

РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ БЕНЗОХИНОНДИИМИННЫЕ ГРУППЫ, С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. Н. А. Дургарян*, А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Н. А. Миракян

Ереванский государственный университет, ул. А. Манукяна 1, Ереван, 375025 Армения

*e-mail: n.durgaryan@ysu.am

Поступило в Редакцию 28 июня 2021 г.

После доработки 28 июня 2021 г.

Принято к печати 13 июля 2021 г.

При взаимодействии поли(1,4-фенилендиамин) – поли(1,4-бензохинондиимин-N,N'-диил-1,4-фенилена) – и модельного соединения (тримера анилина) – N,N'-ди(4-аминофенил)-1,4-бензохинондиимина – с серной кислотой параллельно протекают реакции 1,4-присоединения серной кислоты и воды к хинондииминным группам. Относительные скорости этих реакций зависят от концентрации серной кислоты. При степени допирования кислотами 30% электропроводность полимеров выходит на максимальное значение около 10^{-7} С/см.

Ключевые слова: *n*-фенилендиамин, тример анилина, полимер, *n*-хинондииминные группы, серная кислота

DOI: 10.31857/S0044460X21090110

Электроактивные полимеры легко получают окислительной полимеризацией ароматических аминов и применяются в разных областях техники. Среди них полианилин отличается уникальными электрофизическими свойствами [1–5]. Одно из важных свойств полианилина – способность равновесного допирования-дедопирования посредством кислотно-основных реакций. Впервые синтезированы проводящие производные полианилина с присоединенными остатками кислот, сочетающие высокую растворимость и электропроводность [6, 7], рассматриваются различные варианты применения этих полимеров. Большое число работ посвящено исследованию синтеза и свойств полученных полимеров [8].

Химические способы получения производных полианилина можно разделить на две группы: модификация полианилина и окислительная полимеризация мономерных сульфокислот. Растворимый в слабощелочных растворах полианилин с замещенными на 50% сульфонатными группами ароматическими кольцами получен при взаимо-

действии эмеральдиновой формы полианилина с дымящей серной кислотой [6]. Были получены также полимеры с различным количеством сульфонатных групп при взаимодействии полианилина с 95%-ной серной кислотой и Ag_2SO_4 [9], с олеумом, с хлор- и фторсульфокислотами [10–14]. При сульфировании лейкополианилина получен на 75% сульфированный полимер [15]. Сульфированный полианилин получен также реакцией с сернистой кислотой в водной среде [16].

Нами приведен способ получения новых полимеров с присоединенными сульфатными группами, а также полимеров с гидроксильными и сульфатными группами в основной цепи.

Ранее на основе литературных и полученных нами экспериментальных данных был предложен метод получения полимера, аналогичного по строению полностью окисленной пернигранилиновой форме полианилина, структура которого состоит из последовательно соединенных 1,4-хинондииминных и 1,4-фениленовых групп с концевыми груп-

Схема 1.

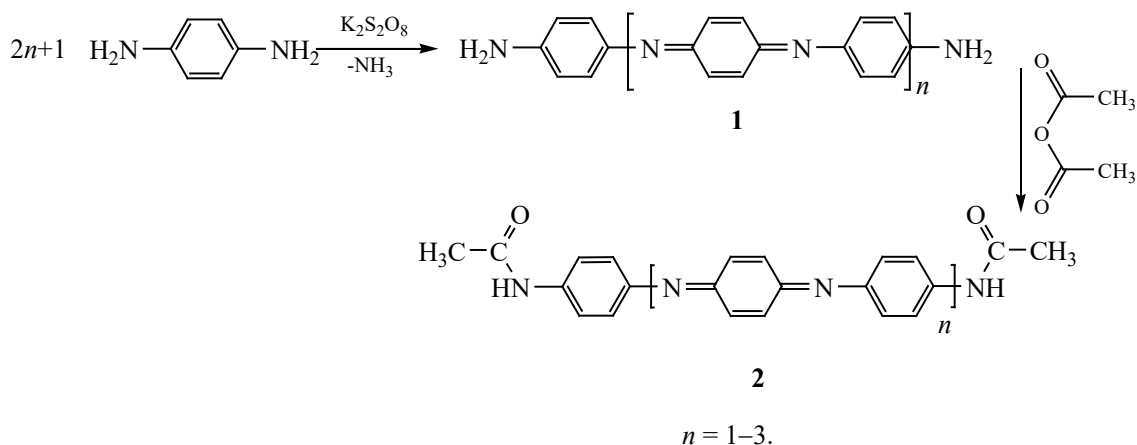
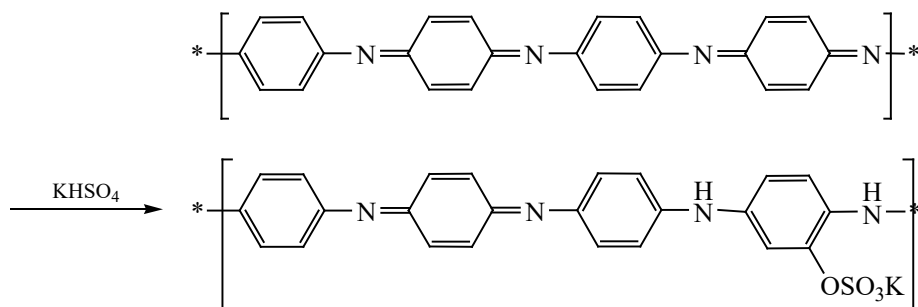


Схема 2.



пами NH_2 , – поли(1,4-бензохинондиимин-N,N'-дил-1,4-фенилена) **1**. Ацелированием конечных аминных групп был получен полимер **2** (схема 1).

Окислительная конденсация *n*-фенилендиамин протекает по ступенчатому механизму. При мольном соотношении мономер–окислитель 4:1 были получены тример – N,N'-бис(4-аминофенил)-1,4-бензохинондиимин **3** – и пентамер. Были подтверждены косвенные данные о высокой реакционной способности хинондииминных групп. Эти группы легко вступают в реакции 1,4-присоединения по Михаэлю, и при проведении окислительной полимеризации *n*-фенилендиамин пероксидисульфатом калия в соляной кислоте около 7% хинондииминных групп присоединяют серную кислоту [17] (схема 2).

Это натолкнуло нас на мысль об использовании реакции соединений **1** [18] и **2** [19] с серной кислотой для получения новых полимеров и олигомеров с кислотными сульфатными группами.

Исследовано влияние концентрации серной кислоты на структуру и свойства полученных соединений. Так как при взаимодействии серной кислоты с соединением **1** кроме реакции присоединения по Михаэлю протекает и реакция солеобразования (схема 3), продукт реакции обрабатывали водным раствором карбоната натрия.

По литературным данным, пернигранилин при смешивании реагирует с 1 н. соляной кислотой [20]. Именно эта концентрация была выбрана как начальная для реакции с серной кислотой и было получено соединение **4**. По данным элементного анализа, 12.5–12.8% хинондииминных групп прореагировали с серной кислотой. Расчет проведен с учетом того, что полученное соединение содержит только исходные и прореагировавшие с серной кислотой группы. Однако, согласно электронным спектрам исходного **1** и полученного **4** соединений (рис. 1), около 40% хинондииминных групп подверглись превращению. Степень превращения рас-

Схема 3.

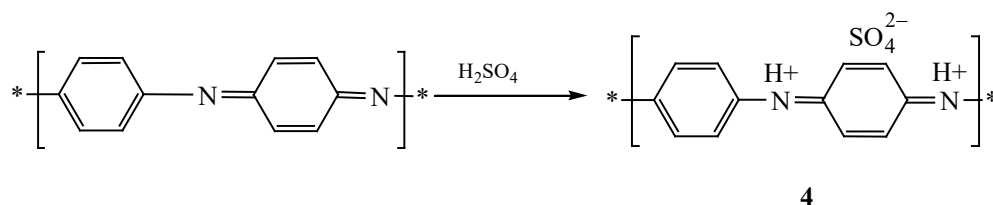
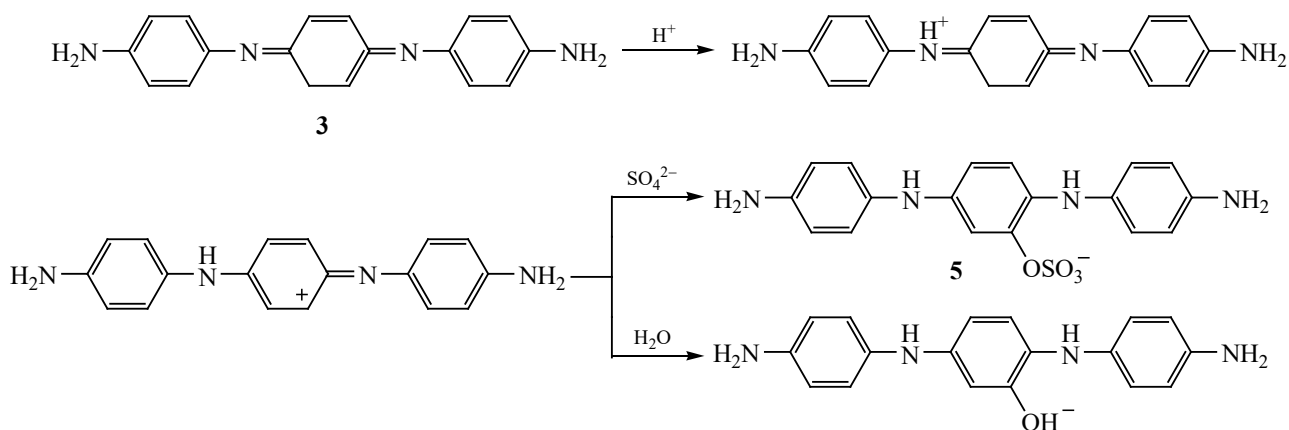


Схема 4.



считана из сравнения интенсивностей поглощения хинондииминных групп соединений **1** и **4** в области 424–452 нм.

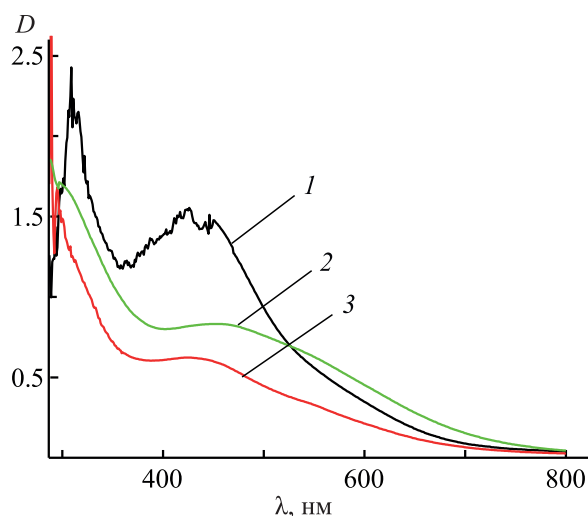


Рис. 1. Электронные спектры соединений **1**, **4**, **6**. *1* – **1**, $\lambda_{1\text{max}}$ 311 нм (D_1 2.155), $\lambda_{2\text{max}}$ 424–452 нм (D_2 1.50 [20]); *2* – **4** (ДМСО), $\lambda_{1\text{max}}$ 270 нм (D_1 1.95), $\lambda_{2\text{max}}$ 438 нм (D_2 0.83); *3* – **6**, $\lambda_{1\text{max}}$ 286.6 нм (D_1 1.5), $\lambda_{2\text{max}}$ 415.5 нм (D_2 0.615).

Для получения дополнительных данных исследована та же реакция с модельным соединением **3**. Сравнением интенсивностей химических сдвигов групп ОН при 9 м. д. (интенсивность 0.3) с интенсивностью одного протона аминогрупп (0.5) можно рассчитать, что 60% ароматических циклов соединения **3** прореагировало с водой. На основе химических сдвигов остальных протонов при 5.7–8.6 м. д. (интенсивность 6.7/0.5 = 13.44) и с учетом того, что 60% циклов прореагировало с водой, а также того, что сульфатные группы содержат одну молекулу кристаллогидрата, можно рассчитать, что 28% ароматических циклов соединения **3** прореагировало с серной кислотой ($13.44 - 12.6 = 0.84$; $0.84/3 = 0.28$) (схема 4).

Сравнение электронных спектров (рис. 2) соединения **3** и продукта его взаимодействия с **1** н. серной кислотой показывает уменьшение относительной интенсивности поглощения хинондииминных групп при $\lambda_{3\text{max}}$ 496 нм в спектре соединения **3** вследствие их реакции с водой. Исследована зависимость количества сульфатных и гидроксигрупп от концентрации серной кислоты. При проведении реакции соединения **3** с 0.5 н. раствором

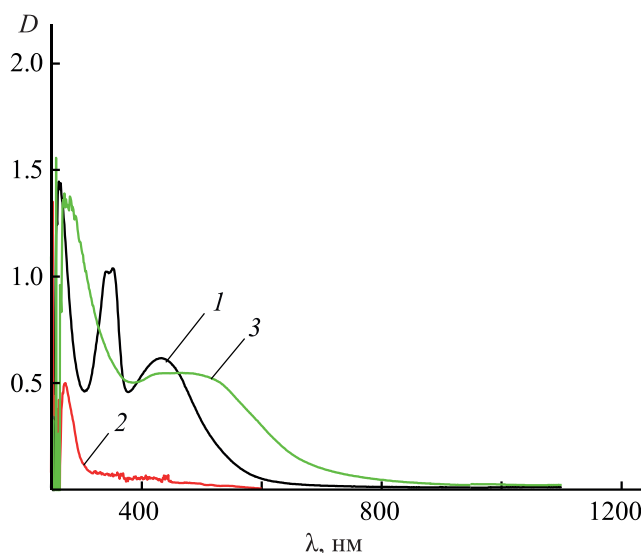


Рис. 2. Электронные спектры соединений **3**, **5**. *1* – **3**, $\lambda_{1\max}$ 260 нм (D_1 1.470), $\lambda_{2\max}$ 341 нм (D_2 1.454), $\lambda_{3\max}$ 496 нм (D_3 0.946 [19]); *2* – продукт реакции соединения **3** с 1 н. серной кислотой, $\lambda_{1\max}$ 274 нм (D_1 0.47), $\lambda_{2\max}$ 370 нм (D_2 0.052); *3* – **5** (ДМФА), $\lambda_{1\max}$ 276 нм (D_1 1.34), $\lambda_{2\max}$ 420–488 нм (D_2 0.71).

серной кислоты на основе спектральных данных было рассчитано, что 79% хинондиминных групп реагировало с водой, а 15% – с серной кислотой (согласно данным элементного анализа серы, 16.18%).

Согласно данным ЯМР ^1H , в спектре продукта реакции **3** с 95%-ной (35.52 н.) серной кислотой отсутствует сдвиг протона гидроксильных групп. Следовательно, реакция с водой не протекает. Химические сдвиги при 4.6–5.4 м. д. соответствуют NH_2 -группам (интенсивность одного протона $2.5/4 = 0.63$), ароматических протоны регистрируются при 5.4–6.8 м. д. (интенсивность одного протона $7.4/11 = 0.67$). Интенсивность одного протона, рассчитанная по суммарной интенсивности ароматических и аминогрупп равна $9.9/15 = 0.66$. Химические сдвиги при 6.7–8.4 м. д., сдвиг протонов групп NH и кристаллической H_2O (интенсивность $2.7/4 = 0.67$) доказывают, что после промывания метанолом полученного осадка остается индивидуальная натриевая соль 2,5-ди(4-аминофениламино)фенилсульфата **5**.

Вероятно, поглощение при 420–489 нм в электронном спектре (рис. 2) – результат взаи-

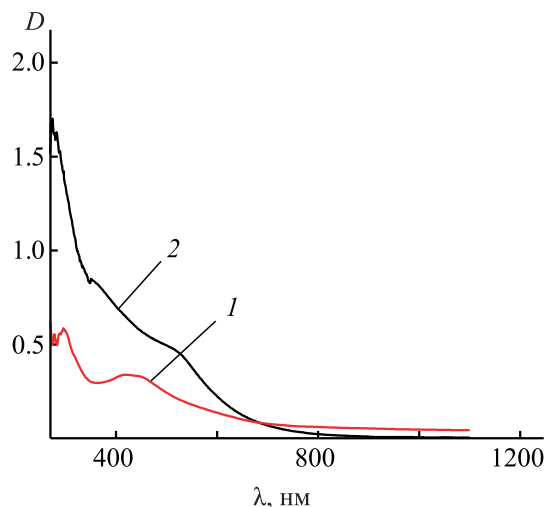


Рис. 3. Электронные спектры соединений **2** и **7** (ДМФА). *1* – **2**, $\lambda_{\max}$ 292 нм (D_1 0.606), $\lambda_{2\max}$ 418–434 нм (D_2 0.323 [18]); *2* – **7**, $\lambda_{1\max}$ 274 нм (D_1 1.64), $\lambda_{2\max}$ 353 нм (D_2 0.85), $\lambda_{3\max}$ 482 нм (D_3 0.51).

модействия натрийсульфатных групп со вторичными аминогруппами соединения **5**. В спектре поли(2-метокси-5-сульфоксанилина) имеется сильное поглощение при 452 нм [21], а поли(4-аминодифениламин-2-сульфокислота) поглощает при 440 нм [22]. Растворимость соединения **5** в воде составляет 0.0015 г в 0.3 мл, 0.5 г в 100 мл.

Исследована также реакция полимера **1** с 0.5 н. и с 95%-ной серной кислотой. По результатам элементного анализа, 8.4% хинондииминных групп прореагировало с 0.5 н. серной кислотой с образованием продукта реакции **6**. Это подтверждают и данные электронного спектра (рис. 1). При взаимодействии полимера **1** с 95%-ной серной кислотой в массе без растворителя, реакция протекает очень медленно, а в среде ДМФА – немного быстрее при 20°C (табл. 1).

Для сравнения были получены полимеры **7** с различным количеством сульфатных групп (52 и 23%) при взаимодействии соединения **2** с 95%-ной серной кислотой. Электронные спектры (ДМФА) соединения **7** (52 и 23% сульфатных групп) очень похожи (рис. 3). Сравнение со спектром соединения **2** [18] показывает, что происходит взаимодей-

Таблица 1. Взаимодействие полимеров 1 и 2 с серной кислотой

Полимер			ДМФА, мл	Серная кислота			Продолжительность перемешивания, ч/время реакции, сут	Выход, г	Степень превращения, %
№	<i>m</i> , г	<i>x</i> , ммоль		<i>c</i>	<i>V</i> , мл	<i>x</i> , ммоль			
1	0.0515	0.286	1.5	0.5 н.	6.8	1.72	43.5/9	0.04595	8.4
1	0.1022	0.567	–	1 н.	6.8	3.4	35.5/8	0.0944	13.8
2	0.2	1.111	20	95%	0.36	6.315	27/4	0.0876	23
1	0.13235	0.73	–	95%	1.09	19.7	20.5/4	0.123	22
2	0.15155	0.842	15	95%	0.36	6.88	33.5/8	0.25	52

ствие сульфатных групп с фенилендиаминными группами.

Определены электропроводности соединений 4 (2.8×10^{-9}) и 7 (52% превращения) – 2.5×10^{-9} С/см. Исходные полимеры имеют электропроводность $< 10^{-11}$ С/см, и с появлением в структуре полимеров натрийсульфатных групп электропроводность повышается более чем на три порядка. Обработка последнего соединения 95%-ной серной и 3 н. соляной кислотами привело к примерно одинаковым значениям электропроводности – 2.6×10^{-7} и 2.2×10^{-7} С/см соответственно.

Получены новые полимеры, содержащие гидроксильные и сульфатные, а также только сульфатные группы, присоединенные к иминофенильным структурным единицам полимерной цепи. Полимеры имеют полупроводниковые свойства, однако значение электропроводности низкие по сравнению с другими полимерами схожей структуры. При допировании пернигранилина 1 н. соляной кислотой 50% хинондииминных единиц реагирует с соляной кислотой [20], и полученный полимер имеет электропроводность ~ 0.1 С/см. Эту электропроводность нельзя считать электропроводностью солевой формы пернигранилина, так как присоединение хлороводорода к хинондииминным единицам приводит к хлорзамещенной форме эмеральдина и, соответственно, получается солевая форма последнего. При 52%-ном превращении полимера 2 с серной кислотой можно было ожидать аналогичных результатов, однако полученные значения электропроводности значительно ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения 1 и 2 получены по методике [18], как и соединение 3 [19]. Электронные спектры получали на спектрофотометре Specord 65. ИК записывали на спектрометре FT IR Nicolet/Nexus. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Mercury 300 Varian NMR. Для измерения электропроводности полимерные порошки прессовали в таблетки под давлением 30 кг/см². Электропроводность измеряли с помощью устройства AT512 Precision Resistance Meter.

Взаимодействие полимеров 1 и 2 с серной кислотой. К полимеру 1 или к смеси полимера 2 и ДМФА добавляли серную кислоту и перемешивали несколько часов при 20°C. В перерывах реакцию смесь оставляли при 20°C. Продолжительность реакции составляла несколько дней (см. табл. 1). После взаимодействия с 1 н. и с 0.5 н. растворами серной кислоты реакцию смесь фильтровали, осадок на фильтре промывали холодной дистиллированной водой до pH 7. Осадок перемешивали несколько часов с 15%-ным раствором карбоната натрия при 0–2°C (на 1 моль полимера добавляли 1.2 моль Na₂CO₃). При взаимодействии с 95%-ной серной кислотой в реакцию смесь добавляли на 1 моль кислоты 1.1 моль 15%-ного раствора карбоната натрия при 0–2°C, после чего перемешивали 6 ч. Смесь фильтровали, осадок на фильтре промывали холодной дистиллированной водой до нейтральной среды и отсутствия сульфат-ионов, промывали спиртом и сушили в вакууме над P₂O₅ (0.2 кПа).

Полимер (4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3423, 3339 (NH , NH_2), 3211 (CO-H), 2921 (C-H), 2852, 1629 (NH , NH_2), 1608 (C=C , бензольное кольцо), 1512 (C=C , бензольное кольцо), 1412 (SO_4), 1384 (CH), 1351 (SO_4), 1309 (NH), 1289 (OH), 1175 (SO_4), 1086 (OH), 1175, 1135 и 949 (1,2,4-тризамещенное бензольное кольцо), 831 (C-H , 1,4-дизамещенное бензольное кольцо), 619 (SO_4).

Полимер (6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3423, 3351 (NH , NH_2), 3230 (O-H), 2962, 2925, 2852 (C-H), 1629 (NH), 1608 и 1512 (C=C , бензольное кольцо), 1412 (SO_4), 1384 ($=\text{NC}$), 1351 (SO_4), 1309 (NH), 1290 (OH), 1176 (SO_4), 1136, 1085, 958 (1,2,4-тризамещенное бензольное кольцо), 831 (C-H , 1,4-дизамещенное бензольное кольцо), 619 (SO_4).

Полимер (7) (52% превращения). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3458, 3323, 3203 (N-H), 3051, 2917, 2848 (C-H), 1602 (C=C , бензольное кольцо), 1508 (C=C , бензольное кольцо), 1412 (SO_4), 1385 ($=\text{N-C}$), 1369 (SO_4), 1309 (NH), 1255 (NH-C), 1174 (SO_4), 1099, 1022 (1,2,4-тризамещенное бензольное кольцо), 827 (C-H , 1,4-дизамещенное бензольное кольцо), 659, 619 (SO_4).

Соединение (5). К 0.1 г (0.3472 ммол) соединения **3** при охлаждении прибавляли 0.204 г (2.08 ммол) предварительно охлажденной 95%-ной серной кислоты. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 8 сут, затем проводили реакцию с карбонатом натрия, как описано выше. Реакционную смесь перемешивали при 0–5°C 6.5 ч, затем фильтровали. Осадок на фильтре промывали метанолом до отсутствия тримера **3**. Нерастворимую часть сушили в вакууме над P_2O_5 (0.2 кПа). Выход 0.078 г (56%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3419, 3342, 3219 (NH_2 , NH), 2926 (CH), 1629, 1618 (NH_2 , NH), 1607 (C=C , бензольное кольцо), 1514 (C=C , бензольное кольцо), 1439 (SO_4), 1384, 1350 (NH , SO_4), 1290 (NH), 1174, 1132 (1,2,4-тризамещенное бензольное кольцо), 832 (C-H , 1,4-дизамещенное бензольное кольцо), 622 (SO_4). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 4.6–5.4 м (4H, NH_2), 5.4–6.8 м (11H_{Ar}), 6.7–8.4 м (4H, NH , H_2O).

Взаимодействие соединения 3 с 1 н. раствором серной кислоты (1:12 экв.). Опыт проводили аналогично вышеописанному. К 0.1 г (0.347 ммол) тримера анилина **3** добавляли 4.2 мл 1 н. раствора

H_2SO_4 , оставляли при комнатной температуре на 2 сут, затем проводили реакцию с карбонатом натрия, как описано выше, перемешивали при 0–5°C 6.5 ч. Осадок на фильтре промывали метанолом до отсутствия тримера **3**. Выход нерастворимого в метаноле остатка 0.026 г, т. пл. >290°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 5–5.5 м (4H, NH_2), 5.7–8.6 м (15H, H_{Ar}, NH , H_2O), 9–9.2 м (1H, OH).

Взаимодействие тримера 3 с 0.5 н. раствором серной кислоты (1:12 экв.). К 0.099 г (0.34 ммол) соединения **3** добавляли 8.3 мл 0.5 н. раствора серной кислоты и перемешивали при 20–25°C в течение 24 ч, затем подщелачивали 0.25 г 10%-ным раствором карбоната натрия и перемешивали при 0–4°C в течение 6 ч. Осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и 2 раза обрабатывали метанолом. Растворимая в метаноле часть – 0.01 г. Нерастворимый в метаноле остаток (0.088 г) сушили в вакууме над P_2O_5 (0.2 кПа). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 5–5.4 м (4H, NH_2), 5.7–8.6 м (15H, H_{Ar}, NH , H_2O), 9.0 с (1H, OH). Найдено S, %: 16.3.

Обработка соляной кислотой. К 0.05 г хорошо измельченного полимера добавляли 1.9 мл 3 н. соляной кислоты и оставляли на 7 сут при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, 2 раза промывали небольшим количеством этанола и сушили до постоянной массы в вакууме в эксикаторе над P_2O_5 (2 кПа). Обработку 95%-ной серной кислотой проводили вышеописанным образом, но на 1 г полимера брали 1 мл кислоты.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дургарян Нарине Анжелоевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3586-9633>

Дургарян Анжело Акопович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6147-9807>

Аракелян Рима Айковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1342-8319>

Миракян Нагарш Артурович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8917-3327>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Enterprise Incubator Foundation (EIF) и PMI Science.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Handbook of Conducting Polymers. New York; Basel; Hong Kong: Marsel Dekker, Inc, 1998.
2. Li N.-G., Huang M.-R., Duan W. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. N 9. P. 2925. doi 10.1021/cr010423z
3. Miras M.C., Acevedo D.F., Monge N., Frontera E., Rivarola C.R., Barbero C.A. // Open Macromol. J. 2008. Vol. 1. P. 58.
4. Janošević K., Marjanović B., Rakić A., Ćirić-Marjanović G.J. // Serb. Chem. Soc. 2013. Vol. 78. N 11. P.1809. doi 10.2298/JSC130809097J
5. Stejskal J. // Prog. Polym. Sci. 2015. Vol. 41. P. 1. doi 10.1016/j.progpolymsci.2014.10.007
6. Yue J., Epstein A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. N 7. P. 2800. doi 10.1021/ja00163a051
7. Bergeron J.Y., Chevalier J.-W., Dao L.H. // Chem. Commun. 1990. N 2. P. 180. doi 10.1039/C39900000180
8. Malinauskas A. // J. Power Sources. 2004. Vol. 126. P. 214. doi 10.1016/j.jpowsour.2003.08.008
9. Wang X.-H., Li J., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S. // Synth. Met. 1995. Vol. 69. P. 147. doi 10.1016/0379-6779(94)02396-G
10. Yue J., Epstein A.J., Zhong Z., Gallagher P.K., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1991. Vol. 41. N 1–2. P. 765. doi 10.1016/0379-6779(91)91180-I
11. Yue J., Gordon G., Epstein A.J. // Polymer. 1992. Vol. 33. N 20. P. 4410. doi 10.1016/0032-3861(92)90288-8
12. Epstein A.J., Yue J. Pat. US 5164465 (1992).
13. Ito S., Murata K., Teshima S., Aizawa R., Asako Y., Takahashi K., Hoffman B.M. // Synth. Met. 1998. Vol. 96. N 2. P. 161. doi 10.1016/S0379-6779(98)00074-5
14. Sahin Y.L., Pekmez K., Yildiz A. // Synth. Met. 2002. Vol. 29. N 2. P. 107. doi 10.1016/S0379-6779(01)00650-6
15. Wei X.-L., Wang Y.Z., Long S.M., Bobeczko C., Epstein A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. N 11. P. 2545. doi 10.1021/ja952277i
16. Barbero C., Morales G.M., Grumelli D., Planes G., Salavagione H., Marengo C.R. // Synth. Met. 1999. Vol. 101. P. 694. doi 10.1016/S0379-6779(98)00977-1
17. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 912; Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A. // Russ. J. Gen Chem. 2014. Vol. 84. N 6. P. 1095. doi 10.1134/S1070363214060073
18. Miraqyan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A., Durgaryan A.H. // Chem. Pap. 2018. Vol. 72. P. 1517. doi 10.1007/s11696-017-0378-2
19. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Мартикян Н.Ш. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 6. С. 938. Durgaryan A.A., Arakelyan R.A., Durgaryan N.A., Martikyan N.Sh. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 6. P. 955. doi 10.1134/S1070428017060252
20. MacDiarmid A. G., Manohar S.K., Masters J.G., Sun Y., Weiss H. // Synth. Met. 1991. Vol. 41. N 1–2. P. 621. doi 10.1016/0379-6779(91)91145-Z
21. Zhou D., Innis P.C., Wallace G.G., Shimizu Sh., Maeda Sh. // Synth. Met. 2000. Vol. 114. N 1. P. 287. doi 10.1016/S0379-6779(00)00249-6
22. Royappa A.T., Steadman D.D., Tran T.L., Nguyen P.T., Prayaga Ch.S., Cage B., Dalal N. // Synth. Met. 2001. Vol. 123. N 2. P. 273. doi 10.1016/S0379-6779(01)00312-5

Reactions Compounds Containing Benzoquinone-1,4-diimine Groups with Sulfuric Acid

N. A. Durgaryan*, A. A. Durgaryan, R. H. Arakelyan, and N. A. Miraqyan

Yerevan State University, Yerevan, 375025 Republic of Armenia

*e-mail: n.durgaryan@ysu.am

Received June 28, 2021; revised June 28, 2021; accepted July 13, 2021

The reactions of poly(benzoquinone-1,4-diimine-*N,N'*-diyl-1,4-phenylene) and *N,N'*-di-(4-aminophenyl)benzoquinone-1,4-diimine with sulfuric acid proceeded as 1,4-addition of sulfuric acid and water to quinonediiimine groups. Relative rates of these reactions depend on concentration of sulfuric acid. Electrical conductivities of both synthesized and doped with acids compounds were determined. Maximum value of conductivity 10^{-7} S/cm for doped polymers was achieved in case of doping level approximately 30%.

Keywords: *p*-phenylenediamine, trimer, polymer, *p*-quinonediiimine groups, sulfuric acid