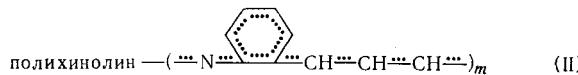
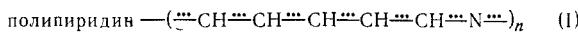


УДК 66.095.264 + 678 = 13 + 678.745

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА  
С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

*Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, М. В. Шишкина,  
В. А. Кабанов, В. А. Карагин*

Было показано [1—4], что при нагревании комплексов пиридина и хинолина с хлористым цинком происходит размыкание пиридинового цикла с образованием полимеров с системой сопряженных связей и атомов азота в цепи сопряжения. Образующиеся полимеры имеют строение:



Полимеризация, в обоих случаях инициируемая протонсодержащимися веществами, была изучена для пиридина (ПН) в температурном интервале 330—400°, для хинолина (ХН) — 250—400°. Представляло интерес выяснение возможности сополимеризации указанных мономеров. Для проведения сополимеризации ПН и ХН в смеси их стехиометрических комплексов с ZnCl<sub>2</sub> была выбрана температура 350°. При более высоких температурах происходит сшивание цепей полихинолина [5], в то же время при более низких температурах ПН полимеризуется с очень низкими предельными конверсиями [2].

Продукты нагревания смесей комплексов (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>·ZnCl<sub>2</sub> и (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>·ZnCl<sub>2</sub> в присутствии метафосфорной кислоты — порошки черного цвета, с металлическим блеском, хорошо растворимые в серной кислоте, хуже в муравьиной кислоте, неплавкие. Ранее нами было показано [4], что полихинолин (ПХН), в отличие от полипиридина (ППН), полностью растворяется в муравьиной кислоте. Было проведено дробное растворение продуктов полимеризации смеси комплексов ПН и ХН с ZnCl<sub>2</sub> вначале в муравьиной кислоте и затем оставшейся части в серной кислоте. Затем были сняты ИК-спектры высаженных из кислот и высушившихся полимерных продуктов. На рис. 1 представлены ИК-спектры крайних продуктов, высаженных из HCOOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водой. Спектры, как видно, мало отличаются.

Мы исследовали зависимость степени превращения мономеров в полимерный продукт от продолжительности полимеризации при 350° для раз-

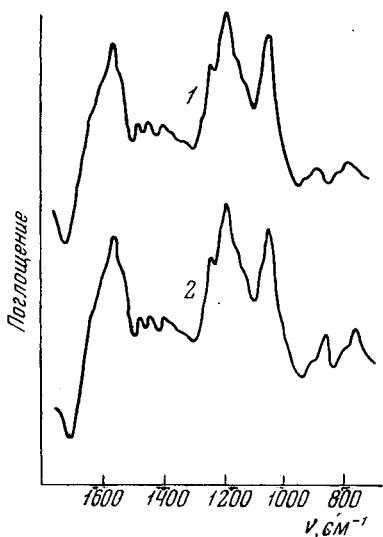


Рис. 1. ИК-спектры сополимерных продуктов:

1 — продукт получен высаживанием из муравьиной кислоты; 2 — продукт получен высаживанием из серной кислоты

построены калибровочные кривые, представленные на рис. 4. Для этого были определены оптические плотности полос дизамещенных бензольных ядер в ИК-спектрах механических смесей ППН и ПХН, полученных за-

личных исходных молярных отношений ПН и ХН в смесях их комплексов с хлористым цинком.

На рис. 2 приводятся кинетические кривые для исходных молярных отношений ХН : ПН = 7 : 3; 1 : 1; 3 : 7. Видно, что предельная степень превращения возрастает с увеличением содержания ХН в исходной мономерной смеси.

ИК-спектры ППН и ПХН приведены на рис. 3. В отличие от ИК-спектров ППН, в ИК-спектрах ПХН наблюдаются полосы 760 и 830  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие 1,2-(ortho)- и 1,4-(пара)-замещенным бензольным кольцам. Возможная причина образования *пара*-замещенных фенильных ядер при полимеризации ХН указана в работе [6]. ИК-спектры продуктов совместной полимеризации ПН и ХН (рис. 1) аналогичны ИК-спектрам ПХН, но интенсивность указанных полос в сополимерах ниже, чем в ПХН, и уменьшается с увеличением содержания пиридиновых звеньев в сополимере.

Отмеченные выше различия в ИК-спектрах ППН, ПХН и их сополимеров мы использовали для определения состава образующегося сополимерного продукта. Были

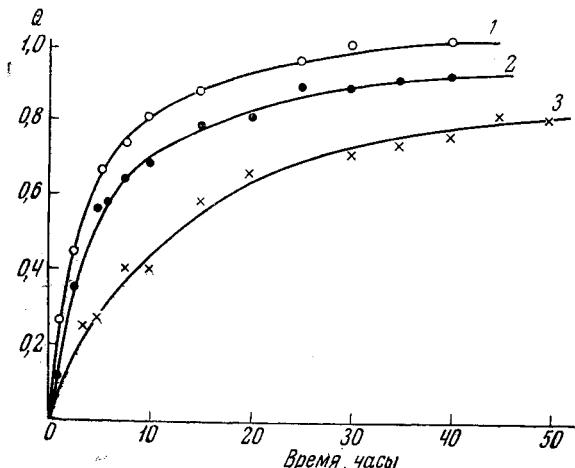


Рис. 2. Зависимости степени превращения от продолжительности полимеризации при 350°

Концентрация  $\text{HPO}_3$  — 0,4 моль/кг; молярное отношение Х : ПН в исходной мономерной смеси: 1 — 7 : 3, 2 — 1 : 1, 3 — 3 : 7

нее в аналогичных условиях. Молярная доля каждого полимера изменялась в смесях от 0 до 1. Определение оптических плотностей указанных полос производили методом базовой линии.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-10. Образцы для съемки спектров готовили методом таблетирования. В каждом опыте произво-

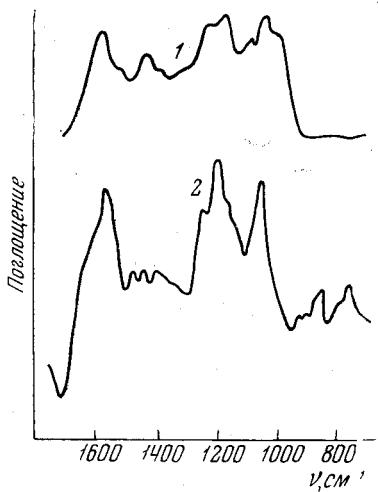


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры полипиридина (1) и полихинолина (2).

Полимеры получены при 350° в присутствии 0,4 моль/кг НРО<sub>3</sub>

Рис. 4. Калибровочные кривые:



Рис. 4

1 — зависимость оптической плотности полосы орто-замещенных фенильных ядер  $D_{760}$  от состава механической смеси ПН и ПХН, 2 — зависимость оптической плотности полосы пара-замещенных фенильных ядер  $D_{830}$  от состава смеси

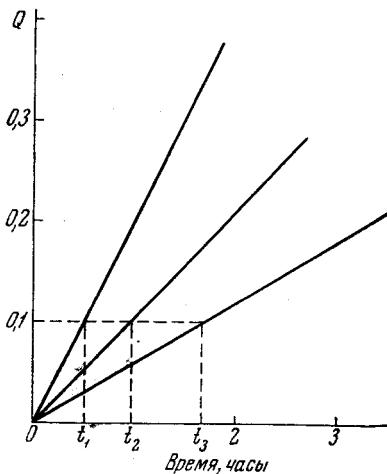


Рис. 5

Рис. 5. Начальные участки кривых зависимости степени превращения от продолжительности полимеризации;  $t_1$ ,  $t_2$ , и  $t_3$  — значения продолжительности полимеризации, соответствующие 10%-ной конверсии, для исходного отношения ХН : ПН в мономерной смеси 7 : 3; 1 : 1; 3 : 7 соответственно

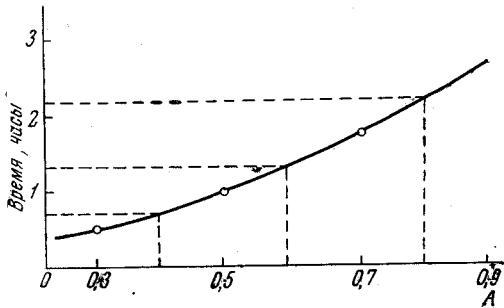


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость продолжительности полимеризации, необходимой для достижения 10%-ной конверсии, от состава исходной мономерной смеси. А — Молярное соотношение ПН : ХН

дили трехкратное таблетирование для исключения концентрационных ошибок\*. На рис. 5 даны начальные участки приведенных выше кинетических кривых. По этому графику была найдена продолжительность по-

\* В этой части работы принимали участие Т. З. Табасаранская и Т. А. Поликарпова.

лимеризации, соответствующая 10% -ной конверсии для каждой кривой. Интерполяцией, как показано на рис. 6, были найдены значения продолжительности полимеризации, соответствующей 10% -ной конверсии, для других исходных молярных отношений ХН : ПН в мономерной смеси. Затем мы получили сополимерные продукты для различных исходных смесей со степенью превращения 0.1. Определив оптические плотности  $D_{760}$  и  $D_{820}$  в ИК-спектрах полученных сополимеров, а также используя калибровочную кривую, построили кривую зависимости состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (рис. 7).

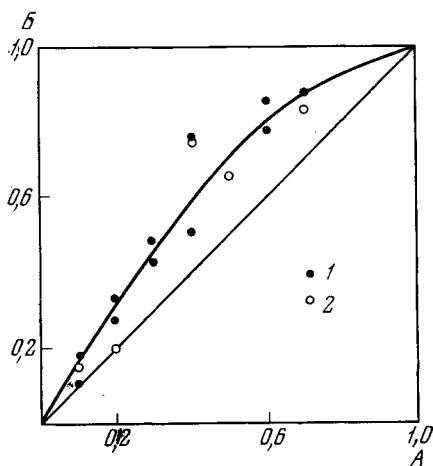


Рис. 7. Зависимость состава сополимерного продукта от состава исходной мономерной смеси

Сополимеры получены при  $350^\circ$  в присутствии 0,4 моль/кг НРО<sub>3</sub>. Степень конверсии для всех сополимеров составляет 0,1. 1 — состав определен по полосе орто-замещенных фенильных ядер, 2 — состав определен по полосе пара-замещенных фенильных ядер. А — содержание ХН в исходной смеси, мол. доля; Б — содержание ХН в сополимере, мол. доля

При помощи уравнения Майо — Льюиса были найдены относительные активности ПН ( $r_1$ ) и ХН ( $r_2$ ). Они оказались равными  $r_1 = 0,63 \pm 0,04$ ;  $r_2 = 2,7 \pm 0,4$ . Следует отметить, что полученные значения  $r_1$  и  $r_2$  лишь условно описывают сополимеризацию ПН и ХН. Это связано с тем, что метод определения констант сополимеризации, основанный на уравнении Майо — Льюиса, применяется для описания радикальной сополимеризации, и не ясно, насколько достоверные результаты дает использование этого метода для анализа сополимеризации ХН и ПН в смеси их комплексов с хлористым цинком, как и вообще для ионных полимеризаций.

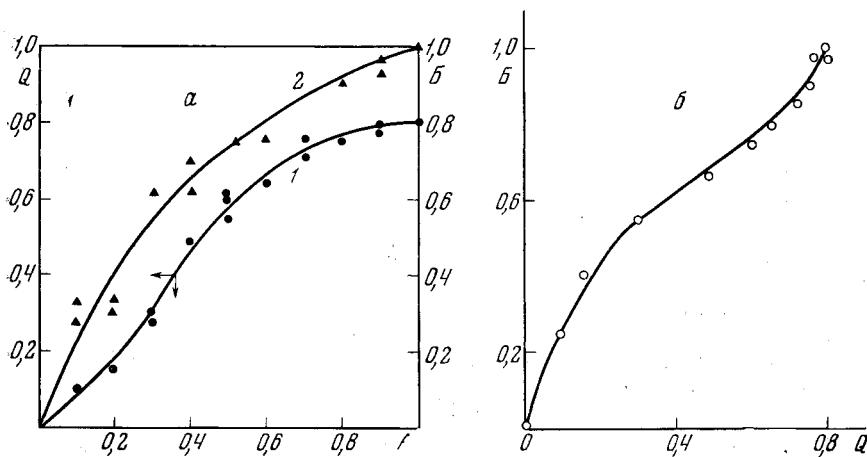


Рис. 8. а — Влияние состава исходной мономерной смеси на степень превращения мономеров в сополимер (1) и на состав сополимера (2). Сополимеры получены при  $350^\circ$  и продолжительности полимеризации 5 час. б — Зависимость состава сополимера от степени превращения А — содержание ХН в исходной смеси, мол. доля; Б — содержание ХН в сополимере, мол. доля

На рис. 8, а показана зависимость выхода сополимерного продукта, полученного при  $350^\circ$  и продолжительности полимеризации 5 час., от состава

исходной мономерной смеси. Сополимеры получены в присутствии 0,4 моль НРО<sub>3</sub>/кг. Здесь же приводится зависимость состава образующихся сополимеров от состава исходной мономерной смеси. На рис. 8, б приведена зависимость состава сополимеров от степени конверсии, определенная из рис. 8, а. Видно, что для всех исходных составов мономерной смеси сополимер обогащен звенями ХН, и с возрастанием степени конверсии увеличивается содержание ХН в полимерном продукте. Эти результаты качественно согласуются с найденными значениями эффективных констант сополимеризации.

На рис. 9, а приведена зависимость выхода полимерного продукта от продолжительности полимеризации при исходном молярном отношении ХН : ПН = 1. На этом же рисунке показано изменение состава образующихся сополимеров с увеличением продолжительности полимеризации. Используя эти данные, построили кривую зависимости состава сополимеров от степени конверсии (рис. 9, б).

Из рис. 9, а и б следует, что для данного исходного состава с увеличением продолжительности полимеризации, т. е. с возрастанием степени конверсии, увеличивается количество ПН, вошедшего в полимерный продукт. Естественное объяснение этого эффекта состоит в следующем: с увеличением продолжительности полимеризации происходит возрастание выхода полимерного продукта и соответственное изменение состава мономерной смеси, что связано с указанным выше различием в значениях  $r_1$  и  $r_2$ . Это приводит к соответствующему изменению состава образующегося сополимера.

Таким образом, использование комплексов позволяет не только провести полимеризацию ПН и ХН, не полимеризующихся в обычных условиях, но и осуществить их сополимеризацию.

### Выводы

1. Осуществлена сополимеризация пиридина и хинолина при нагревании смеси комплексов  $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$  и  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  при 350° в присутствии протонсодержащего возбудителя.

2. Изучена зависимость выхода сополимерного продукта от продолжительности полимеризации для различных составов исходной мономерной смеси.

3. При помощи ИК-спектрального анализа был определен состав образующихся сополимерных продуктов.

4. Показано, что для всех исходных составов мономерной смеси, при данной продолжительности полимеризации, сополимерный продукт обогащен звеньями ХН.

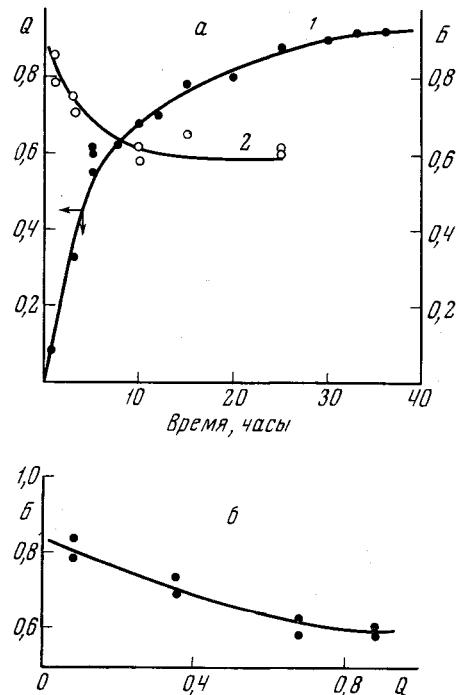


Рис. 9. а — Влияние продолжительности полимеризации при 350° в присутствии 0,4 моль/кг НРО<sub>3</sub> на степень превращения (1) и на состав образующегося сополимера (2). б — Зависимость состава сополимера от степени превращения  
Б — содержание ХН в сополимере, мол. доля

щен звеньями хинолина. Найдены эффективные константы сополимеризации. Они оказались равными  $r_2$  (хинолин) =  $2,7 \pm 0,4$ ;  $r_1$  (пиридин) =  $= 0,63 \pm 0,04$ .

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

Поступила в редакцию  
2 VIII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
2. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.
3. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 391.
4. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 6, 1814, 1964.
5. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1760, 1966.
6. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., 6, 1852, 1964.

---

#### COPOLYMERIZATION OF COMPLEXES OF PYRIDINE AND QUINOLINE WITH ZINK CHLORIDE

*D. A. Topchiev, V. G. Popov, M. V. Shishkina, V. A. Kabanov,  
V. A. Kargin*

#### Summary

Copolymerization of pyridine and quinoline has been carried out at heating the mixture of complexes  $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$  and  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  at  $350^\circ C$  in presence of initiator —  $HPO_3$ . The dependence of copolymer yields on time for different initial monomer mixtures has been obtained. The copolymers compositions are determined using IR-spectra of the copolymers, polypyridine and polyquinoline. Quinoline is shown to be more active monomer and the copolymers are enriched with its units at all the compositions of monomeric mixture. The copolymerization constants of pyridine ( $M_1$ ) and quinoline ( $M_2$ ) are  $r_1 = 0,63 \pm 0,04$ ,  $r_2 = 2,7 \pm 0,4$ .