

процесів одержання жирних кислот та гліцерину шляхом гідролізу відходів олієжирової промисловості по безвідходній технології.

Із синтезованих тиосульфонатних і сульфамідних полімерів були виготовлені високоадгезійні біологічно активні плівкові покриття, які можуть наноситися на поверхню матеріалів з метою надання їм біологічно активних властивостей. Біологічні випробування синтезованих БАП показали, що полімери з $-\text{SO}_2-\text{S}$ -групами є досить ефективними бактеріоцидами і фунгіцидами, особливо в боротьбі з мікрофлорою замкнених населених гермооб'ємів (космічні апарати, підводні човни, батискафи та ін.). Полімери з сульфамідними групами ($-\text{SO}_2-\text{NHX}$) мають антибактеріальні властивості і можуть використовуватись як лікарські препарати пролонгованої дії, а також для обробки медичних матеріалів з метою надання їм антисептичних властивостей. Крім того, біологічно активні полімери, які одержані співполімеризацією і модифікацією, можуть широко застосовуватись для захисту різних типів матеріалів від біокорозії, що значно продовжить строк їх експлуатації.

РЕЗЮМЕ. Сополімеризацією нових типів біологічески активних мономерів і по реакціям полімераналогічних превращений синтезовані полімери з біологічески активними групами різничной природи — тиосульфонатними, сульфамідними і "ліполактинними". Полученные полімери

в зависимости от природы биологически активной функциональной группы могут использоваться для защиты материалов от биокорозии, а также как специфические антисептики, лекарственные препараты пролонгированного действия и биокатализаторы.

SUMMARY. Polymers with biologically active groups different nature — thiosulfonated, sulfuramidic, "lipolactyn" were synthesized by copolymerization novel types of biologically active monomers and the polymer-analogical reactions. That depends of nature of biologically active functional group, obtained polymers can be used for biocorrosive protection of materials and also as antiseptic and pharmaceutical preparates with prolonged action and biocatalysts.

1. Ильичев В. Д. Биоповреждения в промышленности. - Горький: Горьковский ЦНТ, 1983.
2. Платэ Н. А., Васильев Н. С. Физиологически активные полимеры. - М.: Химия, 1986.
3. А. с. СССР № 900599, 1985.
4. Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения / Под ред. Х. У. Усманова. - Ташкент: ФАН, 1979.
5. Заботин К. П. Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. - К.: Наук. думка, 1978.
6. Чуйко Л. С., Волошинец В. А. и др. // Пласт. массы. - 1988. - № 5. - С. 11—12.
7. Чуйко Л. С., Рочняк О. Е. и др. // Укр. хим. журн. - 1991. - 57, № 6. - С. 663—667.
8. Болдырев Б. Г. Научные записи. - Львов: ЛГУ, 1957. - 12. - Вып. 7. - С. 15—18.
9. Scholz D. // Liebigs Ann. Chem. - 1984. - № 2. - P. 259.
10. Flory P. S. Principles of Polymer Chemistry. Argem University: Ithaca. - 1953. - С. 172—183.
11. Сигэру Оао. Химия органических соединений серы. - М.: Химия, 1975. - С. 363—365.
12. Чуйко Л. С., Волошинец В. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. - 1988. - (А)30, № 2. - С. 409—412.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 28.08.98

УДК 541.147

В. П. Найденов, В. Г. Сыромятников

3-АЛКИЛАРИЛАМИНЫ

Синтезированы алкилзамещенные трифенил- и дифенилнафтиламины. Они имеют более низкие температуры плавления, лучшую растворимость в неполярных растворителях и меньшую склонность к кристаллизации, чем незамещенные триариламины. Использование их в фотопроводящих слоях позволило существенно повысить светочувствительность электрофотографических материалов.

Триариламины (ТАА) используются в электрофотографических материалах в качестве веществ, генерирующих или транспортирующих носители фототока [1]. Содержание их в полимерном связующем, как правило, не превышает 50 % (мас.), при увеличении концентрации происходит кристаллизация ТАА в слое. В то же время фоточувствительность сильно зависит от содержания ТАА: при $c > 50$ % (мас.) фотопроводимость существенно возрастает. Таким образом, существует необходимость синтеза ТАА с повышенной растворимостью и

пониженной склонностью к кристаллизации в твердом полимерном растворе. Этого можно достичь, нарушая симметрию молекул, вводя в структуру вещества объемные группы. Заместитель не должен обладать сильным полярным (индукционным, мезомерным) эффектом, так как поляризация ТАА-группировки может привести к сдвигу энергетических уровней молекулы, а это, не исключено, может проявиться в потере свойства фотопроводимости. Относительно нейтральными по электронному влиянию являются алкильные заместители, поэтому

© В. П. Найденов, В. Г. Сыромятников, 2000

нами были синтезированы алкилзамещенные трифениламины и дифенилнафтиламины.

Исходными продуктами для их синтеза служили алкилиодбензолы, дифениламин, фенил-2-нафтиламин. Алкилиодбензолы были синтезированы по известным методикам [2], однако, поскольку ТАА должны иметь полупроводниковую чистоту, для надежного удаления примесей ионного характера бензольные растворы алкилгаллоидбензолов были профильтрованы в колонках через слои активированной окиси алюминия. Дифениламин и фенил-2-нафтиламин квалификации "ч." перекристаллизовали из метанола ($T_{пл} = 53$ и 108 °С соответственно). Растворителем в реакции служил нитробензол, который перегнали на водоструйном насосе, $T_{кип} = 85$ °С/10 мм рт.ст. Синтезы 4-метилтрифениламина (MeTФА) и 4-этилтрифениламина (ЭтTФА) в литературе описаны [3], но для получения ТАА высокой чистоты мы модифицировали эти методики. В частности, была проверена возможность проведения реакции при температурах, меньших 210 °С (рекомендуется в синтезе TФА). Установлено, что если реакцию проводить при 180 — 185 °С, то ее скорость не уменьшается, но образуется значительно меньше осмолившихся продуктов. Введены существенные изменения на стадии выделения и очистки конечных продуктов.

4-Метилтрифениламин. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 35.2 г 0.208 М дифениламина, 43.6 г 0.2 М 4-иодтолуола, 27.6 г 0.2 М тщательно измельченного безводного K_2CO_3 , 5 г свежеприготовленного медного порошка и 10 мл нитробензола. Реакционную смесь интенсивно перемешивали и нагревали 36 ч. В воздушной бане постоянно поддерживали температуру 200 °С, при этом в реакторе она сначала была 140 °С, по ходу реакции самопроизвольно повышалась и к концу реакции поднялась до 185 °С. Ход реакции контролировали тонкослойной хроматографией (пластины "Silufol UV-254"). После окончания синтеза нитробензол отогнали с водяным паром, отделили воду, черную смолянистую массу растворили в бензоле, подсушили хлористым кальцием и для удаления дифениламина насытили бензольный раствор газообразным HCl. Отфильтровали хлоргидрат дифениламина и отогнали бензол. Остаток растворили в гексане и хроматографировали на колонке с окисью алюминия. Выделили MeTФА с $T_{пл} = 69$ °С (лит. 68 — 69 °С). Выход — 39 г (~ 75 % от теоретического).

Найдено, %: N 5.38, 5.39. $C_{19}H_{17}N$. Вычислено, %: N 5.40. $M = 259.36$.

4-Этилтрифениламин. Получили аналогично MeTФА из 33.8 г 0.2 М дифениламина, 46.4 г 0.2 М 4-иодэтилбензола, 27.6 г 0.2 М K_2CO_3 , 2 г порошка меди в 10 мл нитробензола.

После отгонки нитробензола продукт реакции экстрагировали гексаном. Высушили гексановый раствор сульфатом магния и хроматографировали на колонке. Получили ЭтTФА с $T_{пл} = 54$ °С (лит. 53 — 54 °С). Выход 44 г (~ 80 % от теоретического).

Найдено, %: N 5.15, 5.12. $C_{20}H_{19}N$. Вычислено, %: N 5.12. $M = 273.38$.

4-Изопропилтрифениламин (ИпTФА). Получили аналогично MeTФА из 16.92 г 0.1 М дифениламина, 24.61 г 0.1 М 4-иодкумола, 13.8 г 0.1 М K_2CO_3 , 1 г порошка меди в 13 мл нитробензола. Через 20 ч после начала реакции добавили 3 г 4-иодкумола, 5 г K_2CO_3 , 0.5 г порошка меди. После окончания реакции (30 ч) смесь экстрагировали гексаном. Из экстракта гексан отогнали на водоструйном насосе, а нитробензол — с водяным паром. Получившуюся темную массу растворили в гексане и хроматографировали на колонке с окисью алюминия. Элюент — гексан-бензол (9:2). Получили ИпTФА с $T_{пл} = 46$ °С. Выход 24 г (85 % от теоретического).

Найдено, %: N 4.85, 4.79. $C_{21}H_{21}N$. Вычислено, %: N 4.87. $M = 287.41$.

N,N-Дифенил-2-нафтиламин (ДФНА). Получили аналогично MeTФА из 21.9 г 0.1 М N-фенил-2-нафтиламина, 20.4 г, 11.1 мл, 0.1 М иодбензола, 13.8 г 0.1 М K_2CO_3 , 1 г порошка меди в 20 мл нитробензола. Продолжительность реакции 14 ч. Оставшуюся после отгонки нитробензола твердую массу черного цвета перенесли в стакан, отмыли водой, расплавляя нагреванием в водяной бане, залили гексаном и при кипячении отэкстрагировали основную часть продукта. Гексановый раствор сушили сульфатом магния, а затем нанесли на колонку с окисью алюминия. После хроматографии выделили ДФНА с $T_{пл} = 125$ °С. Выход 23 г (~ 80 % от теоретического).

Найдено, %: N 4.71, 4.72. $C_{22}H_{17}N$. Вычислено, %: N 4.74. $M = 295.39$.

N-Фенил-N-(4-толил)-2-нафтиламин (ФТНА). Получили аналогично MeTФА из 11.0 г 0.05 М N-фенил-2-нафтиламина, 10.9 г 0.05 М 4-иодтолуола, 6.9 г 0.05 М K_2CO_3 , 1 г медного порошка в 30 мл нитробензола. Продолжительность реакции 30 ч. После хроматографии получили ФТНА с $T_{пл} = 72$ °С. Выход 13 г (85 % от теоретического). Найдено: N, 4.50, 4.54. Вычислено для $C_{23}H_{19}N$: N, 4.52. $M = 309.41$.

N-Фенил-N-(4-тилфенил)-2-нафтиламин (ФЭФНА). Получили аналогично MeTФА из 11.0 г 0.05 М N-фенил-2-нафтиламина, 11.6 г 0.05 М 4-иодэтилбензола, 6.9 г 0.05 М K_2CO_3 , 1 г медного порошка в 30 мл нитробензола. $T_{пл} = 64$ °С. Выход 12 г (74 % от теоретического).

Найдено, %: N 4.28, 4.54. $C_{24}H_{21}N$. Вычислено, %: N 4.33. $M = 323.44$.

ТАА	Содержание ТАА в композиции, % (мас.)	$S_{0,5}^{550}$, $\text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$	ТАА	Содержание ТАА в композиции, % (мас.)	$S_{0,5}^{550}$, $\text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$	
MeTFA	50	12.0	ДФНА	50	24.8	
	55	14.1		55	29.7	
	60	14.5		60	33.3	
	65	16.6		ФТНА	50	29.2
	50	10.6		55	34.5	
ЭтTFA	55	12.5	60	36.5		
	60	13.6	65	40.3		
	65	14.2	70	45.2		
	70	16.8	75	48.7		
	75	18.0	80	50.3		
ИпTFA	50	12.4	ФЭФНА	50	28.0	
	55	14.0		55	32.3	
	60	15.7		60	37.5	
	65	17.1		ТФА	50	10.8

Все эти вещества после очистки представляют собой вязкие масла и только через длительный промежуток времени (недели и месяцы) закристаллизуются в крупные бесцветные кристаллы. АлкилТАА очень хорошо растворяются в гексане, бензоле, ацетоне и других органических растворителях.

УФ-спектры поглощения алкилТФА (СФ-26, гексан) практически совпадают со спектром ТФА ($\lambda = 305 \text{ нм}$, $\epsilon = 3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В спектрах дифенилнафтиламинов имеются максимумы поглощения при 360, 310 и 275 нм с экстинциями $0.5 \cdot 10^4$, $2.5 \cdot 10^4$ и $2.2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. В ИК-спектрах ("UR-10", KBr) всех синтезированных продуктов отсутствуют полосы валентных колебаний $\nu_{\text{N-H}} = 3390 \text{ см}^{-1}$. В спектрах MeTFA, ЭтTFA, ФТНА и ФЭФНА имеются полосы валентных и деформационных колебаний алкильных заместителей $\nu_{\text{асим}}\text{CH}_3 = 2920, 2960 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{сим}}\text{CH}_3 = 2870 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{асим}}\text{CH}_3 = 1440 \text{ см}^{-1}$, полосы триариламинов $\nu_{\text{C-N}} = 1210 \text{ см}^{-1}$.

Для исследования фотоэлектрических свойств ТАА вводили в полимерную матрицу — поликарбонат Дифлон (ПК). ТАА и ПК растворили в дихлорэтаноле и полили на ПЭТФ-основу (100 мкм). АлкилТАА не выкристаллизуются в пленке даже при содержании их 80 % (мас.). Сенсибилизировали композиции к видимой области с помощью сенсибилизатора "ПФ-103" (1 % (мас.) по отношению к ТАА). Фотопроводимость и темновые электрические характеристики образцов исследовали в электрофотографическом режиме с помощью динамического электрометра с вибрирующим зондом. Зарядку пленок до + 400 В осуществляли тритиевым ионизатором. Измерения проводили при облучении образцов монохроматическим светом с $\lambda = 550 \text{ нм}$ и интенсивностью $L = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м}^2$. Толщина слоев — $4 \pm 0.5 \text{ мкм}$. Скорость темновой разрядки образцов $\Delta V_{02} / V_0$ не зависела от типа ТАА и находилась в пределах 8—15 %. В таблице приведены значения светочувствительности образцов $S_{0,5}^{550}$, $\text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$. $S_{0,5}^{550} = L^{-1} \cdot \tau_{0,5}$, где $\tau_{0,5}$ — время полуспада поверхностного потенциала при облучении, с. Для сравнения в таблице приведены также данные для трифениламина (ТФА). ИПТФА оказывает слишком сильное пластифицирующее действие и поэтому его нельзя было ввести в слой свыше 65 % (мас.), пленки становились липкими. ДФНА выкристаллизуется в слое при концентрациях свыше 60 % (мас.).

Из анализа результатов электрофотографических измерений можно сделать следующие выводы: алкилТФА, при одинаковой с ТФА концентрации,

проявляют одинаковую светочувствительность. При увеличении их содержания в пленке до 75 % (мас.) фотопроводимость возрастает в 1.8 раза. Фотоувствительность нафтилсодержащих ТАА — в 2 раза выше, чем у алкилТФА. В случае ФТНА увеличение концентрации в слое до 80 % (мас.) привело к увеличению фотопроводимости до $\sim 50 \text{ м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$, это в 5 раз выше, чем получено для ТФА.

Алкилдифенилнафтиламины являются перспективными органическими фотопроводниками. Их синтез и очистка не требуют сложной аппаратуры и дефицитных реактивов. Возможности синтеза новых фотопроводников в этом ряду еще далеко не исчерпаны.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано алкілзаміщені трифеніл- і дифенілнафтиламіни. Вони мають більш низькі температури топлення, кращу розчинність у неполярних розчинниках і меншу здатність до кристалізації, ніж незаміщені триариламіни. Використання їх у фотопровідникових шарах дозволило суттєво підвищити світлочутливість електрофотографічних матеріалів.

SUMMARY. Alkylsubstituted triphenyl- and diphenylnaphthylamines have been synthesized. Their melting points are lower, a solubility in non-polar solvents is better and a crystallization ability is smaller than for unsubstituted triarylamines. Their application in photoconducting layers permits to increase sufficiently a light-sensitivity of electrophotographic materials.

1. Найденов В. П., Яцук В. Н. // Фундам. основы опт. памяти и среды. -1990. -Вып. 21. -С. 27—30.
2. Wirth H. O., Königstein O., Kern W. // Ann. -1960. -634. -S. 84—104.
3. Creason S. C., Wheeler J., Nelson R. F. // J. Org. Chem. -1972. -37, № 26. -P. 4440—4446.