

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ С ПАРАМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В. И. Мальцев, В. Б. Лебедев, В. А. Ицкович, А. А. Петров

При изучении окисления ароматических аминов, анилина, дифениламина и трифениламина серной кислотой нами были получены черные порошкообразные, нерастворимые в обычных растворителях продукты, обнаруживающие парамагнитность и полупроводниковые свойства. Они содержали примерно 0,3—1 атом серы на один атом азота. Окисление тех же аминов другими окислителями, например хромовой смесью, также приводило к продуктам с парамагнитными свойствами.

Наибольшую интенсивность сигнала ЭПР обнаруживают вещества, образующиеся при окислении дифениламина, и наименьшую — при окислении анилина. Интенсивность сигнала возрастает после нагревания полимеров до 100° и сохраняется на повышенном уровне в течение нескольких месяцев. Аналогичный эффект наблюдается при облучении образцов УФ-светом и при пропускании через них электрического тока. Интенсивность полосы парамагнитного поглощения увеличивается при охлаждении образцов до —180°. При комнатной температуре ширина полосы для продуктов окисления дифениламина и анилина около 50 гаусс, *g*-фактор свободного электрона (сравнение с ДПГ).

Данных о химическом исследовании полимерных продуктов, образующихся при действии концентрированной серной кислоты или других окислителей на ароматические амины при нагревании, в литературе мы не нашли.

При действии дымящей серной кислоты при 80° на дифениламин были получены дифенилбензидин и дефенилбензидинсульфон [1]. В остальных описанных случаях окисление проводили в более мягких условиях. При окислении дифениламина кислородом в толуольно-спиртовом растворе наблюдалось образование свободных радикалов типа Ar_2NO [2].

Окисление анилина обстоятельно исследовали главным образом в связи с выяснением вопроса о строении красителя «анилинового черного». На ранних стадиях окисления установлено образование соединений иминного типа (например, красного имина Вильштеттера). Относительно строения красителя, образующегося на конечной стадии окисления, нет единой точки зрения. По одним данным он содержит феназиновые циклы [3], по другим — хинонные группировки [4].

Строение «анилинового черного», предложенное Урбанским и Чис-Леванской [4], очень близко к строению полимеров, образующихся при конденсацииベンзидина с хлоралем в присутствии ацетата натрия. Эти полимеры, как недавно показано, обладают парамагнитными свойствами [5]. Возможно, что причина парамагнитности полученных нами продуктов и полимеров, образующихся при вышеуказанной конденсации, одна и та же. Семенов [6] предполагает, что появление сигнала ЭПР связано в таких случаях с «распариванием» неподеленной пары электронов азота и коллективным взаимодействием их с электронами сопряженных связей.

Развитию теории этого вопроса могут способствовать исследования по так называемым «бирадикальным молекулярным соединениям». Установлено, что смеси порошков соединений, обладающих окислительными и восстановительными свойствами, обнаруживают парамагнетизм [7]. Это относится, например, к смесям ароматических аминов и хинонов.

Появление парамагнетизма в подобных случаях объясняется уменьшением энергетического барьера между диамагнитным синглетным и парамагнитным триплетным состояниями, в результате чего триплетный уровень оказывается заселенным в степени, достаточной для появления сигнала ЭПР уже при комнатной температуре. Следует, однако, заметить что температурная зависимость интенсивности сигнала узких полос ЭПР в случае подобных смесей и полидифениламинохинонов одинакова: последние ведут себя как обычные парамагнетики.

Полученные нами продукты, по всей вероятности, содержат хиноновые и аминные группировки, взаимодействие между которыми в твердом полимере может иметь тот же характер, что и в смесях порошков хинонов и аминов или в полидифениламинохинонах. Появление сигнала ЭПР, очевидно, связано с присутствием атомов азота. Атомы серы скорее всего не принимают участия, в данном случае, в генерировании парамагнитного состояния, так как парамагнетизм обнаруживают и продукты окисления аминов хромовой смесью. Тем не менее в случае образования тиантреновых циклов можно было ожидать появления парамагнетизма в результате окисления атомов серы [8].

До получения других данных по рассматриваемому вопросу мы объясняем появление парамагнитных свойств у наших полимеров равновесным переходом части неспаренных электронов атомов азота в триплетное состояние. Влияние нагревания объясняется очисткой поверхности полимеров от следов влаги и растворителей, использованных при их получении (наблюдалась потеря в весе). Влияние электрического тока также связано с очисткой поверхности от ионов (после пропускания электрического тока полимеры обнаруживают ЭДС, т. е. работают как аккумуляторы).

Экспериментальная часть

Окисление аминов проводили следующим образом. Исходный амин (анилин в виде соли) растворяли в возможно меньшем количестве концентрированной серной кислоты и полученный раствор нагревали до окончания бурной реакции, сопровождающейся вспениванием и выделением SO_2 . В случае анилина раствор сразу приобретал темную окраску. При окислении дифениламина цвет раствора изменялся от зеленого, через синий, желтый, оранжевый, красный и до черного. При окислении трифениламина также имело место постепенное изменение окраски раствора. Это указывает, что во всех случаях процесс проходит через ряд промежуточных стадий.

После окончания реакции смесь нейтрализовали щелочью, полимер отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре водой, затем спиртом и, наконец, эфиром. Аналитические данные для трех продуктов сведены в таблицу.

Исходный амин	Найдено, %				
	C	H	N	S	O (по разности)
Анилин	49,15	2,77	10,30	16,23	21,55
Дифениламин	63,64	3,59	4,56	9,87	18,34
Трифениламин	65,15	4,94	3,96	3,83	22,12

При окислении аминов хромовой смесью получали аналогичные продукты, однако они не содержали серы. Исследование парамагнитных свойств продуктов производили на ЭПР-спектрометре конструкции В. Б. Лебедева, изготовленном в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, с низкочастотной модуляцией магнитного поля (1000 Гц), синхронным детектированием и записью спектра на самопишущем потенциометре. В приборе использован объемный резонатор проходного типа с соб-

ственной частотой 9346 *Мег*. Чувствительность прибора — около $4 \cdot 10^{13}$ парамагнитных частиц в образце (по дифенилпикрилгидразилу). Калибровку магнитного поля производили по спектрам ЭПР известных радикалов.

Выводы

1. Окислением ароматических аминов получены порошкообразные продукты, обладающие парамагнитными свойствами.
2. Сделана попытка дать объяснение обнаруженному явлению по аналогии с парамагнетизмом полидифениламинохинонов и «бирадикальных» молекулярных соединений.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kadiera, Ber., 38, 3575, 1905.
2. R. Hoskins, J. Chem. Phys., 25, 788, 1956.
3. Beilsteins, Handbuch d. org. Chem., IV Aufl., 12, S. 131.
4. Т. Урбанский, К. Чис-Леванская, Бюл. Польской АН, отд. 3, 4, 767, 1956.
5. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1647, 1959.
6. Н. Н. Семенов, Основные проблемы химической кинетики, Изд. АН СССР, 1959 г.
7. D. Bejtl, H. Kainer, A. C. Rose-Innans, J. Chem. Phys., 30, 765, 1959.
8. A. Fava, P. B. Sogno, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1078, 1957.

NITROGEN-CONTAINING POLYMERS WITH PARAMAGNETIC PROPERTIES

V. I. Maltsev, V. B. Lebedev, V. A. Itskovich, A. A. Petrov

Summary

Insoluble powders with paramagnetic and semiconductor properties have been obtained on oxidizing aromatic amines (aniline, diphenylamine and triphenylamine). The intensity of the EPR signal increases after heating or UV irradiation of the specimens or after passing an electric current through them, or cooling them to — 180°. The products obtained apparently contain quinoid and amine groupings, interaction of which in the solid polymer is of the same nature as that taking place in paramagnetic mixtures of quinone and amine powders or in polyphenylaminoquinones.