

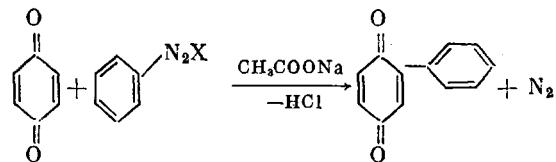
**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ГЕТЕРОАТОМАМИ
В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

**XXII. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИС-ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ
С ХИНОНАМИ**

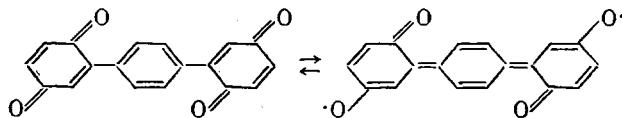
**В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова,
А. А. Берлин**

Ранее [1, 2] описано получение полимерных ароматических хлораминохинонов и аминохинонов. Эти вещества отличались термостойкостью, электронообменными свойствами, парамагнетизмом, в некоторых случаях — повышенной электропроводностью и катализитическими свойствами [3]. Представляло интерес получение и исследование сходных с упомянутыми системами, не содержащих NH-группы и полностью сопряженных.

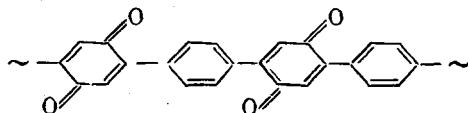
В патентной литературе [4, 5] описан способ арилирования хинонов действием солей диазония



Квалнес [6] применил этот способ для получения различных арилзамещенных хинонов. Плец [7] использовал взаимодействие солей *n*-фенилен-бис-диазония с *n*-бензохиноном для получения дихинонилбензола, который он выделил фракционированием продуктов этой реакции. Введение ацетата натрия для нейтрализации выделяющейся соляной кислоты, по указанию Плеца, в случае применения солей бис-диазониев излишне. Плец же указал на возможность тautомерии дихинонилбензола



Известно, что атомы H в молекуле бензохинона весьма подвижны и особенно легко замещаются в положениях 2,5. Очевидно, что при взаимодействии бензохинона с солями бис-диазониев в молярном отношении 1 : 1 должны образоваться полимерные фениленхиноны типа



Получению и исследованию подобных веществ, ранее не описанных в литературе, и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

n-Бензохинон приводили во взаимодействие с бис-диазотированными *n*-фенилендиамином, бензидином и бензидиндикарбоновой-3,3' кислотой. В двух последних случаях каждую реакцию проводили в двух вариантах: с нейтрализацией соляной кислоты ацетатом натрия и без введения ацетата натрия.

Реакция с *n*-фенилендиамином. 5,43 г (0,03 моля) бис-хлоргидрата *n*-фенилендиамина растворяли в 100 мл концентрированной серной кислоты и добавляли к нему при температуре не выше 0° раствор нитрозилсерной кислоты, полученный растворением 4,55 г нитрита натрия в 18 мл охлажденной серной кислоты. Весь раствор в течение 3 час. по каплям, при перемешивании и охлаждении до 0°, вводили в смесь 42,5 г ортофосфорной кислоты и 7,5 г воды. Через 30 мин. при хорошем охлаждении вводили частями 1 г мочевины, перемешивали, выливали на лед и холодный водный раствор бис-диазосульфата фильтровали.

3,24 г (0,03 моля) *n*-бензохинона растворяли при нагревании в 10 мл спирта и выливали в 10 мл воды. В суспензию хинона вливали при перемешивании раствор соли диазония, выдерживали час на льду и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, кипятили в 5%-ной соляной кислоте, отмывали горячей водой, подсушивали и экстрагировали ацетоном.

Получены черные порошкообразные вещества; доля растворимого в ацетоне — 0,57 г и нерастворимого в ацетоне — 1,88 г.

Реакция с бензидином. 5,14 г (0,02 моля) бис-хлоргидрата бензидина диазотировали в 100 мл 3%-ной соляной кислоты введением раствора 2,82 г нитрита натрия. Диазорастvor фильтровали, нейтрализовали введением избытка насыщенного раствора ацетата натрия и постепенно, при перемешивании и охлаждении, добавляли к водно-спиртовой суспензии 2,16 г (0,02 моля) *n*-бензохинона. Смесь выдерживали 1 час на льду и затем оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, кипятили в 5%-ной соляной кислоте, отмывали горячей водой, подсушивали и экстрагировали ацетоном. Получены оранжево-коричневые порошкообразные вещества; растворимого в ацетоне — 0,72 г и нерастворимого в ацетоне — 3,80 г.

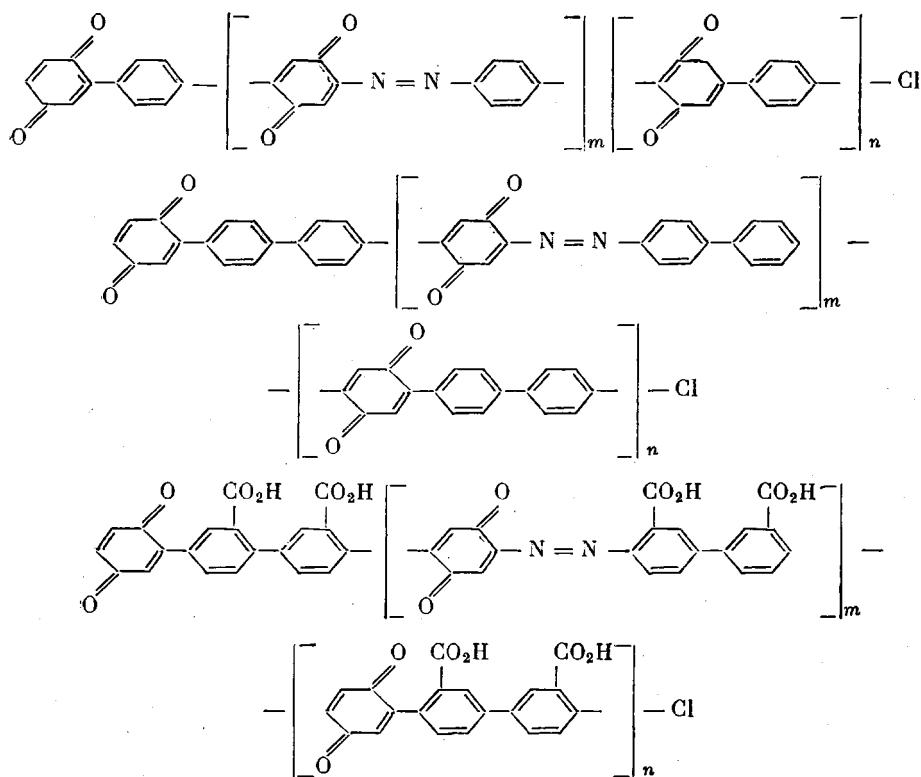
В другом варианте действовали таким же образом, исключив лишь введение ацетата натрия. Получены внешне сходные с предыдущими вещества; растворимого в ацетоне — 2,70 г и нерастворимого в ацетоне — 0,87 г.

Реакция с бензидиндикарбоновой-3,3' кислотой. 3,45 г (0,01 моля) бис-хлоргидрата бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты диазотировали в 50 мл 3%-ной соляной кислоты введением раствора 1,4 г нитрита натрия. Суспензию диазосоли нейтрализовали введением избытка насыщенного раствора ацетата натрия и далее вели реакцию так же, как описано для случая с бензидином, взяв 1,08 г (0,01 моля) бензохинона. Получены темно-коричневые, почти черные, порошкообразные вещества; растворимого в ацетоне — 0,78 г и нерастворимого в ацетоне — 1,32 г. В другом варианте без введения ацетата натрия получили продукта, растворимого в ацетоне, 0,39 г и вещества, нерастворимого в ацетоне, — 2,06 г. Во всех случаях при взаимодействии бис-диазосолей с хиноном наблюдалось выделение азота.

Дальнейшему исследованию подвергались нерастворимые в ацетоне фракции полученных веществ. Они в значительной степени растворялись в 10%-ном водном растворе едкого натра и чрезвычайно плохо растворялись в большинстве органических растворителей.

Относительно лучшими растворителями оказались горячие хинолин, морфолин и диметилформамид, хотя ни одно из исследованных веществ не растворялось полностью ни в одном из этих растворителей. При медленном испарении растворителей полимер, образовавшийся при реакции с бензидином, дал хрупкие пленки. Полимеры, полученные из фенилендиамина и бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты, заметно растворялись в концентрированной серной кислоте с интенсивным синим или сине-лиловым окрашиванием. Расчетный состав и результаты анализов пяти полученных веществ приведены в табл. 1. Оказалось, что все полимеры содержат азот, который безусловно является азотом азогруппы, образующихся при сочетании солей диазониев с хинонами. Хлор может быть, очевидно, лишь концевым, образующимся при разложении диазохлорида. За счет содержания в полимерах азота и хлора оказалось заметно сниженным содержание углерода и кислорода.

Считая, что при взятом соотношении хинона и соли бис-диазония, равном 1 : 1, одной концевой группой является хинон, а другой — хлор, соединенный с арильным радикалом, мы выразили состав образовавшихся полимеров следующими формулами, согласующимися с результатами элементарного анализа:



Такие вещества можно назвать полиазофениленхинонами. Мягкие условия реакции между солями диазония и хинонами позволяют, очевидно, получать полиазофениленхиноны не только с карбоксильными группами,

но и с другими заместителями как в ядрах диазосоставляющей, так и в ядре хинона. В реакцию, подобную использованной нами, должен вступать не только *n*-бензохинон, но и любой другой хинон, не содержащий заместителей в одном из *ортого*-положений к каждому карбонилу.

Результаты элементарного анализа (см. табл. 1) показали, что при введении ацетата натрия, т. е. при проведении поликонденсации в нейтральной или слабокислой среде, удаление азота проходит несравненно более полно, чем в сильнокислой среде. Проведение поликонденсации при очень высокой кислотности среды (случай с *n*-фенилендиамином) ведет к образованию почти исключительно азопродукта, в котором азогруппа приходится практически на каждое звено полимера. Выделение азота во время реакции имеет место и в этом случае, но в гораздо меньшей степени, чем в других описанных случаях. Минимальное полученное нами содержание азота (0,55%) соответствует наличию 1 азогруппы на 18 основных звеньев полимера. Полного выделения азота мы ни в одном случае не наблюдали.

Описываемые нами полиазофениленхиноны являются хинонсодержащими аналогами ранее описанных полиазофениленов [8–11].

Прямое определение молекулярных весов полученных веществ оказалось весьма затруднительным вследствие их крайне низкой и неполной растворимости. Расчеты по данным элементарного анализа показали, что на 1 атом хлора приходится 2,5–6 звеньев полимера. По этим сугубо ориентировочным данным можно считать, что средняя степень полимеризации описанных здесь продуктов очень невелика и молекула полимера



содержит в среднем примерно 5—15 ядер. Порядок величины среднего молекулярного веса можно, таким образом, оценить в 500—1500. В этом отношении полученные соединения также сходны с полиазофениленами.

Исследование ИК-спектров веществ I—V показало во всех случаях наличие карбонильной группы (1629 , 1674 , 1678 cm^{-1}); присутствие свободной гидроксильной группы не обнаруживается. Максимум при 3383 cm^{-1} , характерный для веществ IV и V, можно объяснить присутствием гидроксила, связанного водородной связью с карбонилом хинона, либо другого карбоксила.

Спектры ЭПР представляли во всех случаях симметричные синглеты шириной 1—3 эрстеда. Интегральная интенсивность сигналов составляла для полимера I — 10^{18} — 10^{19} , для полимеров II и III — около 10^{18} , для полимеров IV и V — 10^{18} — 10^{20} парамагнитных частиц на грамм вещества. Вид сигнала для полимера V дан на рисунке.

Кроме причин, общих для всех полимеров с сопряженными связями, наличие неспаренных электронов, возможно, является следствием образования семихиноидных структур, подобных предложенным Плещом. Образование таких структур в мономерном дихинонилбензоле мы считаем весьма маловероятным. В более протяженных системах с сопряженными связями эта вероятность значительно возрастает, особенно в связи с возможностью образования молекулярных комплексов с переносом заряда [12].

Результаты исследований электропроводности и термостойкости полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 1

Расчетный состав и результаты анализов полученных веществ

| Строение основного звена | Расчетный состав звена, % | | | Вещество, № | Введение $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ | Средние результаты анализа полученных продуктов, % | | | | Проходит звенья в среднем | |
|--------------------------|---------------------------|------|-------|-------------|---|--|------------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|
| | C | H | O | | | C | H | N | C1 | O(по разности) | на 1 атом Cl |
| | 79,10 | 3,32 | 17,58 | 1 | Нет | 64,9 | 2,9 | 11,6 | 6,4 | 14,2 | 1 |
| | 83,63 | 3,91 | 12,40 | {III} | Нет Да | 80,3 80,5 | 4,1 4,1 | 1,65 0,55 | 2,05 3,25 | 11,9 11,7 | 6 18 |
| | 69,34 | 2,92 | 27,74 | {IV} | Нет Да | 61,0 65,4 | 4,5 2,9 | 5,55 0,7 | 4,25 3,2 | 24,7 27,8 | 2 10 |
| | | | | {V} | | | | | | | |

Таблица 2
Электропроводность и термостойкость полученных веществ

| Вещество, № | Потеря веса за 1 час, % | | Данные об электропроводности | | |
|-------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|--|---|
| | при 350° | дополнительно при 450° | E, эв | $\sigma_0 \text{ ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$ | $\sigma_{25^\circ\text{C}} \text{ ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$ |
| I | 13 | 9 | 1,0 | $5 \cdot 10^5$ | 10^{-11} |
| II | 3 | 6 | 1,7 | 10^8 | 10^{-20} |
| III | 3 | 8 | 0,57 | 10^{-7} | 10^{-16} |
| IV | 6 | 5 | 0,87 | $5 \cdot 10^4$ | 10^{-10} |
| V | 6 | 9 | 0,43 | 10^{-5} | 10^{-12} |

Термостойкость определяли по потере веса при определенной температуре в атмосфере инертного газа за 1 час. Более длительные выдержки при одной и той же температуре не имели смысла, так как быстрая вначале потеря в весе практически полностью прекращалась через 40–50 мин. Поэтому дальнейшую потерю веса определяли при более высокой температуре. Перед началом определения образцы выдерживали в вакууме при 120° для удаления воды и других относительно низкомолекулярных примесей. Наибольшей термостойкостью обладали вещества II и III, полученные при реакции с бензидином. Они почти без изменения выдерживали нагревание до 350°. Для веществ IV и V следует иметь в виду возможное частичное декарбоксилирование при 300–450°. Все вещества оказались неплавкими, в пламени газовой горелки они не горят, но, раскаляясь, тлеют.

Электропроводность была определена на таблетках, прессованных из образцов I–V. Проводимость всех образцов в пределах 20–100° выражена уравнением для полупроводников $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/kT}$. Величины энергии активации E лежат в пределах, обычных для многоядерных ароматических соединений [13]. Создается впечатление, что величины E и σ_0 связаны с содержанием азота в полимере. По проводимости при комнатной температуре вещество IV приближается к пригодным для использования полупроводниковым материалам. Вещество II, являясь при обычной температуре изолятором, довольно резко увеличивает проводимость с повышением температуры.

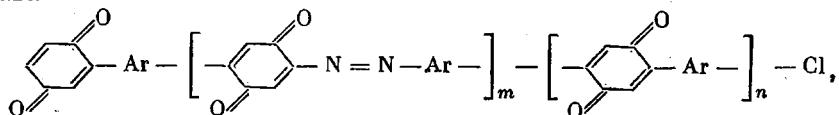
Полученные многоядерные хиноны мы пытались восстанавливать действием щелочного раствора гидросульфита. При этом все вещества частично переходили в раствор, окрашивая его в желтый цвет. При взаимодействии с кислородом воздуха такие растворы темнели и выделяли осадки того же цвета, что и первоначально взятые вещества. Очевидно, что полученные полимеры обладают электрообменными свойствами.

При взаимодействии описанных полимеров с ацетатами тяжелых металлов в растворах (диметилформамид) вещества I, IV и V давали черные, ни в чем не растворимые осадки. По всей вероятности, здесь происходит образование внутрикомплексных соединений (для полимеров IV и V, возможно, внутрикомплексных солей) со спивкой цепей полимеров.

Получение и расшифровка ИК-спектров выполнены Ю. Ш. Мошковским и Н. Д. Костровой, измерения электропроводности произведены Е. И. Балабановым в лаборатории В. Л. Тальрозе. Авторы приносят им свою благодарность.

Выходы

1. Взаимодействием *n*-бензохинона с бис-диазосоединениями, приготовленными из *n*-фенилендиамина, бензидина и бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты, получены полимерные вещества предполагаемого общего состава



где Ar — соответствующая ароматическая группировка. Эта реакция, очевидно, может быть применена для получения аналогичных веществ с различными заместителями в ароматических ядрах.

2. Полученные вещества содержат в среднем 5—15 ядер в молекуле. Содержание азота зависит от степени кислотности среды и введением ацетата натрия может быть снижено до ~ 0,5%.

3. Полученные вещества обладают электронообменными свойствами, довольно термостойки, дают узкие сигналы ЭПР с интегральной интенсивностью порядка 10^{18} — 10^{20} парамагнитных частиц на грамм.

4. Электропроводность полученных веществ описывается уравнением для полупроводников. Некоторые из этих веществ обладают повышенной (для органических полимеров) проводимостью.

5. Некоторые из описанных веществ взаимодействуют с солями тяжелых металлов с вероятным образованием спиральных структур типа внутримолекулярных соединений.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
9 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.
2. В. Парины, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961.
3. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1959, 1689.
4. Пат. США 1735432, Chem. Abstrs., 24, 732, 1930.
5. Герм. пат. 508395; Chem. Abstrs., 25, 712, 1931.
6. Д. Е. Калнес, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2478, 1934.
7. Т. Рлоэтц, Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkd., 69, 50, 1955.
8. В. П. Парины, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1499.
9. А. А. Берлин, В. П. Парины, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.
10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парины, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
11. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парины, Высокомолек. соед., 2, 1404, 1960.
12. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Докл. АН СССР, 133, 1451 1960.
13. В. Рулман, Proc. of the 3d. Confer. on Carbon, N. Y., 1959, p. 19.

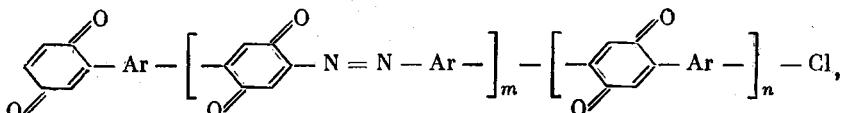
POLYMERS WITH CONJUGATE BONDS AND HETEROATOMS IN THE CONJUGATE CHAIN

XXII. PRODUCTS OF THE REACTION BETWEEN *bis*-DIAZO COMPOUNDS AND QUINONES

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

Summary

Polymers of the proposed general formula



where Ar is the corresponding aromatic group with possible substituents, have been obtained by reaction of *p*-benzoquinone with *bis*-diazo compounds prepared from *p*-phenylenediamine, benzidine and benzidine-3,3'-dicarboxylic acid. The polymers contained 0.55—11.6% N and 2.0—6.4% Cl. They possess electron exchange properties and give a narrow EPR signal. Some of them lose not more than 3% of their weight at 300° C, possess electroconductivities of the order of 10^{-10} ohm $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ at room temperature and react with heavy metal salts with the probable formation of crosslinked chelate structures.