

УДК 541.64:547 (821+831):542.952/954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА
ПРИ РЕАКЦИИ С ТРИМЕТИЛБОРОМ

*Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, М. И. Биценко,
А. И. Якубчик*

Ранее нами была описана принципиальная возможность полимеризации пиридина и хинолина при реакции с триметилбором [1].

В данном сообщении приведены более полные данные о процессе, а также обсуждены некоторые его особенности.

Экспериментальная часть

Пиридин марки ч., высушенный над свежепрокаленной окисью бария, перегоняли в токе аргона над KOH, затем разгоняли над металлическим натрием на колонке эффективностью ~50 теоретических тарелок и отбирали фракцию с т. кип. 115,1°, n_D^{20} 1,5100. Хинолин, очищенный через комплексное соединение с хлористым цинком [2], имел n_D^{20} 1,6270, т. кип. 112,5—113,5°/14 мм.

Метод проведения полимеризации, выделение и анализ полимеров и газообразных продуктов, а также синтез триметилбора аналогичны описанным в [3].

Вязкость измеряли в диметилформамиде при 20° в вискозиметре Уббелоде.

Рентгенограммы снимали на приборе УРС-50И, спектры ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1301 при 300° К в кварцевых ампулах диаметром 5 мм. ИК-спектры полимеров снимали в таблетках с бромистым калием на приборе UR-10; спектры хинолина и пиридина — в кювете с толщиной слоя 25 мк.

Результаты и их обсуждение

При добавлении триметилбора к пиридину или хинолину уже при комнатной температуре происходило образование твердых комплексов белого цвета. Комплекс пиридина был выделен и исследован. Этот комплекс растворим в эфире, бензоле, ацетоне, диметилформамиде и других растворителях.

Найдено, %: C 69,86; H 10,37; N 9,33; В 8,43. $C_5H_5N \cdot B(CH_3)_3$. Вычислено, %: C 71,11; H 10,37; N 10,37; В 8,15.

Температура плавления комплекса 56—58°; молекулярный вес, определенный криоскопическим методом в бензоле, 125 (вычислено — 135). Таким образом, полученный комплекс соответствовал составу $C_5H_5N \cdot B(CH_3)_3$.

Комплекс хинолина исследовать не удалось ввиду его неустойчивости на воздухе. Была определена лишь его т. пл. (69—72°). Меньшая стабильность комплекса хинолина с триметилбором по сравнению с пиридиновым комплексом согласуется с литературными данными [4], относящимися к комплексам пиридина или хинолина с дибораном и, по всей вероятности, может быть объяснена тем, что хинолин является более слабым основанием, чем пиридин.

В результате нагревания полученных комплексов при 300—360° для пиридина и 270—340° для хинолина было установлено, что продуктами реакции являются окрашенные твердые соединения и газ, который хроматографически был идентифицирован как метан (контрольные опыты с чистым пиридином и хинолином в аналогичных условиях показали, что ни один из упомянутых выше продуктов реакции в данном случае не образуется).

В случае хинолина полученные твердые продукты имели окраску от красной до темно-коричневой, а для пиридина — от коричневой до черной.

Окраска продуктов зависит от продолжительности и температуры процесса. С ростом температуры и продолжительности опытов наблюдалось углубление окраски. Образцы, полученные полимеризацией хинолина, имеют несколько лучшую растворимость по сравнению с образцами, полученными при полимеризации пиридинина.

Характеристическая вязкость имела значение 0,04–0,05 и 0,05–0,07 дL/g для продуктов, полученных из пиридинина и хинолина (соответственно), что соответствует полимерам со сравнительно невысоким молекулярным весом.

Сравнение ИК-спектров полученных полимеров пиридинина и хинолина со спектрами исходных мономеров показало, что в спектрах полимеров из

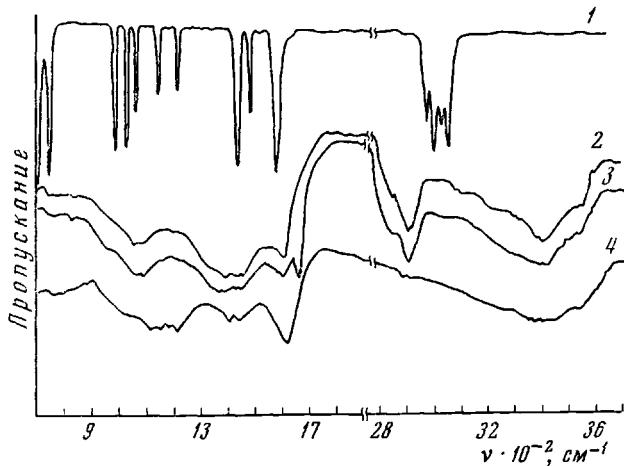


Рис. 1. ИК-спектры пиридинина и продуктов его полимеризации: пиридин (1), полимер пиридинина (2), то же после пересаждения в системе диметилформамид — эфир (3) и в системе концентрированная серная кислота — вода (4)

пиридинина исчезают полосы поглощения в интервале 3070—3020 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний CH пиридинового цикла, полосы в области 1480, 1570, 1590 cm^{-1} , обусловленные колебаниями $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$ связей гетероцикла, а также полосы при 700—750 cm^{-1} , присущие деформационным колебаниям $-\text{CH}$ пиридинового цикла. Появляется новая широкая полоса поглощения при 1600—1610 cm^{-1} , характерная для полимеров с системой сопряженных кратных связей; кроме того, возникают новые полосы при 1300—1460 cm^{-1} , характеризующие симметричные деформационные колебания метильных групп связанных с атомом бора (рис. 1).

В спектрах полимеров из хинолина исчезают полосы 740, 810, 1030, 1110, 1570, 1590, 1620 cm^{-1} , характерные для структуры хинолина (рис. 2), и появляется новая интенсивная полоса поглощения 1600 cm^{-1} , которая специфична для валентных колебаний сопряженных связей в цепи. Также наблюдаются новые полосы при 1300—1460 cm^{-1} , соответствующие симметричным деформационным колебаниям метильных групп, связанных с атомом бора [5]. Следует отметить, что в отличие от спектров полимера пиридинина спектры полимеров хинолина содержат полосы в области 740—830 cm^{-1} , соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям связей CH в фениленовых ядрах. Интересно также отметить, что как и для полимеров хинолина, описанных в работе [6], наряду с полосой 740—750 cm^{-1} , характерной для орто-дизамещенных производных бензола, в спектрах всех синтезированных нами образцов этого полимера присутствует полоса 820—830 cm^{-1} , характерная для пара-дизамещенных. Таким образом, анализ спектральных данных позволяет сделать заключение о том, что в процессе реакции происходит раскрытие

гетероцикла (как для пиридина, так и для хинолина) и образование линейной цепи сопряжения. Спектры ЭПР, снятые для полимеров пиридина и хинолина, показали сигналы, характерные для систем с сопряженными кратными связями. Величина g -фактора, подсчитанная для исследованных образцов, была в пределах 2,003—2,007, что еще раз подтверждает наличие системы сопряженных кратных связей.

Рентгенограммы полимеров пиридина и хинолина свидетельствуют о том, что исследуемые образцы аморфны.

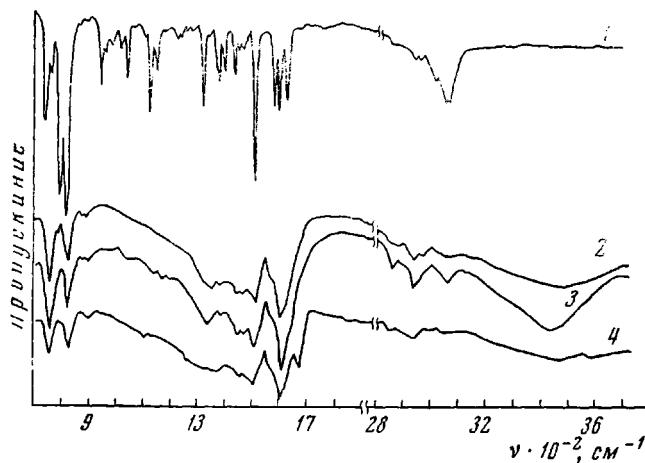
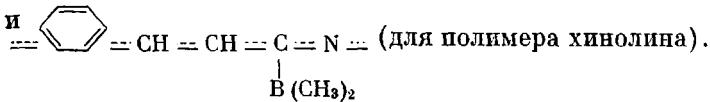


Рис. 2. ИК-спектры хинолина и продуктов его полимеризации: хинолин (1), полимер хинолина (2), то же после переосаждения в системе диметилформамид — вода (3) и в системе диметилформамид — эфир (4)

Как уже отмечалось выше, в ИК-спектрах полученных полимеров возникают новые полосы поглощения, характерные для CH_3 -групп, связанных с атомом бора. Для выяснения, связаны ли эти группы с цепью самого полимера, проводили анализ на содержание бора в полимерах как до, так и после их переосаждения в системах диметилформамид — вода и диметилформамид — эфир (табл. 1). Как видно из табл. 1, содержание бора в полимерах после переосаждения существенно не меняется. В ИК-спектрах полимеров, переосажденных в упомянутых выше системах, сохраняются полосы в интервале $1300—1460 \text{ см}^{-1}$, соответствующие поглощению групп $\text{B}-\text{CH}_3$. Согласно данным ИК-спектров, даже переосаждение полимера из химически более агрессивного растворителя (концентрированная серная кислота) также не приводит к полному отщеплению бордиметильных групп. Данные элементарного анализа, приведенные в табл. 1, согласуются с рассчитанными величинами для звеньев следующего строения:



Известно, что определение элементарного состава полимеров с системой сопряжения представляет серьезные трудности [7]. Присутствие бора еще более усложняет проведение анализа [8, 9], поэтому суммарный элементарный состав несколько меньше 100%.

Изучение влияния температуры и продолжительности полимеризации на выход продуктов реакции (табл. 2) показало, что в случае полимеризации пиридина выход полимера увеличивается с ростом продолжительности полимеризации. На выход полимера оказывает влияние и темпера-

тура реакции — понижение ее до 330° приводит к значительному уменьшению скорости образования полимера. Подобные зависимости имеют место и для газообразного продукта реакции — метана (табл. 2).

При изучении аналогичных зависимостей в процессе полимеризации хинолина при 300—340° было обнаружено, что образование полимера в данных условиях идет уже в первые часы реакции, и за первые два часа выход полимера достигает ~ 90%, а при дальнейшем увеличении продолжительности реакции изменяется лишь незначительно. Если же рас-

Таблица 1
Элементарный состав полимеров

Элемент	Вычислено для звена полимера пиридина, %	Найдено, %	Вычислено для звена полимера хинолина, %	Найдено, %
C	70,60	65,8	78,0	76,5
H	8,40	7,8	7,1	6,9
N	11,75	12,6	8,4	8,7
B	9,25	8,2 7,0 * 6,7 **	6,5	4,8 4,2 * 4,2 **
Сумма	100,00	94,4	100,0	96,9

* В полимерах, переосажденных в системе диметилформамид — вода.

** В полимерах, переосажденных в системе диметилформамид — эфир.

смотреть зависимость выхода метана от продолжительности реакции (табл. 2), то видно, что выход метана возрастает при увеличении времени проведения реакции. Это указывает на то, что выделение метана может идти не только за счет замещения водородных атомов хинолина, но, по-видимому, также за счет замещения бордиметильными группами водородных атомов уже образовавшейся полимерной цепи. Это предположение подтверждается некоторой тенденцией к увеличению содержания бора в полимерах хинолина по мере увеличения продолжительности реакции. Как видно из табл. 2, содержание бора в полимерах хинолина, полученных на начальных стадиях процесса, значительно ниже рассчитанного для приведенного выше элементарного звена. Отношения метан : полимер во многих случаях близки к 1 : 3. Исходя из этих данных, можно было предположить, что в полимеризацию вступают и молекулы хинолина, не прореагировавшие с триметилбором, т. е., что полимеризацию хинолина можно вести и при неэквивалентных количествах бортриметила и хинолина. Опыты, проведенные при отношении хинолин : триметилбор = 3 : 1, в которых выход полимера достигает 90%, полностью подтверждают это предположение. Понижение температуры до 270° приводит к резкому уменьшению скорости образования полимера и газа (табл. 2). По-видимому, реакция хинолина с триметилбором имеет высокую энергию активации. Когда же это взаимодействие осуществляется, то раскрытие гетероцикла значительно облегчается, и возникающие активные центры способны вести реакцию роста цепи, взаимодействуя с молекулами хинолина, не прореагировавшими с триметилбором.

Ранее Кабанов и Зубов [10] отмечали, что «полимеризацию чистых пиридина и хинолина с раскрытием цикла пока осуществить не удается;... трудно сказать, связано ли это с полным термодинамическим запретом». Действительно, расчет свободной энергии полимеризации пиридина или хинолина представляет собой весьма сложную задачу, так как нет данных об энергии перехода от сопряженных систем мономеров к полисопряженным цепям, в особенности с учетом возможных стерических напряжений, о различии во взаимодействии между молекулами мономеров

Таблица 2

Полимеризация пиридина и хинолина при взаимодействии с триметилбором

Температура, °C	Продолжи- тельность, часы	Выход, %		Мольное отношение		Содержание бора в поли- мере, %
		полими- ра *	газа **	метан : бор	метан : поли- мер	
Полимеризация пиридина						
330	8	12,5	8,2	—	1 : 1,6	—
330	16	27,4	17,9	1 : 1,1	1 : 1,8	5,0
330	22	35,0	26,8	1,2 : 1	1 : 1,3	5,0
330	26	44,0	30,0	1 : 1	1 : 1,4	6,5
330	30	50,5	34,2	1 : 1,4	1 : 1,3	8,4
350	2	7,0	5,5	—	1 : 1,2	—
350	6	23,0	21,7	1 : 1,2	1 : 1,2	6,1
350	10	37,5	38	1,1 : 1,0	1,2 : 1	8,5
350	15	55,7	46,5	1 : 1,1	1 : 1,2	7,0
350	30	91,0	67	1,1 : 1	1 : 1	8,4
360	1	7,8	7,9	1 : 1	1 : 1	8,8
360	5	20	24	1 : 1	1 : 1	8,5
360	10	38	48	1 : 1	1 : 1	8,9
360	16	59	55	1 : 1,1	1 : 1	9,0
360	21	77	75	1 : 1	1 : 1	8,7
360	30	88	89	1 : 1	1 : 1	8,8
Полимеризация хинолина						
270	1	0,7	0,8	—	1 : 1	—
270	3	2,3	3	1,2 : 1	1 : 1	2,7
270	6	4,6	4,5	1,1 : 1	1 : 1	2,3
270	12	6,8	5,7	1,2 : 1	1 : 1	3,1
270	20	8,2	8,0	1,2 : 1	1 : 1	2,8
270	28	11,0	11,0	1,2 : 1	1 : 1	3,2
300	5	97	15,0	1 : 1	1 : 4	1,8
300	10	95	18,2	1 : 1,1	1 : 3	2,1
300	15	96	22,2	1 : 1,2	1 : 3	2,5
300	20	94	29,4	—	1 : 2	—
300	25	96	32,0	1 : 1,2	1 : 1,5	3,4
300	30	93	37,2	1 : 1,5	1 : 2	2,8
300	40	94	45,4	1 : 1,3	1 : 1,6	3,2
340	2	92	15,5	1,2 : 1	1 : 4	1,8
340	4	92	32,5	1 : 1,1	1 : 2,6	2,2
340	8	93	38,0	1 : 1	1 : 1,7	3,8
340	13	88	43,5	1 : 1,3	1 : 1,5	4,5
340	19	87	56	1 : 1	1 : 1	6,2
340	30	90	79	1,1 : 1,0	1 : 1,1	6,2
300 ***	30	93	48,5	1 : 1	1 : 4	1,6
330 ***	30	87	72,5	1 : 1	1 : 3	2,0
Сополимеризация пиридиния и хинолина						
280 ****	20	79	23	—	—	1,3
300 ****	20	93,5	42,5	—	—	4,8

* В расчете на заполимеризованный мономер.

** В расчете на реакцию триметилбора по одной метильной группе.

*** Мольное отношение триметилбор : хинолин = 1 : 3.

**** Равномольные количества мономеров и $(CH_3)_3B$.

и цепями полимеров (последнее, по-видимому, весьма значительно), об энталпии перехода от жидкого мономера к твердому полимеру.

Возможность полимеризации хинолина на значительную глубину при реакции с триметилбором, взятым в количестве, значительно меньшем стехиометрического, фактически равносильна утверждению о термодинамической возможности полимеризации хинолина; следовательно, трудности осуществления этого процесса имеют, прежде всего, кинетический характер. Отсюда вытекает и принципиальная возможность найти иные, чем боралкилы, активаторы полимеризации хинолина.

Полимеризацию пиридина с триметилбором удается осуществить лишь при более высоких температурах. По-видимому, это связано с трудностью активации более стабильного пиридинового цикла. Согласно данным анализа, практически каждое звено полимера пиридина содержит бордиметильную группу. Это может быть объяснено не только необходимостью активации каждой молекулы пиридина, но и тем, что при более высоких температурах, при которых ведется полимеризация пиридина, реакция триметилбора с полимерной цепью осуществляется с большей скоростью, чем в случае хинолина, и разделить эти процессы не удается. Таким образом, если полимеризация пиридина термодинамически возможна, то задача сводится к подбору подходящих условий проведения процесса. Это заключение подтверждается результатами опытов по сополимеризации пиридина и хинолина в присутствии триметилбора. Выше было показано, что активные центры из хинолина образуются при более низких температурах. И, следовательно, если эти центры способны вести полимеризацию пиридина, процесс сополимеризации удается провести при более низких температурах и при меньших количествах триметилбора, чем гомополимеризацию пиридина. Из табл. 2. видно, что уже при 280° выход сopolимера составляет 79%, а при повышении температуры до 300° скорость образования сopolимера возрастает и за 20 час. выход достигает $\sim 94\%$. Гомополимеризация пиридина с триметилбором при 280° практически не идет, а при 300° протекает лишь в незначительной степени. Сравнение спектров сopolимеров и гомополимеров показало, что сополимер, полученный при 280° , имеет полосу поглощения 1595 см^{-1} , более характерную для полимеров хинолина, сополимер, полученный при $300^\circ - 1620 \text{ см}^{-1}$, что более характерно для полимеров пиридина. Наличие же полос при 750 и 830 см^{-1} показывает присутствие звеньев хинолина в сopolимере. Следовательно, активные центры, возникающие при взаимодействии хинолина с триметилбором, способны вести и полимеризацию пиридина в более мягких условиях.

Полученные нами полимеры, по крайней мере частично, растворимы в своих мономерах, причем полимер хинолина несколько лучше, чем полимер пиридина. Было отмечено, что с увеличением продолжительности нагревания, в особенности при повышенных температурах (например при полимеризации хинолина при 340 и пиридина при 360°) в газообразных продуктах наряду с основной массой метана обнаруживается в небольших количествах этан ($\sim 5-6\%$).

Возможно, что протекающие в этих условиях вторичные процессы в некоторой степени связаны с образованием полимеров, не растворимых в мономерах. Таким образом, изучаемые системы содержат как растворимый, так и нерастворимый в мономере полимеры.

Полимеризация пиридина и хинолина в отсутствие комплексообразователей должна характеризоваться $\Delta S < 0$ и, следовательно, возможна лишь при $\Delta H < 0$. В этих условиях должна наблюдаться верхняя предельная температура полимеризации. С точки зрения представлений о полимеризационно-деполимеризационном равновесии в условиях, когда полимер растворим в мономере [10], по мере приближения к этой температуре должна возрастать роль процессов деполимеризации. И если сформировавшиеся цепи кинетически устойчивы к деполимеризации, то должно наблюдаться понижение скорости процесса полимеризации по мере повышения температуры.

Изучение зависимости скорости полимеризации от температуры показало, что в случае пиридина при переходе от 330 к 350° скорость образования полимера резко возрастает, а при переходе к 360° она несколько понижается. Вначале скорость реакции возрастает благодаря тому, что при более низких температурах процесс, по-видимому, лимитируется взаимодействием гетероциклов с триметилбором с образованием активированных молекул и активных центров. Как показали опыты по сополимери-

зации, процесс роста может идти и при более низких температурах. В дальнейшем с повышением температуры возрастает роль реакций деполимеризации и процесс образования полимера идет с меньшей скоростью.

Аналогичным образом для хинолина скорость полимеризации резко возрастает при повышении температуры от 270 до 300°, причем довольно быстро устанавливается постоянная (по-видимому, равновесная) глубина превращения. В то же время при 340° равновесное содержание полимера ниже. Характерно, что для пиридина и хинолина скорость образования метана и количество образующегося газа растут с повышением температуры. Это явно указывает на то, что в случае пиридина происходит реакция полимера с trimетилбором, причем скорость этой реакции последовательно возрастает с температурой. Мы приходим к заключению, что в исследуемых системах параллельно идут две реакции — реакция trimетилбора с мономером с образованием активных центров, ведущих к полимеризации, и реакция trimетилбора с полимерами пиридина или хинолина.

Таким образом, полимеризация пиридина и хинолина термодинамически возможна, но для осуществления этого процесса нужны активаторы, способные привести к инициированию процесса при определенных условиях.

Выводы

1. Исследована полимеризация пиридина и хинолина в процессе реакции с trimетилбором при повышенных температурах, а также показана возможность их сополимеризации.
2. Полимеризация протекает с раскрытием гетероциклов и образованием полимеров с системой сопряженных кратных связей.
3. Показано, что полимеризация чистых пиридина и хинолина термодинамически возможна.
4. В изученных условиях наряду с полимеризацией пиридина и хинолина идет и реакция trimетилбора с образовавшимися полимерами. Скорость этой реакции растет с повышением температуры.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., **Б9**, 638, 1969.
2. Н. С. Вульфсон, Органическая препаративная химия, изд-во «Химия», 1964.
3. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Р. Ф. Смирнов, Высокомолек. соед., **Б10**, 12, 1968.
4. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, Ж. неорганич. химии, **1**, 902, 1956.
5. J. Goubeau, H. I. Becher, Z. anorg. Chem. **268**, 1, 1952.
6. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **8**, 1760, 1966.
7. Eizo Oikawa, Shu Kambara, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1849, 1964.
8. G. Kainz, Mikrochim. acta, **6**, 1140, 1966.
9. K. H. Pierson, Analyt. Chem. **34**, 1642, 1962.
10. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 620, 1964.

AN INVESTIGATION OF PYRIDINE AND QUINOLINE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF TRIMETHYL BORON

R. F. Smirnov, B. I. Tikhomirov, M. I. Bitsenko, A. I. Yaku'bchek

Summary

The polymerization of pyridine and quinoline in the presence of trimethyl boron at high temperatures was studied. The possibility of their copolymerization under the studied conditions was shown. Polymerization takes place through the opening of the heterocycles and the formation of polymers with conjugated bond systems. It was shown that the polymerization of pure pyridine and quinoline is thermodynamically possible. In the investigated conditions a side reaction takes place between trimethyl boron and the polymers formed from pyridine and quinoline.