

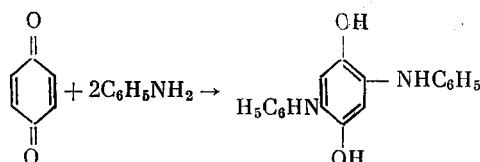
**ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ  
И ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

**XII. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИНОХИНОНОВ**

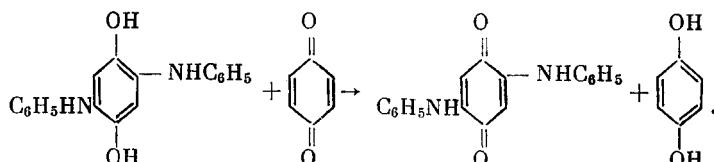
***B. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова,  
А. А. Берлин***

Недавно Берлиным и Матвеевой [1] были описаны полiamминохлорхиноны, полученные взаимодействием диаминов с хлоранилом и обладавшие положительной магнитной восприимчивостью, а также электронообменными свойствами. Получение полiamминохинонов возможно и при взаимодействии диаминов с незамещенными хинонами.

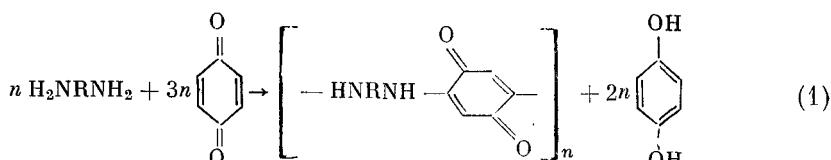
Гофманом [2] была описана реакция *n*-бензохинона с анилином:



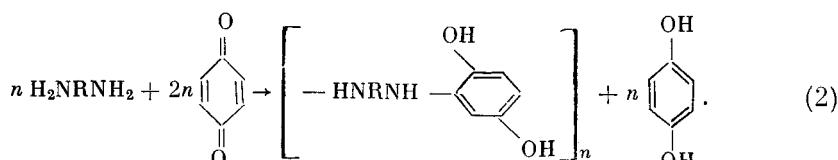
и далее с избытком хинона



При замене в этой реакцииmonoамина диамином следовало ожидать образования полимерных аминохинонов по общему уравнению типа



или полимерных аминогидрохинонов по общему уравнению типа



Указанным превращениям и исследованию свойств образующихся продуктов и посвящена настоящая работа.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хинон был введен в реакцию с *n*-фенилендиамином, бензидином, гексаметилендиамином и бензидиндикарбоновой-3,3'-кислотой. В первых трех случаях каждое из реагирующих веществ растворяли в 10—20-кратном количестве 95%-ного этилового спирта и быстро приливали раствор диамина из делительной воронки к кипящему раствору хинона при перемешивании. Смесь кипятили при перемешивании еще 45 мин. и оставляли на ночь. Выпавший осадок на следующий день отфильтровывали, многократно обрабатывали горячим спиртом, затем горячим 5%-ным раствором NaOH, горячим 5%-ным раствором HCl, промывали водой, спиртом, эфиром и сушили. В случае бензидиндикарбоновой кислоты растворяли ее хлоргидрат в водно-спиртовом растворе ацетата натрия и далее вели синтез как описано. Из темных объединенных спиртовых фильтратов и промывных растворов отгоняли спирт в вакууме и исследовали остаток.

Из щелочной и кислотной вытяжек растворенные вещества высаживали кислотой и щелочью соответственно. Наличие ароматического амина проверяли дигазотированием с последующим сочетанием.

Чтобы установить, идет ли реакция по типу 1 или по типу 2, были поставлены проверочные опыты с различным соотношением хинона и бензидина. Результаты этих опытов сведены в табл. 1. Полученные полимеры не растворялись в щелочах.

Приведенные результаты ясно свидетельствуют о том, что взаимодействие хинона с диаминами идет по схеме (1) с образованием полiamинохинонов и увеличение количества диамина практически не сказывается на выходе продукта реакции. Все дальнейшие опыты проводились нами при молярном соотношении диамин : хинон 1 : 3.

Таблица 1  
Выход продуктов реакции при различных соотношениях бензидина  
и хинона

| Реакция | Соотношение бензидина : хинон |             | Выход продуктов реакции, г |                   |  |                   |
|---------|-------------------------------|-------------|----------------------------|-------------------|--|-------------------|
|         | молярное                      | весовое, г  | полимер                    |                   | гидрохинон (из спиртовых маточных растворов) |                   |
|         |                               |             | расчетный                  | фактический       | расчетный                                    | фактический       |
| 1       | 1 : 3                         | 3,07 : 5,40 | 4,80                       | 4,58 <sup>1</sup> | 3,67   | 3,25              |
| 2       | 1 : 2                         | 4,60 : 5,40 | 7,25                       | 4,68 <sup>2</sup> | 2,75   | 3,10 <sup>3</sup> |

<sup>1</sup> Из фильтрата от промывки NaOH выделено 0,15 г неисследованного вещества; из фильтрата от промывки HCl выделено 0,20 г загрязненного бензидина.

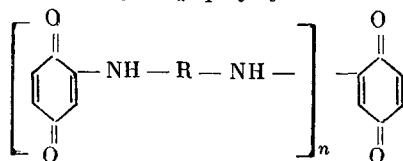
<sup>2</sup> Из фильтрата от промывки NaOH выделено 0,42 г неисследованного вещества; из фильтрата от промывки HCl выделено 0,26 г загрязненного бензидина.

<sup>3</sup> С примесью бензидина.

Из спиртовых маточных растворов во всех случаях удавалось выделить почти теоретическое количество гидрохинона, идентифицированного по форме кристаллов и температуре плавления. В кислых промывных водах обнаруживались незначительные количества бензидина. Полимерные вещества, полученные при использовании различных ароматических диаминов, в дальнейшем обозначаем для краткости: I — из *n*-фенилендиамина, II — из бензидина, III — из бензидиндикарбоновой-3,3'-кислоты.

Основываясь на том, что реакции конденсации были проведены при избытке хинона, что полученные полимеры не обнаружили способности

к взаимодействию с  $\text{HNO}_2$  и в промывных растворах всегда обнаруживалось незначительное количество непрореагированного амина, мы считаем, что концевыми группами являются молекулы хинона, т. е. полученные полимеры имеют общую формулу



С таким выводом согласуются и результаты элементарного анализа полученных полимеров (табл. 2). Найденное содержание азота во всех случаях меньше расчетного для  $n = \infty$ .

Таблица 2  
Элементарный состав полимеров

|  | Полимер  | Содержание, % |      |       |       |
|--|--|---------------|------|-------|-------|
|  |  | C             | H    | N     | O     |
| Расчетный со-<br>став основно-<br>го звена | I $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$      | 67,88         | 3,82 | 13,20 | 15,09 |
|  | II $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  | 74,97         | 4,20 | 9,72  | 11,11 |
|  | III $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ | 63,80         | 3,22 | 7,44  | 25,53 |
| Найдено в<br>среднем                       | I  | 68,0          | 4,9  | 12,2  | —     |
|  | II   | 75,0          | 4,9  | 9,0   | —     |
|  | III  | 63,9          | 3,5  | 7,2   | —     |

Исходя из приведенной выше формулы и соотношения содержания в полимерах азота и углерода, были проведены ориентировочные расчеты степени полимеризации, которые привели во всех трех случаях к величинам, лежащим в пределах 5–10. Таким образом, средние молекулярные веса полученных полимеров ориентировочно лежат в пределах 1000–3000.

Вещества I–III представляли собой порошки от темно-коричневого до черного цвета, образующиеся с выходами 95–102% от теории, считая на основное звено. Они растворяются в концентрированной серной кислоте, образуя интенсивно окрашенные синие или фиолетовые растворы, частично растворимы в хинолине и плохо в других органических растворителях. Вещество III растворимо в диметилформамиде (ДМФ) и в растворах щелочей; растворы имеют коричневую окраску. Из раствора III в ДМФ могут быть получены жесткие пленки.

В ДМФ полимер III взаимодействует с ацетатом меди (2+) с образованием черного осадка предположительно спиральной хелатной структуры. Медь в этом случае может давать как соль, так одновременно и хелатный полимер, вступая на место атомов водорода иминогрупп, связанных водородными связями с карбонильным кислородом [1].

С целью получения более высокомолекулярных полимеров мы провели поликонденсацию бензидиндикарбоновой кислоты с хиноном не в спирте, а при аналогичных условиях в ДМФ. Часть продукта конденсации выпала при этом в осадок, другая часть была высажена из ДМФ в виде отдельных фракций последовательным высаживанием спиртом. Полученные совершенно черные вещества после промывки и высушивания почти полностью потеряли способность к растворению в ДМФ.

Исследования вязкости растворов вещества III в ДМФ показали аномальную зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис. 1). Подобное поведение отмечено для растворов полифениленов и полиазофениленов [3, 4]. По-видимому, и в нашем случае мы имеем дело с жест-

кими цепными молекулами, склонными к ассоциации. Характеристическая вязкость, полученная экстраполяцией нормального участка кривой, составляет 0,20—0,25, что качественно соответствует низкой величине  $M_{cp}$ , рассчитанной по данным элементарного анализа.

Полиаминохиноны обладают электронообменными свойствами. Попытки восстановить вещества I—III гидросульфитом в щелочной среде показали, что в этих условиях восстанавливается лишь небольшая, видимо, наиболее низкомолекулярная, часть каждого полимера. Эта часть переходит в щелочной раствор, окрашивая его в светло-желтый цвет. Восстановленная форма окисляется кислородом воздуха, вновь образуя темно-

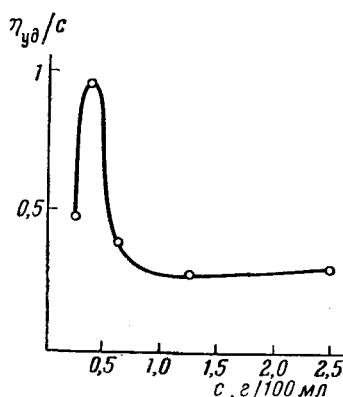


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для полимера III

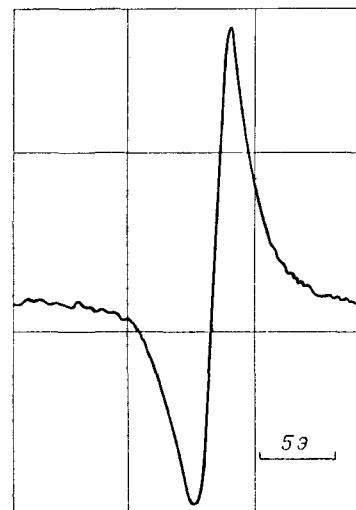


Рис. 2

Рис. 2. Линия сигнала ЭПР полимера III

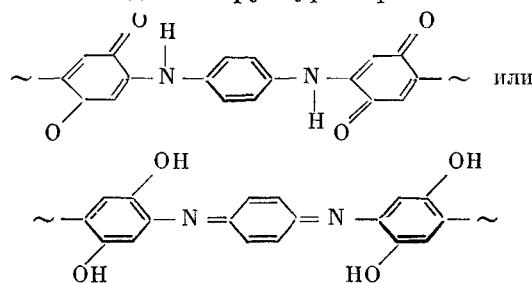
окрашенный осадок. Очевидно, что описываемые вещества восстанавливаются труднее, чем известные полихинон-гидрохиноны [5] и близки в этом отношении к ароматическим полихинонам [6], содержащим системы сопряженных связей.

Вероятно, находящаяся между ядрами иминогруппа не дает полного разрыва цепи сопряжения, так же как, например, и в дифениле, в силу чего наблюдается обменное взаимодействие между ядрами, несмотря на то, что они разделены двумя метиленовыми группами [7].

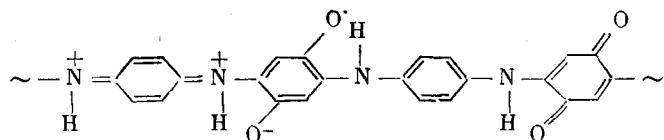
Сопряженность системы связей в ароматических полиаминохинонах сказывается и в показываемых ими спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Вещества I—III дают узкие линии ЭПР с  $g$ -фактором свободного электрона и интегральной интенсивностью сигнала порядка  $10^{18}$ — $10^{19}$  спинов/ $g$ , т. е. обладают положительной магнитной восприимчивостью.

На рис. 2 приведен в качестве примера сигнал ЭПР полимера III.

Кроме обычной хиноидной структуры ароматических аминохинонов



можно представить себе и частично семихиноидную



способствующую ассоциации макромолекул. Известно, что при наличии атомов Н семихиноны в растворах дают спектры ЭПР со сверхтонкой

структурой, однако имеется указание [8] на получение семихиона в твердой фазе (на сорбенте), причем спектр ЭПР этого семихиона не содержал сверхтонкой структуры. Если в нашем случае считаться с возможным наличием семихинонов, то отсутствие сверхтонкой структуры можно рассматривать как признак делокализации электронов по объему.

Электрическая проводимость полимеров I—III подчиняется уравнению для полупроводников  $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$ . Результаты измерений, проведенных на таблетках, даны в табл. 3.

Полимеры I и II практически не являются полупроводниками. Образец полимера III, обладающий относительно небольшим значением  $E$ , при сравнении его с другими веществами оказывается близким к некоторым применяемым полупроводникам [9, 10].

Наряду с описанными свойствами ароматические полиаминохиноны обладают довольно высокой термостойкостью. Вещества I—III неплавки, за 1 час при 350° теряют в весе, соответственно, 10,5 и 11%, а при дальнейшем прогреве в течение часа при 450° — 5,7 и 5%. Будучи внесенными в окислительное пламя газовой горелки, они не воспламеняются, но медленно истлевают.

Продукт взаимодействия хиона с гексаметилендиамином — коричневого цвета, обладал заметной эластичностью. После измельчения и отмыки он оказался почти совершенно не растворимым ни в одном из примененных растворителей, не плавким, но легко воспламеняющимся в пламени горелки. Это вещество дало сигнал ЭПР, сходный по характеру и интенсивности с сигналами веществ I—III; более подробно этот полимер не исследован.

### Выводы

1. Взаимодействием *n*-бензохиона с различными диаминами получены полиаминохиноны.
2. Полученные полимеры неплавки, обладают электронообменными свойствами, положительной магнитной восприимчивостью и дают интенсивные сигналы ЭПР. Полимеры, полученные с применением ароматических диаминов, термостойки. Полимер, полученный с применением бензидиндикарбоновой 3,3'-кислоты, отличался повышенной электропроводностью.

## ЛИТЕРАТУРА

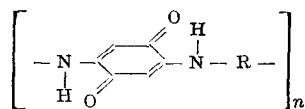
1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.
2. А. W. Hoffmann, Jahresber. Fortschritte Chem., 1863, 415; Proc. Roy. Soc., 13, 4, 1863.
3. Т. Кисега, Доклад на Конференции по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
5. H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc., 71, 402, 1949; H. G. Cassidy, J. H. Updegraff, там же, 71, 407, 1949.
6. B. Pullman, S. Diner, J. Chim. Phys. et Phys.-Chem. biol., 55, 212, 1958.
7. В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, Докл. АН СССР, 129, 1082, 1959.
8. D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes, Nature, 174, 830, 1954.
9. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 216—217.
10. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальров, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.

POLYMERS WITH A CONJUGATED BOND SYSTEM AND HETEROATOMS  
IN THE CONJUGATE CHAIN. XII. THE SYNTHESIS AND PROPERTIES  
OF SOME POLYAMINOQUINONES

*V. P. Parini, Z. S. Kazakova, M. N. Okorokova, A. A. Berlin*

Summary

Polyaminoquinones of the probable formula



where  $R = (CH_2)_6, C_6H_4, C_{12}H_8, C_{12}H_6(COOH)_2$  were synthesized by the interaction of *p*-benzoquinone with hexamethylenediamine, *p*-phenylenediamine, benzidine and benzidine-3,3'-dicarboxylic acid. The resultant compounds are non-fusible, possess electron-exchange properties and give intense electron resonance signals. The polymers obtained from aromatic diamines are thermostable. The polymer prepared with benzidine dicarboxylic acid was characterized by somewhat enhanced electroconductivity (of the order of  $\sim 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). On interaction with copper salts in solution it yields an insoluble salt, presumably of the type of crosslinked chelate polymers.