

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64:542.954

### ЛЕСТНИЧНЫЕ И ЧАСТИЧНО-ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИХИНОНЫ

*Салтыбаев Д. К., Жубанов Б. А., Пивоварова Л. В.*

#### Обзор

Сделана попытка обобщить имеющиеся в литературе сведения о лестничных и частично-лестничных полихинонах, рассмотрены и сравнены различные методы их синтеза, зависимость свойств полимеров от их функционального состава и строения. Лестничные полихиноны обладают комплексом ценных свойств, присущих как окислительно-восстановительным полимерам, так и полисопряженным системам, что может открыть широкую перспективу их использования в научных и практических целях. Значительный интерес представляет и возможность направленного изменения свойств известных полимеров путем их модификации с помощью олиго- или полихинонов.

Стремление использовать специфические свойства, присущие соединениям хиноидного строения, нашло практическое воплощение в целом ряде областей химии. В этой связи в первую очередь следует отметить их широкое использование в химии красителей [1, 2]. Целый класс широко используемых в различных отраслях техники и промышленности окислительно-восстановительных полимеров связан со способностью хиноидных структур к электронному обмену [3].

Хорошо известно, что хиноны являются весьма важными структурными фрагментами биологических систем низших, высших растений и живых организмов. Они служат пигментами, катализаторами или ингибиторами дыхательных процессов, принимают участие в переносе электронов при окислительном фосфорилировании и т. п. Природные хиноны обладают ростостимулирующими, антибиотическими, антигельминтными и другими лекарственными свойствами. Некоторые из них тормозят развитие злокачественных опухолей [4].

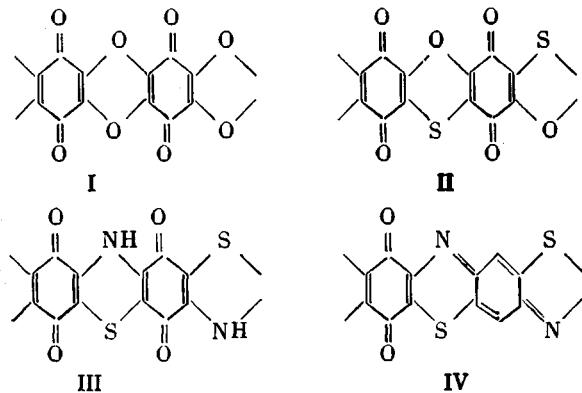
Синтетические высокомолекулярные соединения хиноидного строения могут быть использованы для моделирования некоторых биологических процессов, а также осуществления их аналогов в технике, что, очевидно, станет одной из важнейших задач ближайшего будущего. В этом отношении весьма перспективными могут оказаться, на наш взгляд, полисопряженные полихиноны, поскольку уже в настоящее время установлена существенная роль полисопряженных систем в ряде важных биологических процессов [5–8]. Кроме того, многообещающим направлением может явиться и модификация свойств известных полимеров путем введения в них фрагментов хиноидного строения, обладающих сопряжением.

Обширный цикл исследований в области химии полисопряженных соединений хиноидного строения выполнен Берлинским и Лиогоньким с сотрудниками. Основное внимание при этом было обращено ими на синтез и исследование свойств полихинонов линейного строения: полиаминохинонов [9–14], полиариленхинонов [15–26], полихинонооксидов [27] и полихинон-(хинондииминов) [28].

Наряду с полихинонами линейного строения значительный интерес в теоретическом и практическом плане представляют, по нашему мнению, полихиноны лестничного и частично-лестничного строения. Конформацио-

или по крайней мере близкое к нему строение макромолекул полимеров этого типа приводит к увеличению степени делокализации  $\pi$ -электронов по блокам или вдоль цепи сопряжения, обусловливая тем самым более эффективное проявление специфических свойств, присущих полисопряженным системам [5].

Гомополиконденсацией хлор- и броманиловых кислот [29–31], а также высокотемпературной обработкой полихиноноксидов, полихинонаминов и полихинон(хинондииминов) серой в присутствии иода [27, 28, 32] был получен ряд полимеров этого типа: полихинондиоксины(I), полихинонтиоксины(II), полихинонтиазины(III) и полихинонфентиазины(IV)



Все лестничные полихиноны представляли собой неплавкие темноокрашенные порошки, практически не растворяющиеся во всех известных растворителях.

Если полихиноны линейного строения полностью аморфны, то переход их в соответствующие лестничные полихиноны сопровождается упорядочением их структуры: результаты рентгеноструктурного анализа указывают на значительную степень кристалличности.

Для линейных полихинонов характерно ослабление сопряжения вдоль цепи макромолекулы, что обусловлено выводом ее фрагментов из колланарности. Хотя в ИК-спектрах полихиноноксидов и имеются полосы поглощения, характерные для сопряженных двойных связей ( $1568\text{--}1572$  и  $1614\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ ), значительно большая интенсивность коротковолновой полосы указывает на наличие довольно слабого сопряжения [27]. Колланаризация фрагментов макромолекулы, реализующаяся в полимерах лестничного строения, приводит к значительному увеличению степени сопряжения, которое осуществляется вдоль цепи макромолекулы через гетероатомсодержащие мостики. В их ИК-спектрах наблюдается сильный длинноволновый сдвиг полос поглощения карбонильных групп. Для полихинондиоксинов, например, они находятся у  $1725\text{ cm}^{-1}$  [29], а в спектрах полихинонтиоксинов — в области  $1685\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  [27]. Полоса поглощения хиноидного карбонила в ИК-спектрах хинонов имеет тенденцию к смещению в более коротковолновую область с увеличением в последних числа линейно анилированных ароматических колец. Это смещение связывается с увеличением электронной плотности у атома углерода карбонильной группы. Наличие его в спектрах лестничных полихинонов является результатом увеличения сопряжения вдоль полимерной цепи [29, 33, 34]. Обнаруженное в ИК-спектрах батохромное смещение полос поглощения сопряженных связей ( $1600\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ ) может также служить признаком увеличения степени сопряжения в макромолекулах лестничных полихинонов. Увеличение фона и диффузность ИК-спектров лестничных полихинонов соответствуют макромолекулам, построенным по типу жесткой ленты, колебания групп которой взаимосвязаны [27, 29]. Наличие широких и интенсивных

полос поглощения при  $3450 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, обусловлено характерной для полисопряженных систем способностью прочно удерживать воду за счет связывания ее внутри- и межмолекулярными водородными связями [5].

Моделирование элементарных звеньев лестничных полихинонов по Стюарт-Бриглебу свидетельствует о приближении их к копланарности [27], что должно обеспечить необходимые условия для реализации сопряжения вдоль основной цепи макромолекулы.

В соответствии с этим переход от линейных полихинонов к лестничным сопровождается увеличением в них содержания парамагнитных центров. Так, если концентрация неспаренных электронов в полихиноноксидах составляла  $0,4\text{--}2,4 \cdot 10^{18} \text{ спин/г}$ , то для полихинондиоксина и полихинонтиоксина она равнялась  $5,7\text{--}6,1 \cdot 10^{18}$  и  $8,4 \cdot 10^{18} \text{ спин/г}$  соответственно. Полихинонимины и полихинон(хинондиимины) имели концентрацию ПМЦ  $6,9 \cdot 10^{18}$  и  $3,7 \cdot 10^{18} \text{ спин/г}$ , а полихинонтиазины и полихинонфентиазины —  $16,7 \cdot 10^{18}$  и  $24,4\text{--}41,1 \cdot 10^{18} \text{ спин/г}$  соответственно.

Нарушение сопряжения в полимерах, основная цепь которых состоит из связанных между собой ароматических ядер, в том числе и за счет вывода их из копланарности обычно приводит к ухудшению электрофизических свойств [5–8, 35]. Поэтому естественно ожидать, что электропроводность лестничных полимеров должна увеличиваться по сравнению с электропроводностью их линейных аналогов. Это логическое заключение было подтверждено экспериментально [36], причем разность в удельном сопротивлении лестничных и линейных полимеров достигала 4–8 порядков.

При исследовании свойств полихинонов было установлено [37], что переход от линейной структуры к лестничной сопровождается в большинстве случаев увеличением электропроводности. Так, электропроводность полихинонфентиазина на 2–3 порядка выше электропроводности его линейного аналога — полихинон(хинондиимина). Кроме того, необходимо отметить, что одновременно с этим имеет место и заметное понижение энергии активации проводимости: она уменьшалась с 0,67–0,71 до 0,38–0,43 эВ. Авторы считают, что улучшение электрофизических свойств связано главным образом с копланаризацией фрагментов макромолекул. Некоторый вклад в это может быть внесен и увеличением степени упорядоченности структуры. Последнее предположение в значительной степени является спорным. Поль и Хаггинс [38] отмечают, что при переходе из монокристаллического (или даже поликристаллического) состояния к жидкому, в котором степень упорядоченности значительно ниже, удельное сопротивление полупроводников уменьшается на 3 порядка, хотя согласно теоретическим представлениям ухудшение упорядоченности должно привести к повышению сопротивления. Возникновение кристаллической фазы в некоторых полимерных полупроводниках сопровождается уменьшением электропроводности [5, 37, 39]. По мнению авторов, это обусловлено выходом отдельных фрагментов макромолекулы из копланарности с соответствующим ухудшением эффективности сопряжения.

Признавая копланарность фрагментов макромолекулы необходимым условием для реализации в ней сопряжения, в то же время нельзя не учитывать того значительного вклада, который вносится в эффективное сопряжение межмолекулярным взаимодействием. Это общеизвестное в химии полисопряженных систем положение хорошо иллюстрируется установленной при исследовании свойств полихинонов закономерностью: переход полихинонов из окисленной формы в восстановленную сопровождается увеличением энергии активации проводимости и уменьшением удельного сопротивления. Увеличение энергии активации проводимости связывают [37] с ухудшением условий для реализации сопряжения внутри самих макромолекул полигидрохинонов, что приводит к повышению энергии возбуждения электронов. Ухудшение сопряжения вдоль цепи макромолекулы подтверждается тем, что восстановление полихинонов до гидрохинонной формы неизменно уменьшает концентрацию неспаренных электронов на

величину, достигающую одного порядка. Появление в составе макромолекул OH-групп существенно облегчает межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей, увеличивая тем самым вероятность электронных переносов в веществе, что является причиной улучшения его проводимости.

Так же как и для других типов полимерных полупроводников, включая линейные полихиноны [35, 37, 39], введение в основную цепь лестничных полихинонов гетероатомов (O, S, N) не нарушает сопряжения их π-электронной системы полностью, хотя в некоторой степени и ухудшает его. Установлено [37], что наибольшее уменьшение электропроводности происходит при введении атомов кислорода и гораздо меньшее — при введении NH-групп.

Гетероатомы, входящие в цепь сопряжения полихинонов, оказывают существенное влияние и на их окислительно-восстановительные свойства. Окислительно-восстановительные (OB) потенциалы линейных полихинонов значительно ниже, чем потенциал *n*-бензохинона, что обусловлено донорными свойствами мостиковых гетероатомов. Поэтому введение в макромолекулу имингруппы приводит к большему понижению OB-потенциала, чем введение в нее атома кислорода: OB-потенциал полифениленаминохинона составляет 552 мВ, а полихиноноксида — 585–594 мВ. Естественно, что для полихинонов лестничного строения, обладающих большей степенью сопряжения и содержащих между хиноидными циклами по два гетероатома, эта тенденция еще более выражена. Для них обнаружено закономерное уменьшение потенциала при переходе от полихинондиоксина (544–531 мВ) к полихинонтиоксинам (520 мВ) и полихинонтиазинам (473 мВ).

Лестничные полихиноны обладают меньшими по сравнению с их линейными аналогами величинами обменной емкости. В то же время для них характерны более высокие скорости окислительно-восстановительных процессов.

Окисление полигидрохинонов протекает по двухступенчатому механизму через промежуточную семихинонную форму. Семихинонная форма лестничных полимеров, по-видимому, более стабильна по сравнению с линейными полимерами вследствие делокализации неспаренных электронов вдоль цепи сопряжения, что приводит к увеличению величины их индексного потенциала [40].

Как и большинство полисопряженных систем, полихиноны могут служить ингибиторами деструктивных процессов. Установлено [41–43], что полихиноны ингибируют термоокислительную деструкцию поликарбонатов. Особенно эффективными оказались при этом лестничные полихиноны, содержащие по два гетероатома в элементарном звене. Ингибирующая активность линейных полихинонов, как правило, значительно ниже. Необходимо отметить, что наибольшее ингибирующее влияние оказывают полихиноны, содержащие в основной цепи атомы серы, азота или имидные группировки.

Методы синтеза, использованные для получения рассмотренных лестничных полихинонов, нельзя, на наш взгляд, считать достаточно рациональными. Действительно, и гомоконденсация галогенаниловых кислот, и высокотемпературная обработка линейных полихинонов серой приводят к образованию неплавких и нерастворимых конечных продуктов.

Наиболее удобными для направленного синтеза лестничных полимеров считаются реакции низкотемпературной поликонденсации и миграционной полимеризации, позволяющие получать растворимые полимеры, которые содержат свободные функциональные группы, способные к внутримолекулярной циклизации в результате термического, химического или радиационного воздействия.

Последнее в полной мере относится к реакции ацилирования ароматических и гетероароматических соединений производными ароматических тетракарбоновых кислот в присутствии безводных хлоридов металлов.

Реализация этой реакции должна привести к получению лестничных и частично-лестничных полихинонов. По аналогии с общеизвестным процессом получения антрахинона из бензола и фталевого ангидрида [1, 2] она должна протекать через стадию образования растворимых преполимеров, способных к дальнейшей внутримолекулярной циклизации.

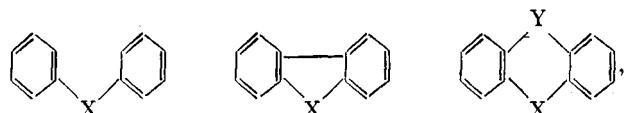
В 40-х годах Маршальк [44] взаимодействием диангидридов пиromеллитовой и 2,3,6,7-антрацентетракарбоновой кислот с бензолом, нафталином, гидрохиноном, гидрохинизарином, тетралином и гидронафтохиноном в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса получил 7-, 9- и 11-ядерные соединения хиноидного строения, которые растворялись только в дымящейся серной кислоте.

Позднее Полем и сотр. [45–52] путем ацилирования ряда ароматических соединений диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот было получено более 60 лестничных и частично-лестничных полихинонов. Синтез их осуществляли следующим образом. Эквимольную смесь исходных мономеров и 2 молей безводного  $ZnCl_2$  выдерживали в течение 24 час. при 250–300°. Продукты реакции длительно (12–24 часа) промывали соляной кислотой, водой, этианолом и бензолом в аппарате Соклета. Полученные полимеры представляли собой черные неплавкие и нерастворимые порошки, содержащие от 1 до 9% хлора. Выход их составлял 5–50% от веса исходных мономеров. Вследствие значительного содержания парамагнитных центров (до  $10^{20}$  спин/г), они были названы авторами полиаценхинонрадикалами (PAQR). Проводимость полиаценхинонрадикалов лежала в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-10} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , они обладали положительными температурными коэффициентами проводимости (100–300 мВ/град) [45–54].

Ароматические и гетероароматические соединения легко вступают в реакцию ацилирования. Однако многие из них при этом образуют толькоmonoацильные производные вследствие существенной дезактивации *o*- и *n*-положений ароматического ядра после введения в него электроноакцепторного заместителя. Поэтому получить высокомолекулярные соединения путем их ацилирования можно лишь при повышенных температурах, что почти всегда приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов.

Получение растворимых преполимеров, аналогичных по строению *o*-бензоилбензойной кислоте, осуществимо лишь в мягких температурных условиях, что требует использования в качестве ацилируемых субстратов таких соединений, которые и после введения в них электронодонорного заместителя остаются еще достаточно реакционноспособными по отношению к дальнейшему электрофильному замещению.

Анализ имеющихся литературных данных [55–57], а также квантовохимические расчеты, выполненные по методу Хюккеля с параметризацией, близкой к параметризации Стрейтвизера [58], по программе «Хюккель-К» [59], показывают, что в качестве таковых могут быть использованы некоторые соединения биарильного ряда, а также полициклические ароматические и гетероароматические соединения. Наиболее интересными и перспективными из них представляются соединения следующего строения:

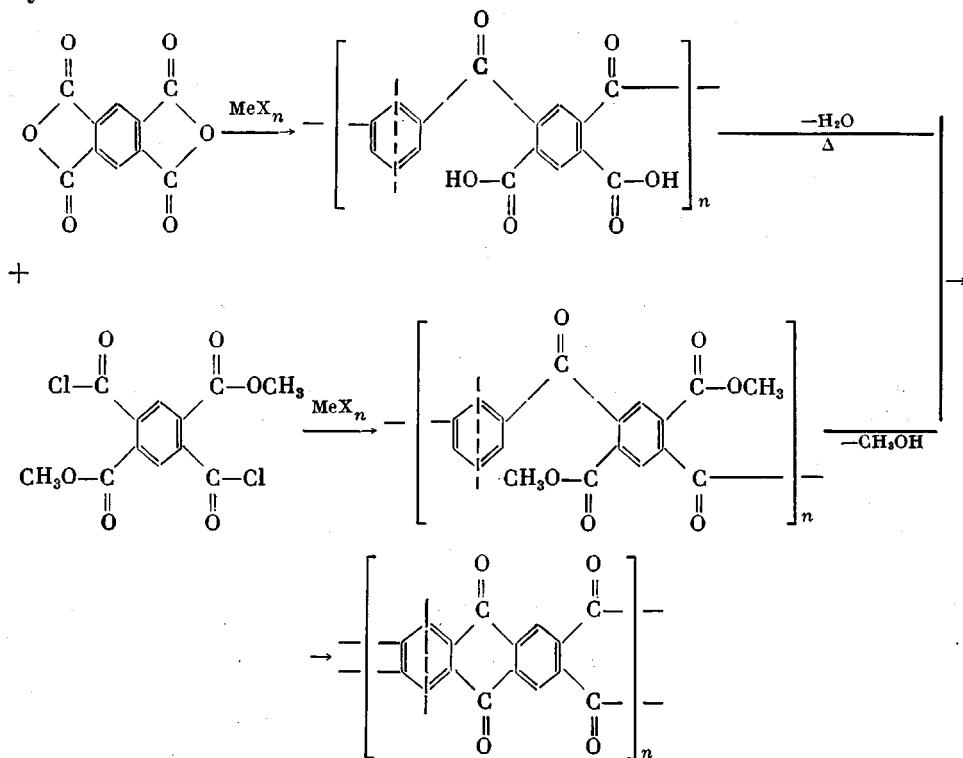


где  $X = -$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{Se}-$ ,  $-\text{NH}-$ .

Использование мономеров такого строения позволяет не только получить на их основе высокомолекулярные продукты, но и достаточно последовательно и направленно менять их свойства. Кроме того, характер связей между ароматическими ядрами и природа гетероатомов должны оказать существенное влияние на селективность ацилирования, что может явиться

весьма важным фактором, определяющим возможность получения лестничных и частично-лестничных полихинонов с преимущественно линейной аннелиацией ароматических и хиноидных циклов. Полициклические ароматические соединения (нафталин, антрацен и т. д.) несмотря на то, что они достаточно легко образуют диацильные производные и, следовательно, могут в принципе служить мономерами для получения растворимых prepолимеров, являются менее перспективными соединениями для синтеза полихинонов такого строения.

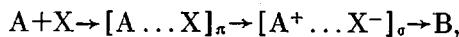
Исследование процессов образования растворимых prepолимеров показывает [57, 60–62], что их получение может быть осуществлено двумя путями



Поликонденсацию ароматических или тетероароматических соединений с дianгидридами тетракарбоновых кислот проводят в присутствии стехиометрических количеств  $\text{AlCl}_3$  (4 моля на моль дianгидрида). Реакция является сложным многостадийным процессом, и ее лимитирующей стадией является распад  $\sigma$ -комплекса.

Такой вывод, сделанный нами на основании результатов кинетических исследований [63], подтверждают данные Ола с сотр. [64], установившими наличие первичного кинетического изотопного эффекта при ацилировании ряда ароматических соединений; эти данные хорошо согласуются с общими взглядами на механизм реакции электрофильного замещения [65, 66].

Квантово-химические расчеты также подтверждают правильность вышеприведенного. При квантово-химическом подходе рассматривали следующую модель реакции в приближении «изолированная молекула» [67]:

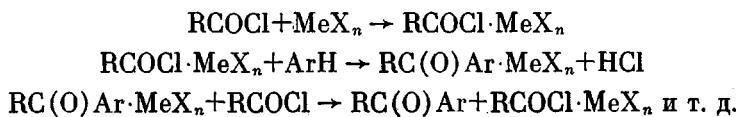


где  $A$  — исходное ароматическое соединение,  $X$  — ангидрид или хлорангидрид,  $B$  — продукт реакции.

В рассматриваемом приближении индексом реакционной способности, определяющим образование  $\pi$ -комплекса, является потенциал ионизации

ароматической системы [68]. И если бы скорость реакции лимитировалась этой стадией, то реакционная способность ароматических соединений, участвующих в ней, должна была симбатно уменьшаться с увеличением потенциала их ионизации. Расчетные значения потенциалов ионизации гетероароматических соединений, использованных нами для синтеза полихинонов, не коррелируют с их реакционной способностью, определенной на основании кинетических исследований. Так, например, потенциалы ионизации (в единицах резонансного интеграла  $\beta$ ) составляют для дibenзфурана 0,735 $\beta$ , карбазола 0,675 $\beta$  и дibenзотиофена 0,411 $\beta$ , что должно соответствовать изменению реакционной способности в зависимости от гетероатома следующим образом: S>N>O. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о другом порядке изменения реакционной способности — N>S>O.

При замене диангидрида пиромеллитовой кислоты на более реакционноспособное соединение — 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорид ацилирование выбранных мономеров можно осуществить по несколько иному механизму. Реакцию проводят в присутствии катализитических количеств ( $10^{-4}$  моля) хлоридов металла, причем каждая молекула катализатора принимает участие в реакционном акте многократно (до 1000 раз)



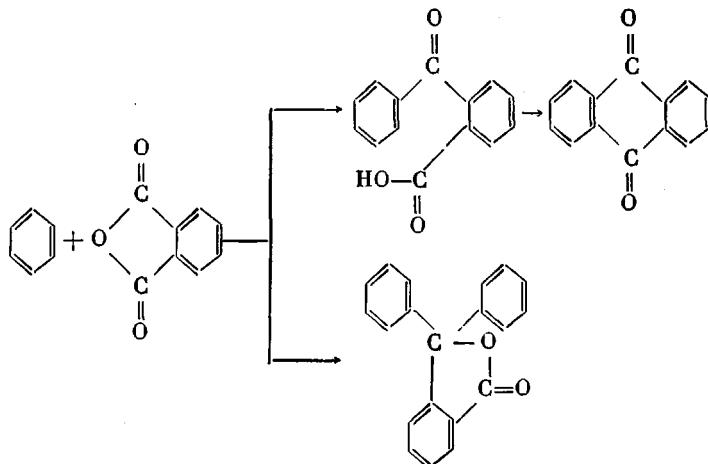
Если в первом случае реакция протекает при достаточно низких температурах, то во втором она имеет место только при повышенной температуре, что обусловлено стабильностью комплекса «кетон — MeX<sub>n</sub>». Комплексы с сильными кислотами Льюиса очень прочны и диссоциируют медленно, а комплексы со слабыми кислотами Льюиса обладают низкой реакционной способностью. Наиболее эффективным катализатором этой реакции оказались кислоты Льюиса средней силы, в частности FeCl<sub>3</sub> [69].

Значительные количества катализатора в реакционной смеси или повышенная температура реакции приводят к тому, что в обоих случаях процесс образования макромолекул в результате межмолекулярного ацилирования сопровождается внутримолекулярным ацилированием, приводящим к появлению в них зациклизованных участков хиноидного строения. О наличии в составе макромолекул зациклизованных участков, т. е. участков, обладающих жесткостью и системой сопряжения, свидетельствует аномальный характер концентрационной зависимости приведенной вязкости поликетонокислот и поликетоноэфиров, а также результаты исследования процесса циклизации преполимеров [70].

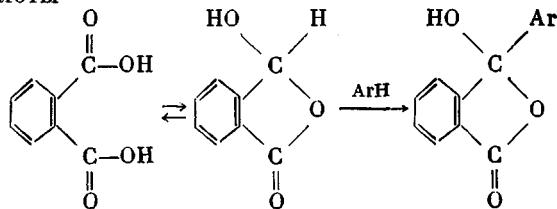
Аналогичный факт установлен Хансеном и Ягером [71]. Полученные ими результаты свидетельствуют о том, что внутримолекулярное ацилирование в присутствии больших количеств хлористого алюминия наблюдается даже и в мягких температурных условиях.

Поликонденсация дифенила и дифенилоксида с диангидридом пиромеллитовой кислоты при температурах порядка 100° в присутствии стехиометрических количеств хлорида алюминия [72] привела к получению высокомолекулярных продуктов, которые, по мнению авторов, являются поликетонокислотами. Они не плавились до 350° и либо совсем не растворялись в органических растворителях, либо растворялись при нагревании частично. Повышение температуры реакции и увеличение ее продолжительности приводит к образованию в полимерах антрахиноновых фрагментов.

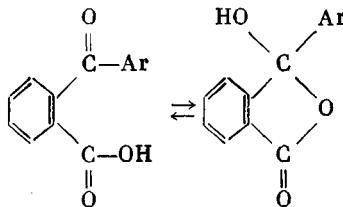
Поль и Энгельгардт [45] предполагают, что при конденсации ароматических соединений с ангидридами возможны два направления реакции, одно из которых приводит к получению кетонокислот и затем хинонов, а второе — лактонных структур



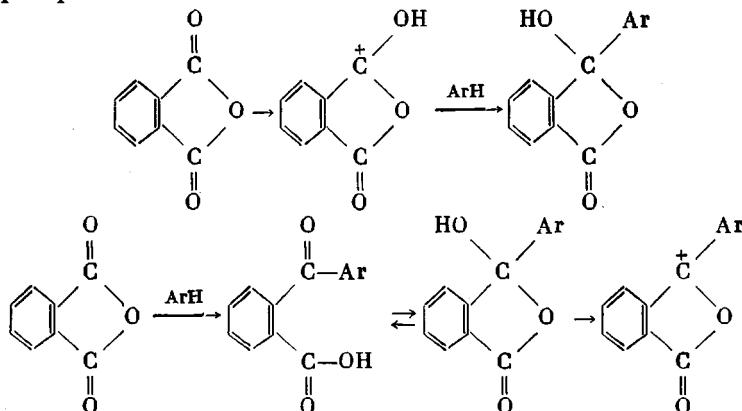
Предполагается [73], что образование фталидов имеет место при взаимодействии ароматических соединений с асимметрической формой поликарбоновой кислоты



Кроме того, источником образования фталидов могут явиться и кетонокислоты, которые легко и обратимо циклизуются

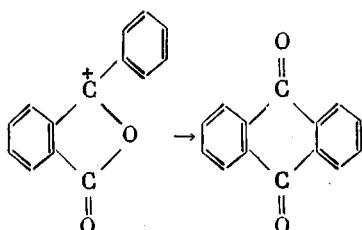


При ацилировании ароматических соединений ангидридами образование фталидов может протекать как без раскрытия ангидридного цикла, так и с раскрытием его



Определяющее влияние на дальнейшие превращения циклических катионов оказывают условия реакции. Так, в присутствии достаточных количеств катализатора и при эквимольном соотношении реагентов цикли-

ческий катион легко переходит в соединение хиноидного строения



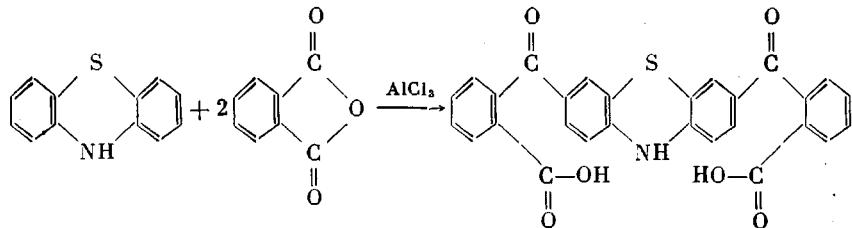
Результаты анализа функционального состава преполимеров и литературных данных привели нас к заключению о том, что образование лактонных циклов при поликонденсации ароматических соединений с диангидридами практически не имеет места. Этому препятствуют эквимольность исходных реагентов и обратимость самой реакции образования лактонных циклов. Кроме того, даже если и допустить такую возможность, то выделение преполимеров через натриевые соли и очистка их многостадийным переосаждением тех же солей должны в конечном счете привести не только к отделению лактонных структур, но и к деструкции последних с образованием кетонокислот.

Как отмечено выше, в реализации сопряжения первостепенную роль играет строение и структура макромолекул полисопряженных систем. Поэтому для получения полихинонов с преимущественно линейной аннеляцией ароматических и хиноидных циклов чрезвычайно важны направление и селективность ацилирования как на стадии образования преполимеров, так и на стадии их циклизации.

Попытки установить строение преполимеров, а также полихинонов на их основе с помощью ЯМР-спектроскопии не дают однозначного ответа вследствие плохой разрешимости спектров не только самих преполимеров, но и модельных соединений. Не дают однозначного ответа на этот вопрос и результаты расчетов индексов реакционной способности исходных мономеров и их ацильных производных, за исключением соединений биарильного строения.

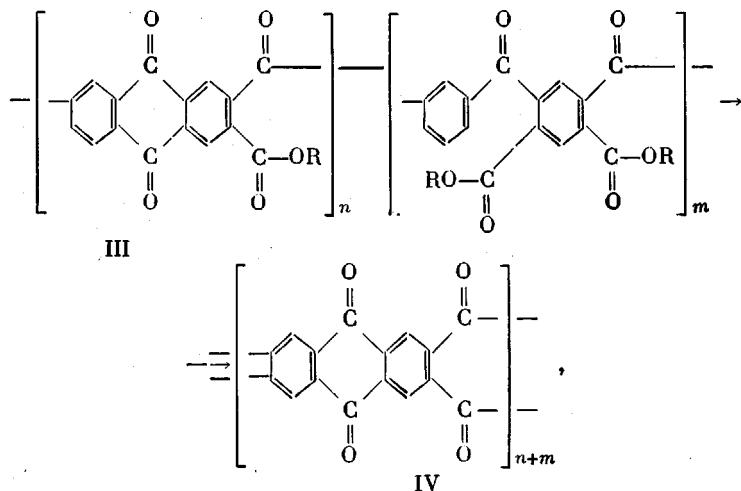
Тем не менее, анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных позволяет довольно ясно представить строение преполимеров — поликетонокислот и поликетоноэфиров, — а также продуктов их циклизации — полихинонов.

Известно, что ацилирование ароматических соединений в присутствии хлоридов металлов является очень селективной реакцией вследствие высокой чувствительности промежуточного реакционноспособного комплекса к стерическим факторам [55, 56, 73]. Установлено, что межмолекулярное ацилирование соединений биарильного строения при получении кетонов и кетонокислот на их основе протекает по *n,n'*-положениям [74], что достаточно хорошо согласуется с расчетами индексов реакционной способности. В гетероциклических ароматических соединениях замещение идет по *n,n'*-положениям по отношению к гетероатомам. При наличии в гетероцикле двух гетероатомов в реакции участвуют *n,n'*-положения по отношению к тому гетероатому, который обладает более сильными электронодонорными свойствами, например [75]



Циклизация кетонокислот и их различных замещенных, как об этом свидетельствуют результаты большого количества исследований, выполненных с привлечением модельных соединений и встречного синтеза, приводит к образованию хинонов с преимущественно линейной аннеляцией циклов [55, 58, 74].

Все это позволяет считать, что преполимеры (III) и полихиноны (IV), полученные в результате их циклизации, имеют следующее строение



где R=H, CH<sub>3</sub>.

В реальных условиях, естественно, будут иметь место определенные отклонения от идеальных структур. Кроме того, поскольку циклизация протекает практически в твердой фазе, высока вероятность образования при этом смешанных продуктов [54].

Появление в составе макромолекул преполимеров зациклизованных участков, т. е. участков, обладающих полисопряжением, приводит к обрыву цепи на ранних стадиях ее формирования (значения приведенной вязкости поликетонокислот обычно не превышали 0,2 дL/g). Это вполне согласуется со взглядами многих исследователей [5, 6, 8] на процесс образования полисопряженных систем. Естественно, что, исключив или уменьшив вероятность циклизации в процессе образования макромолекул, можно добиться увеличения молекулярной массы преполимеров. Улучшение вязкостных характеристик поликетоноэфиров, происходящее при замене диангидрида пиromеллитовой кислоты 2,5-дикарбометокситерефталоилхлоридом [76], вероятно, обусловлено именно этим. О существенном уменьшении вероятности циклизации в этом случае свидетельствуют результаты изучения кинетики внутримолекулярного ацилирования. Установлено, что энергия активации процесса циклизации поликетоноэфиров в 1,5–2 раза превышает аналогичные характеристики для поликетонокислот [77].

Жесткость макромолекул полихинонов, получаемых ацилированием ароматических и гетероароматических соединений, ухудшает доступность функциональных групп, следствием чего являются пониженные (на порядок) по сравнению с расчетными значения их электроннообменной емкости [70]. Окислительно-восстановительные потенциалы их также, очевидно, невелики: они легко переходят в лейкоформу, а при контакте с воздухом вновь быстро окисляются.

Значения удельной электропроводности ( $10^{-8}$ – $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), характер ее температурной зависимости и величины энергии активации проводимости (0,4–1,0 эВ) свидетельствуют о том, что лестничные и частично-лестничные полихиноны являются высокоомными полупроводниками [78]. Излом на температурной зависимости проводимости может быть обусловлен либо изменением при повышении температуры типа проводи-

Таблица 1  
Разложение закиси азота

Катализатор *	Поверхность, $m^2$	Каталитическая активность		Число свободных спинов на 1 г
		на 1 г	на 1 $m^2$	
ПАН-350	3	1840	610	$5,7 \cdot 10^{19}$
Полибензимидазол	1	300	300	$5,0 \cdot 10^{19}$
Полиаценхинон	90 **	980	11	$10^{21}$
ПИХ-250	1,6	640	400	$4,2 \cdot 10^{20}$
ПИБ-250	1	118	—	$1,7 \cdot 10^{21}$
	5,7	890	156	—

\* ПАН-350 — пиролизованный ПАН. Полиаценхинон — продукт конденсации антраценена с диангидридом пиromеллитовой кислоты [45]; ПИХ-250 — продукт конденсации полизопрена с хлоранилом; ПИБ-250 — продукт конденсации полизопрена с бензохиноном.

\*\* Активная поверхность не соответствует, по признанию авторов, измеренной.

Таблица 2  
Разложение циклогексанола

Катализатор	Поверхность, $m^2$	$H_2$		$H_2O$	
		%/г	%/ $m^2$	%/г	%/ $m^2$
ПАН-350	3	0,83	0,28	0,11	0,37
Полибензимидазол	1	0,54	0,54	1,7	1,7
Полиаценхинон	90	0	20,0	0	0,22
ПИХ-250	1,6	3,8	14,0	2,4	8,8
ПИБ-250	1	8,9	5,4	—	—
Полипиromеллитимид *	0	0	22,5	0	0
			23,5		

\* Концентрация ПМЦ  $10^{16}$  спин/г.

ности, либо повышением степени копланарности фрагментов макромолекул за счет увеличения их подвижности [38]. Собственная проводимость лестничных полихинонов, как это было установлено [79], является дырочной. Для некоторых полихинонов на основе соединений биарильного характера обнаружено повышение проводимости в области низких температур.

Лестничные полихиноны обладают внутренним фотоэффектом, величина которого определяется как длиной волны света, которым освещается образец, так и температурой измерения. Наибольшее влияние температура оказывает на фотопроводимость полихинонов, содержащих в цепи сопряжения иминные группировки [70].

Обладая заметной проводимостью и малой шириной запрещенной зоны, полихиноны проявляют, как и многие другие полисопряженные системы, каталитическую активность в некоторых реакциях. Приводимые данные (табл. 1 и 2) [80] свидетельствуют о том, что для лестничных полихинонов и хинонодержащих полимеров характерны не только достаточно высокая активность, но и селективность действия.

Для большинства полисопряженных систем установлена определенная взаимосвязь между концентрацией парамагнитных центров и их каталитической активностью [5, 7, 8, 81, 82]. Однако имеются и исключения из этого правила. Некоторые полимеры, обладая достаточно высоким содержанием парамагнитных центров, совершенно не проявляют каталитической активности [83]. При исследовании каталитической активности полиаценхинонрадикалов [82] было обнаружено, что, несмотря на примерно одинаковое содержание гетероатомов и аналогию в строении элементарных звеньев, активность их в реакции разложения муравьиной кислоты оказа-

лась различной. При этом обнаружилась корреляция между катализитической активностью и содержанием в элементарном звене этих полимеров функциональных групп.

В этой связи нам представляется интересным факт [84] существования линейной корреляции между отношением начальной скорости реакции разложения закиси азота (табл. 1) на термообработанных полигетероариленах к концентрации в них неспаренных электронов  $A$  и соотношением  $C/(C+N+O)$  для тех же полимеров. Значение величины  $A$  симбатно увеличивается с ростом времени релаксации неспаренного электрона, обусловленным температурой термообработки и строением полимера. Авторы работы [84] считают, что величина  $A$  определяется структурными перегруппировками, предшествующими графитизации; она уменьшается при приближении структуры полимера к структуре графита. Гетероатомы в полимерной цепи затрудняют графитизацию. Наибольшими значениями  $A$  должны обладать полисопряженные системы с возможно большим содержанием гетероатомов. Вполне вероятно, что такая же корреляция может существовать и для полихинонов. Установление ее на основании систематических исследований могло бы существенно облегчить решение вопросов направленного синтеза полихинонов и их применение в качестве катализаторов.

То же самое, очевидно, справедливо и в отношении других специфических свойств полихинонов. По предварительным данным они обладают весьма высокой радиационной устойчивостью. Вполне реально ожидать от лестничных и частично-лестничных полихинонов проявления ими биологической активности. Для некоторых линейных полихинонов наличие таких свойств уже обнаружено [85, 86].

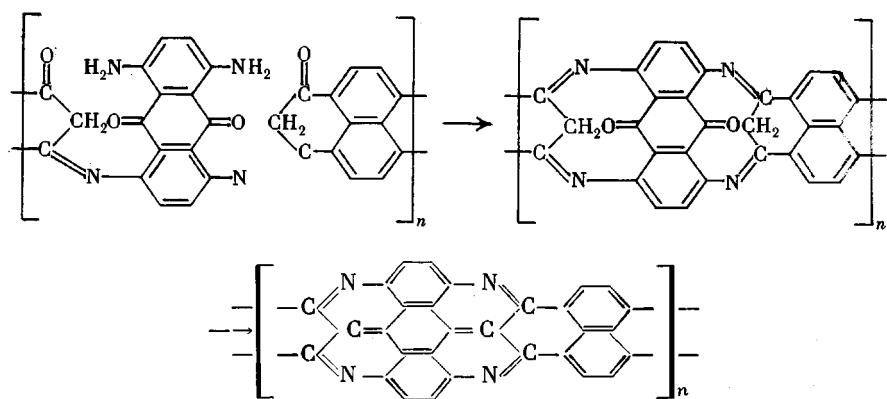
Введение полихиноновых или антрахиноновых фрагментов в основную цепь ряда известных полимеров позволяет существенно менять их свойства, значительно улучшая некоторые из них. Так, например, для увеличения термоокислительной стабильности рекомендуется вводить такие фрагменты в основную цепь полиэфиров [87], полиамидов [88] и полиимидов [89]. Пленки из модифицированных полиимидов сохраняют 35% от первоначального веса после выдержки их в течение 30 час. при 400° в атмосфере чистого кислорода. Модификация полиимидов приводит не только к увеличению их термоокислительной стабильности, но и к улучшению их прочностных показателей.

Марвел и сотр. [90–98] выполнили серию работ по приданию лестничным и частично-лестничным полимерам растворимости путем введения в состав макромолекул сопряженных фрагментов хиноидного строения. Двухстадийной поликонденсацией различных ди- и тетрафункциональных мономеров, один из которых обязательно являлся аминопроизводным антрахинона, ими был получен ряд хинонсодержащих полигетероариленов. Большинство их этих полимеров имели небольшую молекулярную массу: значения приведенной вязкости лежали в пределах 0,05–0,70 дL/g. Полимеры лестничного строения плохо или совсем не растворялись в известных растворителях, включая концентрированную серную кислоту и метансульфокислоту. После восстановления их гидросульфитом натрия в 80–90%-ном водно-щелочном ДМФ, которое проводили под током инертного газа, они образовывали 8–15%-ные растворы. Однако пленки и волокна, полученные из этих растворов, были очень хрупкими. Некоторые из полученных полимеров, несмотря на достаточное количество хиноидных группировок, после восстановления не образовывали растворимой лейкоформы. В то же время они хорошо растворялись в конц.  $H_2SO_4$ . Вероятно, основным препятствием для образования лейкоформы является плохая доступность функциональных групп, обусловленная конформацией макромолекул.

Достаточно большой молекулярной массой обладали только лестничные полипирролоны, синтезированные поликонденсацией 1,2,5,6-тетраами-

ноантрахинона с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Они обладали приведенной вязкостью до 2,3—2,7 дL/g, однако пленки и волокна, полученные из кубовых растворов этих полимеров, были такими же хрупкими, как и пленки из полимеров с небольшой молекулярной массой. Оказалось, что при восстановлении в щелочной среде полипирролоны подвергаются деструкции, в результате которой их молекулярная масса значительно понижается; приведенная вязкость полипирролонов после восстановления и регенерации падает до 0,7—0,8 дL/g. Деструкция, по мнению авторов, затрагивает одинарные имидные связи, оставшиеся в макромолекуле в результате неполной циклизации [95].

Введенные функциональные группы могут быть использованы также для направленного изменения строения и структуры полигетероариленов. Так, были получены новые термостойкие полимеры плоской графитоподобной структуры [99, 100]



Предполагалось, что из растворов лейкоформы фортополимера можно изготавливать волокна и пленки, которые затем будут подвергаться графитизации при значительно более низких температурах, чем это имеет место при графитизации с помощью пиролиза. Однако в водно-щелочном ДМФ достаточно хорошо (93 %) растворялись только образцы полимера с небольшой молекулярной массой (0,4 дL/g), причем в такой же степени они растворялись и в метансульфокислоте. Пленки и волокна, полученные из этих растворов, были хрупкими, хотя и сохраняли форму после графитизации. Образцы полимеров с достаточно большой молекулярной массой (приведенная вязкость растворимой фракции до 1,4 дL/g) после восстановления растворялись в водно-щелочном ДМФ лишь частично, но все же значительно лучше, чем в метансульфокислоте. Пленки и волокна, изготовленные из пастообразной массы, образовавшейся после восстановления, также оказались хрупкими. Плохую растворимость фортополимеров авторы связывают с образованием поперечных связей.

Рассмотренную попытку направленного улучшения одного из свойств полигетероариленов нельзя считать удачей. Однако при анализе полученных результатов обращает на себя внимание высокая термическая стабильность модифицированных полимеров. Некоторые из них теряют всего лишь 10 % веса при 900° в инертной атмосфере. Хинонсодержащие полигетероарилены начинают разлагаться на воздухе при тех же температурах ( $500 \pm 50^\circ$ ), что и в инертной атмосфере. Это, вероятно, может свидетельствовать о том, что введенные в макромолекулу сопряженные фрагменты хиноидного строения в определенной степени ингибируют процессы ее термоокислительной деструкции.

Введение добавок полихинонов в состав ряда известных полимеров по нашим предварительным данным значительно улучшает некоторые физи-

ко-механические свойства, увеличивает радиационную устойчивость, повышает выход коксового остатка при пиролизе и т. д.

Все отмеченное выше может служить подтверждением многообразия специфических свойств, присущих лестничным и частично-лестничным полихинонам, и позволяет надеяться на то, что в ближайшем будущем этот класс полимеров найдет широкое применение в различных областях науки и техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955.
2. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, ГНТИ, 1956.
3. Т. Д. Кэссиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, «Химия», 1967.
4. Д. Физер, М. Физер, Органическая химия, «Химия», 1969.
5. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. Н. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
6. Л. М. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», 1968.
7. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
8. Я. М. Паушкин, Т. Н. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные проводники, «Химия», 1971.
9. А. А. Берлин, Н. Т. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.
10. А. А. Берлин, Н. Т. Матвеева, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 2260.
11. В. П. Парин, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961.
12. В. П. Парин, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 510, 1962.
13. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 1689.
14. Ю. В. Киссин, Г. М. Пшеницына, Высокомолек. соед., 5, 7, 1069, 1963.
15. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1863.
16. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, А. А. Белкин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Х. Л. Брикенштейн, Пласт. массы, 1966, № 1, 3.
17. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 7, 661, 1965.
18. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., 8, 540, 1966.
19. А. А. Матнишян, А. А. Белкин, Х. Л. Брикенштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 1009, 1971.
20. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 909.
21. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 39, 1590, 1965.
22. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1351.
23. А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 593.
24. С. М. Межиковский, А. А. Матнишян, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А14, 2397, 1972.
25. А. А. Матнишян, А. Н. Зеленецкий, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А8, 1170, 1971.
26. А. А. Матнишян, Г. В. Фомин, Э. В. Прут, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 45, 1308, 1971.
27. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., А10, 1590, 1968.
28. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, З. С. Казакова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 532, 1967.
29. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Е. Ф. Развадовский, Высокомолек. соед., А9, 532, 1967.
30. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 2259, 1967.
31. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., А10, 1590, 1968.
32. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1890, 1968.
33. M. L. Josien, N. Fuson, I. M. Lebos, Th. M. Gregory, J. Chem. Phys., 50, 331, 1953.
34. M. L. Josien, I. Deschamps, J. Chem. Phys., 52, 213, 1955.

35. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. А. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, А. С. Зонина, С. И. Шергина, Докл. АН СССР, 169, 111, 1966.
36. Н. Итое, И. Кидо, Е. Имото, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 551, 1966.
37. А. А. Дулов, А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 74, 1970.
38. Г. А. Поль, М. Л. Хаггинс, Химия и технология полимеров, 1965, № 7, 117.
39. А. В. Топчиеев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
40. А. А. Гуров, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 998.
41. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева, Г. В. Дралюк, Л. М. Омельченко, О. В. Смирнова, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
42. Б. И. Лиогонький, Г. В. Дралюк, А. А. Гуров, И. И. Левантовская, Эмин Абдулла-Заде, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 2488, 1968.
43. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, Б. И. Западинский, А. Н. Зеленецкий, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, Ин-т хим. физики АН СССР, 1970, стр. 105.
44. С. Marschalk, Bull. Soc. chim., 1942, № 9, 400.
45. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085, 1962.
46. H. A. Pohl, D. A. Opp, J. Phys. Chem., 66, 2121, 1962.
47. H. A. Pohl, C. G. Gogos, C. Cappas, J. Polymer Sci., A1, 2207, 1963.
48. Г. Поль, Д. Борнманн, Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 81.
49. Г. Поль, Химия и технол. полимеров, 1963, № 9, 3.
50. H. A. Pohl, R. P. Chartoff, J. Polymer Sci., A2, 2787, 1964.
51. R. D. Hartman, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., A1, 1135, 1968.
52. H. A. Pohl, I. R. Wyhof, J. Non-Crystl. Solids, 1972, № 11, 137.
53. A. R. Blythe, Advances Chem., 27, 134, 321, 1971.
54. Г. Марк, Успехи химии, 42, 1265, 1973.
55. A. Peto, Fridel-Crafts and Related Reactions, v. 3, New York – London, 1965, p. 540.
56. R. Gore, Fridel-Crafts and Related Reactions, v. 3, New York – London, 1965, p. 3.
57. Д. К. Салтыбаев, Б. А. Жубанов, В. Г. Гуцалюк, Сб. Синтез и исследование полимеров, «Наука», Алма-Ата, 1975.
58. Э. Стрейтвигер, Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков, «Мир», 1965.
59. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, В. Г. Дядюша, В. Н. Хильченко, Методы вычислений в квантовой химии, «Наукова думка», 1967.
60. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Аламбеков, Д. К. Салтыбаев, Acta chim. Acad. scient Hung., 81, 323, 1974.
61. Д. К. Салтыбаев, Б. А. Жубанов, В. Г. Гуцалюк, С. С. Кожабеков, З. А. Шишкина, А. Г. Батырбаев, Авт. свид. 433183; Бюлл. изобретений, 1974, № 23.
62. Б. А. Жубанов, В. Г. Гуцалюк, Д. К. Салтыбаев, С. С. Кожабеков, А. Г. Батырбаев, З. А. Шишкина, Авт. свид. 492525; Бюлл. изобретений, 1975, № 43.
63. Д. К. Салтыбаев, С. С. Кожабеков, З. А. Шишкина, В. Г. Гуцалюк, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 48.
64. G. A. Olah, S. I. Kuhn, H. S. Flood, B. A. Hardil, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2203, 1964.
65. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», 1965.
66. В. А. Коптиюк, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 26, 247, 1976.
67. А. Пюльман, Б. Пюльман, Квантовая биохимия, «Мир», 1965.
68. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967.
69. Н. Вебер, Кандидатская диссертация, Ташкент, 1969.
70. Д. К. Салтыбаев, Б. А. Жубанов, Вестник АН КазССР, 1976, № 12, 29.
71. F. C. Hensen, B. I. Jager, Polymer Letters, 13, 716, 1972.
72. S. W. Schallaby, E. L. Caffery, Polymer Preprints, 14, 1310, 1973.
73. F. Jensen, G. Goldman, Fridel-Grafts and Related Reactions, New York – London, 3, 1003, 1965.
74. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1949.
75. К. А. Петров, К. Д. Джундубаев, Л. Н. Андреев, Р. И. Кожахметова, Химия фен-тиазина и его производных, Фрунзе, «Илим», 1971.
76. С. С. Кожабеков, Д. К. Салтыбаев, В. Г. Гуцалюк, Б. А. Жубанов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 6, 43.
77. С. С. Кожабеков, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, ИХН АН КазССР, 1975.
78. Д. К. Салтыбаев, Ф. И. Трунина, А. Я. Светов, В. Г. Гуцалюк, Preprints of papers presented at International Symposium on Makromolecules, Madrid, 1974, p. 15.
79. Г. Поль, Д. А. Борнманн, В. Ито, Органические полупроводники, «Мир», 1965.
80. Г. Дава, Ж. Галлард, Ф. Тэссиси, Ф. Трэйнард, Химия и технол. полимеров, 1964, № 3, 127.

81. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, М. Г. Черкашин, Кинетика и катализ, 4, 431, 1963.
82. М. М. Сахаров, О. М. Головина, Проблемы кинетики и катализа, 1973, № 19, 94.
83. Г. К. Боресков, Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, 144, 1069, 1962.
84. I. Gallard, A. Pecher-Reboul, Ph. Traynard, J. Catalysis, 13, 261, 1969.
85. А. А. Берлин, Г. Н. Богданов, Н. П. Коновалов, Б. И. Лиогонький, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, серия биолог., 1971, 294.
86. Н. П. Коновалов, Г. Н. Богданов, Л. С. Васильева, Л. М. Дронова, Л. А. Матвеева, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 162, 1966.
87. Японск. пат. 4843668, 1973.
88. Пат. ФРГ 2056710, 1972.
89. Пат. США, 3702318, 1972.
90. W. Bracke, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3177, 1970.
91. R. Pense, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3189, 1970.
92. H. Kokelenberg, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3199, 1970.
93. A. Banihashemi, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3211, 1970.
94. P. K. Dutt, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3225, 1970.
95. I. Szita, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 9, A-1, 415, 1971.
96. I. Szita, L. H. Brannigan, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 9, A-1, 691, 1971.
97. R. Mortier, P. K. Dutt, J. Hoefnagel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3337, 1971.
98. M. Bruma, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2385, 1974.
99. S. A. Hurley, P. K. Dutt, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1243, 1972.
100. B. Kelman, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2125, 1975.

---

## LADDER AND PARTIALLY-LADDER POLYQUINONES

*Saltybaev D. K., Zhubanov B. A., Pivovarov L. V.*

### Summary

An attempt is made to generalize the data available in literature about ladder and partially-ladder polyquinones, different methods of their synthesis, the dependence of the polymeric properties on their functional composition and structure are considered and compared. Ladder polyquinones have a complex of valuable properties, peculiar to both the redox polymers and polyconjugated systems that can be very perspective for their use for scientific and practical problems. Of the considerable interest is a possibility to directly vary the properties of the known polymers by means of their modification using oligo- or polyquinones.

---