

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 547.551.1: (678.5 + 541.12)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛАНИЛИНА**Я.О. Межуев, докторант, Ю.В. Коршак, профессор, И.С. Страхов, аспирант, М.И. Штильман, профессор, Т.А. Ваграмян, заведующий кафедрой***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**Москва, 125047 Россия**e-mail: valsorja@mail.ru*

Исследована кинетика окислительной полимеризации 2-метиланилина в солянокислом водном растворе в присутствии пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. Показано наличие автокатализа, предложен механизм реакции. На основании механизма построена кинетическая модель окислительной полимеризации 2-метиланилина, находящаяся в удовлетворительном соответствии с результатами эксперимента.

Ключевые слова: полимеризация, 2-метиланилин, окисление, кинетика, механизм, константа скорости.

Введение

Несмотря на существенный прогресс в области изучения механизма окислительной полимеризации анилина, в литературе не существует единой точки зрения на механизм этой реакции, а существующие концепции часто противоречивы [1–4]. Кроме того, кинетика и механизм окислительной полимеризации производных анилина изучена недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики окислительной полимеризации структурного аналога анилина – 2-метиланилина под действием пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе.

Известно, что полианилин и его производные нерастворимы в реакционной среде [1], что обуславливает необходимость учета гетерогенного течения процесса в кинетической модели в явном виде. Ранее было показано, что автокатализ в условиях окислительной полимеризации анилина связан с образованием хинондииминных фрагментов в его цепи, оказывающих каталитическое действие, что, как предполагают авторы, связано с образованием комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами на поверхности агрегатов олигомеров полианилина [2–4]. Аналогичный механизм предполагается справедливым и в отношении окислительной полимеризации 2-метиланилина, что впервые показано в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Кинетику окислительной полимеризации 2-метиланилина исследовали потенциометрически с помощью рН-метра «Экотест 2000».

В реакторе на 250 мл в 50 мл 0.2 М раствора соляной кислоты растворяли 1.07 г (0.01 моль) 2-метиланилина и продували полученную смесь аргоном. Готовили три таких раствора. Также готовили три раствора 4.56 г (0.02 моль) пероксидисульфата аммония в 50 мл дважды дистиллированной воды. Далее растворы термостатировали в течение 30 мин при температурах

30, 35 и 40⁰С, предварительно внося электрод рН-метра в раствор, содержащий солянокислый 2-метиланилин. По истечении 30 мин убеждались в установлении требуемой температуры растворов мономера и окислителя путем ее измерения термометром.

Далее раствор окислителя приливали к раствору мономера в реакторе и отмечали значения рН реакционной среды до установления постоянной величины.

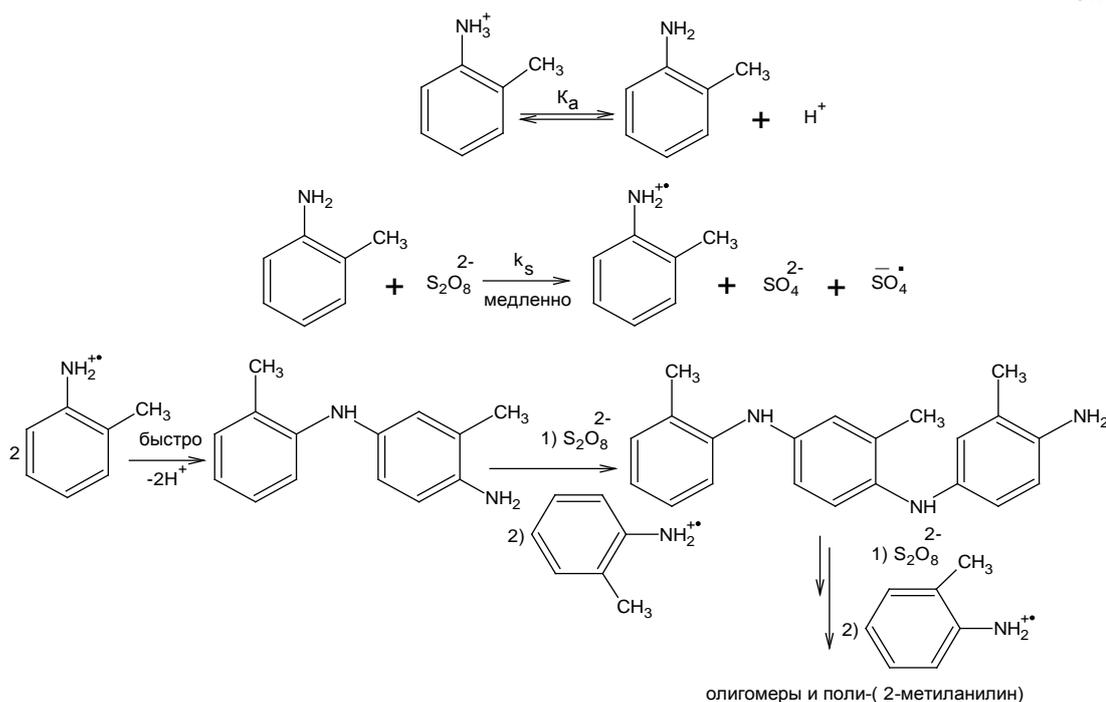
Результаты и их обсуждение

Окислительная полимеризация 2-метиланилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикала 2-метиланилина, который далее быстро рекомбинирует с образованием димера (схема 1). Димер далее вступает в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующего катион-радикала, который быстро рекомбинирует с катион-радикалом мономера с образованием тримера, и т. д. Рост цепи полианилина рекомбинацией катион-радикалов *n*-меров анилина с катион-радикалами анилина в настоящее время надежно установлен и представляется очевидным также для случая окислительной полимеризации 2-метиланилина [5–7].

Общеизвестно, что в одноэлектронном переносе участвует только непротонированная форма ароматических аминов, а скорость одноэлектронного переноса подчиняется уравнению (1) [5, 7, 8]:

$$W_s = k_s[MAN][Ox] = K_a k_s[MANH^+][Ox]/[H^+], \quad (1)$$

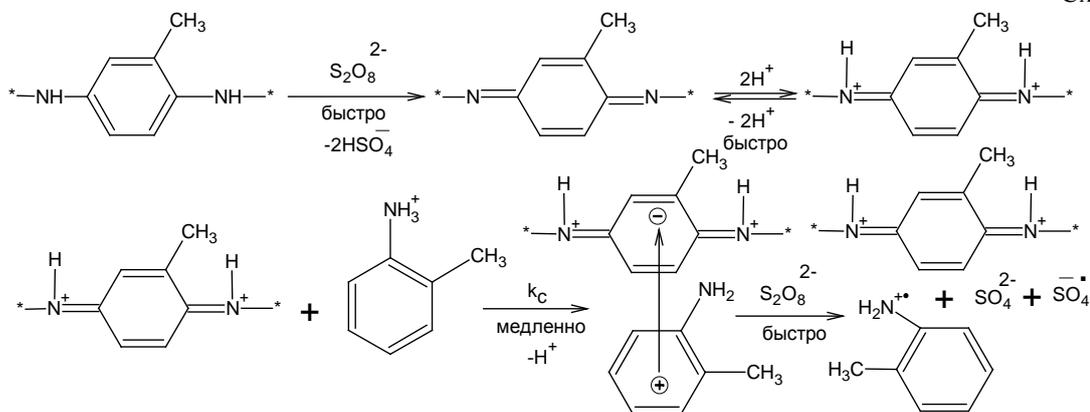
где: k_s – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион; $[MAN]$ – текущая концентрация 2-метиланилина; $[Ox]$ – текущая концентрация окислителя (пероксидисульфата аммония); $[H^+]$ – текущая концентрация протонов; $[MANH^+]$ – концентрация протонированной формы 2-метиланилина; K_a – константа кислотности катиона 2-метилфениламмония.



Далее, по аналогии с механизмом окислительной полимеризации анилина, предполагается, что аминокбензойные фрагменты олигомеров 2-метиланилина подвержены быстрому окислению до электронодефицитных хинондииминных фрагментов, которые, как ранее показали авторы, медленно образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) с электроноизбыточным мономером [2, 4]. Возникновение час-

тичного положительного заряда на бензойном кольце 2-метиланилина в КПЗ является причиной дальнейшего быстрого окисления КПЗ отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом с образованием катион-радикала 2-метиланилина и высвобождением хинондииминного фрагмента, что и объясняет наличие автокатализа (схема 2).

Схема 2



Так как олигомеры 2-метиланилина, начиная с тетрамера, нерастворимы в реакционной среде [1], то большая часть хинондииминных фрагментов, доступных для комплексообразования с мономером, находится на поверхности агрегатов олигомеров 2-метиланилина. Допуская, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро, а скорость десорбции продуктов окисления КПЗ высока, принимая лимитирующей стадией взаимодействие с образованием КПЗ в адсорбционном слое, наблюдаемая скорость комплексообразования подчиняется уравнению (2):

$$W_c = k\theta_{равн}S/V = k\theta_{равн}N4\pi r^2/V, \quad (2)$$

где: k – константа скорости взаимодействия адсорбированного мономера с электронодефицитными фрагментами цепей, расположенными на поверхности агрегатов олигомеров 2-метиланилина; $\theta_{равн}$ – равновесная степень заполнения поверхности мономером; S – суммарная поверхность агрегатов олигомеров в системе; N – число частиц дисперсной фазы (агрегатов олигомеров 2-метиланилина); r – средний эквивалентный радиус одного агрегата.

Степень заполнения поверхности ($\theta_{\text{равн}}$) рассчитывается по уравнению Лэнгмюра (3), а число частиц (агрегатов олигомеров 2-метиланилина) очевидно пропорционально количеству прореагировавшего мономера и подчиняется уравнению (4):

$$\theta_m = K[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]), \quad (3)$$

$$N = m/m_p = 3([MANH^+]_0 - [MANH^+])VM/(4\pi\rho r^3), \quad (4)$$

где: K – константа адсорбционного равновесия; m – суммарная масса всех частиц n -меров 2-метиланилина; m_p – средняя масса одного агрегата; ρ – плотность поли(2-метиланилина); M – молекулярная масса мономера.

Подставляя уравнения (3) и (4) в уравнение (2) и вводя константу скорости комплексообразования ($k_c = 3KkM/(\rho r)$), получим уравнение (5) для расчета скорости комплексообразования (W_c):

$$W_c = k_c([MANH^+]_0[MANH^+][MANH^+]/(1 + K[MANH^+])). \quad (5)$$

При выводе уравнения (5) допускаем, что в процессе окислительной полимеризации 2-метиланилина средний размер агрегатов, активных в полимеризации (агрегаты малых размеров), сохраняется почти постоянным значительное время, а увеличивается лишь их концентрация.

Общая скорость окислительной полимеризации 2-метиланилина (W) является суммой скоростей медленных стадий одноэлектронного переноса (W_s) и комплексообразования (W_c) и подчиняется уравнению (6):

$$W = K_s k_s [MANH^+][Ox]/[H^+] + k_c([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]). \quad (6)$$

Скорость одноэлектронного переноса (W_s), согласно уравнению (1), быстро убывает с увеличением конверсии мономера за счет увеличения кислотности среды и значительна лишь в начальный момент времени. Последнее позволяет принять ее величиной практически постоянной в начальный момент времени и пренебрежимо малой уже при невысоких конверсиях мономера (менее 1%). С учетом этого допущения уравнение (6) можно трансформировать в более простое уравнение (7), которое может быть проинтегрировано аналитически:

$$W = -d[MANH^+]/dt = W_s + k_c([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+]/(1 + K[MANH^+]). \quad (7)$$

С целью проверки адекватности уравнения (7) экспериментальным данным была проведена окислительная полимеризация 2-метиланилина под действием пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе при трех различных температурах. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени приведены на рис. 1.

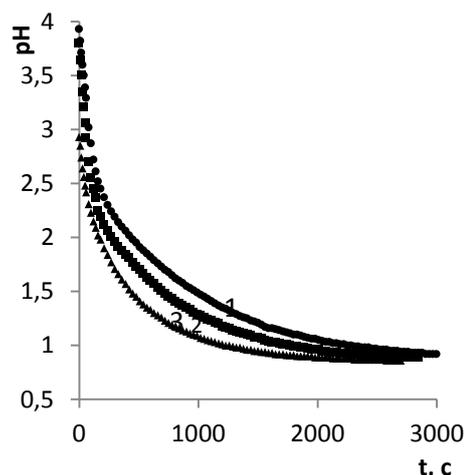


Рис. 1. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени в процессе окислительной полимеризации 2-метиланилина при различных температурах: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

Текущие концентрации 2-метиланилина в любой момент времени могут быть рассчитаны, исходя из рН реакционной системы по уравнению (8):

$$[MANH^+] = [MANH^+]_0 - (10^{pH} - [H^+]_0)/g, \quad (8)$$

где: $[MANH^+]_0$, $[MANH^+]$ – начальная и текущая концентрации солянокислого 2-метиланилина; $g = ([H^+]_k - [H^+]_0)/[MANH^+]_0$ – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого 2-метиланилина; $[H^+]_0$, $[H^+]_k$ – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

Если адсорбция 2-метиланилина на поверхности частиц олигомеров 2-метиланилина протекает с высокой константой адсорбционного равновесия (K), так что выполняется условие $1 \ll K[MANH^+]$, то уравнение (7) можно упростить и, вводя обозначение $k_{CI} = k_c/K$, записать уравнение (9), описывающее кинетику окислительной полимеризации 2-метиланилина как автокаталитического гетерогенного процесса первого порядка:

$$-d[MANH^+]/dt = W_s + k_{CI}([MANH^+]_0 - [MANH^+]), \quad (9)$$

где k_{CI} – константа скорости комплексообразования первого порядка.

Показано, что кинетика окислительной полимеризации анилина подчиняется уравнению (9), однако его применение по отношению к окислительной полимеризации 2-метиланилина не приводит к удовлетворительному согласию с результатами эксперимента. Однако если допустить справедливость неравенства (10),

$$K[MANH^+] \ll 1 \quad (10)$$

то экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с уравнением (7).

С учетом неравенства (10) кинетическое уравнение (7) приобретает вид (11):

$$-d[MANH^+]/dt = W_s + k_{c2}([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+], \quad (11)$$

где k_{c2} – константа скорости комплексообразования второго порядка.

Справедливость неравенства (10) свидетельствует о меньшей константе адсорбционного равновесия 2-метиланилина по сравнению с анилином на поверхности агрегатов олигомеров и выражается в изменении порядка скорости комплексообразования с первого для анилина [4] на второй для 2-метиланилина. Уменьшение константы адсорбционного равновесия для 2-метиланилина, вероятно, связано с возникновением стерического барьера адсорбции благодаря наличию метильной группы, как в составе мономера, так и его олигомеров.

Интегрируя дифференциальное уравнение (11) в пределах от $[MANH^+]_0$ до $[MANH^+]$ и от 0 до t , с учетом неравенства

$$W_s \ll k_{c2}([MANH^+]_0 - [MANH^+])[MANH^+] \text{ при } t > 0, \text{ получаем расчетное уравнение (12):}$$

$$\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) = a + k_{c2}[MANH^+]_0 t, \quad (12)$$

где:

$$a = \ln\left(\frac{([MANH^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} - [MANH^+]_0}{([MANH^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} + [MANH^+]_0}\right). \quad (13)$$

Значения констант скоростей комплексообразования (k_{c2}) были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » (рис. 2), а значения скоростей одноэлектронного переноса (W_s) могут быть рассчитаны из величины отрезка (a), отсекаемого на оси ординат, по уравнению (14):

$$W_s = (k_{c2}[MANH^+]_0^2/4)((1 + e^a)^2/(1 - e^a)^2 - 1). \quad (14)$$

Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s) были рассчитаны по уравнению (15), которое получено комбинацией уравнений (14) и (1). При вычислении констант скоростей одноэлектронного переноса, значения pK_a катиона 2-метилфениламмония при температурах 30, 35 и 40°C были приняты равными 4.36, 4.27 и 4.19 соответственно [9]:

$$k_s = (k_{c2}[MANH^+]_0[H^+]_0/(4K_a[Ox]_0)) \times ((1 + e^a)^2/(1 - e^a)^2 - 1). \quad (15)$$

Экспериментальные данные по текущей концентрации 2-метиланилина в процессе его окислительной полимеризации в водном растворе обнаруживают линейность в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » в соответствии с уравнением (12), как показано на рис. 2.

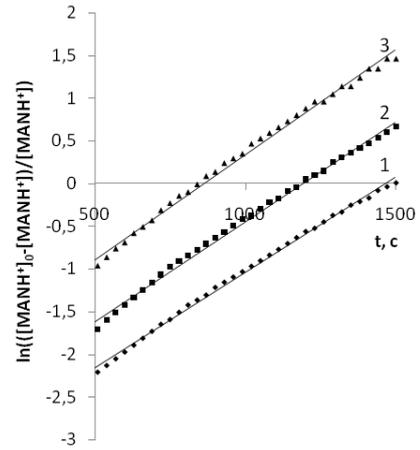


Рис. 2. Экспериментальные данные по текущей концентрации 2-метиланилина в координатах « $\ln\left(\frac{[MANH^+]_0 - [MANH^+]}{[MANH^+]}\right) - t$ » при различных температурах: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

Константы скорости комплексообразования в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в водном растворе составляют $2.23 \cdot 10^{-2}$, $2.32 \cdot 10^{-2}$ и $2.44 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при температурах 30, 35 и 40°C соответственно, энергия активации комплексообразования составляет 7 ± 2 кДж/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s) составляют $8.8 \cdot 10^{-3}$, $1.7 \cdot 10^{-2}$ и $4.1 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при температурах 30, 35 и 40°C соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион в водном растворе весьма высока и составляет 122 ± 17 кДж/моль, что, вероятно, связано с электростатическим отталкиванием электроноизбыточного 2-метоксианилина и отрицательно заряженного пероксидисульфат-иона в переходном состоянии, а также с дополнительными стерическими препятствиями, создаваемыми метоксигруппой, находящейся в *орто*-положении по отношению к реакционному центру.

Экспериментальные и теоретические кинетические кривые, полученные для случая окислительной полимеризации 2-метоксианилина в водном растворе, находятся в хорошем соответствии вплоть до высоких значений конверсии мономера и приведены на рис 3.

Соответствие экспериментальных и теоретических кинетических кривых, по крайней мере, не противоречит предложенному механизму. Справедливость предположения об образовании комплекса с переносом заряда между 2-метиланилином и хинондииминными фрагментами полимерной цепи также согласуется с малой энергией активации комплексообразования (7 кДж/моль) по сравнению с энергией активации одноэлектронного переноса (122 кДж/моль).

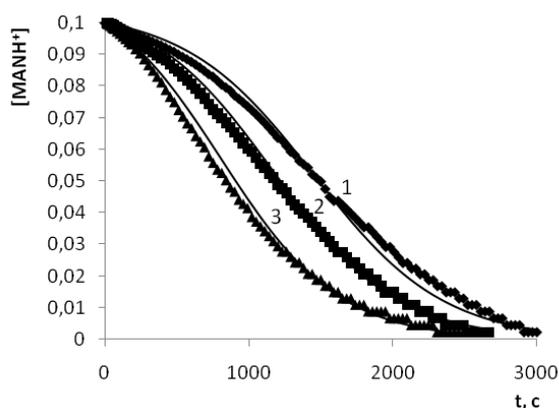


Рис. 3. Теоретические (ровные линии) и экспериментальные кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в 0.1 М водном растворе в присутствии 2-х-кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

Выводы

Показано наличие автокатализа в условиях окислительной полимеризации 2-метиланилина в солянокислом водном растворе под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя.

Предложен механизм окислительной полимеризации 2-метиланилина, включающий образование комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами полимерной цепи.

На основании предложенного механизма построена кинетическая модель окислительной полимеризации 2-метиланилина с учетом гетерогенного течения процесса, а также определены константы скорости и энергии активации одноэлектронного переноса с молекулы 2-метиланилина на пероксидисульфат-ион и комплексообразования.

Установлена справедливость предложенной кинетической модели вплоть до высоких значений конверсии 2-метиланилина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Wei Y., Tang X., Sun Y. A study of the mechanism of aniline polymerization // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385–2396.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Новые аспекты механизма окислительной полимеризации анилина // Пластические массы. 2011. № 3. С. 26–31.
3. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Кинетика окисления аминокислотных фрагментов в условиях окислительной полимеризации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 83–86.
4. Mav I., Zigon M. ¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471–2481.
6. Wei Y., Sun Y., Tang X. Auto-acceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4878–4881.
7. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Poly-aniline // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443–1483.
8. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Кинетика и активационные параметры прямого одноэлектронного переноса в условиях окислительной полимеризации анилина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 78–80.
9. Bolton P.D., Hall F.M. Substituent effects on the thermodynamic functions of ionization of meta-substituted anilinium ions // Austral. Chem. 1967. V. 20. P. 1797–1781.

KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF 2-METHYLANILINE

Ya.O. Mezhuev[@], Yu.V. Korshak, I.S. Strakhov, M.I. Shtilman, T.A. Vagramyan

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

[@] Corresponding author e-mail: valsorja@mail.ru

The kinetics of oxidative polymerization of 2-methylaniline in hydrochloric acid aqueous solution in the presence of ammonium peroxydisulfate as the oxidant was studied. The presence of autocatalysis was demonstrated, and the reaction mechanism was suggested. On the basis of the mechanism a kinetic model of oxidative polymerization of 2-methylaniline was built. The model is in satisfactory agreement with the experimental results.

Key words: polymerization, 2-methylaniline, oxidation, kinetics, mechanism, rate constant.