

УДК 541.138 + 547.556.7

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЮ  
В ПРИСУТНОСТІ НЕНАСИЧЕНИХ ОРГАНІЧНИХ З'ЄДНАНЬ**

Електрохімічним відновленням на металевих електродах солей арендіазонію загальної формули  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$  (де R = H-, CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O-, NO<sub>2</sub>-) генеровано вільнорадикальні частинки, рекомбінація яких викликає інтенсивне випромінювання світла. Знайдено, що інтенсивність свідчення зменшується в присутності вінілових мономерів, а саме акриламід, акрилонітрилу, метилакрилату та стирену. На основі результатів електрохімії люмінесцентних досліджень розраховано константи акцептування вільних радикалів мономерами вінілового ряду. Вивчено кінетику електрохімічно ініційованої полімеризації акриламід на мідному катоді і знайдено оптимальні умови одержання поліакриламід. Виявлено, що за використання як ініціатора *n*-метоксибензендіазоній тетрафторборату ступінь конверсії акриламід 96—97 % досягається протягом 4—5 хв електролізу.

*ВСТУП.* Солі арендіазонію (ДАС) є лабільними сполуками, що легко розпадаються з утворенням високореакційних проміжних частинок, здебільшого у дублетному стані. Індукувати розклад ДАС можна дією тепла, електричного струму, світла, високоенергетичного опромінювання або ж хімічних відновників [1]. Генеровані тим чи іншим способом вільнорадикальні частинки вступають у різноманітні перетворення: диспропорціонують, взаємодіють між собою, з поверхневими атомами металів [2], напівпровідників [3], графіту [4], вуглецевих нанотрубок [5]. Каталітичний розклад ДАС у присутності ненасичених з'єднань приводить до галогенарилування останніх (реакція Мейервейна) [6]. Нами було знайдено, що електрохімічне відновлення ДАС у присутності ненасичених з'єднань супроводжується полімеризацією останніх [7]. Водночас високореакційноздатні електрохімічно генеровані частинки вільнорадикальної природи можуть ініціювати полімеризацію інших мономерів [8], зокрема вінілового ряду. При цьому процес зародження полімерних ланцюгів можна контролювати шляхом вимірювання інтенсивності електрохімічно генерованої люмінесценції [9]. Тому метою даної роботи було дослідження впливу умов електрохімічного відновлення ДАС на зародження полімерних ланцюгів акриламід, акрилонітрилу, метилакрилату і стирену в розчині ацетону та швидкості полімеризації акриламід у водному середовищі.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Електрохімії люмінесцентні дослідження проводили на

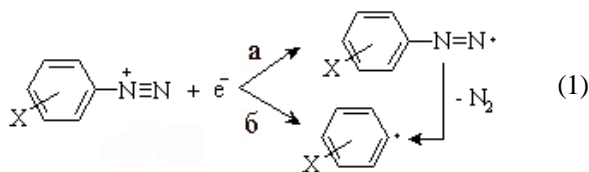
спеціально сконструйованому нами пристрої, який детально описаний в роботі [10]. Електрохімічна чарунка була виготовлена з тефлонового блоку. Катодний відсік був відділений від анодного скляним фільтром Шотта 100. Живлення чарунки здійснювалось від потенціостату ПИ-50-1. Всі електрохімії люмінесцентні дослідження проводили в середовищі ацетону.

Полімеризацію акриламід здійснювали в чарунці нероздільного типу загальним об'ємом 35 мл. Електродами слугували пластинки площею 8 см<sup>2</sup> з електролітичної міді, чистота якої була не менше як 99.95 %. Електроди попередньо обробляли 30 %-ю азотною кислотою, а потім багаторазово промивали дистильованою водою. Всі досліди проводили при 0 °С за постійного перемішування реакційної суміші магнітною мішалкою.

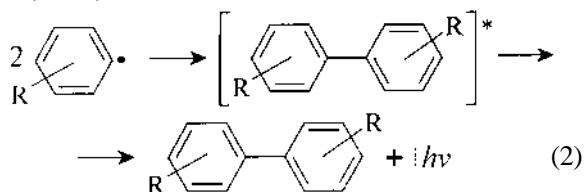
Солі арендіазонію очищали переосадженням з ацетонового розчину діетиловим ефіром. Чистоту солей контролювали полярографічно. Перекристалізований з бензен-спиртових розчинів акриламід додатково очищали сублімацією у спеціально виготовленому вакуумному субліматорі. Чистоту контролювали аналізом на вміст подвійних зв'язків, використовуючи броматометричний метод; вона становила 99.96 %. Усі розчини готували на двічі перегнаній воді. Інші реагенти були марки х.ч. Швидкість полімеризації визначали гравіметрично за кількістю утвореного полімеру за одиницю часу.

Добре відомо, що під час катодної поляризації електрода катіони ДАС в апротонному середо-

вищі відновлюються за одноелектронним механізмом з утворенням вільнорадикальних інтермедіатів, що схематично можна зобразити схемою:



Їх подальша рекомбінація може приводити до утворення димерних продуктів у збудженому електронному стані. На думку авторів робіт [9, 11—13], подальша променева дезактивація саме таких продуктів викликає появу електрохемілюмінесценції (ЕХЛ):



Згідно з даним механізмом, інтенсивність випромінювання буде пропорційна кількості генерованих вільнорадикальних частинок, а отже, швидкості електрохімічного відновлення ДАС.

Такий механізм генерування ЕХЛ насамперед підтверджується утворенням у системі біфенілу [11], а також іншими експериментальними результатами, серед яких виділимо наступні. По-перше, інтенсивність випромінювання в степені  $\frac{1}{2}$  пропорційна густині струму поляризації (рис. 1), що підтверджує другий порядок ЕХЛ-реакції (2) за ДАС. Проте слід зазначити, що подальше збільшення густини струму приводить до відхилення від лінійної залежності внаслідок інтенсифікації за таких умов вторинних процесів, а саме більш глибокого відновлення ДАС (зокрема, до фенілгідрозинів внаслідок наявності слідових кількостей води у апротонному розчиннику) та, насамперед, конденсації інтермедіатів з утворенням нерозчинних продуктів [14], у тому числі олігомерної та полімерної будови [15]. По-друге, природа і положення замісника в ароматичному ядрі суттєво впливають не лише на інтенсивність [9, 11, 13, 16], але також на спектральний склад ЕХЛ [16, 17], що зумовлено енергетичними характеристиками вільних радикалів, подальша рекомбінація яких і приводить до утворення електронно збуджених продуктів-емітерів. І нарешті, по-третє, інтенсивність випромінювання різко зменшується в присутності

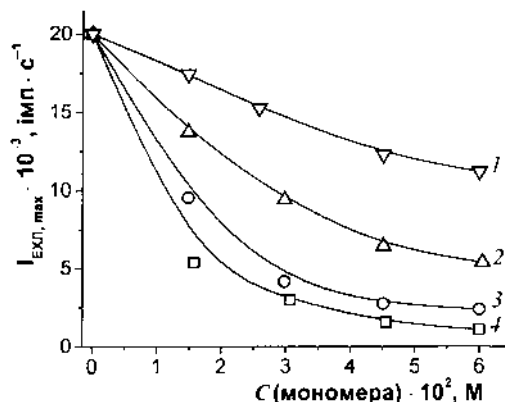
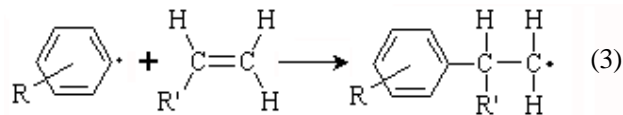


Рис. 1. Залежність інтенсивності електрохемілюмінесцентного світіння на мідному катоді від концентрації акцепторів вільних радикалів: 1 — стирен; 2 — метил-акрилат; 3 — акрилонітрил; 4 — акриламід (середовище — ацетон; концентрація фенілдіазоній тетрафторборату 0.052 М;  $j = 2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

вінілових мономерів [9, 11, 13, 18], які є акцепторами вільних радикалів (рис. 2, 3).

Виявлена залежність інтенсивності випромінювання від концентрації мономера свідчить про можливість застосування ДАС як ініціаторів полімеризаційних процесів, а також дає змогу використовувати явище ЕХЛ для дослідження кінетики полімеризації. З рівняння (2) витікає, що інтенсивність люмінесцентного випромінювання визначається концентрацією електрохімічно генерованих вільних радикалів. Через це інтенсивність випромінювання зменшується (рис. 1) внаслідок зниження концентрації вільних радикалів у реакції з вініловими мономерами, що є конкуруючою до реакції рекомбінації. Реакція приєднання вільних радикалів по місцю подвійного зв'язку мономера є первинним актом процесу радикальної полімеризації:



Загальним для досліджуваних мономерів є експоненціальний вигляд зміни максимальної інтенсивності світіння ( $I_{\text{ЕХЛ,max}}$ ) від концентрації акцептора (рис. 2). Аналітичну залежність зміни інтенсивності максимального світіння від концентрації акцептуючих додатків можна записати у вигляді:

$$-\frac{dI_{\text{ЕХЛ,max}}^0}{dC} = kI_{\text{ЕХЛ,max}} \quad (4)$$

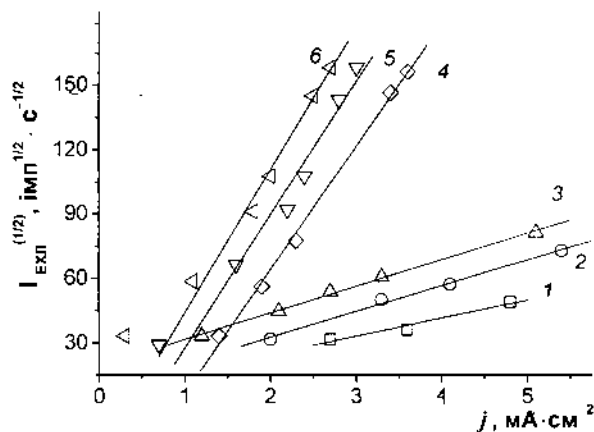


Рис. 2. Залежність інтенсивності електрохемілюмінесценції в степені  $1/2$  від густини струму поляризації мідного електрода за концентрації бензендіазоній тетрафторборату, М: 1 — 0.025; 2 — 0.037; 3 — 0.051; 4 — 0.128; 5 — 0.162; 6 — 0.177 (середовище — ацетон).

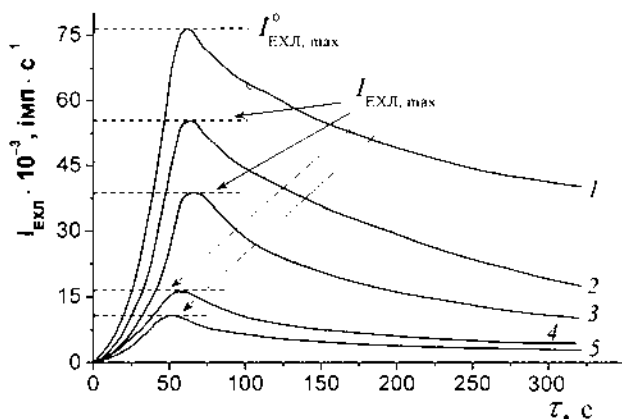


Рис. 3. Зміна з часом інтенсивності електрохемілюмінесцентного свідчення на мідному катоді в присутності акрилонітрилу концентрацією, М: 1 — 0.0; 2 — 0.028; 3 — 0.056; 4 — 0.084; 5 — 0.113 (середовище — ацетон; концентрація фенілдіазоній тетрафторборату 0.052 М;  $j = 2.0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ).

Інтегрування цього рівняння в межах  $I_{\text{ЕХЛ,макс}}^0$  до  $I_{\text{ЕХЛ,макс}}$  та від  $C=0$  до  $C$  приводить до інтегрального рівняння, що нагадує рівняння Ламберта–Бера, але відноситься до випромінювання світла:

$$\ln \frac{I_{\text{ЕХЛ,макс}}^0}{I_{\text{ЕХЛ,макс}}} = kC. \quad (5)$$

Тут  $I_{\text{ЕХЛ,макс}}^0$  та  $I_{\text{ЕХЛ,макс}}$  — максимальна інтенсивність свідчення ( $\text{імп} \cdot \text{с}^{-1}$ ) у відсутності та після додавання акцептора віль-

норадикальних частинок відповідно (див. рис. 3);  $C$  — концентрація акцептора;  $k$  — константа акцептування ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), що характеризує реакційну здатність радикалів у реакції з акцепторами у певному середовищі для заданих значень густини струму поляризації. Виходячи з рівняння (5), були визначені константи акцептування для досліджуваних мономерів і електродів, наведені у таблиці. При співставленні констант акцептування різних мономерів на мідному катоді видно, що максимальне значення спостерігається для акриламиду і акрилонітрилу, що пояснюється найбільшою адсорбційною здатністю нітрогенвмісних мономерів на поверхні мідного електрода.

У зв'язку з цим ми спробували здійснити електрохімічно ініційовану полімеризацію акриламиду на мідному катоді, використовуючи солі арендіазонію загальної формули  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{B}_4^-$  (де  $R = \text{H-}, \text{CH}_3\text{-}, \text{CH}_3\text{O-}, \text{NO}_2\text{-}$ ). Проведені нами дослідження показали, що електроліз розчинів солей арилдіазонію в присутності акриламиду приводить до утворення достатніх для препаративного виділення кількостей відповідного полімеру, як правило, в протогенних розчинниках, особливо у воді.

Електрохімічне відновлення ДАС проводили також на катодах з Fe, Ti, Al, Mo, Zn і Ni. Однак високий ступінь конверсії акриламиду мав місце лише на мідному катоді і меншою мірою — на залізному. На катодах з інших металів конверсія акриламиду не перевищувала 57 %, що пояснюється впливом природи електрода на величину константи акцептування, зокрема, як це свідчать результати, отримані для стиролу (див. таблицю).

У випадку мідних електродів спеціальними дослідями в чарунці розділеного типу встановлено, що поліакриламід утворюється головним чином в катодному просторі. Водночас відбувається електрохімічна корозія анода, що приводить до поступового забарвлювання розчину сполуками

**Константи акцептування фенільних радикалів молекулами вінілових мономерів**

Мономер	Матеріал катода	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Мономер	Матеріал катода	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Акриламід	Мідь	35.0	Стирен	Титан	10.1
Акрилонітрил	Мідь	29.8	Стирен	Залізо	9.4
Метилакрилат	Мідь	20.4	Стирен	Мідь	6.5
Стирен	Мідь	6.5	Стирен	Молібден	5.7

міді. Заміна мідного анода іншим металом не впливала на полімеризацію акриlamіду. Було встановлено, що додавання до вихідного розчину солей Cu(I) чи Cu(II) суттєво не змінювало швидкість полімеризації.

Досліджено також залежність швидкості конверсії від концентрації акриlamіду, солі арендіазонію та її природи, а також від густини струму поляризації (рис. 4, 5). Були знайдені оптимальні умови полімеризації акриlamіду за участю тетрафторборату бензендіазонію як ініціатора. 95 %-ва конверсія мономера досягалася протягом 10 хв за концентрації акриlamіду  $1.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ; ДАС  $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  та густини струму  $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ . Ще кращий результат був досягнутий при використанні як ініціатора тетрафторборату *n*-метоксибензендіазонію, коли ступінь конверсії акриlamіду за цих же умов складала 96—97 % за 4—5 хв електролізу

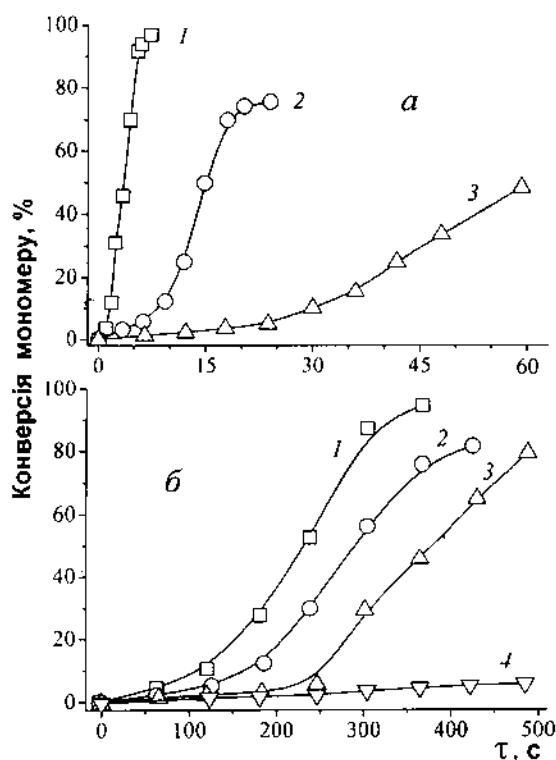


Рис. 4. Залежність швидкості полімеризації акриlamіду (концентрація  $1.4 \text{ М}$ ) у водному середовищі на мідному катоді від густини струму (а),  $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ : 1 — 1.25, 2 — 0.625, 3 — 0.316 (концентрація арендіазоній тетрафторборату  $0.02 \text{ М}$ ) та природи замісника в бензеновому кільці ініціатора (*n*- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ ) (б), де  $\text{R} \equiv$ : 1 —  $\text{CH}_3\text{O}-$ , 2 —  $\text{CH}_3-$ , 3 —  $\text{H}-$ , 4 —  $\text{NO}_2-$  (густина струму поляризації  $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; концентрація арендіазоній тетрафторборату  $0.02 \text{ М}$ ).

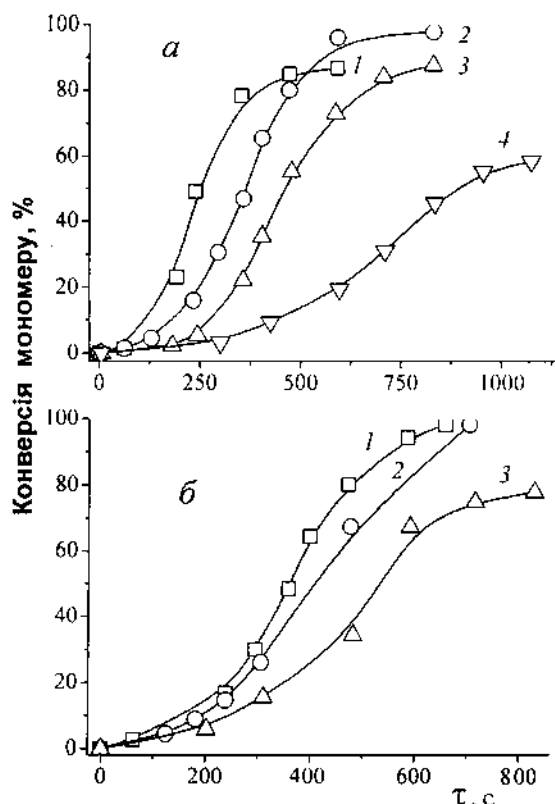
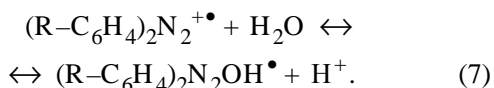
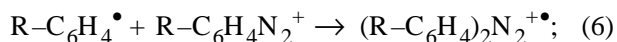


Рис. 5. Залежність швидкості полімеризації акриlamіду на мідному катоді у водному середовищі за густини струму поляризації  $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  від концентрації акриlamіду (а),  $\text{М}$ : 1 — 2.1, 2 — 1.4, 3 — 0.7, 4 — 0.28 (концентрація бензендіазоній тетрафторборату  $0.02 \text{ М}$ ) та концентрації тетрафторборату бензендіазонію (б),  $\text{М}$ : 1 — 0.02, 2 — 0.01, 3 — 0.005 (концентрація акриlamіду  $1.4 \text{ М}$ ).

(рис. 4, б). Електроліз розчинів тетрафторборату *n*-нітробензендіазонію приводив до полімеризації з незначною швидкістю — за 50—70 хв електролізу конверсія акриlamіду становила лише 20 %.

Водночас особливу увагу привертає той факт, що найвищі виходи поліакриlamіду досягаються у водних розчинах, а в апротонних, як полярних, так і неполярних середовищах полімер взагалі не утворюється. Більше того, добре відомо, що введення води в апротонне реакційне середовище приводить до гасіння ЕХЛ солей арендіазонію [17] внаслідок конкурентного процесу взаємодії електрохімічно генерованих радикалів з молекулами води з утворенням фенолів [19]. Тому можна припустити, що за таких умов ініціювати полімеризаційний процес будуть не арильні радикали, а інші вільнорадикальні частинки, як, наприклад

$(\text{RC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{OH}^{+\bullet}$ , що можуть генеруватися в системі в результаті наступних перетворень [20]:



На нашу думку, такі результати є свідченням того, що процес ініціювання полімеризації солями арендіазонію у протогенних середовищах має значно складніший механізм, а тому потребує подальшого детального вивчення.

**РЕЗЮМЕ.** Електрохімічним відновленням на металічних електродах солей арендіазонію загальної формули  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{NO}_2-$ ) генерировані свободнорадикальні частинки, рекомбінація яких викликає інтенсивне випромінювання світла. Знайдено, що інтенсивність випромінювання зменшується в присутстві винилових мономерів, а саме акриламід, акрилонітрил, метилакрилат та стилірен. На основі результатів електрохімілюмінесцентних досліджень розраховані константи акцептування свободних радикалів мономерами винилового ряду. Досліджено кінетику електрохімічно ініційованої полімеризації акриламід на мідному катоді та знайдено оптимальні умови отримання поліакриламід. Показано, що при використанні в якості ініціатора тетрафторбората  $n$ -метоксибензендіазонію ступінь конверсії акриламід 96–97 % досягається за 4–5 мин електролізу.

**SUMMARY.** The free radical particles, which recombine with intensive light radiation, were generated on the metallic electrodes in the result of the electrochemical reduction of the arenediazonium salts of  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$  general formula (where  $\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{NO}_2-$ ). It was determined, that the light radiation intensity decreases in the presence of vinyl monomers, namely acrylamide, acrylonitrile, methyl acrylate and styrene. The kinetic constants for the acceptation of free radicals by the vinyl monomers were calculated on the basis of the results of electrochemiluminescent measurements. The kinetics of electrochemically initiated polymerization of acrylamide on the copper cathode was studied and optimal conditions for the polyacrylamide production has been determined. It was shown, that conversion 96–97 % acrylamide under the use of  $p$ -methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate as an initiator can be reached for 45 min of electrolysis.

- Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**, № 5. -P. 765—792.
- Adenier A., Combellas K., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2006. -**18**, № 8. -P. 2021—2029.
- Charlier J., Palacin S., Leroy J. et al. // J. Mater. Chem. -2008. -**18**, № 20. -P. 3136—3142.
- Anariba F., DuVall S.H., McCreery R.L. // Anal. Chem. -2003. -**75**, № 15. -P. 3837—3844.
- Bahr J.Z., Yang J., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 27. -P. 6536—6542.
- Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А. // Успехи химии. -1994. -**63**. -P. 269—279.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Копылец В.И. и др. // Журн. общ. химии. -1982. -**52**, № 11. -С. 2540—2543.
- Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. -М.: Химия, 1991.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Присяжний В.М., Обушак Н.Д. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 5. -С. 491—493.
- Лукьянец В.М., Ридош М.С., Крупак И.Н., Ковальчук Е.П. // Журн. физ. химии. -1982. -**54**, № 4. -С. 955—958.
- Ковальчук Е.П., Крупак И.Н. // Сб. науч. тр.: Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений. -М.: Наука, 1990. -С. 127—150.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Крупак И.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 2. -С. 161—164.
- Ковальчук Е.П., Решетняк О.В., Обушак Н.Д., Козловская З.Е. // Новости электрохимии органических соединений: XIV Совещание по электрохимии органических соединений: Тез. докл. -Новочеркасск, 9–11 сентября 1998 г. -Новочеркасск: НГТУ, "Наб-ла", 1998. -С. 18—20.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Reshetnyak O.V. et al. // XLII Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem: Streszczenia. 6–10 wrzesnia 1999, Rzeszow, Polska. -Lancut: Techgraf, 1999. -S. 25.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jackowska K. et al. // Polish J. Chem. -2004. -**78**, № 1. -P. 139—147.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jozwiak L., Blazejowski J. // Ibid. -2000. -**74**, № 1. -P. 67—78.
- Reshetnyak O.V., Kozłowska Z.E., Koval'chuk E.P. et al. // Electrochem. Commun. -2001. -**3**, № 1. -P. 15.
- Решетняк О.В., Сметанецкий В.Я., Ковальчук Е.П. та ін. // Вісн. Харків. націонал. ун-ту. -2005. -№ 648. Хімія. -Вип. 12 (35). -С. 335—339.
- DeTar D., Ballentine A.R. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -**78**, № 16. -P. 3916—3920.
- Daasbjerg K., Sehested K. // J. Phys. Chem. A. -2003. -**107**, № 22. -P. 4462—4469.