



УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

А.А. Коледенков, Я.О. Межуев, Д.В. Ткаченко, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, М.С. Устинова, А.И. Пискарева, Т.А. Сальникова, И.Н. Семенова

Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

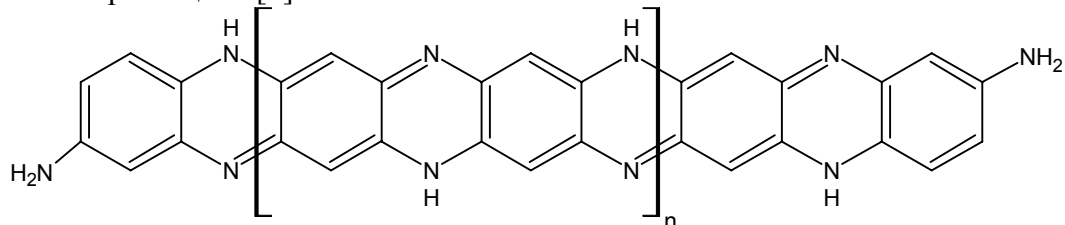
## МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ П–ФЕНИЛЕНДИАМИНА

In this paper mechanism of oxidative polymerization of p-phenylenediamine has been proposed.

В настоящей работе на основании анализа данных литературы предложен механизм окислительной полимеризации п–фенилендиаминa.

Механизм и кинетика окислительной полимеризации анилина широко обсуждается в литературе [1 - 6]. В последние два десятилетия все более возрастает интерес к исследованию закономерностей полимеризации производных анилина. Окислительная полимеризация о– и м–замещенных анилинов не обнаруживает принципиальных отличий от полимеризации анилина, как в отношении структуры образующихся полимеров, так и закономерностей процесса. Окислительная полимеризация п–замещенных анилинов резко отличается от полимеризации о- и м- замещенных аналогов. При окислительной полимеризации ряда п–замещенных анилинов часто наблюдается потеря заместителя [7,8], находящегося в пара–положении, или атака мономером в орто–положение по отношению к аминогруппе исходного ароматического амина. Последний процесс приводит к образованию ряда дефектов структуры образующегося полимера.

Окислительная полимеризация п–фенилендиаминa в умеренно кислых средах характеризуется рядом особенностей, не свойственных другим п–замещенным анилинам. В работе [9] рассмотрены некоторые закономерности гомополимеризации п–фенилендиаминa. Для поли(п–фенилендиаминa), полученного полимеризацией п– фенилендиаминa в солянокислом водном растворе под действием персульфата калия в качестве окислителя, методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии доказана циклоцепная структура полимерной цепи [9].



Настоящая работа ставит своей целью установление возможного механизма окислительной полимеризации п–фенилендиаминa.

Окислительная полимеризация начинается со стадии прямого одноэлектронного переноса с молекулы п–фенилендиаминa на персульфат–ион (схема 1). Скорость полимеризации п–фенилендиаминa должна быть выше скорости окислительной полимеризации анилина, так как введение в пара–



положение дополнительной аминогруппы приводит к стабилизации образующегося катион-радикала, а значит и к увеличению скорости его образования, что находится в соответствии с экспериментом.

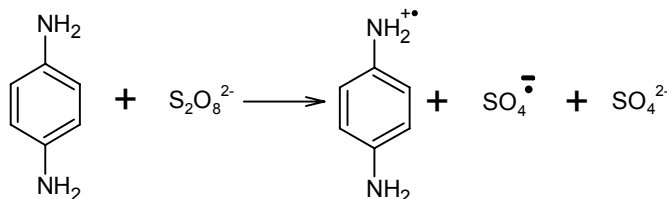
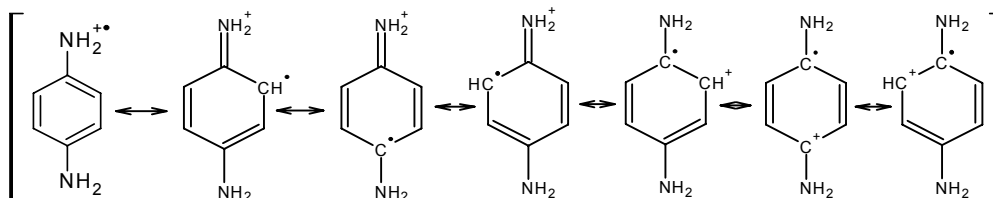
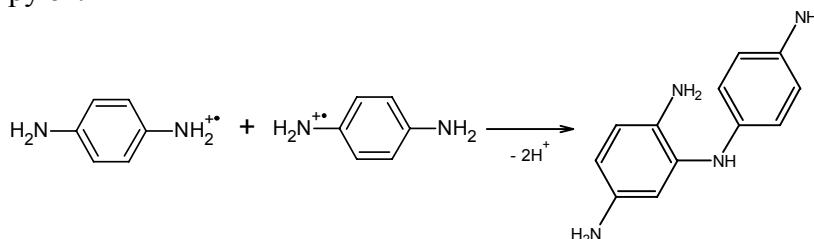


Схема 1.

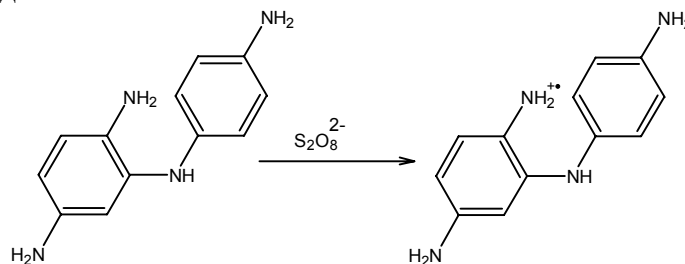
Для катион-радикала *p*-фенилендиамина можно предложить минимум 7 резонансных структур, вносящих приблизительно равный вклад в его стабилизацию.



Катион-радикалы *p*-фенилендиамина после образования быстро рекомбинируют:



Образующийся димер еще более склонен к окислению с образованием катион-радикалов.



Катион-радикал димера склонен к циклизации путем внутримолекулярной радикальной атаки с образованием резонансно стабилизированного радикала, далее рекомбинирующего с катион-радикалом мономера (схема 2). Механизм формирования составного повторяющегося звена образующегося полимера завершается стадией окисления фенилендиаминного фраг-



мента полимерной цепи до соответствующего хинодииминного фрагмента (схема 3).

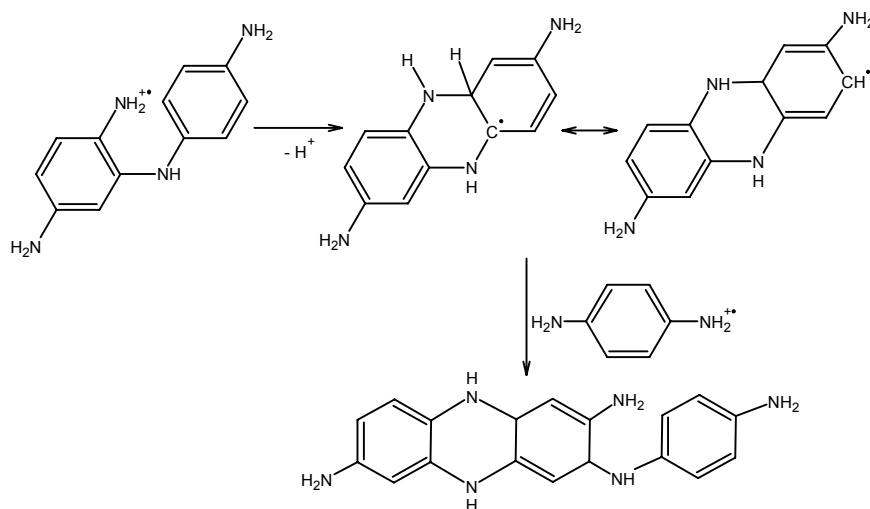


Схема 2.

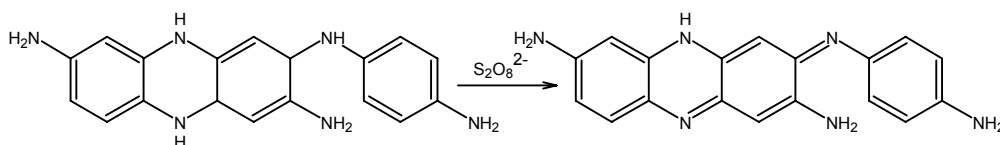
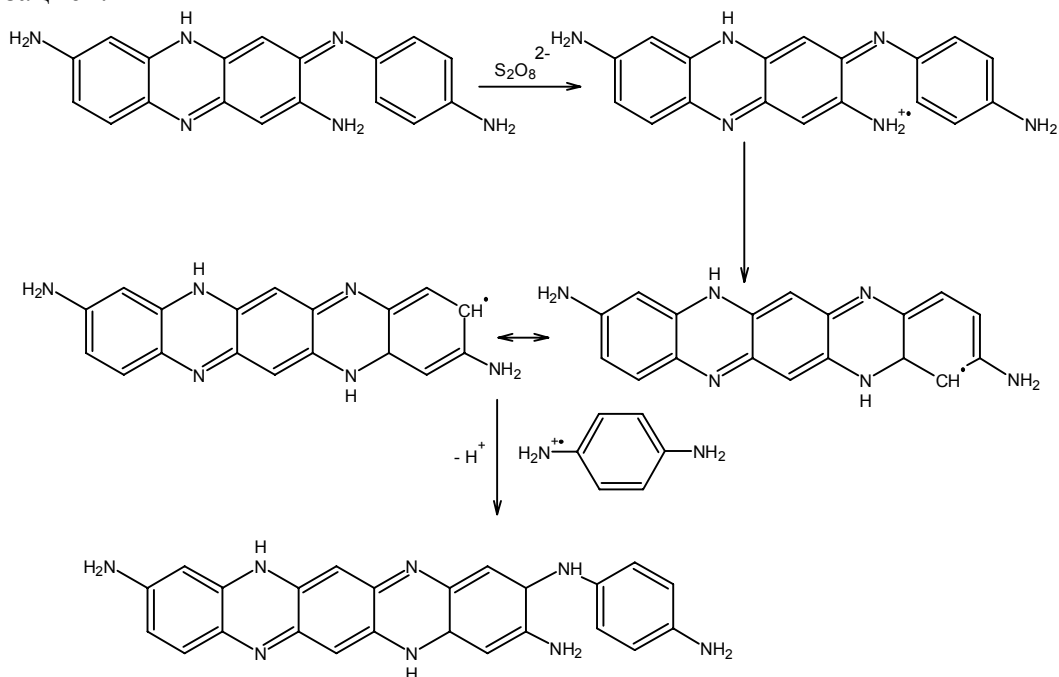


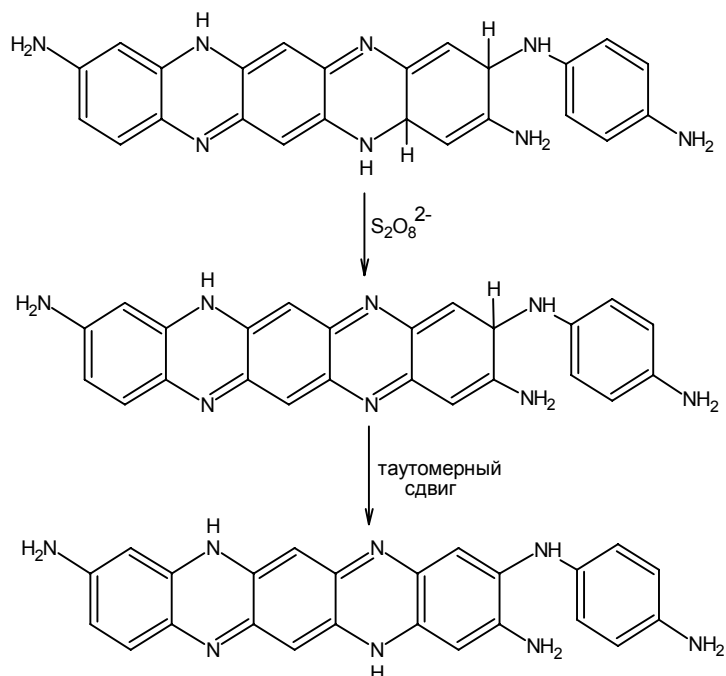
Схема 3.

Формирование следующего звена начинается с одноэлектронного переноса, сопровождающегося внутримолекулярной радикальной циклизацией.





Далее следует окислительная ароматизация под действием пероксидисульфат-иона.



Повторение рассмотренной последовательности приводит к росту цепи с образованием конечного продукта – поли(п-фенилендиамина).

#### Библиографические ссылки

1. Gordana D. Nestorovic. Kinetics of aniline polymerization initiated with iron (III) chloride/ Gordana D. Nestorovic, Katarina B. Jeremic and Slobodan M. Jovanovic. // J. Serb. Chem. Soc., 2006. 71 (8 – 9) 895 – 904 (2006). JSCS – 3482.
2. Stejskal Y., Kratochvil P., Jenkins A. D. // Polymer, 1996. V. 37. № 2. P. 367 – 369.
3. Oyama N., Hirakawa T., Yamamura S. // Annal. Chem., 1987. V. 59. P. 258 – 262.
3. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Polymer, 1993. V. 34, P. 2434 - 2440.
4. Малеев В.И. // Высокомогл. соед., 1962. Т.4. С. 848.
5. Межуев Я.О. Кинетическая модель окислительной полимеризации анилина/ Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.А. Коледенков// Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. [под ред. П.Д. Саркисова и В.Б. Сажина]; / РХТУ им. Д.И. Менделеева М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. Т. XXII. №5. С. 39 – 43.
6. Bacon J., Adams R. N. // J. Am. Chem. Soc., 1968. V. 90. P. 6596.
7. Hand R. L., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc., 1978. V. 125. P. 1059.
8. Li, Mei – Rong, Huang, Run – Feng, Yi Jin, Yu – Liang Yang. // J. App. Pol. Sci., 2001. V. 81. P. 3107 – 3116.