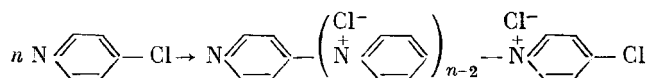


УДК 66.095.26+678.746

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
4-ХЛОРПИРИДИНА

А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, Г. В. Королев

Ранее было показано [1], что 4-хлорпиридин (ХП) термически полимеризуется с образованием макромолекул с сопряженными двойными связями:



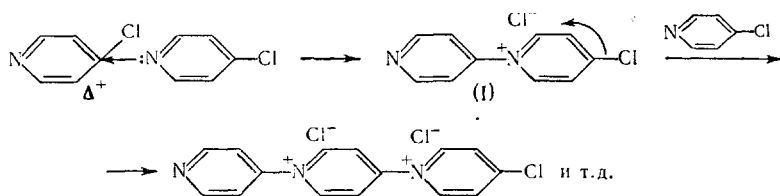
Синтезированный полимер имел повышенную электропроводность (10^{-3} — 10^{-7} ом/см), содержал, по данным электронного парамагнитного резонанса, $\sim 10^{18}$ спинов/г, причем эти свойства зависели от молекулярного веса полимера. Автокаталитический характер кинетических кривых объяснялся изменением активности концевго атома хлора при переходе к димеру, тримеру и т. д.

Полимеризация ХП вследствие своей простоты (невысокая температура процесса, отсутствие побочных реакций, доступность мономера) представляет хорошую модель для изучения механизма образования полисопряженных полимеров. Изучение механизма реакции, вероятно, может дать объяснение ряду химических превращений, которые обычно относят к самопроизвольному разрушению. Например, можно указать на спонтанное «разрушение» 4-фторпиридина, 4-нитропиридина, различных хлорметилпиридинов, димеризацию пиридоксина и др. [2—4].

Для кинетического изучения реакции был использован термометрический метод в варианте, ранее применявшемся для изучения трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов [5]. Метод является непрерывным и позволяет проводить изучение реакции при любых глубинах превращения мономера.

Для изучения механизма полимеризации ХП был исследован ряд веществ, которые, по нашему предположению, могли катализировать или ингибировать процесс (в отсутствие катализаторов реакция протекает с большим индукционным периодом).

При выборе веществ мы руководствовались следующими соображениями. Сравнительно высокую реакционную способность галоидпиридинов в положении 2 и 4, по сравнению с бензолом, можно объяснить отрицательным индукционным эффектом атома азота по отношению к кольцу, что следует из большей электроотрицательности азота по сравнению с углеродом. Полимеризация ХП состоит в последовательном присоединении молекул ХП друг к другу, т. е. нуклеофильной атаке гетероциклическим азотом углеродного атома в положении 4.



Можно предположить, что вещества, способные образовывать с азотом соединения типа четвертичных солей или комплексов, будут увеличивать оттяжку электронов от кольца, что должно привести к большей активности концевых атомов хлора. При этом в димере I концевой атом хлора вследствие наличия в цепи сопряжения положительного азота будет более активен, чем в мономерном XII. Увеличение активности концевых атомов хлора будет происходить до тех пор, пока при определенном числе звеньев

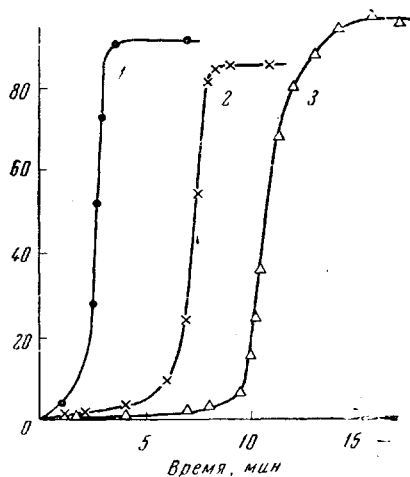


Рис. 1

Рис. 1. Влияние катализаторов на кинетику полимеризации 4-хлорпиридина:

1 — 1% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\tau_1 = 0,5$ мин., $\tau_2 \approx 3$ мин.; 2 — 1% $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\tau_1 = 2$ мин., $\tau_2 = 9$ мин.; 3 — 1% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\tau_1 = 5$ мин., $\tau_2 = 13$ мин. (По оси ординат глубина превращения, %)

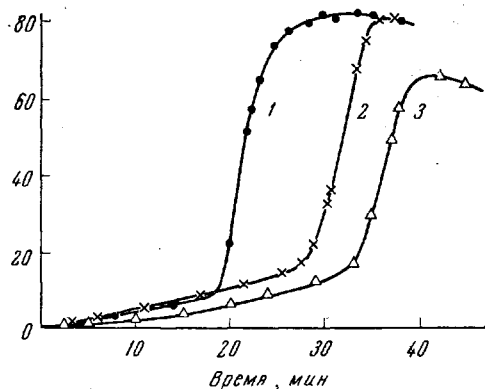


Рис. 2

Рис. 2. Влияние ингибиторов на кинетику полимеризации 4-хлорпиридина:

1 — 1% 1,4-дибромбутана; 2 — то же + 1% $\gamma\gamma'$ -дипиридила, $\tau_1 = 35$ мин., $\tau_2 = 63$ мин.; 3 — 1% 1,4-дибромбутана + 1% воды, $\tau_1 = 58$ мин., $\tau_2 = 90$ мин. (По оси ординат глубина превращения, %)

в молекуле полимера не произойдет стабилизация положительного заряда на углероде одним из электронов концевых третичных азотов, что приведет к образованию двойного макрорадикала. Подобное явление было показано ранее [6].

С целью получения информации об иницирующем акте полимеризации XII было изучено действие каталитических добавок ряда веществ, способных реагировать с азотом. Предварительные опыты показали, что безводные AlCl_3 и FeCl_3 вызывают быструю полимеризацию уже при комнатной температуре. В связи с этим применяли кристаллогидраты солей, которые обладают меньшей каталитической активностью. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые полимеризации XII с добавкой 0,5—1% солей. В табл. 1 представлены данные о влиянии катализаторов на различные стадии процесса. Как видно из таблицы, кристаллогидраты солей Al^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} значительно ускоряют полимеризацию XII, причем их действие проявляется как на начальной стадии реакции (уменьшение периода индукции τ_1), так и на времени достижения максимальной скорости полимеризации. Наиболее сильное действие оказывают соли Al. Тот

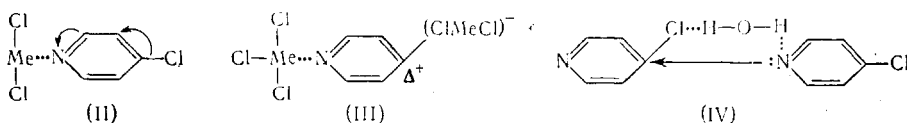
факт, что Co действует слабее, чем упомянутые металлы, хотя он образует очень прочные аммиакааты, заставляет предположить, что активация мономерного XII солями Al, Fe, Sn происходит не только по третичному атому азота, как показано на структуре II, но и по атому хлора

Таблица 1
Влияние различных солей на полимеризацию
4-хлорпиридина при 69°

Катализатор, 1 вес. %	Период индукции (τ), мин.	Время достижения максимальной скорости (τ ₂), мин.	Максимальная скорость, %/мин.
AlCl ₃ · 6H ₂ O	0,5	~ 3,5	80*
FeCl ₂ · 4H ₂ O	2	~ 9	70
SnCl ₂ · 2H ₂ O	5	~13	70
CoCl ₂ · 6H ₂ O	13	~19	27*
MnCl ₂ · 4H ₂ O	5	~33	3
BaCl ₂	5	~41	11
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	2	~ 3,5	73
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	15	~33	15
1,4-Дибромбутан	7	~28	13,5

* Температура опыта 67°.

(структура IV). В пользу этого говорит тот факт, что 1,4-дибромбутан, катализирующий полимеризацию, взаимодействует с образованием соли только с азотом XII и имеет приблизительно одну и ту же каталитическую активность с солями Co²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺



Вероятнее всего, начальным актом является присоединение соли к атому азота гетероцикла, после чего атом хлора, связь которого с атомом углерода ослаблена, образует с солью металла анион.

При изучении влияния ингибиторов на ход полимеризации использовали вещества, сопутствующие XII, — амины и воду. Как показали наши опыты (рис. 2), третичные амины (пиридин, γ,γ'-дипиридил) замедляют процесс. Ингибирующее действие третичных аминов подтверждает выдвинутое ранее предположение, что рост полимерной цепи происходит по концевому хлору, а не по концевому азоту.

В противном случае, более сильное основание — пиридин — вступал бы в реакцию быстрее, чем XII, что должно было бы привести к увеличению скорости реакции. Добавка ингибиторов почти не изменяет формы кинетической кривой. Факт сильного ингибирующего действия воды не очень ясен, так как имеются указания [7], что реакция Меншуткина катализируется следами воды. Вероятнее всего, в начальной стадии реакции это связано с образованием комплекса типа IV, который затем разрушается до неспособного к полимеризации 4-оксипиридина. Возможен и другой путь действия воды, который будет рассмотрен позднее. При добавлении смеси FeCl₂ и H₂O происходит уменьшение максимальной скорости полимеризации, но продолжительность индукционного периода не изменяется. В присутствии метанольного раствора щелочи XII не изменяется длительное время при нагревании при 100°.

Обращает на себя внимание необычная температурная зависимость скорости полимеризации XII. Кажущаяся энергия активации для любых стадий процесса (при малых глубинах превращения, по достижении максимальной скорости полимеризации и т. д.) сильно зависит от температуры даже в сравнительно узком температурном интервале. На рис. 3

и 4 и в табл. 2 приведены данные о влиянии температуры на ход полимеризации ХП в присутствии 1% 1,4-дибромбутана. В следующем сообщении будет дано обсуждение наблюдавшейся температурной зависимости скорости полимеризации в рамках гипотезы, предложенной ранее [8].

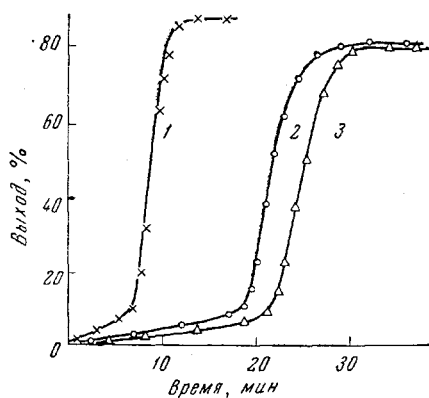


Рис. 3.

Рис. 3. Влияние температуры на кинетику полимеризации 4-хлорпиридина в присутствии 1% 1,4-дибромбутана:

1 — 78°, $\tau_1 = 4,5$ мин., $\tau_2 = 12$ мин.; 2 — 68°, $\tau_1 = 7$ мин.; $\tau_2 = 26$ мин.; 3 — 62°, $\tau_1 = 27$ мин., $\tau_2 = 48$ мин.

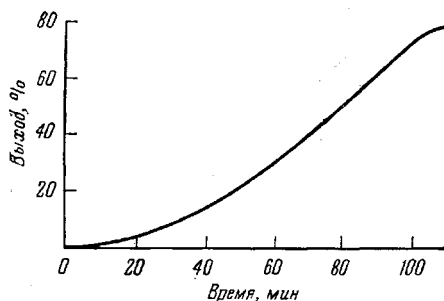


Рис. 4.

Рис. 4. Влияние температуры на кинетику полимеризации 4-хлорпиридина при 50° в присутствии 1% 1,4-дибромбутана

Низкие молекулярные веса поли-4-хлорпиридина, полученного при 50—70° (6—7 звеньев), связаны со специфическими свойствами полимеров с сопряженными двойными связями. Подобная картина наблюдалась и у других сопряженных полимеров [9]. В данном случае обрыв цепи и связанные с этим невысокие молекулярные веса, по-видимому, являются

Таблица 2

Влияние температуры на полимеризацию 4-хлорпиридина в присутствии 1% 1,4-дибромбутана

Температурный интервал, °С	Глубина пре-вращения, %	Энергия активации, ккал/моль	Температурный интервал, °С	Глубина пре-вращения, %	Энергия активации, ккал/моль
51—68	0	~35	62—78	0	~10
	10	~35		10	~10
	20	~50		20	~7
	30	~50		30	~7

следствием перераспределения электронной плотности при определенной длине цепи; при этом уменьшается активность концевого атома хлора. Наличие в полимере парамагнетизма, возрастающего с увеличением молекулярного веса, создает возможность донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами различного молекулярного веса. При этом образуются ассоциаты типа π -комплексов, в которых активные концевые атомы хлора закрыты для дальнейшей полимеризации, хотя подобные комплексы могут катализировать реакцию, что будет рассмотрено ниже.

Необходимо указать на следующую особенность полимеризации ХП, которая наиболее ярко проявляется в форме кинетических кривых: все они имеют автокаталитический характер. Обычно в такого рода процес-

сах подобное явление объясняется или расходом ингибитора в ходе реакции, или образованием в ходе реакции вещества, увеличивающего полярность среды. Последнее объяснение неприменимо в данном случае, так как сам полимер и даже хлористый пиридилпиридиний не растворимы в ХП.

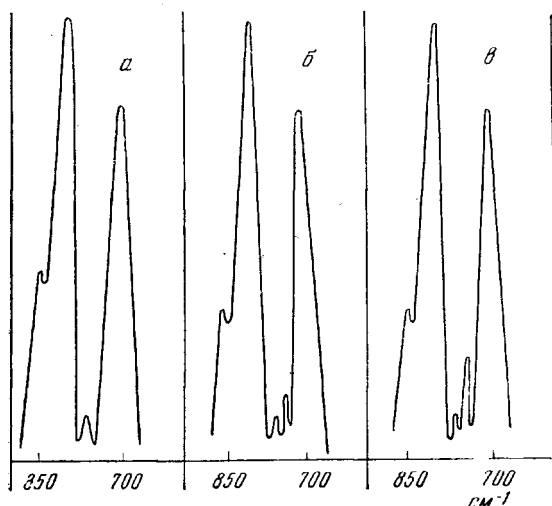


Рис. 5. Сравнение чувствительности методов определения пиридина в 4-хлорпиридине.

ИК-спектр: а — чистого 4-хлорпиридина, n_{20}^D 1,5309;
 б — 4-хлорпиридина с добавкой 1% пиридина n_{20}^D 1,5302;
 в — 4-хлорпиридина с добавкой 2% пиридина, n_{20}^D 1,5295

Автокаталитическую форму кривых нельзя объяснить и расходом ингибитора в ходе полимеризации. Это вытекает из следующих данных: 1) добавление ингибиторов и инициаторов не меняет форму кривой, а лишь увеличивает или уменьшает период индукции и время достижения максимальной скорости; 2) введение в мономер 10—15% мелкоизмельченного полимера в 2 раза уменьшает τ_2 ; 3) полученные экспериментальные результаты описываются кинетическими уравнениями, предложенными ранее для случая полимеризации, при которой полимер катализирует реакцию [8]; 4) в ходе полимеризации возникает сигнал ЭПР, увеличивающийся с ростом глубины превращения.

По изложенным выше причинам мы считаем, что автокаталитический характер реакции обусловлен влиянием образующегося парамагнитного полимера. Как видно из кинетических кривых, во всех случаях образующийся полимер начинает катализировать процесс при 15—20%-ной глубине превращения мономера. Основываясь на развиваемых в настоящее время представлениях об активирующей способности полимеров с сопряженными двойными связями (так называемая «локальная активация» химических реакций [10]), можно дать следующую вероятную схему катализа с участием полимеров. По мере роста полимерной цепи растет степень сопряжения, т. е. увеличивается делокализация электронов по цепи сопряжения макромолекулы, причем образуются парамагнитные фракции полихлорпиридина. Эти фракции вступают в донорно-акцепторные взаимодействия с диамагнитными молекулами полимера и мономера, причем по изложенным выше причинам в этих условиях происходит активация мономера. В пользу влияния парамагнитных частиц на протекание полимеризации говорит и тот факт, что вода сильно ингибирует процесс. Ранее было показано [1], что вода разрушает парамагнитные центры полимеров.

Экспериментальная часть

4-Хлорпиридин получали по методике, описанной ранее [1], и очищали многократным фракционированием в вакууме. Присутствие следов пиридина в мономере определяли по ИК-спектрам. В чистом ХП отсутствует полоса поглощения с частотой 736 см^{-1} , характерная для пиридина. При введении в чистый мономер 1—2% пиридина в спектре ХП появляется заметная полоса поглощения. Такой метод определения частоты более чувствителен, чем рефрактометрический. Сравнение чувствительности этих двух методов приведено на рис. 5.

Теплоту полимеризации (Q) определяли сопоставлением предельной глубины полимеризации в единицах температуры, измерявшейся на термометрической установке, с величиной молекулярного веса, определенного по концевому атому хлора в процессе полимеризации. Ковалентно связанный хлор переходит в ионный. Величина Q по результатам большего числа измерений составляет 12 ± 1 ккал/моль прореагировавшего мономера. Полученное значение Q использовано для расшифровки экспериментальных термометрических кривых при систематических измерениях, т. е. для перехода от единиц температуры к общепринятым единицам измерения глубины полимеризации.

Выводы

1. Проведено изучение ингибирующего и иницирующего влияния различных веществ на кинетику полимеризации 4-хлорпиридина.

2. Показано, что кристаллогидраты различных солей и галоидалкилы катализируют полимеризацию. Предложен возможный механизм иницирования.

3. Показано, что третичные амины и вода ингибируют полимеризацию 4-хлорпиридина. На основании этих данных сделан вывод, что рост полимерной цепи происходит по концевому атому хлора.

4. На основании кинетических данных высказано предположение о катализирующем влиянии полимера на ход полимеризации и предложен возможный механизм такого катализа.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 140, 598, 1961; А. А. Берлин, Л. В. Жеребцова, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., 6, 58, 1964.
2. J. P. Wibaut, W. J. Hobmes, Bull. Soc. chim. France, 1958, 424.
3. H. I. Hertog, F. W. Broekman, C. F. Combe, Recueil trav. chim., 70, 105, 1951.
4. T. Sorm, U. Sedivy, Collect. Czechoslov. Comm., 13, 289, 1948; S. A. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3363, 1941.
5. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 47.
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Липманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
7. Houben-Weyl, Methoden der organischen chemie, 1958, S. 596.
8. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 1073, 1963.
9. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7/8, 139.
10. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.

SOME ASPECTS OF THE POLYMERIZATION OF 4-CHLOROPYRIDINE

A. A. Berlin, E. F. Razvodovskii, G. V. Korolov

Summary

A preliminary study of the polymerization kinetics of 4-chloropyridine has been made using the thermometric method. Crystal hydrates of Al, Fe and Sn salts as well as 1,4-dibromobutane catalyze the reaction. Pyridine and water considerably retard it, leading to the conclusion that chain growth occurs through the chlorine atom. The temperature dependence of the polymerization has been examined and a possible mechanism of chain termination has been suggested. Based on the kinetic data, it has been inferred that the polymer has a catalytic effect on the course of the polymerization and a possible mechanism of the catalytic action has been proposed.