Синтез *m*-, *o*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиаминов и их окислительная полимеризация

Synthesis of *m*-, *o*-nitro-benzylidene-*m*-phenylenediamines and their oxidative polymerization

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ², А.В. ОРЛОВ³

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV², A.V. ORLOV³

¹ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

¹Kabardino-Balkar State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush State University, Magas, Russia

² A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Конденсацией *m*-, *o*-нитробензальдегида и *m*-фенилендиамина синтезированы новые бензилиденфенилендиамины, содержащие азометиновые группы. Строение полученных бензилиденфенилендиаминов было подтверждено спектральными методами и элементным анализом. Обнаружено, что при облучении бензилиденфенилендиаминов УФ-светом проявляются люминесцентные свойства. Синтезированные бензилиденфенилендиамины способны к окислительной полимеризации с образованием полимеров с сопряженными системами. Изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации бензилиденфенилендиаминов. Установлено, что полученные полибензилиденфенилендиамины обладают заметной термостойкостью и электропроводностью.

Ключевые слова: бензилиденфенилендиамины, синтез, *m*-фенилендиамин, замещенные бензальдегиды, структура, свойства, полимеризация, термостойкость, электропроводность

New benzylidenphenylenediamines containing azomethine groups were synthesized by condensation of *m*-, *o*-nitrobenzaldehyde and *m*-phenylenediamine. The structure of the obtained benzylidene-phenylenediamines was confirmed by spectral methods and elemental analysis. It was found that benzylidenephenylenediamines irradiated with UV light exhibit luminescent properties. The synthesized benzylidenephenylenediamines are capable of oxidative polymerization to form polymers with conjugated systems. The effects of various factors on the polymerization of benzylidenephenylenediamines were studied. It was established that the obtained polybenzylidenephenylenediamines have noticeable heat resistance and electrical conductivity.

Keywords: benzylidenephenylenediamines, synthesis, *m*-phenylenediamine, substituted benzaldehydes, structure, properties, polymerization, heat resistance, electrical conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-29-32

Открытие полисопряженных полимеров произошло достаточно давно, но интерес к ним с каждым годом только возрастает. Это связано с комплексом свойств, которыми данные соединения обладают [1]. При этом значение и перспективность применения полисопряженных полимеров в различных областях науки и техники (электроника [2], медицина [3], антикоррозионные покрытия [4], катализ [5]) демонстрирует, что потенциал этого класса соединений далеко не исчерпан. Поэтому вопрос поиска новых мономерных структур и полимеров на их основе с сопряженными системами, обладающих специальными свойствами (высокая люминесценция, повышенная электропроводность, растворимость в органических растворителях), представляется весьма перспективным и актуальным.

Целью настоящей работы является разработка препаративного метода синтеза новых бензилиденфенилендиаминов (БФДА) низкотемпературной конденсацией *m*-фенилендиамина с нитрозамещенными бензальдегидами, способных к окислительной полимеризации, и исследование свойств полученных продуктов.

Новые БФДА синтезировали при температуре 20°C в среде этилового спирта конденсацией *m*-фенилендиамина и *m*-, *o*-нитробензальдегида при их стехиометрическом соотношении 1,1:1, соответственно. При этом продолжительность реакции составляла 1,5–2 ч. БФДА получались с количественными выходами. Схему реакции синтеза БФДА можно представить следующим образом:

где R = *m*-NO₂; *o*-NO₂.

Полученные БФДА представляли собой кристаллические вещества оранжевого и желтого цвета, плавкие и растворимые в органических растворителях (дихлорэтан, ацетон, диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (МП)).

Поли-*m*-нитробензилиден-*m*-фенилендиамин получали несколькими способами: 1) процесс окислительной полимеризации проводили в 4М растворе H₂SO₄ с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈ при соотношении мономера и инициатора (1:1,25). Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов; 2) процесс проводили в 1,2-дихлорэтаноле с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈, предварительно растворенного в 1М растворе HCl. Соотношение мономера и инициатора составляло 1:1,25. Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов; 3) синтез проводили в толуоле с использованием в качестве инициатора (NH₄)₂S₂O₈, предварительно растворенного в 1М растворе HCl. Соотношение мономера и инициатора составляло 1:1,25. Реакцию проводили при температуре -2–0°C в течение 4–6 часов.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr. Спектры – ЯМР (¹H – 300 МГц, ДМСО) записывали на приборе MSL-300.

Оценку люминесцентных свойств синтезированных БФДА проводили на КР-спектрометре ДФС-24 (ЛОМО). Элементный анализ выполнен на CHNOS-анализаторе Elementar Vario EL-III, погрешность определения 0,1%.

Термический анализ полученных полибензилиденфенилендиаминов (поли-БФДА) проводили на приборе TGA/DSC фирмы

Labsys в динамическом режиме нагревания. Анализ проводили в температурном интервале от 20 до 800°C, среда – воздух. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al_2O_3 .

Измерение электропроводности проводили на прессованных таблетках, полученных на основе порошков полимеров.

Приведенную вязкость синтезированных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелодде при температуре 20°C.

Размер частиц полимеров и их распределение определяли на универсальном лазерном приборе ANALYSETTE 22 NanoTec, который позволяет проводить измерения в диапазоне 0,01–2100 мкм.

Полученные в работе БФДА представляли собой порошки желтого и оранжевого цвета, растворимые в органических (дихлорэтан, ацетон, хлороформ, ДМАА, МП) растворителях (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые свойства БФДА.

№	Формула соединения	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Внеш. вид
1		73±2	81
2		170±2	78

Строение полученных БФДА подтверждали с помощью элементного анализа и при помощи ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Во всех спектрах обнаружены соответствующие характеристические полосы (табл. 2). Кроме того, элементный анализ показал значения, близкие к расчетным (табл. 2).

Синтезированные БФДА содержат азометиновые $-\text{C}=\text{N}-$ связи и нитрогруппы, которые находятся в сопряжении с ароматическими кольцами, что определяет их окрашенные цвета. Наличие яркой окраски у БФДА позволило предположить, что полученные соединения могут обладать люминесцентными свойствами. Как показали исследования, при облучении полученных БФДА УФ-светом наблюдается их свечение, т.е. соединения проявляют люминесцентные свойства (табл. 2). Такое поведение БФДА обусловлено наличием в данных соединениях хромофорных групп – азометиновой и нитрогруппы, π -электроны которых при облучении могут переходить в возбужденное состояние. Такое состояние приводит к переходу их на другой энергетический уровень, который сопровождается флуоресценцией. При этом обнаружено, что интенсивность свечения и длина волны люминесценции зависят от положения нитрогруппы в исходном бензальдегиде, используемом при синтезе БФДА. Кроме того, на конформацию бензольных колец относительно азометиновой связи заметное влияние оказывает положение нитрогруппы. Очевидно, в зависимости от использованного бензальдегида происходит изменение компланарности молекул БФДА, т.е. изменение длины сопряженной структуры, которая определяет способность соединений к люминесценции. В частности, по интенсивности свечения *o*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамин превосходит *m*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамин.

Таблица 2. Результаты спектральных исследований БФДА и их элементный анализ.

№	Формула соединения	Элементный состав, %			Хим. сдвиги ^1H -ЯМР спектров, м.д.			ИК, KBr, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{в.}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{л.}}, \text{нм}$
		C	H	N	$-\text{CH}=\text{N}-$	Ar	$-\text{NH}_2$			
1		64,69	4,76	16,94	8,4	6,5–8,0	3,6	1616	343	735
2		64,69	4,76	16,94	8,5	6,6–8,0	3,5	1608	342	385

Полученные БФДА содержат незамещенную аминогруппу, по отношению к которой пара-положение свободно. Это позволяет использовать их в качестве мономеров для окислительной полимеризации [6, 7]. В связи с этим, в работе окислительной химической полимеризацией БФДА получены новые полисопряженные полимеры следующей структуры:

где $\text{R} = m\text{-NO}_2; o\text{-NO}_2$.

Обнаружено, что в процессе окислительной полимеризации БФДА продукты выпадали в осадок (табл. 3). Осадок представлял собой почти черный порошок. Такой цвет поли-БФДА обусловлен тем, что образующийся продукт является допированным соединением. Для дедопирования продукт выдерживали в течение 24 ч в 3%-м аммиачном растворе. Затем поли-БФДА промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при температуре 40–60°C в вакууме до постоянной массы. Полученные полимеры после дедопирования представляли собой порошки коричневого цвета (табл. 3). В свою очередь, строение полимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1), где были обнаружены соответствующие полосы [8], которые подтверждают структуру полученных поли-БФДА. Например, в области 1620–1614 cm^{-1} обнаружена полоса, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ основной цепи и боковой азометиновой группе; в области 845–807 cm^{-1} – полоса, отвечающая 4,4'-замещенному ароматическому кольцу; 734–677 cm^{-1} (плечо) отвечает монозамещенному ароматическому кольцу; полоса 845 cm^{-1} соответствует $-\text{NO}_2$ группе.

Рис. 1. ИК-спектр поли-*m*-нитробензилиден-*m*-фенилендиамина.

Для определения влияния различных факторов на окислительную полимеризацию *m*-нитро-бензилиден-*m*-фенилендиамина был проведен процесс синтеза различными методами: межфазная полимеризация, полимеризация в растворе кислоты, в диметилацетамиде (ДМАА) и 1,2-дихлорэтане. При этом изучено влияние концентрации реагентов, их соотношения, температуры и продол-

Таблица 3. Свойства синтезированных поли-БФДА

Полимеры	Внешний вид	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	$\eta_{пр}, \text{дл/г}$	Растворимость
поли- <i>м</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин (допир) после дедопир.	черный порошок, после дедопирования коричне. порошок	245–250	80	0,21	ДМАА; CCl_4 ; МП; 1,2-ДХЭ
					ДМАА; ДМСО; CCl_4 ; 1,2-ДХЭ
поли- <i>о</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	черный порошок, после дедопирования темно-коричн. порошок	180–187	82	0,18	ДМАА; конц. H_2SO_4

жительности реакции на выход и вязкость поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина. Методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура полученного полимера в зависимости от условий синтеза. Обнаружено, что рост цепи полученного полимера осуществляется путем C–N-присоединения в пара-положении фенильных колец по отношению к азоту.

В процессе полимеризации, независимо от реакционной среды, имело место образование черного осадка полимера. При этом в качестве окислителя использовали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ как наиболее используемый и оптимальный инициатор [8–11].

Синтезированные полимеры представляли собой порошки черного цвета, растворимые в серной кислоте. Приведенная вязкость синтезированных полимеров составляла 0,18–0,21 дл/г. При этом способ получения полимера и время полимеризации влияли на выход и вязкость продукта.

Для синтеза поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина выбор раствора H_2SO_4 не случаен. Это связано с тем, что *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин, являясь более слабым основанием, образует растворимые соли только с H_2SO_4 . Окислительную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили в 4М растворе H_2SO_4 (как наиболее мягкое условие). В концентрированной H_2SO_4 продукт получается менее низкомолекулярный. Кроме того, обнаружено, что в концентрированной H_2SO_4 реакция полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина имеет значительный индукционный период. Такая зависимость скорости реакции от концентрации кислоты характерна для ароматических аминов [12].

Минимальную концентрацию кислоты – 4М, при которой *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется, нашли методом разбавления. Агрессивность серной кислоты при таких условиях достаточно низкая. Подобное влияние концентрации серной кислоты обнаружили авторы в работе [12] в процессе полимеризации анилина. Ниже этой концентрации мономер терял растворимость. В таблице 4 приведены условия проведения окислительной полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина в 4М растворе H_2SO_4 .

Таблица 4. Полимеризация *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина в растворе H_2SO_4 .

$\tau, \text{ч}$	[Мономер], моль/л	[Окислитель], моль/л	[Кислота], моль/л	Выход, %	$\eta_{пр}, \text{дл/г}$
3–4	0,1	0,08	4,0	29	0,10
		0,10		34	0,13
3–4	0,05	0,125	4,0	22	0,10
	0,10			40	0,18
	0,15			40	0,14
	0,20			33	0,12
3–4	0,1	0,13	4,0	39	0,18
		0,15		38	0,17
		0,2		35	0,16

Как видно из таблицы, оптимальная концентрация мономера составляет 0,1 моль/л и молярное соотношение мономер/окислитель = 1/1,25. При растворении мономера раствор окрашивался в желтый цвет. После добавления окислителя к раствору мономера реакционная смесь начинает темнеть с зеленоватым оттенком, который впоследствии становится черным. В отличие от полимеризации анилина, можно констатировать, что процесс полимеризации происходит значительно дольше и без стадии образования синего раствора.

Следует отметить, что в ходе реакции атом азота аминогруппы мономера находится в кватернизированной форме, т.е. поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин образуется в солевой форме с

противоионом SO_3H . Полученный поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин представляет собой черный порошок в допированной серной кислотой форме. После нейтрализации полимера в 3% растворе аммиака продукт становится коричневым и растворяется, в отличие от допированного в ДМАА и МП.

Как видно из табл. 4, вязкость и выход полученного полимера на основе *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина зависит от концентрации мономера. При этом оптимальным значением концентрации мономера является 0,1 моль/л. Такое поведение мономера обусловлено тем, что *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин плохо растворяется при увеличении его концентрации, а при низких концентрациях его реакционная способность (скорость окисления) снижается. Изменение концентрации окислителя, т.е. изменение молярного соотношения мономер/окислитель, также сопровождается изменением выхода и вязкости продукта. При этом зависимость выхода полимера и вязкости полимера от концентрации окислителя имеет экстремальный характер с максимумом в области молярных соотношений [окислитель]:[мономер] от 1,25 до 1,50. Однако изменение различных факторов (продолжительность реакции, концентрация окислителя и мономера) не приводит к существенному повышению вязкости и выхода полимера. Такую же проблему обнаружили авторы [6] при окислительной полимеризации дифениламина, для решения которой они использовали межфазную полимеризацию. Учитывая достоинства данного метода и опыт применения авторами [6] межфазной полимеризации ароматических аминов, в настоящей работе нами использован данный способ для окислительной полимеризации *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина (табл. 5). При этом выбор органического растворителя был не сложным, т.к. синтезированный *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется в толуоле, дихлорэтане. Поэтому межфазную окислительную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили в системе раствор мономера в толуоле/водный раствор окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HCl в объемном соотношении 1:1. Межфазную полимеризацию *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина проводили при концентрации мономера 0,1 моль/л. При этом соотношение мономер/окислитель составляло 1/1,25 и HCl /мономер = 5/1, а отношение объемов органическая/водная фаза – 1/1. В процессе полимеризации наблюдали потемнение раствора с зеленоватым оттенком. Через 30–40 минут смесь превратилась в густую темную массу. Процесс полимеризации закончили через 4–6 ч. После выделения продукта полученный полимер был черного цвета, а после нейтрализации 3%-ным раствором аммиака перешел в коричневый цвет.

Таблица 5. Межфазная полимеризация *м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина.

$\tau, \text{ч}$	[Мономер], моль/л	[Окислитель], моль/л	[Кислота], моль/л	Выход, %	$\eta_{пр}, \text{дл/г}$
толуол/водный раствор					
0,25	0,1	0,125	1,0	28	0,10
1,5	0,1	0,125	1,0	28	0,12
4,0	0,1	0,125	1,0	30	0,13
6,0	0,1	0,125	1,0	58	0,21
дихлорэтан/водный раствор					
4–6	0,1	0,125	1,0	40	0,12

В процессе получения поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамина полимер с более высокими молекулярными характеристиками и с наибольшим выходом получался при проведении межфазной полимеризации в системе толуол/водный раствор в течение 5–6 ч. Замена толуола на дихлорэтан не привела к заметному увеличению молекулярной массы и выхода полимера (табл. 5).

Важно отметить, что увеличение температуры процесса окислительной полимеризации (во всех случаях) выше +10°C ведет к резкому понижению как выхода, так и вязкости раствора полимера за счет роста доли растворимой низкомолекулярной фракции.

По данным лазерных измерений, порошки полученных полимеров обладают рыхлой глобулярной структурой. При этом размеры частиц поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин составили D₅₀ менее 100 мкм, а для поли-*о*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин частицы полимера разделились на две фракции, в первой фракции D₅₀ менее 15 мкм, а размер частиц полимера второй фракции D₅₀ менее 100 мкм. Очевидно, такое поведение поли-*м*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин обусловлено тем, что для межмолекулярного взаимодействия нитрогруппа, находящаяся в *м*-положении, находится в более выгодной ситуации. Это дает возможность образовывать более крупные частицы.

В работе проведены исследования термических свойств синтезированных поли-БФДА (табл. 6).

Таблица 6. Результаты ТГА поли-БФДА.

Соединение	Δ _т , %			Интервал разложения, °C	T _м , °C		
	5	10	50				
поли- <i>о</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	200	310	520	120–210 350–480 460–600	180	416	560
поли- <i>м</i> -нитробензилиден- <i>м</i> -фенилендиамин	240	350	520	100–200 320–450 460–590	148	421	555

Как видно из таблицы, температура начала разложения T_н поли-*о*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин 120°C, а у поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин – 100°C, т.е. данные полимеры обладают относительно невысокой термостабильностью. Невысокая термостабильность поли-БФДА в сравнении с полианилином [13] связана с наличием в структуре макромолекул боковых нитрогрупп. При анализе термограмм полимеров обнаружено монотонное снижение массы с ростом температуры. На термограммах полученных полимеров обнаружили три стадии разложения, характеризующие начало изменения (снижения) массы образца полимеров (табл. 6). Разложение для данных полимеров наиболее интенсивно проходит в области температур от 416°C и выше, о чем свидетельствуют характерные пики на термограммах с максимумом при T_м ~ от 416 до 421°C. При повышении температуры до 580°C происходит практически полное разложение полимеров. Интенсивное разложение полимеров при высоких температурах (416°C и выше) связано с разрывом C–C связей макромолекулярной цепи, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. В частности, 10% потеря массы у поли-*о*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин наблюдается при температуре 310°C, а у поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин – при 350°C. Очевидно, невысокие значения термостойкости данных полимеров обусловлены наличием нитрогрупп в их макромолекулах, которые имеют низкую устойчивость к действию высоких температур.

Следует отметить, что термические свойства допированного и дедопированного поли-*м*-нитро-бензилиден-*м*-фенилендиамин заметно отличаются. В частности, процесс разложения допированного поли-БФДА происходит в две стадии с максимумами при температурах 345 и 571°C. В случае дедопированного поли-БФДА процесс разложения полимера происходит существенно медленнее и дольше в одну стадию с максимумом при температуре 577°C. Такое различие в термическом поведении образцов (допированного и дедопированного полимера) связано с тем, что при дедопировании происходит нейтрализация солевой формы макромолекулы поли-БФДА с противоионом SO₃H. В свою очередь, SO₃H достаточно неустойчив при действии высоких температур, что и наблюдается при оценке термостойкости допированного полимера.

Термический анализ поли-*м*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамин после очистки его от менее низкомолекулярных фракций показал, что полимер по температурным характеристикам превосходит допированный и дедопированный образцы. В частности, после очистки температура 10% потери массы для данного полимера 375°C, что на 13 градусов выше, чем у дедопированного образца.

Получение допированных форм поли-БФДА и оценка их электропроводности показывает, что данные полимеры являются электропроводящими. При этом значение электропроводности солевых (допированных) форм поли-БФДА, полученных непосредственно в ходе синтеза в 4М растворе H₂SO₄, при комнатной температуре составляет 10⁻²–10⁻¹ См/см. Эти значения электропроводности данных полимеров соизмеримы с электропроводностью эмеральдиновой формы полианилина – 10⁻² См/см [14].

Таким образом, получены новые БФДА на основе *м*-, *о*-нитро-бензальдегидов и *м*-фенилендиамин, способные к окислительной полимеризации. Строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом и спектральными методами. Полученные БФДА при их облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства. Показано, что окислительная полимеризация БФДА приводит к получению полимеров с сопряженными связями, характеризующихся повышенной электропроводностью и невысокой термостабильностью. Наличие электропроводности у поли-БФДА позволяет предположить возможность использования их в различных электротехнических устройствах.

Работа выполнена в рамках ГЗ №4.5516.217/БЧ.

Литература

- Боева Ж.А., Сергеев В.Г. Полианилин: синтез, свойства и применение // Высокомолек. соед. Серия С. 2014. Т.56. №1. С. 153–164.
- Liu G., Chen Y., Li R.-W., Zhang B., Kang E.-T., Wang C., Zhuang X. Resistance-Switchable Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics // ChemElectroChem. 2014. Vol.1. №3. P. 514–519.
- Сапурина И.Ю., Иванова М.В., Иванова В.Т. и др. Полианилин и его композиты в качестве сорбентов вирусов гриппа // Высокомолек. соед. Серия А. 2014. Т.56. №4. С. 389–398.
- Степин С.Н., Ситнов С.А., Толстошеева С.И., Михеев С.П. Применение полианилина в области защиты от коррозии // Практика противокоррозионной защиты. 2014. Т.74. Вып.4. С.44–56.
- Забродский А.Г., Компан М.Е., Малышкин В.Г., Сапурина И.Ю. Полианилин на углеродной основе как анодный катализатор – путь к созданию бесплатиновых топливных элементов // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32. Вып.17. С. 50–59.
- Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. Окислительная полимеризация дифениламина. Методы синтеза, структура полимеров // Высокомолек. соед. Серия Б. 2006. Т.48. №1. С. 126–130.
- Биглова Ю.Н., Салихов Р.Б., Абдрахманов И.Б., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н., Мустафин А.Г. Получение и исследование растворимых функционализированных полианилинов // Физика твердого тела. 2017. Т.59. Вып. 6. С. 1228–1233.
- Melad O. Synthesis and Characterization of Polyaniline at Different Temperatures // Research J. of Pharmaceutical, Biological and Chem. Sci. 2015. Vol.6. №4. P. 419–426.
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В. Методы синтеза и новые направления применения полианилина и полипиррола // Пластические массы. 2014. №9–10. С. 21–28.
- Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-2(акриламида-2-метил-1-пропан)сульфоно-вой кислоты // Электрохимия. 2004. Т.40. №3. С. 339–345.
- Шишов М.А., Мошников В.А., Сапурина И.Ю. Получение слоев полианилина контролируемой толщины и морфологии методом in situ полимеризации // Журнал прикл. химии. 2013. Т.86. №1. С. 56–67.
- Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. // Polymer. 1994. Vol.35. №14. P. 2915–2936.
- Sapulina I., Stejskal J. Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol.82. P. 256–275.
- Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Бабаян В., Казанцева Н.Е. Электропроводящий полианилин – молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами // Физика твердого тела. 2012. Т.54. Вып.12. С. 2275–2281.