

УДК 66.095.26+678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХИНОЛИНА В КОМПЛЕКСЕ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин

В статьях [1—4] на примерах пиридина и трифенилтриамина была показана возможность полимеризации азотсодержащих ароматических гетероциклов в комплексах с галогенидами переходных металлов. Настоящая работа посвящена полимеризации в аналогичных условиях другого ароматического гетероциклического соединения — хинолина.

Для получения комплекса $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ использовали хинолин, высушенный над КОН и свежеперегнанный в вакууме над металлическим натрием (n_D^{20} 1,6268), и хлористый цинк марки х.ч. Получение комплекса, полимеризацию, выделение продуктов полимеризации, измерение характеристической вязкости и снятие ИК-спектров проводили, как описано в [4]. Продукты полимеризации, как правило, пересаждали из серной кислоты водой. В некоторых опытах вместо серной использовали муравьиную кислоту. Элементарный состав, ИК-спектры и характеристические вязкости полимеров, полученных в одинаковых условиях, но пересаженных в одних случаях из серной, а в других — из муравьиной кислоты, совпадали.

При нагревании расплава комплекса $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ при температурах выше 310° наблюдается образование темноокрашенных продуктов. Длительное нагревание комплекса ниже этой температуры не приводит к заметным изменениям в системе. Однако добавление в качестве возбудителей небольших количеств доноров протонов (метафосфорная кислота, хлоргидрат хинолина) позволяет снизить температуру реакции до 250° . Очищенные и пересаженные продукты реакции представляют собой порошки, цвет которых с повышением температуры и увеличением продолжительности нагревания комплекса изменяется от красного до черного.

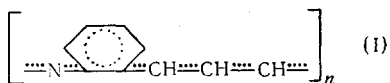
Элементарный анализ дает результаты, близкие к рассчитанным для хинолина. Так, для вещества, полученного при нагревании комплекса при 300° в течение 10 час. в присутствии 6 вес. % HPO_3 ,

Найдено, %: С 82,75; N 10,55; H 5,19.

C_9H_7N . Вычислено, %: С 83,72; N 10,85; H 5,42.

Это позволяет заключить, что реакция приводит к образованию полимеров хинолина.

Мы предполагаем, что, как и в случае пиридина, полимеризация происходит с раскрытием шестичленного ароматического гетероцикла [1, 2, 4]. Тогда следует ожидать образования структуры типа:



На рис. 1 представлены ИК-спектры полихинолинов, полученных в различных условиях. Прежде всего следует отметить совпадение спектров образцов полихинолина, полученных при различных температурах и различной продолжительности полимеризации. Во всех спектрах присутствует полоса в области 1600 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям сопряженных связей в цепи. Однако в отличие от спектра полипиридина [4], спектры полихинолинов, как и следовало ожидать, содержат

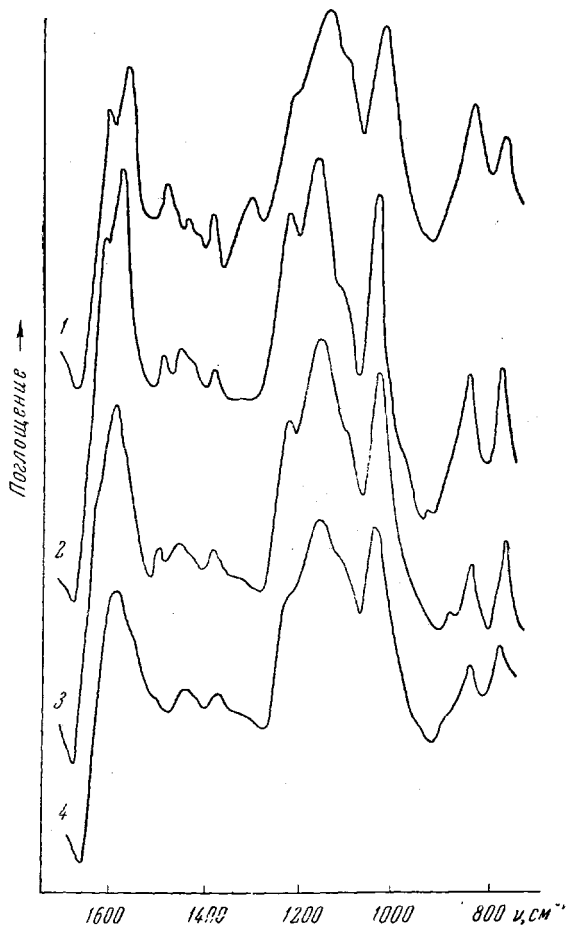
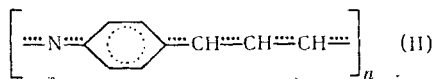
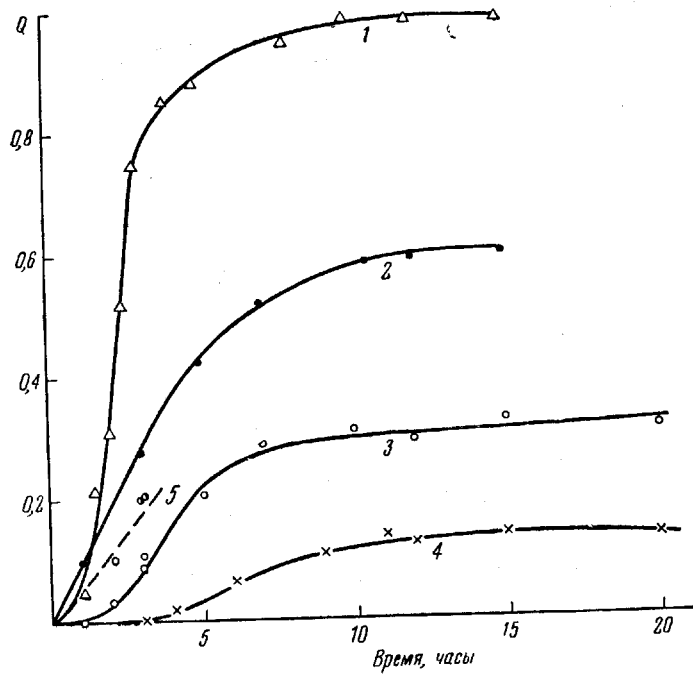


Рис. 1. ИК-спектры полихинолинов, полученных при различных температурах и продолжительностях полимеризации:

1 — 250° , 25 час.; 2 — 300° , 10 час.; 3 — 370° , 2 час.;
4 — 370° , 10 час.

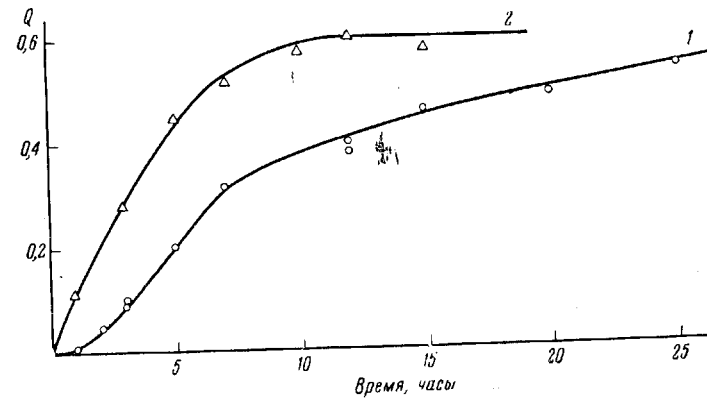
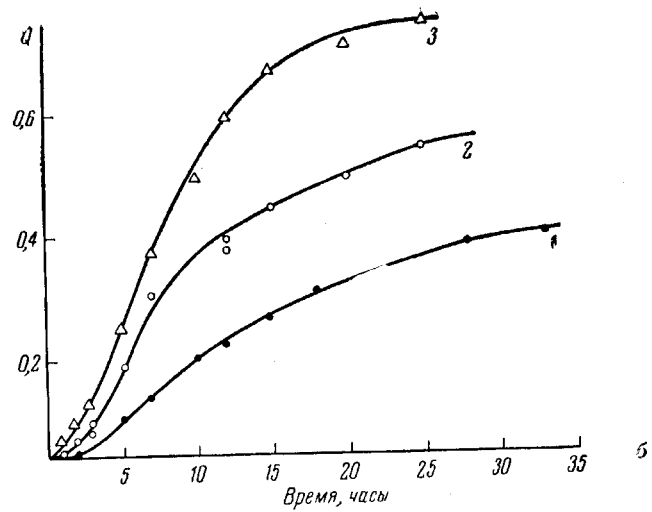
полосы в области $740\text{--}830\text{ см}^{-1}$, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям C—H в фенильных ядрах. Интересно отметить также, что наряду с полосой 750 см^{-1} , характерной для *орто*-замещенных бензола, во всех спектрах присутствует полоса 820 см^{-1} , характерная для *пара*-замещенных. Это можно объяснить изомеризацией, происходящей при росте цепей и приводящей к образованию, наряду со звеньями (I), звеньев строения





а

Рис. 2. Полимеризация хинолина в комплексе с $ZnCl_2$:
 а: 1 — 370° , без возбуждителя; 2, 3, 4 — соответственно $300, 280, 250^\circ$,
 6 вес. % HPO_3 ; 5 — 280° , 6 вес. % HPO_3 + 1,7 вес. % «заправки» по-
 лихинолина, предварительно полученного при 280° ; 6: 3 вес. %
 HPO_3 ; 1 — 290° ; 2 — 300° ; 3 — 320° ; в: 300° ; 1 — 3 вес. % HPO_3 ;
 2 — 6 вес. % HPO_3



в

Более подробно этот вопрос рассмотрен в следующей статье при обсуждении механизма полимеризации ароматических гетероциклов.

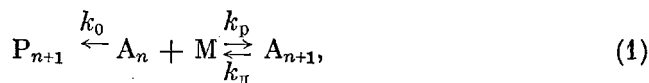
Изучение кинетики полимеризации хинолина показало, что для этой реакции качественно соблюдаются все закономерности, обнаруженные ранее для пиридина [1, 2, 4].

В частности, установлено, что кинетические кривые стремятся к предельным значениям степени превращения Q_e , возрастающим с повышением температуры (рис. 2, а, б). Этот факт, как показано в [4], по всей вероятности, следует приписать установлению в системе полимеризационно-деполимеризационного равновесия, условие которого приближенно записывается в виде равенства скоростей роста цепи и деполимеризации: $k_p A M_e - k_d A = 0$, где k_p и k_d — соответственно константы скоростей роста цепи и деполимеризации, M_e — равновесная концентрация мономера, A — концентрация активных центров. В пользу предположения об установлении равенства скоростей роста и деполимеризации свидетельствуют также данные по независимости предела от концентрации возбудителя (рис. 2, в).

Используя экспериментальные данные о температурной зависимости Q_e и формулу Вант-Гоффа, можно грубо оценить энтальпию и энтропию полимеризации* (рис. 3). Эти величины оказались соответственно равны ~ 9 ккал/моль и ~ 14 ккал/моль·град. Таким образом, полимеризация хинолина в комплексе с хлористым цинком происходит с отрицательным тепловым эффектом и возрастанием энтропии. Аналогичный результат ранее был получен для пиридина [4].

Установлено также, что предельная степень превращения, достигнутая при определенной температуре (300°), не уменьшается при продолжительном нагревании реакционной смеси при более низкой температуре (280°). Это значит, что полимерные цепи, образовавшиеся в системе, не участвуют в реакциях, приводящих к созданию активных полимерных частиц, способных подвергаться деполимеризации, т. е. реакция обрыва цепей практически необратима. Иными словами, по кинетическим причинам практически невозможно установление равновесия за счет частичной деполимеризации хинолина в системе, где концентрация мономера ниже равновесной.

Условия обратимости реакции роста цепи и необратимости реакции обрыва можно представить в виде схемы:



где n — коэффициент полимеризации, A_n — активный центр, M — молекула мономера, P_{n+1} — неактивная полимерная цепь, k_p , k_d и k_0 — соответственно константы скоростей роста, деполимеризации и обрыва (k_p , k_d и k_0 принимаются не зависящими от n). Вероятность продолжения цепи (φ) выражается уравнением:

$$\varphi = \frac{k_p M - k_d}{k_p M - k_d + k_0 M}. \quad (2)$$

* Подробнее этот вопрос рассмотрен в [4].

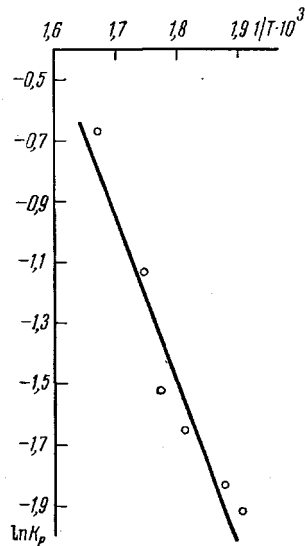


Рис. 3. Зависимость $\ln K_p$ от T^{-1}

Вероятность обрыва (f):

$$f = 1 - \varphi = \frac{k_0 M}{k_p M - k_d + k_0 M} \quad (3)$$

Из этих уравнений видно, что выполнение условия $k_p A M_c - k_d A = 0$ означает, что вероятность продолжения цепи становится равной нулю,

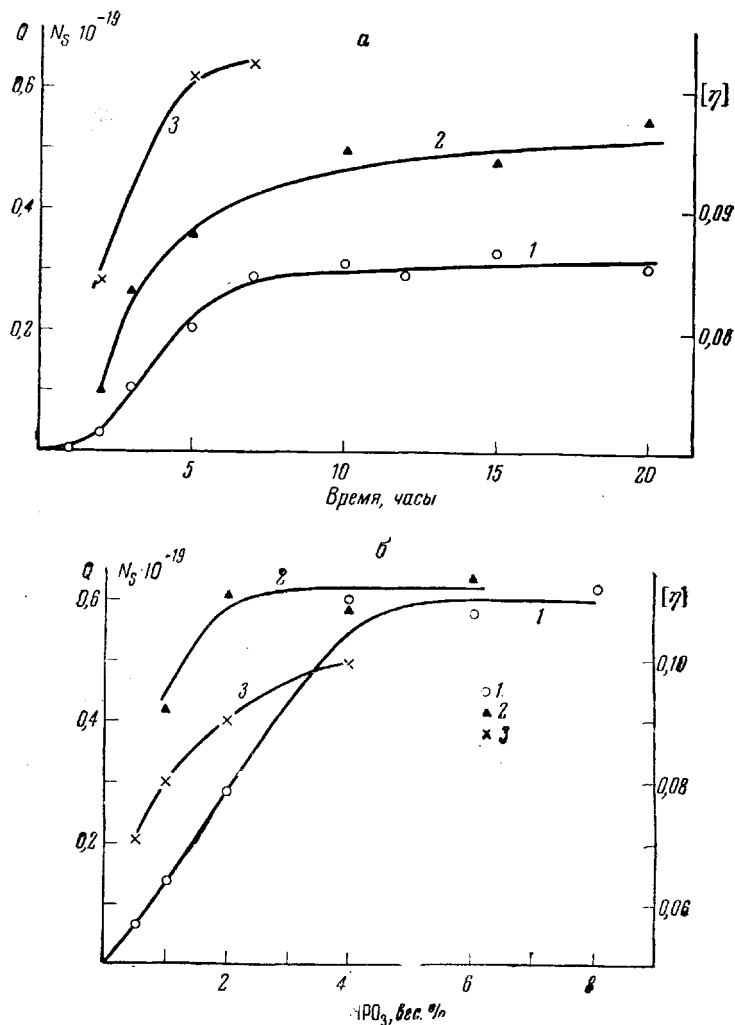


Рис. 4. Зависимость степени превращения (1), концентрации неспаренных спинов (2) и характеристической вязкости полихинолина (3): а — от продолжительности полимеризации. Температура 280°, 6 вес.% НРО₃; б — от начальной концентрации возбуждителя (НРО₃). Температура 300°, продолжительность полимеризации 10 час.

а вероятность обрыва — равной единице. Иными словами, после достижения равновесной концентрации мономера в системе прекращается образование полимера. Если при этом продолжается генерирование активных центров, то мономер расходуется на образование побочного низкомолекулярного продукта. Из рассмотренной схемы видно также, что условие необратимости реакции обрыва означает возможность достижения полимеризационно-деполимеризационного равновесия только с одной стороны —

при движении от M , больших M_e^* . Условие практической необратимости реакции обрыва находится в соответствии с данными о высокой кинетической стабильности полимеров с системой сопряжения. Однако оно реализуется и при радикальной полимеризации ряда винильных соединений вблизи предельной температуры: акрилонитрил, акриламид и др., для которых образование из неактивной полимерной цепи макрорадикала, способного деполимеризоваться с регенерацией исходного мономера, по кинетическим причинам оказывается маловероятно.

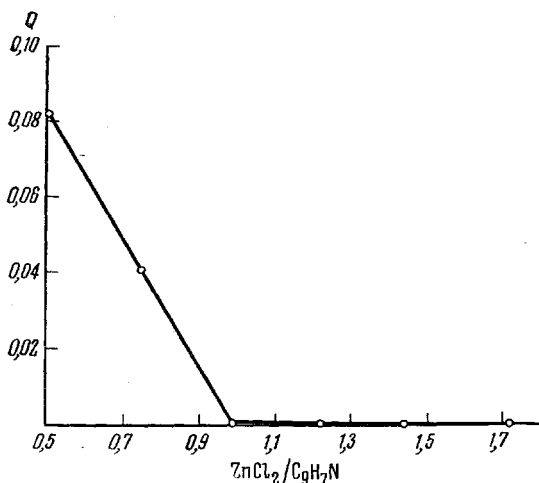


Рис. 5. Зависимость степени превращения от молярного отношения $ZnCl_2/C_9H_7N$.

Продолжительность полимеризации 3 часа, температура 280°

Кинетические кривые полимеризации хинолина, представленные на рис. 2, характеризуются индукционными периодами, которые вырождаются с повышением температуры полимеризации (рис. 2, *a*) и увеличением концентрации возбуждителя (рис. 2, *в*). Одна из возможных причин возникновения индукционных периодов состоит в автокаталитическом действии полихинолина, образующегося в ходе реакции. Справедливость этого объяснения доказана прямыми опытами по введению в исходную реакционную смесь «затравок» полихинолина, полученного предварительно полимеризацией в аналогичных условиях. Оказалось, что при введении затравки индукционный период снимается (рис. 2, *a*, кривая 5). Таким образом, полимеризация хинолина в комплексе с $ZnCl_2$, как и полимеризация пиридина, носит автокаталитический характер [5].

Характеристическая вязкость полихинолинов возрастает во времени симбатно с возрастанием степени превращения (рис. 4, *a*), а при фиксированной продолжительности полимеризации — с концентрацией возбуждителя (рис. 4, *б*). Интересно отметить, что с возрастанием характеристической вязкости и степени превращения увеличивается концентрация неспаренных спинов в образцах полихинолина (N_S), измеренная методом ЭПР. Этот результат паходит в соответствии с представлениями, развиваемыми Берлиным [6], который связывает появление сигнала ЭПР в поли-

* Термин «полимеризационно-деполимеризационное равновесие» в подобных случаях используется условно, поскольку при $k_p M = k_d$ равновесие в системе в действительности не устанавливается. Однако скорость расходования мономера на образование низкомолекулярных продуктов гораздо меньше максимальной скорости полимеризации. Поэтому наблюдаемые на кинетических кривых пределы приближенно можно считать истинными и использовать их значения для соответствующих вычислений.

мерах с системой сопряжения с обогащением их высокомолекулярными фракциями. Установление предельного значения N_s происходит практически одновременно с установлением предельной степени конверсии и предельного значения характеристической вязкости.

При добавлении к расплаву комплекса сверхстехиометрических количеств $ZnCl_2$ скорость полимеризации резко понижается (рис. 5).

Интерпретация полученных кинетических данных в рамках теории автокаталитической полимеризации и обсуждение механизма реакции будут приведены в следующем сообщении.

Авторы приносят глубокую благодарность М. В. Шишкиной (лаборатория М. М. Кусакова) за запись и обсуждение ИК-спектров и К. С. Конобеевскому (лаборатория Г. В. Виноградова) за запись спектров ЭПР.

Выводы

1. Показана возможность полимеризации хинолина в комплексе с хлористым цинком, которая происходит с раскрытием азотсодержащего гетероцикла и приводит к образованию полимера с системой сопряжения. Реакция инициируется протонсодержащими веществами.

2. Выход полимера во времени стремится к пределам, зависящим от температуры. Этот факт истолкован на основе представлений об установлении в системе полимеризационно-деполимеризационного равновесия.

3. Показано, что полимеризация хинолина носит автокаталитический характер и ускоряется в присутствии «затравок» заранее полученного полихинолина.

4. Характеристическая вязкость полимеров возрастает при увеличении продолжительности полимеризации, а при фиксированной продолжительности полимеризации — с увеличением начальной концентрации возбудителя. Одновременно возрастает концентрация неспаренных спинов в образующихся полихинолинах.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
7 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963.
3. В. П. Зубов, Ш. И. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1964, стр. 147.
4. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.
5. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1964, 391.
6. А. А. Берлиц, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 881.

POLYMERIZATION OF QUINOLINE COMPLEXATED WITH ZINC CHLORIDE

D. A. Topchiev, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

It has been shown that quinoline complexated with zinc chloride can be polymerized with opening of the nitrogen containing ring and the formation of a conjugated bond polymer. The reaction is initiated by proton-containing substances. The yield of the polymer with time tends to limits depending on the temperature, which is probably the result of establishment of polymerization-depolymerization equilibrium in the system. The polymerization of quinoline has been shown to be of an autocatalytic nature, being accelerated by seedings of previously prepared polyquinoline. The intrinsic viscosity of the polymer increases with increase in the polymerization time, and polymerization for a given time, with increase in initial concentration of initiator. Concurrently there is a rise in concentration of unpaired spins of the resultant polyquinolines.