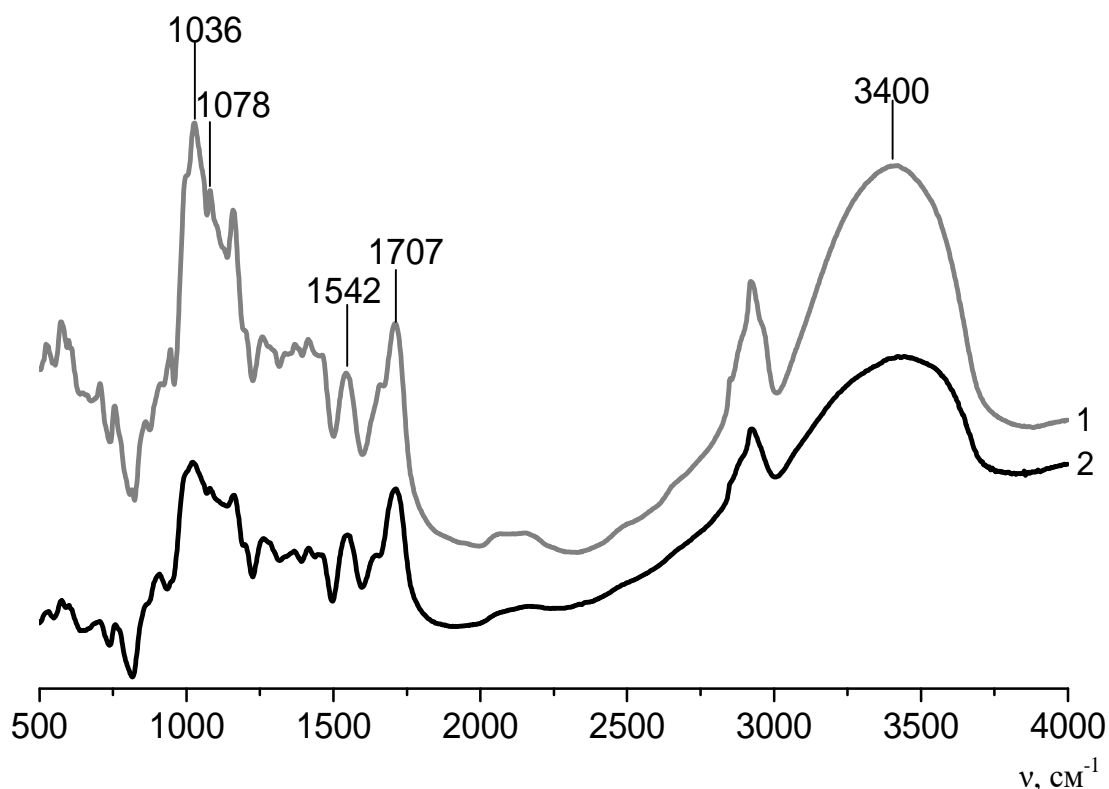


Рис. 5.4. ІЧ-спектри полімерів на основі кремнійорганічних похідних  $\beta$ -ЦД:  
1 – полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1; 2 – полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 8:1.

Спостерігається збільшення інтенсивності  $\nu$  OH = 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Падає інтенсивність також  $\nu$  = 1078, 1103  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si–O–C ) і росте інтенсивність  $\nu$  = 1036 ( $\nu$  Si–O–Si) та поглинання, характерне для  $\beta$ -ЦД кільця. Після зшивки  $\nu$  C=O уретану зсувається в бік низьких частот від  $\nu$  = 1732  $\text{cm}^{-1}$  до  $\nu$  = 1707  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  NH від 1537 до 1542  $\text{cm}^{-1}$ ; імовірно, це зумовлено підсиленням водневих зв'язків.

Після модифікації  $\text{TiO}_2$  кремнійорганічними полімерами на ІЧ-спектрі з'являється плече в області 940  $\text{cm}^{-1}$ , яке характеризує  $\nu$  Ti–O–Si зв'язки. Смути поглинання валентних коливань  $\nu$  Ti–O–Ti зв'язків знаходяться в межах від 450 до 800  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5.5).

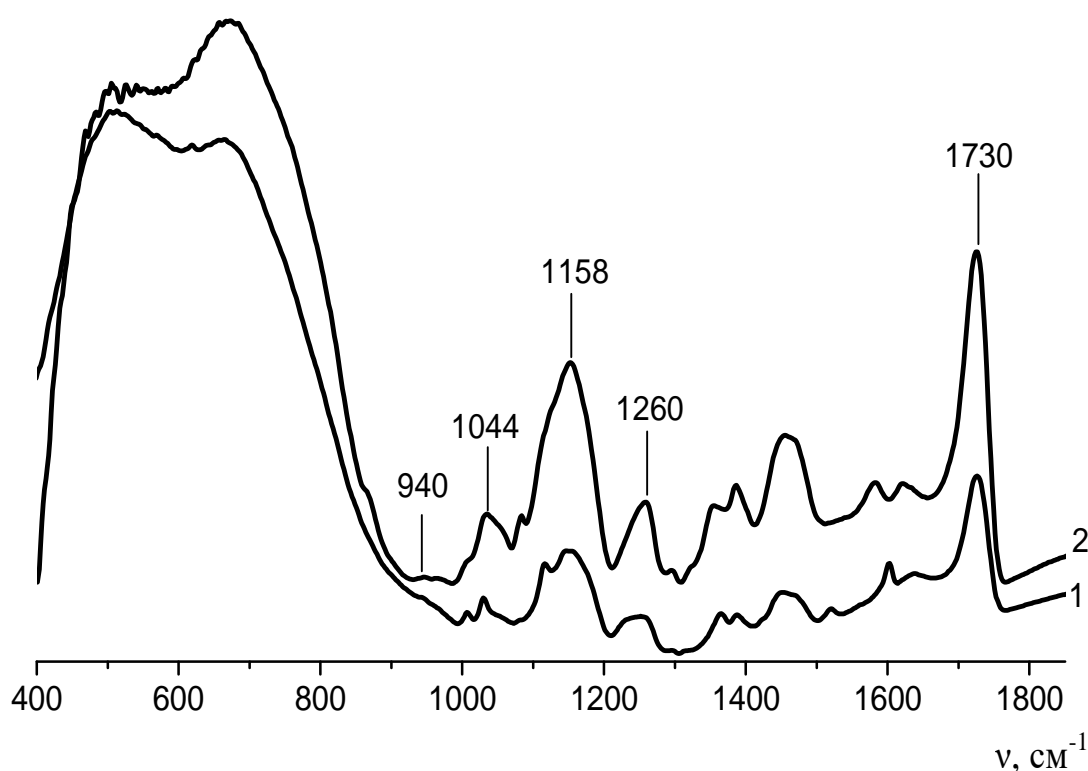


Рис. 5.5. ІЧ-спектри модифікованого  $\text{TiO}_2$ : 1 – зразок М-2; 2 – зразок М-3.

У спектрі модифікованого  $\text{TiO}_2$ , на відміну від вихідного, з'являються характерні смуги поглинання, притаманні як групам  $\beta$ -ЦД, а саме  $\nu$  = 1044  $\text{cm}^{-1}$  (відноситься до коливань С–О-груп глюкозидного кільця  $\beta$ -ЦД), так і мономерам, що входять до складу кополімеру: для

ЕГДМА характерні смуги поглинання  $\nu_{C=O} = 1730 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1158 \text{ см}^{-1}$ ,  $1260 \text{ см}^{-1}$ , ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання  $\nu_{C=O} = 1730 \text{ см}^{-1}$ , естерного  $\nu_{C-O} = 1150 \text{ см}^{-1}$ ,  $1240 \text{ см}^{-1}$ . Наявність зазначених смуг у спектрі модифікованого  $\text{TiO}_2$  є підтвердженням того, що відбувається прищеплення полімеру на його поверхню.

### 5.5. Фізико-хімічні властивості полімерів кремнійорганічних похідних $\beta$ -ЦД

Для отриманих полімерів ТСПУ- $\beta$ -ЦД було досліджено сорбційні властивості та їх вплив на фотодеградацію МО в присутності  $\text{TiO}_2$ . Як видно з табл. 5.1,  $\text{TiO}_2$  практично не сорбує МО – його концентрація майже не змінювалася, а найкращі значення сорбції отримано при використанні зразків 1 і 2.

Таблиця 5.1.

#### Фізико-хімічні властивості полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД

Зразок	Співвідношення $\beta$ -ЦД:ТЕСПІ, моль	Сорбція, А		Фотодеградація, С/С <sub>0</sub>	
		мг/г	%	30 хв	150 хв
1	1:2	0,9	30	0,71	0,06
2	1:4	0,9	30	0,79	0,08
3	1:8	0,2	6,6	0,87	0,1
$\text{TiO}_2$	–	0,05	1,6	0,73	0,09

Проте в ролі добавок ці зразки не мають позитивного впливу на процес фотодеградації барвника, хоча за результатами дослідження найкращі показники має зразок 1. Тому саме такий полімер було використано для синтезу зв'язуючого шару між поверхнею  $\text{TiO}_2$  та  $\beta$ -ЦД-

вмісним полімером. Для прищеплення основного полімерного шару до апретного, необхідно було полі-ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД 2:1 обробити малеїновим ангідридом, щоб утворилися ненасичені реакційноздатні групи, які зв'язували б обидва шари між собою.

### 5.6. Особливості фотодеградації метилоранжу в присутності модифікованого $TiO_2$

Для дослідження фотодеградації МО було використано 4 зразки модифікованого  $TiO_2$  оптимального складу (за співвідношенням попередньо підібраних компонентів), що наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Склад зразків модифікованого  $TiO_2$

Зразок	Зв'язуючий (апретний) шар		Основний (полімерний) шар
	% шару апрету	Якісний склад	
М-1	1	ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал	$\beta$ -ЦД(Мал) <sub>5</sub> : ДЕАЕМ : ЕГДМА = 1 : 8 : 2
М-2	1	ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал	$\beta$ -ЦД(Мал) <sub>5</sub> : ДЕАЕМ : ЕГДМА = 1 : 5 : 5
М-3	1	ТСПМ	– // –
М-4	2	ТСПМ	– // –

Швидкість фотодеградації МО у присутності зазначених зразків порівнювали зі швидкістю перебігу цього процесу з використанням немодифікованого  $TiO_2$ .

На рис. 5.6 показано, що повне знебарвлення МО в присутності  $TiO_2$  відбувалося через 4 год, однак у присутності М-1 та М-3 фотодеструкція барвника пришвидшувалася і проходила за 2,5 год. Слід відзначити, що за



10 хв деструкції при використанні лише  $\text{TiO}_2$  концентрація МО майже не змінилася, а помітне її зниження починається лише з 30 хв опромінення. Однак у присутності модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  концентрація барвника за 10 хв зменшується на ~80% від її початкового значення.

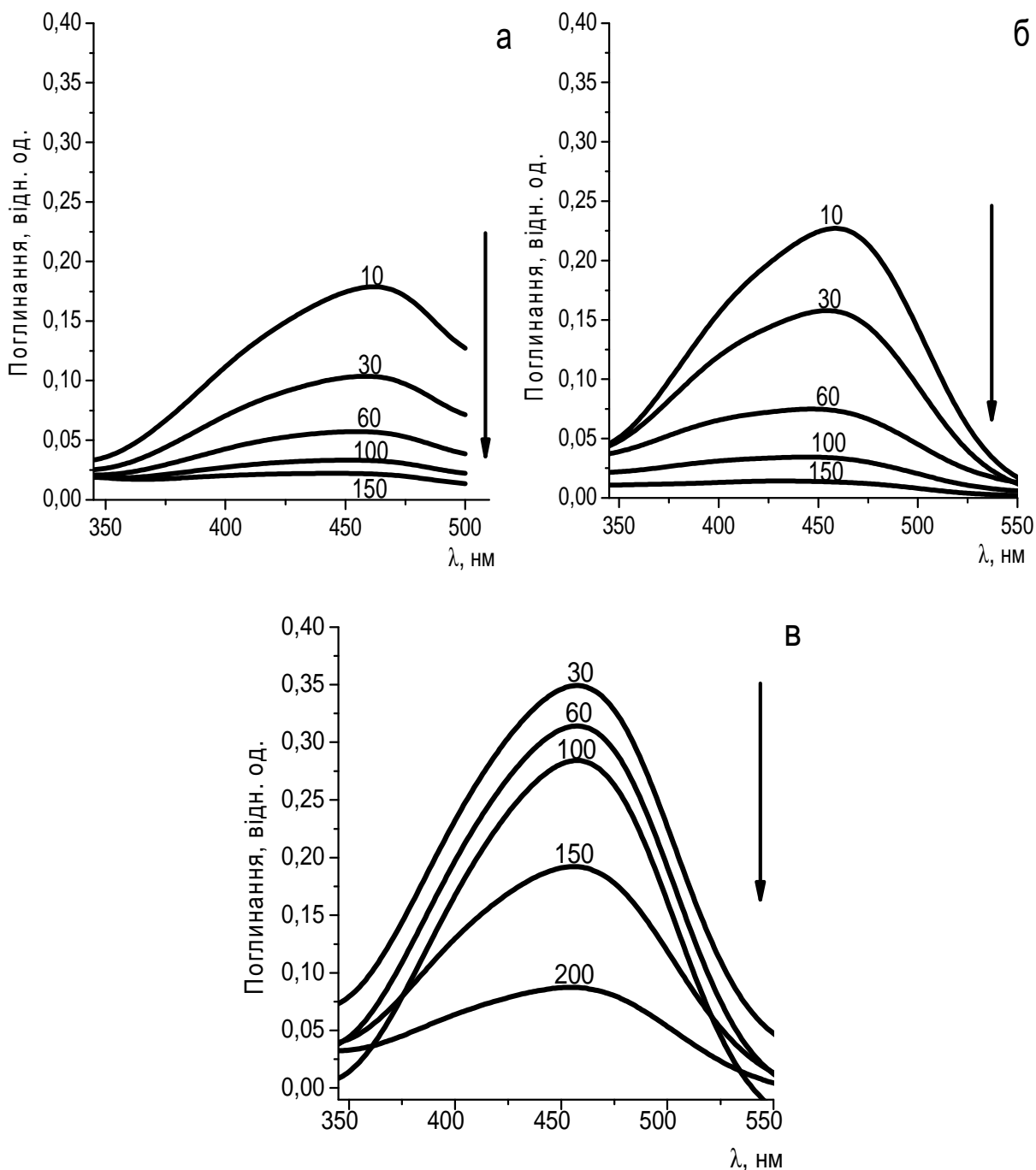


Рис. 5.6. УФ-спектри метилоранжу в процесі фотодеградації у присутності: М-1 (а); М-3 (б); вихідного  $\text{TiO}_2$  (в).

На рис. 5.7 наведено результати дослідження фотодеструкції МО у присутності модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  порівняно з вихідним. Отримані дані підтверджують значний позитивний вплив модифікації  $\text{TiO}_2$  на процес фотодеградації барвника.

Слід зауважити, що зразки модифікованого  $\text{TiO}_2$ , які містять у складі зв'язуючого шару  $\beta$ -ЦД (М-1, М-2), є ефективнішими для процесу фотодеградації за М-3 та М-4, до складу яких  $\beta$ -ЦД не входить.

Результати дослідження вказують на те, що збільшення концентрації зв'язуючого шару з 1 до 2% негативно позначається на ефективності впливу модифікованого  $\text{TiO}_2$  на перебіг досліджуваного процесу.

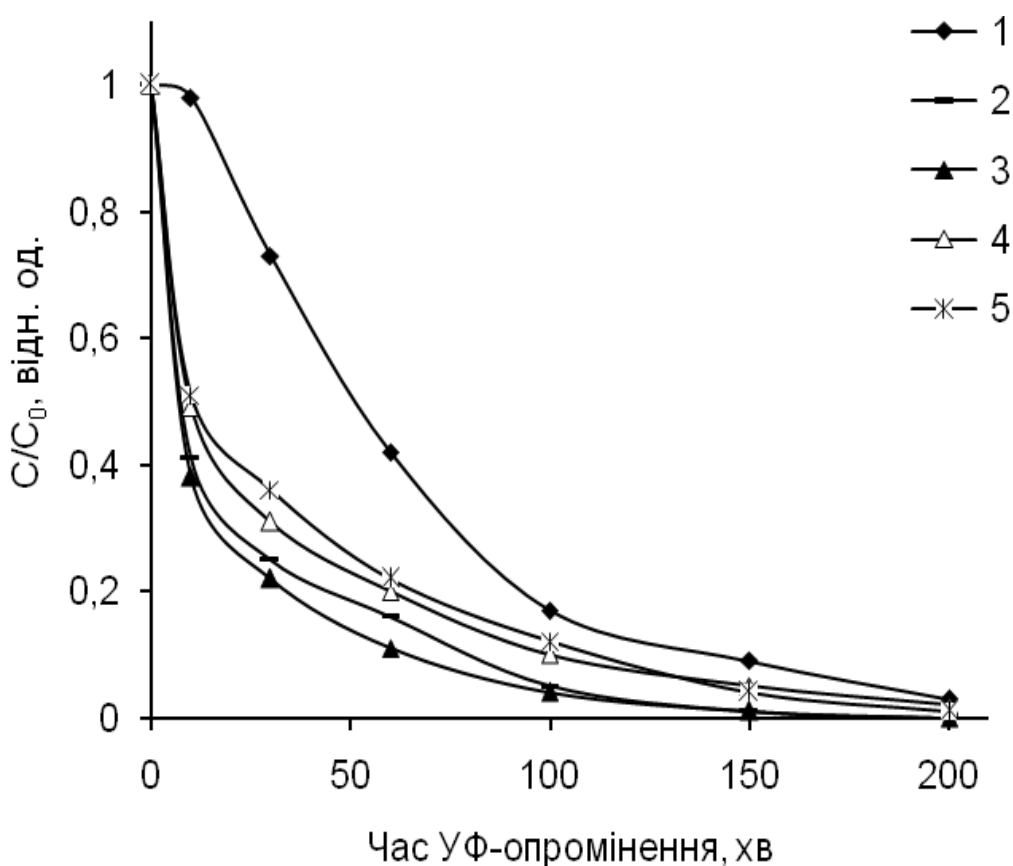


Рис. 5.7. Вплив модифікованого  $\text{TiO}_2$  на фотодеградацію МО:

1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 – М-1; 3 – М-2; 4 – М-3; 5 – М-4.

### 5.7. Сорбційні властивості модифікованого TiO<sub>2</sub>

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається його сорбція поверхневим полімерним шаром модифікованого TiO<sub>2</sub>. Було визначено ефективність абсорбції (А) барвника за методикою описаною розділі 2, пункт 2.8.

Як видно з табл. 5.3, TiO<sub>2</sub> практично не сорбує МО – його концентрація майже не змінювалася протягом доби. Натомість сорбційна здатність зразків модифікованого TiO<sub>2</sub> на порядок більша. З порівняння отриманих результатів видно, що вміст β-ЦД у складі апретного шару майже удвічі підвищує сорбційну здатність модифікованого TiO<sub>2</sub> (зразки (М-1, М-2).

Слід відмітити, що збільшення концентрації апретного шару з 1 до 2% (М-3, М-4) не впливає на ефективність сорбції зразками МО за добу, проте швидкість сорбції зростає у 2 рази.

Таблиця 5.3.

**Сорбційні властивості модифікованого TiO<sub>2</sub>**

Зразок	Адсорбція, %		
	60 хв	120 хв	доба
М-1	23	30	68
М-2	26	36	70
М-3	7	15	30
М-4	17	26	30
TiO <sub>2</sub>	1	1,6	1,6

Під час виконання експериментів було помічено, що при седиментації модифікованого TiO<sub>2</sub> після сорбції барвника випадає рівномірно забарвлений осад без поділу на шари, що є додатковим підтвердженням прищеплення полімеру на поверхню TiO<sub>2</sub>.

## 5.8. Термодеструкція модифікованого $\text{TiO}_2$

Особливості щеплення полімерних похідних  $\beta$ -ЦД на поверхні  $\text{TiO}_2$  досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), що дає змогу оцінювати хімічні перетворення в полімерних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції [116, 117].

Механічна суміш-1 (С-1) розкладається при піролізі в три стадії. Як видно з рис. 5.8 (крива 1), цей об'єкт дослідження починає розкладатися при  $75^\circ\text{C}$  і до  $180^\circ\text{C}$  загальний іонний струм виділення летких компонентів у кількості 18 ум. од. зростає до 31 ум. од. (табл. 5.4). Далі до температури  $225^\circ\text{C}$  показник  $J$  не змінюється, потім починає різко зростати і при температурі  $280^\circ\text{C}$  становить 63 ум. од. (табл. 5.5).

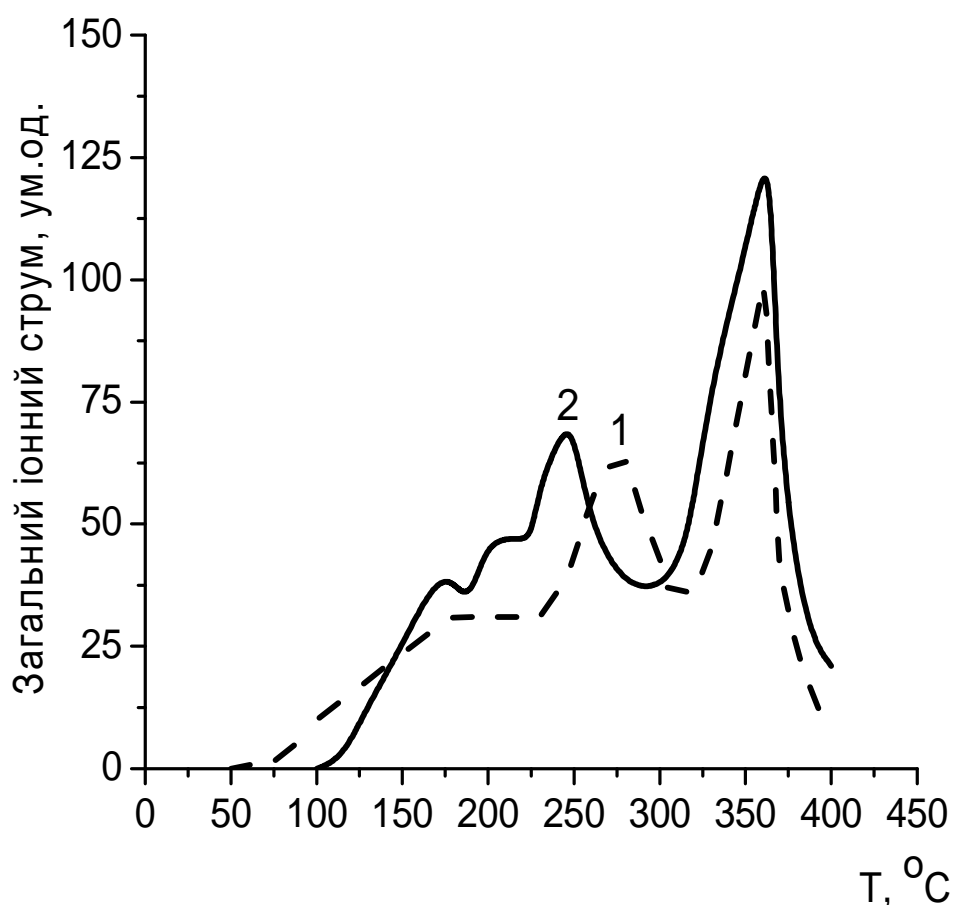


Рис. 5.8. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: механічна суміш-1 (1); М-1 (2).

Таблиця 5.4.

**Імовірний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (I) в мас-спектрах при піролізі С-1 та М-1**

m/z	Іонний фрагмент	10 <sup>4</sup> , ум. од.						
		С-1			М-1			
		180 °С	280 °С	362 °С	180 °С	218 °С	250°С	360° С
17	ОН <sup>-</sup>	0,07/ 10	0,21	0,10	0,06	0,08	0,14	0,10
18	H <sub>2</sub> O	0,37/3	1,1/1	0,61/ 3	0,40/2	0,49/2	0,82/1	0,61/ 4
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,16/5	0,02	0,05	0,21/3	–	–	0,07
28	CO, CH <sub>2</sub> N	0,02	0,23/ 7	0,53/ 5	0,03	0,12/6	0,24/7	0,54/ 5
29	–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	–	0,16/ 8	0,26/ 10	0,04	0,12/7	0,18	0,32/ 9
30	CH <sub>2</sub> O	0,06	0,06	–	0,11/6	0,27/4	0,19/9	–
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	0,03	0,16/ 9	0,32/ 7	–	–	0,08	0,50/ 6
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0,22 /4	0,43/ 4	0,77/ 2	0,06/ 10	0,11/ 10	0,23/8	1,09/ 3
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	–	0,12	0,15	0,05	0,11	0,24/6	0,21
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; CH <sub>2</sub> CHO	0,02	0,27/ 6	0,34/ 6	0,02	0,10	0,19/ 10	0,33/ 8
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	0,09/8	0,65/ 3	1,33/ 1	0,11/7	0,14/5	0,29/5	1,22/ 2
54	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,13/6	–	–	0,17/4	–	0,06	–

55	$C_3H_3O$	–	0,14	0,30/ 8	–	–	0,08	0,27
56	$C_3H_4O$	–	0,10	0,26/ 9	0,02	0,12/8	0,23/7	0,31/ 10
58	$CH_3C_2H_3O$	0,08/9	0,11	–	0,16/5	0,35/3	0,31/4	–
69	$C_4H_5O$	0,51/2	0,89/ 2	0,58/ 4	0,06/9	0,11/9	0,33/3	1,29/ 1
86	$C_4H_6O_2$ $CH_2=C-$ $CH_3COOH$	0,65/1	0,36/ 5	0,20	0,97/1	1,28/1	0,56/2	0,25
98	$C_6H_{10}O$	0,06	–	–	0,11/8	–	–	–
112	$C_6H_8O_2$	0,01	0,09	0,01	–	–	–	0,14
113	$C_6H_9O_2$	0,09/7	0,14/ 10	0,16	–	–	–	0,35/ 7

Виділення летких продуктів на третій стадії відбувається у вузькому температурному діапазоні від 325 до 375 °С з максимумом при 362 °С, при цій температурі у мас-спектрі С-1 реєструється 46 газоподібних продуктів, загальний іонний струм яких становить 94 ум. од. (табл. 5.5). Як видно з табл. 5.4, за температури 180 °С найбільш інтенсивними в мас-спектрі є метакрилова кислота ( $m/z = 86$ ) та її іонні фрагменти з  $m/z = 69$ ,  $m/z = 58$  і  $m/z = 30$ ; вода ( $m/z = 18$ ), а також леткі продукти розкладання ДЕАЕМ та ЕГДМА. Майже такий самий набір іонних фрагментів спостерігається й на другій та третій стадіях термодеструкції С-1. Слід відзначити наявність у мас-спектрах в усій дослідженій температурній області летких компонентів із  $m/z = 112$  і 113. Термограма зразка М-1 характеризується чотирма піками термодеструкції, причому перші три спостерігаються при

температурах нижчих, ніж у С-1 (рис. 5.8, крива 2). Хоча порівняно з С-1, М-1 починає розкладатися на 50 °С пізніше, що може свідчити про більшу початкову термостійкість останнього, його загальний іонний струм виділення летких компонентів вищий, ніж у С-1 у всьому температурному діапазоні (рис. 5.8, табл. 5.5). Температурний інтервал четвертої стадії термодеструкції М-1 ширший, ніж третьої стадії терморозкладання С-1 (рис. 5.8).

Таблиця 5.5.

**Температура розкладання ( $T$ ), загальний іонний струм ( $J$ ) та кількість іонних фрагментів ( $n$ ) при піролізі об'єктів дослідження**

Об'єкт дослідження	$T, ^\circ\text{C}$	$J$ , ум. од.	$n$ , од.
С-1	180	31	18
	250	43	25
	280	63	29
	362	94	46
М-1	400	5	8
	180	38	21
С-2	218	47	25
	250	69	34
	360	123	40
	400	21	9
	200	25	19
М-3	250	44	34
	361	149	56
	400	39	12
	320	45	26
	400	19	5

Набір летких продуктів у мас-спектрах М-1 при різних температурах практично не відрізняється від того, який реєструється у мас-спектрах С-1 (табл. 5.4). Але питома інтенсивність виділення летких продуктів для зразка М-1 значно вища. Звертає на себе увагу відсутність на перших трьох стадіях термодеструкції М-1 летких продуктів з  $m/z = 112$  і  $113$ , які, на нашу думку, утворюються при розпаді ЕГДМА. Цей факт може свідчити про утворення хімічних зв'язків між ЕГДМА та  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub> при синтезі основного полімерного шару М-1.

З температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції механічної суміші-2 (С-2) та М-3, наведеної на рис. 5.9 (крива 1), видно, що С-2 має три стадії термодеструкції з максимумами виділення летких компонентів при 200, 250 та 361 °С і загальним іонним струмом відповідно 25, 44 та 149 ум. од. (табл. 5.5).

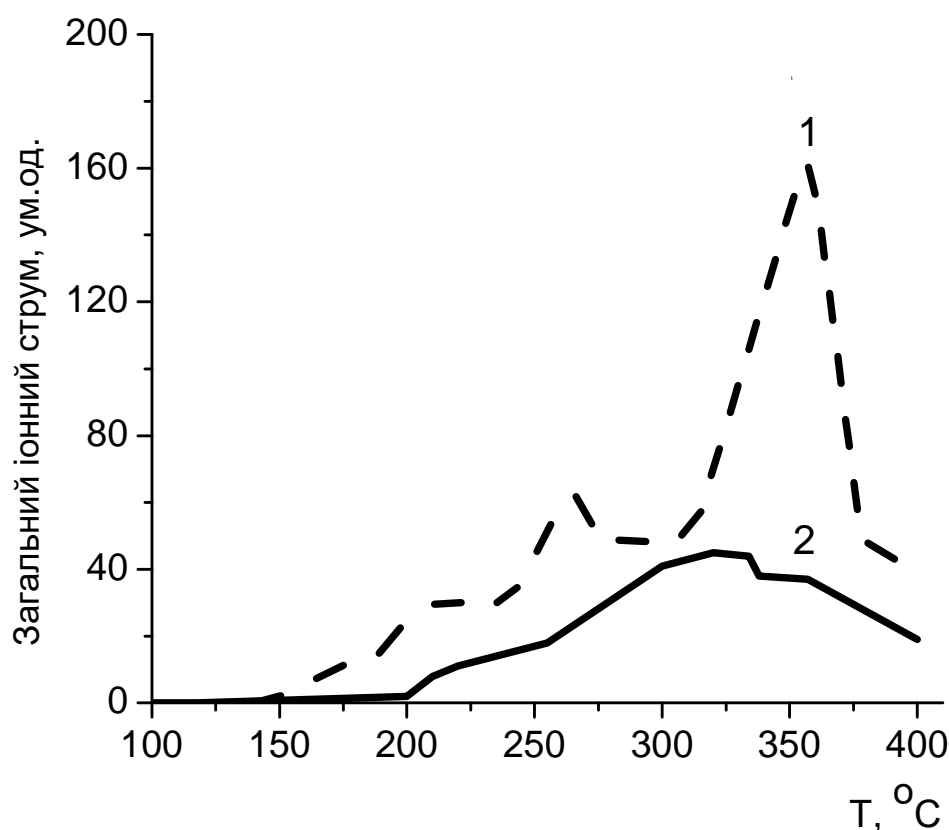


Рис. 5.9. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: механічна суміш-2 (1); М-3 (2).



На першій стадії при  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  з найбільшою інтенсивністю утворюється метакрилова кислота ( $m/z = 86$ ), а також іонні фрагменти метакрилової кислоти з  $m/z = 69$  ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3\text{CO}$ ),  $m/z = 58$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ) та  $m/z = 30$  ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); вода ( $m/z = 18$ ); фрагменти відриву від кінцевих груп  $\beta$ -ЦД-(Мал)<sub>5</sub>:  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ );  $m/z = 17$  ( $\text{OH}$ ) (табл. 5.6).

Таблиця 5.6.

**Імовірний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (I) в мас-спектрах при піролізі С-2 та М-3**

$m/z$	Іонний фрагмент	$I10^4$ , ум. од.			
		С-2			М-3
		200 °C	250 °C	361 °C	320 °C
17	$\text{OH}^-$ ,	0,10/6	0,14	0,11	0,07
18	$\text{H}_2\text{O}$	0,50/2	0,92 /1	0,62 /5	0,41 / 3
28	$\text{CO}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$	0,07	0,23 /9	0,67 / 4	0,12 / 8
29	$\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{CHO}$	0,07	0,14	0,33 / 10	0,04
30	$\text{CH}_2\text{O}$	0,22 /5	0,23 /10	–	0,11 / 10
39	$\text{C}_3\text{H}_3$ ; $\text{C}_2\text{HN}$	–	0,04	0,48 / 6	0,18 /7
41	$\text{C}_3\text{H}_5$ ; $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	0,06	0,17	1,09 /2	0,58 / 2
42	$\text{C}_3\text{H}_6$ ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	0,07	0,28 /6	0,19	0,05
43	$\text{C}_3\text{H}_7$ ; $\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	0,04	0,14	0,41 / 7	0,11 / 9
44	$\text{CO}_2$ ; $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{CH}_2\text{CHOH}$	0,27 /4	0,36 /4	1,70 /1	0,25 / 4
55	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$	–	0,06	0,40 / 8	0,04
56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	0,06	0,25 /8	0,38 /9	–
57	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$	0,01	0,34 /5	0,14	–
58	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	0,31 /3	0,56 /2	–	–
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	0,10 /7	0,23 /11	0,71 /3	1,26 / 1

Продовж. табл. 5.6

86	$\text{CH}_2=\text{C}-$ $\text{CH}_3\text{COOH}$	1,22 / 1	0,48 / 3	0,27	0,09
112	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	–	0,09	–	0,18 / 6
113	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$	–	0,14	0,17	0,23 / 5
127	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$	–	0,08	–	–
142	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	–	0,26 / 7	–	–

На другій стадії при  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  крім наведених вище летких компонентів у мас-спектрі С-2 серед найбільш інтенсивних реєструються також іонні фрагменти, утворені, вочевидь, при розкладанні ДЕАЕМ. Це леткі продукти з  $m/z = 39$  ( $\text{C}_2\text{HN}$ );  $m/z = 41$  ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ );  $m/z = 42$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ );  $m/z = 43$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ ). Іонними фрагментами деструкції ЕГДМА є леткі фрагменти з  $m/z = 112$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ ) та  $m/z = 113$  ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ ). На цій стадії у мас-спектрі присутні також леткі компоненти з  $m/z = 127$  ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ ) і  $m/z = 142$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ ), які, можливо, утворюються при термодеструкції ТСПМ (табл. 5.6). Найбільша кількість іонних фрагментів утворюється на третій стадії термодеструкції при температурі  $361 \text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 5.5), при цьому спостерігається й висока питома інтенсивність виділення окремих летких компонентів (табл. 5.6). Водночас слід відзначити відсутність летких продуктів із  $m/z = 58, 30, 112, 127, 142$ , які реєструвалися в мас-спектрах на попередніх стадіях.

На відміну від С-2 термодеструкція М-3 починається від  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , тобто на  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  пізніше, при цьому показник  $J$  становить лише 2 ум. од. (рис. 5.9, крива 2). В температурному інтервалі від  $200$  до  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  цей показник зростає лише до 45 ум. од., що втричі менше порівняно з С-2. Кількість іонних фрагментів та питома інтенсивність виділення їх удвічі нижча, ніж у С-2 при температурі  $361 \text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 5.5). Такі дані свідчать про більшу термостійкість М-3. З найбільшою інтенсивністю летить іонний фрагмент із  $m/z = 69$ , який є залишком метакрилової кислоти, водночас

питома інтенсивність виділення самої метакрилової кислоти утричі нижча порівняно з тим, що утворюється при деструкції С-2 при температурі 361 °С (табл. 5.6). У мас-спектрі модифікованого М-3 відсутні леткі компоненти з  $m/z = 56, 57, 58$ , а також із 127 та 142. Такі дані можуть свідчити про утворення міцних термостійких зв'язків між зв'язуючим шаром полі-СПМ та основним полімерним шаром на поверхні М-3.

### 5.9. Термічні дослідження модифікованого $TiO_2$

З термограми на рис. 5.10 видно, що термодеструкції піддається саме полімерний шар на поверхні  $TiO_2$ , оскільки відбувається розклад 25% зразка, що відповідає значенню його вмісту у модифікованому  $TiO_2$ . Аналогічна ситуація спостерігається і для механічних сумішей.

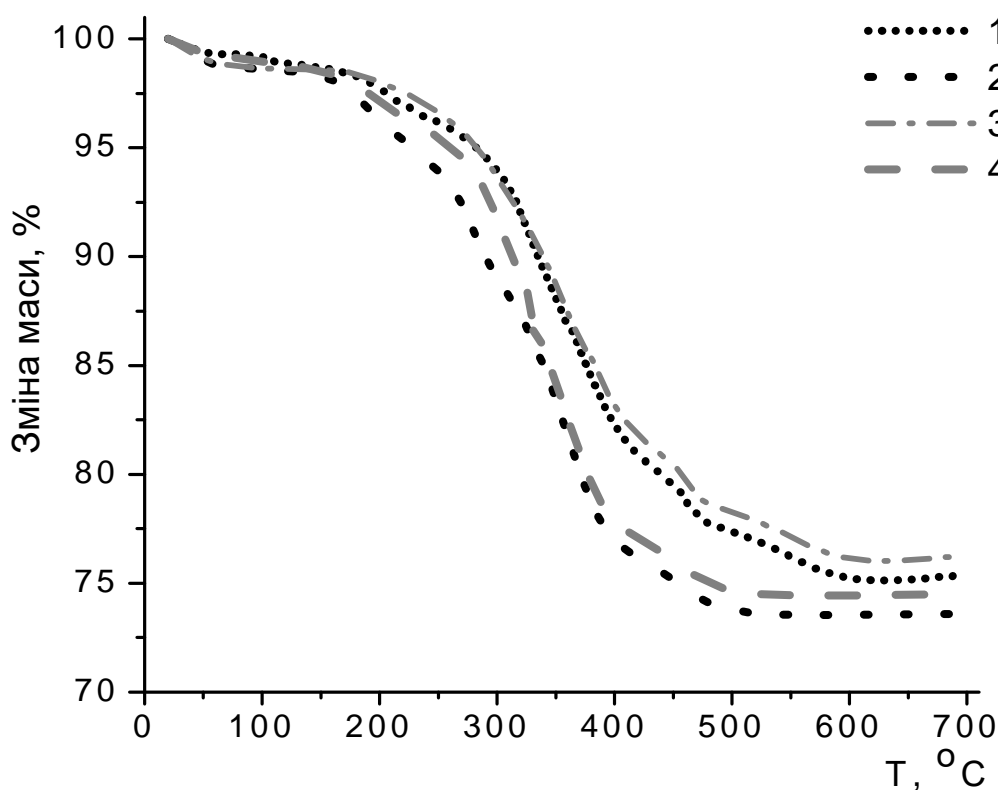


Рис. 5.10. Термогравіметричні криві зразків модифікованого  $TiO_2$  та відповідних механічних сумішей: 1 – М-1; 2 – механічна суміш-1; 3 – М-3; 4 – механічна суміш-2.

Характер деструкції досліджуваних зразків подібний до розкладу кополімерів на основі  $\beta$ -ЦД (див. пункт 4.3). Перша область втрати ваги, пов'язана із дегідратацією кристалогідратів  $\beta$ -ЦД, лежить у межах від кімнатної температури до 85 °С, так як і у кополімерів  $\beta$ -ЦД, однак за рахунок наявності  $\text{TiO}_2$  відсоток втрати ваги у всіх зразків значно зменшився.

Друга область – область сталої ваги при нагріванні, для механічних сумішей вужча (від 85 °С до 180 °С) порівняно зі зразками модифікованого  $\text{TiO}_2$  (від 85 °С до 250 °С); третя область – різка втрата ваги при нагріванні вище 300 °С, що пов'язано з деструкцією  $\beta$ -ЦД та метакрилатної складової у полімері, при цьому втрата ваги для механічних сумішей є більшою ніж для відповідних зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$  на 5–10%.

Для всіх одержаних зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$  характерні криві, які показують, що М-1 і М-3 розкладаються повільніше порівняно з відповідними механічними сумішами. Більшу стійкість зразкам М-1 та М-3 забезпечує наявність хімічних зв'язків між  $\text{TiO}_2$  та полімерним шаром на його поверхні, а у випадку механічних сумішей полімер деструктує, в той час як  $\text{TiO}_2$  залишається незмінним.

\*\*\*

Здійснено синтез зразків модифікованого  $\text{TiO}_2$ , шляхом прищеплення на його поверхню кремнійорганічних похідних із наступною полімеризацією з метакрилатними мономерами та функціоналізованим  $\beta$ -ЦД.

Показано позитивний вплив синтезованих зразків на швидкість перебігу процесу фотодеградації МО. Встановлено, що зразки модифікованого  $\text{TiO}_2$ , які містять у складі зв'язуючого шару  $\beta$ -ЦД (М-1, М-2) є ефективнішими за інші (М-3, М-4) для процесу сорбції та фотодеструкції барвника.

Збільшення концентрації зв'язуючого шару від 1 до 2% у зразках М-3, М-4 негативно позначається на ефективності їх впливу на перебіг досліджуваного процесу, однак не впливає на сорбцію МО цими зразками.

Аналіз результатів мас-спектрометричних досліджень свідчить про утворення на поверхні  $\text{TiO}_2$  хімічно зв'язаних полімерних шарів на основі похідних  $\beta$ -ЦД і метакрилатних мономерів. Модифікація  $\text{TiO}_2$  дає змогу одержувати більш термостійкі зразки порівняно з відповідними механічними сумішами. Апретування з використанням ТСПМ дає можливість одержувати більш термостійкий модифікований  $\text{TiO}_2$ , ніж зразок, апретний шар якого містить кремнійорганічне похідне  $\beta$ -ЦД. Ці результати узгоджуються з даними мас-спектрометричних досліджень.

Слід зазначити, що отриманий модифікований фотокаталізатор ефективно впливає на деградацію барвників, що розширює перспективи використання його при очищенні водних ресурсів від органічних забруднювачів довкілля.

## ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав, що  $\beta$ -циклодекстрин є перспективним для використання у процесах фотодеградації органічних забруднювачів довкілля. У цій роботі синтезовано ненасичені похідні  $\beta$ -ЦД та кополімери на їх основі з метакрилатними мономерами, визначено їхні фізико-хімічні характеристики. Перевірено ефективність впливу синтезованих сполук на фотодеструкцію барвників і бісфенолу А в присутності  $\text{TiO}_2$ . Проведено модифікацію  $\text{TiO}_2$  шляхом прищеплення на його поверхню кремнійорганічних апретів з подальшим утворенням зшитого  $\beta$ -ЦД-вмісного кополімеру. Результати підсумовано у висновках, наведених нижче.

1. Вперше синтезовано похідні  $\beta$ -ЦД, що відрізняються хімічною будовою функціональних груп, зокрема триетоксисилілпропілуретанові похідні з малеїнатними групами синтезовані шляхом взаємодії  $\beta$ -ЦД, ТЕСПІ та малеїнового ангідриду, а малеїнатно-акрилатні похідні – шляхом послідовного ацилювання ОН-груп  $\beta$ -ЦД акрилоїл хлоридом і малеїновим ангідридом.

2. Розроблено спосіб синтезу  $\beta$ -циклодекстриновмісних кополімерів, в основі якого лежить взаємодія синтезованих малеїнатних, акрилатних і метакрилатних похідних  $\beta$ -ЦД з метакрилатними мономерами, у комбінації: ДЕАЕМ та ЕГДМА або ДЕАЕМ та МБАА. Показано, що всі синтезовані кополімери термостійкі до 223 °С.

3. Отримано модифіковані зразки  $\text{TiO}_2$  двох типів, що відрізняються хімічною будовою апретного шару. Перший тип отримано шляхом апретування поверхні  $\text{TiO}_2$  синтезованим ТЕСПУ- $\beta$ -ЦД-Мал, а другий тип – триметоксисилілпропілмет-акрилатом. Утворення полімерного шару на поверхні апретів здійснювали шляхом кополімеризації останніх з  $\beta$ -ЦД(Мал)<sub>5</sub>, ДЕАЕМ та ЕГДМА.

4. Показано, що використання у присутності  $\text{TiO}_2$  синтезованих похідних  $\beta$ -ЦД дозволяє підвищити швидкість фотодеградації метилоранжу в 2 рази, а застосування кополімерів  $\beta$ -ЦД – в 4 рази, порівняно з використанням лише  $\text{TiO}_2$ . Виявлено, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для фотодеструкції ряду органічних сполук (до 10 циклів).

5. Встановлено, що  $\beta$ -циклодекстриновмісні кополімери характеризуються високою сорбційною здатністю щодо досліджуваних забруднювачів доквілля. Показано, що при використанні синтезованих кополімерів концентрації досліджуваних барвників у розчинах впродовж доби знижуються більше ніж на 80%.

6. Виявлено, що модифікація поверхні  $\text{TiO}_2$  кополімерами на основі  $\beta$ -ЦД підвищує його фотокаталітичну активність в 2-3 рази, порівняно з вихідним  $\text{TiO}_2$  у процесі фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що зразки модифікованого  $\text{TiO}_2$ , які містять у складі апретного шару  $\beta$ -ЦД є вдвічі ефективнішими сорбентами, а також характеризуються в 1,5 рази вищою фотокаталітичною активністю, ніж зразки, до складу апрету яких  $\beta$ -ЦД не входить. Показано, що розроблені модифіковані фотокаталізатори можуть бути ефективними в процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. O. Carp Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller // *J. Prog. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 32. – P. 33 – 177.
2. Mills A. An overview of semiconductor photocatalysis / Mills A., Le Hunte S. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1997.– Vol. 108. – P. 1–35.
3. I. T. Horvath Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems / I. T. Horvath // *J. of Encyclopedia Catalysis.* – 2003. – Vol. 5. – P. 577.
4. Clarke J. Primary processes in the catalytic photooxidation of p-Cresol / Clarke J., Hill R.R., Roberts D.R. // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1997. – Vol. 68, No.4. – P. 397– 404.
5. Lawless D. Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study / Lawless D., Serpone N., Meisel D. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95, No.13. – P. 5166 –5170.
6. Ковалева О.В. Гетерогенно-гомогенный фотокатализ в процессах очистки водной среды от бензотиазолов / Ковалева О.В., Ковалев В.В., Дука Г.Г. // *J. Studia Universitatis, ser. Şt. ale natur., Chiş.:USM.* – 2007. – №1. – P. 246-255.
7. Book of Proceedings of Int. Congress: “Water: Ecology and Technology”/ Bunescu A., Covaliov V., Covaliova O. [et al.]. – Moscow. – 2006. – 308 p.
8. Covaliova, Olga. Increase in redox processes efficiency on water systems treatment containing antropogenic organic pollutants / Olga Covaliova, Gheorghe Duca, Victor Covaliov // *The Second Int. Conf. on Ecological Chemistry, 11-12 Oct. 2002: abstracts.* – Chişinău, 2002. – P. 80-81.
9. Properties of Eu doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by using organic additives / C. Leostean, M. Stefan, O. Pana [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2013. – Vol. 575. – P. 29–39.



10. Hierarchical nitrogen and cobalt co-doped TiO<sub>2</sub> prepared by an interface-controlled self-aggregation process/ Shishuai Liu, Qiang Li, Chengcheng Hou [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2013. – Vol. 575. – P. 128–136.
11. Effect of Dye Structure on Optical Properties and Photocatalytic Behaviors of Squaraine-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanocomposites / Yongling Fang, Zhongyu Li, Baozhu Yang [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, № 29. – P. 113–125.
12. Fabrication of a novel heterostructure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-modified TiO<sub>2</sub> nanorod arrays and its enhanced photoelectrochemical property / Chunlan Cao, Chenguo Hu, Weidong Shen [et al.] // *J. of Alloys Comp.* – 2013. – Vol. 550. – P. 137–143.
13. Irie H. Efficient visible light sensitive photocatalysts: grafting of Cu (II) ion onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts / Irie H, Miura S, Kamiya K, Hashimoto K. // *Chem Phys Lett.* – 2008. – Vol. 457. – P. 202–207.
14. Kowalska E. Visible Light-Induced Photocatalytic Reaction of Gold-Modified Titanium(IV) Oxide Particles: Action Spectrum Analysis / Kowalska, E., Abe R., Ohtani B. // *Chem. Commun.* – 2009. – Vol. 459. – P. 241-243.
15. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO<sub>2</sub> nanotubes / Yuan Gao, Xiao-bin Fan, Wen-feng Zhang [et al.] // *Materials Letters.* – 2014. – Vol. 130. – P. 1–4.
16. A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant / Ali Ayatia, Ali Ahmadpour, F. Fatemeh [et al.] // *Chemosphere.* – 2014. – Vol. 107. – P. 163–174.
17. Takashi Nogawa Ultrasonication effects on the visible-light photocatalytic activity of Au-modified TiO<sub>2</sub> powder / Takashi Nogawa, Toshihiro Isobe // *Materials Letters.* – 2013. – Vol. 90. – P. 79–82.
18. Takashi Nogawa Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO<sub>2</sub> powders / Takashi Nogawa, Toshihiro Isobe // *Materials Letters.* – 2012. – Vol. 82. – P. 174–177.

19. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite / Miaoliang Huang, Chunfang Xu, Zibao Wu [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 77. – P. 327-334.
20. P. Hajkova Aging of the photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films modified by Ag and Pt / P. Hajkova, J. Matousek, P. Antos // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 160–161. – P. 51–56.
21. Cheewita Suwanchawalit Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light / Cheewita Suwanchawalit, Sumpun Wongnawa // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 5201–5207.
22. Xiaobin Li Preparation of silver-modified TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation / Xiaobin Li, Linling Wang, Xiaohua Lu // *J. of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 177. – P. 639–647.
23. Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification / Zhigang Xiong, Jizhen Ma, Li U. [et al.] // *Water research* 45 (2011) 2095-2103.
24. А. А. Келип Синтез фотокаталитически активных дисперсных систем TiO<sub>2</sub>/Mn<sup>+</sup> (M = Co, Ni, Mn, Cu) для денитрификации воды / А. А. Келип, И. С. Петрик [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2012. – Том 10, № 4. – сс. 789—796.
25. B. Wawrzyniak Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO<sub>2</sub> photocatalyst containing nitrogen / B. Wawrzyniak, A.W. Morawski // *Catal. Appl. B*. – 2006. – Vol. 62. – P. 150–158.
26. K. Bubacz Studies on nitrogen modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared in different conditions / K. Bubacz, J. Choina // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – P. 1085–1091.
27. D. Dolat Nitrogen, iron-single modified (N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub>) and co-modified (Fe,N-TiO<sub>2</sub>) rutile titanium dioxide as visible-light active photocatalysts / D. Dolat, S. Mozia // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 225. – P. 358–364.

28. A simple route for the preparation of P-modified TiO<sub>2</sub>: Effect of phosphorus on thermal stability and photocatalytic activity / Kais Elghniji, Julien Soro [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2012. – Vol. 43. – P. 132–139.
29. Yanfen Shi Nonmetal species in the carbon modified TiO<sub>2</sub> and its visible light photocatalytic / Yanfen Shi, Feng Chen, Jinlong Zhang // Activity Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 265. – P. 912–918.
30. Methylene Blue decomposition under visible light irradiation in the presence of carbon-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts / Ewelina Kusiak-Nejman, Magdalena Janus, S. Mozia [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 226. – 2011. – Vol. – P. 68–72.
31. Uniform TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption–photodegradation of azo dyes and phenol / Na Guo, Yimai Liang, Chao J. [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 305. – P. 562–574.
32. Photocatalytic effects and surface morphologies of modified silicone–TiO<sub>2</sub> polymer composites / Li-Huei Lina, Hsin-Jiant Liu, Na Guo [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 127. – P. 248–252.
33. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Si-doped and rare earth-doped TiO<sub>2</sub> from mesoporous precursors/ Xiaoli Yan, Jing He, Na Guo [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2005. – Vol. 55. – P. 243–252.
34. J. Moon Photocatalytic activation of TiO<sub>2</sub> under visible light using Acid Red 44/ J. Moon, C. Yun // Catal. Today. – 2003. – Vol. 87. – P. 77–86.
35. Dong Jiang Isocyanate-modified TiO<sub>2</sub> visible-light-activated photocatalyst / Dong Jiang, Yao Xu, Dong Wu // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 88, № 1-2. – P. 165-172.
36. Головань С.В. Модификация поверхности нанокристаллического диоксида титана / Головань С.В., Матюшов В.Ф., Климчук Д.А. // Укр. хим. журн. – 2010. – 76, № 9. – С. 72-74.

37. A simple approach for preparing a visible-light TiO<sub>2</sub> photocatalyst / Weiwei Zou, Jin-Long Zhang, Feng Chen [et al.] // *Res Chem Intermed.* – 2009. – Vol. 35. – P. 717-726.
38. Wu D. Study on preparation and photocatalytic properties of beta-cyclodextrin polymer/titanium dioxide inorganic-organic hybrid materials. / Wu D., Ji F., Gao Z. // *Chem. Abstr.* – 2009. – Vol. 39, № 3. – P. 259-264.
39. Preparation and application of thermosensitive poly(NIPAM-co-MAH-beta-CD)/(TiO<sub>2</sub>-MWCNTs) composites for photocatalytic degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) under visible light irradiation / Wang H.L., Li Y, Na Guo [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – Vol. 130. – P. 132-142.
40. Pfaff G. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments / Pfaff G., Reynders P. // *J. Chem. ReV.* – 1999. –Vol. 99. –P. 1963.
41. Salvador A. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams / Salvador A., Pascual-Marti M. C. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2000. – Vol. 22. – P. 301- 306.
42. Braun J. TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review / Braun J. H., Baidins A., Marganski R. E. // *J. Prog. Org. Coat.* –1992. –Vol. 20. –P. 105-138.
43. Yuan S. A. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glasy carbon electrode and its aplication to sensing trace dopamine / Yuan S. A., Chen W. H., Hu S. S. // *J. Mater. Sci. Eng. C.* – 2005. –Vol. 25. – P. 479 -485.
44. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / Fujishima A., Honda K. // *J. Nature.* – 1972. –Vol. 238. – P. 37-38.
45. Hagfeldt A. Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems / Hagfeldt A., Gratzel M. // *J. Chem. ReV.* – 1995. – Vol. 95. – P. 49-68.
46. Linsebigler A. L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces-Principles, Mechanisms and Selected Results / Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Jr. // *J. Chem. ReV.* – 1995. – Vol. 95. – P. 735-758.

47. D.F. Ollis Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / D.F. Ollis, H. Al-Ekabi // Elsevier Science Publishers. –1993, Amsterdam, P. 225-250.
48. Е. Н. Савинов Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савинов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, №11. – сс.52-56.
49. Saber Ahmed Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A Review / Saber Ahmed, M. G. Rasul // J. Water Air Soil Pollut. – 2011. – Vol. 215. – P. 3–29.
50. Luminita Andronic The influence of TiO<sub>2</sub> powder and film on the photodegradation of methyl orange / Luminita Andronic, Anca Duta // J. Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 112. – P.1078–1082.
51. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO<sub>2</sub> / Yu-Cheng Hsiao, Tsai-Fang Wu, Na Guo [et al.] // J. Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol. 148–149. – P. 250–257.
52. K. Tanaka Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes / K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga // J. Wat. Res. – 2000. – Vol. 34, № 1. – P. 327-333.
53. C.-S. Lu Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation / C.-S. Lu, F.-D. Mai // J. Dyes and Pigments. – 2008. – Vol. 76. – P. 706-713.
54. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania / H. Lachheb, E. Puzenat, Saber Ahmed [et al.] // J. Applied Catalysis B: Environmental. – 2002. – Vol. 39. – P.75–90.
55. M. Styliidi Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions / M. Styliidi, D. I. Kondarides, X.E. Verykios // International Journal of Photoenergy. – 2003. – Vol. 5. – P. 59-67.

56. G. Marci Photocatalytic oxidation of methyl orange in aqueous suspension: comparison of the performance of different polycrystalline titanium dioxide / G. Marci, V. Augugliaro // *J. Annali di Chimica*. – 2003. – Vol. 93. – P. 639-644.
57. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO<sub>2</sub> powder / W. Jun, Z. Gang, Xinyi Zhang [et al.] // *J. Dyes and Pigments*. – 2007. – Vol. 75. – P. 335-343.
58. L.M.S. Colpini Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method / L.M.S. Colpini, H.J. Alves [et al.] // *J. Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 76. – P. 525-529.
59. R. Jain Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO<sub>2</sub>-UV process: influence of operational parameters / R. Jain, S. Sikarwar // *International Journal of Physical Sciences*. – 2008. – Vol. 3, № 12. – P. 299-305.
60. Xinyi Zhang Friend Self-assembled highly crystalline TiO<sub>2</sub> mesostructures for sunlight-driven, pH-responsive photodegradation of dyes / Xinyi Zhang, Jianfeng Yao, W. Jun [et al.] // *J. Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 55. – P. 13–18.
61. Derya Tekin Photoelectrocatalytic decomposition of Acid Black 1 dye using TiO<sub>2</sub> nanotubes / Derya Tekin, Berrin Saygi // *J. of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1057–1061.
62. J. Shang Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO<sub>2</sub> / J. Shang, Y. Du, Z. Xu // *J. Chemosphere*. – 2002. – Vol. 46. – P. 93-99.
63. H. Park Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO<sub>2</sub> and polyoxometalates / H. Park, W. Choi // *J. Catal. Today*. – 2005. – Vol. 101. – P. 291-297.
64. A. Lair Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions / A. Lair, C. Ferronato // *J. Photochem. Photobiol.* – 2007. – Vol. 193A. – P. 193-203.

65. Kawai Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water / Kawai and T. Sakata // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1998. – Vol. 15. – P. 694.
66. O. S. Mohamed Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile / O. S. Mohamed, A. M. Gaber and A. A. Abdel-Wahab // *J. Photochem. Photobiol.* – 2002. – Vol. 148A. – P. 205.
67. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania: Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid) / A. Assabbane, Y. A. Ichou, C. Ferronato [et al.] // *J. Appl. Catal.* – 2000. – Vol. 24B. – P. 71-87.
68. Y. Li Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO<sub>2</sub> / Y. Li, G. Lu, S. Li // *J. Appl. Catal.* – 2001. – Vol. 214A. – P. 179-185.
69. M. G. Kang Effect of chloride ions on 4-chlorophenol photodegradation in the absence and presence of titanium silicalite-2 / M. G. Kang, H. S. Jung, K. J. Kim // *J. Photochem. Photobiol.* – 2000. – Vol. 136A. – P. 117-123.
70. Photocatalytic degradation of surfactants with immobilized TiO<sub>2</sub>: Comparing two reaction systems / C. Lizama, C. Bravo, Octavi L. [et al.] // *J. Environ. Technol.* – 2005. – Vol. 26, № 8. – P. 909- 914.
71. Photocatalytic mineralization of nitrogen-containing benzene derivatives / P. Piccinini, C. Minero, Ferrolo L. [et al.] // *J. Catal. Today.* – Vol. 39, № 3. – P. 187-195.
72. R. J. Tayade Photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene by nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / R. J. Tayade, R. G. Kulkarni, R. V. Jasra // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 922-927.
73. R. M. Alberici Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO<sub>2</sub>/UV–VIS / R. M. Alberici, M. C. Canela // *J. Appl. Catal. B: Environ.* – 2001. – Vol. 30, № 3-4. – P. 389-397.

74. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: Reductive and oxidative pathways / M. Nahen, D. Bahnemann, T. Rajh [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* – 1997. – Vol. 110A. – P. 191-199.
75. O. V. Makarova Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene / O. V. Makarova, T. Rajh, M. C. Thurnauer // *J. Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34, № 22. – P. 4797-4803.
76. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. / Szejtli J. // *Chem Rev.* – 1998. – Vol. – 98. – P. 1743–1753.
77. Mucoz-Botella S. Cyclodextrin properties and applications of inclusion complex formation / Mucoz-Botella S, del Castillo B, Martyn M.A. // *Ars Pharm.* – 1995. – Vol. 36. – P. 187–98.
78. Szejtli J. Chemistry, physical and biological properties of cyclodextrins / J. Szejtli, Osa T. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*: Elsevier: Oxford. — 1996. — Vol. 3. — P. 5.
79. Cleavage of water-insoluble alkylallylcarbonates catalyzed by a palladium/TPPTS/cyclodextrin system: effect of phosphine/cyclodextrin interactions on the reaction rate / C. Binkowski, J. Cabou, H. Bricout [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* — 2004. — Vol. 215 — P. 23–32.
80. Szente L. Cyclodextrins as food ingredients / L. Szente, J. Szejtli // *Trends in Food Science & Technology Trends Food Sci Technol.* — 2004. — Vol. 14. — P. 137–142.
81. Buschmann H.-J. Applications of cyclodextrins in cosmetic products / H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer // *Journal of Cosmetic Science.* — 2002. — Vol. 53. — P. 185–191.
82. Loftsson T. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications / T. Loftsson, D. Duchene // *International Journal of Pharmaceutics.* — 2007. — Vol. 329. — P. 1–11.
83. J. Atwood *Comprehensive supramolecular chemistry* / J. Atwood // Oxford, «Pergamon Press». – 1996. – Vol. 3. – P. 90.



84. Ramnik Singh Characterization of Cyclodextrin Inclusion Complexes – A Review / Ramnik Singh [et al.] // *Journal of Pharmaceutical Science and Technology*. – 2010. – Vol. 2, № 3. – P. 171-183.
85. Rekharsky M. V. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins / M. V. Rekharsky, Y. Inoue // *Chemical Reviews*. — 1998. — Vol. 98, № 5. — P. 1875–1918.
86. A. Concheiro Chemically cross-linked and grafted cyclodextrin hydrogels: From nanostructures to drug-eluting medical devices / A. Concheiro, C. Alvarez-Lorenzo // *J. Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2013. – Vol. 65. – P. 1188–120.
87. Regioselective Acetylation of  $\beta$ -Cyclodextrin / A. A. Sutyagin, A. E. Glazyrin, G. I. Kurochkina [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2002. – Vol. 72, № 1. P. 147-150.
88. Polycarboxylated Derivatives of  $\beta$ -Cyclodextrin / F. Trotta, P. Ferruti, E. Ranucci [et al.] // *J Incl Phenom Macrocycl Chem*. – 2001. – Vol. 39. – P. 139–143.
89. T. Girek Polymerization of  $\beta$ -cyclodextrin with maleic anhydride along with thermogravimetric study of polymers / T. Girek, W. Ciesielski // *J Incl Phenom Macrocycl Chem*. – 2011. – Vol. 69. P. 445–451.
90. Allylamine- $\beta$ -cyclodextrin copolymer: A novel chiral selector for capillary electrophoresis / M. Chiari, M. Cretich, A. Deratani [et al.] // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – Vol. 894, № 1-2. – P. 95-103.
91. Vinylpyrrolidone- $\beta$ -cyclodextrin copolymer: A novel chiral selector for capillary electrophoresis / M. Chiari, A. Deratani, M. Cretich [et al.] // *Electrophoresis*. – 1999. – Vol. 20, № 13. – P. 2614-2618.
92. Methacryloylpropyl- $\beta$ -cyclodextrin and vinylpyrrolidone copolymers: Synthesis and characterization as potential chiral selector / B. Carbonnier, L. Janus, A. Deratani [et al.] // *J. Appl. Polymer Sci*. – 2005. – Vol. 97, № 6. – P. 2364-2374.

93. Ren S. Noncovalently connected micelles based on a  $\beta$ -cyclodextrin-containing polymer and adamantane end-capped poly( $\epsilon$ -caprolactone) via host-guest interactions / S. Ren, D. Chen, M. Jiang // *J. polym. sci.: Part A: Polymer Chem.* – 2009. – Vol.47, № 17. – P. 4267-4278.
94. Janus L. Mass spectrometric characterization of a new 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin derivative bearing methacrylic moieties and its copolymerization with 1-vinyl-2-pyrrolidone / L. Janus, B. Carbonnier // *Macromol. Biosci.* – 2003. – Vol. 3, № 3-4. – P. 198–209.
95. Nielsena, A.L. Self-assembling microparticles with controllable disruption properties based on cyclodextrin interactions / A.L. Nielsena, K. Steffensenb, K.L. Larsen // *Colloids Surf., B: Biointerfaces.* – 2009. – Vol. 73, № 2. – P. 267–275.
96. Synthesis and evaluation of novel water-soluble copolymers based on acrylamide and modular  $\beta$ -cyclodextrin / X. Liu, W. Jiang, L. Gao [et al.] // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 96, № 1. – P. 47-56.
97. Liu Y.-Y. Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogel networks using cyclodextrin as pendant groups / Y.-Y. Liu, X.-D. Fan // *Biomaterials.* – 2005. – Vol. 26, № 32. – P. 6367-6374.
98. Liu Y.-Y. Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin based functional monomers and its copolymers with N-isopropylacrylamide / Y.-Y. Liu, X.-D. Fan, L. Gao // *Macromol. Biosci.* – 2003. – Vol. 3, № 12. – P.715-719.
99. Synthesis and properties of functionalized  $\beta$ -cyclodextrin copolymer and its metal complexes / Y. Jiang, L. Du, L. Gao [et al.] // *Polym. Bull.* – 2006. – Vol. 57, № 4. – P. 481–489.
100. Furue M. Preparation of cyclodextrin-containing polymers and their catalysis in esterhydrolysis / M. Furue, A. Harada, Sh. Nozakura // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* – 1975. – Vol. 13, № 6. – P. 357-360.

101. Harada A. Cyclodextrin-containing polymers. 1. Preparation of polymers / Harada A., M. Furue, Sh. Nozakura // *Macromolecules*. – 1976. – Vol. 9, № 5. – P. 701-704.
102. Liu Y.-Y. Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive hydrogel of N-isopropylacrylamide cyclodextrin based copolymer / Y.-Y. Liu, X.-D. Fan // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43, № 18. – P. 4997-5003.
103. New sorbents containing beta-cyclodextrin. Synthesis, characterization, and sorption properties / L. Janus, G. Crini, B. Carbonnier [et al.] // *React. Funct. Polym.* – 1999. – Vol. 42, № 3. – P. 173-180.
104. Sreenivasan K. Synthesis and evaluation of  $\beta$ -cyclodextrin-2-hydroxyethyl methacrylate copolymer as a novel adsorbent / K. Sreenivasan // *Polym. Int.* – 1997. – Vol. 42, № 1. – P. 22-24.
105. Ping Lu Enhancement of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic redox ability by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions / Ping Lu, Feng Wu, Nansheng Deng // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – Vol. 53. – P. 87–93.
106. E. Forgacs Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review / E. Forgacs, T. Cserhti, G. Oros // *Environ. Int.* – 2004. – Vol. 30. – P. 953–971.
107. I. Willner Titanium dioxide and cadmium sulfide colloids stabilized by  $\beta$ -cyclodextrins: tailored semiconductor-receptor systems as a means to control interfacial electron-transfer processes / I. Willner, Y. Eichen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 109. – P. 6862–6863.
108. S. Anandan Photocatalytic degradation of Nile red using  $\text{TiO}_2$ -cyclodextrin colloids / S. Anandan, M. Yoon // *Catal. Commun.* – 2004. – Vol. 5. – P. 271–275.
109. P. Lu Enhancement of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic redox ability by  $\gamma$ -cyclodextrin in suspended solutions / P. Lu, F. Wu, N.S. Deng // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2005. – Vol. 56. – P. 78–85.
110. Xu Zhang Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly  $\text{TiO}_2/\beta$ -cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light

irradiation / Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 185. – P. 117–123.

111. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin / Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue [et al.] // J. Science Direct. – 2007.– Vol. 67.– P. 762 – 769.

112. Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of bisphenol E by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions / Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang [et al.] // J. of Hazardous Materials. – 2006.– Vol. 133. – P. 85 – 91.

113. Willner I. Supramolecular semiconductor receptor assemblies: improved electron transfer at  $\text{TiO}_2$ - $\beta$ -cyclodextrin colloid interfaces / Willner I., Eichenen. Y., Willner B. // Res. Chem. Intermed. – 1994. – Vol. 20. – P. 681 – 700.

114. Xu Zhang Degradation of paracetamol in self assembly  $\beta$ -cyclodextrin/ $\text{TiO}_2$  suspension under visible irradiation / Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng // J. Catalysis Communications. – 2010. – Vol 11.– P. 422 – 425.

115. Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of bisphenol A by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions / Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang [et al.] // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2006. – Vol. 176. – P. 49 –56.

116. Хмельницкий Р.А. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений / Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. – М.: Химия, 1980. - 280 с.

117. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. – [Пер. с англ.] / Бейнон Дж. – М.: Мир, 1964.- 701 с.

118. В. Н. Сидельников Каталог сокращенных масс-спектров / В. Н. Сидельников; [под ред. А.М. Колчина]. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 187 с.

119. А.А. Абрамзон Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон; [под ред. Е. Д. Щукина]. – Л. : Химия, 1984. – 392 с.

120. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей / А.Е. Файнерман, Ю.С. Липатов, В.М. Кулик [и др.] // Коллоид. журн. – 1970. – Т.32. – с. 620-623.
121. One-electron oxidation pathways during  $\beta$ -cyclodextrin-modified  $\text{TiO}_2$  photocatalytic reactions / T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka [et al.] // Chem. Eur. J. – 2006. – № 12. – P. 7585 – 7594.
122. N.M. Dimitrijevic Revealing the Nature of Trapping sites in Nanocrystalline Titanium Dioxide by Selective Surface Modification / N.M. Dimitrijevic, Z.V. Saponjic // J. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 107. – P. 7368–7375.
123. J. Feng Self-Assembly of Photoactive  $\text{TiO}_2$ -Cyclodextrin Wires / J. Feng, A. Miedaner, S.B. Zhang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P.14967–14968.
124. M. Du Photo-Oxidation of Polyhydroxyl Molecules on  $\text{TiO}_2$  Surfaces: From Hole Scavenging to Light-Induced Self-Assembly of  $\text{TiO}_2$ -Cyclodextrin Wires / M. Du, J. Feng, S.B. Zhang // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98. – P. 066102-1–066102-4.
125. Синтез та сорбційні характеристики молекулярно-імпринтованих полімерів на основі модифікованих циклодекстринів / Баби́ч І.В., Рябов С.В., Сінельніков С.І. [та ін.] // Укр. хім. журнал. – 2012. – Т. 78, № 9-10. – С. 64 –68.
126. Mathews J. L. The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples / Mathews J. L., Peiser H. S., Richards R. B. // Acta cryst. – 1949. – Vol. 2, № 2. – P. 85-90.
127. Gaya U.I. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems / Gaya U.I., Abdullah A.H. // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2008. – Vol. 9. – P. 1 – 12.

128. Гинье Андре. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: пер. с фр. / Андре Гинье; [под ред. академика Н. В. Белова]. – М.: Наука, 1961. – 604 с.
129. Штомпель В.И. Исследование структурной морфологии смесей полиуретансемикарбазид-поливинилпирролидон / Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. Сер.А. – 2001. – Т. 43, № 1. – С. 129-134.
130. Олигоуретансилоксанметакрилаты и пилиуретаны на их основе / Рябов С.В., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. [и др.] // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. – 2001. – Т. 43, № 2. – С. 204-210.
131. Perret R. Eine verbesserte Auswertungs methode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren / Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. –1971. –В. 247, № 1-2. –S.835-843.
132. Штомпель В.И. Структура линейных полимеров / Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. – Киев: Наук. Думкаю – 2008. – 248 с.
133. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул / Андрианов К. А. – М.: Изд. АН СССРю – 1962. – 327 с.
134. Матюшов В.Ф. Синтез и исследование фотокаталитически активных титанокремнеземов, полученных гидролизом тетрахлорида титана полиалкоксисилоксана / Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Лебедев Е.В. // Укр. хім. журнал. – 2014. –Т. 80, № 5-6. – С. 53-57.