

УДК 541.64:547.82

## ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ АНИОННОЙ ГОМО- И ГИБРИДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2- И 4-ВИНИЛПИРИДИНОВ<sup>1</sup>

© 2000 г. Л. А. Шибаев, Н. М. Геллер, Т. А. Антонова, А. В. Грибанов, М. В. Мокеев,  
С. И. Кленин, А. В. Адамов, Е. Б. Тарабукина, Б. Л. Ерусалимский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 28.12.1999 г.

Принята в печать 24.05.2000 г.

Методом масс-спектрометрического термического анализа и твердотельного ЯМР<sup>13</sup>C исследованы продукты реакции поли-2-винилпиридина с бутиллитием и метилмагнийодидом, что позволяет проследить за побочными процессами, которые могут встретиться при синтезе гомо- и гибридных полимеров 2-винилпиридина с участием металлоорганических соединений. Установлено, что подобная полимеризация сопровождается алкилированием и реароматизацией пиридиновых циклов, а также образованием сшитых и разветвленных структур, причем в узлах разветвления преимущественно оказываются алкилпиридиновые структуры.

Ранее [1–3] при исследовании полимеров, образующихся на системах 2-винилпиридин (2-ВП) и 4-винилпиридин (4-ВП) – аллильные производные Cr, W, Mo, было установлено, что полимеризация 2-ВП и 4-ВП сопровождается побочными реакциями, связанными с высокой активностью пиридиновых циклов мономеров и полимеров в реакциях с анионными инициаторами. Это приводит к возникновению нескольких типов активных центров (АЦ) полимеризации. Для понимания закономерностей и своеобразия механизма анионной полимеризации 2-ВП и 4-ВП соединениями Cr, W, Mo представляется полезным рассмотреть результаты, которые были получены для случаев полимеризации тех же мономеров под действием других анионных инициаторов, таких как Li-, Na-, K-, Mg-органические соединения.

В работе [4] приведен большой экспериментальный материал по исследованию продуктов взаимодействия пиридина, кумила, этилпиридина с BuLi с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Сложность рассматриваемой проблемы доказывает множество пиков (более 30) на хроматограммах продуктов взаимодействия алкилпиридинов с BuLi, существенную часть которых авторам удалось идентифицировать. Ряд выво-

дов, следующих из проведенного исследования, вполне может быть распространен на реакции, протекающие при анионной полимеризации 2-ВП, и сводится к следующему. Алкилирование пиридинового кольца в результате нуклеофильной атаки BuLi в N<sup>α</sup>-положение происходит при всех вариациях условий реакции (соотношение компонентов, температура реакций, обрывающие агенты). В ряде случаев установлены продукты, образующиеся в результате атаки BuLi на алкильную группу модельного соединения. Обнаруженные продукты алкилирования кольца подвергаются реароматизации, однако зафиксировано и присутствие дигидро- и тетрагидродиалкилпиридинов.

В настоящей работе с помощью масс-спектрометрического термического анализа [5] и твердотельного ЯМР<sup>13</sup>C исследованы продукты реакции П-2-ВП (полученного свободно-радикальной полимеризацией) с металлоорганическими соединениями Li и Mg (BuLi и CH<sub>3</sub>MgI), что позволяет проследить на полимерном уровне те побочные процессы, которые могут встретиться при синтезе гомо- и гибридных полимеров 2-ВП с участием этих инициаторов. По существу работа является развитием исследований реакций модельных алкилпиридинов с металлоорганическими соединениями, но с использованием П-2-ВП в качестве объекта исследования.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33333).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

П-2-ВП получали полимеризацией свежеперегнанного 2-винилпиридина при 70°C в блоке в присутствии 0.5% ДАК, полимер высаживали в петролейный эфир, очищали четырехкратным пересаждением из раствора в хлороформе в петролейный эфир, сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч.

$C_4H_9Li$  получали взаимодействием Li с  $C_4H_9Cl$  в растворе в гексане.

Взаимодействие П-2-ВП с  $C_4H_9Li$  проводили при 5°C в растворе сухого ТГФ при концентрации полимера 0.1 моль/л и мольном соотношении  $C_4H_9Li$  : мономерное звено П-2-ВП = 0.83, 0.29 и 0.11. Через 1 мин процесс обрывали прибавлением 1 мл охлажденной смеси  $CH_3OH$ -вода (10 : 1). Полученный раствор упаривали до объема ~5 мл. Полимер высаживали прибавлением воды, несколько раз промывали его свежими порциями воды (до рН промывных вод 6–7) и сушили в вакууме при 50°C.

Масс-спектрометрический термический анализ полимеров проводили на приборе MX-1320. Образец с массой 0.1–0.2 мг фиксировали с помощью алюминиевой фольги на конце термопары, помещенной внутри термодеструктора. Скорость нагревания образца в интервале 293–773 К составляла 5 град/мин. Масс-спектры продуктов термодеструкции записывали с интервалом 2 мин. Полученная масс-термограмма представляла собой зависимость интенсивности характеристических ионов от температуры образца.

Спектры ЯМР  $^{13}C$  высокого разрешения в твердом теле были получены при комнатной температуре на спектрометре CXP-100 ("Bruker") с применением методик вращения образца под "магическим углом" и кросс-поляризации. Рабочая частота  $^{13}C$  25.18 МГц, частота вращения образцов 3–4 кГц. Химические сдвиги приводятся в м. д. относительно тетраметилсилина.

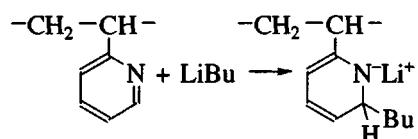
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на определенный прогресс в общем понимании механизма "побочных" процессов при анионной полимеризации винилпиридинов, по-прежнему существует ряд вопросов, которые пред-

ставляют интерес, и к рассмотрению которых мы приступаем.

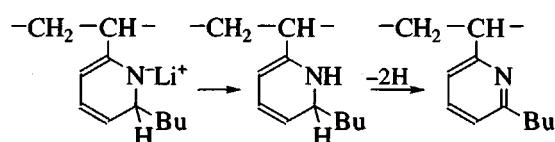
*Алкилирование пиридиновых циклов при анионной полимеризации винилпиридинов*

При анализе публикаций [4] становится очевидным, что полимеризация 2-ВП под действием инициаторов анионного типа несомненно сопровождается алкилированием пиридиновых циклов, хотя влияние концентрационных и температурных условий на ход этого процесса до сих пор детально не исследовано. Мы предполагаем, что обработка П-2-ВП при 5°C  $BuLi$  в условиях "живущих" полимерных цепей приводит к превращениям пиридиновых колец в циклодиеновые алкилированные структуры



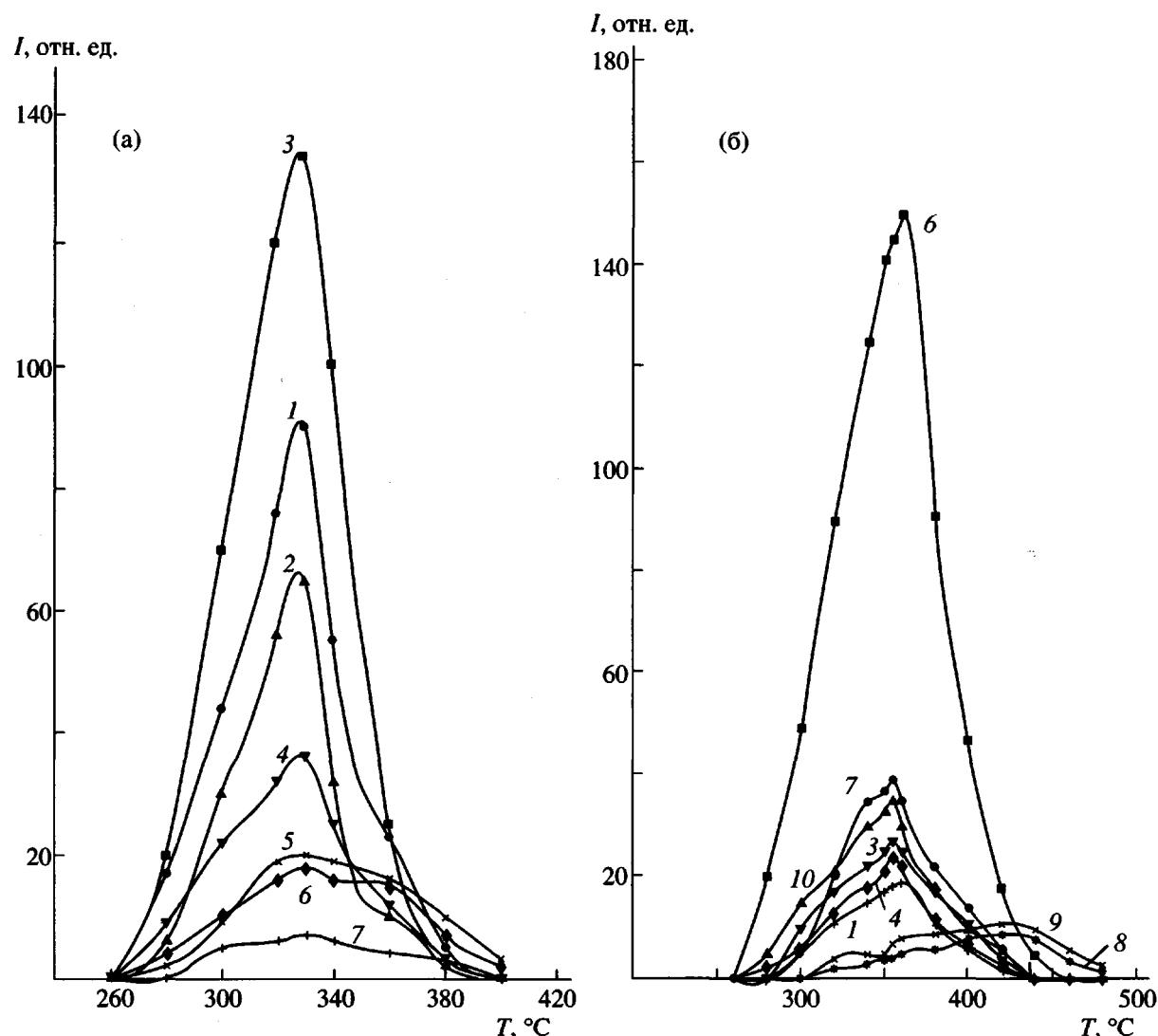
Очевидно также, что в дальнейшем происходит реароматизация пиридиновых циклов, хотя и неясно, протекает ли она полностью или только частично, и что требуется для полного завершения реакции.

Что же представляет собой П-2-ВП, обработанный  $LiBu$  при 5°C, и дезактивированный водным метанолом? Можно ли полагать, что реакция



протекает до конца или часть алкилированных пиридиновых фрагментов имеет циклодиеновую структуру?

На рис. 1а представлена масс-термограмма П-2-ВП, полученного свободнорадикальной полимеризацией. Обработка этого образца в растворе в толуоле бутиллитием (элементарное звено полимера :  $BuLi$  = 1 : 0.8) приводит к образованию продукта (П-2-ВП-1), масс-термограмма которого существенно отлична от приведенной выше как по



**Рис. 1.** Кривые выделения летучих продуктов при термодеструкции исходного П-2-ВП (а) и П-2-ВП, обработанного BuLi (б). Масса характеристических ионов 79 (1), 104 (2), 105 (3), 106 (4), 118 (5), 119 (6), 132 (7), 137 (8), 163 (9) и 175 (10).

температурным характеристикам, так и по набору характеристических ионов. Ниже приведены относительные интенсивности типов на масс-спектрах продуктов термодеструкции исходного П-2-ВП

(при 370°C)

<i>m/e</i>	105	79	104	106	78	93	132	118	210	119
<i>I</i>	1000	685	428	135	112	90	78	71	26	26

и продуктов термодеструкции П-2-ВП, обработанного BuLi (П-2-ВП-1) при 355°C

<i>m/e</i>	119	133	132	175	161	105	146	93	107	79	162	189	78	163	137
<i>I</i>	1000	315	250	230	197	164	157	133	131	130	79	59	52	52	39

а также схемы их фрагментации<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Необходимо учитывать суперпозицию фрагментации полимерных молекул при термодеструкции и фрагментации продуктов термодеструкции в ионном источнике.

## Фрагментация П-2-ВП

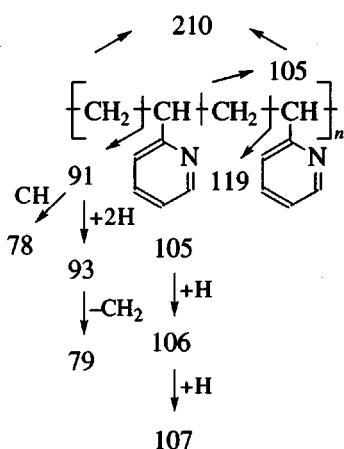


Схема 1

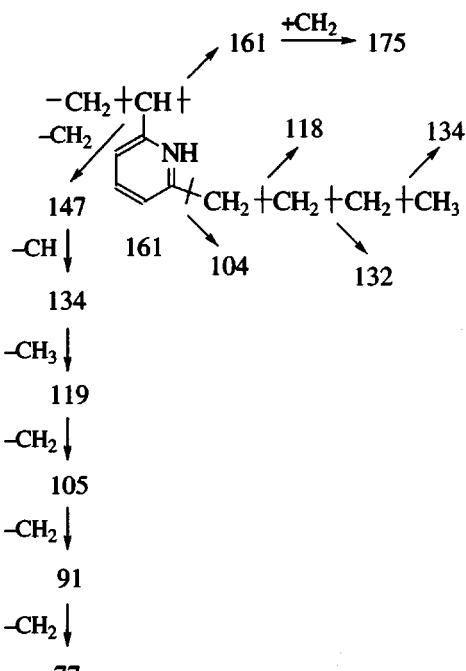


Схема 3

Поскольку, как отмечено ранее, реакция может протекать как с образованием алкилциклоидной, так и с алкилароматической структуры, полезно рассмотреть две схемы фрагментации П-2-ВП-1

## Фрагментация П-2-ВП-1

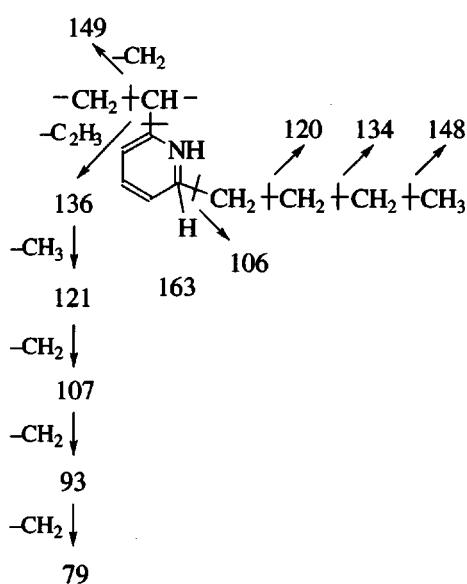
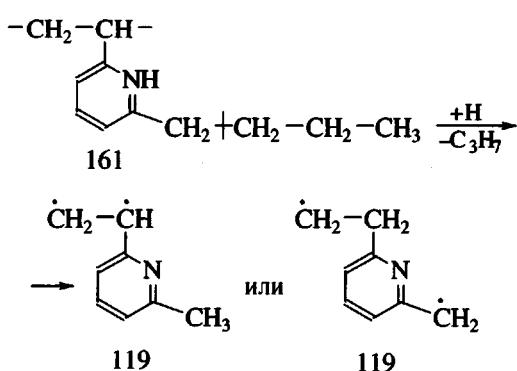


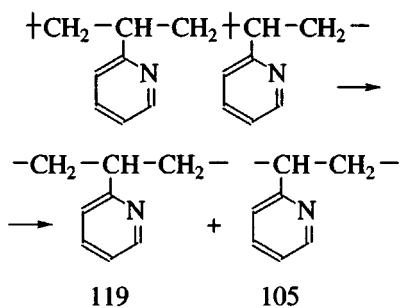
Схема 2

Как следует из масс-спектра П-2-ВП-1, наиболее интенсивным является ион с массой 119, в отличие масс-спектра исходного П-2-ВП, где доминирующим является молекулярный ион с массой 105. Простая фрагментация по схеме (2) не приводит к образованию иона 119 без дополнительных реакций присоединения и перегруппировок. Фрагментация по схеме (3) дает ион 119, однако маловероятно, чтобы ион с таким "происхождением" был наиболее интенсивным в спектре. Более вероятным может быть путь образования иона с массой 119 в результате отрыва фрагмента  $C_3H_7$  с последующим присоединением водорода



Выбранное соотношение полимера и BuLi приводит к алкилированию П-2-ВП не более, чем на 80%. Оставшиеся неизменными элементарные звенья П-2-ВП дают при фрагментации ион с массой 105, а также в связи с тем, что процесс деполимеризации затруднен присутствием алкилированных звеньев, возможно, возникает новое

предпочтительное направление термодеструкции звеньев П-2-ВП



Из двух приведенных схем фрагментации П-2-ВП-1 более вероятной, судя по набору характеристических ионов, следует признать схему (3). Иными словами, реароматизация циклодиеновых алкилированных фрагментов протекает или полностью или в значительной степени. В пользу такого выбора свидетельствует присутствие в масс-спектре одного из наиболее интенсивных ионов с массой 161 (молекулярного иона из схемы (3)), интенсивных ионов 132, 175 (молекулярный ион  $^{+}\text{CH}_2$ ), иона 189 (молекулярный ион  $^{+}\text{C}_2\text{H}_4$ ). С другой стороны, в спектре присутствует малоинтенсивный ион (из схемы (2)) с массой 163.

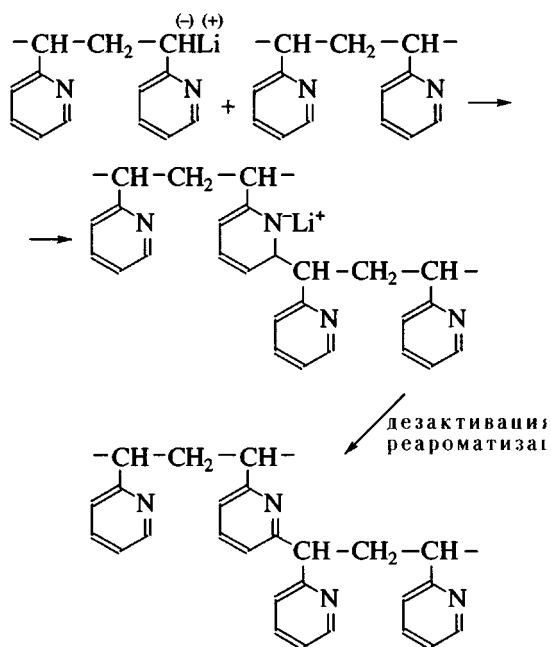
Такой результат МТА был в значительной степени подтвержден с помощью твердотельного ЯМР $^{13}\text{C}$ . На рис. 2а представлен ЯМР-спектр исходного полимера П-2-ВП. Отнесение полос в спектре следующее: 42.7 м. д. –  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  виниловой цепи; углероды пиридинового кольца: 121.7 м. д. – C-2.4; 136.4 м. д. – C-3; 149.9 м. д. – C-5; 164.9 м. д. – C-1. Спектр полностью соответствует химической структуре П-2-ВП.

На рис. 2б приведен ЯМР-спектр полимера, обработанного BuLi. В спектре появились линии, отвечающие атомам углерода в цепи бутильного фрагмента (12.4; 21.2; 30.9; 36.2 м. д.). Изменения в левой части спектра выражаются в смещении отдельных линий и изменении их формы. Отсутствие сигналов в областях 100 и 50 м. д. (C-2' и C-4' в диеновой форме пиридинового кольца) указывает на то, что происходит практически полная реароматизация пиридиновых колец, алкилированных BuLi. Наличие плечей слева у сигналов 163 м. д. (C-1', C-5'), 134 м. д. (C-3'), 119 м. д. (C-2', C-4'), а также сигнала 148.5 м. д. (C-5), соответствующих атомам углерода в обычном пиридиновом кольце, свидетельствует о неполном алкилировании пиридиновых колец, что совпадает с ожидаемым результатом с учетом условий проведения изучаемой реакции.

На основании спектров МТА и ЯМР $^{13}\text{C}$  можно сделать два принципиальных вывода относительно механизма взаимодействия LiBu и П-2-ВП. Во-первых, процесс алкилирования пиридинового цикла протекает легко при температуре +5°C, и, во-вторых, по данным МТА и ЯМР $^{13}\text{C}$ , в продуктах реакции присутствуют фрагменты поливинилпиридина и поливинилалкилипиридина и практически отсутствуют фрагменты с циклодиеновой структурой, т.е. реароматизация алкилированных фрагментов протекает почти полностью.

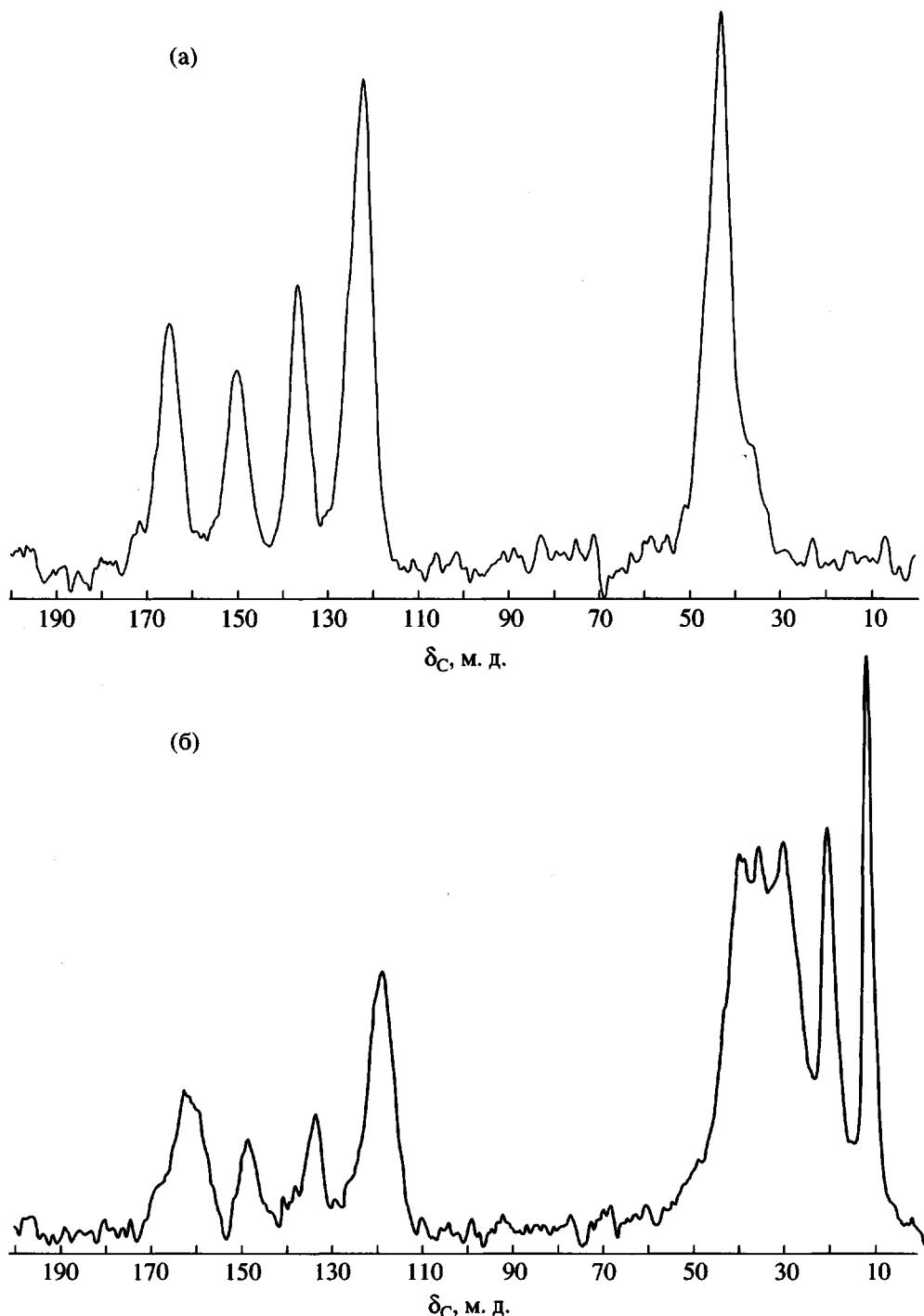
#### *Образование разветвленных структур и трехмерных сеток*

Ранее было установлено, что полимеризация 2-ВП под действием анионных инициаторов сопровождается резким увеличением ММ в конце полимеризации [6, 7]. Эффект "автографтирования" в процессе полимеризации 2-ВП бутиллитием не вызывает сомнения



Аналогичные результаты были получены нами для случая полимеризации 2-ВП трибутилдимагнийиодидом (БМИ) (таблица).

Отсутствие заметных различий между  $M_{\eta}$  и  $M_w$  для полимеров, полученных при -30° и 0°C, свидетельствует о том, что реакции разветвления протекают в этих условиях в очень малой степени. Различие в  $M_{\eta}$  и  $M_w$  для П-2-ВП, полученного при 18°C, может быть показателем того, что при повышении температуры полимеризации реакция разветвления протекает интенсивнее, чем при -30° и 0°C.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР<sup>13</sup>С высокого разрешения в твердом теле исходного П-2-ВП (а) и П-2-ВП, обработанного BuLi (б).

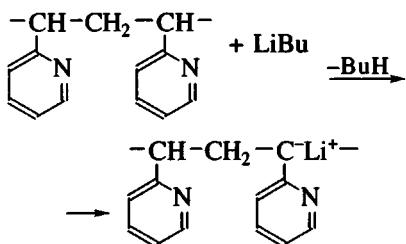
Нами установлено также, что при обработке вполне растворимого П-2-ВП раствором BuLi в толуоле образуется определенное количество нерастворимого полимера. Масс-спектры продуктов термодеструкции растворимой и нераствори-

мой фракции в значительной степени совпадают. Возникновение нерастворимого полимера может быть следствием еще одной реакции, о которой упоминали в литературе [4, 8]. Понижение растворимости полимера может происходить в ре-

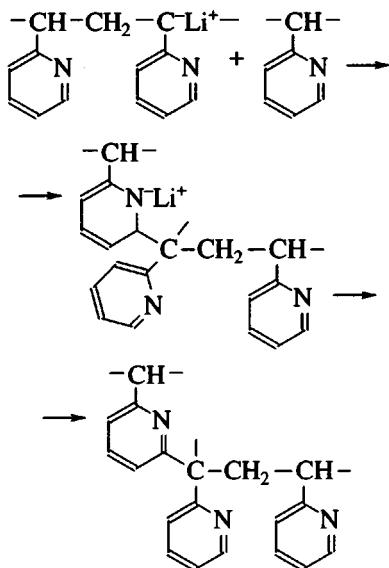
Полимеризация в системе 2-ВП-БМК-толуол ([2-ВП] = 1.5 моль/л, [БМК] = 0.023 экв/л, конверсия 100%)

Опыт, №	Температура полимеризации	Длительность полимеризации, мин	$[\eta]$ , дл/г	$M_\eta \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Радиус инерции клубка, нм
1	-30	5	0.28	80	72	15
2	-30	60	0.31	94	74	14
3	0	90	0.31	94	110	17
4	18	90	0.30	90	135	20

зультате атаки BuLi в  $\alpha$ -положение основной цепи (где имеется "кислый" водород), вследствие чего возникают новые активные центры C-Li:



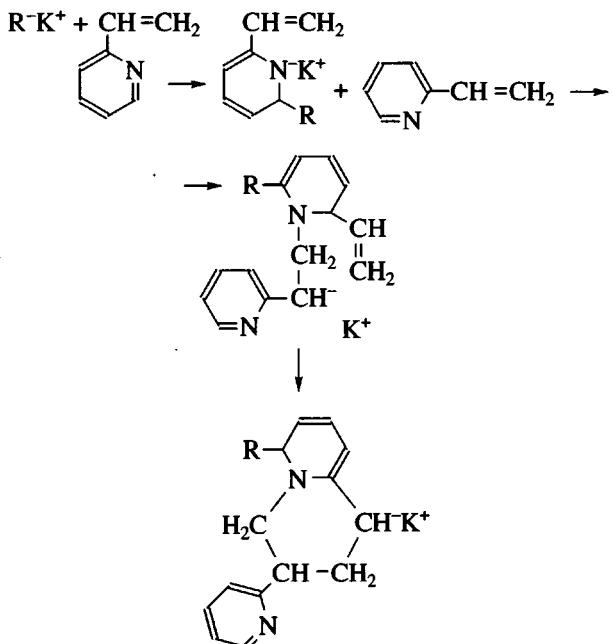
Далее, новые АЦ атакуют пиридиновые кольца полимерной цепи, и в результате образуются разветвленные и спиральные структуры



Следует обратить внимание на то, что такое образование разветвленных и спиральных структур, очевидно, не приводит к возникновению циклодиеновых фрагментов.

#### Различие в механизме реакций в случае анионной полимеризации 2-ВП и 4-ВП

Как было показано [9], полимеризация 2-ВП металлоорганическими соединениями на стадии инициирования осложнена рядом реакций, которые протекают благодаря непосредственной близости активного центра полимеризации и азота пиридинового цикла. Так, при полимеризации 2-ВП под действием кумилкалия, как полагают авторы, образуются АЦ, которые имеют циклическое строение

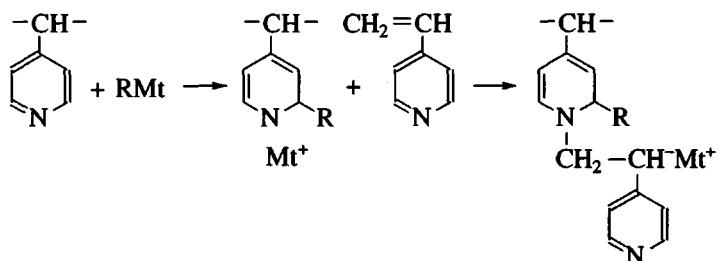


При этом следует отметить, что процесс инициирования полимеризации приводит к частично му превращению пиридиновых фрагментов в циклодиеновые.

В большинстве публикаций указывают на то, что возникающие при полимеризации 2-ВП активные центры типа N-металл не способны вести непосредственно полимеризацию мономера. Об-

разующиеся разветвленные и сшитые структуры есть результат либо реакции пиридинового фрагмента с "живущими" цепями, имеющими АЦ типа С-металл, по типу алкилирования пиридинового кольца, либо полимеризации 2-ВП по связи C-Li, образующейся в результате металляции группы

СН в  $\alpha$ -положении основной цепи [5]. В случае полимеризации 4-ВП к прочим процессам, приводящим к сшивкам и разветвлению, добавляется, по-видимому, полимеризация по связи N-металл [4, 10], что приводит к более разветвленным и сшитым структурам по сравнению с 2-ВП:



Очевидно, что в тех случаях, когда происходит рост полимерной цепочки по связям N-металл, процесс реароматизации невозможен, и образующийся полимер обогащен циклоценовыми структурами.

#### *Зависимость побочных реакций от природы инициатора анионной полимеризации*

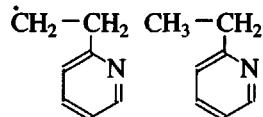
Как уже отмечено, инициирование полимеризации 2-ВП кумилкалием протекает с алкилированием пиридина и образованием циклического аниона. Было высказано предположение [4, 9], что присутствие в качестве противоиона  $Mg^{2+}$  делает образование циклического аниона еще более предпочтительным. В нашем случае представляется возможным проследить поведение  $CH_3MgI$  и сравнить его с  $BuLi$  в процессе реакции с П-2-ВП.

На рис. 3 представлена масс-термограмма продукта реакции  $CH_3MgI$  с П-2-ВП (элементарное звено полимера:  $CH_3MgI = 1 : 0.80$ ). Как видно, картина разительно отличается и от масс-термограммы обычного П-2-ВП и от масс-термограммы П-2-ВП-1 (рис. 1).

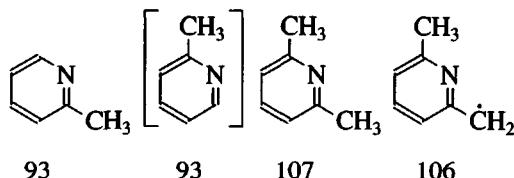
Ниже приведены относительные интенсивности пиков масс-спектра при  $330^{\circ}C$  продукта взаимодействия П-2-ВП и  $CH_3MgI$  (П-2-ВП-2), обработанного водным метанолом.

$m/e$  93 106 107 120 118 132 79 105 210 119 146 104 78  
 $I$  1000 960 856 440 200 200 160 136 136 120 112 88

Как видно, наиболее интенсивными являются ионы с массой 93, 106, 107, а не 105, как в случае П-2-ВП, и не 119 как в случае П-2-ВП-1. Маловероятно, чтобы интенсивным ионам с массой 106 и 107 соответствовали бы структуры



поскольку интенсивность молекулярного иона 2-ВП ( $M = 105, I = 160$ ) относительно мала. Очевидно, что набор интенсивных ионов с массой 93, 106, 107 связан с присутствием в продуктах реакции алкилированных пиридиновых колец и выходом в процессе термодеструкции соединений и фрагментов следующего строения:



Проследим фрагментацию алкилированного элементарного звена П-2-ВП также по двум схемам: схема 4 – мономерное звено, подвергшееся

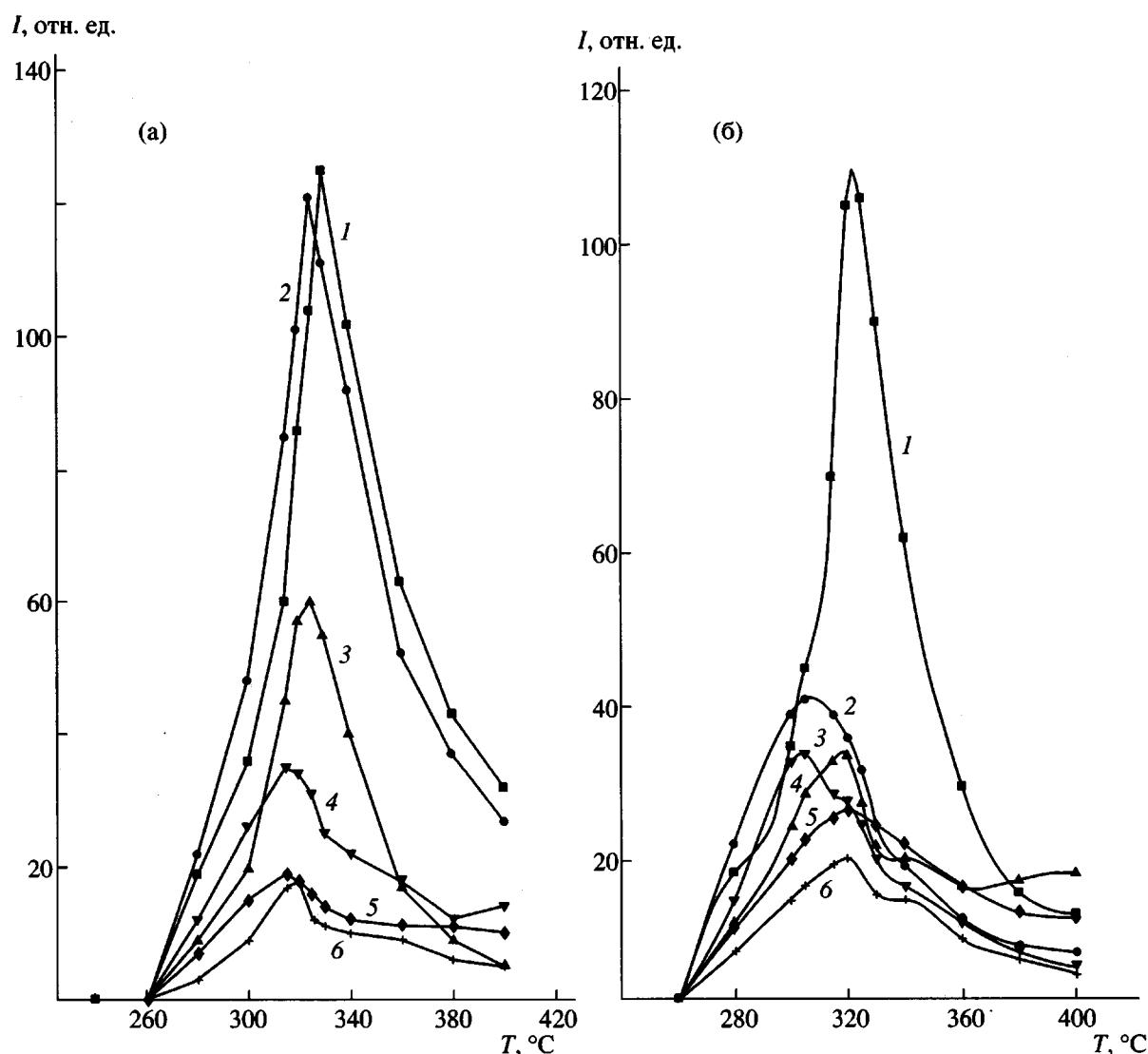


Рис. 3. Кривые выделения летучих продуктов при термодеструкции П-2-ВП, обработанного  $\text{CH}_3\text{MgI}$ . Масса характеристических ионов 91 (1), 106 (2), 120 (3), 79 (4), 104 (5), 78 (6) (а) и 107 (1), 118 (2), 105 (3), 119 (4), 132 (5), 146 (6) (б).

алкилированию, и схема 5 – то же звено после ре- ароматизации:

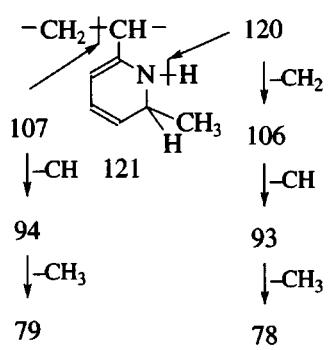


Схема 4

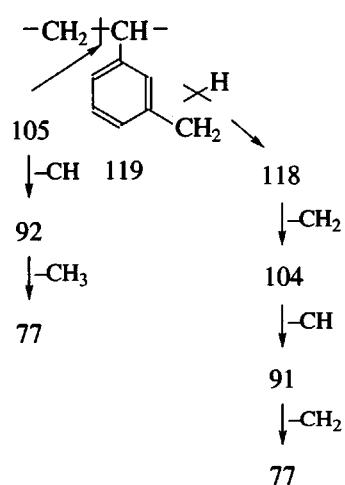
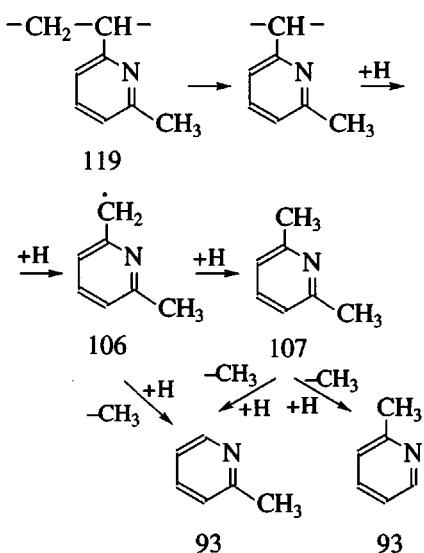


Схема 5

Как видно, простая фрагментация по схеме 4 дает набор фрагментарных ионов, близкий к приведенному в масс-спектре (заметим, однако, что в схеме 4 отсутствует ион с массой 119, который имеется в масс-спектре). Несмотря на формальную близость схемы 4 и масс-спектра, более вероятным представляется фрагментация по схеме 5, но с присоединением атомов водорода и образованием диметилпиридина ( $M = 107$ ) из алкилированного и ароматизированного полимерного звена



Таким образом, с большой вероятностью можно полагать, что при обработке П-2-ВП  $\text{CH}_3\text{MgI}$  и в процессе полимеризации 2-ВП тем же инициа-

тором, равно как и в случае  $\text{BuLi}$ , происходит алкилирование пиридиновых колец полимера с последующей rearomatizацией.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erussalimsky B.L., Fedorova L.A., Klenin S.I., Shibaev L.A. // Macromol. Symp. 1998. V. 128. P. 221.
2. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874.
3. Шибаев Л.А., Федорова Л.А., Антонова Т.А., Кленин С.И., Быкова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1808.
4. Schmitz F.P., Hilgers H.H., Gemmel B. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. S. 1033.
5. Красносельская И.Г., Дьяконова Н.В., Туркова Л.Д., Шибаев Л.А., Адамов А.В., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 10.
6. Krasnoselskaya I.G., Erussalimsky B.L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 191.
7. Krasnoselskaya I.G., Erussalimsky B.L. // Acta Polym.merica. 1986. B. 37. S. 72.
8. Cosnell A.B., Gervasi I.A., Woods D.K., Stanrett V. // J. Polym. Sci. C. 1969. V. 22. P. 611.
9. Tardi M., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. P. 137.
10. Tardi M., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. P. 1369.

## Side Reactions in Anionic Homo- and Hybrid Polymerization of 2- and 4-Vinylpyridines

L. A. Shibaev, N. M. Geller, T. A. Antonova, A. V. Grishanov, M. V. Mokeev,  
S. I. Klenin, A. V. Adamov, E. B. Tarabukina, and B. L. Erusalimskii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The products of interaction between poly(2-vinylpyridine) and butyllithium and methylmagnesium iodide were studied by mass-spectrometric thermal analysis and solid-phase  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. This provided an opportunity to follow side reactions that may proceed in the synthesis of homo- and hybrid polymers of 2-vinylpyridine involving organometallic compounds. It was established that the analogous polymerization reactions are accompanied by the alkylation and rearomatization of pyridine rings and lead to the formation of crosslinked and branched structures with alkylpyridine structures occurring in the branching junctions.