

сы 2930 см<sup>-1</sup>, соответствующей СН<sub>2</sub>-группе, которая образуется в результате присоединения аминогруппы к двойной связи. Получен сшитый полимер с содержанием гель-фракции 95 %.

Термостойкость полимеров исследовали методом ТГА. Установлено, что температура начала термоокислительной деструкции находится в интервале 290—305 °С, температура 5 %-й потери массы образцов — в диапазоне 310—330 °С.

Таким образом, синтезированы новые реакционноспособные олигомеры, которые могут быть использованы для получения термостойких сшитых полимеров.

**РЕЗЮМЕ.** Ацилюванням за Фріделем–Крафтсом синтезовані ненасичені олігоарилетеркетони на основі малеїнового ангідриду і дифенілового етеру. Будову олігомерів доведено методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопією. Термічною полімеризацією по подвійним зв'язкам та конденсацією з діамінами на їх основі отримано тривимірні зшиті полімери.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

**SUMMARY.** By Friedel–Crafts acylation unsaturated oligo(aryl ether ketone)s on the base of maleic anhydride and diphenyl ether has been synthesised. The structure of oligomers have been proved by methods of chemical analysis and IR-spectroscopy. The three-dimensional crosslinked polymers have been obtained on the base of unsaturated oligomers by thermal polymerization of unsaturated bonds and condensation with amines.

1. Harris J.E., Winslow P.A., Botkin J.H. // *Macromolecules*. -1993. -**26**, № 9. -P. 2366—2371.
2. Wang Lijang, Jion Xigao, Liu Yunjun, Zheng Guodong // *Gongneng goafenzi xuebao = J. Funct. Polym.* -2000. -**13**, № 1. -P. 65—68.
3. Головань С.В., Матюшов В.Ф., Малышева Т.Л. // *Комп. полімер. матеріали*. -2003. -**25**, № 1. -С. 14—19.
4. Берлинер Э. // *Сб. Органические реакции*. Т. 5, гл. 4. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951. -С. 195—270.
5. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1949.

Поступила 02.07.2004,  
вторично — 24.12.2004

УДК 541.13

**Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець**

## **КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ АНІЛІНУ В РОЗЧИНІ МЕТИЛПРОЛІДОНУ**

УФ-спектроскопічно досліджено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну під дією пероксиду бензоїлу та вивчено особливості електрохімічного одержання функціональних полімерних плівок поліаніліну, допованого камфорасульфаною кислотою в розчині 1-метил-2-піролідону. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено електрохімічну активність плівок одержаного полімеру, нанесених на поверхню платинового, мідного, скловуглецевого електродів з метою формування тонкопліткових електроактивних шарів на електропровідних субстратах як передумови створення платформ для сенсорів.

Інтенсивне вивчення електропровідних полімерів (ЕПП) (поліаніліни, політіофен, поліпірол) стимулювало електрохімічні дослідження і впровадження їх результатів у суміжних областях техніки, зокрема, сприяло створенню нових сенсорів на основі ЕПП, вивченню їх властивостей і застосуванню у практичному аналізі [1].

Наявність у структурі макроланцюгів поліаніліну системи спряжених π-зв'язків зумовлює появу особливих фізико-хімічних властивостей та робить його подібним до напівпровідників і металів. Поліанілін піддається хімічному та елект-

рохімічному легуванню і внаслідок цього може змінювати величину електропровідності від стану, властивого ізоляторам, до металічного [2].

Залежність електрохімічних властивостей похідних поліанілінів від природи оточуючого їх середовища обумовлює перспективність їхнього використання в якості трансдьюсерів при конструюванні хімічних та біосенсорів, вдосконалення яких пов'язано із проблемами встановлення механізмів протікання елементарних стадій процесів синтезу ЕПП, впливу на них різноманітних факторів і зміною властивостей одержаних елек-

© Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець, 2006

троактивних матеріалів [3].

Нами вивчено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині 1-метил-2-піролідону під дією пероксиду бензоїлу (ПБ) в присутності камфорасульфанової кислоти (КСК) (УФ-спектроскопія) та досліджено електрохімічну активність плівок одержаного поліаніліну, нанесених адсорбцією з розчину на поверхню платинового, мідного, скловуглецевого електродів з метою вивчення процесів формування тонкоплівок електроактивних шарів на електропровідних поверхнях як передумови створення платформ для сенсорів.

Також досліджено особливості росту плівок поліаніліну на поверхні дискового Pt-електроду електрохімічним осадженням в умовах потенціостатичного та гальваностатичного режимів синтезу в розчині 1-метил-2-піролідону.

Синтез поліаніліну хімічним окисненням проводили в реакторі з мішалкою, додаючи пероксид бензоїлу до розчину аніліну в 1-метил-2-піролідоні при 20 °С. Контроль за кінетикою протікання процесу окиснювальної поліконденсації аніліну здійснювали з допомогою УФ-спектрофотометра Specord-M40, фіксуючи зростання інтенсивності смуги поглинання від часу в області 400—415 нм, обумовлене нагромадженням продуктів реакції (рис. 1) [4].

Характер залежності швидкості одержання поліаніліну від концентрації реагентів свідчить про бімолекулярний механізм реакції, кінетичні (концентраційні) порядки реакції за реагентами, які визначались диференціальним методом, беручи до уваги значення швидкості на початковій стадії

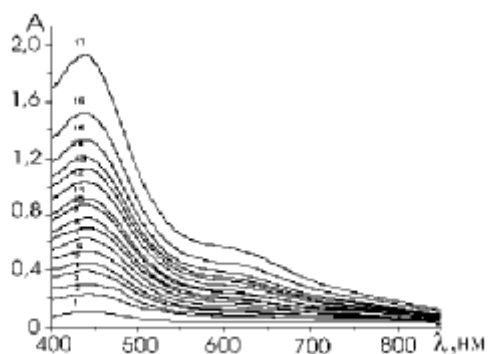


Рис. 1. УФ-спектр продуктів реакції окиснювальної поліконденсації аніліну. Час від початку реакції, хв: 1 — 1; 2 — 13; 3 — 21; 4 — 28; 5 — 34; 6 — 40; 7 — 47; 8 — 50; 9 — 55; 10 — 60; 11 — 64; 12 — 70; 13 — 75; 14 — 79; 15 — 87; 16 — 96; 17 — 120.  $T=20$  °С; розчинник — 1-метил-2-піролідон; концентрація аніліну, камфорасульфанової кислоти, пероксиду бензоїлу по 0.25 моль/л.

процесу при проведенні експериментів з різною початковою концентрацією однієї вихідної речовини і постійною концентрацією другої, складають 1.7 за аніліном та 1.1 за пероксидом бензоїлу [5]. Вихід продукту зростає при наближенні співвідношення анілін : пероксид бензоїлу до еквімолярного, що є властивим для реакцій поліконденсації (рис. 2).

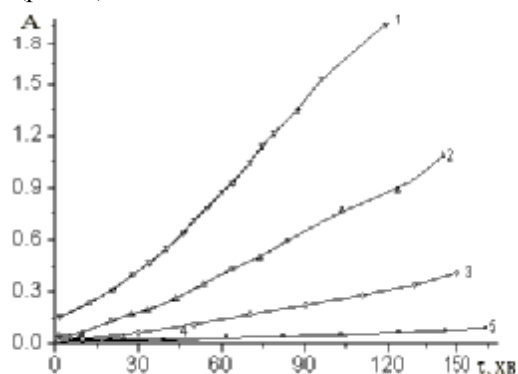
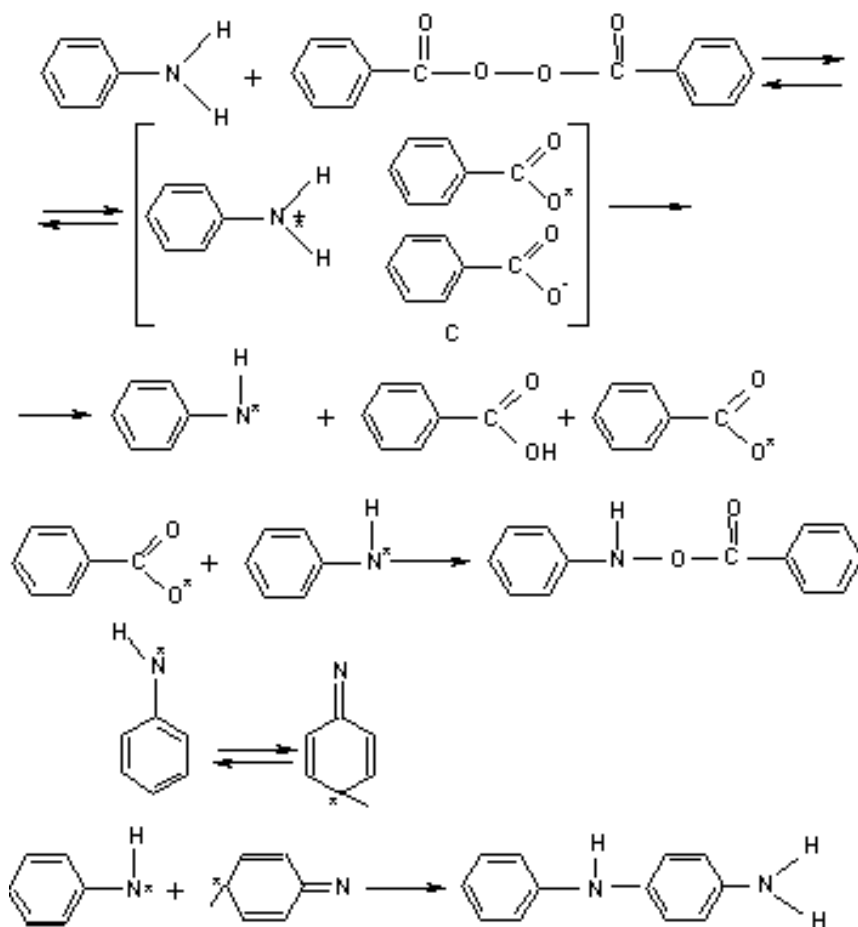


Рис. 2. Кінетика поліконденсації аніліну у присутності пероксиду бензоїлу (залежність оптичної густини реакційного середовища ( $A=\lg(I_0/I)$ ) від часу): 1 —  $C(\text{ANi})=0.25$ ,  $C(\text{ПБ})=0.25$  моль/л; 2 —  $C(\text{ANi})=0.25$ ,  $C(\text{ПБ})=0.125$  моль/л; 3 —  $C(\text{ANi})=0.25$ ,  $C(\text{ПБ})=0.05$  моль/л; 4 —  $C(\text{ANi})=0.125$ ,  $C(\text{ПБ})=0.25$  моль/л; 5 —  $C(\text{ANi})=0.05$ ,  $C(\text{ПБ})=0.25$  моль/л;  $T=20$  °С.

Очевидно, що механізм взаємодії пероксиду бензоїлу з аніліном включає утворення комплексу з переносом заряду між вихідними компонентами, розпад якого зумовлює появу катіон-радикалів аніліну та радикалу фенілацилу. За рахунок участі радикальних частинок у вторинних хімічних перетвореннях можливе утворення радикалу аніліну імінного типу, який далі може вступати в реакцію передачі ланцюга із вихідною молекулою аніліну, що супроводжується відривом атома водню в пара-положенні. Рекомбінація новоутвореного радикалу з вихідними радикалами імінного типу дає молекулу дианіліну [6].

Подальше окиснення дианіліну приводить до ступінчатої реакції видовження ланцюга. Очевидно, що і анілін і молекула пероксиду бензоїлу приймають участь у взаємодії із реакційноздатними інгредієнтами, які утворюються після розпаду комплексу з переносом заряду між аніліном і пероксидом бензоїлу [7] (схема).

Електрохімічна поведінка плівок одержаного поліаніліну, нанесених на електроди різної природи методом адсорбції з розчину із наступним випаровуванням розчинника у вакуумі при 40 °С, досліджувалась методом циклічної вольт-



амперометрії, електродом порівняння був насичений хлорсрібний електрод, допоміжним — платиновий. Дослідження виявили, що матеріал підкладки, на який наноситься плівка суттєво впливає на електрохімічні властивості поліаніліну, це проявляється у зсуві потенціалів окиснення-відновлення в катодну область на скловуглецевому електроді порівняно з платиновим та зміні числа і форми піків, які відповідають переходам лейкоемеральдин—емеральдин—пернігранілін (рис. 3). У випадку мідного електроду не спостерігається піків окиснення та відновлення.

Для плівки поліаніліну, нанесеної на платиновий електрод, спостерігаються два піки окиснення — при 0.8 та 1.2 В і один пік відновлення при 0.4 В. Пік окиснення при 0.8 В може бути віднесений до процесів деградації полімеру [8]. Інший пік (1.2 В) можна пояснити окисненням солі емеральдину до перніграніліну, а пік відновлення — зворотним процесом (0.4 В).

Для поліаніліну, нанесеного на скловуглецеву основу, спостерігаються два піки — пік окиснення при +0.7 ... +1.0 В та відновлення при -0.3 ...

+0.2 В, які також можна віднести до процесу переходу сіль емеральдину—пернігранілін. У даному випадку потенціали піків зміщені в катодну область порівняно з піками, отриманими для поліаніліну, нанесеного на платину. Очевидно, що у випадку скловуглецевого електроду ці редокс-процеси відбуваються легше.

В ході циклювання потенціал максимуму окиснення зміщується в додатну область, а мінімуму відновлення — у негативну, що вказує на утруднення відповідних реакцій окиснення та відновлення, тобто оборотність процесу в ході циклювання погіршується. В обох випадках при синтезі поліаніліну (і на платиновому, і на скловуглецевому електродах) струми піків зростають, очевидно, це зв'язано із участю щораз більшої кількості полімеру в електрохімічному процесі при кожному наступному скануванні потенціалу.

Велика різниця потенціалів між піками окиснення та відновлення свідчить про термодинамічну необоротність переходу сіль емеральдину — пернігранілін у даних умовах.

Відсутність піків, які б свідчили про перетворення лейкоемеральдин—емеральдин (при потенціалі +0.4 В, платиновий електрод) можна пояснити тим, що полімер синтезували в присутності КСК. При електрохімічному легуванні роль аніонів полягає у компенсації електронного заряду "екстрагованого" із плівки або інжектваного в плівку поліаніліну із електроду. В синтезованій солі емеральдину атоми азоту хінондиімінних груп будуть зв'язані з аніонами КСК, які внаслідок великих розмірів та низької рухливості можуть блокувати атоми азоту і, відповідно, унеможливають відновлення емеральдину до лейкоемеральдину (яке переважно має місце при синтезі поліаніліну в присутності сильних мінеральних кислот як допантів) [1, 2].

При вивченні електрохімічного синтезу плівок поліаніліну, допованого КСК, в розчині 1-метил-2-піролідону на поверхні платинового дискового електроду електроосадження проводили в гальвано- та потенціостатичному режимах (+1.2 В, Ag/AgCl — електрод порівняння), використовую-

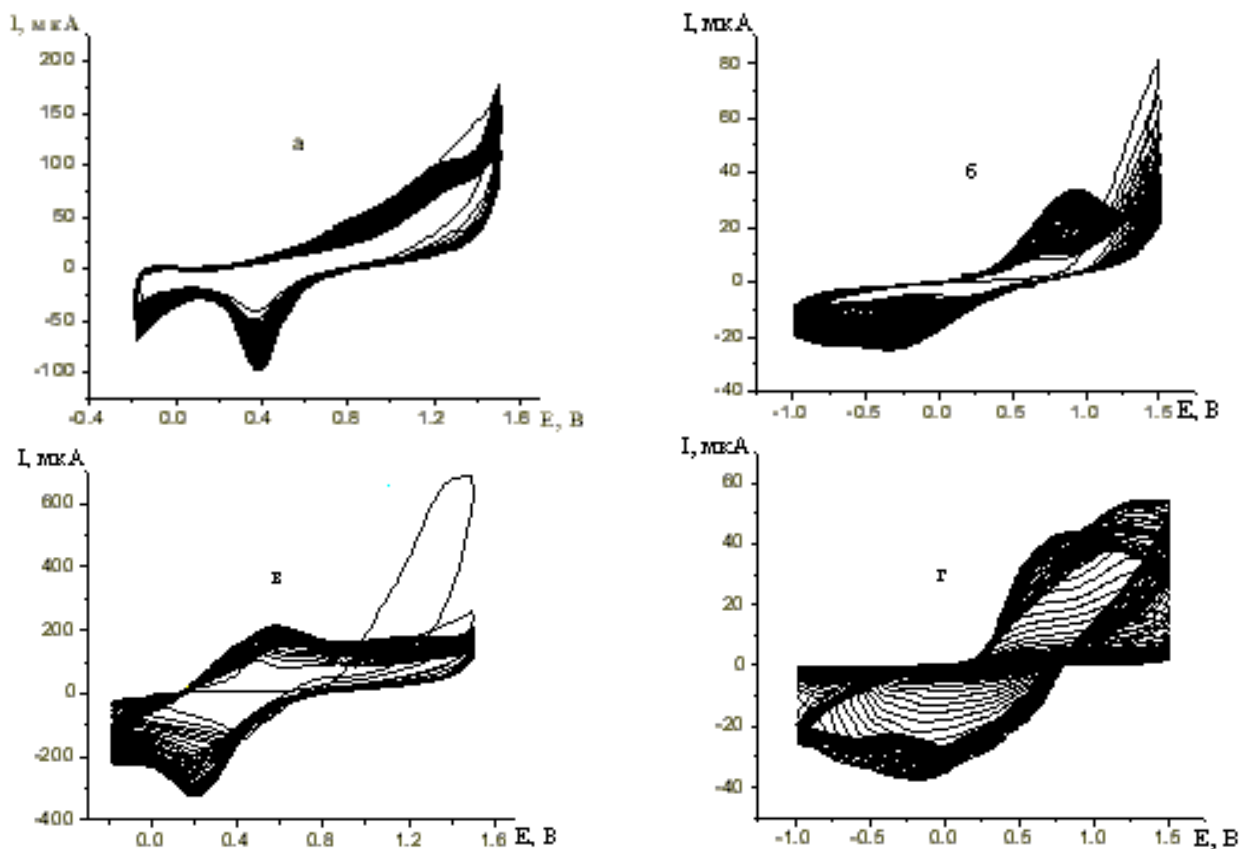


Рис. 3. Циклічні вольт-амперограми плівок поліаніліну в 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , синтезованого окиснювальною поліконденсацією під дією ПБ в розчині 1-метил-2-піролідону і адсорбованих на поверхні електродів різної природи: *a, б* — плівка ПАНі, синтезована при  $[\text{АНі}] = [\text{КСК}] = [\text{ПБ}] = 0.25$  моль/л; *в, г* — плівка ПАНі, синтезована при  $[\text{АНі}] = [\text{КСК}] = 0.25$  моль/л,  $[\text{ПБ}] = 0.05$  моль/л. Матеріал електрода: *a, в* — платина; *б, г* — скловуглець.

ючи розчини 1-метил-2-піролідону наступного складу: 1) 0.1 М анілін + 1 М  $\text{LiClO}_4$ ; 2) 0.1 М анілін + 1 М  $\text{LiClO}_4$  + 0.25 М КСК; 3) 0.1 М анілін + 1 М  $\text{LiClO}_4$  + 0.75 М КСК.

Про мікроструктуру полімерної плівки, одержаної методом електрохімічної полімеризації аніліну в присутності КСК, робили висновок на основі аналізу ІЧ-спектру продуктів реакції, виділених з розчину, в якому проводився електрохімічний синтез (рис. 4).

Як видно з рис. 4, в ІЧ-спектрі продуктів поліконденсації поряд із смугами поглинання скелетних коливань  $-\text{C}-\text{N}<$  ( $1360-1000 \text{ cm}^{-1}$ ) проявляються смуги поглинання при  $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ , які характерні для  $-\text{C}=\text{N}-$  груп, причому ці зв'язки можуть бути спряженими із зв'язками  $-\text{C}=\text{C}-$  ароматичного ядра; наявність кватернізованого атома азоту може бути виявлена по смугах поглинання при  $2928$  і  $1290-1240 \text{ cm}^{-1}$ . Валентні коливання груп  $\text{N}-\text{H}$  спостерігаються в області  $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ . Третинні аміни коливань в цій області

не дають, а вторинні аміни повинні мати в цій області одну смугу коливань. Якщо в спектрі амінів поряд із смугами асоційованих аміногруп в результаті неповної асоціації проявляються смуги вільної аміногрупи, то число смуг поглинання (в області  $3350-3550 \text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах вторинних

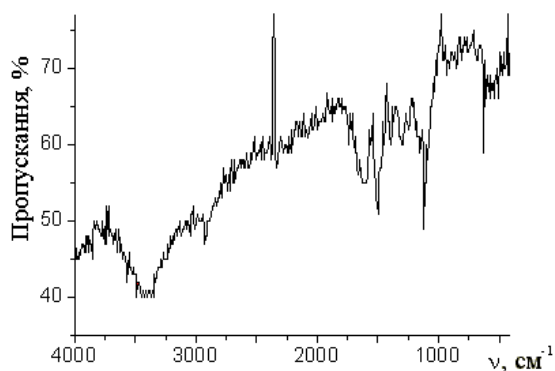


Рис. 4. ІЧ-спектр синтезованого поліаніліну (таблетка з  $\text{KBr}$ ).

амінів може бути більше, ніж одна, що поряд із наявністю смуг середньої інтенсивності в інтервалі  $1360\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  може свідчити про наявність ароматичних вторинних амінів [9]. Ідентифікація коливань аміногрупи, які проявляються при  $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  в поєднанні із смугами коливань зв'язку  $\text{--C=N--}$ , а також валентними коливаннями квартернізованого атома азоту та іншими смугами поглинання, що відповідають аміногрупам, дає можливість припустити, що одержаний поліанілін відповідає структурі емеральдину в окисненій формі.

Дослідження електрохімічної поведінки платиногового електрода при електрохімічному синтезі виявляє наявність максимумів струмів при 1.1—1.2 В, які можна віднести до процесу полімеризації аніліну (рис. 5). Крім того, згідно з літературними джерелами, в цій області відбувається окиснення поліаніліну до пернігранілінової форми [10].

У відсутності КСК перший максимум є найвищим порівняно з іншими розчинами (рис. 5, а). Однак в ході циклювання спостерігається різке зменшення струмів цього максимуму і не спостерігається ніяких піків, які свідчили б про процес окиснення-відновлення даного полімеру. Це може бути обумовлено утворенням непровідного продукту, який не проявляє електрохімічної активності.

При додаванні до реакційної суміші 0.25 М КСК інтенсивність максимуму окиснення в ході циклювання зменшується подібно до попереднього дослідження, однак це зменшення не є таким різким. Крім того, з'являються піки окиснення і відновлення, інтенсивність яких в ході циклювання зростає. Можна виділити два піки окиснення при 0.45 і 0.6—0.7 В та один пік відновлення при 0.3—0.4 В (рис. 5, б).

У випадку збільшення концентрації КСК до 0.75 М струм максимуму, який відповідає полімеризації в ході циклювання, є найвищим при першій розгортці потенціалу. На другому циклі він дещо зменшується, але при подальших скануваннях потенціалу суттєво не змінюється. Як і в попередньому випадку, на другому та наступних циклах розгортки потенціалу з'являються додаткові піки окиснення та відновлення: максимум окиснення при потенціалах 0.5—0.6 В, відновлення — при 0.35—0.45 В (рис. 5, в). Струми цих максимумів окиснення є дещо вищі, ніж для аналогічних піків розчину, що містив 0.25 М КСК.

Таким чином, полімер, синтезований в присутності КСК, виявляє електрохімічну активність, причому відповідний процес окиснення-відновлення

поліаніліну є оборотним, про що свідчить мала різниця значень потенціалів піків окиснення-відновлення. Модифіковані поліаніліновою плівкою електроди після синтезу промивалися дистильованою водою і висушувалися при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Було досліджено вплив рН середовища на рів-

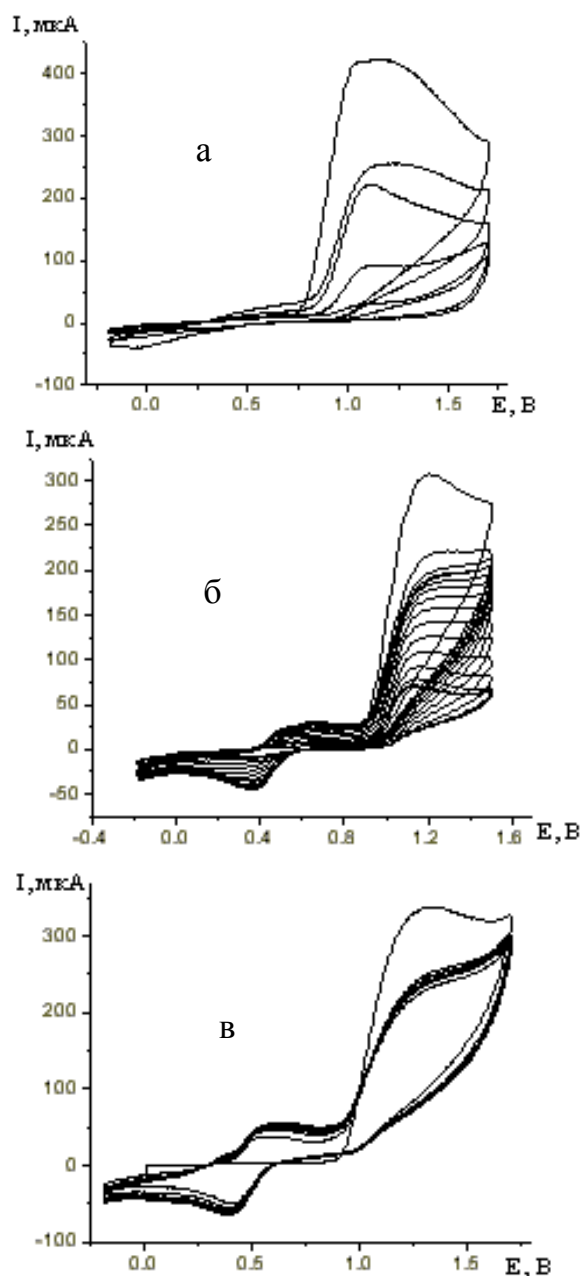


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми синтезу поліаніліну в 1-метил-2-піролідоні на платиновому електроді. Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с. Склад реакційної суміші: а —  $C(\text{ANi}) = 0.1$ ,  $C(\text{LiClO}_4) = 1.0$  моль/л; б —  $C(\text{ANi}) = 0.1$ ,  $C(\text{LiClO}_4) = 1.0$ ,  $C(\text{КСК}) = 0.25$  моль/л; в —  $C(\text{ANi}) = 0.1$ ,  $C(\text{LiClO}_4) = 1.0$ ;  $C(\text{КСК}) = 0.75$  моль/л.

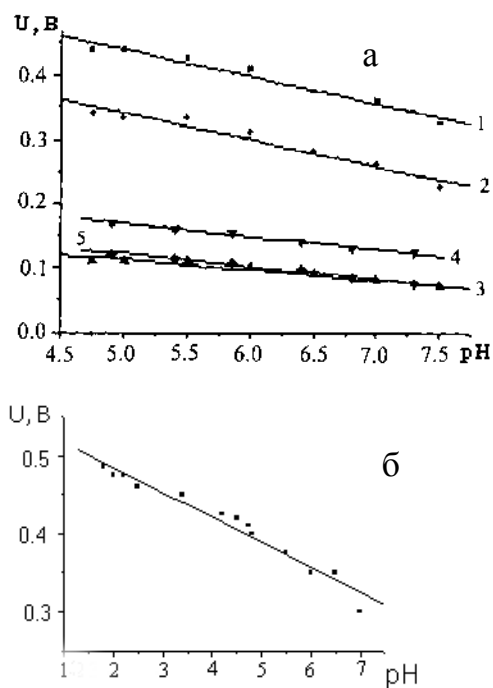


Рис. 6. Залежність рівноважного потенціалу електроду, модифікованого поліаніліновою плівкою від рН розчинів. *а*: 1, 2 — гальваностатичний синтез поліаніліну із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO<sub>4</sub> та 0.1 М АНі + 1 М LiClO<sub>4</sub> + 0.25 М КСК відповідно; 3 — потенціостатичний синтез на дисковому електроді із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO<sub>4</sub> + 0.25 М КСК; 4, 5 — хімічний синтез із розчину 0.25 М АНі + 0.25 М ПБ + 0.25 М КСК; матеріал електрода: 1, 2, 3, 4 — платина; 5 — скловуглець; *б*: гальваностатичний синтез поліаніліну із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO<sub>4</sub> + 0.25 М КСК з наступною обробкою плівки аміаком і HCl; електрод — платина.

новажний потенціал платинових електродів, покритих плівками синтезованого поліаніліну. Рівноважне значення потенціалу вимірювалось відносно насиченого хлорсрібного електроду і встановлювалось за 60—90 хв. На рис. 6, *а, б* представлені графічні залежності, які відображають вплив рН на потенціал даних полімерних електродів. У всіх випадках спостерігаються майже лінійні залежності від рН, що підтверджує участь йонів гідроксонію в процесі переходу бензендіамінних груп у хінондімінні з відщепленням 2H<sup>+</sup> та 2e<sup>-</sup> (емральдин—пернігранілін) і наявність у рівнянні Нернста поряд з концентраціями хінондімінних, бензендіамінних груп, концентрації йонів водню [3].

Таким чином, платиновий електрод, поверх-

ня якого модифікована нанорозмірними поліаніліновими плівками, синтезованими в присутності КСК як хімічним окисненням (ПБ), так і електрохімічно, характеризується рН-залежним потенціалом, відтворюваним у інтервалі рН 4—8 (рис. 6). Модифіковані поліаніліном у досліджуваних умовах електроди є електрохімічними сенсорами, які чутливі до зміни рН розчинів.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині 1-метил-2-піролідону під дією пероксиду бензоїлу і методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну активність плівок одержаного поліаніліну, нанесених на поверхню електродів різної природи. Показано, що потенціал платинового електрода, модифікованого плівкою синтезованого поліаніліну, має пряму лінійну залежність від рН середовища.

**SUMMARY.** The kinetics of oxidative polycondensation in 1-methyl-2-pyrrolidone solutions under effect of benzoile peroxide were studied. The electrochemical activity of obtained polyaniline films, which were deposited on the surface of different nature electrodes were investigated by means of cyclic voltammetry. A Pt-electrode was modified by the films of polyaniline, which were synthesized. We showed that the potential of such electrode was depended linearly from medium pH.

1. Alan J. Heeger // *Current Appl. Phys.* -2000. -№ 1. -P. 247—267.
2. Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. -23. -P. 1443—1484.
3. Shoji E., Freund M. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2001. -123. -P. 3383, 3384.
4. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. *Спектрофотометрический анализ в органической химии.* -Ленинград: Химия, 1986.
5. Берлин А.Л., Вольфсан С.А. *Кинетический метод в синтезе полимеров.* -М.: Химия, 1973.
6. Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. // *Materials Chemistry and Physics.* -2001. -70. -P. 38—48.
7. Ефремова Е.П., Чихачева Н.П., Ставрова С.Д. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1985. -27А, № 3. -С. 532—537.
8. Montheo A.J., Venancio E.C., Mattoso L.H.C. // *Electrochim. Acta.* -1998. -43, № 7. -P. 755—762.
9. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.* -М.: Высш. шк., 1971.
10. Alan G. MacDiarmid. // *Current Appl. Phys.* -2001. -№ 1. -P. 269—279.