

УДК 541.64:547.588

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНА В ПРИСУТСТВИИ  
КИСЛОТ ЛЬЮИСА*A. A. Berlin, A. B. Ragimov, S. I. Sadikh-zade,  
T. A. Gadzhieva*

В настоящее время известно несколько способов получения полимерных хинонов, представляющих интерес для получения электрообменных полимеров [1–5].

Нами показана возможность поликонденсации хинонов в присутствии кислот Льюиса.

Данная работа посвящена изучению поликонденсации бензохинона (БХ) в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$  и исследованию структуры и свойств образующихся полимеров.

Смесь БХ с  $\text{AlCl}_3$  при выдержке на воздухе образует комплекс фиолетового цвета. Этот комплекс при 40–45° (или добавлении нескольких капель нитрометана либо нитробензола) быстро превращается в черный термореактивный полимер. Основная масса полимерного продукта образуется в течение нескольких минут. При проведении поликонденсации БХ в гептане, бензole и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  скорость образования полимеров значительно понижается и выход полимеров увеличивается с ростом температуры и продолжительности реакции; при проведении поликонденсации в масце увеличение доли катализатора в реакционной смеси от 7,2 до 55% почти не влияет на выход полимера (табл. 1).

Таблица 1  
Зависимость выхода полимеров от условий реакции  
и природы растворителей

Растворитель	T, °C	Катализатор, %	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %
В масце	100,0	55,0	5	48,7
	100,0	10,0	5	43,0
	100,0	7,2	5	44,0
	100,0	23,3	5	47,0
Гептан	98,4	55,0	1	31,5
	98,4	55,0	3	37,0
	98,4	55,0	5	45,5
	98,4	55,0	8	48,1
	50,0	55,0	5	10,3
	75,0	55,0	5	40,7
Бензол	80,0	55,0	5	44,3
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40,0	55,0	5	7,4
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	101,5	55,0	1	53,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	100,0	55,0	1	106,1*

\* Продукт представляет собой сополимер нитробензола и БХ.

Таблица 2

## Некоторые свойства полученных полимеров

Образец, №	Полимеры	Условия очистки	Элементный состав, %					ЭОЕ *	$\bar{M}_n^{**}$ (криоскопически)
			C	H	Cl	O	зола		
1	Полигидрохинон-1***	Дважды пересажден из ацетона в 20% HCl и один раз в горячую дистиллированную воду	68,84	4,65	5,62	19,71	1,18	15,59	810
2	То же	Пересажден из диоксана бензолом, затем очищен подобно образцу 1	66,14	4,54	2,47	26,07	0,78	16,21	950
3	Полигидрохинон-2	Очищен подобно образцу 1	62,58	3,38	5,71	27,19	1,20	14,85	890
4	То же	Прокипячен в дистиллированной воде в течение 10 час., затем очищен подобно образцу 1	61,96	3,39	0,00	33,65	1,00	15,10	1120
5	n-Бензохинон	—	66,66	3,70	—	29,64	—	18,51	—

\* ЭОЕ — электронообменная емкость.

\*\*  $\bar{M}_n$  определяли для фракций, растворимых в диоксане.\*\*\* Полигидрохиноны 1 и 2 получены при мольных отношениях БХ : AlCl<sub>3</sub> 1 : 1 и 1 : 0,1 соответственно.

Полярные растворители (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) значительно ускоряют превращение БХ в полимерные продукты и способствуют увеличению выхода полимеров. При добавлении смеси БХ и AlCl<sub>3</sub> к этим растворителям происходит мгновенное окрашивание реакционной массы в темно-зеленый цвет и интенсивное выделение тепла и HCl. В течение 1 часа выход продуктов достигает максимального значения. Полимеры, полученные в масле, бензole и гептане, — черные твердые продукты, хорошо растворимые в ацетоне, этиловом спирте, в диметилформамиде, в водном растворе щёлочи и конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эти олигомеры ( $\bar{M}_n = 810-1120$ ) плавятся при низких температурах (85–120°), однако после термообработки при 120–150° в течение нескольких часов температура плавления их постепенно увеличивается и образуются полностью отверженные продукты.

Изучение структуры продуктов поликонденсации БХ осложняется тем, что они образуют прочные комплексы с катализатором. Как видно из табл. 2, несмотря на многократное переосаждение полимеров из ацетоно-

вых растворов в раствор  $\text{HCl}$  и горячую дистиллированную воду, из них не удается полностью удалить  $\text{AlCl}_3$ . Поэтому трудно объяснить, с чем связано наличие хлора в полимерах — остаточным катализатором или присоединением  $\text{Cl}^-$  к макромолекуле при поликонденсации хинона. В данном случае, по-видимому, первое предположение более верно, что подтверждается как наличием золы (табл. 2), так и уменьшением содержания последней и хлора в зависимости от степени отмычки горячей водой.

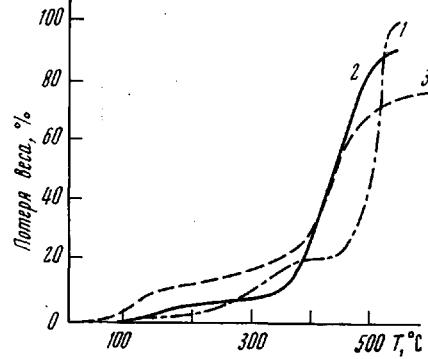
Низкое содержание углерода в полигидрохиноне-2 по сравнению с исходным мономером обусловлено наличием золы и хлора в его составе, а повышенное содержание углерода в полимерах, синтезированных при высоких концентрациях катализатора, возможно, связано с протеканием частичной дегидратации в процессе поликонденсации.

ИК-спектры полимеров БХ, полученные в различных условиях, схожи и указывают на ароматический характер полученных полимеров. Интенсивные широкие полосы в области 1480 и  $1610 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  и скелета ароматического кольца. В области 815, 860 и  $870 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются три полосы поглощения, очевидно, связанные с различной степенью замещения в ароматическом кольце. Наиболее интенсивная из этих полос в области 815  $\text{cm}^{-1}$  указывает на *пара*-замещение. Сильные полосы поглощения в области 1200 и  $3380 \text{ см}^{-1}$  обусловлены фенольными гидроксильными группами полимеров. Таким образом, результаты спектрального и элементного анализа позволяют предполагать, что продукты поликонденсации БХ имеют полигидрохинонную структуру. Наиболее убедительным доказательством гидрохинонового характера этих полимеров является их способность к обратимой окислительно-восстановительной реакции.

Термостабильность полигидрохинона, полученного в гептане (1), нитробензоле (2) и нитрометане (3) в присутствии кислорода при скорости нагревания 3 град/мин

Как видно из табл. 2, ЭОЕ полимеров близко к емкости исходного мономера. Появление полосы поглощения хинонного карбонила ( $1659 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре полимера БХ после окисления  $\text{Fe}^{3+}$  тоже указывает на наличие гидрохиноновых групп в полученных полимерах.

Полимеры обладают достаточно высокой термостабильностью на воздухе, несмотря на высокое содержание гидроксильных групп. Как видно из рисунка, полигидрохинон, полученный в гептане, разрушается только при  $450^\circ$ . Полимеры, полученные в нитрометане и нитробензоле, — соответственно при  $350$  и  $400^\circ$ .



### Экспериментальная часть

**Синтез полимеров БХ.** 0,025 моля БХ (дважды возогнанного, т. пл.  $116^\circ$ ) тщательно и быстро растирали вместе с 0,025 молями безводного  $\text{AlCl}_3$  (х.ч.) и при механическом перемешивании присыпали к 60 мл гептана («спектральный»). Реакционную смесь кипятили в течение 5 час. в трехгорной колбе емкостью 100 мл с обратным холодильником. Гептан отделяли декантацией, реакционную смесь при охлаждении обрабатывали подкисленной водой, затем тщательно отмывали дистиллированной водой от  $\text{Cl}^-$ , далее очищали как указано в табл. 2.

Определение полной ЭОЕ проводили согласно [5].

Образование полигидрохинона при поликонденсации БХ в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , по-видимому, протекает по схеме, близкой к механизму поликонденсации бензола по Ковачику [6].

## Выводы

1. Установлено, что *n*-бензохинон в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образует полигидрохиноны. Изучено влияние различных факторов и природы растворителей на ход реакции и выход полученных полимеров.

2. Синтезированные полигидрохиноны обладают высокой электронообменной способностью и термостабильностью.

Сумгайитский филиал института  
нефтехимической промышленности  
АН АзерБССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Anderson Buton, H. Shakyey William, Пат. США 3394106, 1968.
2. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, И. Е. Пахомова, Докл. АН СССР, 185, 829, 1969.
3. H. Erdmann, Z. Pflanze., 69, 39, 1955.
4. Я. М. Паушкин, С. А. Низовая, Л. Н. Романова, Высокомолек. соед., Б12, 787, 1970.
5. С. И. Садых-заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманова, Высокомолек. соед., А13, 1248, 1972.
6. P. Kovacic, A. Kyriokys, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.

## POLYCONDENSATION OF *p*-BENZOQUINONE IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS

*A. A. Berlin, A. V. Ragimov, S. I. Sadykh-zade,  
T. A. Gadzhieva*

### Summary

The polycondensation of benzoquinone in the presence of aluminium chloride has been investigated and the effect of various solvents: benzene, heptane, methylene chloride, nitromethane and nitrobenzene on the process and on the polymers yield has been determined. The analysis of the structure of the products obtained has shown that their macromolecules consist of hydroquinone units. Polyhydroquinone obtained by cationic polymerization of quinone has a rather high stability against thermal-oxidative degradation (up to 450°) and belongs to the class of electron-exchange polymers with a high electron-exchange capacity.