

УДК 541.54 : 547 (831 + 22)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХИНОЛИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ

*P. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, Г. В. Маринченко,
А. И. Якубчик*

Ранее нами была описана полимеризация азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений при применении бортриалкилов как активаторов [1]. Полученные результаты привели к заключению о принципиальной возможности полимеризации данных мономеров, в частности хинолина, под влиянием каталитических количеств различных активаторов [2]. Термодинамически разрешенность полимеризации пиридина и хинолина в отсутствие комплексообразователей показана в [3]. В настоящей работе изучена полимеризация хинолина под влиянием малых количеств галогеналкилов.

Экспериментальная часть

Хинолин, очищенный через комплексное соединение с хлористым цинком [4], имел n_D^{20} 1,6270 и т. кип. 112,5—113,5°/14 мм.

Галогеналкилы, очищенные по методике [4], имели следующие характеристики: иодистый метил: т. кип. 41,7—43,0°; n_D^{20} 1,5295; иодистый этил: т. кип. 71,5—72,5°; n_D^{20} 1,5171; бромистый этил: т. кип. 38,4—39,0°; n_D^{20} 1,4279; хлористый этил: т. кип. 12,0—13,0°; n_D^{10} 1,3729.

Для проведения опытов использовали свежеперегнанные вещества.

Методика эксперимента и элементного анализа продуктов полимеризации описаны ранее [1, 2, 5]. Молекулярный вес определяли изопиесическим методом в хлороформе, а для растворимых в бензоле фракций — на приборе Перкин — Элмер M-115 для определения молекулярного веса методом измерения тепловых эффектов конденсаций. Вязкость измеряли в трифтторуксусной или муравьиной кислотах при 20° в вискозиметре Уббелоде.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 (полимеров — в таблетках с бромистым калием, хинолина — в тонком слое).

УФ-спектры снимали на приборе Перкин — Элмер M-402 в спирте и хлороформе, рентгенограммы — на приборе УРС-50И, используя K_{α} -излучение меди.

Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты показали, что нагревание хинолина с добавками галогеналкилов при 250° и выше приводит к образованию полихинолинов [6, 7]. Полимеры частично растворимы в эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе, хинолине; полностью растворимы в муравьиной, трифтторуксусной и серной кислотах и нерастворимы в воде, гептане и гексане. Растворимость полимеров понижается при увеличении продолжительности и температуры полимеризации.

Полимеры с системой сопряжения склонны к образованию в кислотах устойчивых карбониевых ионов [8]. Благодаря третичным атомам азота в цепи, полихинолины, по-видимому, обладают основными свойствами, что делает возможным образование солей в кислой среде. С этими факторами можно связать и хорошую растворимость полученных полихинолинов в кислотах.

Изучение полимеризации хинолина в присутствии малых количеств галогеналкилов в зависимости от температуры показало, что в интервале температур 200—350° полимеризация не сопровождается пиролитически-

ми процессами, которые могли бы приводить к образованию газообразных продуктов. Как видно из приведенных зависимостей (рис. 1, а), выход полимера за 7 час. при каждой данной температуре несколько понижается в ряду $\text{CH}_3\text{I} > \text{C}_2\text{H}_5\text{I} > \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} > \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Для CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ кривые зависимости выхода полимера от температуры реакции идентичны и характеризуются максимумом в области 300° . При более высокой температуре наблюдается уменьшение выхода полимеров и понижение их характеристической вязкости, а при 400° наблюдается и выделение незначительного количества газообразных продуктов (качественный анализ показал, в частности, наличие аммиака).

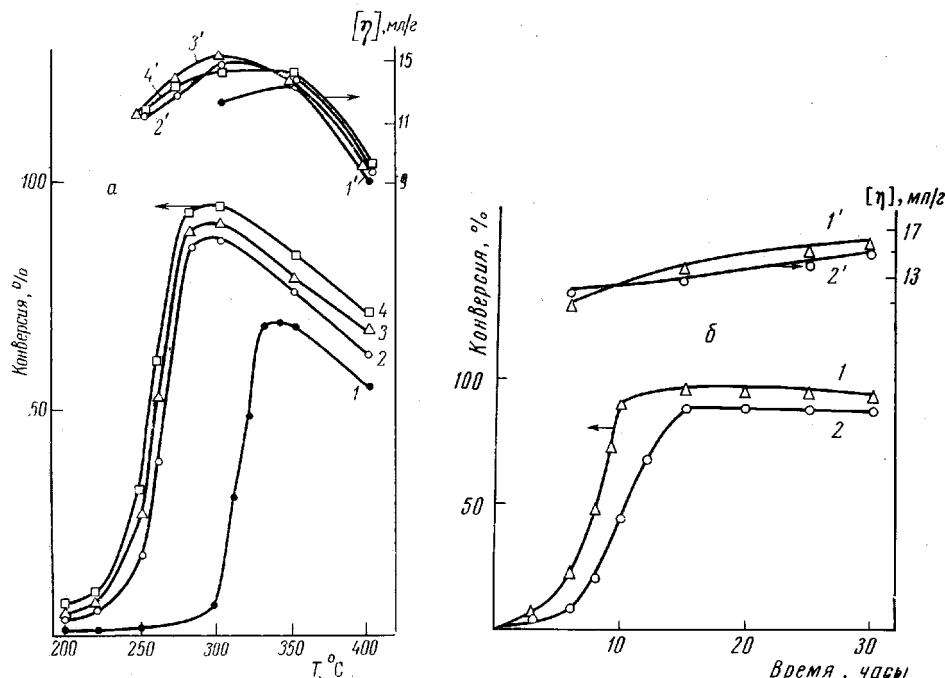


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров (1—4) и их характеристической вязкости ($1'-4'$) от температуры (а) и продолжительности полимеризации (б). Мольное соотношение хинолин : галогеналкил = 50 : 1:

а — время полимеризации 7 час.; активаторы: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$; 4 — CH_3I ;
б — 250°, активаторы: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

В случае же хлористого этила реакция идет с ощутимой скоростью лишь при 300 — 350° , повышение же температуры до 400° приводит к уменьшению выхода полимера, при этом также образуется небольшое количество аммиака.

Ранее факт выделения аммиака наблюдали при полимеризации ацетонитрила в стехиометрических комплексах с хлоридами металлов при длительном нагревании [9]. Авторы связывали образование аммиака с пиролизом образующегося полимера, приводящим к образованию пространственных структур. Наличие максимума на кривых зависимости выхода от температуры согласуется с представлениями о существовании процессов полимеризации и деполимеризации в системе. Последнее относится к растущим цепям, так как сформировавшиеся молекулы кинетически устойчивы к деполимеризации.

С точки зрения представлений о полимеризационно-деполимерационном равновесии в условиях, когда полимер растворим в мономере, по мере приближения к предельной температуре должна возрастать роль процессов деполимеризации [10]. Кроме того, в опытах наблюдается и нижняя температурная граница. По-видимому, она определяется необходимостью

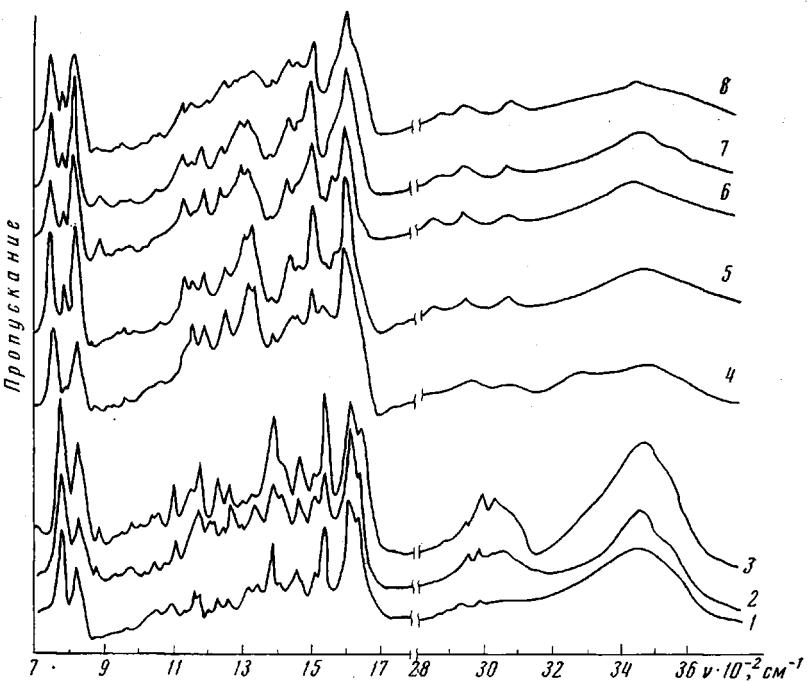


Рис. 2. ИК-спектры продуктов полимеризации хинолина с галогеналкилами: CH_3I (1) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (2–8)

Мольное соотношение хинолин:галогеналкил 1 : 1 (1); 50 : 1 (2–8) при 250 (1, 2, 5); 200 (3); 220 (4); 280 (6); 300 (7) и 350° (8); продолжительность 7 (1, 3–8) и 3 часа (2)

некоторого минимума энергии для раскрытия гетероцикла. Таким образом, полимеризация хинолина осуществима только в некотором температурном интервале (в наших опытах это примерно область 220–350°).

ИК-спектры всех полученных полихинолинов (рис. 2) имеют две интенсивные полосы в области 900–700 cm^{-1} , соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям атомов водорода бензольного кольца. Полоса 830 cm^{-1} характеризует *пара*-дизамещенные производные бензола, а полоса при 755 cm^{-1} — *ортого*-дизамещенные. Образование *пара*-дизамещенных бензольных колец в полимерах хинолина наблюдали ранее в [11] и объяснили перегруппировкой, происходящей при полимеризации. Характерно, что с повышением температуры полимеризации до 300° в ИК-спектрах полихинолинов возрастает относительная интенсивность полосы 830 cm^{-1} (рис. 2, спектры 4–7). В то же время в спектрах образцов, синтезированных при 350°, полоса при 830 cm^{-1} менее интенсивна, чем полоса 755 cm^{-1} (рис. 2, спектр 8).

Следует отметить, что ИК-спектры полученных полихинолинов в основном совпадают с ИК-спектрами полихинолинов, синтезированных ранее [9]. ИК-спектры полимеров, полученных при 220° и выше, отличаются от спектров продуктов, синтезированных при температурах ниже 220° (рис. 2).

Твердые продукты, выделенные в опытах при соотношениях хинолин : галогеналкил = 1 : 2; 1 : 1; 1 : 0,75, были гигроскопичны и частично растворимы в воде. ИК-спектры их совпадали со спектрами веществ, образовавшихся при 200° в серии опытов по изучению температурной зависимости реакций (рис. 2, спектры 1–3).

Аналогичные вещества получены и при 250° в случае сокращения времени реакции до 3 час. Таким образом, продукты, синтезированные на первой стадии процесса полимеризации хинолина под действием галоген-

алкилов при соотношении хинолин : галоидный алкил = 2 : 1, 50 : 1, оказались идентичны продуктам, получающимся при нагревании хинолина и галоидного алкила при соотношениях 1 : 2, 1 : 1, 1 : 0,75. В ИК-спектрах этих веществ присутствует полоса поглощения при 820 см^{-1} , принадлежащая внеплоскостным деформационным колебаниям двух стоящих рядов атомов водорода ароматического кольца, и полоса 775 см^{-1} , характерная для колебаний четырех стоящих рядов атомов водорода ароматических колец [12]. Такие полосы могут возникать для различных замещенных хинолинов, образование которых можно ожидать в условиях реакции. Частичная растворимость в воде получающихся в этих опытах продуктов может рассматриваться как подтверждение образования в этих условиях низкомолекулярных веществ, подобных продуктам перегруппировки Ладенбурга для пиридиниевых солей [13], тем более, что характеристическая вязкость этих веществ, измеренная в муравьиной кислоте, составляла всего 1,2 мл/г. Очевидно, при 200° затруднен рост цепей полихинолина, и процесс останавливается на образовании солей и продуктов их перегруппировки и алкилирования.

При 250° в случае активации с помощью CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ выход твердых продуктов за 7 час. практически количественный даже при мольном соотношении хинолин : галоидный алкил = 20 : 1. В присутствии хлористого этила степень превращения хинолина понижается при переходе от соотношения хинолин : галогеналкил = 2 : 1 к соотношению 20 : 1, что свидетельствует о значительно меньшей активности хлористого этила как активатора полимеризации. В образцах, полученных с CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ при увеличении количества галогеналкила, наблюдается уменьшение содержания азота, что указывает на присоединение галогеналкила к полимерам. Однако даже в ИК-спектрах продуктов, полученных при соотношениях, близких к эквимольным в диапазоне 800 – 400 см^{-1} [14], нет полос, характерных для ковалентных связей углерод – галоген. Это позволяет предположить ионный характер присоединения галогена к полихинолинам.

Таким образом, в результате изучения полимеризации хинолина под влиянием галогеналкилов при различных соотношениях было показано, что полимеризацию удается провести при соотношениях хинолин : галогеналкил = 4 : 1 и выше. При приближении соотношения хинолин : галогеналкил к эквимольному образуются продукты, отличные от полимеров хинолина.

Изучение процесса полимеризации во времени (рис. 1, б) показало, что кинетические кривые имеют вид, характерный для автокатализических реакций. Автокатализический характер полимеризации наблюдали и в работах по полимеризации хинолина в стехиометрических комплексах с ZnCl_2 [11]; возможные причины автокатализа подробно обсуждены в работе [15]. Как видно из рис. 1, б, кривая, описывающая полимеризацию хинолина в присутствии бромистого этила, имеет более продолжительный период индукции. Это согласуется с представлением о меньшей инициирующей активности бромистого этила по сравнению с иодистым этилом. По-видимому, галогеналкилы различаются прежде всего по влиянию на индукционный период, в течение которого полимеров хинолина практически не образуется. Это подтверждается анализом продуктов, образовавшихся за 3 часа в опытах, проведенных при 250° . Очевидно, при полимеризации чистого хинолина с малыми количествами активатора самым сложным является образование первых молекул полимера. Как показывают кинетические кривые, с началом образования полимера полимеризация идет очень быстро и с высоким выходом. Образование изолированных (без учета влияния агрегации) цепей полимеров пиридина и хинолина, по-видимому, является термодинамически неблагоприятным процессом [10]. Однако благодаря кинетической устойчивости сформировавшихся полимерных цепей и тому, что на молекулярном уровне возможны флуктуации, выражющиеся в протекании процессов, неблагоприятных с макроскопической точки зрения, образование небольшого числа полимерных частиц становится возможным,

подобно тому, как образование зародышей кристаллизации, также являющееся результатом флуктуаций, на начальном этапе проходит через состояние с более высокой свободной энергией. Так как полимеры хинолина (по крайней мере, частично) растворимы в хинолине, можно говорить о наличии определенного сродства мономера к полимеру, причем, по-видимому, возможна определенная ориентация полярных молекул хинолина по отношению к полимеру и даже взаимное упорядочение таких молекул мономера. С этим можно связать отмеченное ниже прогрессивное повышение упорядоченности в образующемся полимере. Молекулы хинолина, сольватирующие полимерную частицу, становятся способными к образованию новых молекул полихинолина. Очевидно, в данной реакции полимерные частицы выступают как своего рода матрицы, на которых осуществляется процесс полимеризации, облегченный за счет теплоты агрегации образующихся молекул полихинолина с частицами-матрицами. Совокупность полученных результатов согласуется с представлением о том, что в данном случае мы имеем дело с особым типом автокатализа. Наличие полимера в системе создает не только кинетические, но и термодинамические предпосылки к эффективному протеканию полимеризации чистого хинолина. Этот вывод находится в согласии с результатами рассмотренных нами ранее опытов по полимеризации пиридина, хинолина и акридина под влиянием бортириалкилов, где отмечена существенность межцепного взаимодействия для термодинамической осуществимости процесса, а также с высокой энергией стабилизации в полихинолине, определенной Рабиновичем и Кабановым с сотр. [3].

Согласно общему рассмотрению кинетического анализа автокаталитических реакций [16], в случае протекания автокаталитической полимеризации хинолина по первому порядку относительно хинолина и полимера точка перегиба кинетической кривой должна отвечать моменту времени, когда половина исходного количества хинолина превратилась в полимер, что и наблюдается на кинетических кривых (рис. 1, б), где точка перегиба приблизительно соответствует 50%-ному превращению хинолина в полимер. С увеличением времени проведения реакции окраска полихинолинов изменяется от красной до темно-коричневой и черной. Одновременно возрастает характеристическая вязкость (рис. 1, б).

Было осуществлено разделение полихинолинов на несколько фракций путем последовательного экстрагирования растворителями в порядке увеличения их полярности: эфир, ацетон, хлороформ. Условия синтеза полихинолинов, подвергнутых фракционированию, приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 2, температура размягчения полихинолинов повышается с увеличением степени полимеризации. Можно было предположить, что с повышением молекулярного веса возможно также образование более упорядоченных надмолекулярных структур, которые и характеризуются более высокими температурами размягчения.

Рентгенографические исследования показали, что при переходе от низкомолекулярной к более высокомолекулярным фракциям максимумы на рентгенограммах становятся более четкими и интенсивность их возрастает (рис. 3). Возможно, что возникновение упорядоченных надмолекулярных структур ответственно за автокатализ.

Это заключение согласуется с представлениями Каргина и Кабанова о важной роли структурных факторов в автокаталитическом протекании полимеризации пиридина и хинолина [15]. Кроме того, структурообразование, безусловно, благоприятно влияет на общую энталпию полимеризации.

В ИК-спектрах фракций (рис. 4) с ростом молекулярного веса растет интенсивность полосы 830 см^{-1} относительно полосы 755 см^{-1} . Относительная интенсивность полосы 830 см^{-1} возрастает также с увеличением продолжительности полимеризации и повышением температуры полимеризации до 300° (рис. 2, спектры 4–7).

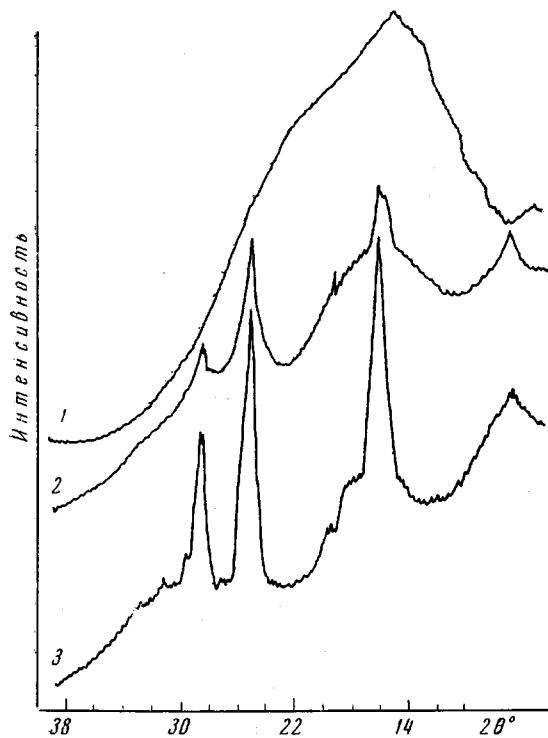


Рис. 3. Рентгенограммы фракций полихинолинов с молекулярными весами 510 (1), 800 (2), 1100 (3)

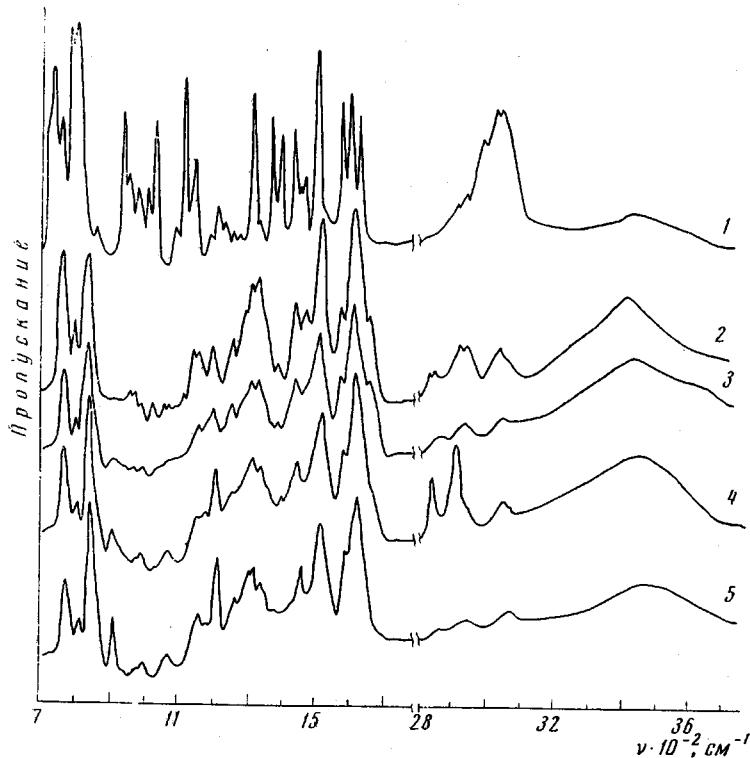


Рис. 4. ИК-спектры хинолина и фракций полихинолина различного молекулярного веса:

1 — хинолин, 2—5 — фракции полихинолина с молекулярными весами 300, 510, 800 и 1100 соответственно

Очевидно, с повышением температуры и увеличением продолжительности процесса возрастает доля более высокомолекулярных фракций в полимере. В спектрах фракций с большим молекулярным весом появляется полоса 900 см^{-1} , которая может принадлежать внеплоскостным деформационным колебаниям атома водорода бензольного кольца, находящегося между двумя заместителями. Появление этой полосы наблюдалось также

Таблица 1

Условия синтеза полихинолинов для фракционирования

Образец	Мольное соотношение хинолин : иодистый этил	T, °C	Продолжительность, часы	Выход полимера, %
A	1000 : 1	300	50	74
E	200 : 1	300	30	90
B	100 : 1	260	20	89

Таблица 2

Фракционный состав полихинолинов и характеристика фракций
(Продолжительность экстрагирования каждым растворителем 24 часа)

Фракции, экстрагированные	Мол. вес	$[\eta]_{\text{HCOOH}}^{20^\circ}$, мл/г	Содержание фракции в образцах, %			T. размягч. на воздухе, °C
			A	B	V	
Эфиром	260 — 300	4,3	69,8	38,7	50,8	18 — 24
Ацетоном	510 — 530	5,9	11,8	34,1	16,8	85 — 90
Хлороформом	790 — 810	7,4	9,0	12,1	12,0	138 — 145
Остаток после экстракции	1100 *	10,4	8,9	14,5	20,1	270 — 280

* Молекулярный вес рассчитан по вязкости, измеренной в муравьиной кислоте на основе зависимости, полученной при использовании фракций с известным молекулярным весом.

у полихинолинов, полученных при температурах выше 300° в стехиометрических комплексах с ZnCl_2 [11]. Этот факт связывается с возможностью алкилирования хинолина растущими цепями.

Электронные спектры полихинолинов характеризуются небольшим длинноволновым сдвигом максимумов поглощения с одновременным увеличением коэффициентов экстинкции по мере увеличения молекулярного веса. Наличие небольшого батохромного сдвига может быть связано с удлинением системы сопряжения за счет некоторого роста количества *пара*-дизамещенных бензольных колец в цепях полихинолинов с увеличением их молекулярного веса. Отсутствие значительных сдвигов в электронных спектрах полихинолинов различного молекулярного веса, очевидно, связано с локализацией сопряжения на отдельных участках цепи, так что увеличение длины цепи приводит только к незначительным сдвигам в длинноволновую область и к росту мольных коэффициентов экстинкции.

Выводы

1. Галогеналкилы являются эффективными активаторами полимеризации хинолина при 220 — 350° ; эффективность активации возрастает в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{C}_2\text{H}_5\text{I} < \text{CH}_3\text{I}$. Нагревание хинолина с эквимольными количествами галогеналкилов приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, отличных от полимеров хинолина.

2. Полимеризация хинолина в изученных условиях протекает как автокаталитическая реакция первого порядка по хинолину и образующемуся полимеру.

3. Методом селективного растворения показана молекулярно-весовая неоднородность полученных полимеров. С увеличением молекулярного веса содержание в цепях орто- и пара-дизамещенных бензольных колец изменяется в сторону относительного увеличения доли последних. Увеличение молекулярного веса приводит также к некоторому повышению надмолекулярной упорядоченности полимера.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., **B11**, 638, 1969.
2. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, М. И. Биценко, А. Я. Якубчик, Высокомолек. соед., **A13**, 1618, 1971.
3. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **199**, 835, 1971.
4. Препаративная органическая химия, под ред. Вульфсона, изд-во «Химия», 1964.
5. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. И. Михайлова, Р. Ф. Смирнов, Высокомолек. соед., **B10**, 12, 1968.
6. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., **B13**, 395, 1971.
7. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Авт. свид. 300477, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 13.
8. P. Blatz, D. Rippert, L. Sherman, V. Balasubramaiyan, J. Chem. Educ., **46**, 512, 1969.
9. E. Oikawa, S. Kambara, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1849, 1964.
10. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 620, 1964.
11. Д. П. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1814, 1964.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. P. A. Claret, H. G. Williams, J. Chem. Soc., 1969, 146.
14. C. P. Pinazzi, A. Pleurgeom, H. Gueniffey, Compt. rend., **C264**, 60, 1967.
15. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Polymerization with ring opening, ed. by Frish and Reegan, 1968, № 4, 359.
16. Н. М. Эмануэль, Д. Т. Кондре, Кинетика химических реакций, изд-во «Высшая школа», 1962.

POLYMERIZATION OF QUINOLINE UNDER THE ACTION OF ALKYL HALIDES

*R. F. Smirnov, B. I. Tikhomirov, G. V. Marinchenko,
A. I. Yakubchik*

Summary

It is shown that it is possible in principle to carry out polymerization of quinoline in the presence of catalytic amounts of alkyl halides. The polymerization proceeds in the temperature range 220—350° and is an autocatalytic first order reaction with respect to quinoline and the polymer formed. By the selective dissolution method, the polymers obtained have been proved to be of polydisperse nature.