

УДК 541.64:543.943:547.551

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

© 2004 г. А. А. Матнишян, Т. Л. Ахназарян

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений  
375031 Ереван, ул. Саркисяна, 5а

Поступила в редакцию 19.08.2003 г.  
Принята в печать 14.07.2004 г.

Химическим и электрохимическим окислением в неводных средах получены полимеры анилина и продукты поликонденсации дифениламина, бензидина, фенилендиаминов, *n*-хлоранилина, *n*-броманилина, *n*-йоданилина и *n*-нитроанилина. Предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов. Окисление начинается с отрыва одного электрона от амина с образованием на первой стадии катион-радикала, который стабилизируется в кислых средах в результате образования комплекса с исходным амином. Формирование димеров осуществляется отнятием второго электрона и двух протонов от указанного комплекса. Продолжение этого процесса последовательным окислением олигомерных аминов с присоединением на каждой последующей стадии исходного амина вызывает рост макромолекул. Предложена схема образования "дефектных" структур в средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и формированию ариламинных радикалов, в результате рекомбинации которых в основной цепи полимера появляются азо- и дифенильные фрагменты. Эти процессы предопределяют и возможности образования олигомерных продуктов обрыва. Рассмотрены реакции, приводящие к разветвлению, циклизации и спшиванию цепей.

В связи с перспективой применения органических полимерных полупроводниковых материалов интерес к ним значительно вырос, в частности, к полимерам на основе ароматических аминов [1–7]. Полимеры анилина и его производных уже нашли применение в электронике, электротехнике, приборостроении [7–10]. В связи с интенсивным расширением областей применения полимеров анилина для нелинейной оптики (лазеров, дисплеев, светодиодов, молекулярной электроники) важное значение приобретают растворимые полимеры, получаемые из производных анилина [11–13]. Новые подходы к структуре и свойствам таких полимеров требуют переосмыслиния полученных ранее результатов, связанных с составом изомеров, макромолекулярными характеристиками, микроструктурными особенностями и морфологией, что определяется условиями синтеза и формирования твердой фазы [7, 11–16].

Цель настоящей работы – исследование закономерностей синтеза, получение и характеристики некоторых наиболее перспективных ароматических полиаминов, анализ и обобщение резуль-

татов и данных литературы для выяснения структурных особенностей и механизма формирования полимеров с системой сопряженных связей при окислительной поликонденсации ароматических аминов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окислительную поликонденсацию ароматических аминов проводили в муравьиной кислоте квалификации х.ч. при 0–5°C медленным прибавлением окислителя (персульфаты аммония или калия) к раствору амина при интенсивном перемешивании. Условия синтеза и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1. Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре 10 ч. Полученные продукты, осаждающиеся из реакционной среды, фильтровали, промывали муравьиной кислотой, дистиллированной водой и метанолом в течение 5 ч до бесцветного элюата. Растворимые продукты из реакционной среды осаждали в дистиллированной воде, промывали водой 24 ч и сушили 7 ч при остаточном давлении 6.6 кПа и температуре 30–50°C. Для получения основной формы полимера синтезированные продукты промывали в колон-

E-mail: hakob\_m@yahoo.com; hakobm@rambler.ru (Матнишян Акоп Агаронович).

**Таблица 1.** Окисление аминов в среде муравьиной кислоты персульфатом аммония (в опытах 3,4,6-персульфатом калия). Количество окислителя 0.01 моля, в опыте 10–0.005 моля

Опыт, №	Мономер	Количество мономера, моли	Выход*, г	$\sigma, (\text{Ом см})^{-1}$	Цвет и внешний вид продукта
1	Анилин	0.01**	0.9/-	0.2	Зеленый, пленка
2	»	0.01	-0.8/0.05	1.4	То же
3	»	0.02***	1.4/-	0.25	Сине-зеленый, порошок
4	»	0.03****	2.4/-	1.8	То же
5	Бензидин	0.01	1.4/0.9	$10^{-8}/<10^{-9}$	Коричневый, порошок
6	Дифениламин	0.01	0.3/0.4	$10^{-3}/10^{-6}$	То же
7	<i>o</i> -Фенилендиамин	0.01	0.6/0.3	$<10^{-9}$	Черный, порошок
8	<i>n</i> -Фенилендиамин	0.01	1.4/-	$10^{-8}$	Черная, пленка
9	<i>n</i> -Броманилин	0.01	0.6/-	$10^{-5}$	Коричневый, порошок
10	<i>n</i> -Йоданилин	0.005	0.4/-	$10^{-5}$	Черный, порошок

\* Здесь и в табл. 2 в числителе выход не растворимого в реакционной среде продукта, в знаменателе – растворимого.

\*\* В воде.

\*\*\* В смеси муравьиная кислота + вода + ДМФА.

\*\*\*\* В смеси муравьиная кислота + ДМФА, окислитель – смесь персульфата калия и  $\text{HClO}_4$  (по 0.1 моля).**Таблица 2.** Электрохимическое окисление ароматических аминов в среде муравьиной кислоты при 10–15°C

Мономер	Количество мономера, моли	Фоновый электролит	Выход, г	$\sigma, (\text{Ом см})^{-1}$	Цвет и внешний вид продукта
Анилин	0.03	$\text{HClO}_4$	1.6/-	1.9	Зеленый, пленка
	0.03*	$\text{HClO}_4$	2.7/-	0.4	То же
	0.04**	HCl	2.1/0.8	$0.1/5 \times 10^{-3}$	»
	0.03***	$\text{LiClO}_4$	2.1/-	4.5	Синий, порошок
	0.05	–	-/0.5	0.02	Зеленый, порошок
	0.05****	–	-/0.4	$10^{-5}$	То же
Дифениламин	0.01	–	0.4/0.3	$10^{-3}/10^{-8}$	Сине-зеленый, порошок
	0.01	$\text{HClO}_4$	2.2/0.4	$2 \times 10^{-2}/10^{-4}$	Синий, порошок
Бензидин	0.01	$\text{HClO}_4$	-/1.6	$10^{-8}$	Коричневый, порошок
<i>n</i> -Фенилендиамин	0.01	$\text{HClO}_4$	-/0.5	$<10^{-9}$	То же
<i>n</i> -Нитроанилин	0.01	–	-/0.5	$10^{-7}$	Коричневый, пленка
<i>n</i> -Броманилин	0.01	$\text{HClO}_4$	-/0.6	$10^{-5}$	Черный, порошок

\* В среде воды.

\*\* В смеси муравьиная кислота + вода + N-метилпирролидон.

\*\*\* В смеси муравьиная кислота + пропиленкарбонат.

\*\*\*\* Температура синтеза 60°C.

ке 10%-ной аммиачной водой 5 ч, затем водой и сушили в токе азота.

Электрохимический синтез полiamинов осуществляли в муравьиной кислоте на графитовых электродах с площадью 3  $\text{cm}^2$  и расстоянием между электродами 1 см без разделительной мембранны или с применением пористой стеклянной диафрагмы при разности потенциалов на элек-

тродах 1.7 В. Температура синтеза 10–15°C, продолжительность 70 ч. Для увеличения скорости в реакционную систему добавляли фоновый электролит в эквимольном по отношению к амину количестве. Продукты реакции выделяли, очищали и сушили по описанной выше методике. Дополнительные условия синтеза и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 2.

**Таблица 3.** Данные ИК-спектроскопии продуктов окислительной поликонденсации ароматических аминов

Полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) полимеров на основе					Отнесение	Литература
анилина	дифенил-амина	бензидина	<i>n</i> -бром-анилина	<i>n</i> -нитро-анилина		
505	560	510	—	—	Деформационные (кольца)	[28, 31]
680	640	670	625	690	Внеплоскостные валентные C—H моно- и ди-замещенные фенильные циклы	[28, 31]
740	700	—	740	750		
820	810	800	810	—		
830	—	840	840	840		
1140	1100	1000	1110	960	Плоскостные валентные C—H	[28, 31]
	1170	1180				
1230	1230	—	1250	—	Растягивающие колебания C—N	[9, 25, 28, 31]
1310	1340	1320	1300	1300	Растягивающие колебания C=N	[9, 25, 28]
1380	1360	1410	1350	1420		
1490	1490	1500	1500	1510	Кольца бензоидного и хиноидного циклов N=N-связи	[9–11]
1570	1560	1580	1590	1570		[28, 29]
						[32, 33]
1170	2000	1640	1800	1670	Сопряженные C=O, N-H	[9, 25, 28, 31]
	2400	1900	2700	2700		
		2000				
3050	3090	—	—	3100	Асимметричные ароматические C—H	[28]
3300	3650	—	—	3500	Симметричные NH <sub>2</sub>	[28]

Электрохимические измерения скорости окисления аминов проводили при разности потенциалов на графитовых электродах 2 В. Для потенциометрических измерений в органических средах использовали платиновый индикаторный электрод в паре со стеклянным электродом сравнения, для водных растворов применяли насыщенный каломельный электрод сравнения.

Анилин квалификации ч. перегоняли под вакуумом,  $n_D = 1.5857$ , бензидин ( $T_{\text{пл}} = 128^\circ\text{C}$ ) и *n*-фенилендиамин ( $T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C}$ ) квалификации ч. предварительно очищали переосаждением солянокислых солей из воды, сушили в инертной атмосфере. Дифениламин квалификации х.ч. очищали возгонкой ( $T_{\text{пл}} = 54^\circ\text{C}$ ). *n*-Йоданилин, *n*-броманилин и *n*-нитроанилины квалификации х.ч., персульфаты аммония и калия, ДМФА, пропиленкарбонат и N-метилпирролидон квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки.

Кинетические исследования проводили на модифицированном приборе ЭПР-В (Институт химической физики РАН, Москва) с рабочей частотой 9.4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, ампли-

туда модуляции составляла 0.3 Гц. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0.3 моль/л) анилина и (0.2 моль/л) персульфата аммония в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле за 10–15 с, помещали в резонатор ЭПР и выполняли измерения.

ИК-спектры продуктов окислительной поликонденсации ароматических аминов (табл. 3) снимали в таблетках с КBr или для пленок на Фурье спектрометре “Perkin-Elmer 1600”, для порошков – методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе “Nicolet/NEXUS”.

Спектры продуктов в видимой и УФ-области получали в растворе ДМФА на приборе “Вестан 6401”.

Измерения электропроводности проводили для эмальдиновой формы полимера (степень окисления 0.5) на таблетках диаметром 0.4 и толщиной 0.1 см, полученных прессованием очищенных порошков при давлении 100 МПа. Значения проводимости рассчитывали по уравнению  $\sigma = L/RS$ ,

где  $L$  – толщина,  $S$  – площадь,  $R$  – сопротивление образца [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическим окислением анилина, дифениламина и о-фенилендиамина в среде алифатических кислот с различным содержанием воды получали полимеры, идентичные синтезируемым в водных средах. Бензидин, *m*-фенилендиамин, *n*-фенилендиамин, *n*-йоданилин, *n*-броманилин, *n*-хлоранилин и *n*-нитроанилин в основном приводят к растворимым олигомерным продуктам с низкой вязкостью и электропроводностью. Анализ приведенных в табл. 3 ИК-спектров подтверждает наличие в полученных продуктах моно- и дизамещенных ароматических ядер, аминных, хинониминных групп – основных структурных фрагментов, известных из литературы [5, 9, 14, 18–20]. Скорость окисления аминов до 50°C слабо зависит от температуры, выше 50°C растет пропорционально повышению температуры; для процесса окисления анилина эта зависимость показана на рис. 1. Электропроводность полученных продуктов с увеличением температуры синтеза падает. Полимеры анилина, дифениламина и фенилендиамина, синтезированные при 60°C, уменьшают проводимость на несколько порядков. Содержание NH-групп, по данным ИК-спектров, заметно понижается, что связано с протеканием побочных реакций, нарушающих сопряжение. Как было показано ранее, при повышении температуры синтеза в присутствии катализаторов (соли переходных металлов) образуются конденсированные продукты, содержащие фентиазиновые циклы и спищие структуры [14, 21].

Окисление ароматических аминов проводили как в чистой муравьиной кислоте, так и в ее смесях с ДМФА и N-метилпирролидоном. Скорость процесса в этих средах ниже, чем в воде. В случае указанных смесей выход полимеров растет с увеличением мольного соотношения окислитель : анилин до 1.5. Ширина сигнала ЭПР уменьшается до значения 0.7 Гс, что связано с уменьшением содержания растворимой низкомолекулярной фракции полимера. Электропроводность полианилина, синтезированного в муравьиной кислоте и в указанных выше смесях растворителей, выше, чем у полученных в водных средах, при этом она ниже для низкомолекулярных фракций, растворимых в муравьиной кислоте (табл. 1).

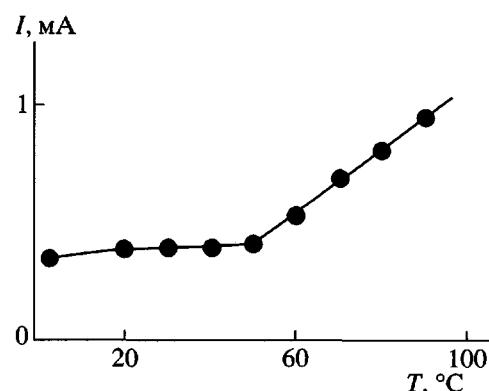
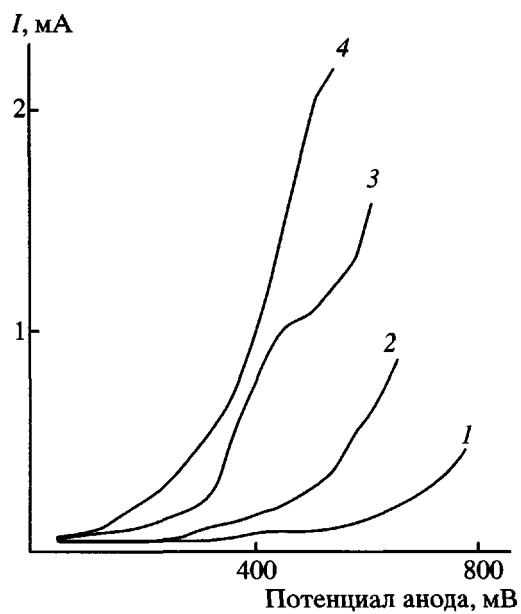


Рис. 1. Температурная зависимость тока при электрохимическом окислении анилина в муравьиной кислоте на графитовых электродах.  $c = 0,1$  моль/л,  $E = 2$  В.

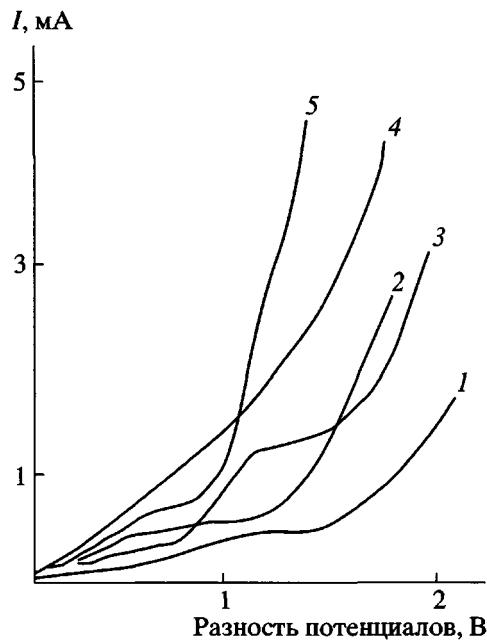
При окислении анилина серной, азотной, хлорной кислотами, персульфатами калия и аммония выход полимера растет в указанном ряду окислителей. Оптимальной по выходу является эквимольная смесь персульфата аммония и хлорной кислоты. В ряду исследованных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая) выход полимеров падает как при электрохимическом, так и при химическом синтезе. Скорость электрохимического синтеза в органических средах ниже, чем в водных (рис. 2). Синтез полианилина и полидифениламина можно проводить без разделительной мембраны: даже при интенсивном перемешивании реакционной массы полимер растет на поверхности анода. Вольтамперометрические исследования показали, что разность потенциалов, при которой начинается образование полимеров, падает в ряду анилин, дифениламин, бензидин, броманилин, фенилендиамин (рис. 3). Скорость электрохимического окисления аминов и выход полимеров слабо зависят от концентрации амина и увеличиваются в присутствии некоторых солей железа и марганца, а также органических окислительно-восстановительных систем. Выход полимеров уменьшается для замещенных производных анилина. Замещенные в *n*-положении галоид- и нитроанилины при окислении образуют в основном растворимые низкомолекулярные продукты с проводимостью  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  ( $\text{Ом см}$ ) $^{-1}$ . Электрохимическое окисление замещенных анилинов в кислых средах приводит к частичному отщеплению *пара*-заместителей с образованием азо- и дифенильных производных и замещению в *ортого*-по-



**Рис. 2.** Вольтамперограмма процесса окисления анилина на графитовом электроде: 1 – в  $\text{HCOOH}$ , 2 – в смеси  $\text{HCOOH}$  и ДМФА, 3, 4 – в 0.1 М водном  $\text{HCl}$  (3 – 0.1 М  $\text{KCl}$ , 4 – 0.1 М  $\text{LiCl}$ ). Здесь и на рис. 5, 6 измерения выполнены относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

ложении к аминогруппе [21]. В ИК-спектрах полимеров, полученных из *пара*-производных анилина (табл. 3), наряду с указанным выше поглощением присутствуют и полосы, соответствующие  $\text{C}-\text{I}$ ,  $\text{C}-\text{Br}$ ,  $\text{C}-\text{NO}_2$  и полизамещенным фенильным группам. Данные ИК-спектров не позволяют оценить количество азо-групп, так как наиболее характерные полосы поглощения связи  $\text{N}=\text{N}$  при  $1580$  и  $920 \text{ cm}^{-1}$  перекрываются поглощением хинониминных и ароматических групп.

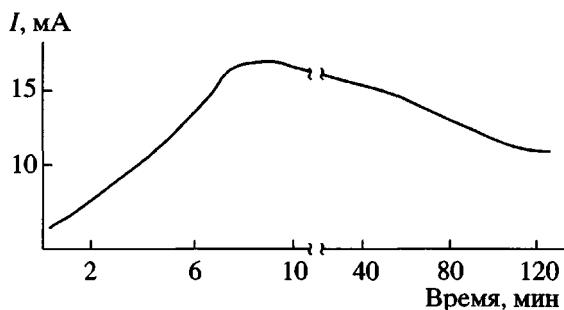
Полимеризация дифениламина в муравьиной кислоте приводит к образованию растворимых продуктов; добавки хлорной кислоты увеличивают выход и удельную электропроводность полимера до  $10^{-2}$  ( $\Omega \text{ см}$ ) $^{-1}$  (табл. 1 и 2). Как и при химическом синтезе, в электрохимическом процессе наблюдаются индукционный период и автокаталит, что выражается в увеличении тока от времени синтеза при постоянной разности потенциала на электродах (рис. 4). Электропроводность и ММ полианилина, полученного электрохимическим синтезом, выше по сравнению с полимером, синтезированным химическим окислением анилина. Это подтверждается смещением полосы  $\pi-\pi^*$ -поглощения в электронных спектрах в область



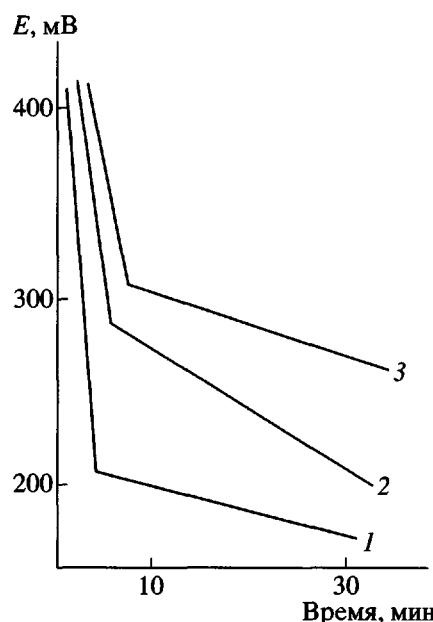
**Рис. 3.** Зависимость силы тока от разности потенциалов на графитовых электродах при окислении ароматических аминов в муравьиной кислоте: 1 – анилин, 2 – дифениламин, 3 – бензидин, 4 – *n*-броманилин, 5 – *n*-фенилендiamин.  $c = 0.01$  моль/л.

низких частот, что обусловлено уменьшением угла вращения (торсионного угла) между фенильными ядрами [10, 11, 22, 23].

Потенциометрические измерения в процессе окисления анилина свидетельствуют о том, что скорость расхода окислителя имеет две четко выраженные стадии – быструю начальную, когда изменение потенциала системы  $\Delta E/t$  находится в пределах 30–100 мВ/мин, и медленную когда значение  $\Delta E/t$  уменьшается более чем на порядок



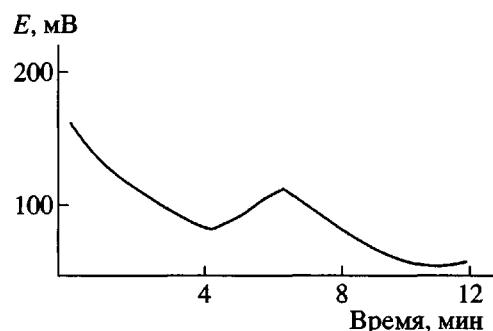
**Рис. 4.** Изменение величины тока в процессе электрохимического синтеза полianiлина на графитовых электродах.  $c = 0.02$  моль/л, 0.1 М  $\text{NaCl}$ ,  $E = 2$  В.



**Рис. 5.** Изменение потенциала Pt-электрода при окислении анилина в воде: 1 – KMnO<sub>4</sub>, 2 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 3 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + HClO<sub>4</sub>.

(рис. 5). Измерения кинетики окисления анилина в водных средах при недостатке окислителя показали, что на второй стадии процесса окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал системы уменьшается не непрерывно. Периодически наблюдаются небольшие скачки потенциала (рис. 6). Обнаружено также, что потенциал реакционной системы при прибавлении окислителя к анилину падает ниже исходного значения потенциала реакционной среды. Этим обусловлено автоускорение процесса как при химическом, так и при электрохимическом синтезе (рис. 2, 3, 6). Автокаталит можно объяснить уменьшением потенциала ионизации с ростом длины полиеновой цепи [14, 24, 25]. Однако, возможно, происходит и увеличение концентрации активных центров из-за медленного распада первичного комплекса амина с окислителем. Наблюдаемое при окислении амина падение ОВ-потенциала системы указывает на рост цепи сопряжения.

Образующийся полиамин при увеличении ММ начинает все более легко окисляться с образованием хиноидных фрагментов в макромолекуле, и ОВ-потенциал не только перестает понижаться, а как следует из рис. 6 – быстро повышается. Далее снова продолжается рост сопряженной макромолекулы. Сродство к электрону у макромолекулы



**Рис. 6.** Характер изменения потенциала Pt-электрода при окислении анилина в разбавленных водных средах и недостатке окислителя.

растет с увеличением длины сопряжения, а потенциал ионизации падает, что повышает вероятность образования комплекса исходного амина с олигомерным катион-радикалом. Исходя из того, что орбита концевого радикала ортогональна орбите полисопряженной молекулы [25] и в кислых растворах из-за образования солей нарушается сопряжение [10], создаются благоприятные условия сохранения механизма роста цепи. На вольтамперограммах процесса окисления разбавленных растворов анилина, бензидина, дифениламина наблюдаются два скачка (рис. 1 и 2), первый из которых (для анилина) начинается при потенциале на графитовом аноде в пределах 0.4 и второй при 0.8 В относительно каломельного электрода сравнения (рис. 2). Эти данные позволяют предположить, что окисление амина происходит в две стадии с переносом по одному электрону на каждую из стадий. Образование димера на начальной стадии поликонденсации анилина и дифениламина показано в ряде работ [10, 21, 26, 27]. Эти результаты соответствуют данным, полученным циклической вольтамперометрией и ЭПР [21, 24], подтверждающим, что первой стадией электрохимического окисления ароматических аминов является перенос одного электрона с образованием первичного катион-радикала. Однако при электрохимическом синтезе полianiлина на графитовом аноде при концентрации анилина более 0.1 моль/л олигомерных продуктов, в том числе и димеров, в реакционной среде не обнаружено.

Полученные результаты позволяют предположить, что происходит быстрое присоединение исходного амина к катион-радикалу. Исходя из этого можно объяснить высокие значения и очень узкое распределение ММ полianiлина, от-

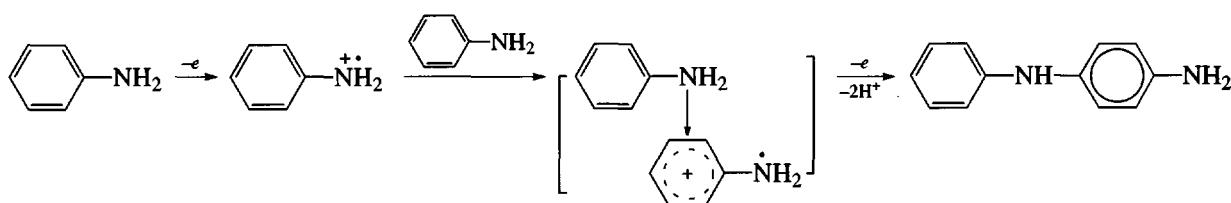
существие низкомолекулярных олигомеров в полимерах, образующихся при электрохимическом синтезе [11, 19]. Увеличение ММ полиаминов при понижении температуры синтеза [28] может быть связано с низкой скоростью генерации первичных катион-радикалов. Полученные результаты и анализ литературы позволяют нам предположить, что рост цепи продолжается и в гетерогенной фазе при окислительной поликонденсации ароматических аминов присоединением мономера к концевому катион-радикалу. Прямыми подтверждением этому является увеличение ММ полиамилина с ростом толщины слоя электрохимически выращенной пленки [29]. Для высокопроводящей макромолекулы имеется возможность переноса электрона по цепи сопряжения; такой механизм переноса реакционного центра по цепи сопряжения наблюдали ранее при синтезе полизофениленов [30].

Кинетические исследования химического синтеза полиамилина методом ЭПР показали (рис. 7), что после небольшого индукционного периода появляется асимметричный сигнал ЭПР, интенсивность которого быстро растет и в дальнейшем медленно падает. Асимметрия, наблюдавшаяся в спектрах ЭПР как олигомеров, так и полимеров, обусловлена их высокой проводимостью и поглощением в диапазоне СВЧ-излучения [31].

Наблюдаемый сигнал шириной 7–8 Гц и концентрацией спинов порядка  $10^{18}$  Г<sup>-1</sup> характерен для комплексов семихионного типа – катион-радикалов с исходным амином [26]. Увеличение интенсивности сигнала ЭПР на первой стадии реакции, вероятно, связано с повышением устойчивости комплексов с ростом сопряженной цепи.

Дальнейшее медленное падение интенсивности сигнала ЭПР начинается после расходования всего количества персульфата и связано с рекомбинацией образовавшихся олигомерных катион-радикалов или их гибеллю. Это подтверждается и очень медленным сужением ширины сигнала от начального значения  $\Delta G \sim 7\text{--}8$  Гц, характерного для семихионных комплексов до значения  $\Delta G \sim 1$  Гц, свойственного полимерам анилина [32–34].

На основании полученных результатов и анализа литературы [10, 24, 27, 35–37] мы предлагаем следующую схему полимеризации анилина и его производных. На первой стадии после отнятия одного электрона от амина полученный катион-радикал взаимодействует с исходным амином с образованием устойчивого комплекса (вероятно, по типу аммониевой соли), который окисляетя легче исходного амина. Строение комплекса, по-видимому, предопределяет преимущественное присоединение по типу “голова к хвосту” и уменьшает вероятность побочных реакций. Семихионный комплекс далее легко отдает второй электрон и протоны, превращаясь в случае анилина в *n*-аминодифениламин. Возможность образования стабильного комплекса между окисленной и восстановленной формами ароматических аминов в кислых средах была показана на примере N,N-дифенил-*n*-фенилендиамина [26]. Образование комплексов с участием катион-радикалов подтверждается появлением поглощения реакционной среды в области 420 нм и соответствующим увеличением интенсивности сигнала ЭПР на начальной стадии реакции анилина с персульфатом аммония (рис. 7).

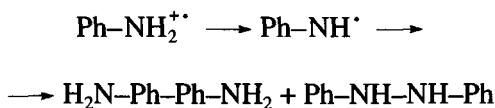


Дальнейшее окисление *n*-аминодифениламина происходит при более низких значениях потенциала 0.42–0.55 В [24, 36], поэтому окисление исходного амина ингибируется образовавшимся про-

дуктом. Приведенная схема объясняет увеличение скорости полимеризации и выхода полиамилина в присутствии катализитических добавок *n*-аминодифениламина или бензидина [38] и возможность полу-

чения сополимеров с тиофеном, пиридином и некоторыми другими мономерами [24]. Как отмечают авторы, электрохимический синтез осуществляется при более низких значениях потенциала анода.

Осаждение пленок на поверхности других полимеров или стеклянного реактора [28] можно объяснить наличием катион-радикала в реакционной среде. Именно этим объясняют образование пленок ароматических полимеров на различных подложках и при электролизе солей бисдиазосоединений [39]. Из-за большой разности потенциалов окисления между анилином и его олигомерными продуктами стационарная концентрация катион-радикалов уже для димера будет намного превышать концентрацию катион-радикала анилина в реакционной системе. Как следствие, вероятность конденсации димеров, и особенно олигомеров, между собой уменьшается с ростом цепи. Взаимодействие между олигомерами возможно только после расходования исходного мономера или депротонизации катион-радикалов. Механизму димеризации ароматических аминов, и в частности образованию *n*-аминодифениламина и его дальнейшей конденсации, удалено особое внимание в литературе [19, 36, 40–46]. Показано, что в средах, способствующих депротонизации катион-радикала, возрастает вероятность образования аминного радикала, который кроме димеризации с образованием связи C–N, способен к димеризации по связям C–C или N–N:



Производныеベンゼジニア、difенилгидразина и продукты *ортого*-присоединения были неоднократно получены при химическом и электрохимическом окислении анилина [21, 27]. Электролиз ароматических аминов исследован достаточно подробно: образованию производныхベンゼジニア способствуют высокая кислотность среды и плотность тока [24, 45], низкая концентрация субстрата, а также наличие заместителей при атоме азота [46]. Присоединение мономера в *ортого*-положение, появление феназиновых циклов и сшитых структур возможно, когда в *пара*-положении находятся стабильные заместители, а процесс осуществляют в присутствии катализаторов и при повышенных температурах [20, 21]. Образующиеся при поликонденсации приведенные выше

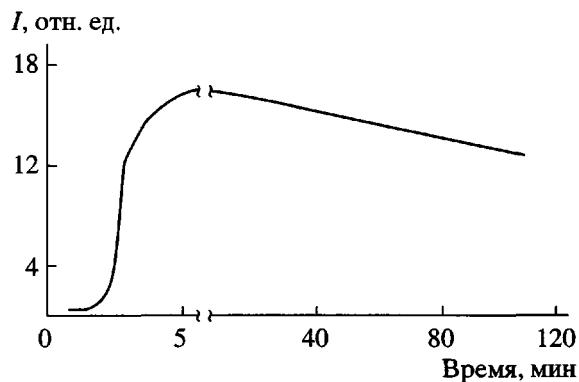


Рис. 7. Изменение интенсивности *I* сигнала ЭПР при окислении анилина персульфатом аммония в муравьиной кислоте.

фрагменты в полимерной цепи и определяют структурные неоднородности полимеров.

По результатам спектрального анализа трудно идентифицировать наличие бензидиновых, гидразо- и азо-групп в изученных классах полимеров, поэтому указанные структурные “дефекты” в литературе практически не обсуждали.

Процесс поликонденсации при формировании полисопряженных систем осложняется возможностью образования комплексов макромолекул как между собой (с обменом электронов между окисленными и восстановленными блоками), так и с олигомерами и даже с мономером. На самом деле, как было показано еще в 70-е годы [14], в сопряженных полимерах нет отдельных цепей, даже в растворе существуют комплексы макромолекул, энергия межмолекулярных связей в которых сравнима с энергией химической связи. Трудно представить в таких системах отдельные окисленные и восстановленные состояния из-за высокой скорости обмена электронами. Вследствие сложного характера процессов формирования макромолекул малейшие изменения техники синтеза, выделения и очистки полимера приводят к заметным изменениям его структуры, физических и химических свойств. Поэтому разработка надежных методов количественного определения микроструктурных характеристик, содержания “дефектных структур” очень важна для успешного применения органических полупроводниковых материалов.

Необходимо отметить большое сходство в механизме окислительной поликонденсации анили-

на, бензола и некоторых других ароматических соединений [47], поэтому целесообразно комплексно рассматривать механизм окислительной поликонденсации ароматических соединений.

Авторы выражают благодарность И.А. Варданян и Л.А. Тавадяну за помощь в экспериментальных исследованиях ЭПР и обсуждении полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cui Sheng-Yun, Park Su-Moon // Synth. Met.* 1999. V. 105. № 2. P. 91.
2. *Криничный В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 2000. № 2. С. 205.
3. *Jang S.H. // Synth. Met.* 2000. V. 110. № 1. P. 17.
4. *Ding L., Wang X., Gregory R.V. // Synth. Met.* 1999. V. 104. № 2. P. 73.
5. *Stejskal J., Trchova M., Prokes J. // Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 3. P. 393.
6. *Baba Akira, Advincula Rigoberto, Knoll Wolfgang // J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 7. P. 1581.
7. *Folch S., Regis A., Gruger A., Colomban P. // Synth. Met.* 2000. V. 110. № 3. P. 219.
8. *Kane-Maguire L.A.P., MacDiarmid A.G. // Synth. Met.* 1999. V. 106. № 3. P. 171.
9. *Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Seong-Gu Kang, Gye Joong Lee, Jinsoo Joo Soon Ho Chang // Synth. Met.* 2000. V. 110. № 3. P. 213.
10. *Muzaffer Can, Kadir Pekmez, Attila Yildiz // Synth. Met.* 1999. V. 104. № 1. P. 17.
11. *Guo R., Barisci J.N., Innis P.C., Too C.O., Wallace G.G., Zhou D. // Synth. Met.* 2000. V. 114. № 3. P. 267.
12. *Raghunathan A. // Synth. Met.* 1999. V. 100. № 2. P. 205.
13. *Strounina E.V., Kane-Maguire A.P., Wallace G.G. // Synth. Met.* 1999. V. 106. № 2. P. 129.
14. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин Г.П., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
15. *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J. // Synth. Met.* 1999. V. 100. № 1. P. 131.
16. *Malinauska A., Holre R. // Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. № 16–17. P. 2413.
17. *Langer J.J. // Mater. Sci.* 1984. V. 10. № 1–2. P. 173.
18. *Jozefowich M., Bologrey G., Buvet R. // C.r. Acad. Sci.* 1965. V. 260. P. 2037.
19. *Bhattacharya A., De A. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 39. P. 57.
20. *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1967. № 1. С. 225.
21. Органическая электрохимия. М.: Химия, 1988. Т. 1, 2.
22. *Lee K.K., Vohs J.M., DiNardo N.J. // Synth. Met.* 2000. V. 113. № 3. P. 231.
23. *Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. // Synth. Met.* 2000. V. 113. № 1–2. P. 19.
24. *Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 23. P. 1443.
25. *Матнишян А.А., Кобрянский В.М. // Успехи химии.* 1983. Т. 52. № 8. С. 1326.
26. *Wnek G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. № 1. P. 277.
27. *Abalyaeva V.V., Efimov O.N. // Polym. Adv. Technol.* 1997. V. 8. № 8. P. 517.
28. *Kwang Sun Ryu // Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. V. 20. № 3. P. 333.
29. *Stejska J., Sapurina I., Prokel' J., Zemek J. // Synth. Met.* 1999. V. 105. № 3. P. 195.
30. *Матнишян А.А., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Докл. АН СССР.* 1978. Т. 239. № 2. С. 374.
31. *Куликов А.В., Богатырев О.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 2000. № 12. С. 2293.
32. *Wink M.M., Janssen R.A. // J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 19. P. 4492.
33. *Boyer M.I. // Electrochim. Acta.* 1999. V. 44. № 12. P. 1981.
34. *Watanabe A., Mori K., Iwasaki Y., Nakamura Y., Niizuma S. // Macromolecules.* 1987. V. 20. P. 1793.
35. *Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Ахназарян Т.Л. // Хим. журн. Армении.* 2002. Т. 55. № 4. С. 5.
36. *Wei Y., Yang T. // Tetrahedron Lett.* 1996. V. 37. P. 731.
37. *Kinlen P.J., Frushour B.G., Ding Y., Menon V. // Synth. Met.* 1999. V. 101. № 1–3. P. 758.
38. *Wei Y., Jang Guang-Way, Chan Chi-Cheung, Hsueh K.F., Ramakrishnan Hariharan // Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 19. P. 7716.

39. Матнишян А.А., Акопян С.В. // Арм. хим. журн. 1978. Т. 31. № 6. С. 441.
40. Lawrence T., Sein Jr., Yen Wei, Susan A. Jansen // Synth. Met. 2000. V. 108. № 2. P. 101.
41. Jansen S.A., Duong T., Major A., Wei Y., Sein L.T. // Synth. Met. 1999. V. 105. № 2. P. 107.
42. Abalyaeva V.V., Kogan Ya.L. // Synth. Met. 1994. V. 63. P. 109.
43. De T., Andrade G. // Electrochim. Acta. 1998. № 44. P. 633.
44. Абалаева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 12. С. 150.
45. Prater K.B. // J. Electrochim. Soc. 1974. V. 121. P. 745.
46. Athawale A.A., Patil S.F., Deore B. // Polymer. 1999. V. 40. № 1. P. 4929.
47. Kovacic P., Jones M. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 3578.

## Oxidative Polycondensation of Aromatic Amines

A. A. Matnishyan and T. L. Akhnazaryan

*Research Institute of Optical and Physical Measurements,  
ul. Sarkisyan 5a, Yerevan, 375031 Armenia*

**Abstract**—Polyanilines and products arising from polycondensation of diphenylamine, benzidine, phenylenediamines, *p*-chloroaniline, *p*-bromoaniline, *p*-iodoaniline, and *p*-nitroaniline are prepared by chemical and electrochemical oxidation in nonaqueous media. The mechanism of oxidative polycondensation of aromatic amines is proposed. Oxidation begins from the abstraction of an electron from amine to give rise to a cation radical at the first stage. This cation radical is stabilized in acidic media due to complex formation with the parent amine. Dimers are formed through abstraction of the second electron and two protons from the complex thus formed. This process continues through the successive oxidation of oligomeric amines with the subsequent addition of the parent amine at each next stage, thus resulting in the growth of macromolecules. A scheme was suggested to describe the formation of “defect” structures in media promoting deprotonation of cation radicals and formation of arylamine radicals. The recombination of these radicals is responsible for the appearance of azo and diphenyl fragments in the polymer backbone. It is these processes that predetermine the formation of oligomeric products via the termination reaction. Reactions leading to branching, cyclization, and crosslinking of chains are considered.