

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №1–2, 2003 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК: 541.64.534

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

А. А. МАТНИШЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН и Г. В. АМБАРЦУМЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Поступило 20 III 2001

Исследованы закономерности синтеза и механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов. Химическим и электрохимическим окислением в неводных средах получены полимеры анилина, его *p*-хлор-, бром-, иод- и нитропроизводных, дифениламина, бензидина и фенилендиаминов. На основании кинетических и электрохимических исследований и анализа литературы предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов, согласно которому, 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. Образование димеров осуществляется отнятием второго электрона и двух протонов от полученного комплекса. Продолжение этого процесса последовательным окислением олигомерных аминов с присоединением на каждой последующей стадии исходного амина приводит к росту макромолекул. Предложена схема образования "дефектных" структур в средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламиновых радикальных центров. Эти процессы приводят к появлению азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи полимера и определяют возможности образования олигомерных продуктов. Рассмотрены реакции, приводящие к разветвлению цепей и образованию циклических, в частности, феназиновых структур.

Рис. 7, табл. 3, библиографических ссылок 49.

Полимеры анилина (ПАН) и некоторые их производные, полученные еще в 1856 г. Перкиным, до настоящего времени широко применялись в качестве красителей. На смену эпохе красителей, длившейся более ста лет, пришла

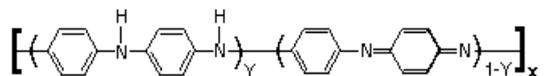
эпоха применения этих полимеров в электронике. Исследования структуры и свойств полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих полупроводниковыми свойствами, начались в шестидесятые годы [1-4]. В настоящее время, в связи с широкой перспективой применения органических полимерных полупроводниковых материалов, интерес к этим продуктам значительно вырос, в частности, к полимерам, полученным из ароматических аминов [5-12]. Полимеры анилина и его производных уже нашли применение в электронике, электротехнике, приборостроении и других областях [13-17]. На их основе изготовлены химические источники тока, различные датчики и сенсоры, фотодиоды, композиционные материалы, поглощающие высокочастотные излучения, антикоррозионные покрытия и т.д. В связи с интенсивным расширением области применения ПАН для нелинейной оптики (лазеров, дисплеев, светодиодов) важное место приобретают растворимые полимеры, получаемые из производных анилина [18-20]. Дешевизна, доступность, легкость получения и некоторые другие специфические для полимеров свойства делают их одним из наиболее перспективных материалов не только для современных технологий, но и для развития нового направления молекулярной электроники. Эти задачи предъявляют новые требования к структуре и свойствам полимеров и переосмыслению полученных ранее результатов, связанных с составом изомеров, макромолекулярными характеристиками, микроструктурными особенностями и морфологией, что, в свою очередь, зависит как от условий синтеза, так и от формирования твердой фазы [2,12,18-21]. Несмотря на огромное число работ по получению и исследованию структуры и свойств этих полимеров за последние годы [15-22] остался нерешенным ряд вопросов, связанных с закономерностями формирования полисопряженной системы и механизмом процесса полимеризации. Практически очень мало исследованы реакции, приводящие к нарушению регулярной структуры сопряженных полимеров. В основном эти исследования для большинства ароматических аминов были проведены в 60-70-х гг. В настоящее время для полупроводниковых полимеров необходимо изучать микроструктурные особенности, морфологию, макромолекулярные характеристики и многие другие свойства.

Целью нашей работы является исследование закономерностей синтеза и характеристик некоторых ароматических полиаминов, анализ и обобщение полученных результатов и данных литературы для выяснения структуры и механизма формирования ПСС при окислительной поликонденсации ароматических аминов в органических средах.

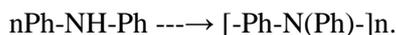
Результаты и их обсуждение

Нами исследовано электрохимическое и химическое окисление анилина и его йод-, бром-, хлор- и нитро- *п*-замещенных производных: фенилендиаминов, бензидина, дифениламина в органических средах.

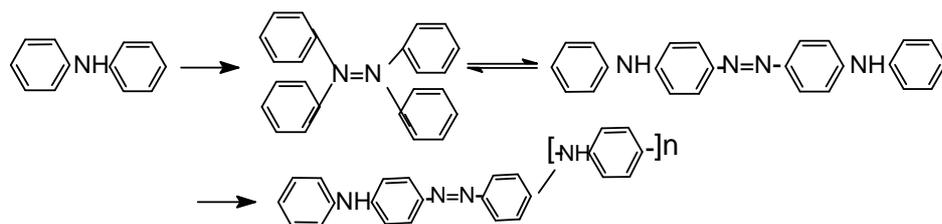
Химическое окисление указанных аминов в среде алифатических кислот и их смесей с различным содержанием воды приводит к образованию полимеров и олигомеров с высоким выходом. Анализ ИК спектров полученных продуктов (табл. 1) подтверждает наличие моно- и *l*-замещенных ароматических ядер, аминных, хинониминных групп – основных структурных фрагментов, известных из литературы [2,4,9,25,34,35]: $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}^{\text{R(Ar)}} \right]_n$ в частности, для анилина



Однако полученные нами результаты и анализ литературы за последние годы [17,19,26,36-38] показали, что структура этих полимеров достаточно сложная и упрощенные результаты не могут характеризовать все особенности свойств ароматических полиаминов, используемых в электронике. При окислении *l*-замещенных ароматических аминов происходит частичное вытеснение заместителей, увеличивается вероятность атаки в *o*-положение и образование азогрупп, что приводит к дезактивации реакционного центра. Замещенные *l*-галоид- и нитроанилины как при химическом окислении, так и в электрохимическом процессе образуют в основном растворимые олигомерные продукты с проводимостью 10^{-5} - 10^{-8} (Ом·см)⁻¹. В ИК спектрах продуктов, полученных из *p*-производных анилина (табл. 1), все же присутствуют поглощения, C-Cl, C-I, C-Br, C-NO₂, C-N, N=N, C=N- и полизамещенных Ph групп в области 650-820 см⁻¹, что свидетельствует о частичном *o*-присоединении и образовании азоариленовых фрагментов. В результате в структуре полимера присутствуют следующие фрагменты: [-Ph-NH-]_n; [-Ph-N=N-]_n; [-(X)Ph-NH-]_n, где X=Cl, Br, I, NO₂. В кислых средах, как показано на модельных соединениях, происходит частичное отщепление *l*-заместителей с образованием азо- и гидразоариленов и замещение в *o*-положении к аминогруппе [23,24]. Частичное вытеснение *l*-заместителей из ароматического ядра при поликонденсации подтверждается данными элементного анализа (по уменьшению их содержания по сравнению с мономером). Сравнительный анализ ИК спектров в области 620-700 см⁻¹ для полимеров анилина, лишенных вышеуказанных недостатков (полученных по ранее разработанной методике [10]), подтверждает наши предположения. В случае арил- и алкильных производных, замещение которых затруднено, увеличивается содержание дифенильных фрагментов в полимерной цепи. Эта электрохимическая реакция достаточно подробно исследована на модельных системах и является одним из основных методов получения бензидиновых производных [23,24]. Перспективны, на наш взгляд, полимеры дифениламина, которые с высоким выходом можно получать как химическим, так и электрохимическим окислением.



Хотя эта структура принята в литературе, но, исходя из ранних работ [23,24], следует учитывать и другие направления реакции, приводящие к появлению следующих структурных фрагментов в полимерной цепи.



Эти направления реакций создают предпосылки образования сшитых структур.

Закономерности окислительной поликонденсации ароматических диаминов также мало исследованы. В литературе предлагается следующая схема образования полиазаориленов [2,25,35]: $n \text{H}_2\text{N-Ar-NH}_2 \xrightarrow{\text{oxidation}} (-\text{Ar-NH-NH-})_n \xrightarrow{\text{oxidation}} (-\text{Ar-N=N-})_n$

Мы предполагаем, что наряду с этим поликонденсация может осуществляться присоединением в *o*-положение и конденсацией образующихся гидразоарильных групп, как это происходит при окислительной поликонденсации дифениламина, поэтому полимеры, полученные из бензидина, в основном не растворимы.

Растворимость продуктов поликонденсации бензидина, анилина, дифениламина, полученных в муравьиной кислоте, выше по сравнению с продуктами, полученными в воде.

Скорость окисления анилина в пределах до 50°C слабо зависит от температуры, выше 50°C растет пропорционально температуре (рис.1), однако электропроводность и растворимость полученных продуктов падают, полимеры анилина, бензидина и фенилендиамин, синтезированные при 80°C, теряют проводимость. Это связано с реакциями, приводящими к нарушению сопряжения в цепи полимера. По данным ИК спектров, при этом происходит уменьшение количества NH-групп в области 3200 cm^{-1} . Как было показано в ранних работах по синтезу ПАН, при повышении температуры синтеза и в присутствии катализаторов – солей переходных металлов получают конденсированные продукты, содержащие фенотиазиновые циклы [1,2,23-25]. Окисление аминов легко осуществляется как в чистой муравьиной кислоте, так и в ее смесях с ДМФА и НМП, однако скорость окисления в этих средах ниже, чем в воде. В указанных средах выход полимеров падает, ширина сигнала ЭПР для ПАН уменьшается, что связано с удалением растворимой, низкомолекулярной фракции из полимера. Электропроводность ПАН, синтезированного в муравьиной кислоте и в указанных выше смесях растворителей, выше, чем у ПАН, полученных в водных средах, что связано с благоприятными условиями роста цепи и затруднением гидролиза иминных связей. Проводимость низкомолекулярных фракций, растворимых в

муравьиной кислоте, ниже (табл. 2,3). Закономерности синтеза ПАН в органических средах в основном соответствуют результатам, полученным в водных средах [4,13,19,26]. Добавки минеральных кислот в реакционную смесь увеличивают индукционный период реакции и выходы полимеров. При окислении анилина серной, азотной кислотами, персульфатом калия и аммония выход полимера растет в указанном ряду окислителей с увеличением соотношения окислителя к анилину (рис. 2). Оптимальной по выходу является смесь персульфата аммония и хлорной кислоты в муравьиной кислоте. В ряду исследованных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая) выход полимеров падает как при электрохимическом, так и при химическом синтезе и несколько повышается в присутствии каталитических количеств ДМФА, солей меди и железа. Условия проведения синтеза при химическом окислении аминов и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**ИК спектры продуктов окислительной полконденсации
ароматических аминов**

Волновое число, $см^{-1}$					Литература
анилина	дифенил-амина	бензидина	броманилина	нитроанилина	
–	–	–	540	–	С-Br
505	560	510	–	–	Внепл.деф.колебания кольца [28,31]
680 740 820 830	640 700 810 –	670 – 800 840	625 740 810 840	690 750 – 840	Внепл.вал.колебания С-Н [28,31] Моно-замещ.фенил Ди-замещ.фенил
1140	1100 1170	1000 1180	1110	960	Плоск. вал. колебания С-Н [28,31]
1230	1260	–	1250	–	С-N раст. 9,25,28,31]
				1300 и 1440	С-NO ₂
1310 1380	1340 1360	1320 1410	1300 1350	1300 1420	С= N раст. [9,25,28]
1490 1570	1490 1560	1500 1580	1500 1590	1510 1570	Колебания кольца бензоидного хиноидного [9-11,28,29] N= N [32,33]
1170	2000 2400	1640 1900 2000	1800 2700	1670 2700	Сопряженные С=О, N-H [9,25,28,31]
3050	3090	–	–	3100	Асим.аром. С-Н [28]
3300	3650			3500	Сим.раст N-H ₂ [28]

Таблица 2

**Условия получения и характеристики продуктов окисления
ароматических аминов**

Мономер/ <i>моль</i>	Среда/ <i>мл</i>	Окислит./ <i>моль</i>	Выход, <i>г</i>	σ , (<i>ом·см</i>) ⁻¹	Примечания
Анилин /0,01	Вода/25	АТ/0,01	0,7 н.р	0,2	зеленый
Анилин /0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,8 н.р	1,4	зеленый
Анилин/0,02	Мк+ ДМФА	КТ/0,01	1,1 н.р	0,15	Зелено-синий
Анилин/0,03	Мк/40	КТ/0,01 НСlO ₄ /0,1	2,4 н.р	1,8	Зелено-синий
Бензидин/0,01	Мк/25	АТ/0,01	1,4 н.р. 0,9 р.	10 ⁻⁸ <10 ⁻⁹	15°С, коричневый
Дифениламин/ 0,01	Мк/50	КТ/0,01	0,3 н.р. 0,4 р.	10 ⁻³ 10 ⁻⁶	коричневый
о-фенилендиамин/ 0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,6 н.р. 0,3 р.	<10 ⁻⁹	черный, р.ДМФА, хлороформе
м-Фенилендиамин/ 0,01	Мк/25	АТ/0,01	1,4 р.	10 ⁻⁸	черный, о- и м- дают пленку
п-Броманилин/0,01	Мк/25	АТ/0,01	0,6 р.	10 ⁻⁵	коричневый
п-иоданилин/0,005	Мк/20	АТ/0,005	0,4 р.	10 ⁻⁵	черный

Таблица 3

**Условия получения и характеристики продуктов электрохимического
окисления ароматических аминов**

Мономер/ <i>моль</i>	Среда, <i>мл</i>	Фоновый электролит	Выход, <i>г</i>	σ , (<i>ом·см</i>) ⁻¹	Примечания
Анилин /0,03	Вода/50	НСlO ₄	2,7 н.р.	0,4	зеленый
Анилин/0,05	Мк/50	–	0,5 р.	0,02	зеленый
Анилин/0,05	Мк/50	–	0,4 р.	10 ⁻⁵	60°С, зеленый
Анилин/0,03	Мк/25	НСlO ₄	1,6 н.р.	1,9	зеленый
Анилин/0,04	Мк/35 NMP/15	НСl	2,1 н.р. 0,8 р.	10 ⁻¹ 5 · 10 ⁻³	15°С, зеленый
Анилин/0,03	Мк/25 Пк/25	LiClO ₄	2,1 н.р.	4,5	15°С синий
Дифениламин/ 0,01	Мк/50	–	0,4 н.р. 0,3 р.	10 ⁻³ 10 ⁻⁸	сине-зеленый
Дифениламин/ 0,01	Мк/25	НСlO ₄	2,2 н.р. 0,4 р.	2 · 10 ⁻² 10 ⁻⁴	синий
Бензидин/0,01	Мк/50	НСlO ₄	1,6 р.	10 ⁻⁸	коричневый
л-Фенилен- диамин/0,01	Мк/25	НСlO ₄	0,5 р.	<10 ⁻⁹	коричневый
л-Броманилин/0,01	Мк/60	НСlO ₄	0,6 р.	10 ⁻⁵	сине-черный

Скорость электрохимического синтеза в органических средах ниже, чем в воде (рис. 3). При окислении анилина в муравьиной кислоте скорость окисления увеличивается с повышением концентрации мономера до значения 0,3 моль/л и далее не меняется вплоть до 2 моль/л. Вольтамперометрические исследования показали, что разность потенциалов, при которой происходит окислительная поликонденсация, падает в ряду аминов – анилин, дифениламин, бензидин, броманилин, *л*-фенилендиамин (рис. 4). Выход полимера и скорость процесса увеличиваются в присутствии хлоридов лития, натрия и железа, а потенциал окисления уменьшается. В отличие от водных сред [27] начальная скорость окисления анилина в муравьиной кислоте мало зависит от скорости перемешивания реакционной среды. При увеличении концентрации анилина эта зависимость становится ощутимой, для других аминов эти закономерности не наблюдаются (рис. 5). Электрохимический синтез полимеров фенилендиаминов и *л*-замещенных анилинов приводит в основном к растворимым олигомерным продуктам с проводимостью в пределах 10^{-8} - 10^{-10} (ом·см)⁻¹. Выход полимеров в электрохимическом процессе ниже, особенно в случае *л*-замещенных производных. Полимеризация дифениламина в муравьиной кислоте приводит к частично растворимым продуктам с высоким выходом, добавки хлорной кислоты увеличивают выход и удельную электропроводность полученных полимеров от 10^{-8} до 10^{-2} (ом·см)⁻¹ (табл. 2,3), но растворимость при этом падает. Так же, как и при химическом синтезе, наблюдается индукционный период, что выражается в увеличении тока от времени при постоянном потенциале (рис.6). Электропроводность и молекулярная масса ПАН (оцененная из соотношения интенсивностей поглощения в ИК области моно- и дизамещенных фенильных ядер I_{820}/I_{740}), полученных электрохимическим синтезом, несколько выше по сравнению с полимерами, полученными химическим окислением анилина. Продукты, полученные электрохимическим окислением анилина, имеют более регулярную структуру, π - π * поглощения в электронных спектрах для ПАН сдвинуты в область 349 нм, что является следствием уменьшения торсионного угла между фенильными ядрами и увеличения молекулярной массы полимера [17,18,28-30].

Кинетические исследования процесса синтеза полианилина методом ЭПР показали (рис.7), что после небольшого индукционного периода появляется сигнал ЭПР, который быстро растет и в дальнейшем медленно падает. Асимметрия, наблюдаемая в спектрах ЭПР олигомеров и полимеров, обусловлена высокой проводимостью полимера и поглощением в диапазоне СВЧ излучения [39]. Анализ литературы позволяет нам предположить, что наблюдаемый начальный сигнал шириной $\Delta G=7-8$ Гс и концентрацией порядка 10^{18} спин/г

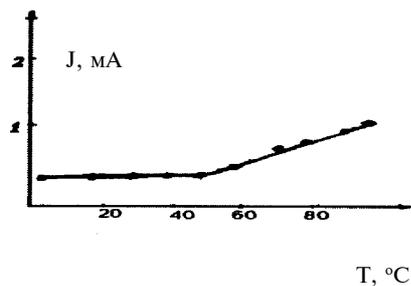


Рис. 1. Зависимость тока от температуры при электрохимическом окислении анилина в муравьиной кислоте на графитовых электродах ($C=0,01$ моль/л, $E=2$ В).

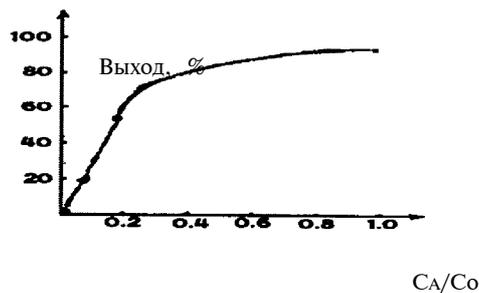


Рис. 2. Выход ПАН от количества и концентрации окислителя ($C=0,1$ моль/л).

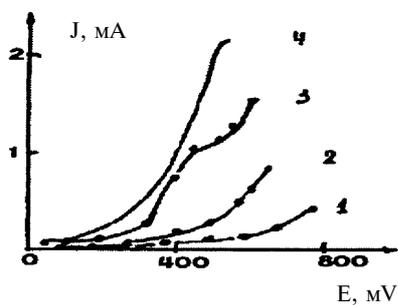


Рис. 3. Вольтамограмма процесса окисления анилина на графитовом электроде: 1) – в $HCOOH$, 2) – в смеси $HCOOH$ и ДМФА, 3) – в воде $0,1M$ HCl + $0,1M$ KCl , 4) – в воде $0,1M$ HCl и $0,1$ M $LiCl$.



Рис. 4. Вольтамограмма окисления: 1) анилина, 2) дифениламина, 3) бензидина, 4) *p*-броманилина, 5) *p*-фенилендиамин ($C=0,01$ моль/л в муравьиной кислоте на графитовых электродах).



Рис. 5. Зависимость интенсивности электрохимического окисления аминов от скорости перемешивания на начальной стадии окисления: 1) – дифениламина, 2) – анилина, 3) – анилина через 4 ч ($C=0,01$ моль/л).

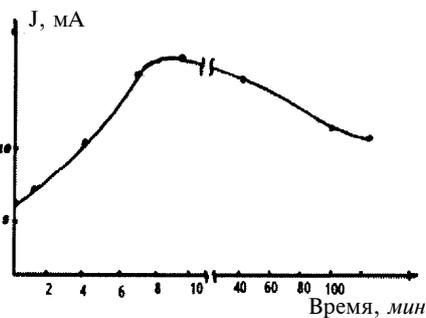


Рис. 6. Скорость изменения тока при электрохимическом окислении анилина на графитовых электродах ($C=0,02$ моль/л, $0,1$ M $NaCl$ $E=2$ В).

характеризует кинетику образования олигомерных продуктов. Последние уже могут давать сигнал ЭПР из-за образования устойчивых катион-радикалов [40-43] – скорее всего, солей типа Вюрстера "Wurster" или "Starburst" [51-54]. Это подтверждается также появлением поглощения в области 440 нм в электронных спектрах, характерных для катион-радикалов [45]. Дальнейшее медленное падение сигнала связано с ростом цепи при рекомбинации образовавшихся олигомерных катион-радикалов, это подтверждается и очень медленным сужением ширины сигнала от начального значения $\Delta G \sim 7-8 \text{ Гс}$ до значения $\Delta G \sim 1 \text{ Гс}$, характерного для полимеров анилина [40-43]. Эти результаты позволяют нам предположить, что рекомбинация аминных радикалов в основном приводит к дезактивации концевых групп, а не к росту цепи полимера.

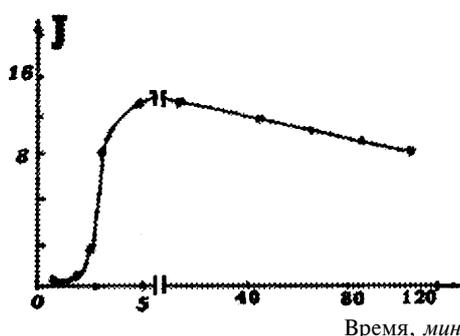
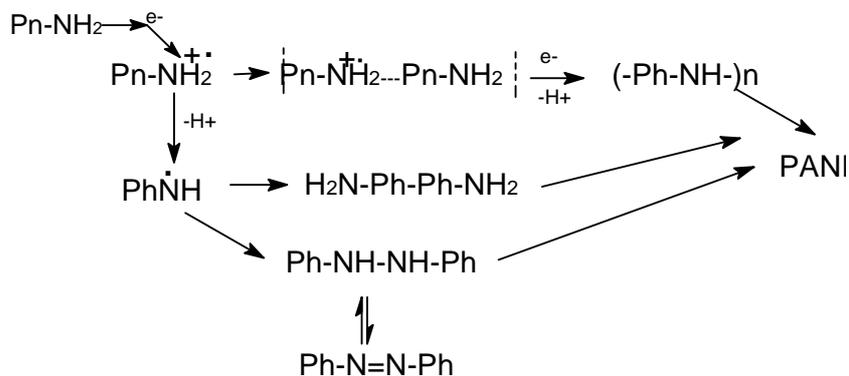


Рис. 7. Кинетика изменения сигнала ЭПР при окислении анилина $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

На основании кинетических и электрохимических исследований и анализа литературы может быть предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических аминов, согласно которому, 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. Образование димеров осуществляется при отнятии второго электрона и двух протонов от полученного комплекса. Этот путь энергетически более выгоден и может происходить при более низких значениях ОВ потенциала, чем окисление исходного амина. Продолжение этого процесса последовательным окислением олигомерных аминов с присоединением на каждой последующей стадии исходного амина приводит к росту макромолекул. Подтверждением этого служат многочисленные экспериментальные результаты, в частности, показано, что электрохимическая поликонденсация анилина осуществляется при потенциале 0,7 В, хотя для окисления анилина необходимо 1,04 В [48]; такие же закономерности выявлены и для N-алкиламинов [49]. В средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламиновых радикальных центров, возрастает вероятность их рекомбинации. Эти процессы приводят к образованию "дефектов" азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи

полимера и предопределяют возможности обрыва цепи. Возможно, эти реакции приводят к разветвлению цепей с образованием циклических, в частности, феназиновых структур. Сказанное выше для полианилина можно проиллюстрировать следующей схемой:



На первой, медленной стадии реакции происходит отрыв электрона от амина с образованием катион-радикала. Последний в кислой среде образует стабильный комплекс с исходным амином, который окисляется при более низком значении потенциала, чем исходный амин, и с потерей протона образует димер. Далее этот процесс продолжается с уменьшением потенциала окисления по мере роста олигомерной цепи. Получающиеся параллельно побочные продукты – производные бензидина, гидразобензола, циклические олигомеры вовлекаются в полимерную цепь. Замещение в *o*-положение приводит к сшитым структурам.

Экспериментальная часть

Окислительную поликонденсацию ароматических аминов проводили в муравьиной кислоте (мк) марки "х.ч." в основном при температуре 0-5°C медленным прибавлением эквимольного количества окислителя к раствору амина в мк при интенсивном перемешивании. Отклонения условий синтеза от стандартных и сравнительные синтезы в смесях растворителей или в воде указаны в таблицах. Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре 10 ч. Полученные продукты, осаждающиеся из реакционной среды (н.р.), фильтровали, промывали муравьиной кислотой, дистиллированной водой и метанолом до бесцветного элюата 5 ч. Растворимые продукты (р.) из реакционной среды осаждали водой, промывали от солей водой и сушили при остаточном давлении 50 Torr и температуре 30-50°C 7 ч. Для получения основной формы полимера перед сушкой продукт промывали 5 ч в колонке десятикратным избытком 10% аммиачной воды, затем водой в токе азота и сушили. Выходы рассчитывали на исходный амин. Зависимость выхода ПАН от молярного соотношения персульфата аммония к анилину получали при 15°C (рис. 2).

Электрохимическое окисление аминов проводили в растворе муравьиной кислоты на графитовых электродах с площадью 1 см^2 и расстоянием между электродами 1 см без разделительной мембраны или с применением пористой стеклянной диафрагмы при разности потенциалов на электродах $1,7 \text{ В}$ в потенциостатическом режиме. Температура синтеза 15°C , время электролиза 70 ч , концентрация фонового электролита $0,02 \text{ моль/л}$. Продукты реакции выделяли, очищали и сушили по описанной выше методике. Кинетические измерения тока проводили при постоянной разности потенциалов на графитовых электродах с постоянной площадью при потенциале анода 2 В . Условия получения и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1 и 2. Анилин марки "ч." перегоняли под вакуумом, $p_d = 1,5857$. Бензидин $t_{пл} = 128^\circ\text{C}$ и *l*-фенилендиамин, $t_{пл} = 140^\circ\text{C}$ марки "ч." предварительно очищали переосаждением солянокислых солей из воды, сушили в инертной атмосфере. Дифениламин марки "х.ч." очищали возгонкой, $t_{пл} 54^\circ\text{C}$. *l*-Йод-, *l*-бром- и *l*-нитроанилины марки "х.ч.", а также персульфаты аммония (АТ) и калия (КТ), ДМФА и *N*-метилпирролидон использовали без дополнительной очистки.

Для потенциометрических исследований в органических средах использовали платиновый индикаторный электрод в паре со стеклянным электродом сравнения, для водных растворов применяли насыщенный каломельный электрод сравнения [46,47].

Кинетические исследования проводили на модифицированном приборе "ЭПР-В" (Институт химической физики, Москва) с рабочей частотой $9,4 \text{ ГГц}$, с частотой модуляции 100 КГц , амплитуда модуляции составляла $0,3 \text{ Гц}$. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов ($0,3 \text{ моль/л}$) анилина и ($0,15 \text{ моль/л}$) персульфата аммония в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле, помещали в резонатор ЭПР за $10-15 \text{ с}$ и проводили измерения.

ИК спектры продуктов окислительной поликонденсации ароматических аминов (табл. 3) снимались в таблетках КВг 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 "Вестман 6401".

Измерения электропроводности проводили по методике [47], для эмеральдиновой формы полимера, степень окисления $0,5$ на таблетках диаметром $0,4 \text{ см}$ и толщиной $0,01 \text{ см}$, полученных прессованием очищенных порошков при давлении 10 Т/см^2 . Значения проводимости рассчитывали по уравнению $\sigma = L / RS$, где L – толщина, S – площадь и R – сопротивление образца.

Авторы выражают благодарность академику НАН РА И.А.Варданян и доктору хим. наук Л.А.Тавадяну за помощь в экспериментальных исследованиях ЭПР и обсуждении полученных результатов.

**ԱՌՈՄԱՏԻԿ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԻ
ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են առումատիկ ամինների օքսիդացման պոլիկոնդենսացիայի օրինաչափությունները: Քիմիական և էլեկտրոքիմիական եղանակներով օքսիդացնելով սինթեզվել է մի շարք պոլիմերներ ոչ ջրային միջավայրում անիլինի և նրա քլոր-, բրոմ-, յոդ- և նիտրո- n-տեղակալված ածանցյալների, դիֆենիլամինի, բենզիդինի և ֆենիլենդիամինների: Կինետիկական և էլեկտրաքիմիական ուսումնասիրության և գրականության տվյալների համաձայն առաջարկվել է առումատիկ ամինների օքսիդացման պոլիկոնդենսացիայի մեխանիզմը: Ուսումնասիրվել են պրոցեսները, որոնք բերում են դեֆեկտների առաջացմանը շղթայում:

**LAWS OF SYNTHESIS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION
OF AROMATIC AMINES**

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHNAZARYAN and G. V. HAMBARTSUMYAN

The laws of oxidizing polycondensation of aromatic amines are investigated. A number of polymers by chemical and electrochemical oxidation of aniline and its chlorine, bromine, iod and nitro-, n-replaced derivatives, diphenylamine, benzidine and phenylene diamines in non-aqueous solutions is synthesized. On the basis of kinetic and electrochemical researches and analysis of the literature the mechanism of oxidizing polycondensation of aromatic amines is offered. At oxidation of amines there is a carry of one electron to formation at the first stage cation - radical, the formation of dimers is carried out at carry of the second electron from a complex of starting amine with obtained cation - radical. The continuation of this process results to propagation of macromolecules. The circuit of formation of defect structures in solutions promoting deprotonation of cation-radicals and formation of arilamin radical centres is offered. These processes result to formation of azo- and difenil fragments in a basic chain of polymer and predetermine opportunities of breakage of chain. The reactions, which resulting a branching of chains and formation cyclic, in particular phenasine structures, are considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Паушкин Я.М. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966.
- [2] 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.
- [3] Pohl H.A., Engenhardt E.H. // J. Phys. Chem., 1963, v. 66, p. 2085.
- [4] Jozefowich M., Bologrey G., Buvet R. // C.r. Acad. Sci., 1965, v. 260, p. 2037.
- [5] Cui Sheng-Yun, Park Su-Moon // Synthetic Metals, 1999, v. 105, №2, p.91.

- [6] *Криничный В. И.* // Изв. АН, сер. хим., 2000, №2, с.205.
- [7] *Jang S.H.* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №1, p.17.
- [8] *Ding L., Wang X., Gregory R.V.* // Synthetic Metals, 1999, v. 104, №2, p. 73.
- [9] *Арзуманян А.М., Матнишян А.А., Федоров М.И., Мелконян Ш.Р.* // Высокомолек. соед., 1991, А 33, №4, с. 797.
- [10] *Арзуманян А.М., Арутюнян И.Л., Стародуб В.А., Сенкевич А.И., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1988, А 30, №11, с. 2372.
- [11] *Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Григорян Л.С., Овчинников А.А.* // ДАН СССР, 1984, т. 277, №5, с. 1149.
- [12] *Folch S., Regis A., Gruger A., Colomban Ph.* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №3, p. 219.
- [13] *Polymer News* // 1996, v. 21, №10, p. 346.
- [14] *Turner J., Chjan O. M., Wrighton J.* // J.Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, №18, p. 5526.
- [15] *Kane-Maguire L.A.P., MacDiarmid A.G.* // Synthetic Metals, 1999, v. 106, №3, p. 171.
- [16] *Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Seong-Gu Kang, Gye Joong Lee, Jinsoo Joo Soon Ho Chang* // Synthetic Metals, 2000, v. 110, №3, p. 213.
- [17] *Muzaffer Can, Kadir Pekmez, Attila Yildiz* // Synthetic Metals, 1999, v. 104, №1, p. 17.
- [18] *Guo R., Barisci J.N., Innis P.C., Too C.O., Wallace G.G., Zhou D.* // Synthetic Metals 2000, 114, №3, p.267.
- [19] *Raghunathan A.* // Synthetic Metals 1999, v. 100, №2, p.205.
- [20] *Strounina E.V., Kane-Maguire A.P., Wallace G.G.* // Synthetic Metals, 1999, v.106, №2, p.129.
- [21] *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, №1, p. 131.
- [22] *Malinauska A., Holre R.* // Electrochem. Acta, 1998, v. 43, №16-17, p. 2413.
- [23] *Органическая электрохимия* // под ред. Петросяна В.А. и Феокистова Л.Г. т. 1, М., Химия, 1988.
- [24] *Органическая электрохимия* // под ред. Петросяна В.А. и Феокистова Л.Г. т. 2, М., Химия, 1988.
- [25] *Берлин А.А.* // Высокомолек. соед., А, 1973, т. 15, №2, с. 256.
- [26] *Stejska J., Sapurina I., Prokeľ J., Zetek J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 105, №3, p. 195.
- [27] *Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшко А.В.* // Укр. хим. ж., 1998, т. 64, №7-8, с. 38.
- [28] *Lee K.K., Vohs J.M., DiNardo N.J.* // Synthetic Metals, 2000, v. 113, №3, p. 231.
- [29] *Kobryanskii V.M., Kotova S.L.* // Chem.Phys.Reports, 1998, v. 17(4), p. 801.
- [30] *Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G.* // Synthetic Metals, 2000, v. 113, №1-2, p. 19.
- [31] *Kinlen P.J., Frushour B.G., Ding Y., Menon V.* // Synthetic Metals, 1999, v. 101, №1-3, p. 758.
- [32] *Tanaka M., Watanabe A.* // Chem. Letters, 1980, p. 907.
- [33] *Berlin A.A., Liogonkii B.I., Parini V.P.* // J.Polym.Sci., 1961, v. 55, p. 675.
- [34] *Guay J., Ye S., Dao L.* // Synthetic Metals, 1995, 73, №2, p.157.
- [35] *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 225.
- [36] *Bhattacharya A., De A., J. M.S.* // Rev. Macromol. Chem.Phys., 1999, C39, p. 57.
- [37] *Wei Y., Jang Guang-Way, Chan Chi-Cheung, Hsueh K.F., Ramakrishnan H.* // J. Phys.Chem. 1990, v. 94, №19, p. 7716.
- [38] *Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.* // J. Phys. Chem. 1992, v. 96, №16, p. 6777.
- [39] *Куликов А.В., Богатырев О.В.* // Изв. АН, сер.хим., 2000, №12, с. 2293.
- [40] *Wnek G. E., Am. Chem.* // Soc. Polymer Prepr. 1986, v. 27, №1, p. 277.
- [41] *Wink M. M., Janssen R.A.* // J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, №19, p. 4492.

- [42] *Boyer M.I.* // *Electrochem. Acta*, 1999, v. 44, №12, p. 1981.
- [43] *Watanabe A., Mori K., Iwasaki Y., Nakamura Y., Niizuma S.* // *Macromolecules*, 1987, v. 20, p. 1793.
- [44] *Hall H.K., Jr. Polis D. W.* // *Polymer Bulletin*, 1987, v. 17, p. 409.
- [45] *Cushman R.J., McManus P.M., Yang S.C.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, v. 8, p. 69.
- [46] *Кассиди Г.Дж., Кун К.А.* Окислительно-восстановительные полимеры. М., Химия, 1967.
- [47] *Langer J.J.* // *Material Science*, 1984, v.1 0, №1-2, p. 173.
- [48] *Gospodinova N., Terlemezyan L.* // *Prog. Polym. Sci.*, 1998, v. 23, p.1443.
- [49] *Anjali A. Athawalea, Somaji F. Patil* // *Polymer*, 1999, v. 40, №17, p. 4929.