

УДК 678.65

ПОЛИХИНОНАМИНЫ И ПОЛИХИНОНТИАЗИНЫ

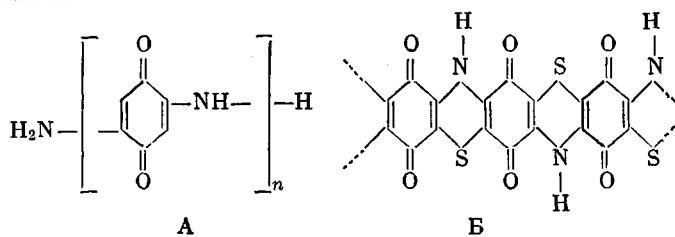
Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин

В предыдущих сообщениях были описаны синтезированные и исследованные нами полихинондиоксины [1, 2], полихиноноксиды и полихинонтиоксины [3].

Кроме выяснения возможности передачи сопряжения через гетероатомы, синтезированные полимеры представляют также интерес как вещества, обладающие низкими значениями окислительно-восстановительных (OB) потенциалов, и поэтому способные легко и обратимо переходить из восстановленной растворимой в окисленную нерастворимую форму.

Возможность таких переходов особенно важна для полимеров с системой сопряжения, на что уже указывалось в работе [4].

Продолжая исследования в области полимерных хинонов, разделенных различными гетероатомами, мы синтезировали полихинонамины А и полихинонтиазины Б



Синтезу и исследованию свойств указанных полимеров и посвящено данное сообщение.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез полихинонамина (ПХА). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и водом для пропускания аммиака, помещали 16 г *n*-бензохиона (*n*-бензохинон очищали возгонкой, т. пл. = 116°) и 500 мл абсолютного спирта или 100 мл диметилацетамида (DMAA) (DMAA очищен по методике [5]). В раствор при интенсивном перемешивании и нагревании на водяной бане пропускали аммиак в течение 8 час.

При проведении реакции в спирте полное растворение хиона происходит за 1–1,5 часа, раствор при этом приобретает темную окраску. В дальнейшем наблюдается постепенное выпадение осадка. По окончании синтеза осадок отделяли на фильтре, промывали спиртовым раствором аммиака и затем экстрагировали в аппарате Сокслета абсолютным спиртом в инертной атмосфере до бесцветного экстракта.

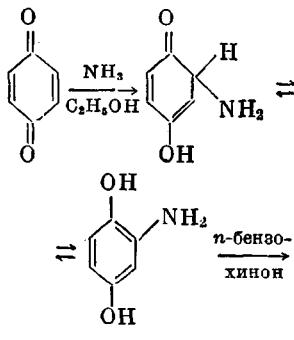
При проведении реакции в DMAA наблюдалось лишь сильное углубление окраски раствора, выпадение осадка не наблюдалось. По окончании синтеза профильтрованный раствор выливали в 10-кратный избыток метанола. Вышавшийся осадок отделяли на фильтре и промывали метанолом.

Продукт сушили сначала в вакуум-сушильном шкафу 8 час. при 80°, а затем 16–18 час. в высоком вакууме (10^{-4} мм) при 150°. Полученные полимеры — порошки темно-коричневого цвета, растворимые в DMAA, диметилсульфоксиде (DMSO), N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде и др., а также в конц. H_2SO_4 . Условия синтеза, элементарный состав, молекулярные веса и выход полихинонаминов представлены в табл. 1.

Синтез полихинонтиазина (ПХТА). Тщательно растворенную смесь полихинонамина, серы и иода марки ч.д.а. (мольное соотношение 1 : 10 : 0,1) нагревали при постоянном перемешивании 10 час. в инертной атмосфере при 250°. В ходе реакции наблюдалось выделение селеводорода [6].

Тщательно растертые продукты реакции подвергали длительной (64 часа) экстракции бензolem в аппарате Сокслета. Нерастворимый остаток сушили 12 час. при 100° в вакууме (10^{-1} мм) и затем в высоком вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм) 24 часа при 200° (до полного удаления следов серы и иода). Полученный продукт — порошок черного цвета — нерастворим ни в одном из испытанных растворителей и не прессуется. Дебаеграммы указывают на появление кристаллической фазы при переходе от полихинонамина к полихинонтиазину. Анализ и выход полихинонтиазина представлены в табл. 1.

Образование полихинонамина при действии амиака на раствор *n*-бензохинона, по-видимому, происходит по механизму, включающему стадию образования амино- и диаминогидрохинонов и последующего их окисления* до соответствующих замещенных хинонов и их взаимодействие с *n*-бензохиноном.



* *n*-Бензохинон имеет более высокий ОВ-потенциал по сравнению с NH₂-замещенными хинонами.

Таблица 1

Условия синтеза, элементарный состав, молекулярные веса и выход синтезированных полимеров

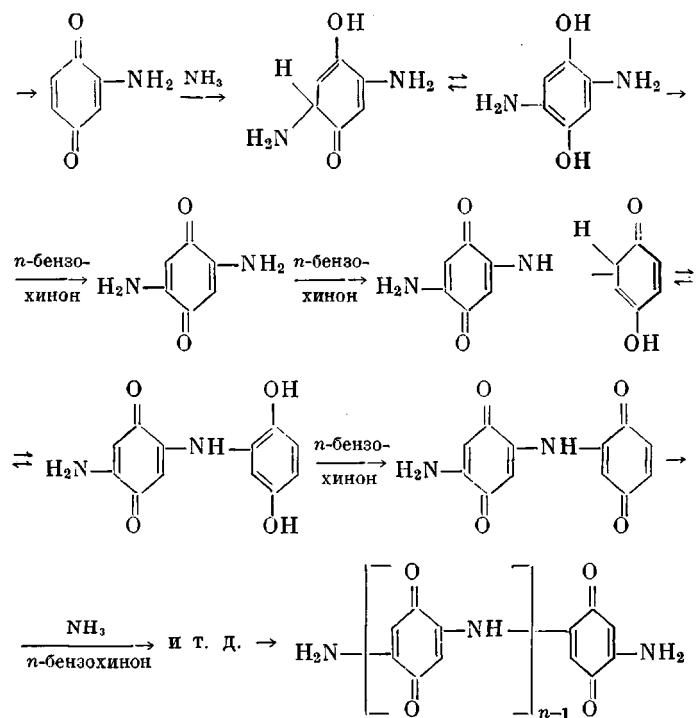
растворитель	температура, °C	время, часы	Полимер	Элементарный состав, %						Мол. вес \bar{M}_n	Выход, %		
				найдено			вычислено *						
				C	H	N	S	C	H				
C ₂ H ₅ OH	78—80	8	ПХА	59,64 — 56,88 — 47,20 —	4,42 — 4,55 — 2,80 —	13,04 — 14,44 — 9,33 —	— — — — 23,11 —	58,70 57,80 58,40 57,40 20,60 —	2,67 4,24 2,78 4,33 — —	12,42 12,28 13,00 12,75 — —	31,2 ** 28,5 **		
DMAA	98—100	8	ПХА-2	Исходный Окисленный Восстановленный Исходный Окисленный Восстановленный Исходный *** Растворимый *** Окисленный Восстановленный	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	— — — — — — — — — —	840	—	
В расплаве серы	250	10	ПХТА	—	—	—	—	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	96,0 ***	

* Рассчитано для полимера с найденным \bar{M}_n .

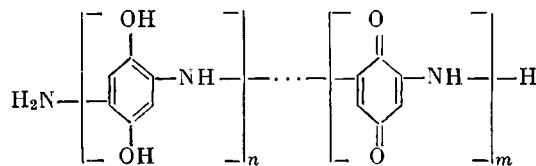
** Выход в % к взятому количеству *n*-бензохинона.

*** Растворимая фракция, выделенная после иссушивания ПХТА гидросульфитом и последующего его окисления.

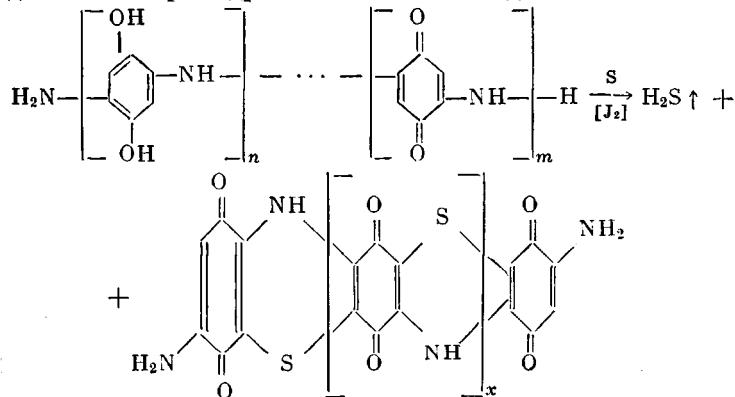
**** В % от теоретически рассчитанного.



Наличие гидрохинонных групп (20–30 %) в полимере после синтеза * указывает на то, что образующиеся в ходе реакции амино- и диаминогидрохиноны могут присоединяться к *n*-бензохинону без их промежуточного окисления, т. е. образуется полимер следующей структуры



Полностью восстановленный в гидрохинонную форму раствором гидросульфита полимер приобретает растворимость в воде. При взаимодействии полихинонамина с серой в присутствии иода как катализатора происходит образование тиазиновых циклов с одновременным окислением имеющихся в исходном полимере гидрохинонных звеньев до хинонных



* Количество гидрохинонных групп рассчитывалось по результататам определения электроннообменной емкости.

При этом, наряду с образованием полимеров лестничной структуры, очевидно, может происходить и межмолекулярная сшивка цепей. Действительно, при восстановлении полихинонтиазина водно-щелочным раствором гидросульфита образуется растворимая фракция полимера (до 92 %) и нерастворимый, по-видимому, сшитый полимер. Как видно из табл. 1, найденный состав для растворимой фракции близок к расчетному, тогда как в нефракционированном полимере содержится избыточное количество серы. Не исключено, что при взаимодействии полихинонамина с серой имеет место также наращивание полимерной цепи.

Структура полихинонаминов и полихинонтиазинов подтверждается рассмотрением их ИК-спектров, представленных на рис. 1.

Наличие интенсивной широкой полосы поглощения в области 3200—3500 cm^{-1} с двумя подмаксимумами (ПХА-1 3200 и 3350 cm^{-1} , ПХА-2 3200 и 3380 cm^{-1}) соответствует валентным колебаниям — NH-групп, OH- и концевым NH₂-группам [7]. Кроме того, присутствие NH-групп может быть подтверждено наличием поглощения в области 1505—1493 cm^{-1} (ряд авторов [8] относит это поглощение к плоским деформационным колебаниям вторичной аминогруппы) в совокупности с полосами поглощения 1260—1258 cm^{-1} , характерными для валентных колебаний связи C—N в ароматических вторичных аминах. При сравнении приведенных на рис. 1, a спектров исходного, восстановленного и окисленного полихинонаминов видно, что интенсивность полосы поглощения, характерной для OH-групп, увеличивается в восстановленном полимере и уменьшается почти до полного исчезновения в окисленном; в то же время полоса поглощения 3300—3200 cm^{-1} во всех случаях остается почти неизменной.

В исходных и окисленных полихинонаминах полоса поглощения, характерная для карбенильных групп в аминозамещенных хинонах, вследствие мезомерного эффекта проявляется лишь в виде перегиба (более четко проявляется для окисленной формы) в области 1655—1640 cm^{-1} на основной полосе с максимумом 1610—1595 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний —C=C-связей в хионах. В этой же области должны проявляться деформационные NH-колебания. В восстановленном полимере, как и следовало ожидать, перегиб 1655—1640 cm^{-1} полностью отсутствует, в то же время усиливается интенсивность полос 1216, 1016 и 810 cm^{-1} , характерных для ароматических соединений.

При переходе к полихинонтиазину исчезают полосы поглощения 810—806, 1020—1016, 1225—1216 cm^{-1} и 3400 cm^{-1} , что, по-видимому, указывает на полностью хинонную форму полимера. Сохраняется лишь полоса 3200 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний NH-групп. Наличие сплошного фона поглощения в области 1550—1200 cm^{-1} в сочетании с увеличением фона во всей области спектра согласуется с жесткой лестничной структурой полихинонтиазина. Полоса поглощения с подмаксимумами в области 1620 и 1595 cm^{-1} характерна для макромолекул с сопряженными связями. Как и в случае полихинондиоксинов, полоса карбенильного колебания претерпевает значительный гипсохромный сдвиг при переходе от полихинонамина к полихинонтиазину и проявляется почти в той же области (1720 cm^{-1}), что и карбонил в насыщенных кетонах.

В работе [9] показано, что для соединений типа Ar — X — Ar (X = O; NH; S) имеет место сопряжение p -электронов гетероатома лишь с электронной системой одного ароматического кольца; со вторым Ar взаимодействие может осуществляться лишь по индукционному механизму из-за некoplanарности всей системы.

Исходя из этого, для полихинонаминов, также некoplanарных согласно модели Стюарта — Бриглеба, вряд ли следовало ожидать сигнала ЭПР, характерного для полимеров с системой сопряжения. Однако, как видно из табл. 2, полихинонамины дают сигнал ЭПР — узкий синглет со значительной интенсивностью. Этот факт может быть объяснен возможностью существования для таких макромолекул как мезомерной (Б), так и край-

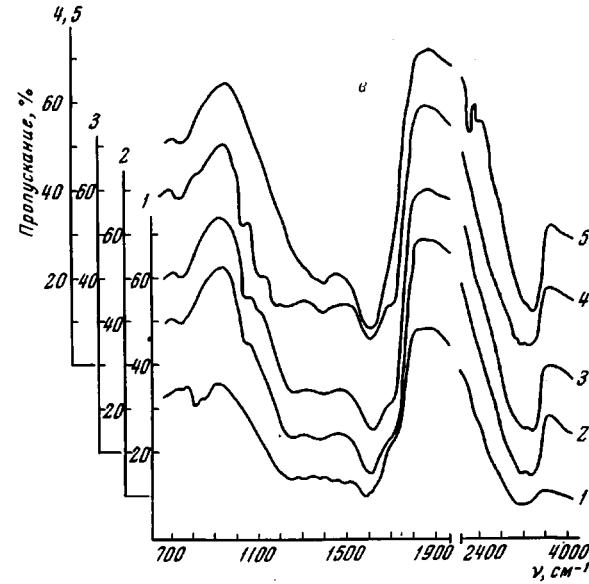
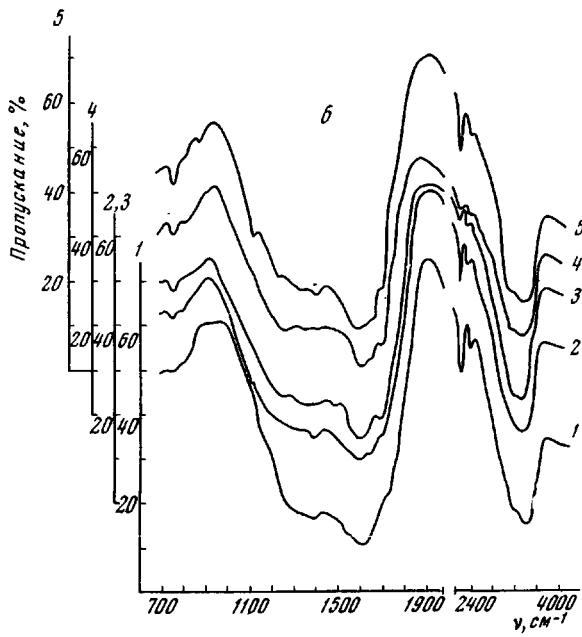
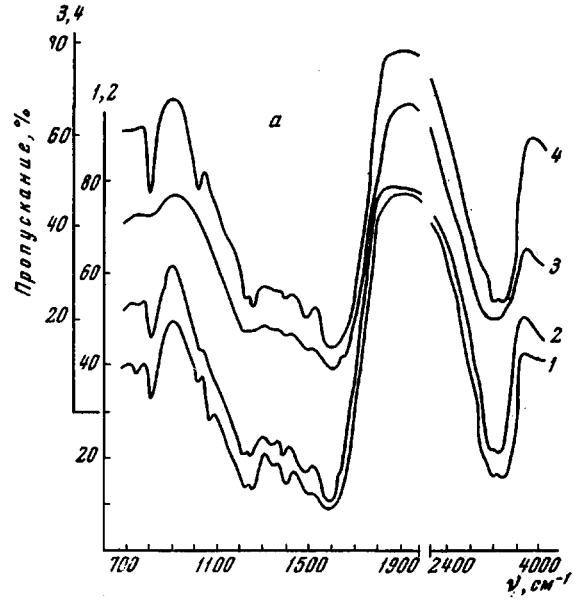
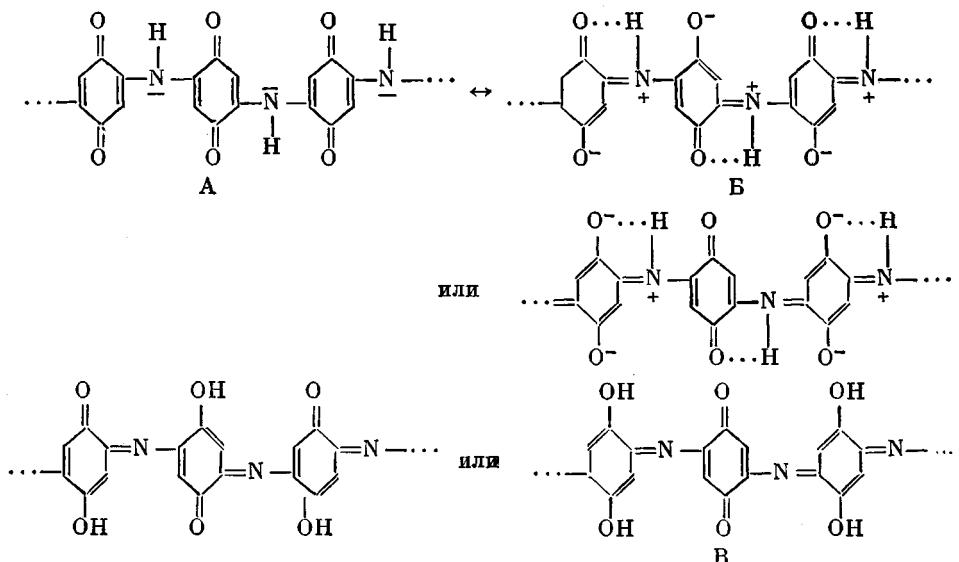


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных полимеров:

а: 1 — ПХА-2, 2 — ПХА-1, 3 — ПХА-1 восстановленный, 4 — ПХА-1 окисленный; б — ПХА-1 после прогрева на воздухе: 1 — 250, 2 — 350° и в аргоне: 3 — 300, 4 — 350, 5 — 400°; в: 1 — исходного ПХТА, после прогрева в аргоне: 2 — 300, 3 — 350° и на воздухе: 4 — 250, 5 — 350°

ней таутомерной (В) форм, обладающих системой сопряженных связей.



В соответствии с предполагаемой схемой интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшается при восстановлении исходного полихинонамина и увеличивается при его последующем окислении. Для полихиноноксида, для которого возможно существование лишь мезомерной формы (хотя и в меньшей степени, чем для полихинонамина) и не возможен таутомерный переход, сигнал ЭПР значительно ниже. Кроме того, проводя аналогию между возможностью проявления сопряжения в полимерах и их модельных соединениях, следует иметь в виду, что в первых свобода вращения

Таблица 2

Характеристика сигнала ЭПР синтезированных полимеров

Полимер	Исходный	Восстановленный	Окисленный	Прогрет			
				в аргоне, °С		на воздухе, °С	
				300	350	250	350
$e/g \cdot 10^{19}$	ПХА-1 ПХТА	0,7 1,7	0,1 0,16	0,9 2,0	0,41 0,80	0,37 0,55	0,27 0,26
$\Delta H, э$	ПХА-1 ПХТА	5,0 5,8	3,8 3,2	5,4 5,8	4,2 4,0	3,9 3,4	4,8 3,8
							3,6 3,2

значительно меньше. Собственно, этим и обусловлен тот факт, что величина сегмента в полимере всегда превышает величину его элементарного звена.

Следовательно, в макромолекулах рассматриваемой структуры (полихинонамины, полихиноноксиды) имеются, по-видимому, более благоприятные условия для p, π -сопряжения.

При переходе к полихинонтиазину, структура которого, формально построенная по модели Стюарта — Бриглеба, близка к копланарной и допускает возможность сопряжения вдоль макромолекулы, сигнал ЭПР резко возрастает, и концентрация неспаренных электронов в нем достигает приблизительно $1,7 \cdot 10^{19}$ спин/г. При восстановлении этого полимера количество неспаренных электронов уменьшается, а при окислении снова увеличивается.

Вискозиметрические измерения (см. рис. 2), проведенные для растворов полихинонамина в ДМАА и конц. H_2SO_4 , указывают на значительно большее проявление аномальной зависимости $\eta_{ud} / c = f(c)$ в ДММА, что, по-видимому, связано с различной степенью ассоциации макромолекул в этих растворителях. Кроме того, из рис. 2 видно, что меньшие значения приведенной вязкости соответствуют раствору полихинонамина с меньшим молекулярным весом. Так, для концентрации полимера $c = 0,6 \text{ г}/100 \text{ мл}$ раствора приведенная вязкость η_{ud} / c для ПХА-1 ($M_n = 1310$) и ПХА-2 ($M_n = 840$) равна 0,17 и 0,12 соответственно (молекулярные веса полихинонаминов определяли методом криоскопии в ДМСО [10]). Низкое значение приведенной вязкости раствора полихинонтиазина (растворимой фракции после восстановления) по сравнению с исходным полихинонамином ($\eta_{ud} / c_{phx} = 0,085$, $\eta_{ud} / c_{phx} = 0,17$) соответствует повышению жесткости макромолекул полихинонтиазина. Аналогичное понижение вязкости наблюдалось также и при переходе от растворов полихиноноксида к растворам полихинонтиоксида [3].

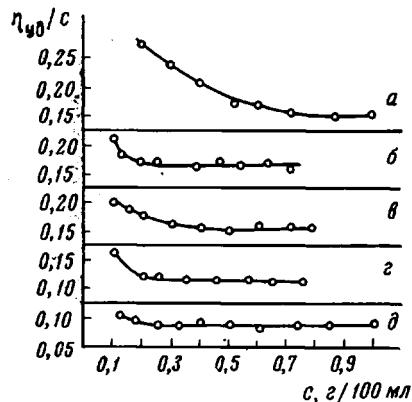


Рис. 2. Вискозиметрические кривые растворов полимеров в ДМАА (a) и в 98%-ной H_2SO_4 (b-d), $25 \pm 0,05^\circ$: a, b — ПХА-1; c — то же после трехдневной выдержки; d — ПХА-2; e — ПХТА (восстановленный)

хе превышают потери веса тех же полимеров в аргоне. При 250 — 300° на воздухе и в аргоне полихинонтиазин более стабилен, чем полихинонамин. При более высоких температурах на воздухе разница в термостабильности этих полимеров нивелируется.

Характерно, что основные потери веса для обоих полимеров при исследованных температурах происходят в первые четыре часа, после чего имеет

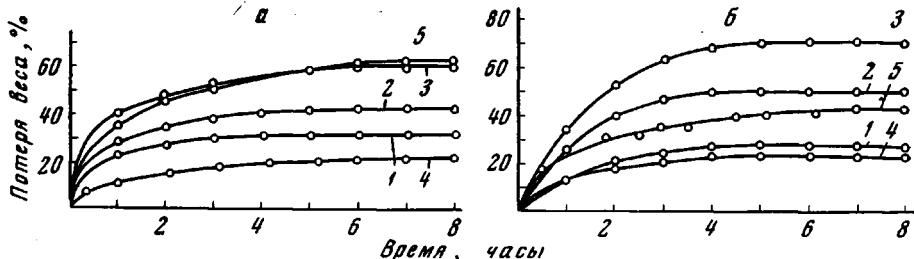


Рис. 3. Потери в весе полимеров (1-3 — ПХА-1; 4, 5 — ПХТА) при разных температурах:

a — на воздухе: 1, 4 — 250 ; 2 — 300 ; 3, 5 — 350° ; б — в аргоне: 1, 4 — 300 ; 2, 5 — 350 ; 3 — 400°

место тенденция к запределиванию кривых потери веса. С увеличением температуры прогрева на воздухе и в аргоне состав прогретых остатков полихинонамина меняется в сторону уменьшения содержания в них углерода и значительного увеличения азота. Однаковая тенденция изменения состава полихинонамина на воздухе и в аргоне подтверждается почти полной идентичностью ИК-спектров остатков этого полимера, прогретого при 350° на воздухе и в аргоне (рис. 1, б). В ИК-спектрах остатков исчезает полоса 806 cm^{-1} и появляются полосы поглощения при 750 — 742 , 2210 —

2200 и 2340 см^{-1} (интенсивность этих полос закономерно увеличивается с повышением температуры прогрева). Кроме того, в спектрах прогретых полихинонаминов увеличивается фон поглощения в области 1500—1100 см^{-1} и появляется полоса 1700—1690 см^{-1} .

Такой характер изменения ИК-спектров указывает на протекание при прогреве процессов структурирования. При этом полимер теряет растворимость; концентрация неспаренных электронов в прогретых полимерах уменьшается (см. табл. 2).

Таблица 3

Изменение состава полихинонамина и полихинонтиазина при прогреве

Полимер	Прогрев		N, %	S, %	N/C
	атмосфера	температура, $^{\circ}\text{C}$			
ПХА-1	Аргон	—	13,04	—	0,219
		300	16,51	—	0,284
		350	20,70	—	0,367
		400	23,00	—	0,441
	Воздух	250	14,43	—	0,254
		300	18,09	—	0,322
		350	21,84	—	0,393
		—	9,62	20,60	—
ПХТА	Аргон	300	14,34	10,91	—
		350	13,80	6,93	—
	Воздух	250	11,45	11,11	—
		350	15,51	5,67	—

В составе полихинонтиазинов, прогретых на воздухе и в аргоне, наблюдается резкое уменьшение содержания серы, сопровождающееся увеличением содержания азота и углерода. В ИК-спектрах полихинонтиазинов (рис. 1, б) исчезает полоса поглощения 810 см^{-1} и появляется во всех случаях полоса 740 — 735 см^{-1} . Для образцов, прогретых в атмосфере аргона, характер спектров остается в основном без изменения, а для полимера, исследованного на воздухе, с повышением температуры (до 350°) наблюдается появление полос 2340 и 2210 см^{-1} (хотя и в меньшей степени, чем для полихинонамина).

Таблица 4

Электрические свойства полимеров

Полимер	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150}$	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150}$
ПХА-1	0,56	5,6	8,95	0,54	9,0	8,50
ПХТА	0,50	5,5	8,22	0,50	5,5	8,22

Температурная зависимость электропроводности полихинонамина и полихинонтиазина подчиняется экспоненциальной зависимости. Электрические свойства обоих полимеров, исследованные на постоянном токе в вакууме (10^{-5} мм) [11], представлены в табл. 4.

Как видно из таблицы, переход к структуре полихинонтиазина приводит к незначительному уменьшению энергии активации и сопротивления.

Выходы

1. Взаимодействием амиака с *n*-бензохиноном в растворе получен не описанный ранее полимер — полихинонамин. Установлено наличие в нем гидрохинонных и хинонных групп с преобладанием последних.

2. Взаимодействием полихинонамина с серой при повышенной температуре получен полимер лестничной структуры — полихинонтиазин, по своим свойствам подобный ранее синтезированным полихинондиоксину и полихинонтиоксину.

3. Проведено сравнение свойств полихинонамина и полихинонтиазина и показано влияние *p*, *n*-сопряжения на свойства хинонсодержащих полимеров.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский, Высокомолек. соед., А9, 533, 1967.
2. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 2259, 1967.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., А10, 1590, 1968.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 225; Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, г. Брюссель, 1967.
5. А. В. Thomas, E. G. Borchow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1843, 1957.
6. Н. Иоце, У. Кидз, Е. Имото, Bull. Chem. Soc. Japan., 39, 551, 1966.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. К. Wallenfels, W. Draberg, Tetrahedron, 20, 1889, 1964.
9. Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов, Р. С. Чешко, М. В. Щавинская, В. И. Рыбаченко, Ж. органич. химии, 2, 1857, 1966.
10. В. Teichmann, D. Ziebarth, J. für prakt. Chem., 32, 230, 1966.
11. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Сликин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 909.

POLYQUINONAMINES AND POLYQUINONTIAZINES

B. I. Liogon'kit, A. A. Gurov, A. A. Berlin

Summary

New polymeric product (polyquinonamine) containing hydroquinone and quinone groups has been obtained by reaction of ammonia with *p*-benzoquinone in solution. Ladder polymer polyquinonthiazine analogous to earlier prepared polyquinonedioxine and polyquinonethioxine has been obtained by reaction of polyquinonthiazine with sulphur. Behavior of polyquinonamine and polyquinonthiazine has been compared and effect of *p*, *n*-conjugation has been demonstrated.
