

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

ՄԻՐԱՔՅԱՆ ՆԱՂԱՐՇ ԱՐԹՈՒՐԻ

**ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆՄԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ԵՎ ՕԼԻԳՈԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ
ՖՐԱԳՄԵՆՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՈՐՈՇ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բ.00.06 –«Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի զիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

Երևան - 2022

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МИРАКЯН НАГАРШ АРТУРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОАНИЛИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ И ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ,
АНАЛОГИЧНУЮ ПОИАНИЛИНУ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 –“Высокомолекулярные соединения”

Ереван – 2022

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանի քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհրդում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Նարինե Անժելոյի Դուրգարյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Ռոմիկ Սուրենի Հարությունյան

քիմ. գիտ. թեկնածու

Աննա Ջիվանի Մարկոսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Կիրառական քիմիայի ինստիտուտ «ԱԸԻԱԿ»

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2022թ. մայիսի 20-ին ժամը 15⁰⁰ –ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈԿ–ի քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴԲ ԳՏԿ–ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 2022թ. ապրիլի 11-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական

քարտուղար, քիմ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ

Ն.Գ. Հոբոսյան

Тема диссертации утверждена на ученом совете химического факультета Ереванского государственного университета

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор

Нарине Анжеловна Дургарян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор

Ромик Суренович Арутюнян

канд. хим. наук

Анна Дживановна Маркосян

Ведущая организация:

"АРИАК"

Армянский институт прикладной химии

Защита диссертации состоится 20-ого мая 2022 г. в 15⁰⁰ часов на заседании специализированного совета 010 ВАК РА по химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г.Ереван, пр. Азатуян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 11-ого апреля 2022 г.

Ученый секретарь специализированного

совета, канд. хим. наук., доцент

Н.Г. Обосян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐ

Աշխատանքի արդիականությունը. Ժամանակակից բարձրամտելկուլային միացությունների (ԲՄՄ) քիմիայի և ֆիզիկայի զարգացման կարևորագույն ուղղություններից մեկը կիրառական-հեռանկարային որոշակի հատկություններով օժտված պոլիմերների սինթեզը և հատկությունների ուսումնասիրությունն է: 20-րդ դարի վերջին և 21-րդ դարի սկզբին նման ինտենսիվ ուսումնասիրվող ուղղություններից մեկն օրգանական էլեկտրասակտիվ, սեփական հաղորդականությամբ օժտված գուգորդված π կապերով պոլիմերներ են: Նման պոլիմերներից է պոլիանիլինը (ՊԱՆի), որի հիմնական առավելություններից է այն, որ օժտված է 10^{10} - 10^{12} *U/սմ* սահմաններում փոխվող, դեկավարվող էլեկտրահաղորդականությամբ, վերօքս ակտիվությամբ, էլեկտրա- և սովվատաքրոմիզմով, ոչ գծային օպտիկական հատկություններով, պարամագնետիզմով: Ի լրումն այս ամենի՝ այն թունավոր չէ, կայուն է ագրեսիվ քիմիական միջավայրերում, ունի բարձր թերմոկայունություն և ցածր ինքնարժեք: Դրա նկատմամբ հետաքրքրությունը պայմանավորված է տարբեր բնագավառներում հնարավոր պոտենցյալ կիրառություններով: Իր յուրահատուկ հատկությունների շնորհիվ ՊԱՆի-ն առաջին հաղորդիչ պոլիմերներից է, որը գործնական կիրառություն է գտել լիթիումային մարտկոցներում և էլեկտրաքիմիական կոնդենսատորներում: Շնորհիվ էլեկտրոնային և կատալիտիկ ակտիվության հետ համակցված պրոտոնային հաղորդականության, դրանք կիրառվում են այլընտրանքային էներգիայի սարքերում, որպես նոր բնույթի հակակոռոզիոն ծածկույթներ: Մեծ է դրանց պոտենցյալ կենսաբանական կիրառությունը՝ որպես սենսորներ, փոխարկիչներ և այլն: Տեղակալված ՊԱՆի-ի ստացման եղանակներից մեկը՝ ալկիլ-, ալկօքսի-, ամինո-, ինչպես նաև N-տեղակալված անիլինների պոլիմերումն է: Տեղակալված պոլիանիլինները ցուցաբերելով ավելի լավ լուծելիություն օրգանական լուծիչներում և հետևաբար ավելի լավ մշակելիություն, ունեն ավելի ցածր էլեկտրահաղորդականություն և մոլեկուլային զանգված համեմատած ՊԱՆի-ի հետ :

Աշխատանքի նպատակը: Սինթեզել կիսահաղորդիչ պոլիմերներ, որոնք ունեն ՊԱՆի-ի նման կառուցվածք կամ պարունակում են օլիգոանիլինային ֆրագմենտ և ուսումնասիրել դրանց կառուցվածք - հատկություն կապը, ինչպես նաև որոշ ֆիզիկական հատկություններ:

Այս նպատակի իրականացման համար մեր առջև դրվել են հետևյալ խնդիրները:

1. Մշակել եղանակ պ-ֆենիլէնդիամինի (պՖԴԱ) օքսիդացմամբ պոլիկոնդենսման եղանակով լրիվ օքսիդացված պերնիգրանիլինի նման կառուցվածք ունեցող պոլի(1,4-բենզոխինոնդիիմին-N,N'-դիիլ-1,4-ֆենիլեն)-ի (I պոլիմեր) ստացման համար օրգանական միջավայրում:

2. Անիլինի և պՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ համապոլիմերմամբ ստանալ ՊԱՆԻ-ի էմերալդին հիմքի նման կառուցվածք ունեցող պոլիմեր օրգանական միջավայրում:
3. Ստանալ հիմնական շղթայում տարբեր տեղակալիչներ պարունակող լուծելի պոլիանիլիններ, որի իրականացման համար ուսումնասիրել.
 - մեթիլ- և մեթօքսի- խմբերով տեղակալված անիլինների օքսիդացմամբ պոլիմերումն օրգանական միջավայրում:
 - պոլի(1,4-բենզոխինոնոդիիմին-N,N'-դիիլ-1,4-ֆենիլեն)-ի փոխազդեցությունը նատրումի թիոսուլֆատի պենտահիդրատի, հիդրազին հիդրատի և ծծմբական թթվի լուծույթների հետ:
 - ծայրային ամիդային խմբեր պարունակող անիլինի տրիմերի փոխազդեցությունը նատրիումի թիոսուլֆատի, հիդրազին հիդրատի և տարբեր մոլայրությամբ ծծմբական թթվի լուծույթների հետ:
4. Ուսումնասիրել 1,4-բենզոխինոնի (ԲԽ) փոխազդեցությունն ամինո/ամինո ծայրային խմբերով անիլինի տարբեր երկարությամբ օլիգոմերների՝ տրիմերի և պենտամերի, ինչպես նաև բենզիդիինի հետ:
5. Իրականացնել բոլոր ստացված պոլիմերների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը տարբեր սպեկտրասկոպիական եղանակներով, ինչպես նաև ուսումնասիրել դրանց որոշ ֆիզիկաքիմիական (էլեկտրական, էլեկտրաքիմիական, թերմոգրավիմետրական) հատկությունները:
6. Դոպացնել ստացված պոլիմերները յոդով, տարբեր օրգանական և անօրգանական թթուներով՝ ուսումնասիրելով ստացված պոլիմերների էլեկտրական հատկությունները և դրանց կախվածությունը ջերմաստիճանից, և դոպացման խորությունից:

Աշխատանքի նորույթ:

1. Մշակվել է նոր միափուլ եղանակ, որով մատչելի մոնոմեր պՖԴԱ-ից ստացվել է լրիվ օքսիդացված, ամինո/ամինո ծայրային խմբերով, կառուցվածքում միայն խինոնոդիիմինային միավորներ պարունակող պերնիգրանիլինի նման կառուցվածք ունեցող պոլիմեր: Անիլինի և պՖԴԱ-ի հետ համապոլիմերմամբ ստացվել է ՊԱՆԻ-ի հետ համեմատած օրգանական լուծիչներում ավելի լավ լուծելիությամբ օժտված, իսկ աղաթթվով դոպացնելիս ավելի բարձր էլեկտրահաղորդականություն ցուցաբերող պոլիմեր:
2. Ցույց է տրվել, որ լրիվ օքսիդացված, ամինո/ամինո ծայրային խմբերով, կառուցվածքում միայն խինոնոդիիմինային միավորներ պարունակող պերնիգրանիլինի նման կառուցվածք ունեցող պոլիմերն օժտված է բարձր ռեակցիոնունակությամբ Միխայելի ռեակցիայի նման ռեակցիաներում՝ ելանյութ հանդիսանալով տարբեր տեղակալված պոլիանիլինների սինթեզի համար:
3. ԲԽ-ի փոխազդեցությամբ ծայրային ամինո խմբեր պարունակող անիլինի օլիգոմերների և բենզիդիինի հետ ստացվել են կառուցվածքում

Էլեկտրոնադոնոր և էլեկտրոնասկցեպտոր խմբեր պարունակող նոր կիսահաղորդիչ պոլիմերներ:

4. Ստացվել են կիսահաղորդիչ հատկություններով, ՊԱՆԻ-ի հետ համեմատած ավելի լավ լուծելիությամբ օժտված պոլիմերներ, որոնց էլեկտրահաղորդականությունը յոդով դոպանգնելիս փոխվում է $<10^{-10}$ մինչև 10^{-4} $U/սմ$, իսկ թթուներով դոպանգնելիս՝ $<10^{-10}$ -ից մինչև 10^{-1} $U/սմ$ սահմաններում:

Գործնական նշանակությունը: Ստացվել են տեղակալված և ոչ տեղակալված պոլիանիլինի օքսիդացման աստիճանով միմյանցից տարբերվող ՊԱՆԻ-ի տարբեր ձևերի նման կառուցվածք ունեցող կիսահաղորդիչ պոլիմերներ, որոնց ստացումն այլ եղանակներով բազմափուլ է, դժվարացված է կամ՝ անհնար: Տեղակալված ածանցյալներն օժտված են լավ լուծելիությամբ օրգանական լուծիչներում, իսկ որոշ տեղակալիչների դեպքում նաև ջրում: Որոշ ածանցյալների լուծելիությունը և էլեկտրահաղորդականությունը հեշտ կարգավորվում է, ինչը կիրառական տեսակետից մեծ առավելություն է: Այս էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում, քանի որ դրանց տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը կարելի է փոխել $<10^{-11}$ - 10^{-1} $U/սմ$ սահմաններում: Ստացված որոշ պոլիմերներ իրենց ֆոտոլյումինեսցենտ հատկությունների շնորհիվ կարող են կիրառվել էլեկտրոնիկայի և տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում, որտեղ պահանջվում են որոշակի հատկություններով օժտված կիսահաղորդիչ պոլիմերներ:

Ատենախոսության ծավալը և կառուցվածքը: Աշխատանքը կազմված է ներածությունից, երկու գլուխներից՝ գրական ակնարկ և արդյունքների քննարկում, ներառում է փորձնական մաս, եզրակացություններ և 154 աղբյուր պարունակող գրականության ցանկ: Ատենախոսությունը շարադրված է համակարգչային 109 էջի վրա, ներառում է 32 սխեմա, 43 նկար, 11 աղյուսակ:

Հրատարակված աշխատությունները: Ատենախոսության հիմնական դրույթներն ու արդյունքներն ամփոփված են 13 գիտական աշխատություններում՝ 6 հոդվածում և 7 միջազգային գիտաժողովների նյութերում:

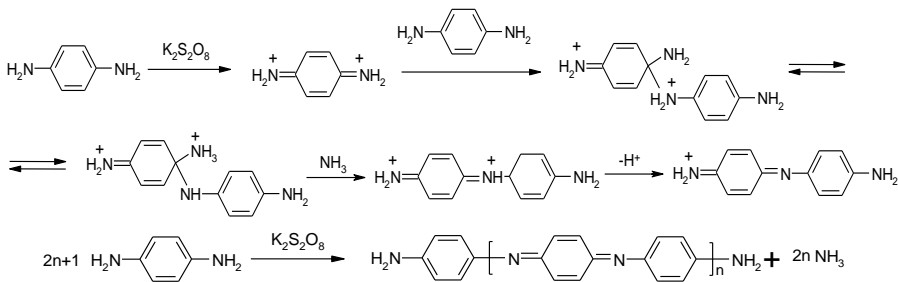
Աշխատանքի փորձարկումը: Ատենախոսության դրույթները զեկուցվել են հետևյալ գիտաժողովներում՝ 4th International Conference of Young Scientists «Chemistry Today – 2014» Yerevan, 2014, 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia, «1-4»07.2015, VIII International Scientific-Technical Conference «Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry» (APGIP-8), Ukraine, Lviv, «16-21»05.2016, Modern researches and Prospects of their Use in Chemistry, Chemical Engineering and Related Fields, Ureki, Georgia, «21-23»09.2016, 5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Tbilisi, Georgia, «2-5»07.2017, World forum on advanced materials, Polychar 26, Tbilisi, Georgia, «10-13»09.2018, 7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, ICSP & AM 7, Tbilisi, Georgia, «27-30»07.2021:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆՂԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. ՊԱՆԻ-ի նման կառուցվածք ունեցող պոլիմերների և համապոլիմերների ստացումը

ՊԱՆԻ-ի երեք ձևերից ամենաշատ ուսունասիրված է էմերալդինը: Շնորհիվ իր սինթեզի հեշտ և էժան եղանակի և աղային ձևի բարձր էլեկտրահաղորդականության, այն լայն կիրառություն է գտել տարբեր բնագավառներում: Պերնիգրանիլին և լեյկոէմերալդին ձևերը ստացվում են հիմնականում էմերալդին ձևի օքսիդացմամբ և վերականգնմամբ, համապատասխանաբար:

Գրականությունում առաջարկվող կառուցվածքի, սպեկտրալ և փորձնական տվյալների համեմատական ուսումնասիրությունների հիման վրա ԵՊՀ օրգանական քիմիայի ամբիոնի ԲՄՄ լաբորատորիայում Ա. Հ. Դուրգարյանի կողմից ղեկավարվող գիտահետազոտական խմբի կողմից ցույց է տրվել, որ պՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ պոլիմերման դեպքում ստացվում է ոչ թե պերնիգրանիլինի նման կառուցվածք ունեցող, ֆենազինային միավորներ պարունակող պոլիմեր, այլ հենց պերնիգրանիլինը (Մխենա 1):



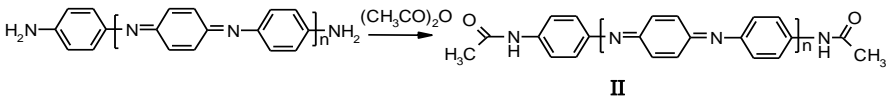
Մխենա 1

Առաջակված մեխանիզմի համաձայն ռեակցիայի արդյունքում առաջանում է պերնիգրանիլինին անալոգ կառուցվածք ունեցող պոլիմեր: Սակայն կառուցվածքում միայն խինտնոդիմինային միավորների առկայության շնորհիվ պոլիմերն օժտված է բարձր ռեակցիոնունակությամբ, որի հետևանքով աղաթթվային միջավայրում 22-25°C ջերմաստիճանում տեղի են ունենում կողմնակի ռեակցիաներ, որոնցից են քլորաջրածնի, կալիումի բիսուլֆատի միացումները խինտնոդիմինային միավորներին Միխայելի ռեակցիայի մեխանիզմով:

Ասվածը հիմք ընդունելով, մեր կողմից մշակվել է կառուցվածքում միայն օքսիդացված 1,4-բենզոխինտնոդիմին-N,N'-դիիլ-1,4-ֆենիլենային միավորներ պարունակող պերնիգրանիլինին նման կառուցվածք ունեցող պոլի(1,4-բենզոխինտնոդիմին-N,N'-դիիլ-1,4-ֆենիլեն) (I) ստացման միավուլ, մատչելի եղանակ: Կողմնակի ռեակցիաների ընթանալը կանխելու նպատակով մշակվել են

ռեակցիայի իրականացման պայմանները 15°C-ում սառցային քացախաթթվի միջավայրում: Ըստ առաջարկվող մեխանիզմի ռեակցիան ընթանում է աստիճանական աճի մեխանիզմով և հետևաբար փոխելով մոնոմերների՝ օքսիդիչի և պՖԴԱ մոլային հարաբերությունը կարելի է ստանալ համապատասխան օլիգոմերները: Բերված պայմաններում պՖԴԱ / օքսիդիչ=1 / 0.25 մոլային հարաբերության դեպքում ամինո/ամինո ծայրային խմբերով անիլինի տրիմերի՝ N,N'-բիս(4-ամինոֆենիլ)-1,4-բենզոլիսինոնդիմինի ստացումը ըստ Մխենա 1-ի ռեակցիայի ընթանալու լրացուցիչ ապացույցն է: **I** Պոլիմերի ստացումն իրականացվել է պՖԴԱ/օքսիդիչ 1.25/1 մոլային հարաբերության դեպքում: Ստացված պոլիմերի բնութագրական մածուցիկությունը $[\eta]=0.22$ դլ/գ է (25°C, մրջնաթթվում): Քանի որ ռեակցիան ընթանում է աստիճանական աճի մեխանիզմով, ելքը և մոլեկուլային զանգվածը մեծապես պայմանավորված են ռեակցիայի ժամանամիջոցով և մոնոմերների մոլային հարաբերությունով:

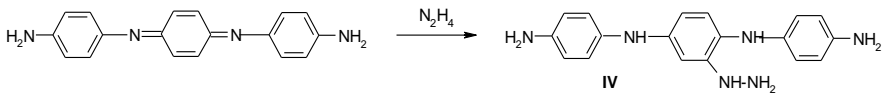
Քանի որ մոդելային տրիմերի տաքացումը բերում է ծայրային ամինային խմբերի հինքնակոնդենսման 1,4-միացման ճանապարհով, ընթացող ռեակցիայից խուսափելու համար իրականացվել է դրանց ացետիլացումը երկու եղանակներով՝ ա) մաքրված պոլիմերի ացետիլացմամբ նույն պայմաններում, որոնք մշակված էին տրիմերի օրինակով (Մխենա 2), բ) *in situ* ացետիլացմամբ, այն է պոլիմերման ավարտին անմիջականորեն ռեակցման խառնուրդ է ավելացվել քացախանհիդրիդ, ացետիլացնելով ինչպես պոլիմերի ծայրային խմբերը, այնպես էլ չռեակցված մոնոմերը՝ պՖԴԱ-ն: Այնուհետև, ռեակցիոն խառնուրդը հաջորդականորեն լուծահանվել է մեթանոլով և էթանոլ-էթիլէնգլիկոլ խառնուրդով՝ օլիգոմերները և ացետիլացված պՖԴԱ-ն հեռացնելու նպատակով:



Մխենա 2

Կառուցվածքում միայն օքսիդացված բենզոլիսինոնդիմինային միավորներ պարունակող պոլիմերի սինթեզը հնարավորություն է տալիս այն որպես նոր ելանյութ օգտագործել ինչպես ՊԱՆԻ-ի այլ ձևերի սինթեզի, այնպես էլ տեղակալված ՊԱՆԻ-ի սինթեզի համար: Պերնիգրանիլինից դարձելիորեն ՊԱՆԻ-ի էմերալդին ձևը, համաձայն գրականության, կարելի է ստանալ տարբեր վերականգնիչների կիրառմամբ: **I** պոլիմերի վերականգնումը մեր կողմից իրականացվել է դրանցից երկուսով՝ հիդրազին հիդրատ և նատրիումի թիոսուլֆատ: Ինչպես և սպասվում էր, հիդրազին հիդրատի հետ փոխազդեցության արդյունքում, հիդրազինային խմբերով պոլիմերի (**III**) միացության էլեկտրոնային կլանման սպեկտրներում անհետանում է 424-452 նմ մարզում խինոնդիմինային խմբերում $\pi-\pi^*$ անցումներով պայմանավորված կլանումը: Ստացված պոլիմերն օքսիդացվել է պերսուլֆատով, նպատակ ունենալով ստանալ էմերալդինի նման կառուցվածք: Սակայն վերջինիս

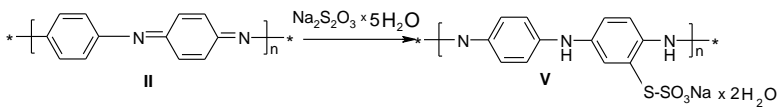
տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը $3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ սալսմ}^{-1}$ ապավովող $10^{-1} \text{ } \Omega^{-1} \text{ սալսմ}^{-1}$ -ի փոխարեն: Այստեղից եզրակացվել է, որ հիդրազին հիդրատով վերականգնելիս ստացված պոլիմերը չունի էմերալդինին նման կառուցվածք: Այս խնդիրը պարզելու նպատակով՝ նույն պայմաններում առաջին անգամ իրականացվել է մոդելային միացության՝ անիլինի տրիմերի փոխազդեցությունը հիդրազին հիդրատի հետ: Ստացված միացության $^1\text{H } \text{NMR}$ սպեկտրի տվյալներից պարզվել է, որ վերականգնման փոխարեն, տեղի է ունենում խինոնոդիմինային խմբերին հիդրազին հիդրատի միացում և ստացվում է՝ $\text{N,N}'$ -դի(4-ամինոֆենիլ)-2-հիդրազիլ-1,4-ֆենիլենդիամին (**IV**) (Մխենա 3):



Մխենա 3

Այսպիսով, պոլիմերի և հիդրազին հիդրատի փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է ոչ թե լրիվ կամ մասամբ վերականգնված ՊԱՆի-ի, այլ՝ 100% տեղակալված ՊԱՆի, որն այլ ճանապարհներով դժվար կլինեք սինթեզել:

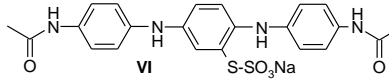
Նման արդյունքներ են ստացվել **I**, **II** պոլիմերների և ացետիլացված տրիմերի փոխազդեցությամբ նատրիումի թիոսուլֆատի հետ: Ռեակցիան իրականացվել է 15°C ջերմաստիճանում, **II** պոլիմեր / նատրիումի թիոսուլֆատի պենտահիդրատ 1 / 1.3 մոլային հարաբերությամբ, առաջացնելով **Va** պոլիմերը: Հաշվի առնելով վերականգնման փոխարեն 1,4-միացման ռեակցիայի ընթանալու հավանականությունը ստացված նյութերում ենթադրվել է թիոսուլֆատ խմբի առկայությունը և որոշվել տարբեր եղանակներով: Պոլիմերի փոխարկման աստիճանը քանակապես որոշելու համար օգտագործվել է Կարիուսի եղանակը (51% փոխարկում): Համաձայն C, H, N, S տարրերի որոշման անալիզի, փոխարկման աստիճանը 54 է, և միացությունը 2 մոլեկուլ բյուրեղաջուր է պարունակել:



Մխենա 4

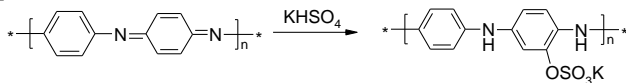
Այս ռեակցիայի ընթացքի վերաբերյալ ավելի մանրամասն տվյալներ ստանալու նպատակով, իրականացվել է նատրիումի թիոսուլֆատ պենտահիդրատի փոխազդեցությունը ացետիլացված տրիմերի հետ 1.3 / 1 մոլային հարաբերությամբ: Տարրերի անալիզի տվյալներից պարզ է դարձել, որ 1,4-միացման ռեակցիա տեղի է ունեցել թիոսուլֆատի և 38 % խինոնոդիմինային խմբերի միջև, առաջացնելով, ինչպես ցույց են տվել ստացված միացության

կառուցվածքային ուսումնասիրությունները, 1,4-դի(4-ացետամինոանիլին)-բենզոլ-3-թիոսուլֆատի նատրիումական աղը (VI):



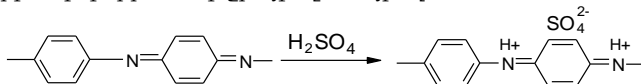
Չնայած այն փաստին, որ թիոսուլֆատի միացումը 1,4-բենզոլիսինոններին լավ ուսումնասիրված է, խինոնոդիմիններին դրա միացման ռեակցիան ուսումնասիրվել է առաջին անգամ և սինթեզվել է թիոսուլֆատային խմբերով տեղակալված ՊԱՆի: Սպասվում էր, որ թիոսուլֆատ խմբերի ներմուծումը պոլիմերի կառուցվածք պետք է մեծացնի վերջինիս լուծելիությունը ջրում: Ստացվող նյութերում թիոսուլֆատային խմբերի քանակը մեծացնելու նպատակով անիլինի ացետիլացված տրիմերի փոխազդեցությունը նատրիումի թիոսուլֆատ պենտահիդրատի հետ կատարվել է 1 / 2 մոլային հարաբերությամբ, ռեակցիան տարվել է տարբեր ժամանակամիջոցներում: Ստացված տվյալներից պարզ է դառնում, որ ռեակցիայի ժամանակամիջոցի մեծացման հետ փոխարկումը հասել է մինչև 96% (V-ի ստացման ռեակցիան տևել է 74ժ, 13 օրվա ընթացքում): V-ն լուծվում է ջրում՝ 0.26 գ/լ (0.74 մմոլ/լ) և խիտ աղաթթվում 0.952 գ/լ (2.7 մմոլ/լ):

Շարունակելով աշխատանքները թթվային խմբեր պարունակող տեղակալված ՊԱՆի նման կառուցվածք ունեցող միացությունների սինթեզի ուղղությամբ, մեր կողմից իրականացվել է տարբեր մոլյարությամբ ձմբական թթվի լուծույթների փոխազդեցությունը I պոլիմերի և անիլինի տրիմերի հետ, հաշվի առնելով այն, որ աղաթթվի միջավայրում, պՖՂԱ-ի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացմամբ պոլիմերման ժամանակ նկատվել էր, որ ռեակցիայի ընթացքում խինոնոդիմինային խմբերի մոտ 7%-ը ձմբական թթու են միացնում (Մխենա 5):



Մխենա 5

Քանի որ, I պոլիմերի և ձմբական թթվի փոխազդեցության արդյունքում տեղի է ունենում նաև աղազոյացում (Մխենա 6), ստացված միացությունը մշակվել է նատրիումի կարբոնատի ջրային լուծույթով:



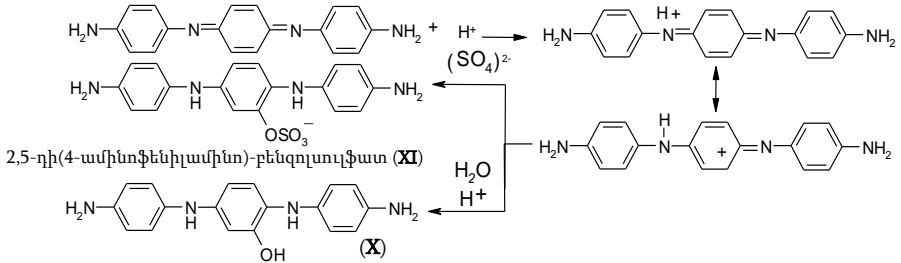
VIII

Մխենա 6

Ըստ I պոլիմերի և 0.5 Մ ձմբական թթվի փոխազդեցության արդյունքում ստացված VII-ի տարբերի անալիզի տվյալների, 12.5-12.8% խինոնոդիմինային խմբերը փոխազդել են ձմբական թթվի հետ: Համաձայն ելային և ստացված

միացության էլեկտրոնային կլանման սպեկտրների համեմատության, փոխազդեցության և ենթարկվել խինոնոդիմինային խմբերի մոտ 40%-ը:

Լրացուցիչ տվյալներ ստանալու նպատակով նույն ռեակցիան իրականացվել է անիլինի տրիմերի հետ (**IX**):

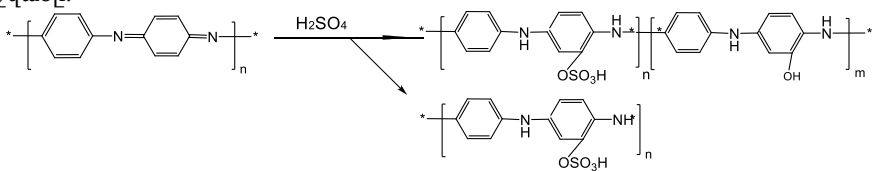


Մխենա 7

Պարզվել է, որ տրիմերի խինոնոդիմինային խմբերը հիմնականում փոխազդել են ջրի հետ: Այդ պատճառով, ուսումնասիրվել է կառուցվածքում սուլֆօքսի- և հիդրօքսի- խմբերի քանակական հարաբերակցության կախվածությունը ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայից:

Ցույց է տրվել, որ անիլինի տրիմերի և 0.25 Մ ծծմբական թթվի փոխազդեցություն ժամանակ ստացվում է **X** և **XI** նյութերի խառնուրդ (Մխենա 7), որում տրիմերի խինոնոդիմինային խմբերի 79%-ը փոխազդել է ջրի, իսկ 15%-ը և 16.18%-ը (համաձայն ծծումբ տարրի անալիզի) ծծմբական թթվի հետ: 95% Ծծմբական թթվի փոխազդեցության դեպքում **XI** միացության 1H ՄՄՌ սպեկտրի ($(CD_3)_2SO$, δ , մ.բ.) հիդրօքսի խմբի կլանումը բացակայում է, ինչից հետևում է, որ ջրի հետ միացման ռեակցիա տեղի չի ունենում: Մեթանոլով լուծահանելուց հետո ստացվում են մաքուր 2,5-դի(4-ամինոֆենիլամինո)-բենզոլ սուլֆատի նատրիումական աղերը:

Ուսումնասիրվել է նաև **I** պոլիմերի փոխազդեցությունը 0.25 Մ և 95% ծծմբական թթուների հետ, արդյունքում ստացվել են համապատասխանաբար **XII** և **XIII** պոլիմերները (Մխենա 8): 0.25 Մ ծծմբական թթվի հետ փոխազդեցության դեպքում ստացված նյութում ծծումբ տարրի անալիզը ցույց է տալիս, որ ծծմբական թթվի հետ փոխազդել է խինոնոդիմինային խմբերի 8.4%-ը, իսկ ջրի հետ 40%-ը: Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրի տվյալները հաստատում են վերը նշվածը:

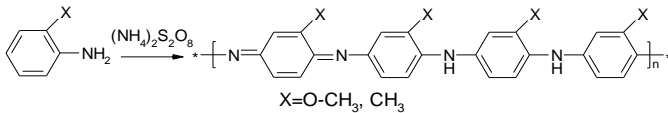


XII, XIII

Մխենա 8

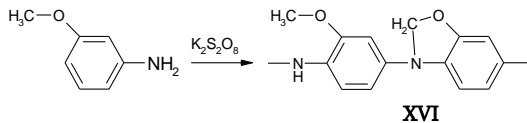
I Պոլիմերի փոխազդեցությունը 95% ծծմբական թթվի հետ առանց լուծիչի շատ դանդաղ է ընթանում, իսկ ԴՄՖԱ-ում և 20°C ջերմաստիճանում՝ մի փոքր ավելի արագ: Համեմատության համար՝ II-ի փոխազդեցությամբ 95% ծծմբական թթվի հետ ստացվել են տարբեր 52% և 23% սուլֆատային խմբերի պարունակությամբ XIV պոլիմերները:

Շարունակելով աշխատանքները տեղակալված ՊԱՆԻ սինթեզելու ուղղությամբ մեր կողմից նաև իրականացվել են o-, m-անիզիդինների և o-տոլուիդինի օքսիդացմամբ պոլիմերման ռեակցիաները այն ռեակցիայի իրականացման պայմաններում, որը կիրառվում էր I պոլիմերի ստացման համար՝ այն է օրգանական միջավայրում՝ սառցային քացախաթթու-մեթանոլ խառնուրդում, 15°C ջերմաստիճանում (ստացվել են XV, XVI, XVII պոլիմերները համապատասխանաբար):



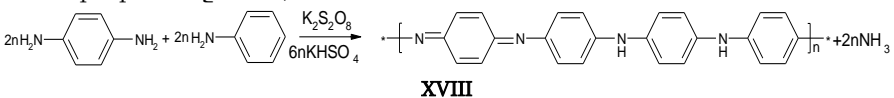
Միտևա 9

Ցույց է տրվել որ XV և XVII պոլիմերներն ունեն ՊԱՆԻ-ի էմերալդին հիմքին նման կառուցվածք, իսկ XVI պոլիմերում խինոնոդիմինային խմբերի քանակությունը փոքր է տեղի ունեցող հնարավոր կողմնակի փոխազդեցությունների (օր., վերջիններիս և մեթօքսի խմբերի միջև Մանիխի ռեակցիայի նման փոխազդեցություն), այլ ռեակցիայի մեխանիզմի և ճյուղավորման ռեակցիաների հետևանքով:



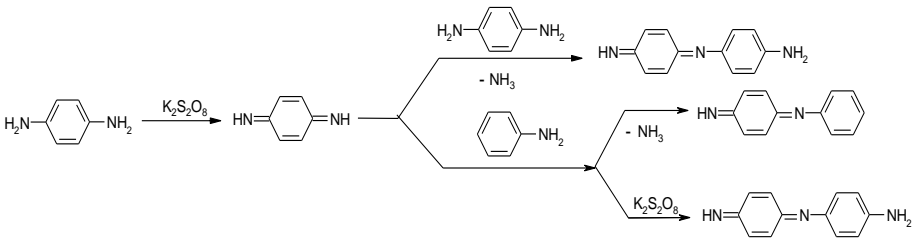
Միտևա 10

ՊԱՆԻ էմերալդին ձևի նման կառուցվածքով պոլիմեր ստանալու նպատակով իրականացվել է պՖԴԱ-անիլին համապոլիմերումը լրիվ օքսիդացված I պոլիմերի ստացման համար մշակված ռեակցիայի պայմաններում: Հիմնվելով պՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ պոլիկոնդենսման ուսումնասիրությունների հիման վրա, մեր կողմից ենթադրվել է, որ համապոլիմերումը ընթանում է ըստ սխեմա 10-ի և որոշվել է ռեակցիայի ընթացքում անջատված ամոնիակի քանակությունը (2.3 մմոլ պՖԴԱ-ից 0.19 մմոլ ամոնիակ է առաջանում):



Միտևա 11

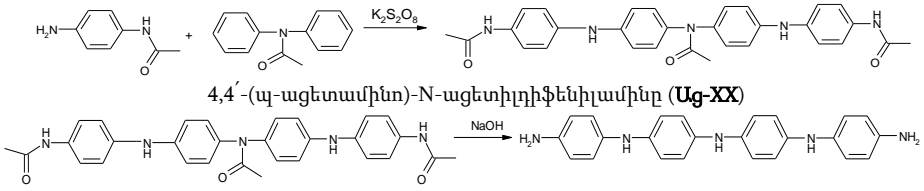
Համապոլիմերման աղյուսքում առաջանում է պոլի(1,4-բենզոխինոնոդիիմին- N,N' -դիիլ-1,4-ֆենիլենիմին-1,4-ֆենիլենիմին-1,4-ֆենիլեն)-ը (**XVIII**), որն իր կառուցվածքով նման է ՊԱՆի-ի էմերալդին ձևին (Մխենա 12):



Մխենա 12

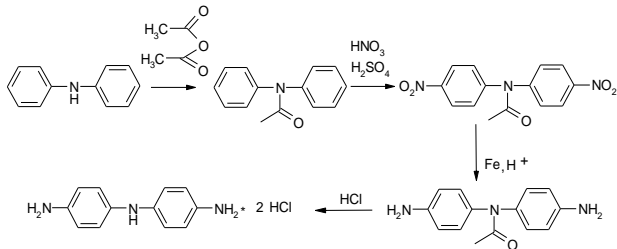
Համեմատության համար, մեր կողմից իրականացվել են նաև անիլինի օքսիդացմամբ պոլիմերումը սառցային քացախաթթվում և քացախաթթու-մեթանոլ խառնուրդում: Ստացված պոլիմերի սպեկտրալ տվյալների համեմատությունը ՊԱՆի-ի էմերալդին ձևի համապատասխան տվյալների հետ ցույց են տալիս, որ ստացվում է նման կառուցվածք ունեցող պոլիմեր:

Մեր կողմից իրականացված աշխատանքները շարունակվել են ակցեպտոր և դոնոր բենզոխինոնային խմբերով միացված անիլինի օլիգոմերային ֆրագմենտ պարունակող նոր կառուցվածք ունեցող զուգորդված պոլիմերների ստացման ուղղությամբ: Այդ նպատակով մշակվել է նոր եղանակ ամինո/ամինո ծայրային խմբերով դիմերի 4,4'-դիամինոդիֆենիլամինի (**XIX**) ստացման համար և օպտիմալացվել են 4,4'-(պ-ամինոանիլին)դիֆենիլամինի (**XX**) տետրամերի ստացման պայմանները: **XX**-ի Սինթեզի համար մշակվել է մատչելի եղանակ օքսիդացմամբ կոնդենսման հիման վրա, որի դեպքում ամինային խմբերի պաշտպանությունը իրականացվում է դրանց ամիդային խմբերով փոխակերպմամբ (Մխենա 13): Ամիդային խմբերի հիդրոլիզն իրականացվել է 5Մ NaOH/H₂O խառնուրդով, եռացման պայմաններում, սակայն ինչպես պարզվել է, այս պայմաններում հիդրոլիզն երկար է ընթանում:



4,4'-(պ-ամինոանիլին)դիֆենիլամին (**XX**)
Մխենա 13

Նպատակ ունենալով նվազեցնել ամիդային խմբերի հիդրոլիզման ռեակցիայի ժամանակամիջոցը, մեր կողմից հիդրոլիզն իրականացվել է դիօքսան/մեթանոլային խառնուրդում: Քանի որ ինչպես նախկինում նկատվել է՝ ացետիլացված տետրամերի երկրորդային ամիդային խմբերն ավելի դժվար են հիդրոլիզվում, քան առաջնայինները, սկզբում սինթեզվել է երկրորդային ամիդային խումբ պարունակող անիլինի դիմեր **Ագ-ХІХ**, որպես մոդելային միացություն հիդրոլիզի պայմանների մշակման համար: Այն սինթեզվել է դիֆենիլամինից հայտնի եղանակների կիրառմամբ (Մխենա 14):

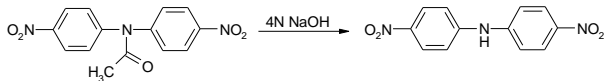


4,4'-դիամինոդիֆենիլամին հիդրոքլորիդ (**XIX**),

4,4'-դիամինո-N-ացետիլդիֆենիլամին (**Ագ-ХІХ**)

Մխենա 14

Հատկանշական է, որ նշված հիմնային պայմաններում ռեակցիան հեշտությամբ ընթանում է 4,4'-դինիտրո-N-ացետիլդիֆենիլամինի դեպքում: Հավանաբար, շնորհիվ էլեկտրոնակցեպտոր նիտրո խմբերի N-դեացետիլացման ռեակցիան ընթանում է 2 ժամվա ընթացքում, սենյակային ջերմաստիճանում (Մխենա 15):

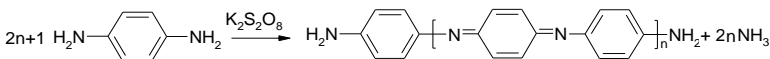


4,4'-դինիտրոդիֆենիլամին

Մխենա 15

Համեմատելու համար իրականացվել է նաև **Ագ-ХІХ**-ի և **Ագ-XX**-ի N-դեացետիլացումը խիտ աղաթթվային միջավայրում եռացնելիս: Այդ նպատակով ստացվել է տետրամերը՝ պ-ամինոացետանիլիդի և N-ացետիլդիֆենիլամինի օքսիդացմամբ կոնդենսմամբ (Մխենա 12) հայտնի եղանակով: **Ագ-XX**-ի ամիդային բոլոր խմբերի N-դեացետիլացման համար պահանջվել է 30 ժամ հիմքով եռացում, մինչդեռ թթվային հիդրոլիզը նույն պայմաններում տևում է 11 ժամ: Այս պայմաններում **XIX**-ի ամիդային խմբերի հիդրոլիզը տևում է 1.5 ժամ:

Ստացվել են նաև անիլինի խիտնոդիֆինային խմբեր պարունակող օլիգոմերները՝ կալիումի պերսուլֆատով պՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ:

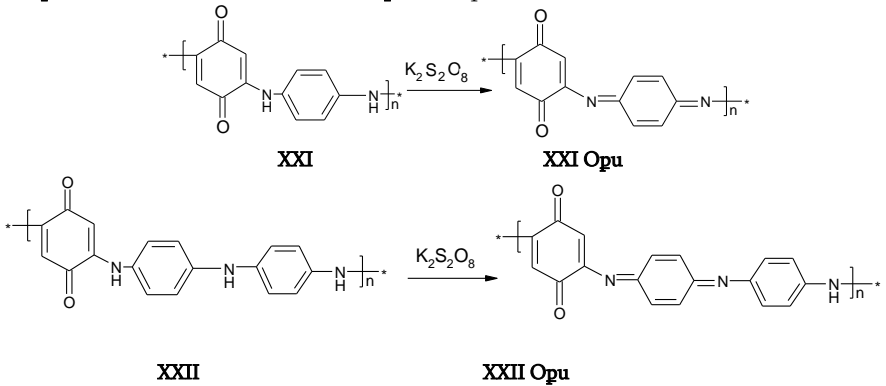


n=1 (տրիմեր), n=2 (պենտամեր)

Մխենա 16

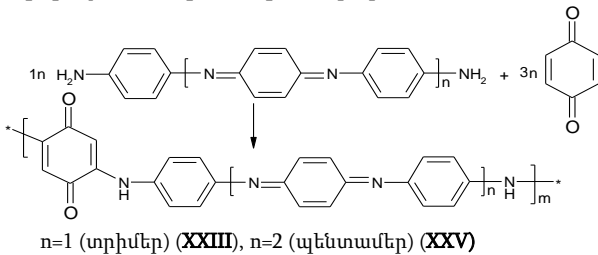
Մեր կողմից սինթեզված օլիգոմերների հիման վրա ռեակցիան իրականացվել է եռացող մեթանոլում առանց որևէ կատալիտիկ համակարգի, ստացվել են 1,4-բենզոխինոնային միավորներով միացված՝ երեք, չորս և հինգ անիլինային միավոր պարունակող՝ կրկնվող կառուցվածքային միավորներով պոլիմերներ: Նախկինում ստացվել էին անիլինային մեկ և երկու միավոր պարունակող 1,4-բենզոխինոնային միավորներով միացված պոլիմերները (համապատասխանաբար **XXI** և **XXII**) (Սխեմա 17) և մոդելային միացություն 2,5-բիս(4-ամինոֆենիլամինո)-1,4-բենզոխինոնը:

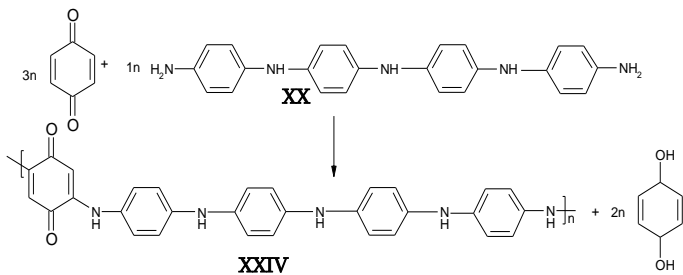
Քանի որ, ինչպես հայտնի է ՊԱՆԻ-ի էլեկտրահաղորդականությունը կախված է շղթայում խինոնոդիմինային և ֆենիլէնդիամինային խմբերի հաջորդականությունից, ստացված **XXI** և **XXII** պոլիմերներն օքսիդացվել են կալիումի պերսուլֆատով, երկու տարբեր մոլային հարաբերություններով՝ **XXI**-K₂S₂O₈ 1:0.65 (**XXI Opu-0.65**) և **XXI**-K₂S₂O₈ 1:1.3 (**XXI Opu-1.3**), **XXII**-K₂S₂O₈ 1:0.5 (**XXII Opu-0.5**) և **XXII**-K₂S₂O₈ 1:1 (**XXII Opu-1**) (Սխեմա 16):



Սխեմա 17

Մեր կողմից իրականացվել է նաև շղթայում 3, 4 և 5 անիլինային միավորներով 1,4-բենզոխինոնոդիմինային միավորներ պարունակող պոլիմերների սինթեզ (համապատասխանաբար **XXIII**, **XXIV**, **XXV**) (Սխեմա 18):

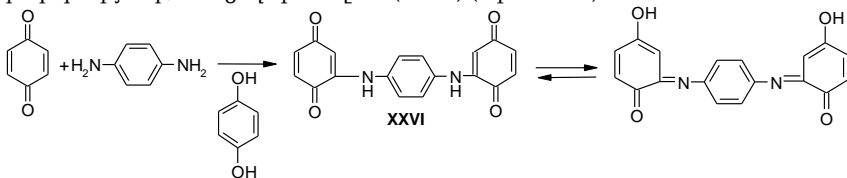




Մխեմա 18

Ինչպես երևում է **XXIII** ¹H ՄՄՌ ((CD₃)₂SO, δ, մ.բ.) սպեկտրից NH (OH) պրոտոնների ինտենսիվությունը համեմատած խինոնային և բենզոլային խմբերի հետ սպասվածից փոքր էր, սա կարող էր տեղի ունենալ ԲԽ-ով ֆենիլենդիամինային խմբերի օքսիդացման արդյունքում:

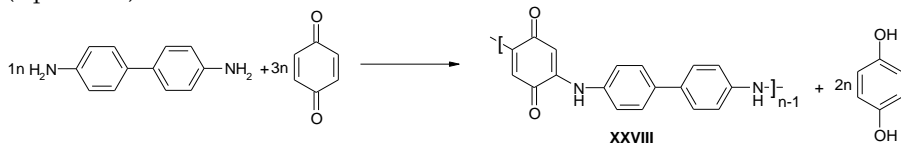
Չուզահեռ ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը պարզելու նպատակով սինթեզվել է մոդելային միացությունը՝ պՖԴԱ-ԲԽ-ը 1 / 6 մոլային հարաբերությամբ, եռացող էթանոլում (**XXVI**) (Մխեմա 19):



Մխեմա 19

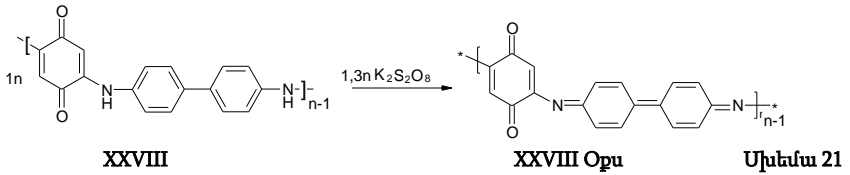
Արոմատիկ և ամինո խմբերի ինտենսիվությունների 1/5 հարաբերությունից հետևում է, որ ստացվել է N,N-դի(1,4-բենզոխինոն-2-իլ)-1,4-ֆենիլենդիամին (**XXVI**): Ամինո խմբերի ավելի փոքր ինտենսիվությունը կարող է պամանավորված լինել ջրածնի O-H-N տառտոմեր անցումներով (Մխեմա 19):

Անիլինի չորս և հինգ միավոր պարունակող **XXIV**, **XXV** պոլիմերների սինթեզն իրականացվել է նույն եղանակով, սակայն օլիգոմերների լուծելիությունը լավացնելու նպատակով, որպես միջավայր օգտագործվել է ԴՄՍՕ-ն: Պենտամերի և ԲԽ-ի 1/5 մոլային հարաբերությամբ փոխազդեցության դեպքում ստացված մոդելային միացությունը (**XXVII**) նույնպես անլուծելի է ԴՄՍՕ-ում: Նպատակ ունենալով ուսումնասիրել էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը ֆենիլենային և ամինո խմբերի հաջորդականությունից, ուսումնասիրվել է ԲԽ-ի և բենզիդիլինի փոխազդեցությունը եռացող էթանոլում (Մխեմա 20):



Մխեմա 20

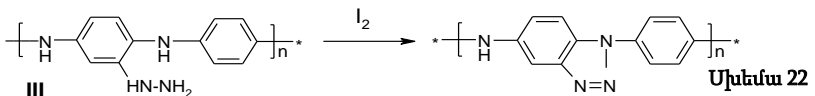
Ստացված պոլիմերը (**XXVIII**) օքսիդացվել է կալիումի պերսուլֆատով 1/1.3 մոլային հարաբերությամբ մրջնաթթվի միջավայրում (**XXVIII Oքս**) (Մխենա 20):



XXI, **XXII** և բոլոր սինթեզված պոլիմերների և օլիգոմերների ԻԿ սպեկտրների համեմատությունը բերված են առենախոսության արդյունքների քննարկյալ մասում: Առաջին հերթին հարկ է նշել ստացված տվյալների նմանությունը և այն, որ ստացված բոլոր պոլիմերները ունեն համապատասխան մոնոմերների բնութագրական կլանումներ, սակայն դիտվել են նաև որոշակի տարբերություններ:

1.2. Ստացված պոլիմերների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը

Ստացած միացությունների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց տվել, որ յոդով դոպացման դեպքում դոպացման խորության մեծացմանը զուգընթաց բոլոր տեղակալված պոլիմերների նմուշների էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է $<10^{-10}$ -ից մինչև 10^4 ՍՄ/սմ սահմաններում: Ստացված միացությունների էլեկտրահաղորդականությունները մոտավորապես նույն դոպացման խորության դեպքում եղել են մոտավորապես նույն կարգի կամ մոտ մեկ-երկու կարգով ավելի փոքր, քան ելային **I** պոլիմերի դեպքում: Միայն 2.67 դոպացման աստիճան ունեցող **III** պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունն է մոտ 2 անգամ գերազանցում ելային պոլիմերին, սակայն այս դեպքում բարձր է նաև դոպացման խորությունը: Կարելի է ենթադրել, որ պատճառը այն է, որ **III** պոլիմերը յոդով դոպացնելիս, նաև տեղի է ունենում ամինո խմբերի օքսիդացման ռեակցիա, շղթայում առաջացնելով տրիագուլային խմբեր (Մխենա 22):



Բենզոխինոնային խմբերով միացած օլիգոանիլինային ֆրագմենտ պարունակող պոլիմերների յոդով դոպացման դեպքում շղթայում օլիգոանիլինային ֆրագմենտի մեծացմանը զուգընթաց էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիան փոքրանում է: 0.5-0.65 Օքսիդացված միավորներն ունեն ամենացածր ակտիվացման էներգիան: Պետք է

նշել, որ **XXI Opu-0.65**-ի էլեկտրահաղորդականությունը մոտ 2 կարգով գերազանցում է յոդով դոպացված ելային պոլիմերի 0.89 դոպացման խորության դեպքում ստացված էլեկտրահաղորդականությանը:

Ինչպես և սպասվում էր բարձր էլեկտրահաղորդականություն են ցուցաբերում 3Ն աղաթթվով դոպացված համապոլիմերները, կախված ռեակցիայի պայմաններից, այն փոխվում է 0,1-ից 0,51 U/uI , որը համեմատելի է աղաթթվային միջավայրում ստացված և 3Ն աղաթթվով դոպացված ՊԱՆի էմերալդին ձևի հետ (0,1 U/uI):

Աղյուսակ 1. Ստացված միացությունների էլեկտրահաղորդականության արժեքները յոդով դոպացնելիս

Ստացված միացություն	Դոպ. աստիճան	Էլ.հաղորդ. U/uI	Ակտիվ. էներգիա eV	Հաջորդ օրը (U/uI)
I պոլիմեր	0	10^{-10}	-	-
	0.5	4×10^{-8}	-	-
	0.96	1.4×10^{-6}	-	-
	1.45	4.9×10^{-5}	-	-
	1.5	5×10^{-5}	-	-
Va	0	$< 10^{-10}$	-	-
	0.7	2.3×10^{-7}	-	-
	1.5	2.8×10^{-6}	-	-
Vc	0	$< 10^{-10}$	-	-
	0.72	1×10^{-7}	-	-
III	-	$< 10^{-10}$	-	-
	1.62	1.2×10^{-6}	-	2.4×10^{-6}
	2.5	2.2×10^{-5}	-	5.1×10^{-4}
	2.67	1×10^{-4}	-	5.7×10^{-4}
XXI	0.89	9×10^{-9}	-	-
XXI Opu-0.65	0.63	5×10^{-8}	0.0044	-
XXI Opu-0.65	-	3×10^{-10}	-	-
XXI Opu-1.3	-	$5.6 \times 10^{-8} - 1.3 \times 10^{-9}$	-	-
XXI Opu-1.3	1.08	1.6×10^{-8}	0.704	-
XXII	1.47	2.3×10^{-7}	0.9134	-
XXII	1.79	2.7×10^{-6}	-	-
XXII Opu-0.5	1.9	1.36×10^{-6}	0.0058	-
XXII Opu-1	1.7	1.3×10^{-6}	1,101	-
XXIII	2	1.9×10^{-6}	0.724	-
XXIV	1.5	1.9×10^{-6}	0.48	-
XXV	1.9	1.2×10^{-5}	0.153	-
XXVIII	-	$< 10^{-11}$	-	-
XXVIII	1.8	5.5×10^{-6}	0.56	-
XXVIII Opu	1.82	6.6×10^{-6}	0.58	-

Աղյուսակ 2. Ստացված միացությունների էլեկտրահաղորդականության արժեքները տարբեր թթուներով դուպսնելիս

Պոլիմերներ, Ստացման միջավայրը	Դուպսված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը ($U/սմ$)					
	Դուպ. աստիճան	Մրջնա- թթու	3Մ HCl	4Մ HCl	1Մ HClO ₄	1.5Մ H ₂ SO ₄
XV	-	-	-	8.3×10^{-2}	2.45×10^{-1}	2.5×10^{-1}
XVI	-	-	-	2.8×10^{-8}	1.1×10^{-8}	5.9×10^{-7}
XVII	-	-	-	8.6×10^{-3}	1.9×10^{-4}	6.2×10^{-3}
XVIII (աղաթթվային)	-	-	2.9×10^{-7}	-	-	-
XVIII (սառց. քացախաթթու)	-	-	1.3×10^{-1}	-	-	-
XVIII (սառց. քացախաթթու- մեթանոլ)	-	1×10^{-3}	5.6×10^{-1} 4.6×10^{-1}	-	-	-
ՊԱՆի (սառց. քացախաթթու- մեթանոլ)	-	1.8×10^{-4}	6×10^{-2} 5.2×10^{-2} 4.6×10^{-2}	-	-	-
ՊԱՆի (սառց. քացախաթթու)	-	-	3.4×10^{-4}	-	-	-
XXI	0	-	-	$< 10^{-10}$	-	-
XXII	0.99	-	-	$1,2 \times 10^{-8}$	-	-
XXI Opu-0.65	1.52	-	-	7×10^{-9}	-	-
XXI Opu-1.3	0.88	-	-	$1,4 \times 10^{-7}$	-	-
XXII Opu-1	0.41	-	-	10^{-10}	-	-

ԵԶՐԱԿԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Մատչելի մոնոմեր պՖԴԱ-ի հիման վրա, միափուլ եղանակով ստացվել է լրիվ օքսիդացված, ամինո/ամինո ծայրային խմբերով, կառուցվածքում միայն խինոնոդիիմիային միավորներ պարունակող ՊԱՆի-ի պերնիգրանիլին ձևի նման կառուցվածք ունեցող պոլիմեր:
2. Օրգանական միջավայրում պՖԴԱ պոլիմերման համար մշակված եղանակով օ-մեթօքսիանիլինի օ-անիզիդինի և օ-մեթիլանիլինի օ-տոլուիդինի օքսիդացմամբ պոլիմերմամբ, անիլինի և պՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ համապոլիմերմամբ, ստացվել են խինոնոդիիմիային միավորների բարձր պարունակությամբ, ՊԱՆի-ի էմերալդին ձևի նման կառուցվածք ունեցող, օրգանական լուծիչներում լուծելի, թերմոկայուն պոլիմերներ, որոնց էլեկտրահաղորդականությունն աղաթթվով դուպսնելիս մոտավորապես նույն կարգի է, ինչ ՊԱՆի էմերալդին ձևինը:
3. Մշակվել է տեղակալված պոլիանիլինների նման կառուցվածք ունեցող կիսահաղորդիչ պոլիմերների ստացման նոր եղանակ, որը պայմանավորված է

պոլի(1,4-բենզոլսինոնոդիիմին-N,N'-դիլի-1,4-ֆենիլեն)-ի (I) կառուցվածքում առկա խինոդիիմինային խմբերի բարձր ռեակցիոնունակությամբ, որպես Միխայելի ռեակցիայի էլեկտրոֆիլներ և ցույց է տրվել որ ռեազենտների (հիդրազին հիդրատ, նատրումի թիոսուլֆատ պենտահիդրատ, ծծմբական թթու) տարբեր քանակական հարաբերակցությունների կիրառմամբ հնարավոր է կարգավորել տեղակալված միավորների բաժինը պոլիմերում:

4. 1,4-բենզոլսինոնի (ԲԽ)-ի փոխազդեցությամբ ծայրային ամինո խմբեր պարունակող անիլինի օլիգոմերների և բենզիդիլի հետ ստացվել են կառուցվածքում էլեկտրոնադոնոր և էլեկտրոնասկզբատոր խմբեր պարունակող նոր կիսահաղորդիչ պոլիմերներ:

5. Ցույց է տրվել, որ ստացվել են կիսահաղորդիչ հատկություններով, ՊԱՆի-ի հետ համեմատած ավելի լավ լուծելիությամբ օժտված պոլիմերներ, որոնց էլեկտրահաղորդականությունը յոդով դոպացնելիս փոխվում է $<10^{-10}$ մինչև 10^{-4} U/uf սահմաններում, իսկ թթուներով դոպացնելիս՝ $<10^{-10}$ մինչև $10^{-1} U/uf$:

Առենախառության թեմայով հրապարակված հրապարակումներումների ցուցակ

1. Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Miraqyan N.A. Copolymerization of aniline with p-phenylenediamine in an acetic acid medium, Chemical engineering of polymers production of functional and flexible materials. Apple Academic Press, 2017, pp. 3-12. eBook ISBN 9781315365985
2. Miraqyan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A., Durgaryan A.H. Synthesis and investigation of poly(p-phenylenediamine)-poly(1,4-benzoquinonediimine-N,N-diyl-1,4-phenylene), Chem. Pap., 2018, V.72, pp.1517–1524. DOI.org/10.1007/s11696-017-0378-2
3. Durgaryan A.H., Miraqyan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A. Investigation of addition reaction of sodium thiosulfate pentahydrate to quinonediimine groups, Polym. Bull., 2019, V.76, pp. 3929-3940. DOI.org/10.1007/s00289-018-2575-8
4. Miraqyan N.A. N-Deacetylation of some aromatic amides, Proceeding of the Yerevan State University, Chemical and biological sciences, 2019, V.53(3), pp. 161-165.
5. Durgaryan N.A., Miraqyan N.A., Minasyan P.G. Study of the reaction of 1,4-benzoquinone with aniline oligomers and benzidine, J. Polym. Res., 2020, V.27, pp. 295-304. DOI.org/10.1007/s10965-020-02243-w
6. Дургарян Н.А., Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Миракян Н.А. Реакции соединений, включающих бензохинондииминные группы, с серной кислотой, ЖОХ, 2021, Т.91(9), с. 1397-1403. (DOI.org/10.1134/S1070363221090115). (Durgaryan N.A., Durgaryan A.A., Arakelyan R.H., Miraqyan N.A. Reactions of compounds containing benzoquinone-1,4-diimine groups with sulfuric acid, Russ. J. Gen. Chem., 2021, V.91, pp. 1680-1686. DOI.org/10.1134/S1070363221090115)

МИРАКЯН НАГАРШ АРТУРОВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ, АНАЛОГИЧНУЮ ПОИАНИЛИНУ И СОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОАНИЛИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

РЕЗЮМЕ

На основе доступного мономера *p*-фенилендиамина (пФДА) нами разработан одностадийный метод синтеза полимера со структурой, аналогичной полностью окисленной форме ПАНи-пернигранилина, состоящей из хинонодидиминных групп с концевыми amino/амино группами-поли(1,4-бензохинонодидимин-N,N-диил-1,4-фенилена). Во избежание протекания побочных реакций, окислительную поликонденсацию проводили в уксусной кислоте при температуре 15°C при мольном соотношении пФДА/пероксидисульфат калия 1.25/1.

Высокая реакционная способность хинонодидиминных групп полученного полимера, в реакции, аналогичной 1,4-присоединению по Михаэлю, стала отличной предпосылкой для разработки нового метода получения полупроводящих полимеров со структурой, аналогичной замещенным полианилинам. Было показано, что используя разные мольные соотношения таких реагентов, как гидразин гидрат, пентагидрат тиосульфата натрия и разные концентрации растворов серных кислот, можно получить полимеры с разным содержанием замещенных групп в структуре полимера. Чтобы доказать структуры полученных соединений, в аналогичных условиях, проведены реакции модельного соединения N,N'-ди(4-аминофенил)-1,4-бензохинонодидимина (тример анилина) с вышеупомянутыми реагентами.

При реакции с разными концентрациями растворов серной кислоты показано, что параллельно протекает и 1,4-присоединение воды, процент которой уменьшается с увеличением концентрации кислоты и при применении 95 % серной кислоты происходит только присоединение кислоты. Растворимость полимеров с тиосульфатными группами в воде составляет 0.26 г/л (0.74 ммоль/л), а в концентрированной соляной кислоте 0.952 г/л (2.7 ммол/л).

Электропроводимость (ЭП) всех замещенных полимеров при допировании йодом повышается в пределах от $<10^{-10}$ до 10^{-4} С/см. Предполагается, что при допировании йодом полимера, содержащего гидразиновые группы, происходит реакция окисления аминогрупп и в результате в цепи образуются триазольные группы. Этим объясняется более высокая степень допирования и ЭП этих полимеров. Исследования показали, что при нагревании до 90°C увеличивается ЭП допированных йодом полимеров.

С применением методики, разработанной для окислительной полимеризации пФДА, сополимеризацией пФДА с анилином и окислительной полимеризацией о-

метоксианилина (о-анизидин), и о-метиланилина (о-толуидин) получены термостабильные, растворимые в органических растворителях полимеры, имеющие структуру, аналогичную эмеральдиновой форме ПАНи. ЭП полимеров, допированных соляной кислотой, примерно равна ЭП эмеральдин соли ПАНи. В результате окислительной полимеризации м-метоксианилина (м-анизидин), получается полимер, содержащий малое количество хинондииминных групп, чем и обусловлена низкая электропроводимость допированного кислотами полимера - 10^{-8} С/см.

Реакцией 1,4-бензохинона с олигомерами анилина с концевыми amino/амино группами (тример, тетрамер и пентамер) и с бензидином получены новые полупроводниковые полимеры, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные группы в основной цепи. Для этих синтезов оптимизированы условия получения тетрамера анилина. Для получения полимеров, содержащих хинондииминные группы персульфатом калия окислены полимеры, полученные реакцией бензохинона с димером анилина и с пФДА. Полученные полимеры термостойки. Так, полимер, содержащий пентамерные единицы, теряет 50% своего начального веса при 450°C. Полимеры содержащие окисленные фенилендиаминные группы, а также тетрамер анилина, проявляют фотолуминесцентные свойства при длине волн 470–500 нм и 568 нм,

Таким образом, получены новые полимеры, имеющие полупроводниковые свойства, которые могут найти применение в областях требующих изменение ЭП в пределах от $<10^{-10}$ до 10^{-1} С/см. Всего было синтезировано 28 новых соединений.

MIRAQYAN NAGHARSH ARTUR

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME POLYMERS WITH ANALOGUE TOPOLYANILINE STRUCTURE AND CONTAINING OLIGANILINE FRAGMENTS

SUMMARY

On the base of accessible monomer p-phenylenediamine (pPDA), one step method for the synthesis of the polymer having similar to pernigraniline - totally oxidized form of PANi, structure with amino/amino capped quinonediimine groups - poly(p-phenylenediamine)-poly(1,4-benzoquinonediimine-N,N-diyl-1,4-phenylene), have been worked out. To avoid side reactions oxidative polycondensation was carried out in acetic acid medium at 15° C using pPDA/ potassium peroxydisulphate molar ratio 1.25/1.

High reactivity of the quinonediimine groups in analogue to Michael addition reactions is an excellent prerequisite to develop a new method for the preparation of semiconducting polymers with analogue to substituted polyanilines structure. It was shown, that using different molar ratios of such reagents as hydrazine hydrate, sodium

thiosulfate pentahydrate and sulfuric acid, it's possible to obtain polymers with different content of substituents. In order to prove the structure of the obtained compounds, the reaction of model compound N,N' -di(4-aminophenyl)-1,4-benzoquinonediimine (aniline trimer) with the same reagents have been investigated in the same reaction conditions.

It was found, that the reactions with different concentrations of sulfuric acid proceed by 1,4-addition of sulphuric acid and water to quinonediimine groups and depends on the concentration of sulfuric acid. Relative amount of water addition was decreased with increase of sulphuric acid concentration and during the reaction with 95% sulfuric acid only addition of sulphuric acid was proceeded. The solubility of thiosulphate group containing polymers in water is equals to 0.26g/l (0.74mmol/l) and in concentrated hydrochloric acid 0.952g/l (2.7 mmol/l),

The electrical conductivities of all obtained polymers increase when doping with iodine in the range of $<10^{-10}$ to $<10^{-4}$ S/cm. It was also deduced that the treatment of hydrazine containing polymer with iodine involves its oxidation. This explains the higher doping levels and conductivities of these polymers. When heating up to 90°C the conductivities of doped with iodine polymers increase.

By the method worked out for the oxidative polymerization of pPDA oxidative copolymerization of pPDA with aniline and oxidative polymerizations of *o*-methoxyaniline (*o*-anisidine) and *o*-methylaniline (*o*-toluidine) were carried out with resulting thermally stable, soluble in organic solvents polymers with structure analogue to emeraldine form of PANi. The electrical conductivity of hydrochloric acid doped polymers is approximately equal to that of the emeraldine salt of PANi. As a result of oxidative polymerization *m*-methoxyaniline (*m*-anisidine) polymer with low amount of quinonediimine groups were synthesized. And this is the reason of low electrical conductivity of obtained polymers doped with acids- 10^{-8} S/cm.

By the reaction of 1,4-benzoquinone with amino/amino capped aniline oligomers (trimer, tetramer and pentamer) and with benzidine new semiconductive polymers containing electronodonor and electronoacceptor groups in the main chain were obtained. To carry out this syntheses, conditions of the tetramer preparation were optimized. To synthesize polymers with quinonediimine groups, oxidation of polymers obtained by the reaction of benzidine with dimer and pFDA by known methods, were carried out by potassium peroxydisulphate. Obtained polymers are also thermostable, i.e., pentamer containing polymer lost 50% of its initial weight at 450°C.

It was shown, that polymers containing aniline tetramer and oxidized pFDA units exhibit photoluminescent properties at 470–500 nm and 568 nm wavelengths, respectively.

Thus, polymers with semiconductive properties were synthesized. which can find application in the fields where conductivities in the range of $<10^{-10}$ to $<10^{-1}$ S/cm is required. In general, 28 new compounds were synthesized.