

УДК 541.64

ДИСПЕРСИОННАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРРОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2019 г. Я. О. Межуев^{а, *}, И. В. Плющий^а, Ю. В. Коршак^а, М. И. Штильман^а, И. А. Грицкова^б

^а Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Миусская пл. 9, Москва, 125047 Россия
*e-mail: valsorja@mail.ru

^б Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова,
Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 13 декабря 2018 г.
После доработки 7 марта 2019 г.
Принято к печати 10 марта 2019 г.

Исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе поливинилового спирта под действием пероксодисульфата аммония. Приведено количественное описание полученных кинетических данных с учетом образования новой фазы, определены значения энергии активации для некаталитической и каталитической стадий окислительной полимеризации пиррола. Критически рассмотрены различные механизмы окислительной полимеризации пиррола и приведено сравнение вычисленных кинетических параметров с их значениями, описанными в литературе для окислительной полимеризации пиррола в отсутствии стабилизаторов.

Ключевые слова: полипиррол, окислительная полимеризация, пиррол, поливиниловый спирт, кинетика

DOI: 10.1134/S0044460X19070175

Окислительная полимеризация пиррола является основным методом синтеза полипиррола, обладающего высокой электрической проводимостью, выраженной зависимостью электрической проводимости от положения протолитического и окислительно-восстановительного равновесий, термостабильностью, а также биосовместимостью [1]. Совокупность этих свойств определила возможность применения полипиррола в молекулярной электронике, медико-биологических областях и конструировании сенсорных систем, включая биосенсоры [1]. Вместе с тем до настоящего времени кинетические аспекты и механизм окислительной полимеризации пиррола остаются предметом дискуссии, что определяет необходимость проведения дальнейших исследований в этой области.

Окислительная полимеризация пиррола традиционно проводится в среде ацетонитрила или в воде под действием солей железа(III) [2–5], пероксодисульфатов [6], а также в условиях электрохимического окисления [7, 8]. Показано, что при окислительной полимеризации пиррола в среде ацетонитрила под действием FeCl_3 наблю-

дается первый порядок реакции по концентрации мономера [9], тогда как при электрохимическом окислении порядок реакции близок к 0.5 [10], при этом автокаталитического ускорения окислительной полимеризации пиррола не отмечалось. Об отсутствии автоускорения также свидетельствуют результаты, полученные при исследовании кинетики окислительной полимеризации пиррола в воде под действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [11, 12] и FeCl_3 [13]. При этом в работе [13] использовали значительные концентрации FeCl_3 (>0.1 М.), а также смесь 1-нафтилсульфокислоты и серной кислоты в качестве источника проивоионов допанта, что могло способствовать параллельному развитию кислотно-катализируемой олигомеризации пиррола, которая, как будет показано далее, подавляет автокаталитическое течение окислительной полимеризации пиррола.

Напротив, в работах [14, 15], в которых была использована низкая концентрация FeCl_3 , сообщается об автоускорении окислительной полимеризации пиррола и подчинении скорости реакции кинетическому уравнению (1) [15].

$$-\frac{d[\text{Py}]}{dt} = k_1[\text{Py}][\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Py}][\text{P}], \quad (1)$$

где $[\text{Py}]$ – концентрация пиррола, $[\text{Fe}^{3+}]$ – концентрация FeCl_3 , $[\text{P}]$ – концентрация растущих олигомеров пиррола; k_1, k_2 – константы скоростей реакции.

Подчинение скорости окислительной полимеризации пиррола уравнению (1) предполагает наличие как минимум двух стадий, первая из которых включает непосредственное окисление пиррола, а вторая взаимодействие пиррола и образующихся n -меров пиррола. Механизм первой стадии хорошо известен [13–18] и представляет одноэлектронное окисление пиррола с образованием соответствующего катион-радикала.

Однако предметом обсуждения остается механизм второй стадии, которая, как полагают, непосредственно связана с реализацией роста цепи. Согласно представлениям Плетчера [17, 18], реализация роста цепи связана с присоединением пиррола к образовавшемуся катион-радикалу пиррола. Результатом присоединения является образование катион-радикала димера пиррола, который подвержен быстрому окислению до катиона с последующим депротонированием. В итоге катион-радикал димера пиррола превращается в димер пиррола, который вновь окисляется до катион-радикала, взаимодействует с мономером, превращаясь в катион-радикал тримера, который теряет электрон и протон, образуя тример, и т. д. [17, 18]. Проведенные квантово-химические расчеты, а также анализ орбитальной симметрии, выполненные в работе [19], показали, что рост цепи должен протекать с высокой энергией активации, что ставит рассматриваемый механизм под сомнение. К выводу о невозможности присоединения молекулы пиррола к катион-радикалу пиррола, также приводит детальное рассмотрение кинетических закономерностей начальной стадии окислительной полимеризации производных пиррола, выполненное в работе [20].

Альтернативной точкой зрения является механизм Диаса [21], предполагающий рост цепи посредством рекомбинации катион-радикалов n -меров пиррола с катион-радикалом пиррола. Этот механизм подтверждается кинетическими данными [20] и квантово-химическими расчетами [19]. Некоторые авторы не исключают возможности роста цепи в результате рекомбинации катион-радикалов n -меров пиррола между собой [15].

Вместе с тем, хотя в работе [15] предпринята попытка объяснения кинетического уравнения (1) в рамках механизма Плетчера, в действительности механизмы Плетчера и Диаса не соответствуют этому уравнению. Так, если справедлив механизм Плетчера, то уравнение (1) может выполняться, если только справедливо равенство (2).

$$[\text{P}] = \lambda([\text{Py}]_0 - [\text{Py}]), \quad (2)$$

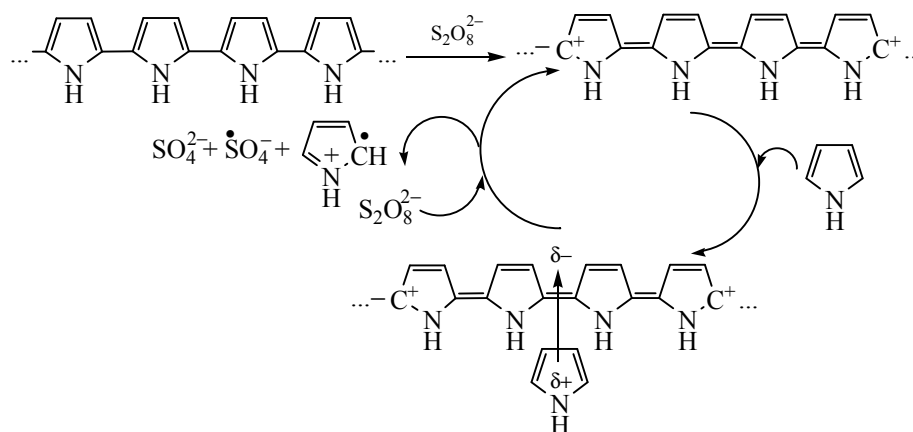
где $[\text{Py}]_0$ – начальная концентрация пиррола; $[\text{P}]$ – суммарная концентрация катион-радикалов в системе; λ – константа, не зависящая от концентрации окислителя.

Вместе с тем вполне понятно, что доля n -меров пиррола превращенных в катион-радикалы за счет взаимодействия с окислителем не может не зависеть от концентрации окислителя. С учетом несоответствия кинетических данных механизму Плетчера, а также его несоответствия квантово-химическим расчетам [19], следует отдать предпочтение механизму Диаса. Однако механизм Диаса не может объяснить эффект автоускорения при окислительной полимеризации пиррола и хорошо согласуется с кинетическими данными, полученными при проведении полимеризации пиррола в среде ацетонитрила, где автоускорение не наблюдалось.

По всей видимости, механизм Диаса непротиворечиво описывает процессы, лежащие в основе прироста молекулярной массы n -меров пиррола. Вместе с тем рост цепи требует постоянного образования катион-радикалов как из n -меров пиррола, так и из самого пиррола. При этом участие в актах рекомбинации двух катион-радикалов n -меров пиррола возможно лишь для небольших значений n , так как растворимость n -меров пиррола быстро снижается с ростом число n [1]. Поэтому вклад процессов роста молекулярной массы за счет рекомбинации двух растворимых n -меров пиррола невелик. Таким образом, следует ожидать, что рост цепи будет обеспечиваться за счет захвата катион-радикалами n -меров пиррола, находящимися в дисперсной фазе, катион-радикалов мономера (пиррола) из объема реакционной системы.

Здесь возникает некоторое противоречие, связанное с малой вероятностью описанного рекомбинационного процесса, так как концентрация катион-радикалов пиррола должна быть мала. Однако известно, что окислительная полимеризация пиррола является достаточно быстрым

Схема 1.



процессом, приводящим к образованию сшитых структур [1].

Описанное противоречие можно устранить, если допустить возможность образования катион-радикалов пиррола вблизи агрегатов его *n*-меров, формирующих новую фазу. Для этого достаточно предположить возможность предварительной координации пиррола с продуктами его окислительной полимеризации с последующим окислением комплекса. В качестве такого комплекса можно рассматривать комплекс с переносом заряда между пирролом (донор) и окисленными участками цепей *n*-меров пиррола (акцептор), которые образуются при синтезе полипиррола и ответственны за его допирование (схема 1). Ранее подобный механизм был предложен без должной аргументации авторами для описания кинетики окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония [16].

Как видно из приведенного анализа литературы [9–21], взгляды на механизм окислительной полимеризации пиррола весьма противоречивы, что указывает на необходимость проведения дальнейших исследований с целью объяснения имеющихся результатов. Основные сложности, связаны с необходимостью учета образования новой фазы, которую формирует нерастворимый в реакционной среде полипиррол [1]. В этом отношении заметный интерес представляет исследование кинетики дисперсионной окислительной полимеризации пиррола в водных растворах полимеров и сравнение с результатами полученными для осадительного режима, которое позволяет выявить роль образования новой фазы в механизме этой реакции.

В данной работе исследована кинетика дисперсионной окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поливинилового спирта, с использованием которого ранее был установлен ряд коллоидно-химических закономерностей этой реакции [22], что позволило выдвинуть предположения, объясняющие многие противоречия, имеющиеся в литературе.

Принимая справедливость механизма Диаса [21] для окислительной полимеризации пиррола и дополняя его стадией медленного образования комплекса с переносом заряда в адсорбционном слое с последующим его быстрым окислением (схема 1), можно дать объяснение эффекту автоускорения при окислительной полимеризации пиррола. Очевидно, что скорость окислительной полимеризации пиррола должна лимитироваться скоростью окисления пиррола до катион-радикала, так как стабильность катион-радикалов *n*-меров пиррола должна быть значительно выше, а скорость их образования больше [1]. Поэтому, в соответствии со схемой 1, принимается, что продукты окислительной полимеризации пиррола катализируют окисление пиррола. Причиной большей скорости окисления комплекса с переносом заряда по сравнению со свободным пирролом, следует считать наличие низколежащих свободных орбиталей окисленных фрагментов цепи полипиррола, которые также ответственны за высокую электрическую проводимость полипиррола. В целом предполагаемый механизм окислительной полимеризации пиррола аналогичен предложенному ранее авторами для окислительной полимеризации анилина, *N*-этиланилина и фенилендиамин, описанному в работах [23–27]. Поэтому возможно применение кинетического уравнения (3),

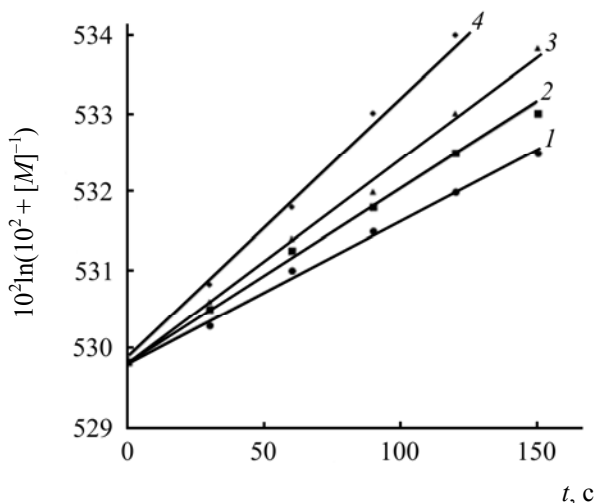


Рис. 1. Кинетические кривые для окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водном растворе поливинилового спирта марки BF-14 в координатах $10^2 \ln(10^2 + [M]^{-1}) - t$ при 298 (1), 303 (2), 308 (3), 313 К (4).

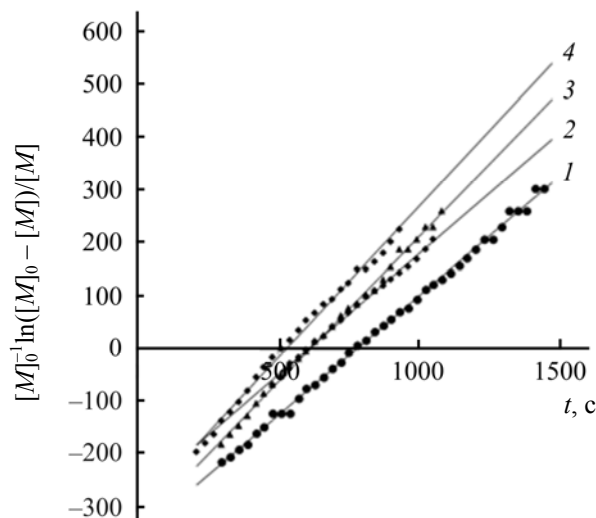


Рис. 2. Кинетические кривые для окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водном растворе поливинилового спирта марки BF-14 в координатах $[M]_0^{-1} \ln([M]_0 - [M])/[M] - t$ при 298 (1), 303 (2), 308 (3), 313 К (4).

выведенного впервые с учетом особенностей гетерогенного течения процесса окислительной полимеризации в работе [23].

$$-\frac{d[M]}{dt} = w_s + \frac{k_c([M]_0 - [M])}{1 + K[M]}, \quad (3)$$

где $[M]_0$, $[M]$ – начальная и текущая концентрация мономера, $[Ox]$ – концентрация окислителя, $w_s = k_s[M][Ox]$ – скорость одноэлектронного окисления пиррола, k_s – константа скорости одноэлектронного окисления пиррола, $k_c = (3KkM)/dr$ – константа скорости каталитической стадии, k – константа скорости взаимодействия адсорбированного мономера с электронодефицитными фрагментами цепей с образованием комплекса с переносом заряда, d – плотность полимерного продукта; M – молярная масса мономера; r – средний эквивалентный радиус частиц; K – константа адсорбционного равновесия мономера на поверхности частиц.

При условии ($1 \gg K[M]$), соответствующему слабой адсорбции мономера на поверхности агрегатов его n -меров, уравнение (3) переходит в уравнение (4), аналогичное уравнению (1).

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_s[M][Ox] + k_c([M]_0 - [M])[M]. \quad (4)$$

Определение констант скоростей одноэлектронного окисления возможно после интегрирования уравнения (4) в области низких конверсий пиррола ($[M]_0 \approx [M]$) и подстановки начальных

концентраций мономера и окислителя, когда оно принимает вид (5) [16].

$$10^2 \ln(10^2 + [M]^{-1}) = 529.8 + k_s t. \quad (5)$$

При полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водном растворе поливинилового спирта линейность в координатах $10^2 \ln(10^2 + [M]^{-1}) - t$ наблюдается в течении первых 150 с (рис. 1), затем начинаются отклонения, вызванные автоускорением.

Наличие автоускорения, подтверждается существованием линейной зависимости в широком диапазоне конверсий пиррола в координатах $[M]_0^{-1} \ln([M]_0 - [M])/[M] - t$ (рис. 2), которые отвечают интегральной форме (6) уравнения (4) при выполнении неравенства $k_s[M][Ox] \ll k_c([M]_0 - [M])[M]$:

$$[M]_0^{-1} \ln([M]_0 - [M])/[M] = k_c t + C, \quad (6)$$

где C – константа интегрирования.

По тангенсам угла наклона зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, возможно определить константы скорости некаталитической и каталитической стадий для температур 298, 303, 308 и 313 К, при которых исследовали кинетику реакции. Температурные зависимости констант скоростей некаталитической и каталитической стадий линейны в аррениусовых координатах и приведены на рис. 3. Вычисленные константы скорости,

Кинетические параметры окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водном растворе поливинилового спирта марки BF-14

Параметр	T, K			
	298	303	308	313
$k_s, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0.018 ± 0.002	0.022 ± 0.002	0.026 ± 0.003	0.033 ± 0.005
$E_{as}, \text{кДж/моль}$	31 ± 3			
$A_{as}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	4400 ± 300			
$k_c, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0.46 ± 0.03	0.49 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.57 ± 0.04
$E_{ac}, \text{кДж/моль}$	11 ± 1			
$A_{ac}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	42 ± 3			

предэкспоненциальные множители и энергии активации приведены в таблице.

Предполагая, что кинетические параметры A_{as} и E_{as} относятся к элементарной стадии, состоящей в одноэлектронном переносе с молекулы пиррола на пероксодисульфат-ион, можно вычислить энтальпию активации и энтропию активации этой стадии по уравнениям (7) и (8) в соответствии с теорией активированного комплекса.

$$\Delta H_s^\ddagger = E_{as} - RT, \quad (7)$$

$$\Delta S_s^\ddagger = R \ln(kh/k_B T) + \Delta H_s^\ddagger / T. \quad (8)$$

Энтальпия и энтропия активации для одноэлектронного окисления пиррола составляют 28 кДж/моль и $-183 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ соответственно при 298 К. Отрицательное значение энтропии

активации свидетельствует о значительной упорядоченности переходного состояния по сравнению с реагентами, что типично для бимолекулярных реакций. Расчет энтальпии активации и энтропии активации по уравнениям (7) и (8) для одноэлектронного окисления пиррола пероксодисульфатом аммония в отсутствие поливинилового спирта с использованием констант скоростей, приведенных в работе [16], приводит к значениям 81 кДж/моль и $-10 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Уменьшение энтальпии активации стадии одноэлектронного окисления в присутствии поливинилового спирта свидетельствует о его каталитическом действии, что, вероятно, связано со стабилизацией электрофильного переходного состояния нуклеофильными гидроксильными группами поливинилового спирта. Об участии звеньев цепей поливинилового спирта в формировании переходного состояния также свидетельствует более отрицательное значение энтропии активации для одноэлектронного окисления пиррола в присутствии поливинилового спирта.

Схожий эффект, связанный с понижением энергии активации стадии одноэлектронного окисления пиррола, был отмечен ранее для окислительной полимеризации пиррола в водных растворах поли-*N*-винилпирролидона под действием пероксодисульфата аммония [28]. Причем каталитический эффект, оказываемый поли-*N*-винилпирролидоном (12 кДж/моль [28]) для стадии одноэлектронного окисления пиррола, превосходит наблюдаемый при использовании поливинилового спирта (31 кДж/моль). Это обстоятельство хорошо согласуется с предположением о нуклеофильной стабилизации переходного состояния одноэлектронного окисления пиррола, так как нуклео-

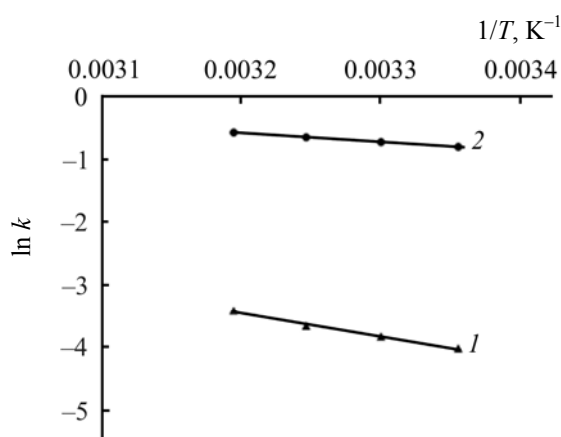


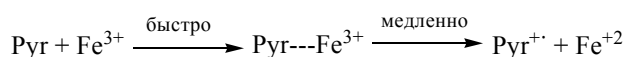
Рис. 3. Температурные зависимости констант скоростей реакции k_s (1) и k_c (2) в аррениусовых координатах для окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водном растворе поливинилового спирта.

фильность амидной группы должна превосходить нуклеофильность гидроксильной группы.

Энтальпия и энтропия активации, определенные для одноэлектронного окисления пиррола под действием хлорида железа(III), составили 77.09 кДж/моль и 24.25 Дж/(моль·К) соответственно. Обращает на себя внимание положительная величина энтропии активации, определенная в присутствии хлорида железа(III), которая так и не получила в работе [15] объяснения.

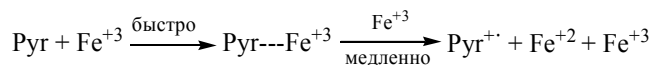
По нашему мнению, кажущийся аномальный для бимолекулярных реакций знак энтропии активации можно объяснить образованием неустойчивого комплекса ионов Fe^{3+} с пирролом, который далее подвергается мономолекулярному разложению (схема 2). Поэтому одноэлектронное окисление пиррола ионами Fe^{3+} следует рассматривать не как бимолекулярный элементарный акт, а как последовательность стадий быстрого образования комплекса с последующим его мономолекулярным разложением. Как известно, для мономолекулярных процессов характерны небольшие по величине положительные энтропии активации, что хорошо согласуется с ее величиной, определенной в работе [15].

Схема 2.



В работе [13] также высказано предположение об образовании донорно-акцепторного комплекса между пирролом и FeCl_3 в связи с установленным вторым порядком реакции по концентрации ионов Fe^{3+} , который был объяснен Льюисом кислотно-основным взаимодействием пиррола и ионов Fe^{3+} с последующим окислением образующегося комплекса ионами Fe^{3+} (схема 3).

Схема 3.



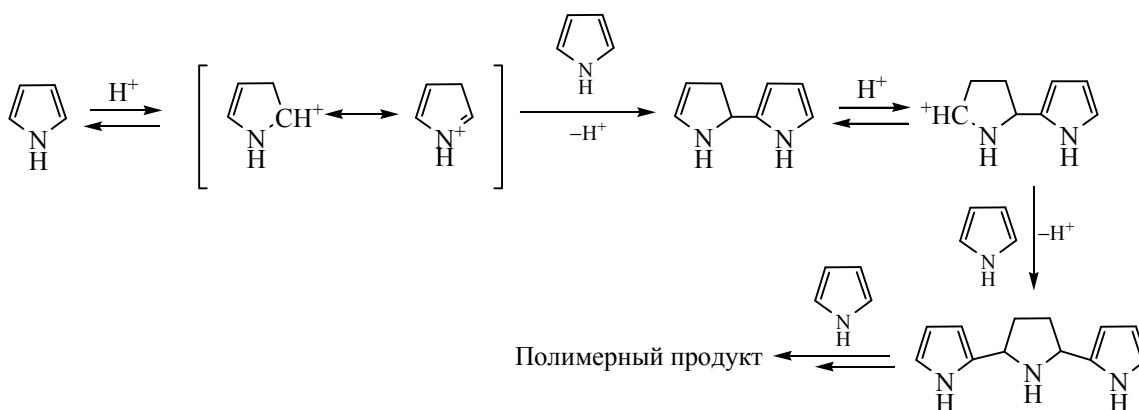
Однако результатом образования такого комплекса (схема 3), должно быть значительное уменьшение электронной плотности на пиррольном кольце без введения низколежащих вакансий (Fe^{3+} , жесткая кислота Льюиса по Пирсону, и вакантные *d*-орбитали имеют высокую энергию), что должно способствовать увеличению энергии активации последующего акта окисления под действием Fe^{3+} . Таким образом, пиррол должен

окисляться с большей скоростью, чем его комплекс с FeCl_3 . Вероятно, второй порядок по концентрации ионов Fe^{3+} является кажущимся и связан с частичной дезактивацией FeCl_3 вследствие гидролиза, так как при определении порядка использовались очень низкие концентрации FeCl_3 .

В целом автокаталитический характер окислительной полимеризации пиррола выражен в значительно меньшей степени, чем для окислительной полимеризации анилина. По всей видимости, это связано с большей скоростью некаталитического окисления пиррола, так как он является более сильным одноэлектронным восстановителем, а также значительно более слабым основанием [16, 23]. Вероятно, это является одной из причин, по которой автокаталитическое течение окислительной полимеризации пиррола может остаться незамеченным при исследовании процесса в области низких конверсий мономера. Другая причина, по мнению авторов, может состоять во введении дефектов в цепь, разрывающих сопряженную систему и препятствующих введению поляронов и биполяронов, выполняющих функцию акцепторов электронной плотности при образовании комплекса с переносом заряда. Так, в работе [14] отмечено наблюдение, что окислительная полимеризация пиррола протекает с эффектом автокатализа только при pH больших 1.3. Вероятно, при меньших значениях pH происходит протонирование пиррола, приводящее, как известно, к образованию частично деароматизированного тримера, который способен к окислительной сополимеризации с пирролом [18] с введением в цепь фрагментов, разрывающих сопряжение по цепи (схема 4). В этом случае, очевидно, автокатализа наблюдаться не должно или он может быть в значительной степени подавлен вследствие отсутствия или меньшей концентрации акцепторных фрагментов в цепи. Аналогичный процесс олигомеризации пиррола может инициироваться и кислотами Льюиса [29], в том числе и FeCl_3 , если его концентрация достаточно велика.

В то же время кинетические параметры каталитической стадии (см. таблицу) характеризуют суммарный результат процессов адсорбции мономера, образования комплекса с переносом заряда и его окисления. Поэтому рассмотрение кинетических параметров каталитической стадии (k_c , E_{ac} , A_{ac}) как соответствующих элементарной стадии следует признать неправомерным, так же

Схема 4.



как и проведение расчетов активационных параметров для этой стадии. В частности, константа скорости k_c должна быть обратно пропорциональна радиусу частиц дисперсной фазы в соответствии с уравнением (3) [23]. При этом, хотя размер частиц дисперсной фазы увеличивается с ростом конверсии пиррола при ее проведении в водном растворе поливинилового спирта [22], полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что константа скорости каталитической стадии не зависит от конверсии пиррола. Также о независимости константы скорости каталитической стадии от конверсии пиррола, свидетельствуют результаты работ [15, 16], в которых исследовалась кинетика осадительной окислительной полимеризации пиррола без введения стабилизаторов.

По всей видимости, это противоречие является кажущимся. Следует ожидать, что первоначально образующиеся частицы полипиррола, претерпевают процессы коагуляции с образованием проницаемых для мономера и окислителя агрегатов, что и обеспечивает наблюдаемый рост агрегатов, при сохранении почти постоянных размеров первичных частиц. В этом случае константа скорости каталитической стадии не должна значительно зависеть от конверсии мономера, что и наблюдается в действительности. Причем введение стабилизатора оказывает влияние не только на подавление процессов коагуляции, но и на размер первичных частиц. Это следует из сравнения энергий активации каталитической стадии для окислительной полимеризации пиррола пероксодисульфатом аммония в присутствии поливинилового спирта и его отсутствие. Так, в отсутствие поливинилового спирта энергия активации каталитической стадии оказалась величиной

отрицательной и составила -81 кДж/моль [16]. Напротив, при введении в систему поливинилового спирта энергия активации, как было показано выше, положительна и составляет 11 кДж/моль. Данный результат вполне понятен, если учесть, что с ростом температуры в отсутствие стабилизатора размер образующихся первичных частиц должен быстро возрастать, что и приводит к снижению k_c с ростом температуры, как это следует из уравнения (3) [16]. Этот результат еще раз указывает на формальность кинетических параметров каталитической стадии.

Еще большее увеличение энергии активации каталитической стадии окислительной полимеризации пиррола (31 кДж/моль) наблюдалось при использовании поли-*N*-винилпирролидона с молекулярной массой 40000 Да в качестве стабилизатора [28]. Это можно объяснить тем, что электроотрицательность sp^2 -гибридного атома кислорода в составе амидной группы поли-*N*-винилпирролидона должна превышать электроотрицательность sp^3 -гибридного атома кислорода в составе гидроксильной группы поливинилового спирта, что отвечает образованию более прочных водородных связей с полипирролом при использовании в качестве стабилизатора поли-*N*-винилпирролидона. Таким образом, в присутствии поли-*N*-винилпирролидона (40000 Да) стерическая стабилизация полипиррола должна быть более эффективной, чем в случае использования поливинилового спирта (45000 – 50000 Да), способствуя повышению энергии активации каталитической стадии. Действительно, образование оболочки, построенной фрагментами гидратированных цепей водорастворимых полимерных стабилизаторов и оказывающей стерические препятствия коалесценции, непременно должно создавать экрани-

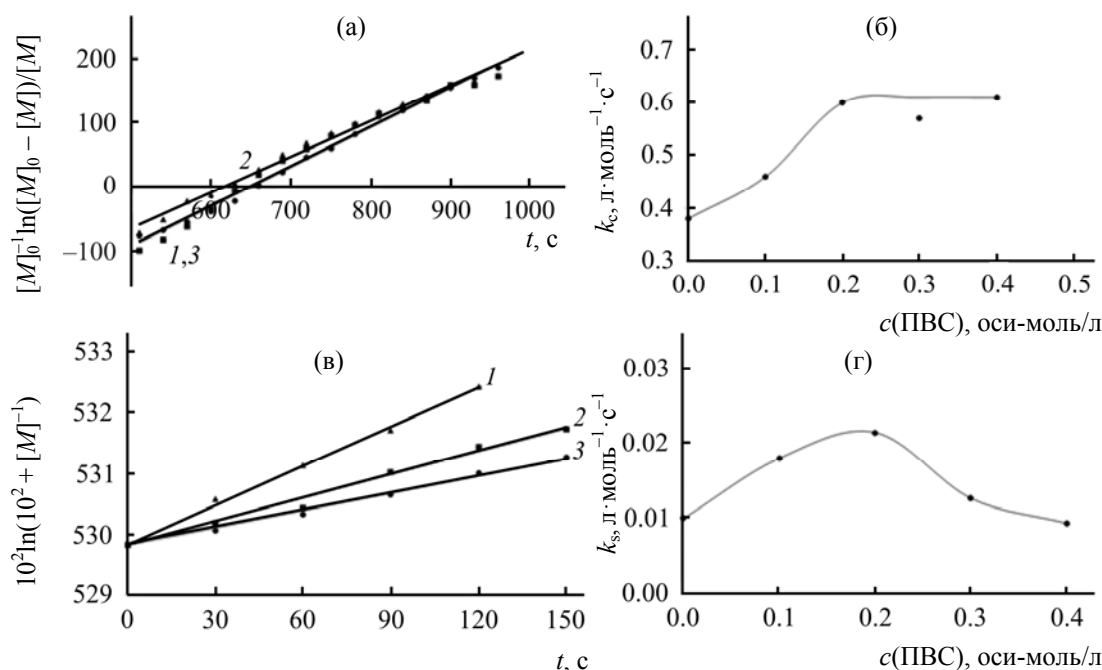


Рис. 4. Кинетические закономерности каталитической (а, б) и некаталитической (в, г) стадий окислительной полимеризации пиррола в присутствии различных концентраций поливинилового спирта марки BF-14. $c = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 осн-моль/л (3). Значения констант скоростей в отсутствие поливинилового спирта заимствованы из работы [16].

рование электродефицитных фрагментов цепей образующихся электропроводящих полимеров, которые обуславливают автокаталитическое течение процесса. Описанный эффект, по всей видимости, является общим и отмечался также для окислительной полимеризации анилина в присутствии водорастворимых полимерных стабилизаторов [23, 27, 30].

Примечательно, что увеличение концентрации поливинилового спирта в реакционной системе приводит к увеличению константы скорости каталитической стадии до определенного значения, а далее не оказывает значительного влияния, что связано с насыщением поверхности частиц дисперсной фазы стабилизатором (рис. 4а, б). При этом константа скорости одноэлектронного окисления пиррола проходит через максимум (рис. 4в, г), что, вероятно, является результатом соотношения нуклеофильной стабилизации электрофильного переходного состояния одноэлектронного переноса и периферической сольватации (экранирования) молекул пиррола цепями поливинилового спирта. Наличие нуклеофильной стабилизации подтверждается уменьшением энергии активации одноэлектронного окисления пиррола в присутствии

поливинилового спирта с 84 до 31 кДж/моль. Наличие эффекта экранирования пиррола цепями поливинилового спирта согласуется с уменьшением предэкспоненциального множителя с 4.87×10^{12} [16] до 4425 л·моль⁻¹·с⁻¹. По всей видимости, за столь выраженный эффект экранирования ответственны специфические взаимодействия между молекулами пиррола и цепями поливинилового спирта посредством образования водородных связей.

Таким образом, исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе поливинилового спирта под действием пероксодисульфата аммония. Установлено, что реакция является автокаталитической и дано количественное описание экспериментальных кинетических кривых. Проведено сопоставление полученных результатов с данными по кинетике окислительной полимеризации пиррола под действием солей железа(III) и пероксодисульфата аммония, описанными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиррол (extra pure, Acros Organics) и пероксодисульфат аммония марки ЧДА

использовали без дополнительной очистки. В качестве стабилизатора использовали поливиниловый спирт марки BF-14 (ССР, Тайвань) со степенью полимеризации 1100–1200 и степенью гидролиза >98.5%.

Методика эксперимента. В герметичном толстостенном реакторе в 70 мл дистиллированной воды растворяли навеску поливинилового спирта BF-14 при 353 К и интенсивном перемешивании. Приготовленный раствор охлаждали до комнатной температуры и растворяли 0.067 г (10^{-3} моль) пиррола. Также в 30 мл дистиллированной воды растворяли 0.456 г (2×10^{-3} моль) пероксида сульфата аммония. Приготовленные растворы предварительно термостатировали при установленной температуре, а затем смешивали. Определение текущей концентрации пиррола проводили потенциометрическим методом в соответствии с принципом, описанным в работе [23], с использованием рН-метра ИПЛ-311.

Реакцию проводили при температурах 298, 303, 308 и 313 К при концентрации поливинилового спирта BF-14 4.4 г/л. Также кинетические измерения проводили при 298 К и различных концентрациях поливинилового спирта BF-14: 0.88, 1.32 и 1.76 г/л.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (проект № 006-2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wallace G.G., Teasdale P.R., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A. Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems. Florida: CRC Press, 2008. 264 p.
- Pron A., Kucharski Z., Budrowski C., Zagorska M., Krichene S., Suwalski J., Dehe G., Lefrant S. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 5923. doi 10.1063/1.449624
- Armes S.P. // Synth. Met. 1987. Vol. 20. P. 365. doi 10.1016/0379-6779(87)90833-2
- Machida S., Miyata S., Techagumpuch A. // Synth. Met. 1989. Vol. 31. P. 311. doi 10.1016/0379-6779(89)90798-4
- Chougule M.A., Pawar S.G., Godse P.R., Mulik R.N., Shashwati Sen, Patil V.B. // Soft Nanosci. Lett. 2011. Vol. 1. P. 6. doi 10.4236/snl.2011.11002
- Ayad M.M. // J. Polym. Sci. (A). 1994. Vol. 32. N 1. P. 9. doi 10.1002/pola.1994.080320102
- Khati K., Joshi I., Bisht A., Zaidi M.G.H. // IOSR J. Appl. Chem. 2016. Vol. 9. N 1. P. 42. doi 10.9790/5736-09114248
- Heinze J. // Synth. Met. 1991. Vol. 43. P. 2805. doi 10.1016/0379-6779(91)91183-B
- Cavallaro S., Colligiani A., Cum G. // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38. N 12. P. 2649. doi 10.1007/bf01979741
- Otero T.F., Angulo E. // J. Appl. Electrochem. 1992. Vol. 22. N 4. P. 369. doi 10.1007/bf01092691
- Schlenoff J.B., Fong Y., Shen C. // Macromolecules. 1991. Vol. 24. N 25. P. 6791. doi 10.1021/ma00025a039
- Fong Y., Chen C., Schlenoff J.B. // MRS Proceedings. 1992. Vol. 247. P. 693. doi 10.1557/proc-247-693
- Planche M.F., Thiéblemont J.C., Mazars N., Bidan G. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. Vol. 52. N 13. P. 1867. doi 10.1002/app.1994.070521304
- Bjorklund R.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1987. Vol. 83. N 5. P. 1507. doi 10.1039/f19878301507
- Tan Y., Ghandi K. // Synth. Met. 2013. Vol. 175. P. 183. doi 10.1016/j.synthmet.2013.05.014
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И. // Вестн. ВГУ. Сер. химия, биология, фармация. 2012. № 2. С. 42.
- Asavapiriyant S., Chandler G.K., Gunawardena G.A., Pletcher D. // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 177. P. 229. doi 10.1016/0022-0728(84)80225-9
- Sabouraud G., Sadki S., Brodie N., Sabouraud G. // Chem. Soc. Rev. 2000. Vol. 29. N 5. P. 283. doi 10.1039/a807124a
- Takakubo M. // J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 1989. Vol. 258. N 2. P. 303. doi 10.1016/0022-0728(89)85116-2
- Andrieux C.P., Audebert P., Hapiot P., Saveant J.M. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 24. P. 10158. doi 10.1021/j100177a096
- Genies E.M., Bidan G., Diaz A.F. // J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem. 1983. Vol. 149. N 1–2. P. 101. doi 10.1016/s0022-0728(83)80561-0
- Меньшикова А.Ю., Шабельс Б.М., Евсеева Т.Г. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 5. С. 851; Men'shikova A.Y., Shabsel's B.M., Evseeva T.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. Vol. 76. N 5. P. 822. doi 10.1023/A:1026094211161
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 12. С. 2029; Mezhuiev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Solovyova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 12. P. 2445. doi 10.1134/S1070363214120160
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. //

- Хим. физика. Т. 34. № 3. С. 76; *Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I.* // Russ. J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 9. N 2. P. 306. doi 10.1134/S1990793115020098
25. *Страхов И.С., Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 12. С. 2050; *Strakhov I.S., Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 12. P. 2682. doi 10.1134/S1070363216120185
26. *Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Похил С.Э., Страхов И.С.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 6. С. 1017; *Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Pokhil S.E., Strakhov I.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. P. 1482. doi 10.1134/S1070363215060213
27. *Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И.* // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 12. С. 1271; *Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I.* // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86(12). P. 1271. doi 10.1070/RCR4755
28. *Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.* // Вестн. ВГУ. Сер. химия, биология, фармация. 2013. № 1. С. 24.
29. *Can M., Özarslan H., Işıldak Ö., Pekmez N.Ö., Yıldız A.* // Polymer. 2004. Vol. 45. N 20. P. 7011. doi 10.1016/j.polymer.2004.08.003
30. *Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 11. С. 1878; *Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtil'man M.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2520. doi 10.1134/S1070363216110190

Dispersion Oxidative Polymerization of Pyrrole in Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol

Ya. O. Mezhuev^{a,*}, I. V. Plyushchii^a, Yu. V. Korshak^a, M. I. Shtil'man^a, and I. A. Gritskova^b

^a D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

* e-mail: valsorja@mail.ru

^b M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Russian University of Technology, Moscow, Russia

Received December 13, 2018; revised March 7, 2019; accepted March 10, 2019

The kinetics of the oxidative polymerization of pyrrole in an aqueous solution of polyvinyl alcohol under the action of ammonium peroxodisulfate was studied. A quantitative description of the obtained kinetic data with regard to the formation of a new phase was given, the values of activation energy for the non-catalytic and catalytic stages of the oxidative polymerization of pyrrole were determined. Various mechanisms of the oxidative polymerization of pyrrole were critically examined and the comparison of the calculated kinetic parameters with their values described in the literature for the oxidative polymerization of pyrrole in the absence of stabilizers was given.

Keywords: polypyrrole, oxidative polymerization, pyrrole, polyvinyl alcohol, kinetics