

ЛІТЕРАТУРА

1. Дзвинчук Н.Б., Толмачева Н.А. О циклоконденсации и ароматизации при взаимодействии димедона, *N,N*-диметиламинобензальдегида и ацетата аммония // *Химия гетероц. соед.* - 2001. - №4. - С. 554,555.
2. Пырко А.Н. Трансформация 9-арил-3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дионов в минеральных кислотах // *Журн. орг. химии.* - 2002. - Т.38. - Вып.12. - С. 1875,1876.
3. Бакибаев А.А., Филимонов В.Д. Мочевины в органическом синтезе. III. Синтез 1,4-дигидропиридинов и гидрированных акридин-1,8-дионов реакцией 1,3-дикарбонильных соединений с арилденбисмочевинами // *Журн. орг. химии.* - 1991. - Т.27. - Вып. 4. - С. 859-863.
4. Страдънь Я., Баумане Л., Кальньш А., Улдрикис Я., Бисэнизкс Э., Пойканс Я., Дубурс Г. Особенности электрохимического окисления замещенных 4-карбоксо-1,4-дигидропиридинов // *Химия гетероц. соед.* - 2000. - № 10. - С. 1360-1369.
5. Гуцуляк Б.М., Корнилов М.Ю., Мельник М.В., Туров А.В. Взаимодействие вторичных ароматических аминов с формальдегидом и циклическими β -дикетонами // *Журн. орг. химии.* - 1980. - Т. 16. - С. 1875-1881.
6. Мельник М.В., Корнилов М.Ю., Туров А.В., Гуцуляк Б.М. Исследование циклизации первичных ароматических аминов с формальдегидом и димедоном в присутствии хлорной кислоты // *Журн. общ. химии.* - 1982. - №18(7). - С. 1460-1466.
7. Николаева Т.Г., Щекотихин Ю.М., Пономарев А.С., Кривенько А.П. Особенности образования декагидроакридин-1,8-дионов на основе соединений ряда 1,3-диоксоциклогексана в различных средах // *Химия гетероц. соед.* - 2000. - №4. - С. 475-481.

Поступило до редакції 17.05.2007 р.

М.М. Яцишин, Ю.М. Гринда, О.М. Проціє, Є.П. Ковальчук
Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК 541(61+127)

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНОГО ПОЛІАНІЛІНУ

Електропровідні полімери полі(ацетилен, -фенілен, -анілін, -пірол, -тіофен, та ін.) можуть бути синтезовані за допомогою хімічної або електрохімічної окиснювальної полімеризації. Електрохімічна полімеризація протікає через електрохімічне окиснення спряжених мономерів на електроді за певних значень потенціалів чи густин струмів. Цей метод має перевагу над хімічним, тому що він забезпечує кращий контроль товщини, морфології плівки і чистоти полімерів порівняно з хімічним окисненням [1]. Але в багатьох випадках хімічний синтез є більш рентабельним і ефективним, коли йдеться про препаративне виділення електроактивного полімеру у достатніх кількостях зі специфічними фізико-хімічними характеристиками.

При хімічному окисненні реакційна суміш містить розчинник, мономер, оксидант, кислоту, луг (забезпечують відповідне значення рН і певний ступінь легування готового продукту), а інколи і спеціальні добавки (поверхнево-активні речовини та ін.) і є зазвичай гомогенною, зокрема, при використанні протонізованого аніліну у водному середовищі. Як оксиданти використовують: H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, Fe^{3+} , $Cr_2O_7^-$, MnO_4^- , IO_3^- , VO_3^- та ін. Середовищем можуть бути вода, органічні, та змішані водно-органічні розчинники. Для створення рН реакційного середовища використовують мінеральні кислоти (HCl , $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 та ін.), луги ($NaOH$, KOH та ін.), а також органічні кислоти (ацетатна, сульфокамфорна, оксалатна та ін.). Синтез проводять як при перемішуванні (механічному, ультразвуковому), так і без нього. Продукт окиснювальної полімеризації нерозчинний і випадає у вигляді осаду чи утворює коагуляційні структури в розчині [2, 3]. Розмір частинок і їх форму можна контролювати, якщо процес полімеризації здійснювати в присутності диспергатора [4], або при спеціальних прийомах ведення хімічного синтезу [5]. В результаті можуть утворюватись різні за розміром, формою і структурою частинки полімеру (від нанорозмірних до макророзмірних агрегатів). Окиснення аніліну протікає з автоприскоренням, тобто, наявність частинок ПАН протимує окиснювальну полімеризацію аніліну. В результаті самоприскорення не утворюються нові нано- чи мікродисперсні частинки ПАН, а простежується зародження (нуклеація) таких частинок протягом всього процесу. Тому кінцевий продукт характеризується відносно низькою полідисперсністю. При малих швидкостях процесу (при $T = 0^\circ C$) утворюються частинки переважно сферичної форми. Високі швидкості ($T \geq 20^\circ C$) сприяють утворенню перлиноподібних циліндричних частинок. Їхній діаметр може складати біля 200 нм. Важливе значення температури полімеризації полягає у її впливі на молекулярну масу отриманого ПАН [6]. Синтез ПАН при невеликих концентраціях Ані у відсутності перемішування супроводжується утворенням нано- і мікроструктур [2, 3, 5, 7]. Відповідно, морфологію утворених частинок полімеру можна контролювати швидкістю

утворення первинних частинок поліаніліну. Було знайдено, що не тільки ПАн призводить до автоприскорення полконденсації, але і мономерний анілін приймає участь в реакції зародження ланцюга. Цим методом було отримано водорозчинний гомополімер – поліметаамінофеніл-сульфонова кислота. За допомогою ІЧ-, УФ-спектроскопії, а також результатів елементного аналізу підтверджено утворення гомополімеру, який утворюється при взаємодії аніон-радикалів внаслідок окиснення вихідного мономера амоній пероксидисульфатом [8].

У відсутності перемішування при окиснювальній полімеризації аніліну отримують ПАн у вигляді тонких плівок на скляних підкладках [9]. Товщина плівок коливається від десятків до сотень нанометрів. Плівки утворюються навіть тоді, коли полімеризаційна суміш знаходиться в замороженому стані. Співвідношення окиснювач/мономер, концентрація реагентів, а також кислотність середовища суттєво впливають на товщину і морфологію плівок. Другим важливим моментом синтезів без механічного перемішування є можливість утворення полімерних наноструктур [2-5, 7, 10-12] особливо електропровідних наносіток і нанониток, що набули останніми роками зростаючого інтересу. Нанонитка провідного полімеру є "гнучкою", органічною моделлю для вивчення одновимірних систем в нанометровому масштабі, а такі системи в цілому є багатообіцяючим активними компонентами для нанорозмірних молекулярних електронних приладів [5]. Традиційні провідні полімери вже використовуються або розглядаються для багатьох застосувань, зокрема в батареях, датчиках, приводах, каталізаторах, електромагнітному екрануванні, антистатичних покриттях, захисті від корозії, роздільних мембранах, електрооптичних і електрохромних пристроях [10, 11]. В цьому є як великий технологічний, так і науковий інтерес. Надзвичайно актуальною є проблема чи насправді наноструктуровані провідні полімери можуть призводити до кращої роботи різних пристроїв, а також пошуку області застосування та створення нових їх можливостей. Тому для забезпечення необхідної фізико-хімічної основи таких матеріалів, повинні бути розроблені надійні синтетичні методи, для одержання наноструктур провідних полімерів.

Простота методів одержання та легування, висока термічна стабільність, стійкість до окиснення та унікальні фізико-хімічні властивості поліаніліну (ПАн) зробили його одним із найбільш досліджуваних та впроваджуваних у різні сфери науки та практики матеріалом.

Зразки ПАн одержували хімічним окисненням аніліну $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водних 0.1 М розчинах H_2SO_4 при температурі 293 К. Співвідношення анілін: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (амоній пероксидисульфат – АПОДС) становило 1:1.1, відповідно. Тривалість синтезу - одна година. Перемішування здійснювали мішалкою (зразок ПАн 1) чи ультразвуком (зразок ПАн 2). Після чого реакційну суміш витримували 24 години, фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та сушили у вакуумі при 60 °С. ІЧФП (FTIR) спектри зразків полімеру, диспергованого в KBr, знімали за допомогою Bruker IFS 66 FTIR-спектрофотометра з роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Дифрактограми знімали на Дрон-3 з $\text{CoK}\alpha$ випромінюванням ($\lambda=1.79\text{\AA}$). Для дослідження електропровідності зразки ПАн пресували в таблетки товщиною 2 мм, діаметром 10 мм при зусиллі 150 атм/cm^2 і вимірювали опір в чарунках типу "сендвіч".

На рис. 1. зображені ІЧФП спектри зразків ПАн одержаних хімічним синтезом згідно описаної вище методики. Зображені спектри мало відрізняються один від одного. Отримані нами спектри є подібними до спектрів наведених в літературі [8], особливо в межах довжин хвиль $500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$.

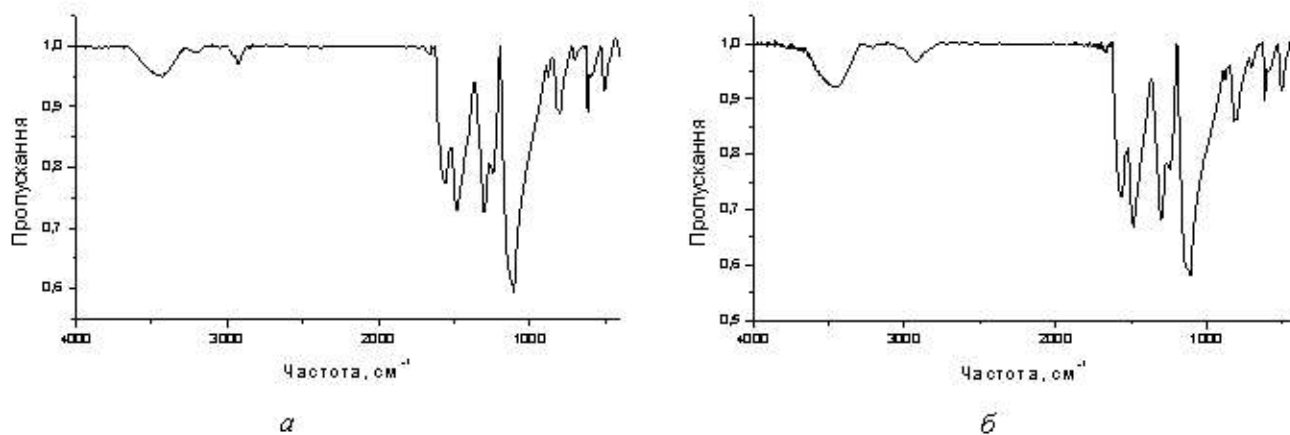


Рис. 1. ІЧФП спектри зразків ПАн 1(а) та ПАн 2 (б). KBr

Порівняльний аналіз ІЧФП спектрів зразків ПАн 1 і ПАн 2 показав, що ці спектри відповідають в основному структурі емеральдинової солі легованій HSO_4^- йонами. Інтенсивні смуги при 1564 і 1482 cm^{-1} (дуплет) відповідають деформаційним коливанням хінонового і бензенового кілець; при 1296 cm^{-1} – валентним коливанням С-N зв'язку вторинного ароматичного аміну; при 1245 cm^{-1} – структурі біполярону легованого ПАн і

пов'язана з $C=N^+$ валентним коливанням. Наявність цих смуг в ІЧФП спектрі поліаніліну приписують також коливанням груп ($-C=N-$) спряжених із зв'язками ($-C=C-$) ароматичного ядра. Смуги при 1020 (плече), 879 та 504 cm^{-1} характерні для HSO_4^- . Значне зміщення смуг хінонового і бензенового кільця є підтвердженням сильної взаємодії між HSO_4^- йоном і полімерною молекулою завдяки додатковому водневому зв'язуванню між атомами водню цього йона і атомами азоту полімерної молекули.

Інтенсивна смуга при 1108 cm^{-1} зумовлена коливальними поглинаннями груп $B-NH=Q$ і $B-NH-B$ (B – бензоїдне кільце, а Q – хіноїдне кільце) і спричинена позитивним зарядом на атомі азоту і розподілом дігдрального кута між бензоїдним і хіноїдним кільцями або бензоїдним і бензоїдним кільцями, і відповідає легovanому ПАН [10, 14]. Як видно із рис. 1, інтенсивність цих смуг однакова як для зразка (ПАН 1) синтезованого при перемішуванні, так і для зразка (ПАН 2) синтезованого при ультразвуковому впливі. Це очевидно відповідає однаковому ступеню легування одержаних зразків ПАН.

Присутність смуг поглинання νN^+-H (при 2924 і 1296-1245 cm^{-1}) та $\nu >N-H$ (при 3500-3300 cm^{-1}) дає змогу припустити, що одержані зразки ПАН частково складаються також із емеральдинової структури ПАН в окиснененому стані, до складу якого поряд із кватернізованим атомом входять і неокиснені, електрично нейтральні атоми азоту.

Співвідношення інтенсивностей основних характеристичних смуг досліджуваних зразків ПАН є практично однаковими.

На рис. 2 зображені спектри комбінаційного розсіювання (КРС) одержаних зразків поліаніліну. Як і в попередньому випадку, спектри практично не відрізняються, за виключенням інтенсивності.

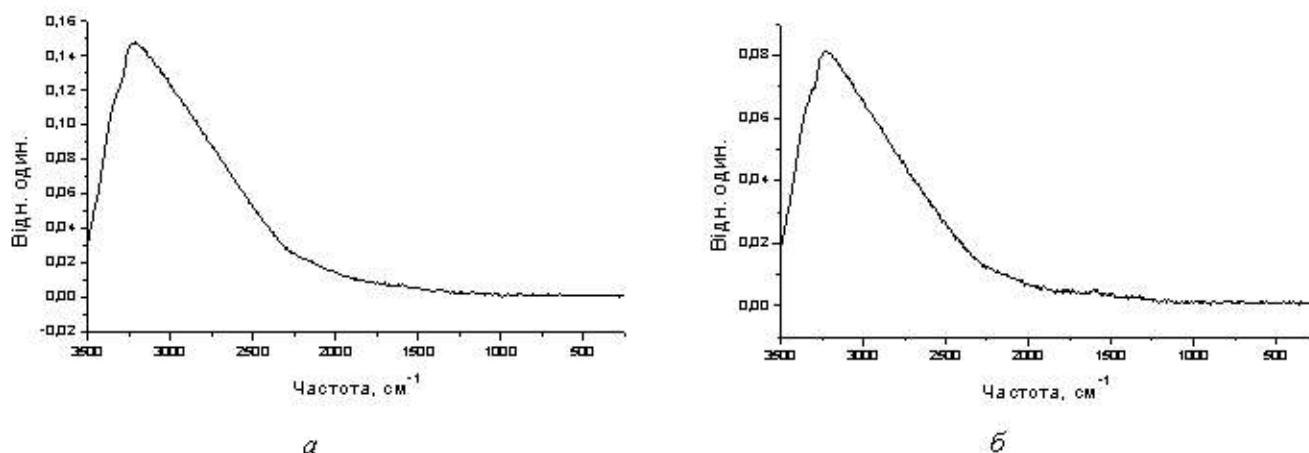
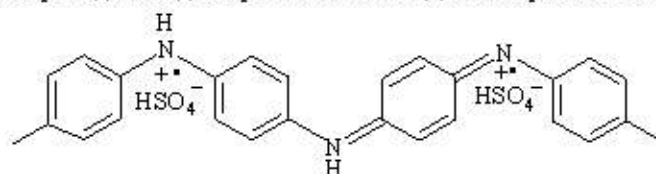


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання зразків ПАН 1(а) та ПАН 2 (б)

Аналіз ІЧФП та КР спектрів зразків поліаніліну дає підстави стверджувати, що одержані зразки є сумішшю емеральдинової солі сульфатної кислоти та емеральдинової основи з переважаючим вмістом власне емеральдинової солі. Або також можливе поєднання в макромолекулі полімеру фрагментів мішаної структури. Очевидно, що один HSO_4^- йон припадає на два ароматичні кільця, як зображено на схемі:



На рис. 3 зображені дифрактограми зразків поліаніліну синтезованих при різних умовах перемішування.

Зображені дифрактограми досліджуваних зразків практично однакові за шириною і накладаються одна на другу в частині, що відповідає аморфному стану (див. рис. 3).

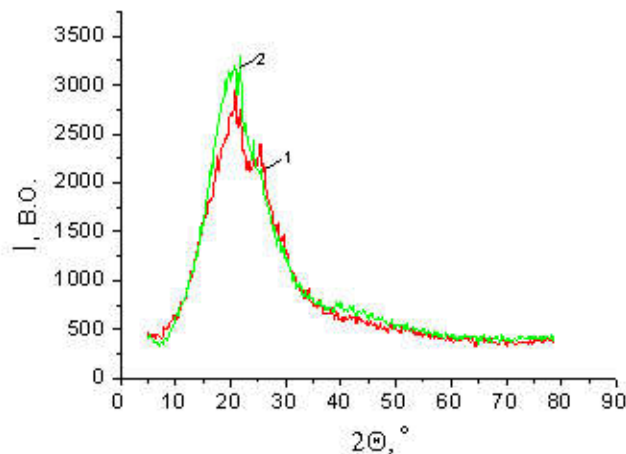


Рис. 3. Дифрактограми зразків поліаніліну: 1 – ПАН 1; 2 – ПАН 2

На дифрактограмах зразків ПАН 1 і ПАН 2 в межах $2\theta = 5+50^\circ$ простежується відмінність у їхній структурі. Для зразка ПАН 1 характерна наявність двох піків - 20.8° (інтенсивний) та 25.4° (малоінтенсивний), а для зразка ПАН 2 – одного ширшого інтенсивного піку при 20.8° . Це, очевидно, може засвідчувати, що зразок ПАН 2 є менш легованим. В цілому надмолекулярна структура зразків ПАН характеризується співіснуванням аморфних та кристалічних ділянок [6,13]. Видно, що аморфна фаза значно перевищує кристалічну фазу в одержаних нами зразках ПАН. В зразку ПАН 2 кристалічність є дещо нижчою ніж в зразку ПАН 1.

Слід відмітити важливу деталь, при УЗ-перемішуванні реакційної суміші простежується газовиділення. Це зумовлено в першу чергу активним утворенням пероксиду водню [15]. Він може розкладатись при цьому, як і частина пероксидисульфату амонію, але у реакційній суміші очевидно буде значно більше окиснюючого агента ніж при проведенні синтезу з вихідною концентрацією АПОДС при механічному перемішуванні.

В результаті хімічного окиснення аніліну в описаних вище умовах, крім суспензії ПАН, утворюється також певна частка наноструктурованого поліаніліну у вигляді забарвленого гідрозолу із розміром частинок $10^{-7}-10^{-8}$ м [2, 3, 5, 7], що проявляє відповідні фізико-хімічні властивості.

Нами досліджені електричні властивості одержаних зразків поліаніліну, зокрема, електропровідність. Встановлено, що питома електропровідність ПАН 1 ~ 1.0 См/м, а ПАН 2 ~ 0.1 См/м.

Електропровідність полімерів із системою спряжених зв'язків та інші фізико-хімічні властивості окрім структури, ступеня легування сильно залежатимуть від розмірів частинок, які визначаються умовами синтезу. Поліанілін в основній формі – типовий ізолятор із величиною електричної провідності порядку 10^{-12} См/см. Електропровідною, як відомо, є тільки емеральдинова сіль ПАН. Електрична провідність зразків ПАН визначається внеском у загальну (об'ємну) електропровідність внутрішньомолекулярної та міжмолекулярної провідності полімеру. Остання залежить від розмірів частинок дисперсних зразків, які у хімічно синтезованого поліаніліну можуть мати різні величини.

В одержаних нами зразках ПАН, наявні нанобласті кристалічності в більшій мірі виражені в ПАН 1, що є вкраплені в аморфну фазу. Межа розділу кристал – аморфна фаза може створювати бар'єр для переносу електрону, що відображається в зменшенні електропровідності ПАН 2 в міру збільшення відносного вмісту аморфної фази. Відмінність у значеннях електропровідності, очевидно, зумовлена дещо нижчою кристалічністю зразка ПАН 2. В процесі ультразвукового впливу може відбуватися руйнування кристалітів, що утворюються в ході росту макромолекулярних структур поліаніліну. Можлива також різна реалізація приєднання мономерів „голова до хвоста” чи „голова до голови”, яка теж впливатиме на власну електропровідність досліджуваних зразків ПАН.

РЕЗЮМЕ

Проведено порівняльні дослідження інфрачервоних, комбінаційного розсіювання та рентгенівських дифракційних спектрів хімічно синтезованих зразків поліаніліну при механічному і ультразвуковому перемішуванні у 0.1 М водних розчинах H_2SO_4 . Встановлено відмінність структурних характеристик одержаних зразків поліаніліну.

РЕЗЮМЕ

Проведено сравнительный анализ инфракрасных, комбинационного рассеивания та рентгеновских дифракционных спектров химически синтезированных образцов полианилина при механическом и ультразвуковом перемешивании в 0.1 М водных растворах H_2SO_4 . Установлено отличность структурных характеристик полученных образцов полианилина.

SUMMARY

It was observed comparative investigation of FTIR-, Raman-spectroscopy and X-ray diffraction spectrums of the chemical synthesis samples of polyaniline obtained during mechanical and ultrasonic stirring.

In this investigation were obtained the different structure characteristics of polyaniline samples. The different samples have similar characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991. - 223 с.
2. Yatsyshyn M.M., Grynda Y.M., Kuryliv T.Ya., Zakordonski V.P., Kovalchuk E.P. Physical-chemical properties of the chemically synthesized polyaniline // Book of abstracts XII th international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv. - 2006. - P. 132.
3. Гринда Ю., Яцишин М., Ковальчук Е. Хімічний синтез поліаніліну з малокоцентрованих розчинів аніліну // Збірник тез доповідей одинадцятої наукової конференції „Львівські хімічні читання - 2007”. Львів. -2007. -С. Ф50.
4. Stejskal Ja., Spirkova M., Riede A., Helmstedt M, Mokreva P., Prokes J. Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology // Polymer. - 1999. - V.40. - P. 2487-2492.
5. Huang J. Kaner R.B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline // Chem. Commun. - 2006. - P. 367-376.
6. Stejskal J., Riede A., Hlavata D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline // Synth. Met. - 1998. - V.96. -P. 55-61.
7. Venancio E.C., Wang P.-C., MacDiarmid A.G. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline // Synth. Met. - 2006. -V. 156. - P.357-369.
8. Roy B.C., Gupta M.D., Bhowmik L., Ray J.K. Studies on water soluble conducting polymer. Aniline initiated polymerization of *m*-aminobenzene sulfonic acid // Synth. Met. - 1999. - V.100. - P.233-236.
9. Stejskal Ja., SapurinaL, Prokes J., ZemekJ. In-situ polymerized polyaniline films // Synth. Met. - 1999. -V. 105. - P.195-202.
10. Atohe M., Chowdhury A.-N., Fuchigami T., Nonaka T. Preparation of conducting polyaniline col-loids under ultrasonication // Ultrasonics Sonochemistry. - 2003. - V.10. - P.77-80.
11. Jing X., Wang Y., Wu D., Qiang J. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers // Ultrasonics Sonochemistry. - 2007. - V.14. - P. 75-80.
12. Lu X., Mao H., Chao D., Zhang W., Wei Y. Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe₃O₄ nanoparticles // J. Solid of State Chemistry. - 2006. - V.179. - P.2609-2615.
13. Li X., Ju M., Li X. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode // Sens. Actuators B. - 2004. -V. 97. - P. 144-147.
14. Wen L., Kocherrginsky N.M. Doping-dependent ion selectivity of polyaniline membranes // Synth. Met. -1999. - V. 106. - P. 19-27.
15. Azevedo W.M. Oliveira Luna A.J.H., Silva E.F.V.N., Silva R.O. The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution // Ultrasonics Sonochemistry. - 2006. -V. 13. - P. 433-437.

Поступило до редакції 02.07.2007 р.

Я.П. Ковальський, В.В. Кінжибало*, Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин
Національний університет «Львівська політехніка»
*** Вроцлаєський університет (Польща)**

УДК 547.812.7+548.30

КРИСТАЛІЧНА ТА МОЛЕКУЛЯРНА СТРУКТУРА 2,5-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ПІРАН-2-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Похідні піранів, зокрема димери акролеїну та його гомологів, є цінними вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, фунгіцидів, інсектицидів, лікарських препаратів [1]. Димери α -алкілакролеїнів синтезують за реакцією Дільса-Альдера [2], а подальше їх диспропорціонування в сильнолужному середовищі веде до утворення продуктів окиснення – карбонових кислот, і продуктів відновлення – спиртів.

При синтезі димерів α -алкілакролеїнів піранові похідні будуть мати різну внутрішньо-молекулярну будову за рахунок стереоізомерії. Тобто можуть утворюватися як діастереомери з двоюким просторовим розміщенням