

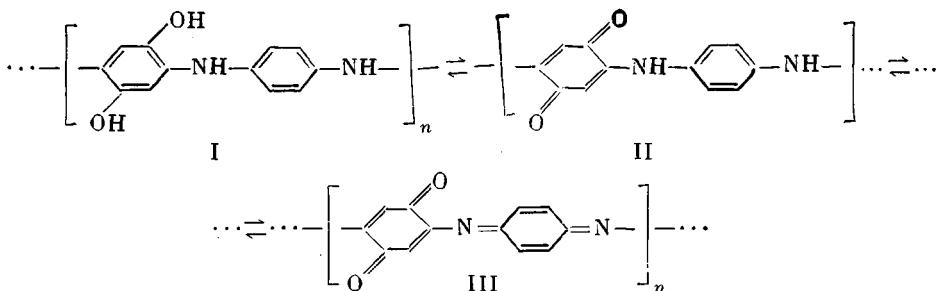
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИХИНОН-(ХИНОНДИИМИНОВ)

**Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, З. С. Казакова,
А. А. Берлин**

Ранее прямым взаимодействием *n*-бензохинона с *n*-фенилендиамином были получены полифениленаминохиноны [1—3] — электронообменные полимеры, обладающие значительной термостабильностью.

Наличие в макромолекулах таких полимеров —NH— и C=O(C—OH)-групп открывает большие возможности для их модификации, в частности, для получения полимерных хелатов [4].

Полифениленаминохиноны можно рассматривать как промежуточную структуру при окислении полифениленами ногидрохинона:



Конечным продуктом окисления должен быть полихинон-(хинондиимин) (III).

Нами осуществлен синтез полихинон-(хинондиимины) взаимодействием *n*-бензохинона с бензохинон-*bis*-хлоримидом.

Экспериментальная часть и результаты

n-Бензохинон-*bis*-хлоримид был получен по методике [5, 6]; после перекристаллизации из бензала он представлял собой кристаллический продукт в виде длинных игл светло-желтого цвета, т. пл. 125° (литературные данные 124—125° [5, 6]).

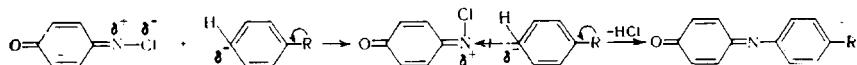
Найдено, %: C 41,04; H 2,35; N 15,82; Cl 40,84.
 $C_6H_4N_2Cl_2$. Вычислено, %: C 41,13; H 2,29; N 16,01; Cl 40,57.

Н-Бензохинон-1,4-*bis*-хлоримид получен по методике [6] с использованием 50%-ного раствора хлорноватистокислого натрия. После перекристаллизации из спирта выделены длинные шелковистые кристаллы светло-желтого цвета с т. пл. 136,5° (литературные данные 136—137° [6]).

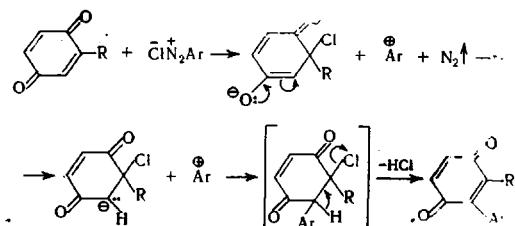
Найдено, %: C 53,16; H 2,78; N 12,38; Cl 31,87.
 $C_{10}H_6N_2Cl_2$. Вычислено, %: C 53,33; H 2,67; N 12,45; Cl 31,55.

n-Бензохинон очищали возгонкой; т. пл. 115,5—116° (литературные данные 115,7°).

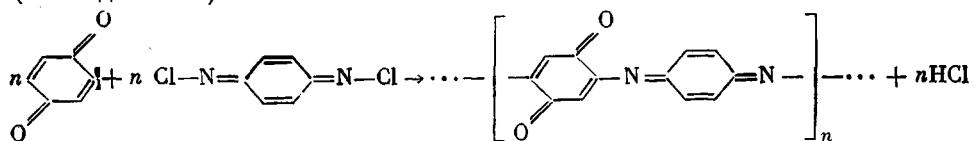
Известно, что хинонхлоримид довольно легко взаимодействует с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода



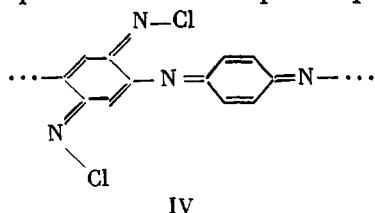
В то же время в работах [7, 8] предложен механизм арилирования хинонов солями диазония, согласно которому анион хлора в момент присоединения к хинонному кольцу придает последнему ароматический характер и тем самым облегчает реакцию электрофильного замещения:



Учитывая высказанное, а также значительную подвижность атомов галоида в хинон-бис-хлоримидах, следует ожидать взаимодействия последнего с хиноном по аналогичному механизму с образованием полихинон-(хинондимина):

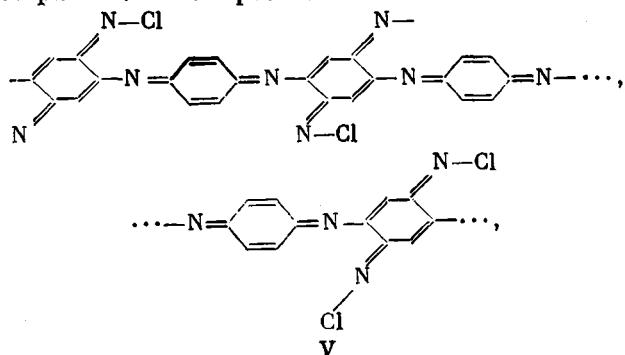


Однако при этом нельзя исключить возможность гомополиконденсации хинон-бис-хлоримида с образованием полимерного продукта типа

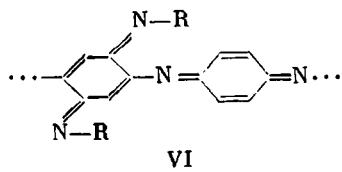


IV

и дальнейшего межмолекулярного дегидрохлорирования с образованием полимера пространственного строения



а также взаимодействия IV с растворителем, приводящего к замене в IV атомов хлора на органические радикалы.



VI

Как показали результаты исследования поведения самого хинон-бис-хлоримида, при нагревании его в инертной атмосфере в ксиоле, абсолют-

ном этиловом спирте и смеси спирта с диметилформамидом (ДМФА) максимальное количество растворимого полимера (преимущественно линейного строения) получено в абсолютном этаноле (табл. 1).

Состав растворимой фракции конечного продукта указывает на образование полимера, содержащего значительное количество звеньев структуры VI с $R = OC_2H_5$ или $OCOCH_3$ за счет протекания побочной реакции замещения атомов галоида.

Таблица 1

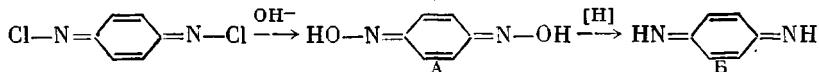
Результаты исследования полимерных продуктов, полученных при нагревании хинон-бис-хлоримида в различных растворителях

растворитель	$T, ^\circ C$	время, часы	Найдено, % *				Содержание растворимой фракции, %
			C	H	Cl	N	
o-Ксиол	138—140	1,0	51,72 64,30	2,87 3,11	25,90 7,35	15,70 22,40	35,0
C_2H_5OH **	78—80	1,0	61,50 67,20	4,20 3,80	3,71 1,10	15,80 24,10	89,0
C_2H_5OH **	78—80	1,0	52,51 62,03	4,15 5,26	14,90 4,45	17,20 23,20	52,0
		8,0	58,67	4,87	7,63	18,31	27,0
Вычислено для VI	$R = Cl$ $R = OC_2H_5$ $R = OCOCH_3$		52,00 64,90 59,30	2,17 5,40 3,70	25,60 — —	20,20 18,92 17,30	

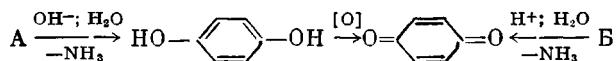
* В числителе — для растворимой в концентрированной H_2SO_4 фракции, в знаменателе — для нерастворимой.

** Нагревание в присутствии ацетата натрия (мольное отношение хинон-бис-хлоримид : ацетат $Na = 1 : 2$).

Известно [9], что восстановление хинон-бис-хлоримида в водно-щелочном растворе протекает по схеме



При окислительно-восстановительных превращениях диоксим А и диимин Б легко гидролизуются, давая хинон



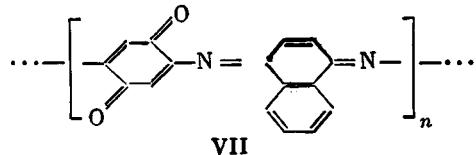
Учитывая это, следовало ожидать, что соответствующая обработка линейного полимера, содержащего звенья структуры IV и VI, должна приводить к полимеру структуры III.

В ксиоле в значительной степени протекает межмолекулярное дегидрохлорирование с образованием сетчатого полимера V. Выход нерастворимого продукта повышается также при нагревании хинон-бис-хлоримида в смеси этилового спирта в ДМФА.

Таким образом, предварительное изучение поведения мономерного *n*-бензохинон-бис-хлоримида показывает, что наилучшим растворителем для получения линейного полимера при совместной поликонденсации его с *n*-бензохиноном является этиловый спирт.

Для предотвращения гомополиконденсации мы в ряде случаев использовали избыток *n*-бензохинона. Кроме того, была проведена поликонденсация хинона с нафтохинон-1,4-бис-хлоримидом. Последний не содержит активных центров, необходимых для гомополиконденсации, и при взаимодействии с *n*-бензохиноном должен приводить к образованию полимера струк-

туры VII — полихинон-(нафтохинондиимины) *.



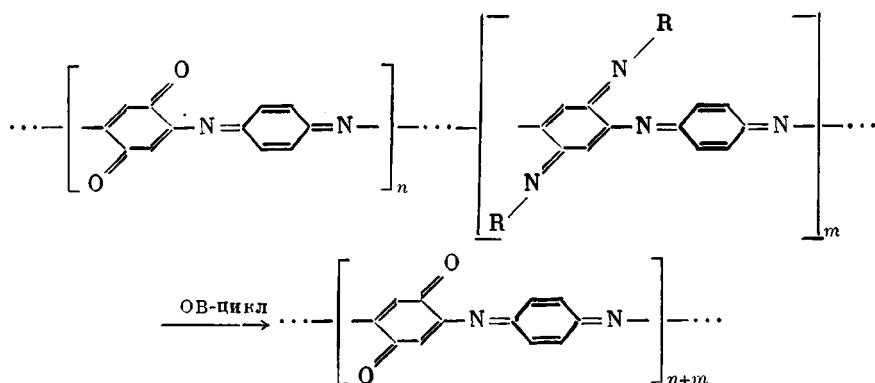
Синтез полимеров осуществляли по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, затвором с мешалкой и трубкой для ввода аргона, помещали соответствующий хинон-бис-хлоримид (0,02 моля) и *n*-бензохинон (0,02 или 0,06 моля), приливали раствор уксуснокислого натрия (0,04 моля) в 250 мл абсолютного этилового спирта и нагревали в токе аргона при температуре кипения спирта 2,5 часа — для *n*-бензохинон-бис-хлоримида и 4,0 часа для нафтохинон-1,4-бис-хлоримида.

Образующийся осадок полимера после охлаждения реакционной смеси отделяли на фильтре, промывали горячим этанолом и водой для удаления следов ацетата натрия, экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета почти до полного обесцвечивания экстракта и сушили в вакууме при 50°. Полученные продукты растворяли в ДМФА, фильтровали и полимер высаживали в 10-кратный избыток спирта, после чего отделяли на фильтре, промывали спиртом и сушили 16 час. в вакууме 10⁻⁴ мм при 80—100°.

Элементарный состав и выход синтезированных полимеров представлены в табл. 2.

Полученные полимеры имеют аморфную структуру и представляют собой порошки темно-коричневого цвета, растворимые, кроме ДМФА, в диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфорамиде, а также в концентрированной серной кислоте.

Из табл. 2 видно, что при проведении окислительно-восстановительного (ОВ) цикла полихинон-(хинондиимины) (ПХИ) увеличивается содержание углерода, азота и уменьшается содержание хлора и водорода. Как было указано выше, это связано с переходом в процессе ОВ-цикла от полимера смешанной структуры к полихинон-(хинондиимиину)



Тем не менее содержание водорода остается завышенным по сравнению с вычисленным для полимера с предполагаемой структурой и коэффициентом поликонденсации 10 и более (содержание Н 2,88—2,90%). По-видимому, это связано с наличием в полимере прочно сорбированной воды. Способность полимеров с системой сопряжения (особенно азотсодержащих полимеров) сорбировать и прочно удерживать воду показана в работах [10—12]. После пересчета (за вычетом сорбированной воды) состав ПХИ и полинафтохинон-(хинондиимина) (ПНИ) оказался близким к вычисленному для предполагаемых структур.

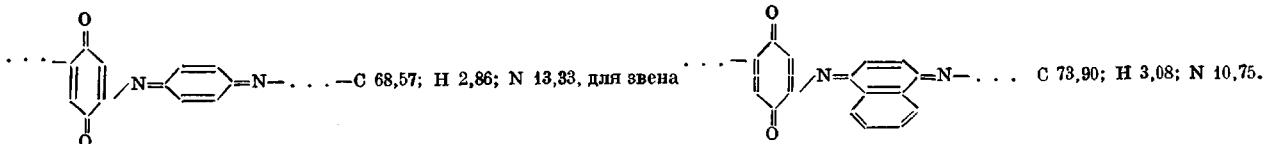
* Установлено, что нафтохинон-1,4-бис-хлоримид при нагревании в тех же растворителях не образует полимерных продуктов.

Таблица 2

Условия синтеза, элементарный состав и выход полихинон-(хинондиминов)

Полимер	Мольное соотношение исходных мономеров			Образец	Найдено, % *				Выход полимера, %	η_{sp}/c для $c=0,6$ г/100 мл	
	хинон-бис-хлоримид	нафтохинон-1,4-бис-хлоримид	<i>n</i> -бензохинон		C	H	Cl	N			
ПХИ-1	1	—	1	Исходный	64,92	5,06	2,70	10,49	92,0	0,158	
				После ОВ-цикла	65,70	3,51	0,19	12,02	75,7		
ПХИ-2	1	—	3	То же**	68,90	2,89	0,20	12,60	107,5	0,144	
				Исходный	65,59	4,48	—	9,15			
ПНИ-1	—	1	1	После ОВ-цикла	66,11	3,33	—	10,93	93,9	0,092	
				То же**	68,70	2,89	—	11,40	56,8		
ПНИ-2	—	1	3	Исходный	67,63	4,23	—	10,16	76,5	0,078	
				То же**	75,20	3,11	—	11,15			
				Исходный А ***	67,84	4,10	—	9,52	9,0	0,046	
				То же	74,40	3,11	—	10,42			
				Исходный Б ***	67,19	3,85	—	7,91	0,046		
				То же	71,80	3,11	—	8,46			

* Вычислено, %: для звена



** Элементарный состав полимера после пересчета (без сорбированной воды).

*** А и Б — соответственно, первая и вторая фракции, выделенные дробным осаждением спиртом.

Обсуждение результатов

Как показали вискозиметрические измерения (см. рис. 1), увеличение содержания *n*-бензохинона в реакционной смеси по сравнению с эквимольным приводит к уменьшению молекулярного веса полимеров. Определение молекулярных весов методом криоскопии в диметилсульфоксиде [13] оказалось возможным лишь для специально выделенных для этой цели спирто растворимых фракций с приведенной вязкостью 0,03—0,04. Для этих образцов $M_n = 400$ —600. Следовательно, для полимеров с приведенной вязкостью 0,10—0,16 M_n должен быть значительно выше.

ИК-спектры подтверждают предполагаемую структуру полимеров (рис. 2). В спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний хинонной карбонильной группы (1660 — 1650 cm^{-1}), ароматических и сопряженных $\text{C}=\text{C}$ -связей (1600 — 1585 cm^{-1} ; для полихинон — (нафтохинон-димины) наблюдается закономерный батохромный сдвиг этой полосы). Особенно наглядным является совпадение спектра ПХИ и полимера III, полученного при окислении полифениленаминохиона (II). Как видно, при окислении полимера II полоса 1280 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний $-\text{C}-\text{N}$ -связи в ароматических вторичных аминах, резко уменьшается и претерпевает незначительный гипсохромный сдвиг (1300 — 1290 cm^{-1}). Полоса валентных колебаний NH-группы (3230 cm^{-1}) при этом также почти полностью

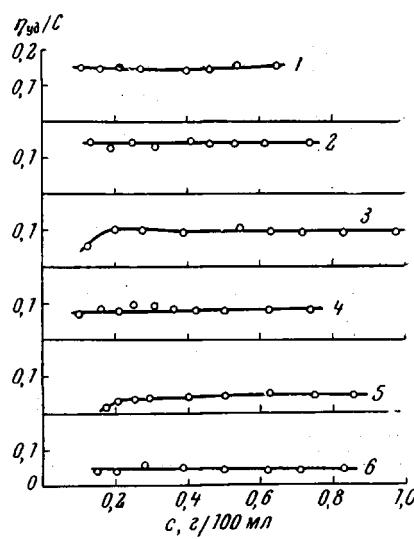


Рис. 1. Приведенная вязкость растворов полихинон-(хинондимины) в 98%-ной серной кислоте при $25 \pm 0,05^\circ$:

1 — ПХИ-1; 2 — ПХИ-2 и 3 — ПНИ-1, нерастворимый в спирте; 4 — ПНИ-2 (A); 5 — ПНИ-2 (B);
6 — ПНИ-2, растворимый в спирте

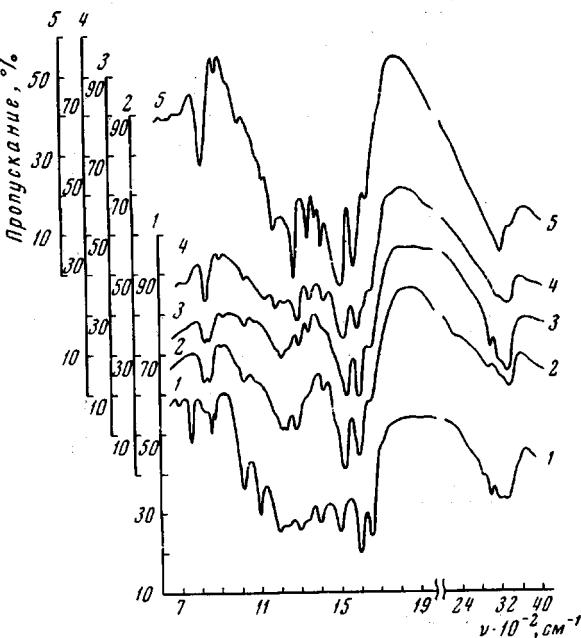


Рис. 2. ИК-спектры:

1 — ПНИ-1; 2 — ПХИ-1; 3 — ПХИ-2; 4 — окисленный и 5 — восстановленный полифениленаминохиона

исчезает. Все это, в совокупности с увеличением фона и диффузности спектра, указывает на переход от полимера структуры II к полихинон-(хинондимину). Широкая полоса в области $3400-3200 \text{ см}^{-1}$ в спектрах полихинон-(хинондиминов), по-видимому, подтверждает наличие в этих полимерах прочно сорбированной воды.

Определенные методом потенциометрического титрования нормальные ОВ-потенциалы ПХИ и ПНИ оказались равными соответственно 615 и 570 мв.

Нормальный потенциал окисленного полимера II оказался близким по величине потенциальну полихинон-(хинондимина) (626 мв).

Все полимеры давали сигнал ЭПР — симметричный синглет. Интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшается при переходе от окисленной к восстановленной форме полимеров, составляя соответственно для ПХИ $4 \cdot 10^{18}$ и $2,0 \cdot 10^{17}$ спин/г, а для ПНИ — $4,2 \cdot 10^{18}$ и $5,2 \cdot 10^{17}$ спин/г; это уменьшение, по-видимому, связано с изменением характера сопряжения. При действии на исходные полимеры спиртовой щелочью (рис. 3) происходит возрастание сигнала ЭПР, что связано с образованием в этих условиях стабильных

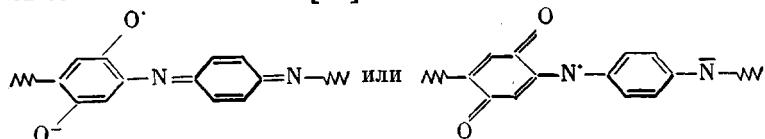
Таблица 3

Изменение состава полихинон-(хинондиминов) и полихинонфено-дитиазинов (ПХФТ) при нагревании

Полимер	Условия нагревания		Найдено, %			
	атмосфера	T, °C	C	C/H	N	S
ПХИ-1 *	Исходный		65,70	12,80	12,02	--
		300	58,40	17,70	12,62	--
		350	57,32	18,17	13,80	--
		400	56,73	19,92	17,66	--
	Воздух	250	59,24	13,05	12,92	--
		300	58,67	15,00	14,59	--
		350	58,29	22,00	19,33	--
ПХИ-2 *	Исходный		66,11	14,60	10,93	--
		300	60,80	16,30	14,84	--
		350	59,36	19,40	15,12	--
		400	58,78	18,70	19,17	--
	Воздух		67,63	16,10	10,16	--
		300	61,11	14,10	12,90	--
		350	59,50	14,10	14,15	--
ПНИ-1	Исходный		58,36	14,15	16,82	--
		300	63,13	16,30	12,62	--
		350	59,49	16,38	15,60	--
		400	58,74	16,85	18,78	--
	Воздух		67,84	16,50	9,52	--
		300	61,19	18,00	11,05	--
		350	58,60	18,35	13,87	--
ПНИ-2	Исходный		58,45	19,00	17,20	--
		300	61,19	18,00	11,05	--
		350	58,60	18,35	13,87	--
		400	58,45	19,00	17,20	--
	Воздух		49,80	--	9,63	22,0
		300	50,30	--	10,97	17,88
		350	51,62	--	15,30	12,14
ПХФТ-1 *	Исходный		50,12	--	9,20	19,56
		300	50,00	--	10,20	16,59
	Аргон	350	54,60	--	14,44	13,55

* Образцы полимера после ОВ-цикла.

радикалов семихинонного типа [14]:



Однако скорость образования семихинонных радикалов и степень превращения значительно ниже, чем в случае полиариленхинонов, обладающих более высоким значением ОВ-потенциала (больше 0,70 e) [15]. Полифениленаминохиноны в данных условиях вообще не образуют семихинонных радикалов (сигнал ЭПР не меняется при действии спиртовой щелочи).

Результаты исследования термостабильности полихинон-(хинондииминов) представлены на рис. 4 и в табл. 3. Потери веса полимеров на воздухе выше, чем в аргоне при тех температурах. В исследованном температурном интервале кривые потери веса имеют тенденцию к достижению предельного значения. В остатках прогретых полимеров после нагревания с повышением температуры увеличиваются отношения С/Н и Н/С. Наиболее резко отношение С/Н увеличивается при нагревании ПХИ; в случае ПНИ это соотношение меняется в меньшей степени.

С повышением температуры нагревания в ИК-спектрах остатков (рис. 5) увеличивается фон поглощения. Следует отметить почти полную идентичность спектров полимеров, нагреваемых на воздухе и в аргоне при 350°. В полимерах после нагревания появляются полосы поглощения в области 1730—1720 cm^{-1} и по аналогии с полихинонами [16] полосы при 2230—2215 cm^{-1} . Интенсивность последних увеличивается с повышением температуры.

При взаимодействии полихинон-(хинондиимина) с серой следовало ожидать образования полимера лестничной структуры — полихинонфено-

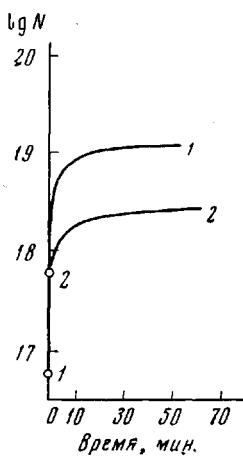


Рис. 3. Увеличение концентрации неспаренных электронов в процессе образования полисемихинонов:

1 — полиариленхинон; 2 — полихинон-(хинондиимин)

Таблица 4

Условия синтеза, элементарный состав и выход ПХФТ

Исходный полимер	T, °C	Полученный полимер	Исходный После ОВ-цикла	Найдено, %				Содержание растворимой фракции после восстановления, %
				C	H	N	S	
ПХИ	250	ПХФТ-1	Исходный После ОВ-цикла	42,54 49,80	1,67 1,46	7,91 9,63	23,93 22,00	48,1
ПНИ	250	ПХФТ-2	Исходный После ОВ-цикла	45,28 50,12	2,78 1,59	6,57 9,20	25,61 19,56	56,0
	200	ПХФТ-3	Исходный После ОВ-цикла	53,45 54,42	2,09 1,87	8,65 9,20	21,39 21,01	85,3
Вычислено для VIII с коэффициентами полимеризации n	n = 10 n = 20			53,86 53,99	0,86 0,80	9,97 10,16	22,79 23,24	

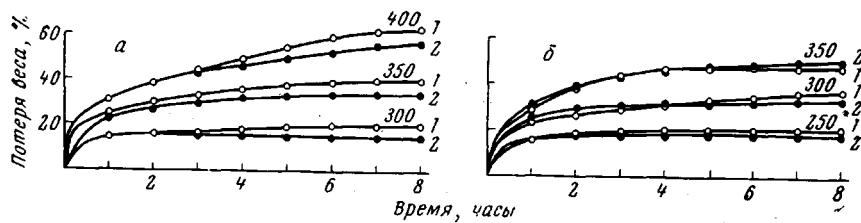


Рис. 4. Кривые потери веса при изотермическом нагревании в аргоне (а) и на воздухе (б): 1 — ПХИ-1; 2 — ПНИ-1

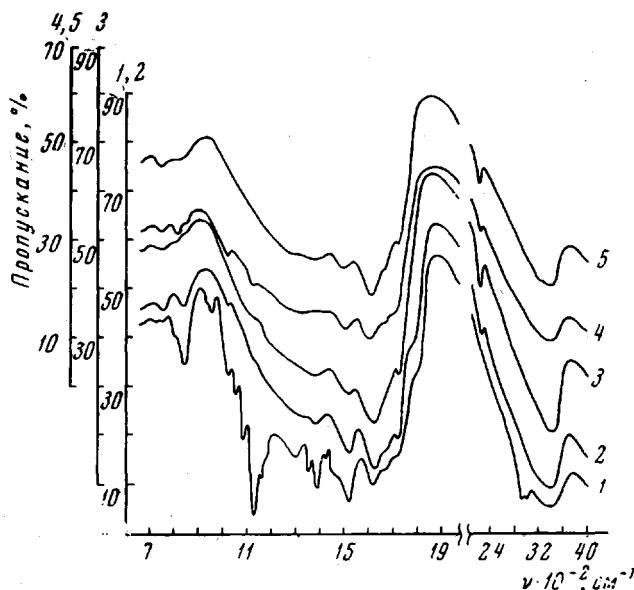


Рис. 5. ИК-спектры ПХИ-1 после нагревания на воздухе:
1 — 250; 2 — 300; 3 — 350; в атмосфере аргона 4 — 300; 5 — 350°

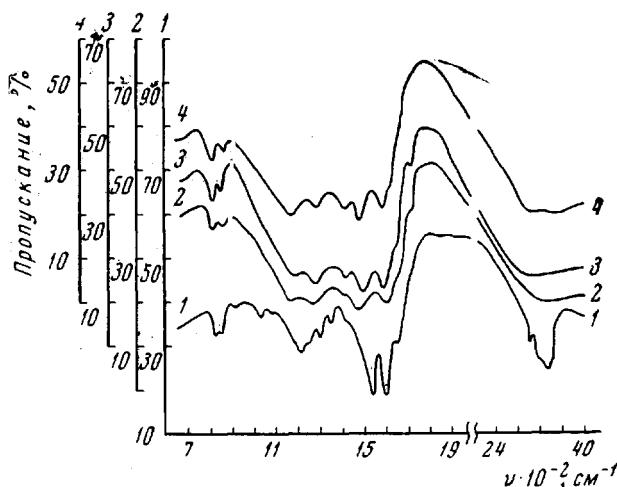
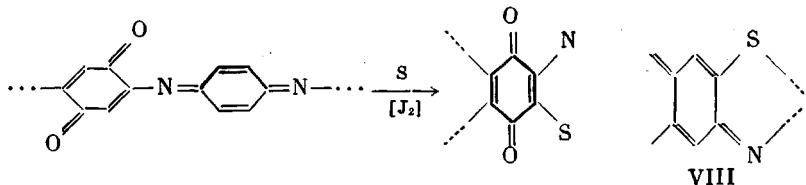


Рис. 6. ИК-спектры ПХИ-1 (1) и полихинонфенодитиазинов: ПХФТ-1 (2), ПХФТ-3 (3) и ПХФТ-2 (4)

дитиазина



С этой целью тщательно растиртую смесь полимера с серой и иодом (мольное отношение 1 : 10 : 0,1) нагревали 10 час. в атмосфере аргона при 250°. Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушими в вакууме при 100° и затем в глубоком вакууме при 200° до полного удаления непрореагировавшей серы и иода. Полученный продукт, нерастворимый порошок черного цвета, после восстановления в гидрохинонную форму гидросульфитом натрия частично растворялся в водно-щелочном растворе и концентрированной серной кислоте. Однако при этом большая часть полимера (до 50%) оставалась нерастворимой. Все это указывает на образование значительного количества сетчатого полимера; этому соответствует также различие найденного элементарного состава и вычисленного для предполагаемой структуры VII (табл. 4). Как было показано ранее [16, 17], взаимодействие полихиноноксида и полихинонамина с серой при 250° приводит, в основном, к линейным полимерам. Возможность протекания межмолекулярных реакций при взаимодействии ПХИ с серой при высокой температуре обусловлена наличием нескольких (больше двух) реакционных центров в звене полимера.

С целью предотвращения межмолекулярных реакций обработку ПХИ серой проводили при 200°. В этом случае количество нерастворимой фракции после восстановления полученного продукта понижается до 15% и со-

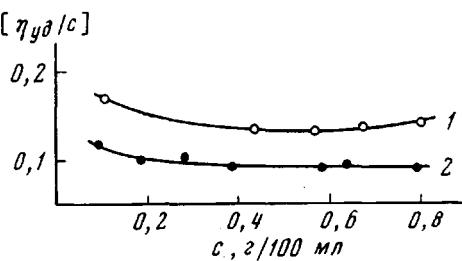


Рис. 7. Приведенная вязкость растворов восстановленных образцов полимеров в 98%-ной H_2SO_4 при $25 \pm 0,05^\circ$: 1 — ПХИ-1; 2 — ПХФТ-1

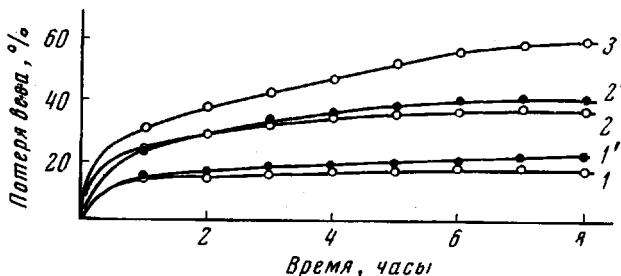


Рис. 8. Кривые потери веса при изотермическом нагревании в атмосфере аргона: при 300 (1, 1'); 350 (2, 2') и 400° (3):
1—3 — ПХИ-1; 1', 2' — полихинонфенодитиазин

став растворимого окисленного полимера оказывается близким к вычисленному для VII.

В ИК-спектрах ПХФТ (рис. 6) сохраняются интенсивные полосы поглощения в области 1600—1590 и 1530—1510 cm^{-1} , характерные для полихинон-(хинондииминов), однако последняя полоса претерпевает батохром-

ный сдвиг в область 1500—1480 см^{-1} . Наряду с этим, появляется полоса 1715—1710 см^{-1} , характерная для колебаний карбонильной группы в полихинонах лестничной структуры [18, 19], и увеличивается диффузность спектров, что соответствует полимерной молекуле, построенной по типу жесткой ленты.

При переходе к полимерам лестничной структуры значение приведенной вязкости растворов в концентрированной серной кислоте понижается (рис. 7). Как и в случае полихинонтиоксанов [17] и полихинонтиазинов

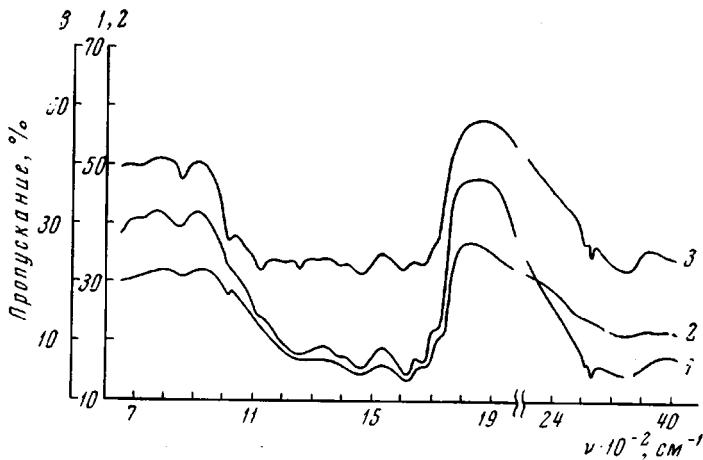


Рис. 9. ИК-спектры полихинонфенодитиазина после нагревания в атмосфере аргона:

1 — ПХФТ-1, 300°; 2 — ПХФТ-1, 350°; 3 — ПХФТ-3, 300°

[16], это может быть объяснено более жесткой структурой полихинонфенодитиазина.

При нагревании ПХФТ в аргоне и на воздухе наблюдается сильное уменьшение содержания в нем серы (с 19—22 до 12—13 %) и увеличение содержания углерода и азота (табл. 3, рис. 8). В ИК-спектрах остатков полимеров, нагретых в аргоне при 300°, исчезает полоса при 820—915 см^{-1} ; с повышением температуры интенсивность всех полос постепенно уменьшается и увеличивается диффузность спектров (рис. 9). При этом наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг полосы колебания карбонильной группы в область 1727—1720 см^{-1} .

Как и следовало ожидать, при переходе от полихинон-(хинондииминов) к ПХФТ наблюдается резкое увеличение сигнала ЭПР (до $3,3 \cdot 10^{19}$ спин/г).

Таблица 5

Электрические свойства полихинонов

Полимер	E , эВ	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150}$	E , эВ	σ_0 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma$
	до 150°		до 200°			
ПХИ-1	0,75	$4 \cdot 10^{-4}$	9,90	—	—	—
ПХИ-2	0,67	$2,7 \cdot 10^{-4}$	10,40	—	—	—
ПНИ-1 р *	0,70	$3 \cdot 10^{-4}$	12,25	0,72	$3 \cdot 10^{-3}$	11,10
ПНИ-1 р * (семихинонный)	0,75	$1 \cdot 10^{-1}$	9,95	0,76	$3,5 \cdot 10^{-1}$	9,50
ПНИ-1 н. р *	0,46	$5 \cdot 10^{-7}$	11,80	0,81	$1,4 \cdot 10^{-2}$	11,45
ПНИ-2 н. р *	0,71	$1 \cdot 10^{-2}$	10,40	0,70	$3 \cdot 10^{-2}$	9,90
ПХФТ-1	0,40	$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,50	0,41	$4 \cdot 10^{-3}$	7,25
ПХФТ-2	0,43	$1,4 \cdot 10^{-3}$	8,00	0,43	$1,4 \cdot 10^{-3}$	8,00
ПХФТ-3	0,38	$1,4 \cdot 10^{-2}$	6,45	—	—	—

* р — растворимый в спирте, н. р — нерастворимый в спирте.

При восстановлении последних концентрация неспаренных электронов уменьшается до 10^{17} спин/г, а при последующем окислении — снова увеличивается до первоначального значения $3,7 \cdot 10^{19}$ спин/г.

Температурная зависимость электропроводности синтезированных полимеров подчиняется экспоненциальной зависимости. Их электрические свойства, исследованные при постоянном токе в вакууме 10^{-5} мм [20], представлены в табл. 5.

На примере полихинон-(нафтохинондиимина) показано, что восстановление полимеров в стабильные семихинонные полирадикалы приводит к увеличению их электропроводности. Как и в случае полиариленхинонов, увеличение электропроводности при восстановлении практически не связано с изменением энергии активации. Характерно, что переход от линейных полихинон-(хинондииминов) к полихинонфенодитиазинам, обладающим лестничной структурой, сопровождается довольно резким уменьшением энергии активации и увеличением электропроводности.

Выводы

1. Исследована способность хинон-бис-хлоримидов к гомополиконденсации. Показано, что наилучшим растворителем для получения линейных полимеров при совместной поликонденсации его с бензохиноном является этиловый спирт.

2. Взаимодействием бензо- и нафтохинон-1,4-бис-хлоримидов с бензохиноном получены полихинон-(хинондиимин) и полихинон-(нафтохинондиимин) соответственно. Установлена способность их при восстановлении переходить в растворимую гидрохинонную формулу.

3. Изучены основные физико-химические свойства синтезированных полимеров. Показано, что синтезированный ранее полифениленаминохинон является промежуточным продуктом при восстановлении полихинон-(хинондиимина) до полифениленаминогидрохинона.

4. Взаимодействием полихинон-(хинондиимина) с серой получен полихинонфенодитиазин, по своим свойствам подобный полихинонтиоксину и полихинонтиазину.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Н. Г. Матвеева, Авт. свид. 128606, 1959; Бюлл. изобретений, 1959.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959; Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 2260.
3. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961; 4, 510, 1962.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонский, Э. Абдула-Заде, Высокомолек. соед., 49, 1725, 1967.
5. В. Г. Шапошников, Исследование в области азиновых и азониевых красящих веществ, Киев, 1904; ЖРФХО, 29, 555, 1907.
6. В. Г. Шапошников, Органические красящие вещества, Гостехиздат, 1955, стр. 418.
7. J. F. Bagli, Ph. L'Ecuyer, Canad. J. Chem., 36, 700, 709, 814, 1958; 37, 1505, 1959; 39, 1037, 1961.
8. J. Asselin, P. Brassard, Ph. L'Ecuyer, Canad. J. Chem., 44, 2563, 1966.
9. Р. Бартошевич, В. Мечникова-Столярчик, Б. Оппендейк, Методы восстановления органических веществ, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 24.
10. R. de Survill, Thèse du doctorat, La Faculté des science de Paris, France, 1967.
11. А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, А. А. Агзамходжаев, Л. Т. Журавлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1390.
12. P. Constantini, J. Belogrey, M. Jozifowicz, R. Buvet, Compt. rend., 253, 642, 1964; M. Jozifowicz, J. Belogrey, L. T. Yu. R. Buvet, Compt. rend., 260, 2367, 1965.
13. B. Teichmann, D. Ziebarth, J. prakt. chem., 32, 230, 1966.

14. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Берлин, Ж. теорет. и экспер. химии, 1, 511, 1965.
 15. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Сликин, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 39, 1590, 1965.
 16. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1890, 1968.
 17. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., А10, 1590, 1968.
 18. M. L. Josien, J. Deschamps, J. Chim. Phys., 52, 213, 1955.
 19. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 2259, 1967.
 20. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Сликин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 909.
-

SYNTHESIS AND BEHAVIOR
OF POLYQUINONE-(QUINONEDIIMINES)

*B. I. Liogon'kit, A. A. Gurov, Z. S. Kazakova,
A. A. Berlin*

Summary

Possibility of homopolycondensation of quinone-bis-chloroimides has been studied. The best solvent for its copolycondensation with benzoquinone to linear polymers is ethyl alcohol. By reaction of benzo- and naphtoquinone-1,4-bis-chloroimides with benzoquinone polyquinone-(quinonediimine) and polyquinone-(naphtoquinonediimine) have been prepared. Both can be reduced into soluble hydroquinone form. Main physico-chemical properties of the polymers synthesized have been studied. Polyphenyleneaminoquinone prepared earlier is intermediate product at reduction of polyquinone-(quinonediimine) to polyphenyleneaminohydroquinone. By reaction of polyquinone-(quinonodiimine) with sulphur polyquinonephanothiazine which is similar to polyquinonethioxine and to polyquinonethiazine has been obtained.