

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОАМИНОПИРИДИНОВ

© 1993 г. А. В. Рагимов, Р. Е. Кулиев, Г. Г. Гаджиев, Н. Р. Бекташи

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана

373204 Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124

Поступила в редакцию 05.09.92 г.

Исследованы условия, закономерности и продукты окислительной поликонденсации 2- и 4-аминопиридинов с NaOCl в щелочной и кислой средах. При увеличении молярного соотношения NaOCl и аминопиридинов до 1 : (2 - 3) выход олигомерных продуктов при 298 К за 1 ч повышается до 77 и 90% в щелочной и кислой средах соответственно. В оптимальных условиях 2-аминопиридин образует больше олигомеров, чем 4-аминопиридин. В начальный период окислительной поликонденсации образуются только ди- и тримеры. На кривых ММР через 1 ч появляется максимум, характерный для высокомолекулярных фракций с $M = 7200 - 10050$. Доля и ММ этой фракции заметно выше для олигомеров, полученных в кислой среде. Наблюдаемая бимодальность кривых ММР олигоаминопиридинов, вероятно, обусловлена протеканием полисочетания на различных типах активных центров – радикалах и катион-радикалах.

Аминопиридины (АП) и их N-замещенные производные являются высокоактивными катализаторами реакций гидролиза, этерификации и амидирования [1 - 3]. Введение АП в состав полимерных матриц способствует росту их химической [4] и каталитической [5] активности, позволяющей применять АП в непрерывных каталитических процессах [3].

К настоящему времени известно о синтезе полиаминопиридина лишь путем электролиза 2-АП [6], поэтому поиск новых путей синтеза полиаминопиридинов актуален.

Настоящая работа посвящена исследованию условий и продуктов окислительной поликонденсации 2- и 4-аминопиридинов с гипохлоридом натрия в водно-щелочной и кислой средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию окислительной поликонденсации 2- и 4-аминопиридинов осуществляли в термостатируемой стеклянной колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбе при перемешивании растворяли 3.0 г (0.032 моль) АП в 16 мл дистиллированной воды, подкисленной CH_3COOH . При заданной температуре к реакционной смеси по каплям в течение 40 мин добавляли 15.7 мл 33.4%-ного водного раствора NaOCl. По завершении реакции полученные продукты выделяли из реакционной смеси двумя путями. При проведении реакции в слабощелочной среде их извлекали путем экстракции с помощью этилацетата и далее удаляли растворитель отгонкой. В случае окислительной поликонденсации аминопиридина в кислой среде реакционную смесь нейтрализовывали щелочью и нерастворимую часть реакци-

онных продуктов отделяли на фильтре. Путем упаривания в вакууме из растворимой части реакционных продуктов удаляли воду, при этом вследствие полного разложения NaOCl и углубления окислительной поликонденсации аминопиридина водорастворимая фракция теряла растворимость. После сушки при 363 К в вакууме (13.6 Па) обе фракции реакционных продуктов промывали дистиллированной водой от неорганических солей и непрореагировавшего АП, сушили при 373 К до постоянной массы.

2- и 4-аминопиридины производства фирмы "Reanal" (Венгрия) применяли после перекристаллизации из этанола ($T_{\text{пл}} = 300.4$ и 451 К соответственно). Использованный NaOCl (х. ч.) содержал 10.1% активного хлора и 2% NaOH. Уксусную кислоту (х. ч.) применяли после перегонки над хромовым ангидридом ($T_{\text{кп}} = 391$ К, $d_4^{20} = 1.0493$, $n_D^{20} = 1.3715$).

ИК-спектры в виде пленок на пластинках из KBr и УФ-спектры этаноловых растворов продуктов окислительной поликонденсации аминопиридина снимали на спектрометрах "Specord UR M-80" и "Specord UV M-40".

Параметры ММР определяли методом эксклюзионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы "KOV0" (детектор – рефрактометрический). Использовали две колонки с размером 3.3×150 мм, заполненные сорбентом сепарон-SGX с размером частиц 7 мкм и с пористостью 100 Å. Элюент – ДМФА, скорость его подачи 0.2 мл/мин, температура 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аминопиридин благодаря растворимости в воде в отличие от других ароматических аминов, например анилина [7], в нейтральной или слабощелочной среде, начиная с 273 К, активно взаимодействует с водным раствором NaOCl. При этом наблюдается интенсивное выделение тепла и окрашивание реакционной смеси сначала в коричневый, далее в черный цвет. В отличие от нейтральной и щелочной среды в присутствии уксусной кислоты через 15 - 20 мин после начала реакции наблюдается образование черного студнеобразного осадка. Увеличение молярного соотношения АП и окислителя до 1 : 3 в щелочной среде (рН = 10.5) способствует росту выхода целевых продуктов до 77% (табл. 1). Однако с увеличением продолжительности реакции до 2 ч и температуры выше 313 К фиксируется понижение выхода продуктов реакции. Очевидно, при этом частично протекает окислительная деструкция полимерных соединений до хинонов, что характерно для окисления ароматических аминов в жидкой среде [8].

Как и при окислении анилина [7], подкисление реакционной смеси уксусной кислотой при взаимодействии АП с NaOCl способствует увеличению выхода высокомолекулярных продуктов. В присутствии 0.11 моль/л CH₃COOH при двукратном избытке NaOCl и 298 К выход реакционных продуктов достигает 48%. Увеличение содержания кислоты в реакционной среде до 0.72 моль/л при прочих равных условиях приводит к повышению выхода полимеров до 90%.

При увеличении доли окислителя до 2.80 моль/л и начальных концентраций 2-АП и NaOCl до 1.75 и 3.53 моль/л соответственно выход полимеров уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается с ростом температуры окислительной поликонденсации 2-аминопиридина выше 305 К. При 333 К выход реакционных продуктов понижается до 53%. При этом увеличиваются ММ и температура разложения конечных полимерных продуктов.

Как видно из табл. 1, общие закономерности окислительной поликонденсации 2- и 4-аминопиридинов гипохлоридом натрия мало отличаются друг от друга. При окислительной поликонденсации 4-АП наибольший выход полимеров (72%) в присутствии 0.31 моль/л уксусной кислоты достигается при трехкратном избытке NaOCl и 298 К. Повышение температуры до 333 К и продолжительности реакции до 2 ч приводит к уменьшению выхода конечных продуктов.

Согласно результатам исследования условий окислительной поликонденсации и выхода полимеров 2-АП проявляет в этой реакции значительно большую активность, чем 4-АП.

Наши исследования показали, что аминопиридины проявляют селективность к типу окислите-

ля и методу окислительной поликонденсации. Так, при взаимодействии с H₂O₂ они не образуют полимерных продуктов, а лишь окисляются по третичному азоту, превращаясь в соответствующие окиси.

В отличие от анилина аминопиридины проявляют значительно меньшую активность при электрохимическом окислении. Так, мы установили, что при электролизе на графитовых электродах в присутствии электролитов HClO₄ и HNO₃ в среде ДМФА аминопиридины образуют полимерные продукты, аналогичные по структуре и свойствам полимерам, полученным при окислительной поликонденсации гипохлоридом натрия. Однако выход полимеров при изменении параметров электрохимического окисления аминопиридинов в широком интервале ([АП]₀ = 0.016 - 0.037 и [HClO₄]₀ = 0.255 - 0.93 моль/л, время 3 ч, T = 293 - 323 К, рН = 1 - 5 и I_A = 25 - 125 мА/см²) составляет всего 4 - 11%.

Таблица 1. Окислительная поликонденсация 2-АП (опыты 1 - 15) и 4-АП (опыты 16 - 22) с NaOCl в щелочных (опыты 1 - 4) и кислых (опыты 5 - 22) водных растворах

Опыт, №	[АП] ₀ , моль/л	[NaOCl] ₀ , моль/л	[CH ₃ COOH] ₀ , моль/л	T, К	Время, ч	Выход олигомеров, %
1	0.93	1.90	-	298	1	46
2	0.93	2.80	-	298	1	77
3	0.93	1.90	-	313	1	50
4	0.93	1.90	-	298	2	30
5	0.93	1.90	0.11	298	1	48
6	0.93	1.90	0.26	298	1	54
7	0.93	1.90	0.31	298	1	68
8	0.93	1.90	0.72	298	1	90
9	0.93	2.80	0.31	298	1	60
10	0.93	1.90	0.31	305	1	74
11	0.93	1.90	0.31	313	1	89
12	0.93	1.90	0.31	333	1	53
13	0.93	1.90	0.31	298	2	56
14	1.24	2.50	0.31	313	1	70
15	1.75	3.53	0.31	313	1	65
16	0.93	1.90	0.31	298	1	50
17	0.93	2.80	0.31	298	1	72
18	0.93	3.12	0.31	298	1	53
19	0.93	1.90	0.31	313	1	35
20	0.93	1.90	0.31	333	1	28
21	0.93	3.12	0.62	298	1	73
22	0.93	2.80	0.31	298	2	61

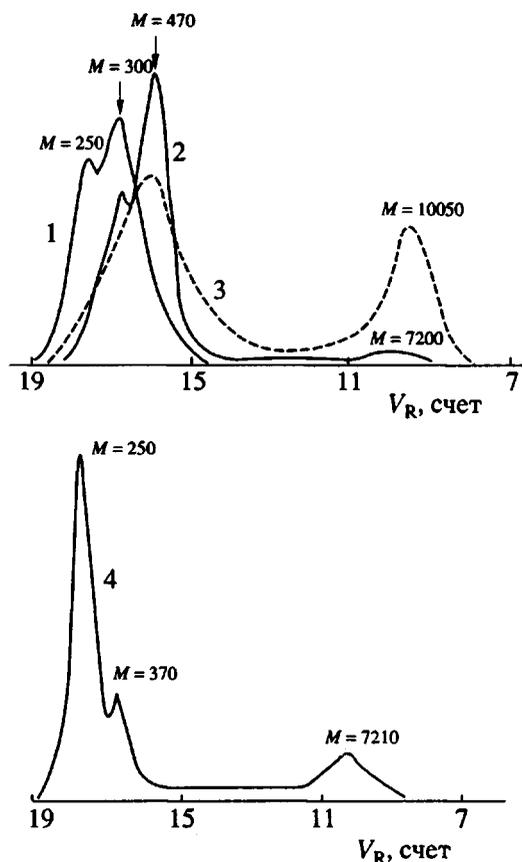


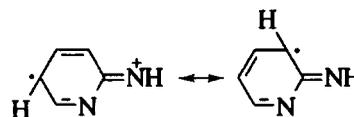
Рис. 1. Кривые ММР олигоаминопиридинов на основе 2-АП (1 - 3) и 4-АП (4), полученные при 298 К, $[АП]_0 = 0.93$ и $[NaOCl]_0 = 1.80$ моль/л за 3 (1) и 60 мин (2 - 4) в щелочной (1, 2) и кислой (3, 4) средах.

Согласно исследованиям Мохилнера и сотр. [9], процесс окисления ароматических аминов в кислой среде сопровождается образованием промежуточных катион-радикалов. Исходя из этого можно полагать, что образующиеся при окислительной поликонденсации аминопиридинов гипохлоридом натрия в кислой среде катион-радикалы типа C1=CC=C(N=[NH2+])N=C1 и C1=CC=C(N=[NH2+])N=C1, обладая большей активностью по сравнению с аналогичными электронейтральными радикалами, способствуют ускорению процесса и повышению выхода олигомеров в кислой среде.

Благодаря большей основности 4-АП при окислении образует более стабильные и менее активные реакционные центры, чем 2-АП. Поэтому в стадии рекомбинации и полисочетания 4-АП менее активен, чем 2-АП, что отражается и в величинах выходов их полимеров. Здесь, возможно, играет роль и тот факт, что 4-АП кроме пиридинимидного катион-радикала может образовывать лишь только стерически менее выгодный

активный центр в *орто*-положении C1=CC=C(N=[NH2+])N=C1, а

у 2-АП имеется возможность существования двух мезомеров:



Анализ продуктов методом ВЭЖХ показывает (рис. 1), что в процессе окислительной поликонденсации 2-аминопиридина на 293 К, $[АП]_0 = 0.93$ и $[NaOCl]_0 = 1.80$ моль/л в щелочной среде за 30 с образуются ди- и тримеры ($\bar{M}_n = 230$, $\bar{M}_w = 260$). Они в течение 3 мин превращаются преимущественно в тримеры ($\bar{M}_n = 275$ и $\bar{M}_w = 300$). С увеличением продолжительности реакции до 60 мин максимумы на кривых ММР перемещаются в область фракций с $\bar{M}_n = 325$, $\bar{M}_w = 400$ и на кривых ММР появляется второй максимум с $\bar{M}_n = 7200$. Содержание второй фракции реакционных продуктов 2-АП, полученных в щелочной среде за 1 - 2 ч, не превышает 4 - 10%. При осуществлении окислительной поликонденсации 2-АП в кислой среде в идентичных условиях содержание высокомолекулярной фракции с $\bar{M}_n = 4820$ и $\bar{M}_w = 5670$ за 1 ч достигает 40%. При этом резко увеличивается и полидисперсность продуктов реакции ($M_w/M_n = 4.27$). На кривых ММР появляется бимодальность, что характерно и для полианилина, полученного окислительной поликонденсацией анилина в кислой среде [10]. Максимум низкомолекулярной фракции обнаруживается при $V_R = 16$ ($\bar{M}_n = 470$), а высокомолекулярный пик проявляется при $V_R = 9.25$ ($\bar{M}_n = 10050$). Продукты окислительной поликонденсации 4-аминопиридина в аналогичных условиях содержат высокомолекулярные фракции ($\bar{M}_n = 7210$) значительно в меньших количествах (13%). При этом олигомеры 4-АП характеризуются $\bar{M}_n = 250$, $\bar{M}_w = 1040$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.10$. Бимодальность кривых ММР олигоаминопиридинов (ОАП), очевидно, обусловлена протеканием полисочетания на разных типах активных центров: радикалах, катион-радикалах и их различных мезомерах, отличающихся активностями.

Элементный состав ОАП (С - 62; N - 26.7; Н - 4.38%) несколько отличается от состава исходных АП, что, вероятно, связано с окислением некоторой части гетероароматических звеньев по третичному азоту [11]. Внедрение кислорода в состав ОАП было обнаружено и при электрохимическом синтезе [6].

Олигоаминопиридины являются коричневыми или черными порошками, хорошо растворимыми в ДМФА, ДМСО, ТГФ частично – в воде, спирте, диоксане, ацетоне и т.д. В зависимости от ММ они под нагрузкой текут при 363 - 403 К.

Сравнение ИК-спектров 2-АП и его олигомера (рис. 2) показывает, что в спектре 2-ОАП интенсивность полос поглощения первичных аминных групп при 1635 и 3480 см^{-1} [12] уменьшается в 9 и 20 раз по сравнению с аналогичными полосами 2-АП. Следовательно, при окислительной поликонденсации аминопиридина аминные группы принимают непосредственное участие в реакции. А незначительное количество групп NH_2 в составе 2-ОАП остается в виде концевых

звеньев Nc1ccncc1. В ИК-спектрах более высокомолекулярного 2-ОАП полосы поглощения групп NH_2 при 3480, 1635 и 1250 см^{-1} практически полностью исчезают. О наличии в составе 2-ОАП групп NH_2 свидетельствует также ИК-спектр продукта взаимодействия 2-ОАП с бензальдегидом. В ИК-спектре 2-ОАП около полосы поглощения третичного азота пиридинового кольца при 1330 см^{-1} появляется полоса поглощения вторичных NH -групп средней интенсивности при 1300 см^{-1} . Сильная полоса при 775 и средняя полоса при 740 см^{-1} указывают на наличие в структуре 2-ОАП ароматических ядер с тремя незамещенными соседними группами CH , т.е. олигомер пре-

имущественно состоит из звеньев Nc1ccncc1.

Однако появление полосы поглощения при 845 см^{-1} средней интенсивности свидетельствует о наличии в структуре 2-ОАП и звеньев

Nc1ccncc1, содержащих две соседние незамещенные группы CH . Следовательно, в процессе окислительной поликонденсации 2-АП полисочетание протекает как по 1,2-, так и по 1,4-положениям ароматического ядра по отношению к группам NH_2 . ИК-спектр 4-ОАП в области 3000 - 3400 см^{-1} идентичен спектру 2-ОАП. Основное отличие наблюдается в области полос поглощения 750 - 900 см^{-1} . В ИК-спектре 4-ОАП появляется сильная полоса поглощения при 845 см^{-1} , характеризующая две соседние незамещенные связи C-N в ароматическом ядре. Это подтверждает, что 4-ОАП главным образом состоит из

звеньев Nc1ccncc1. Благодаря высокому содержанию димеров в составе 4-ОАП в ИК-спектре проявляется сильная полоса поглощения группы NH_2 при 1660 см^{-1} .

звеньев Nc1ccncc1. Благодаря высокому содержанию димеров в составе 4-ОАП в ИК-спектре проявляется сильная полоса поглощения группы NH_2 при 1660 см^{-1} .

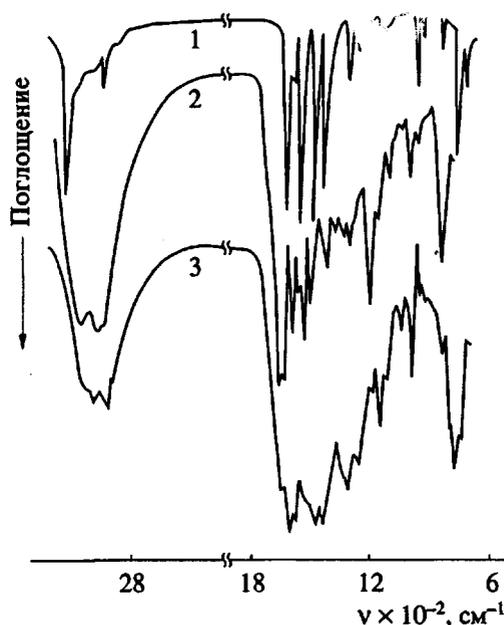


Рис. 2. ИК-спектры 2-АП (1) и олигомеров на основе 4-АП (2) и 2-АП (3).

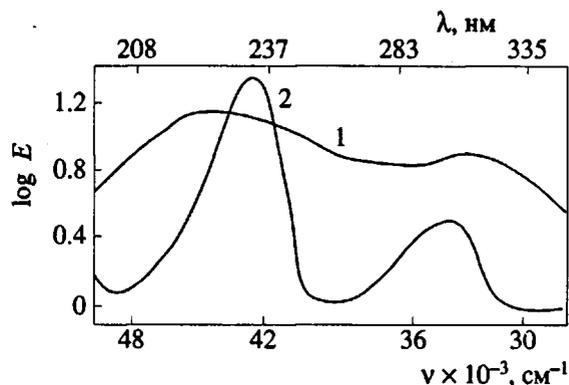


Рис. 3. УФ-спектры 2-АП (1) и его олигомера (2).

Главное отличие УФ-спектра ОАП в растворе этанола от спектра исходного АП состоит в том, что поглощение заметно уширено и максимум K -полосы смещен от 235 к 224 нм, а B -полоса от 298 к 307 нм (рис. 3). Эти изменения в УФ-спектре ОАП, естественно, вызваны системой полисопряжения олигомера и широким распределением по длине блоков системы сопряженных связей. ОАП сильно поглощает свет в видимой области спектра.

ОАП с солями переменновалентных металлов образуют комплексы. Кроме того, они эффективно катализируют полимеризацию эпоксидных олигомеров в массе. Полигидроксиэфиры, полу-

ченные при этом, характеризуются высокими тепло- и термостойкостью [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Höfle G., Steglich W., Vorbruggen H. // *Angew. Chem.* 1978. V. 17. N. 2. P. 569.
2. Seriven E.F. // *Chem. Soc. Rev.* 1983. V. 12. N. 2. P. 129.
3. Deratani A., Darling G.D., Honak D., Flecht J.M. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. N. 4. P. 767.
4. Narang S.C., Vontura S. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. N. 1. P. 67.
5. Vaidya E.I. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. N. 1. P. 101.
6. Hayat U., Bartlett P.N., Dodd G.H. // *Polym. Commun.* 1986. V. 27. N. 3. P. 362.
7. Рагимов А.В., Касумов Ф.Х., Кузаев А.И. // *Высокомолек. соед. Б.* 1988. Т. 30. № 11. С. 804.
8. Ignaczak M., Dzigies I. // *J. Soc. Sci., Lodziensis Akta Chim.* 1973. V. 18. N. 3. P. 141.
9. Mohilner D.M., Adams R.N., Agrensinger W.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N. 6. P. 3618.
10. Tang X., Sun Y., Wei Y. // *Макромол. Chem., Rapid. Commun.* 1988. V. 9. N. 4. P. 829.
11. Физер Л., Физер М. *Органическая химия.* М.: Химия, 1970.
12. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Мир, 1963. С. 673.
13. Рагимов А.В., Кулиев Р., Мельникова М.И., Бекташи Н.Р. *Пласт. массы.* 1991. № 1. С. 16.

Synthesis and Properties of Oligoaminopyridines

A. V. Ragimov, R. E. Kuliev, G. G. Gadzhiev, and N. R. Bektashi

Institute of Polymer Materials, Azeri Academy of Sciences, Ul. S.Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaidzhan

Abstract – The conditions, regularities, and products of oxidative polymerization of 2- and 4-aminopyridines with NaOCl in alkaline and acidic media were studied. As the molar ratio NaOCl : aminopyridines reaches 1 : 2 - 1 : 3, the one-hour yield of oligomeric products at 298 K increases to 77 and 90% in alkaline and acidic media, respectively. In optimum conditions, 2-aminopyridine produces more oligomeric products than 4-aminopyridine does. In the initial stage of the oxidative polymerization, only the formation of dimers and trimers occurs. After one hour, molecular mass distribution curves show the peak characteristic of high-molecular-mass fractions with molecular masses varying from 7200 to 10 050. The portion and molecular masses of this fraction are markedly higher in oligomers obtained in acidic conditions. The observed bimodality of molecular mass distribution curves of oligoaminopyridines may be attributed to the polymer coupling occurring at active centers of various (radical or cation-radical) natures.