

А. Р. Махмутов (к.х.н., доц.), С. М. Усманов (д.ф.-м.н., проф.)

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА

Бирский филиал Башкирского государственного университета,
лаборатория экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10, тел. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

A. R. Makhmutov, S. M. Usmanov

PHOTOPOLYMERIZATION OF THE ANILINE

Birsk branch of Bashkir state university
10, Internatsyonalnaya St., 452453, Birsk, Russia, tel. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

Рассмотрен фотокаталитический способ синтеза полианилина из анилина под действием системы $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}\text{-H}_2\text{O-ROH}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bn}$). Фотополимеризация анилина протекает в мягких аэробных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении при облучении Hg-лампой в течение 20 мин. Максимальная конверсия анилина (>99%) наблюдается для фотокаталитической системы $\text{FeCl}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-EtOH}$.

Ключевые слова: полианилин; трихлорид железа; фотополимеризация; фотокатализатор.

A photocatalytic method for the synthesis of polyaniline from aniline under the action of the system $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}\text{-H}_2\text{O-ROH}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bn}$) is considered. Aniline photopolymerization proceeds under mild, aerobic conditions at room temperature and atmospheric pressure under Hg lamp irradiation for 20 min. The maximum aniline conversion (> 99%) is observed for the $\text{FeCl}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-EtOH}$ photocatalytic system.

Key words: iron trichloride; photocatalyst; photopolymerization; polyaniline.

Вопросы разработки эффективных и доступных методов синтеза полианилина (ПАНИ) становятся чрезвычайно актуальными благодаря интенсивному развитию технологических решений, связанных с расширением области применения ПАНИ и интерполимерных комплексов на его основе ¹.

Классические методы получения ПАНИ основаны на прямом химическом и электрохимическом окислении анилина ². Химический метод синтеза ПАНИ протекает при низких температурах (от -5 до +5 °С) с применением эквимольных по отношению к анилину количеств окислителей (персульфата аммония, хлората натрия и калия, пероксида водорода, бихромата калия и др.), загрязняющих получаемый в ходе реакции полимер. В этом отношении электрохимический синтез на различных инертных электродных материалах (Pt, Cu, Cr/Au, $\text{C}_{\text{графит}}$ и др.) является «чистым» методом получения ПАНИ.

В нашей лаборатории разрабатывается совершенно новый, фотокаталитический подход

к синтезу ПАНИ, объединяющий достоинства химического (быстрый синтез) и электрохимического (чистый синтез) методов ³. Кроме того, фотокатализ позволяет осуществлять синтез ПАНИ в мягких, экологически безопасных условиях без применения коррозионно-активных сильных кислот.

В данной работе рассмотрены экспериментальные данные фотокаталитической полимеризации анилина до ПАНИ в водно-спиртовой среде под действием каталитических количеств солей железа в присутствии промотирующих добавок — солей никеля и меди. В качестве спиртов апробированы: метанол (MeOH), этанол (EtOH), изопропанол (*i*-PrOH) и бензиловый спирт (BnOH). Условное обозначение фотокаталитической системы $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}\text{-H}_2\text{O-ROH}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bn}$).

Материалы и методы исследования

Исходные реагенты: анилин (марки «ЧДА», АО «Реахим»), метанол (MeOH, марки «ХЧ», ЗАО «Вектон»), этанол (EtOH, мар-

Дата поступления 09.01.19

ки «ХЧ», АО «ЭКОС-1»), изопропанол (*i*-PrOH, марки «ХЧ», АО «ЭКОС-1»), бензиловый спирт (BnOH, марки «ЧДА», АО «Реахим») перед экспериментами предварительно перегоняли согласно методикам ⁴.

Кристаллогидраты: FeCl₃·6H₂O (марки «Ч», ОАО «Бром»), Fe(NO₃)₃·9H₂O, FeSO₄·7H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O и NiCl₂·6H₂O (марки «Ч», АО «ЛенРеактив»), Cu(NO₃)₂·3H₂O и CuSO₄·5H₂O (марки «ЧДА», АО «ЛенРеактив») не подвергали дополнительной очистке.

Общая методика фотокаталитического синтеза ПАНИ. Фотокаталитический синтез ПАНИ проводили в фотокаталитической установке Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems с кварцевым реактором объемом 250 мл (фотореактор типа Штрмейера с магнитной мешалкой). В колбу реактора вносили 6,0 ммоль соли железа, 0,06–0,6 ммоль промотора, 1,0 моль спирта, 0,3 моль анилина и 2,0 моль воды. Загруженный реактор подсоединяли к установке (согласно инструкции производителя), снабжали обратным холодильником и барботером для пропускания атмосферного воздуха через реакционную среду. Источником излучения служила Hg-лампа среднего давления мощностью 250 Вт. Спектральный состав излучения по энергии: 48% — УФ-области, 43% — видимой области и 9% — ИК-области. Спектральная область: 222–1368 нм. Световой поток достигал реакционной системы, проходя через водный слой, термостатируемый при температуре 25 °С. Время облучения — 20 мин. После завершения реакции осадок ПАНИ отделяли от раствора, гравиметрическим методом определяли выход и изучали его свойства.

Обсуждение результатов

Компанией «Council of Scientific and Industrial Research» разработана методика синтеза ПАНИ из анилина с помощью трихлорида железа в водной среде ⁵. Мольное соотношение реагентов близко к стехиометрическому и составляет [FeCl₃] : [Анилин] = 1 : 2, следовательно, трихлорид железа выполняет роль химического окислителя. Реакция полимеризации анилина протекает в течение 24 ч при температуре 30 °С с выходом до 87,5% ПАНИ с удельной электропроводностью, равной 1,48·10⁻⁴ См/см.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии нами обнаружено повышенное содержание соединений железа (до 1,0% мас.) в ПАНИ полученном по способу ⁵. Влияние дополнительных процедур очистки ПАНИ на

содержание остаточного количества соединений железа нами не изучалось. Таким образом, согласно известной методике ⁵, реагентное количество FeCl₃ в процессе получения ПАНИ не позволяет получить чистый продукт без примесей.

В ходе работ по фотокаталитическому и фотоактивированному синтезу азотгетероциклических соединений, а также в процессе фотокаталитической конверсии CCl₄ нами обнаружено наличие ПАНИ в качестве побочного продукта ^{6–9}. На основании поиска оптимальной фотокаталитической системы для целенаправленного синтеза ПАНИ разработана система Fe³⁺/M²⁺-H₂O-ROH (M²⁺ = Cu²⁺, Ni²⁺; R = Me, Et, *i*-Pr, Bn). Мольное отношение катализатора к реагенту составляет [Fe³⁺] : [Анилин] = 1 : 50, максимальное содержание промотора (M²⁺) по отношению к фотокатализатору (Fe³⁺) не превышает 2,0% мольн. Реакция полимеризации протекает в водно-спиртовой среде при комнатной температуре в течение 20 мин.

Исследовано влияние природы фотокатализатора и промотора фотокаталитической системы Fe³⁺/M²⁺-H₂O-ROH, а также источника излучения на выход ПАНИ в водно-этанольной среде. Результаты представлены в табл. 1.

Максимальный выход ПАНИ (>99%) наблюдается для системы FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-EtOH при облучении реакционной массы излучением Hg-лампы в течение 20 мин (опыт №8, табл. 1). Облучение Хе-лампой в тех же условиях малоэффективно (опыт №9, табл. 1), однако, при длительном (в течение 24 ч) облучении выход ПАНИ значительно возрастает (опыт №10, табл. 1). Обнаружен благоприятный эффект облучения системы солнечным светом (опыт №11, табл. 1). Синтез ПАНИ без облучения не наблюдается (опыт №12, табл. 1).

Наблюдается влияние промоторов: Ni(NO₃)₂, NiCl₂, Cu(NO₃)₂ и CuSO₄ на выход ПАНИ. Максимальной промотирующей активностью из протестированного ряда обладает нитрат меди Cu(NO₃)₂ в количестве 2% мольн. (опыты №8 и №13, табл. 1). Дальнейшее повышение количества промотора не влияет на выход ПАНИ (опыты №3–5, табл. 1), т.е. наблюдается выход на плато.

Фотокатализатор на основе Fe²⁺ (опыт №14, табл. 1) малоактивен. Однако в результате частичного окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ кислородом воздуха в присутствии Cu(NO₃)₂ возможна реакция полимеризации анилина. На основании этих данных предложен вероятный механизм полимеризации анилина в ПАНИ под действием фотокаталитической системы FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-EtOH (табл. 2).

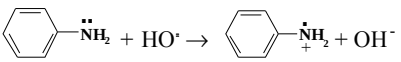
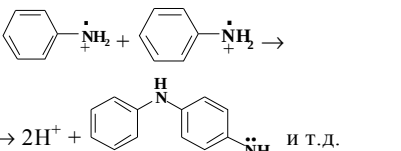
Таблица 1
**Влияние источника излучения,
природы фотокатализатора и промотора
на выход ПАНИ под действием системы
Fe³⁺/M²⁺-H₂O-EtOH**

№ опыта	Фото-катализатор Fe ³⁺	Промотор M ²⁺ ; % mol.	Источник излучения*	Выход ПАНИ, %
1	FeCl ₃	-	Hg	35
2	-/-	CuSO ₄ ; 1	Hg	73
3	-/-	CuSO ₄ ; 2	Hg	88
4	-/-	CuSO ₄ ; 5	Hg	88
5	-/-	CuSO ₄ ; 9	Hg	88
6	-/-	Ni(NO ₃) ₂ ; 2	Hg	41
7	-/-	NiCl ₂ ; 2	Hg	39
8	-/-	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Hg	>99
9	-/-	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Xe	3
10	-/-	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Xe	54 **
11	-/-	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Solar	62 **
12	-/-	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	-	-
13	Fe(NO ₃) ₃	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Hg	97
14	FeSO ₄	Cu(NO ₃) ₂ ; 2	Hg	12

* Hg – ртутная лампа, λ < 400 нм; Xe – ксеноновая лампа, λ ≥ 400 нм, Solar – солнечное излучение;

** – время облучения 24 ч

Таблица 2
**Вероятный механизм фотокаталитического
синтеза ПАНИ**

№ стадии	Схема
(1a)	FeCl ₃ ·2EtOH + hν → [FeCl ₃ ·2EtOH]*
(1b) K ₁	[FeCl ₃ ·2EtOH]* → FeCl ₂ ·EtOH + EtO• + HCl
(2) K ₂	Fe(H ₂ O) ³⁺ + hν → Fe ²⁺ + HO• + H ⁺
(3)	
(4)	
(5)	2Fe ²⁺ + 0.5O ₂ + 2H ⁺ + H ₂ O → 2Fe(H ₂ O) ³⁺

Фотокатализатор в системе FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-EtOH существует в двух формах: аквакомплекс Fe(H₂O)³⁺ и сольватный комплекс FeCl₃·2EtOH. Поглощая квант акти-

вного света, комплексы генерируют радикальные частицы (стадии 1 и 2). В водно-спиртовой среде K₂ >> K₁, т.е. стадия 2 более вероятна ^{10, 11}. Взаимодействие анилина и гидроксильного радикала приводит к возникновению катион-радикала мономера (стадия 3) с последующей их быстрой рекомбинацией «голова к хвосту» с образованием димеров и выделением протонов (схема 1, стадия 4) в реакционную среду. Рост цепи ПАНИ осуществляется последовательностью актов одноэлектронного переноса с образованием катион-радикалов и их рекомбинации ¹².

Процесс окисления Fe²⁺ до Fe(H₂O)³⁺ посредством кислорода воздуха является медленным актом, но присутствие промотора Cu(NO₃)₂ позволяет ускорить процесс аэробного окисления Fe²⁺ и, следовательно, быстрой регенерации фотокаталитически активной формы Fe(H₂O)³⁺.

Спиртовой компонент системы FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-ROH влияет на выход ПАНИ в процессе фотополимеризации анилина. В качестве спиртов, кроме EtOH, протестированы MeOH, *i*-PrOH и BnOH. Выход ПАНИ снижается в следующем ряду EtOH ≈ MeOH > BnOH > *i*-PrOH.

Таким образом, в работе представлены экспериментальные данные фотокаталитической полимеризации анилина до ПАНИ в водно-спиртовой среде под действием каталитических количеств солей железа в присутствии промотирующих добавок – солей никеля и меди. Выявлено влияние различных факторов (природы фотокатализатора, количества промотора, источника излучения, времени процесса фотополимеризации и природы спиртовой среды) на выход ПАНИ. Максимальный выход ПАНИ (>99%) наблюдается для системы FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-EtOH при облучении реакционной массы излучением Hg-лампы в течение 20 мин. Описан вероятный механизм синтеза ПАНИ из анилина под действием фотокаталитической системы FeCl₃/Cu(NO₃)₂-H₂O-EtOH.

Литература

1. Кантимиров Р.А., Махмудов А.Р. Фотокаталитический синтез полианилина // Молодежный научный вестник. – 2018. – Т.29, №4. – С.258-260.
2. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V.33, №7. – Pp.732-758. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.002.
3. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. Photocatalytic oxidative polymerization of aniline under the action of the system Fe³⁺/M²⁺-

References

1. Kantimirov R.A., Makhmutov A.R. *Fotokataliticheskiy sintez polianilina* [Photocatalytic synthesis of polyaniline]. *Molodezhnyi nauchnyi vestnik* [Youth Scientific Herald], 2018, vol.29, no.4, pp.258-260.
2. Palaniappan S., John A. [Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway]. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, vol.33, no.7. pp.732-758. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.002.

- H₂O-ROH (M²⁺ = Cu²⁺, Ni²⁺; R = Me, Et, *i*-Pr, Bn) // Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration». Minzu University of China. December 12, 2018. Beijing, PRC.— Reports in English. Part 2.— Pp.157-162.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители.— М.: Ин. лит-ра, 1958.— 518 с.
5. Патент 2323228 РФ Способ получения проводящего полианилина / Субраманиам Р., Дешпан-де Ш. Д. // Б.И.— 2008.— №12.
6. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. Fe(CrO₂)₂-catalyzed, photoactivated oxidative one-pot tandem synthesis of substituted quinolines from primary alcohols and arylamines // Chem. Heterocycl. Compd.— 2018.— V.54, №3.— Pp.369-374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
7. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотокаталитическая система Fe(CrO₂)₂-TiO₂ в синтезе алкилхинолинов // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №2.— С.70-75. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-70-75.
8. Махмутов А.Р. Однореакторный окислительный синтез замещенных хинолинов из спиртов и ариламинов под действием гетерогенного катализатора Fe(CrO₂)₂ в водной среде // ЖОрХ.— 2018.— Т.54, №8.— С.1156-1161. DOI: 10.1134/S1070428018080080.
9. Махмутов А.Р. Фотокаталитическая конверсия системы FeCl₃-CCl₄-ROH // Кинетика и катализ.— 2017.— Т.58, №6.— С.712-717. DOI: 10/7868/S0453881117060077.
10. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Аэробное фотокаталитическое окисление спиртов в системе FeCl₃-ROH-H₂O-NaNO₂/O₂(возд.) // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №4.— С.33-37.
11. Махмутов А.Р. Фотокаталитический синтез 1,3-диоксацикланов из диолов и первичных спиртов под действием системы FeCl₃-NaNO₂/O₂(воздуха) // ЖОрХ.— 2018.— Т.54, №11.— С.1695-1698.
12. Шишкина А.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б., Герчиков А.Я. Анализ механизма и кинетики окислительной полимеризации анилина / Вестник Башкирского университета.— 2017.— Т.22, №1.— С.59-64.
3. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. [Photocatalytic oxidative polymerization of aniline under the action of the system Fe³⁺/M²⁺-H₂O-ROH (M²⁺ = Cu²⁺, Ni²⁺; R = Me, Et, *i*-Pr, Bn)]. [Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration». Minzu University of China], December 12, 2018. Beijing, PRC. Part 2, pp.157-162.
4. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Inostrannaya literature Publ., 1958, 518 p.
5. Subramaniam R., Deshpande S.D. *Sposob polucheniya provodyashchego polianilina* [The method of obtaining conductive polyaniline]. Patent 2323228 RF, 2008.
6. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. [Fe(CrO₂)₂-catalyzed, photoactivated oxidative one-pot tandem synthesis of substituted quinolines from primary alcohols and arylamines]. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2018, vol.54, no.3, pp.369-374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
7. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotokataliticheskaya sistema Fe(CrO₂)₂-TiO₂ v sinteze alkilkhinolinov* [Synthesis of alkylquinolines under the action of photocatalytic system Fe(CrO₂)₂-TiO₂]. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.2, pp.70-75. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-70-75.
8. Makhmutov A.R. [One-Pot oxidative synthesis of substituted quinolines from alcohols and arylamines catalyzed by Fe(CrO₂)₂ in water medium]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol.54, no.8, pp.1166-1172. DOI: 10.1134/S1070428018080080.
9. Makhmutov A.R. *Fotokataliticheskaya konversiya sistemy FeCl₃-CCl₄-ROH* [Photocatalytic Conversion of a FeCl₃-CCl₄-ROH System]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2017, vol.58, no.6, pp.695-700. DOI: 10/7868/S0453881117060077.
10. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. Aerobnoye fotokataliticheskoye okisleniye spirtov v sisteme FeCl₃-ROH-H₂O-NaNO₂/O₂(voz.d.) [Aerobic photocatalytic oxidation of alcohols in the system FeCl₃-ROH-H₂O-NaNO₂/O₂(air)]. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.4, pp.33-37.
11. Makhmutov A.R. [Photocatalytic synthesis of 1,3-dioxacyclanes from diols and primary alcohols effected by a system FeCl₃-NaNO₂/O₂(Air)]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 54, no.11.
12. Shishkina A.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B., Gerchikov A.Ya. *Analiz mekhanizma i kinetiki okislitel'noy polimerizatsii anilina* [Analysis of the mechanism and kinetics of oxidative polymerization of aniline]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2017, vol.22, no.1, pp.59-64.