

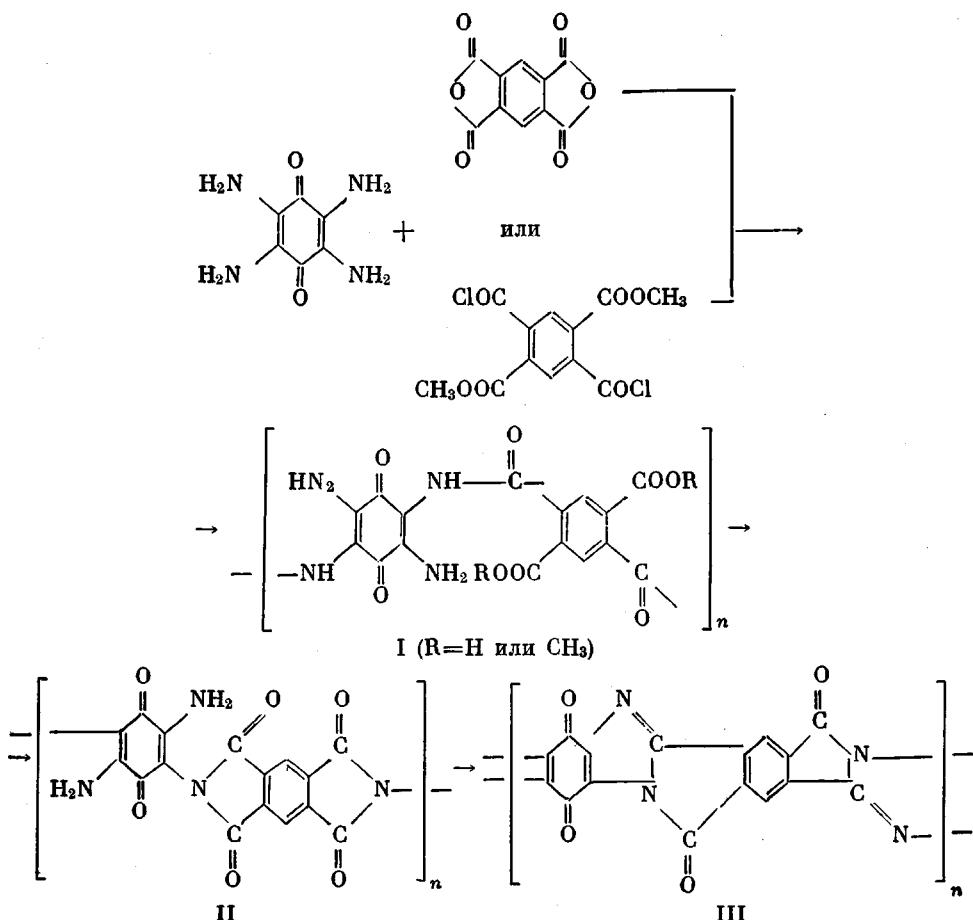
7. Kazumoto Imahori, Hiroshi Jnonye, Biopolymers, 5, 639, 1967.
  8. T. F. Herskovitst, Biochem., 5, 1018, 1966.
  9. D. C. Phillips, Scient. Amer., 215, 78, 1966.
  10. G. C. Kresheck, Acta Chem. Scand., 19, 375, 1965.
  11. B. Jirgensons, Arch. Biochem. Biophys., 74, 57, 1958.
  12. O. Hammarsten, Textbook of Physiological chemistry, N. Y., 1900.
  13. N. Y. Hipp, M. L. Groves, J. H. Custer, T. L. McMeekin, J. Dairy Sci., 35, 272, 1952.
- 

УДК 541.64 : 542.954

## ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРААМИНОБЕНЗОХИНОНА

*Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников*

Известно, что поликонденсация 1, 2, 4, 5-тетрааминобензола с пиромеллитовым диангидридом (ПДА) приводит к образованию термостойкого лестничного полимера бензимидазопирролоновой структуры [1]. С целью синтеза лестничных полимеров, содержащих в цепи функциональные хиноидные группы, нами исследована поликонденсация тетраамино-бензохинона (ТАХ) и тетрааминогидрохинона (ТАГ) с ПДА или 2,5-ди-карбометокситетрафталоилхлоридом (ДМТФХ). Можно было ожидать, что как и в случае 1, 2, 4, 5-тетрааминобензола, эта реакция приведет к лестничному полимеру бензимидазопирролоновой структуры III



**Исходные вещества.** ТАХ синтезировали из хлорнила в соответствии с [2]. Найдено, %: С 42,2, Н 4,69, N 32,72.  $C_6H_8N_4O_2$ . Вычислено, %: С 42,9, Н 4,76, N 33,30. ТАГ (в виде гидрохлорида) получали восстановлением ТАХ солянокислым оловом [2]. ТАГ·4HCl представлял собой бледно-розовые кристаллы, сравнительно быстро окисляющиеся на воздухе. Найдено, %: С 22,3; Н 4,31; N 17,9; Cl 44,5.  $C_6H_{10}N_4O_2 \cdot 4HCl$ . Вычислено, %: С 22,8; Н 4,44; N 17,7; Cl 45,0.

ПДА и диметилацетамид (ДМАА) очищали как описано ранее [3]. ДМТФХ синтезировали по [4]; т. пл. 134–134,5°.

Поликонденсацию проводили в растворе в ДМАА, добавляя раствор ПДА или ДМТФХ к суспензии ТАГ·4HCl в том же растворителе. Например, к суспензии 0,632 г ТАГ·4HCl в 5 мл ДМАА при интенсивном перемешивании в токе аргона добавляли по каплям раствор 0,458 г ПДА в 10 мл ДМАА при комнатной температуре в течение 1,5 час. После добавления всего ПДА реакционная смесь заметно загустевала и становилась прозрачной. Раствор перемешивали еще в течение 3 час. и выливали в 100 мл ацетона. Выпавший светло-желтый полимер сушили в вакууме при 100°. Выход количественный,  $\eta_{D,CS}$  0,51. Из раствора полимера в ДМАА были получены хрупкие пленки.

При проведении реакции с ТАХ добавление твердого ПДА к суспензии тетраамина в ДМАА не приводит к гелеобразованию, как это наблюдается в случае других тетрааминов [1, 5]. Причины этого явления будут рассмотрены ниже.

### Результаты и их обсуждение

Ниже приведены исходные соединения и логарифмические вязкости образующихся полиаминоамидокислот.

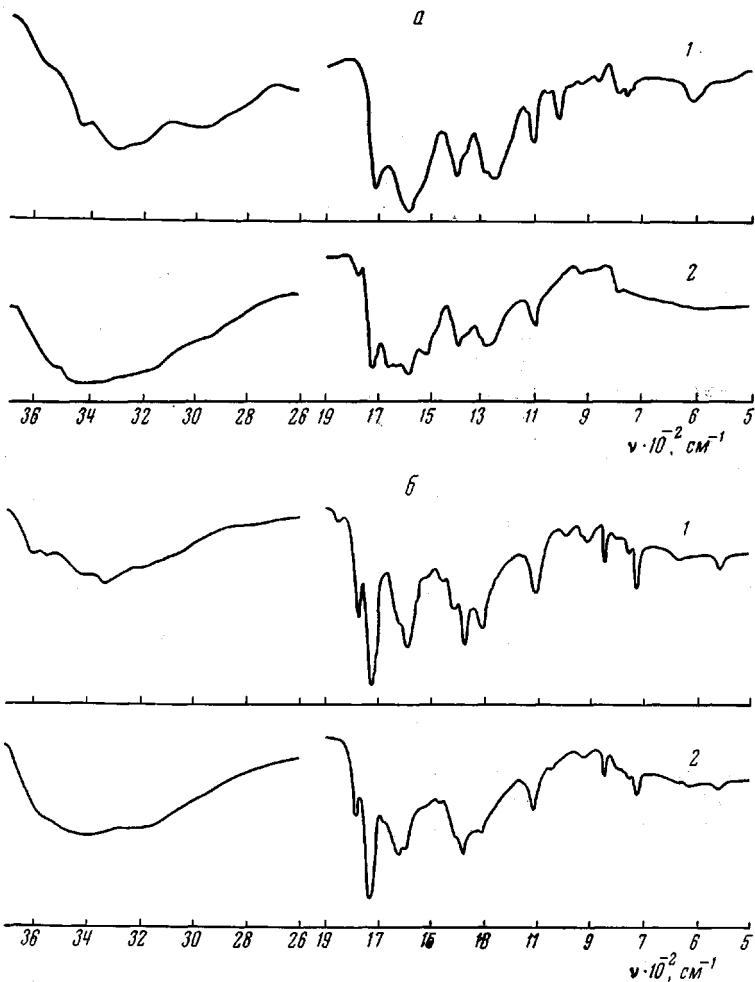
Исходные соединения	ТАГ·4 HCl — ПДА	ТАГ·4 HCl — ДМТФХ	ТАХ — ПДА
$\eta_{log}$ 0,5%-ного раствора в ДМАА при 25°	0,51	0,11	0,47

Как видно, образующиеся полиаминоамидокислоты имеют сравнительно низкий молекулярный вес. Интересно отметить, что логарифмическая вязкость полимерных растворов, приготовленных разбавлением реакционных растворов, составляет 1,0–1,5, однако термическая обработка 0,5%-ных растворов при 100° в течение 10–15 мин. дает постоянные значения, приведенные выше. Возможно, что наблюдаемое явление обусловлено ассоциацией полимерных цепей; подобное наблюдали авторы работы [6].

ИК-спектры нециклизованных полимеров, полученных из ТАХ или ТАГ·4HCl, практически совпадают между собой и соответствуют полиаминоамидокислотной структуре полимера (рисунок, а). Элементарный анализ полимера на основе ТАГ·4HCl и ПДА, высущенного при 100° в вакууме, соответствует полиаминоамидокислоте, если предположить, что каждое мономерное звено содержит  $\approx 1,5$  молекулы ДМАА. Найдено, %: С 49,5 Н 5,4; N 12,5.  $C_{16}H_{12}O_8N_4 \cdot 1,5[CH_3CON(CH_3)_2]$ . Вычислено, %: С 51,0; Н 5,3; N 14,8. При нагревании полиаминоамидокислот, приведенных выше, при 300° в течение 1 часа в ИК-спектре полимеров наблюдаются существенные изменения (рисунок, б): полностью исчезают полосы, характерные для карбоксильных и амидных групп и появляются новые полосы при 725, 1375, 1720 и 1765  $cm^{-1}$ . Этот результат дает основание предположить, что термическая обработка полимеров приводит к образованию полиаминоимида II. Элементарный анализ полимера на основе ТАГ·4HCl и ПДА также близок к этой структуре.

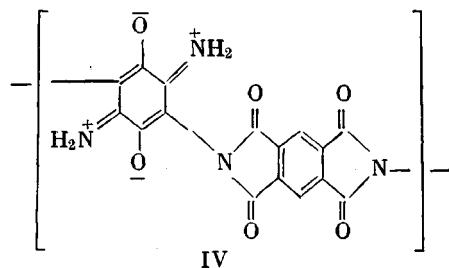
ИК-спектры циклизованных полимеров также не зависят от природы исходных соединений. По-видимому, это обусловлено окислением гидрохинонсодержащего полимера в хинонсодержащий, которое протекает с высокой скоростью уже при комнатной температуре.

Дальнейшая обработка полимеров при 400° в течение 2 час. не приводит к изменениям в ИК-спектре (уменьшается лишь интенсивность полос, что, по-видимому, обусловлено термической деструкцией полимера). Следовательно, термическая циклизация хинонсодержащего полиаминоимида в полибензимидазопирролон не протекает. Этот на первый взгляд



ИК-спектры полiamиноамидокислот (а) и полiamиноимида (б) на основе ПДА и ТАХ (пленка) (1) и ПДА и ТАГ·4НCl (таблетка из КВг) (2)

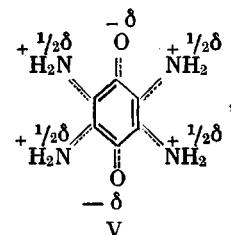
неожиданный результат можно объяснить особенностями структуры ди- и тетрааминоbenзохинонов [7–9]. Можно предположить, что аминохиноидные звенья в полимере II имеют квадрупольную структуру IV:



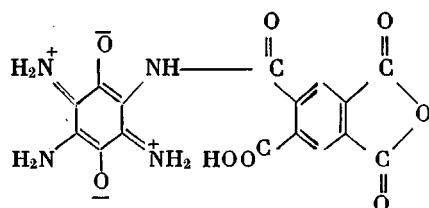
Протоны аминогрупп в таком дизамещенном тетрааминохиноне могут иметь кислый характер [7], что, очевидно, будет препятствовать протеканию дальнейшей циклизации.

С этой точки зрения можно объяснить и тот факт, что добавление твердого ПДА к суспензии ТАХ в ДМАА не приводит к образованию спиртого

полимера. Молекулу незамещенного ТАХ можно изобразить формулой V



которая предполагает эквивалентность всех четырех аминогрупп. При ацилировании одной аминогруппы молекулой ПДА эта эквивалентность, очевидно, нарушается, причем в соответствии со структурой VI следует ожидать, что наибольшая электронная плотность будет на атоме азота в положении 5 и поэтому присоединение второй молекулы ПДА наиболее вероятно в это положение



VI

Следовательно, можно ожидать, что ТАХ в этом случае будет вести себя как дифункциональное соединение. Для более строгого подтверждения этих предположений, по-видимому, следует провести квантовомеханический расчет рассмотренных здесь структур.

Таким образом, двухстадийная поликонденсация ТАХ или ТАГ·4HCl с ПДА или ДМТФХ приводит к образованию полимера лишь аминоимидной структуры II, который не претерпевает дальнейшей циклизации при более высоких температурах. Термическая деструкция синтезированных полииаминоимидов начинает протекать при температуре  $\sim 400^\circ$ .

### Выводы

Показано, что двухстадийная поликонденсация тетрааминобензохинона или тетрагидрохлорида тетрааминогидрихинона с пиromеллитовым диангидридом или его производными приводит к образованию хинонодержащих полимеров аминоимидной структуры. Обсуждены причины невозможности протекания дальнейшей циклизации полимеров этой структуры.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
2. Пат. США 3051725, 1962; Chem. Abstrs, 57, 16503, 1962.
3. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Т. Н. Калинина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 143, 1972.
4. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
5. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
6. Н. Н. Вознесенская, Г. Ф. Шалыгин, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А12, 1396, 1970.
7. S. Dähne, J. Ranft, H. Paul, Tetrahedron Letters, 1964, 3355.
8. S. Dähne, H. Paul, Chem. Ber., 97, 1625, 1964.
9. S. Dähne, D. Leupold, H. Paul, J. Ranft, Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss., Berlin, 7, 25, 1965.