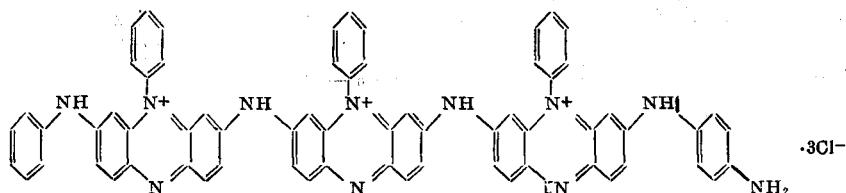


ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ
И ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ

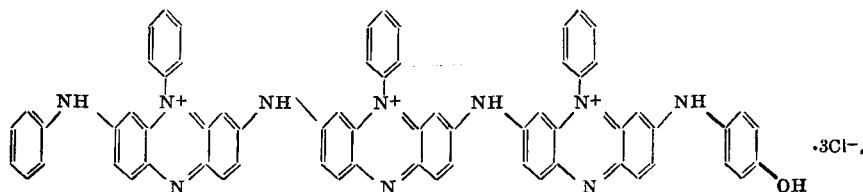
XIX. О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ АНИЛИНОВОГО ЧЕРНОГО

B. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин

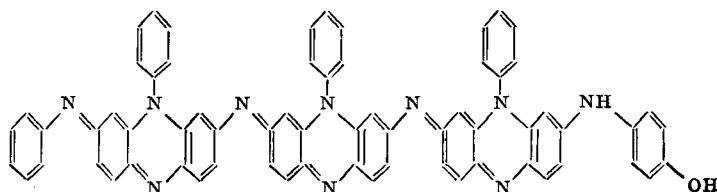
Анилиновый черный (АЧ) скорее всего не является индивидуальным соединением. Обычно для него принимают формулы, основанные на работах Грина [1]



или



а для основания, соответственно



Иоффе и Метрикина [2] поставили эти формулы под сомнение, но не дали никакой альтернативы. Во всяком случае работы всех исследователей АЧ позволяют считать его, а также промежуточные продукты образования его из анилина, полимерами или олигомерами с повторяющимися хинондиминными группировками.

Одним из нас [3] недавно было указано на связь энергии низшего не-заполненного уровня, энергии активации проводимости и некоторых других свойств многоядерных ароматических соединений с накоплением хинондиминных ядер в молекуле. Хинондиминные группировки, содержащие координационно-ненасыщенные атомы азота, должны еще более способствовать легкости возбуждения молекулы, чем хиноидные ядра. Ион-

ные структуры, возникающие при солеобразовании, также облегчают возбудимость.

Все эти соображения и обусловили выбор АЧ в качестве объекта нашего исследования.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

АЧ был получен по одной из прописей Грина и Джонсона [4]. 16 г анилина и 48 мл 31%-ной HCl растворяют в 200 мл воды. Отдельно в 600 мл воды растворяют 24 г бихромата калия и оба раствора смешивают на холоду. Через час быстро нагревают до 70°, выдерживают при этой температуре 30 мин. и отсасывают. Осадок промывают горячей водой до бесцветного фильтрата. Полученный хлоргидрат АЧ извлекают спиртом в аппарате Сокслета до прекращения окрашивания спирта и сушат. Основание АЧ получают получасовым кипячением хлоргидрата с раствором аммиака и отмыvkой водой до отрицательной реакции на ион хлора.

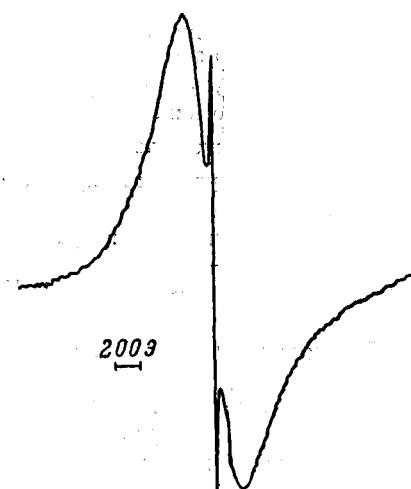
Сухое основание дает при сожжении 22% золы, что соответствует содержанию в нем ~ 15% хрома.

Для удаления этого комплексно связанного хрома вещество выдерживают 15 мин. при 40° с 150 мл соляной кислоты уд. веса 1,19, отсасывают и отмывают горячей водой, повторно отрабатывают таким же количеством соляной кислоты, выдерживая 30 мин. при 80°, затем отмывают горячей водой и кипятят спиртом и разлагают хлоргидрат кипячением с водным аммиаком. Отмытое водой основание растворяют при 50—70° в чистой 80—90%-ной уксусной кислоте и профильтрованный раствор выливают в 2%-ный водный раствор хлористого натрия. Выпавший хлоргидрат промывают водой и действием аммиака переводят в основание; отмытое от хлорид-иона вещество высушивают.

Грин и Джонсон придавали этому веществу брутто-формулу $C_{66}H_{48}O_2N_{10}$ и находили в нем 13,85 % N, что хорошо соответствует вычисленному значению. Нами найдено 14,22 % N. По данным указанных авторов, основание связывает 2 молекулы HCl, т. е. хлоргидрат должен иметь брутто-формулу $C_{66}H_{48}O_2N_{10}Cl_2$. Вычисления дают для этой формулы 12,90 % N и 6,55 % Cl; при анализе нами найдено 12,90 % N и 6,83 % Cl, что вполне удовлетворительно совпадает с данными Грина. Следует отметить, что эти результаты не находятся в соответствии с приведенной нами выше широко распространенной в литературе формулой хлоргидрата АЧ [9].

Нами были исследованы различные полученные образцы АЧ, а именно: 1) первоначально полученное вещество, отмытое водой, но не экстрагированное спиртом; 2) содержащий хром хлоргидрат, полученный после спиртовой экстракции; 3) соответствующее ему основание; 4) хлоргидрат, полученный после удаления хрома и переосаждения из уксусной кислоты и 5) полученное из него основание АЧ.

Магнитные свойства были исследованы методом радиоспектрометрии на волне длиной 3,2 см. Все исследованные образцы давали широкую (около 450 эрстед) линию электронного paramagnитного резонанса (ЭПР), весьма схожую со спектром ЭПР оксида хрома. На эту широкую линию накладывался узкий (11—13 эрстед) синглет с g-фактором 2,00 и интегральной интенсивностью порядка 10^{19} — 10^{20} парамагнитных частиц на грамм. По мере удаления хрома действием соляной кислоты, а также после переосаждения из уксусной кислоты интенсивность парамагнитного поглощения несколько убывала, но порядок величины оставался тем же. Типичный для АЧ спектр ЭПР представлен на рисунке.



Спектр ЭПР анилинового черного

После прогрева образцов в течение нескольких часов при 200° широкая линия во всех случаях исчезала. Очевидно, что наличие ее связано не с присутствием хрома, а с особенностями строения исследуемого вещества. Появление широких линий в спектрах ЭПР синтетических полимеров уже отмечалось в литературе [5].

Узкий сигнал ЭПР неоднократно наблюдался нами и ранее при исследовании систем с сопряженными связями [6, 7]. Незначительное уменьшение интенсивности узкого сигнала, наблюдавшееся после удаления из АЧ хрома, можно связать с частичной деструкцией вещества в процессе жестких обработок кислотами.

Измерения электропроводности в пределах 20—80° показали, что в этой области электропроводность АЧ подчиняется уравнению для полупроводников $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/kT}$. Как и следовало ожидать, значения проводимости (см. таблицу) для образцов хлоргидратов оказались значительно выше, чем для оснований АЧ. Низкие значения E и σ_0 приводят к довольно высокой для органических веществ проводимости при обычной температуре с положим ходом кривой $\sigma = f(T)$.

Образец, не очищенный спиртовой экстракцией от низкомолекулярных фракций, дал в области 40° излом температурной кривой проводимости с резким снижением энергии активации и возрастанием проводимости.

Магнитные и полупроводниковые свойства АЧ позволили предположить и наличие у него катализитической активности [8]. Оказалось, что все образцы АЧ (причем хлоргидраты в большей степени, чем соответствующие основания, а освобожденные от хрома — слабее, чем хромсодержащие) катализируют распад перекиси водорода. Оксис хрома, как таковая, этого эффекта не дает. Подробнее катализитические свойства АЧ нами не исследовались.

Электропроводность различных образцов АЧ

Вещество	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\sigma_{300^\circ\text{K}}, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
Первоначальное вещество до экстракции спиртом	0,45* 0,20**	10 ² * 10 ^{1,5} **	10 ⁻⁵ * 10 ^{-1,5} ***
Хромсодержащий АЧ, основание	0,81	100,9	10 ⁻¹³
То же, хлоргидрат	0,35	10 ⁻²	10 ⁻⁸
По удалении хрома, основание	0,61	10 ^{-1,6}	10 ⁻¹²
То же, хлоргидрат	0,17	10 ^{-2,2}	10 ⁻⁵

* В интервале 20—40°. ** В интервале 40—80°. *** При 350°К.

В экспериментальной части работы принимала участие Р. И. Евграфова.

Авторы глубоко признательны Е. И. Балабанову, выполнившему измерения электропроводности, а также В. Л. Тальрозе, в лаборатории которого эти измерения проводились.

Выводы

- Окислением анилина бихроматом получены различные образцы хлоргидрата и основания анилинового черного (АЧ).
- Все образцы АЧ показали наличие электронного парамагнитного поглощения с широкой линией, сходной с линией окиси хрома, и наложенным на нее узким сигналом с $g = 2,00$. Широкая линия исчезает после прогрева образца.

3. Все образцы АЧ катализировали разложение перекиси водорода и оказались полупроводниками с проводимостью при обычной температуре порядка 10^{-13} — $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и максимальной проводимостью при 80° около $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

4. Авторы связывают описанные свойства АЧ с накоплением в молекулах повторяющихся хинондиимиинных группировок.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Green, S. Wolff, Ber., 46, 33, 1913.
2. И. С. Иоффе, Е. М. Метрикина, ЖРФХО, 62, 1101, 1115, 1930.
3. В. П. Парини, Докл. АН СССР, 135, 335, 1960.
4. A. G. Green, W. Johnson, Ber., 46, 3775, 1913.
5. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1647, 1959.
6. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
7. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1494, 1960.
8. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1689, 1959.
9. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, 1957.

POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS AND WITH HETEROATOMS IN THE CONJUGATED BOND CHAIN. XIX. SOME PROPERTIES OF ANILINE BLACK

V. P. Parini, Z. S. Kazakova, A. A. Berlin

Summary

It has been shown that aniline black obtained by dichromate oxidation of aniline gives electron paramagnetic resonance spectra containing a wide line (ca. 450 oersteds) with superposition of a narrow (11–12 oersteds) signal. The wide line disappears on heating the specimen. Removal of chromium by treatment with hydrochloric acid and reprecipitation from acetic acid does not change the nature of the EPR spectrum. Aniline black possesses catalytic properties and is a semiconductor. The electroconductivity of the base is 10^{-13} — $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and of the hydrochlorides 10^{-6} — $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The authors associate these properties of aniline black with the accumulation in the molecule of quinonodiimine groupings...