

УДК 542.06

https://doi.org/10.33619/2414-2948/80/39

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОВ

©Иргубаева Е. В., Башкирский государственный университет,
г. Бирск, Россия, irgubayeva1@mail.ru

©Козлова Г. Г., канд. хим. наук, Башкирский государственный
университет, г. Бирск, Россия, gg.birsk@gmail.com

©Махмутов А. Р., канд. хим. наук, Башкирский государственный
университет, г. Бирск, Россия, ainurmax@mail.ru

PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS OF MODIFIED POLYANILINE

©Irgubayeva E., Bashkir State University, Birsk, Russia, irgubayeva1@mail.ru

©Kozlova G., Ph.D., Bashkir State University, Birsk, Russia, gg.birsk@gmail.com

©Makhmutov A., Ph.D., Bashkir State University, Birsk, Russia, ainurmax@mail.ru

Аннотация. В данной статье осуществлен фотокаталитический синтез полианилина из анилина при участии солей d-металлов: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также производных полианилина: поли-орто-пентениланилина из орто-пентениланилина, поли-орто-циклопентениланилина из орто-циклопентениланилина, поли-орто-циклогексениланилина из орто-циклогексениланилина. Предметом исследования является влияние природы катализатора на выход продукта. В результате исследования обнаружено, что лучшую фотокаталитическую активность проявляет $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а хорошим промотирующим эффектом обладает $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Abstract. In this article carried out the photocatalytic synthesis of polyaniline from aniline with the participation of d-metal salts: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, as well as polyaniline derivatives: poly-ortho-pentenylaniline from ortho-pentenylaniline, poly-ortho-cyclopentenylaniline from ortho-cyclopentenylaniline, poly-ortho-cyclohexenylaniline from ortho-cyclohexenylaniline. The subject of the study is the influence of the nature of the catalyst on the yield of the product. As a result of the study, it was found that, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exhibits the best photocatalytic activity, and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ has a good promotional effect.

Ключевые слова: анилин, полианилин, фотокатализатор, промотор, нитрат железа (III), сульфат меди.

Keywords: aniline, semi-aniline, photocatalyst, promoter, iron (III) nitrate, copper sulfate.

Полианилин (ПАНИ) — это органическое высокомолекулярное соединение, обладающее электронной проводимостью. ПАНИ устойчив к влаге и кислороду воздуха, его легко получить из имеющихся недорогих исходных веществ. Эти свойства делают его уникальным по отношению к другим проводящим полимерам. Его применяют в качестве антикоррозийной защиты металлов, для экранирования электромагнитных излучений [1].

Из литературных источников известно, что полианилин синтезируют электрохимической и химической полимеризацией анилина [2].

При этих методах образуется продукт в виде порошка, который не плавится и не растворим в органических растворителях.

Для усовершенствования свойств ПАНИ его модифицируют. Если в качестве исходных веществ использовать *орто*-замещенные производные анилина, то целевым продуктом образуются растворяющиеся в органических растворителях и стабильных к высоким температурам полимеры.

Среди методов синтеза замещенных производных полианилина мало изучен метод фотокаталитического синтеза. Однако данный подход позволяет получать полианилин и его производные в экологически чистых условиях, без нагрева и применения высокотоксичных окислителей. *Цель данной работы* заключается в фотокаталитическом синтезе полианилина и его модификаций при участии солей d-металлов.

Материалы и методы исследования

Исследование было проведено в лаборатории экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды Бирского филиала БашГУ.

Исходным соединением для получения полианилина и его производных является анилин.

Фотокаталитический синтез полианилина

Фотокаталитический синтез полианилина проводился в фотокаталитической установке Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems, имеющей реактор объемом 250 мл. В колбе фотореактора смешивали катализатор в количестве 1 ммоль, соответствующий промотор (взятый в количестве 2% в зависимости от количества катализатора) и растворитель объемом 60 мл, в нашем случае метанол. Далее к полученной смеси прибавляли анилин и облучали эту массу ртутной лампой низкого давления ДРТ-125. Реакция проводилась при комнатной температуре, время фотокаталитической реакции составляет 60 минут.

Фотокаталитический синтез производных полианилина

Для фотокаталитического синтеза производных полианилина сначала отдельно получали *орто*-замещенные анилины при нагревании в течение 120 минут. Далее также в колбу помещали катализатор, промотор и растворитель и в конце *орто*-производные анилина. Подвергали смесь облучению ртутной лампой низкого давления, при комнатной температуре в течение 60 минут.

Результаты и обсуждение

Синтез полианилина (ПАНИ): реакция синтеза полианилина была выполнена с помощью металлокомплексных катализаторов хлоридов и нитратов d-металлов. Фотокаталитическая реакция проводилась под действием УФ-излучения в течение 60 минут при температуре 25 °С. В результате реакции был получен полианилин, который имеет вид черного мелкодисперсного порошка.

В качестве катализаторов и промоторов были взяты кристаллогидраты солей d-металлов. Было обнаружено, что выход ПАНИ различается в зависимости от природы катализаторов и промоторов.

При проведении фотокаталитической реакции было выявлено, что среди выбранных солей фотокаталитическую активность в синтезе полианилина проявили только соединения трехвалентного железа. Выход ПАНИ без присутствия промотора для соединений железа

составляет около 31%. В присутствии промоторов выход продукта повышается. Самым большим промоторирующим эффектом для $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обладает $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и выход ПАНИ составляет 96%. Однако, двухвалентное железо в роли катализатора неактивен и выход его составляет 24%.

Синтез поли-орто-пентениланилина (Поли-о-ПА): Синтез поли-о-ПА проходит в две стадии. В первой стадии был получен орто-пентениланилин. Во второй стадии полученный продукт подвергали УФ-излучению в присутствии катализаторов и промоторов. В следствие был получен светло-коричневый порошок.

Было обнаружено большой выход поли-о-ПА в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве промотора составляет 46%.

Синтез поли-орто-циклопентениланилина (Поли-о-ЦПА): Синтез поли-орто-циклопентениланилина также проводился в два этапа. В первом этапе был получен орто-циклопентениланилин, во втором этапе полученный продукт подвергали УФ-облучению и в результате этой реакции образовался темно-коричневый порошок.

Было обнаружено, что выход поли-о-ЦПА невелик относительно выхода ПАНИ. Самый большой выход продукта составляет 36% в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве промотора.

Синтез поли-орто-циклогексениланилина (Поли-о-ЦГА): Фотокаталитический синтез поли-орто-циклогексениланилина также проводился в два этапа. Первым этапом был получен орто-циклогексениланилин, вторым этапом из орто-замещенного продукта под действием УФ-облучения был синтезирован поли-о-ЦГА – порошок коричневого цвета.

Было обнаружено, что выход поли-о-ЦГА составляет 29% в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве промотора.

Заключение

В ходе выполнения работы согласно поставленной цели, получены следующие результаты:

1. Проведен фотокаталитический синтез ПАНИ и его производных: поли-орто-пентениланилина, поли-орто-циклопентениланилина, поли-орто-циклогексениланилина.
2. Показано, что наибольшие выходы ПАНИ и его модификаций наблюдались при использовании $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве промотора.

Список литературы:

1. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? // *Synthetic Metals*. 2001. V. 123. №2. P. 251-262. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00293-4)
2. Neoh K. G., Kang E. T., Tan K. L. Protonation of leucoemeraldine in the solid state and in solution // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993. V. 31. №4. P. 395-401. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310403>

References

1. Shimano, J. Y., & MacDiarmid, A. G. (2001). Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity?. *Synthetic Metals*, 123(2), 251-262. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00293-4)

2. Neoh, K. G., Kang, E. T., & Tan, K. L. (1993). Protonation of leucoemeraldine in the solid state and in solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(4), 395-401. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310403>

Работа поступила
в редакцию 25.05.2022 г.

Принята к публикации
30.05.2022 г.

Ссылка для цитирования:

Иргубаева Е. В., Козлова Г. Г., Махмутов А. Р. Фотокаталитический синтез модифицированных полианилинов // Бюллетень науки и практики. 2022. Т. 8. №7. С. 402-405. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/80/39>

Cite as (APA):

Irgubaeva, E., Kozlova, G., & Makhmutov, A. (2022). Photocatalytic Synthesis of Modified Polyaniline. *Bulletin of Science and Practice*, 8(7), 402-405. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/80/39>