

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:541.64

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОТИАЗОЛА

С. А. САРГИСЯН¹ и К. С. МАРГАРЯН²

¹Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105

²Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци
Армения, 0025, Ереван, ул. Корюна, 2
E-mail: artsar86@mail.ru

Поступило 25 IV 2013

Электрохимическим методом изучена возможность полимеризации 2-аминотиазола в водных и ацетонитрильных средах. Найдены условия анодной электроокислительной полимеризации 2-аминотиазола, обеспечивающие формирование электропроводящей пленки на поверхности платины и стеклогуглерода.

Методом ИК- и электронной спектроскопии охарактеризован полученный полимер. Предложена схема реакций окислительного сочетания 2-аминотиазола.

Рис. 2, библиографических ссылок 11.

Неоднородные электроды с распределением электрохимических свойств по поверхности в последнее время все чаще являются объектами электрохимических исследований. К числу таких электродов относятся как осажденные на поверхности электрода-подложки частицы металлов или другие электроактивные соединения, так и пленки проводящих полимеров с включениями частиц металлов [1-3].

К числу электроактивных полимеров, которые могут служить в качестве модификаторов свойств электродной поверхности, можно использовать полиаминотиазол (ПАТА). Об использовании в медицине, электронике и т.д. аминопроизводных тиазола к настоящему времени известно мало [4, 5]. В приведенных работах показано, что тиазольная система электрохимически активна, устойчива к действию агрессивных

реагентов, образует интермедиаты с эффективной электронной делокализацией в реакциях, протекающих по катионному, анионному и радикальному механизмам [5-8].

Учитывая вышеизложенное, нами сделана попытка формирования полиаминотиазольных пленок на платиновом и стеклоуглеродном электродах.

Экспериментальная часть

Синтез пленок полиаминотиазольных (ПАТА) пленок проводили в трехэлектродной ячейке путем электрополимеризации мономерного 2-аминотиазола при циклировании потенциала в различных пределах, с рабочим платиновым электродом в воде и ацетонитриле проволоки ($d=0.3$ см, $l=1.4$ см) или стеклоуглеродным стержнем и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Перед началом эксперимента поверхность рабочего электрода очищали кратковременной поляризацией в концентрированной серной кислоте. Для синтеза и исследования полимерных пленок использовали потенциостат "ПИ-50-1" с программатором "ПР-8", скорость развертки потенциала $V=40$ мВ/с. Препаративный электросинтез осуществляли в гальваностатическом режиме на гладком платиновом ($S=1$ см²) и стеклоуглеродном (СУ-12, СУ-25) электродах ($S=2$ см²) при плотности тока $j=0.65-0.7$ мА/см² в течение 30-40 мин. ИК-спектры пленок и покрытий снимали на спектрометре "Specord M-80", используя запрессованные таблетки КВг, электронные спектры поглощения – на спектрофотометре "Perkin-Elmer Lambda 35 UV-VIS".

Мономер, синтезированный и очищенный согласно методике [9], представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 91-92°C.

Результаты и их обсуждение

Циклические вольтамперограммы, снятые на платиновом и стеклоуглеродном электроде в диапазоне потенциалов $E=0.2-1.8$ В, указывают на то, что АТА подвергается электроокислительной полимеризации. Как видно из рис. 1, электрохимическое окисление АТА является необратимым процессом, начинающимся при $E_1>0.7-0.9$ В и характеризующимся наличием двух последовательных волн анодного тока как на платине, так и на стеклоуглероде.

Первая волна может быть приписана процессу образования резонансного стабилизированного катион-радикала, инициирующего полимеризацию. Вторая анодная волна в области $E_2=1.35-1.5$ В связана, по всей вероятности, с дальнейшим электроокислением образующихся

продуктов сочетания катион-радикалов. Следует отметить, что на стеклоуглеродном аноде оба максимума перемещаются в более высокие анодные области.

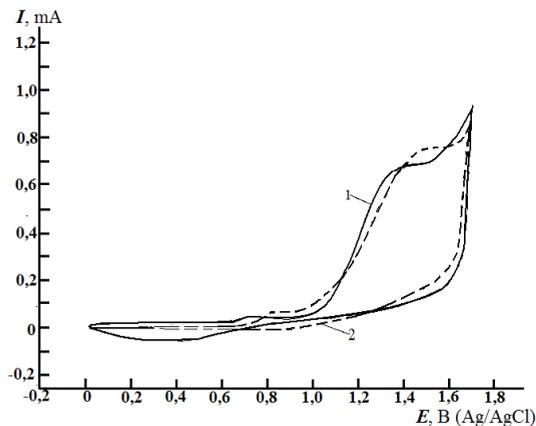


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на платиновом (1) и стеклоуглеродном (2) электродах для растворов 2-аминотиазола: фон – 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле, C_{АТА}=0,01 М.

Следует отметить, что процесс электроокисления АТА легко протекает в ацетонитрильных растворах. Устойчивая полимерная пленка, охарактеризованная ИК- и УФ- спектрами, была получена в гальваностатическом режиме электролиза при плотности тока $j=0.6-0.7 \text{ mA/cm}^2$ в течение 30-50 мин в ацетонитриле.

В ИК- спектре полиаминотиазольных пленок обнаружены широкие полосы валентных ($3150-3500 \text{ cm}^{-1}$) и деформационных колебаний ($1600-1650 \text{ cm}^{-1}$) сопряженных amino- и иминогрупп, свойственные полиаминоаренам [1], а также размытая полоса валентных колебаний тиазольного кольца средней интенсивности ($1250-1400 \text{ cm}^{-1}$).

В электронных спектрах ПАТА, полученных в ацетонитриле, проявляются резкая интенсивная полоса при 360 нм, отнесенная к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в цепи сопряжения и имеющая значительный bathochromный сдвиг по сравнению со спектром мономера (257 нм, этанол), а также размытая (связанная с возбуждением в биполярную зону) полоса поглощения в области 550-700 нм.

Для изучения электрохимической активности ПАТА пленки нами сняты циклические вольтамперограммы пленок на платиновом и стеклоуглеродном электродах. Как показывают исследования (рис. 2), электрохимическая активность тонких пленок ПАТА достаточно велика.

Волна при $E=1.0-1.3 \text{ В}$, судя по разности потенциалов катодного и анодного пиков ($E=40-60 \text{ мВ}$), проявляет значительную степень обратимости, которая не так четко выражена относительно редокс-максимумов в интервале потенциалов $E=0.5-0.8 \text{ В}$ (рис. 2). Поведение в сходных условиях битазолилсодержащих олиготиофенов [1] значительно менее воспроизводимо, пики окисления плохо разрешены.

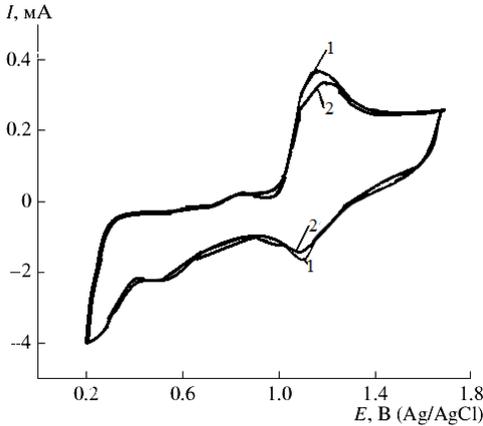
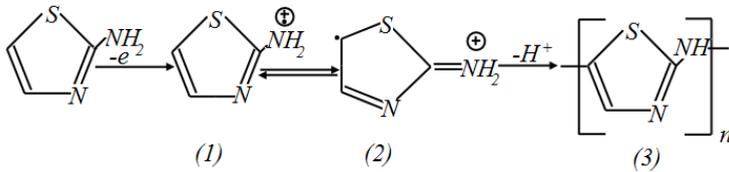


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ПАТА на платиновом (1) и стеклоуглеродном (2) электродах. Условия электросинтеза: $j=0.67 \text{ mA/cm}^2$, $\tau=40 \text{ мин}$, фон – 0.1 M LiClO_4 в ацетонитриле.

Учитывая вышеизложенное, а также литературные данные [10, 11], более вероятный механизм электродных реакций можно описать схемой:



Первая стадия представляет собой одноэлектронное окисление 2-аминотиазола с образованием катион-радикала (1), способного вступить в реакцию окислительного сочетания по типу «голова-хвост» с продуктом собственной изомеризации (2), как в случае первичных ариламинов [1], образуя полиаминотиазол 3.

Таким образом, на основе 2-аминотиазола электрохимическим методом синтезировано полиаминотиазольное покрытие на платиновом и стеклоуглеродном электродах.

ԱՄԻՆԱԹԻԱԶՈՒԻ ՏԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԵԿԱՆ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Ն. ՄԱՐԳՍՅԱՆ և Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ացետոնիտրիլի և ջրային միջավայրում ուսումնասիրվել է 2-ամինաթիազոլի էլեկտրաքիմիական պոլիմերման հնարավորությունը: Գտնվել են 2-ամինաթիազոլի անոդային պոլիմերման պայմանները, որոնք ապահովում են պլատինային և ածխապակե էլեկտրոդների մակերևույթին էլեկտրահաղորդիչ թաղանթի կազմավորումը: ԻՆ- և էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի եղանակներով բնութագրվել են սինթեզված պոլիմերները: Առաջարկվել է ընթացող ռեակցիաների ամինաթիազոլի օքսիդացմամբ պոլիմերման սխեման:

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMER FILMS BASED ON AMINOTHIAZOLE

S. A. SARGSYAN and K. S. MARGARYAN

State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
Yerevan State Medical University after Mkhitar Heratsi
2, Koryun Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: artsar86@mail.ru

By the electrochemical method the possibility of polymerization of 2-aminothiazole in water and acetonitrile media was explored. The conditions of anode electro-oxidative polymerization of 2-aminothiazole that provide formation of electroconducting films on the platinum and carbon glass surfaces (SU-12, SU-25) were revealed. By the methods of IR- and electron spectroscopy the obtained polymer was characterized. A scheme of the oxidative coupling reaction 2-aminothiazole is proposed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кондратьев В.В., Бабкова Т.А., Елисеева С.Н. // Электрохимия, 2012, т. 48, №2, с. 226.
- [2] Kim B.Y., Cho M.S., Kim Y.S., Son Y. // Synthetic Metals, 2005, v. 153, p. 149.
- [3] Tezzi F., Zanazdi C., Martina V., Pigani L., Seebr R. // J. Electroanal. Chem., 2008, v. 75, p. 619.
- [4] Jenkins I.H., Pickup P.G. // Macromolecules, 1993, v. 26, p. 4450.
- [5] Дубровский Р.А., Аксиментьева Е.А. // Электрохимия, 2008, т. 44, №2, с. 252.
- [6] Bolognesi A., Catellani M., Destri S., Porzio W. // Synth. Metals, 1987, v. 18, p. 129.
- [7] Aldissi M., Nytray A.M. // ACS Symo. Ser., 1987, v. 346, p. 559.
- [8] Bartlett P.N., Chung L.Y., Moore P. // Electrochim Acta, 1990, v. 35, p. 1273.
- [9] Ясницкий Б.Г., Дольберг Е.Б. Методы получения химреактивов и препаратов. Вып. 11, М., Изд. ИРЕА, 1964, 22 с.
- [10] Tarraga A., Molina P., Curiel D., Desampazados Velasco M. // Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 8453.
- [11] Hutchison G.R., Ratner M.A., Marks T.J. // J. Phys. Chem., 2005, v. 109, p. 3126.