

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 9

1963

УДК 547.554

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ. II

B. И. Мальцев, B. A. Ицкович

Окислением анилина, дифениламина и трифениламина концентрированной серной кислотой при нагревании в нашей лаборатории были получены черные пеплавкие полимерные продукты, обладающие парамагнитными и электропроводящими свойствами [1]. Продолжая исследования в области окисления аминов серной кислотой, мы получили полимерные парамагнитные продукты из *n*-фенилендиамина, бензидина, α - и β -нафтаминов.

Результаты элементарного анализа показывают, что наиболее глубокому окислению подвергается бензидин (табл. 1).

Таблица 1
Данные по составу полимеров

Исходный амин	Полимеры содержат, %				
	C	H	N	S	O
<i>n</i> -Фенилендиамин	48,87	9,04	5,52	3,67	62,9
Бензидин сернокислый	20,57	7,78	5,81	5,24	60,6
α -Нафтамилин	36,04	6,09	5,51	—	52,36
β -Нафтамилин	39,22	3,24	11,84	—	45,7
	38,14	3,29	9,02	—	49,55

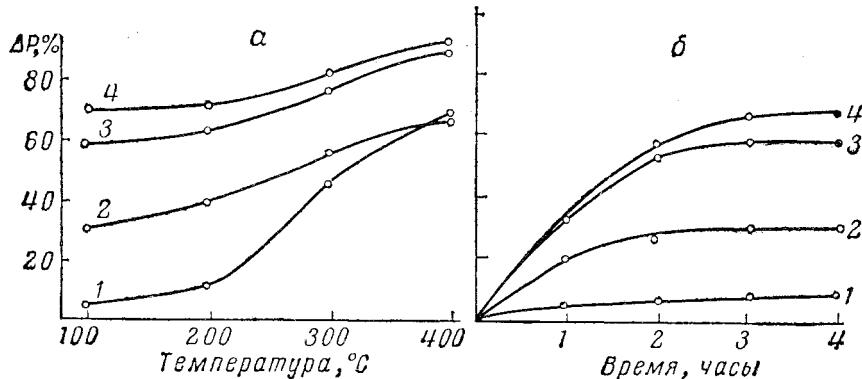
Продукты окисления нафтаминов не содержат серы, что исключает возможность объяснения их парамагнетизма за счет наличия группировок, содержащих серу [1]. Эти же полимеры отличаются твердостью и повышенной термической устойчивостью. Наименьшую термическую устойчивость обнаружил полимер из *n*-фенилендиамина. Кривые зависимости потерь веса образцов при нагревании в зависимости от температуры (при одной выдержке) и времени нагревания (при одной температуре) представлены на рисунке *a* и *b*.

Сигналы ЭПР указанных продуктов представляют собою синглеты с *G*-фактором свободного электрона и шириной линии 7—8 эрстед (сравнение с дифенилпикрилгидразилом). Интенсивность сигнала ЭПР возрастает после термообработки полимеров при 100—200°. При повышении температуры до 300—400° интенсивность сигнала продуктов окисления нафтаминов сохраняется на повышенном уровне, а продуктов окисления фенилендиамина и бензидина снижается до уровня интенсивности продуктов, не подвергавшихся термообработке.

С целью выяснения зависимости характера образующихся полимеров от глубины окисления нами было более подробно исследовано окисление дифениламина серной кислотой.

Как уже указывалось ранее, при окислении дифениламина имеет место последовательное изменение окраски раствора; образование нерастворимо-

го полимера сопровождается вспениванием реакционной массы. В этот момент температура реакционной массы достигает максимума, а затем начинает понижаться. Чтобы установить, на какой стадии образуются продукты с парамагнитными свойствами, реакция окисления была проведена в пробирке, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра. В процессе реакции наблюдалось обычное изменение цвета смеси и образование на последней стадии аморфной массы. Сигнал ЭПР появляется лишь на стадии образования аморфной нерастворимой массы.



Зависимость потери веса образцов (ΔP): *a* — от температуры. Время выдержки — 4 часа; *б* — от времени выдержки. Температура 100°:

1 — продукт окисления β -нафтиламина, 2 — продукт окисления α -нафтиламина, 3 — продукт окисления бензидина, 4 — продукт окисления *n*-фенилендиамина

Из литературных данных [2] известно, что при взаимодействии дифениламина с серной кислотой в весовом соотношении 1 : 1,2 при 160—170° получается зеленая густая стеклообразная масса, содержащая непрореагировавший дифениламин, дифениламинмоносульфокислоту и дифениламиндисульфокислоту. Мы воспроизвели этот опыт, причем были получены продукты, не обладающие парамагнитными свойствами.

Изменяя количество серной кислоты (при этом изменялась максимальная температура и время ее достижения), мы получили полимерные продукты, содержащие различное количество неспаренных электронов и обладающие различной окраской и растворимостью. Свойства их сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства и условия получения полимеров

№ п. р.	Условия опыта			Цвет продукта	Результаты анализа, %					Содержа- ние неспарен- ных элект- ронов на 1 г
	весовое соотноше- ние реа- гентов	температура при мак- симальном образова- нии про- дукта, °C	время образо- вания про- дукта, мин.		C	H	N	S	O	
1	0,19 : 1	250	—	Зеленый	79,56 79,03	5,41 5,25	3,01	6,43	— —	2,2 · 10 ¹⁸
2	0,24 : 1	250	—	Темно-зе- леный	80,52	5,37	3,13	5,42	— —	1,7 · 10 ¹⁸
3	0,67 : 1	215	16	Светло-ко- ричневый	57,55	5,45	4,14	7,85	25,0	3,7 · 10 ¹⁹
4	1,68 : 1	196	12	Темно-ко- ричневый	56,40	5,67	2,78 —	6,51 2,83	28,64 —	5,5 · 10 ¹⁹
5	2,8 : 1	200	11	То же	51,98	6,10	3,49	6,07	32,36	1,7 · 10 ¹⁹
6	8,5 : 1	160	8	Черный	44,56	5,76	4,06	5,06	40,56	2,3 · 10 ¹⁹
7	16,8 : 1	160	7	»	47,40	4,10	4,53	7,02	36,95	2 · 10 ¹⁹
				»	47,59	4,14	—	—	—	—

Из полученных данных следует, что количество неспаренных электронов в полимерах зависит от условий их получения: с возрастанием соотношения «кислота : амин» уменьшается время протекания реакции и снижается максимальная температура образования полимера и возрастает степень окисления.

Вещества № 1 и № 2 частично растворимы в бензоле, причем в растворе сигнал ЭПР сохраняется. Фракция, нерастворимая в бензоле, содержит $1,3 \cdot 10^{19}$ электронов на 1 г. Все полимеры растворяются в концентрированной серной кислоте с образованием сине-фиолетовых растворов, которые, однако, не обладают парамагнитными свойствами.

Обращает на себя внимание различное поведение при термообработке (1 час при 100°) полимеров, полученных при весовом соотношении «кислота : амин» $(0,2 \div 3) : 1$ и большом ($20 \div 30$ -кратном) весовом избытке серной кислоты. Полимеры последнего типа очень сильно уменьшаются в весе (потери до 60%) и обнаруживают возрастание числа неспаренных электронов. Полимеры, полученные при весовом соотношении «кислота : амин» $(0,2 \div 3) : 1$, мало изменяются в весе ($2 \div 15\%$), однако, содержание неспаренных электронов либо незначительно уменьшается, либо остается неизменным.

Полученные нами полимерные продукты с парамагнитными свойствами по своим свойствам схожи с полимерами типа полиарилацетилена и полимерами, содержащими ароматические ядра и гетероатомы в цепи сопряжения, описанными другими авторами (см., например, [3]). Количество неспаренных электронов в полученных нами полимерах составляет $10^{17} \div 10^{19}$ электронов на 1 г продукта; для них наблюдается повышение интенсивности сигнала ЭПР с понижением температуры до -180° и в результате термообработки. Они обнаруживают сопротивление порядка $10^3 \div 10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$, т. е. свойства полупроводников. Имеется сходство по внешнему виду и по отношению к обычным растворителям: все это глубокоокрашенные, нерастворимые в органических растворителях продукты. Такое сравнение наводит на мысль об общности причин их парамагнитных свойств.

Общепринятая теория парамагнитных свойств подобных веществ еще не создана. Парамагнетизм полимеров с гетероатомами в цепи сопряжения связывают с образованием комплексов с переносом заряда [4], либо с образованием хиноидных радикалов [5]. Парамагнетизм полимеров типа полиарилацетилена объясняют наличием фракций, содержащих электроны, легковозбуждаемые в триплетное состояние [5]. Семенов [6] вводит представление о наличии в таких полимерах «коллективных электронных уровней», что перекликается с теоретической работой Алмазова [7].

В этой связи интересно отметить, что появление неспаренных электронов в случае полимеров, образующихся при окислении ароматических аминов, связано с переходом реакционной смеси в твердое состояние. Вероятно, можно объяснить парамагнетизм полученных нами полимеров донорно-акцепторным взаимодействием не только между хиноидными и аминными группировками, но и между отдельными фракциями полимера, обладающими различным средством к электрону, которое и придает всей системе «квазиметаллический» характер.

Экспериментальная часть

Методика окисления аминов серной кислотой описана в предыдущей работе [1]. Исследование ЭПР полимеров проводили на спектрометре системы инж. Лебедева [8]. Концентрацию неспаренных электронов определяли путем сравнения со стандартом (дифенилпикрилгидразил).

Данные о составе полимеров, полученных из *n*-фенилендиамина, бензидина и нафтиламинов, даны в табл. 1. В табл. 2 приведены условия получения и характеристика продуктов окисления дифениламина.

Выходы

1. Окислением *n*-фенилендиамина, бензидина, α - и β -нафтиламинов при нагревании с серной кислотой получены полимерные продукты, обладающие парамагнитными свойствами.

2. На примере дифениламина показано, что содержание неспаренных электронов в полученных полимерах зависит от условий их получения.

3. Парамагнитные свойства у реакционной смеси появляются только на стадии образования аморфной массы.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
26 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Мальцев, В. Б. Лебедев, В. А. Ицкович, А. А. Петров, Высокомолек. соед., 4, 848, 1962.
2. O. Meister, Ber., 5, 283, 1872; W. Weith, V. Mergz, Ber., 6, 1511, 1873.
3. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 5, 23, 1960; 6, 8, 1960.
4. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Докл. АН СССР, 133, 1451, 1960.
5. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, № 7—8, 143, 1960.
6. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, № 7—8, 214, 1960.
7. Б. А. Алмазов, Докл. АН СССР, 138, 863, 1961.
8. В. Б. Лебедев, Изв. АН СССР, Сер. физ., 27, 69, 1963.

NITROGENOUS OXIDATION PRODUCTS OF AROMATIC AMINES WITH PARAMAGNETIC PROPERTIES

V. I. Maltsev, V. A. Itskovich

S u m m a r y

The effect of the conditions of oxidation of aromatic amines on the paramagnetic properties of the product has been investigated. It has been found that EPR signals appear only at the stage of transition of the products to the solid state.