

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, А. И. Пискарева

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 23.12.2011 г.

Аннотация. Исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола в присутствии пероксидисульфата аммония в качестве окислителя в водном растворе. Установлено наличие автоускорения, предложен новый механизм окислительной полимеризации пиррола, предполагающий наличие автокатализа. Построена кинетическая модель окислительной полимеризации пиррола, а также определены параметры этой модели.

Ключевые слова: полипиррол, кинетика, механизм, полимеризация.

Abstract. The kinetics of oxidative polymerization of pyrrole with ammonia peroxydisulfate as an oxidative agent in aqueous solution was studied. The occurrence of autocatalysis was found. The new mechanism of oxidative polymerization of pyrrole considering autocatalysis was proposed. The kinetic model of oxidative polymerization of pyrrole was developed. The parameters of this model were determined.

Keywords: polypyrrole, kinetics, mechanism, polymerization.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию механизма и кинетики окислительной полимеризации пиррола посвящено значительное количество работ, причем наибольшее внимание уделено электрохимической полимеризации пиррола [1—7], а также химической полимеризации под действием хлорида железа(III) [8, 9]. Согласно общепринятому механизму, окислительная полимеризация пиррола начинается с одноэлектронного переноса, с молекулы пиррола на Fe^{3+} -ион с образованием, катион-радикала пиррола. Далее следует быстрая стадия рекомбинации катион-радикалов пиррола, ответственная за рост молекулярной массы (схема 1).

В настоящей работе исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола под действием пероксидисульфата аммония и на ее основе предложен механизм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кинетики окислительной полимеризации пиррола под действием пероксидисульфата аммония потенциометрическим методом, проводилось в разбавленном водном растворе в двукратном избытке окислителя. Так как в процессе окислительной полимеризации пиррола выделяются протоны, то за ходом реакции следили по изменению pH реакционной среды во времени.

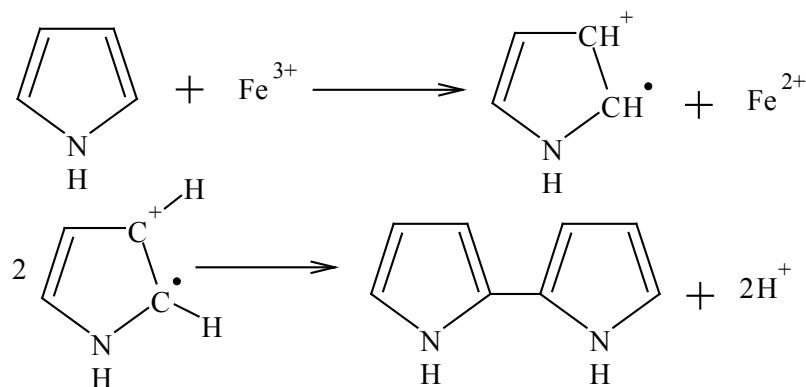


Схема 1.

В трех мерных стаканах на 250 мл последовательно растворяют 0.07, 0.065 и 0.067 г пиррола «ХЧ» в 50 мл дважды дистиллированной воды в каждом. В других трех мерных стаканах на 100 мл растворяют по 0,456 г пероксидисульфата аммония «ЧДА» в 50 мл дважды дистиллированной воды в каждом. Растворы термостатируют в течение 30 минут, после чего смешивают. Окислительная полимеризация пиррола проводится при температурах 25,30 и 35 °С соответственно. За ходом реакции следят по показаниям рН-метра (Эко-тест-2000) вплоть до прекращения изменения его показаний во времени.

Для изучения динамики образования осадка полипиррола, нерастворимого в воде была получена зависимость оптической плотности реакционной среды от времени (турбидиметрия). 0,067 г пиррола «ХЧ» растворяют в 50 мл дважды дистиллированной воды. Также в 50 мл дважды дистиллированной воды растворяют 0,456г пероксидисульфата аммония «ЧДА». Пробы по 1 мл каждого раствора быстро смешивают в кварцевой кювете. За образованием осадка полипиррола следят, отмечая оптическую плотность реакционной системы через каждые 30 с при длине волны 590 нм. Температура 25 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текущая концентрация пиррола в любой момент времени может быть рассчитана исходя из стехиометрии его окислительной полимеризации пероксидисульфатом аммония (схема 2).

Принимая, что серная кислота диссоциирует только по первой ступени, текущая концентрация мономера связана с текущей концентрацией протонов уравнением (1).

$$[\text{Pyг}] = [\text{Pyг}]_0 - [\text{H}^+] + [\text{H}^+]_0, \quad (1)$$

где $[\text{Pyг}]$ — текущая концентрация пиррола; $[\text{Pyг}]_0$ — начальная концентрация пиррола; $[\text{H}^+]$ — текущая концентрация протонов; $[\text{H}^+]_0$ — начальная концентрация протонов в реакционной системе.

Текущие концентрации протонов определялись в процессе окислительной полимеризации пиррола через каждые 30 с потенциометрически (рис. 1). Начальные концентрации протонов, определены

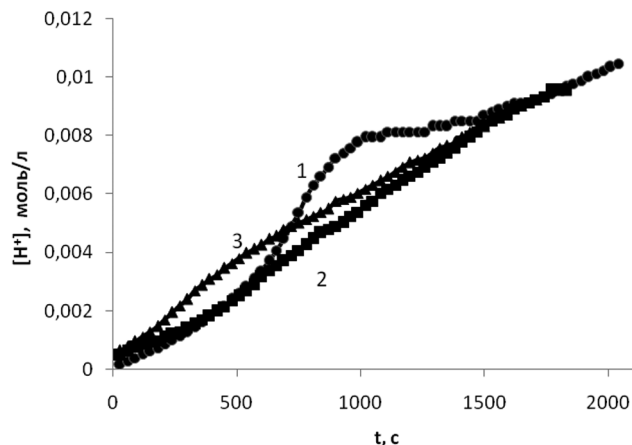


Рис. 1. Зависимости текущих концентрации протонов в условиях окислительной полимеризации пиррола пероксидисульфатом аммония в водном растворе при температурах 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35 °С соответственно

экстраполяцией экспериментальных зависимостей $[\text{H}^+] = f(t)$ к нулевому значению времени и составляют 10^{-4} , $3,55 \cdot 10^{-4}$, $5,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л при температурах 25, 30 и 35 °С соответственно. Зависимости концентрации протонов от времени в условиях окислительной полимеризации пиррола пероксидисульфатом аммония приведены на рис. 1.

Экспериментальные кинетические кривые имеют S-образный характер, что характерно для реакций, протекающих с автоускорением, которое согласно нашему предположению обусловлено автокатализом.

Окислительная полимеризация пиррола начинается с медленной стадии одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов пиррола (схема 3, стадия 1). Последующая рекомбинация катион-радикалов пиррола протекает быстро и ответственна за рост молекулярной массы (схема 3, стадия 2).

Суммарная скорость процесса определяется скоростью медленной стадии одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион и подчиняется уравнению (2) второго порядка.

$$-d[\text{Pyг}]/dt = k_s [\text{Pyг}] [\text{Ox}], \quad (2)$$

где $[\text{Pyг}]$ — текущая концентрация пиррола; $[\text{Ox}]$ — текущая концентрация окислителя; k_s — константа

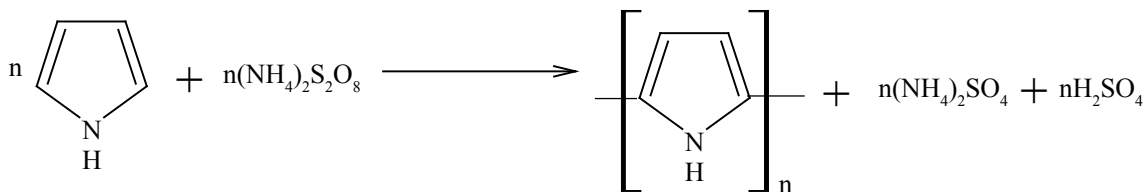


Схема 2.

скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион; t — время.

Последовательное повторение стадий одноэлектронного переноса, ответственного за образование катион-радикалов пиррола и рекомбинации катион-радикалов приводит к формированию олигомеров пиррола, а затем и полипиррола, как ранее отмечалось многими авторами [3—8].

Полипиррол подвержен дальнейшему окислению и протонированию в кислой среде [2], что приводит к возникновению значительного электронного дефицита на некоторых участках его цепей (схема 4).

Вместе с тем последовательность этих стадий не объясняет наблюдающегося эффекта автоускорения.

Для объяснения эффекта автоускорения, наблюдающегося при окислительной полимеризации пиррола, нами выдвинуто предположение об образовании комплекса с переносом заряда между молекулами пиррола и полипиррола. Причем, в качестве акцептора выступают электронодефицитные фрагменты цепи полипиррола, а в качестве донора электроноизбыточный мономер (схема 5,

стадия 1). Скорость окисления этого комплекса пероксидисульфат-ионом (схема 5, стадия 2), превышает скорость одноэлектронного переноса с молекулы пиррола, что и объясняет наблюдающийся эффект автоускорения.

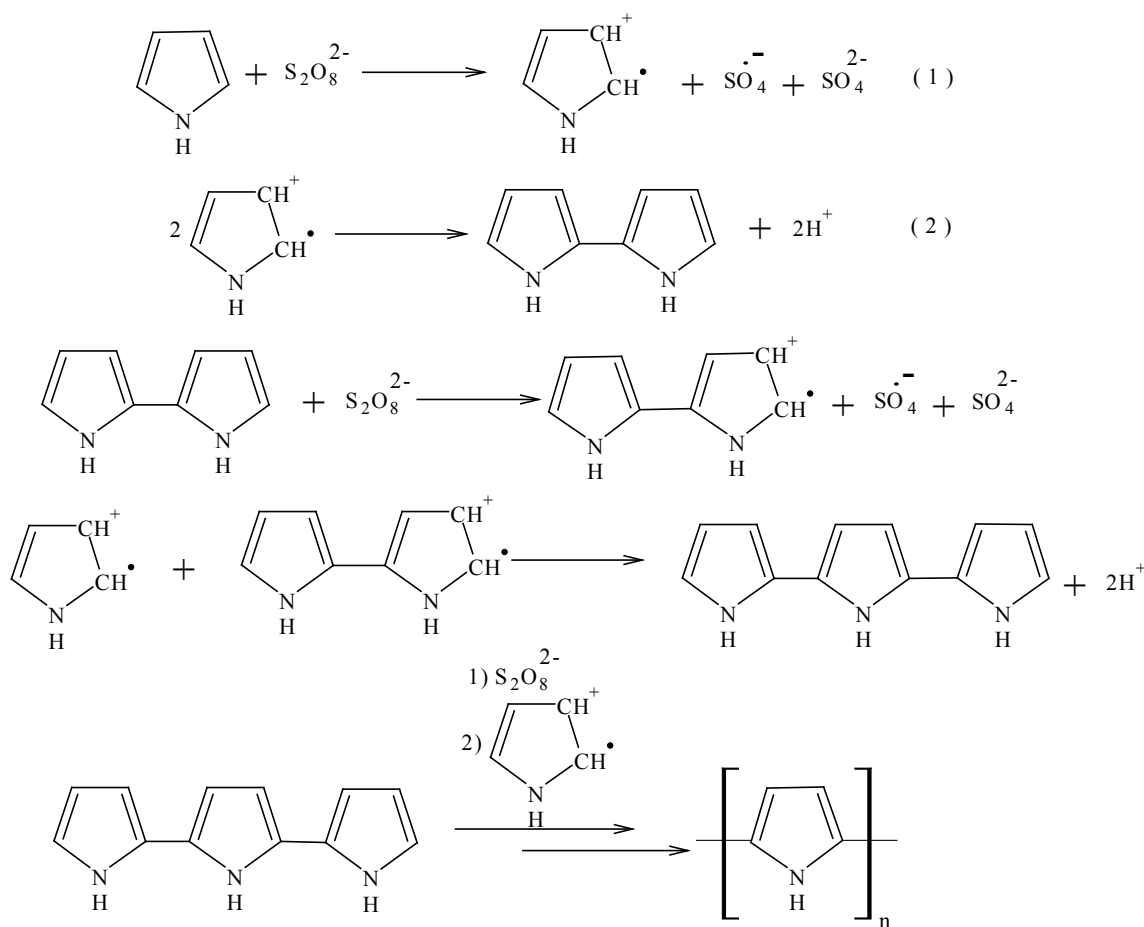
Таким образом наблюдаемый эффект автоускорения, в настоящей работе объяснен наличием автокатализа.

Изменение концентрации комплекса с переносом заряда во времени выражается уравнением (3) (схема 5).

$$d[C]/dt = k_1[PPyr][Pyr] - k_{-1}[C] - k_2[C][Ox], \quad (3)$$

где $[C]$ — концентрация комплекса с переносом заряда; $[PPyr]$ — текущая концентрация полипиррола; k_1 — константа скорости образования комплекса с переносом заряда; k_{-1} — константа скорости распада комплекса с переносом заряда; k_2 — константа скорости окисления комплекса с переносом заряда.

Алгебраическое уравнение для расчета концентрации комплекса с переносом можно получить, принимая принцип стационарности, выражаемый уравнением (4).



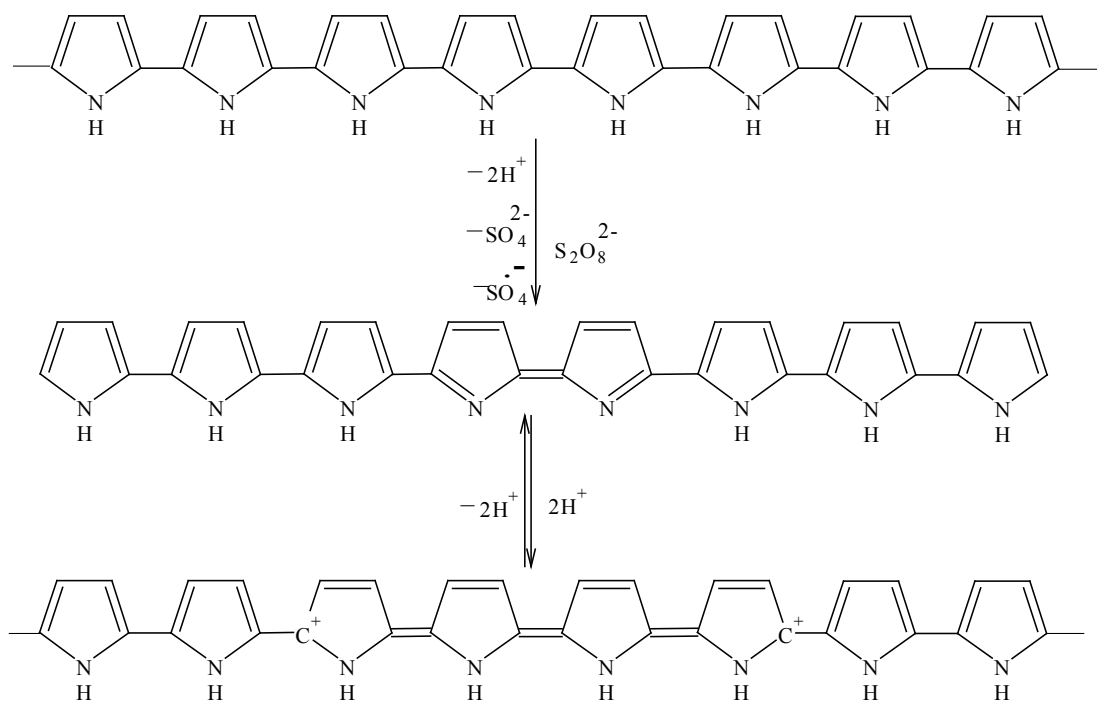


Схема 4.

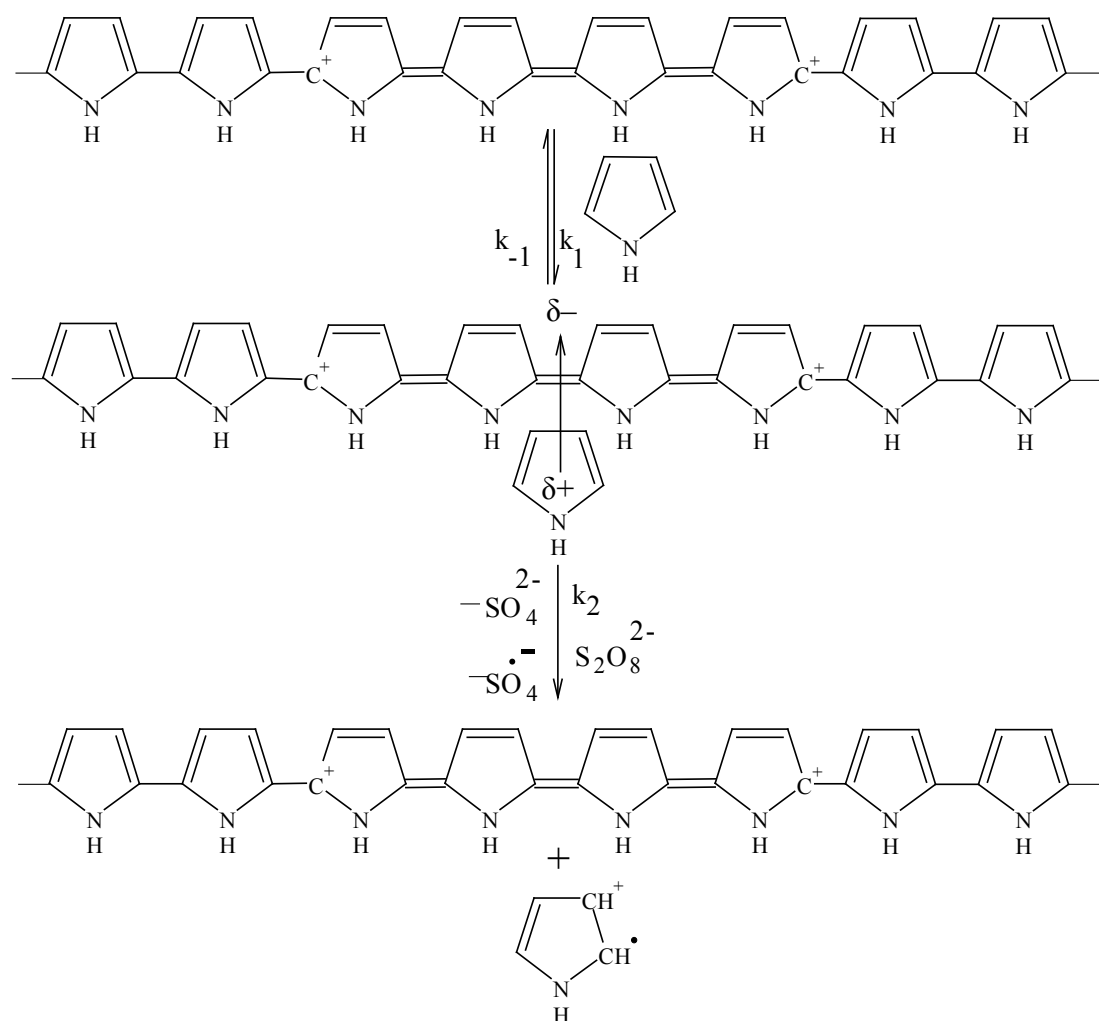


Схема 5

$$d[C]/dt = 0 \quad (4)$$

$$[C] = (k_1[PPyr][Pyr]) / (k_{-1} + k_2[Ox]) \quad (5)$$

С учетом уравнения (5), скорость окисления пиррола через предварительное образование комплекса с переносом заряда выражается уравнением (6).

$$-d[Pyr]/dt = k_2[C][Ox] = (k_1 k_2 [PPyr][Pyr][Ox]) / (k_{-1} + k_2[Ox]) \quad (6)$$

Наличие автокатализа предполагает, что скорость окисления комплекса с переносом заряда значительно превышает скорость его самопроизвольного распада, т.е. справедливо неравенство (7).

$$k_{-1} \ll k_2[Ox] \quad (7)$$

С учетом неравенства (7), кинетическое уравнение (6) упрощается:

$$-d[Pyr]/dt = k_1[PPyr][Pyr] \quad (8)$$

Очевидно, что общая скорость окислительной полимеризации пиррола является суммой скоростей одноэлектронного переноса и окисления комплекса с переносом заряда:

$$-d[Pyr]/dt = k_{set}[Pyr][Ox] + \alpha k_1[PPyr][Pyr], \quad (9)$$

где α — коэффициент, учитывающий долю электронодефицитных звеньев полипиррола, активных в образовании комплекса с переносом заряда (коэффициент стерической доступности); $\alpha k_1 = k_a$ — константа скорости автокаталитического окисления пиррола.

Коэффициент стерической доступности позволяет учесть отклонения, связанные с гетерогенным течением процесса по достижению определенной конверсии мономера и исключением некоторого количества полипиррола из зоны реакции. Очевидно, что с ростом температуры возрастает скорость коагуляции, а коэффициент стерической доступности уменьшается.

С учетом уравнения материального баланса (1), а также уравнений (10) и (11),

$$[Ox] = [Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr]) \quad (10)$$

$$[PPyr] = ([Pyr]_0 - [Pyr]) \quad (11)$$

итоговое уравнение, описывающее кинетику окислительной полимеризации пиррола (12) имеет вид:

$$-d[Pyr]/dt = k_s[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr])) + k_a([Pyr]_0 - [Pyr])[Pyr], \quad (12)$$

Интегрирование уравнения (12) приводит к искомой зависимости текущей концентрации пиррола от времени (13).

$$[Pyr] = a[Pyr]_0 / ((k_a - k_s)[Pyr]_0 +$$

$$+ k_s[Ox]_0 \exp(at)), \quad (13)$$

где

$$a = (k_a - k_s)[Pyr]_0 + k_s[Ox]_0 \quad (14)$$

$[Ox]_0$ — начальная концентрация окислителя (пероксидисульфата аммония).

Зависимости текущих концентраций пиррола от времени, рассчитанные исходя из экспериментальных зависимостей текущих концентраций протонов от времени по уравнению (1) при трех различных температурах, были аппроксимированы теоретическим уравнением (13). Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей текущих концентраций пиррола от времени теоретическим уравнением (13), приведены на рис. 2.

Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион (k_s) составляют 0.01, 0.017 и 0.03 л/(моль·с) при температуре 25, 30 и 35°C соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса составляет 84 кДж/моль.

Константы скорости автокаталитического окисления пиррола (k_a) составляют 0.38, 0.2 и 0.13 л/(моль·с) при температуре 25, 30 и 35°C соответственно. Энергия активации автокаталитического окисления пиррола составляет 81 кДж/моль.

Аномально высокое значение энергии активации одноэлектронного переноса с молекулы пиррола для окислительно-восстановительных процессов, очевидно, связано с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженного пероксидисульфат-иона и электроноизбыточного пиррола в переходном состоянии. Это предположение согласуется с низким значением энергии активации окисления пиррола положительно заряженным Fe^{3+} -ионом, которое составляет 32 кДж/моль [9].

Отрицательное значение энергии активации автокаталитического окисления пиррола связано с уменьшением доли электронодефицитных фрагментов полипиррола, способных к образованию комплекса с переносом заряда (α), с ростом температуры. С увеличением температуры возрастает скорость коагуляции, образующейся на последних стадиях коллоидной системы, что приводит к уменьшению концентрации полипиррола, ответственного за эффект автокатализа. Вместе с тем константа скорости k_1 увеличивается с ростом температуры, однако уменьшение α вносит больший вклад, что в итоге приводит к уменьшению k_a с ростом температуры. На основании рассмотренного подхода раздельное определение констант k_1 и α невозможно.

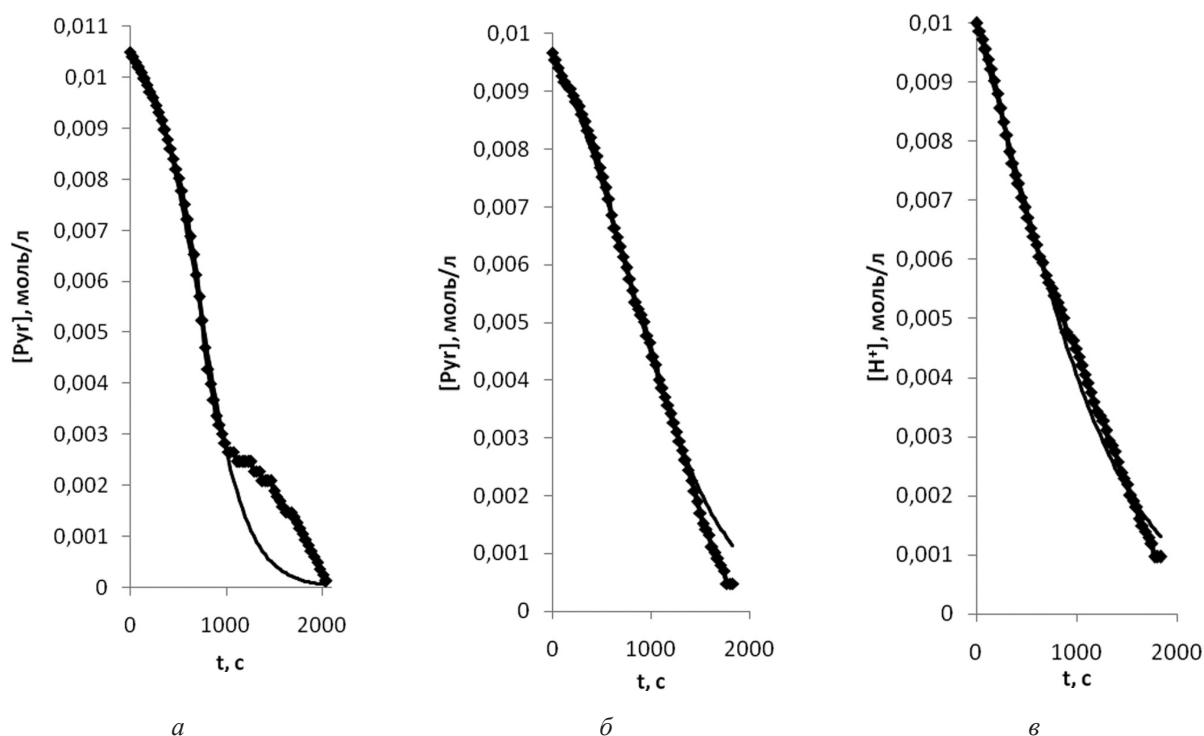


Рис. 2. Экспериментальные зависимости текущих концентраций пиррола от времени, аппроксимированные теоретическим уравнением (13) при температурах 25 °C (а), 30 °C (б) и 35 °C (в) соответственно

Образование осадка полипиррола на завершающих стадиях окислительной полимеризации пиррола согласуется с данными турбидиметрии. Принимая рассеянный свет фиктивно поглощенным, была получена зависимость оптической плотности реакционной системы от времени (рис. 3).

Значительное расхождение экспериментальных и теоретических кинетических кривых при конверсии пиррола более 75 % объясняется переходом реакции в диффузионную область по накоплению достаточного количества полипиррола. Переход реакционной системы в диффузионную область при высоких конверсиях мономера согласуется не только с отклонениями экспериментальных кинетических кривых от уравнения (13) (рис. 2), но и с экстремальным характером увеличения оптической плотности реакционной среды на завершающей стадии реакции (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано наличие автоускорения при окислительной полимеризации пиррола под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. Эффект автоускорения объяснен наличием автокатализа.

2. Предложен новый механизм окислительной полимеризации пиррола, включающий образование комплекса с переносом заряда между протониро-

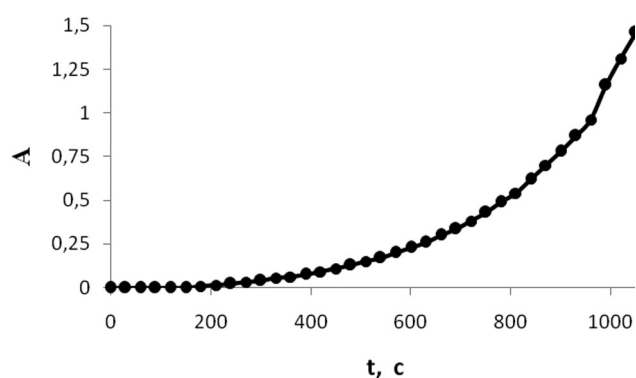


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (A) реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации пиррола ($[Pyr]_0 = 0,01$ моль/л) пероксидисульфатом аммония ($[Ox]_0 = 0,02$ моль/л) при температуре 25 °C

ванной формой полипиррола и мономера, объясняющий эффект автокатализа.

3. На основании предложенного механизма построена кинетическая модель окислительной полимеризации пиррола пероксидисульфатом аммония, находящаяся в согласии с экспериментом вплоть до конверсии мономера в 75 %.

4. Экспериментально определены параметры этой модели — константы скорости одноэлектронного переноса и константы скорости автокатали-

тического окисления при трех различных температурах, а также соответствующие энергии активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrochemical nucleation of polypyrrole onto different substrates / E. Garfias-Garcia [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* — 2010. — V.5. — P. 763—773.
2. The mechanisms of pyrrole electropolymerization / S. Sadki [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* — 2000. — V. 29. — P. 289—293.
3. *Genies E. M.* Electrochemical Polymerization of Heterocyclic Systems / E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz // *Electroanal. Chem.* — 1983. — V. 49. — P. 101—109.
4. Revelation of Facilitated Olefin Transport through Silver-Polymer Complex Membranes using Anion Complexation / J.H. Kim [et al.] // *Macromol.* — 2003. — V. 36. — P. 4577—4585.
5. The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions / S. Asavapiriyant [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* — 1984. — V. 177. — P. 229—233.
6. *Qiu Y. J.* Electrochemically Initiated Chain Polymerization of Pyrrole in Aqueous Media / Y. J. Qiu, J. R. Reynolds // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* — 1992. — V.30. — P. 1315—1321.
7. *Otero T. F.* Parallel kinetic studies of the electrogeneration of conducting polymers: mixed materials, composition and kinetic control / T. F. Otero, J. Rodriguez // *Electrochim. Acta.* — 1994. — V.39. — P. 245—251.
8. *Bjorklund R. B.* Kinetics of pyrrole polymerization in aqueous iron chloride solution / R. B. Bjorklund // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* — 1987. — V. 83. — P. 1507—1512.
9. *Cavallaro S.* Oxidative Chemical Polymerization of Pyrrole-Calorimetric and Kinetic Measurements / S. Cavallaro, A. Colligiani, G. Cum // *J. Thermal. Anal.* — 1992. — V. 38. — P. 2649—2660.

Межуев Ярослав Олегович — главный специалист УНЦ «Биоматериалы» Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, к.х.н.; e-mail: valsorja@mail.ru

Коршак Юрий Васильевич — д.х.н., профессор, УНЦ «Биоматериалы» Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Штильман Михаил Исакович — д.х.н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, руководитель УНЦ «Биоматериалы»; e-mail: shtilmanm@yandex.ru

Пискарева Александра Ивановна — соискатель, ведущий инженер УНЦ «Биоматериалы», Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева; e-mail: aida_dmd@mail.ru

Mezhuev Yaroslav O. — Chief specialist of scientific center “Biomaterials” D. I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia, PhD; e-mail: valsorja@mail.ru

Korshak Yuri V. — PhD, Professor, scientific center “Biomaterials” D. I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: yukorshak@yandex.ru

Shtilman Mikhail I. — PhD, Professor, chief of scientific center “Biomaterials” D. I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: shtilmanm@yandex.ru

Piskareva Alexandra I. — chief engineer of scientific center “Biomaterials” D. I. Mendeleev University for Chemistry Technologies of Russia; e-mail: aida_dmd@mail.ru