

**О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ
В ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ
ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕАКЦИИ
ВЮРЦА — ФИТТИГА**

К. С. Минскер, В. И. Ганина

При рассмотрении гетерогенной полимеризации ненасыщенных соединений [1, 2] было высказано предположение, которое сводилось к необходимости привлечения разрывающих молекулярных орбит активируемой связи мономера для обобществления электронов, представляемых активным центром катализатора. Исходя из этого предположения, катализическая активность некоторых гетерогенных катализаторов связывалась с наличием у них в том или ином виде электронов, локализованных в дефектах типа «центров окраски».

Модельной системой последних, как известно, являются окрашенные щелочногалоидные соли [3—5], которые имеют избыточный атом металла и пустой узел в частной анионной решетке. В этом случае электроны захватываются пустыми анионными вакансиями, которые ведут себя как эффективные положительные заряды и создают вокруг себя дополнительное электрическое кулоновское поле. Такие поверхности электронные дефекты, получившие название *F*-центров, характеризуются более сильными электронодонорными свойствами, чем даже металлы I группы периодической таблицы Менделеева. Известно, что щелочные металлы катализируют полимеризацию винильных мономеров, имеющих свободную орбиту с низким энергетическим уровнем [6—11]. Все это, естественно, предопределило интерес к постановке экспериментального исследования катализирующего действия окрашенных щелочногалоидных солей в реакции гетерогенной полимеризации некоторых ненасыщенных соединений.

В качестве мономера выбран акрилонитрил, характеризующийся пониженней плотностью π-электронного облака у двойной связи. В качестве катализатора использовали окрашенные щелочногалоидные соли, которые выпадают в процессе реакции Вюрца — Фиттига, особенно в присутствии некоторого избытка щелочного металла.

Катализатор получали по обычной методике синтеза Вюрца при взаимодействии галоидалкила с некоторым избытком щелочного металла (10—20 мол. %). В различных опытах цвет осадка изменялся от голубого до темно-зеленого, по-видимому, в зависимости от состава реакционной среды, скорости протекания реакции, избытка щелочного металла и некоторых других факторов. Полученную соль после замачивания, декантацией освобождали от непрореагировавшего избытка щелочного металла, отфильтровывали и несколько раз промывали петролейным эфиром. В результате такой обработки получали осадок, содержащий кажущийся избыток щелочного металла до 7 мол. % (щелочность в пересчете на металл, отнесенная к стехиометрическому составу щелочногалоидной соли 0,026—0,068 моль/моль).

По аналогии с синей каменной солью [4] было предположено, что окрашенные щелочногалоидные соли содержат в кристаллической решетке дефекты типа *F*-центров (сверхстехиометрический натрий, ионизированный в поле решетки) и, возможно, *U*-центр (R^- , локализованный около анионного дефекта). Наличие неспаренных электронов в окрашенных вюрцевских щелочногалоидных солях было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Полученные спектры (без сверхтонкого расщепления) для вюрцевских йодистого и бромистого натрия приведены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Спектры представляют собой синглет с шириной линий порядка 15 э. Величина *g*-фактора оказалась близкой к величине *g*-фактора 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина, что соответствует сигналу ЭПР неспаренного электрона.

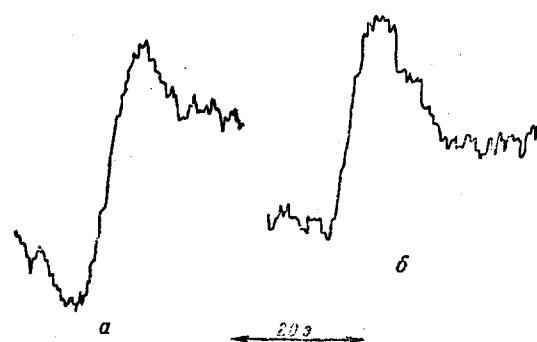


Рис. 1. Спектры электронного парамагнитного резонанса окрашенных щелочногалоидных солей, полученных в реакции Вюрца — Фиттинга:

a — NaJ, *b* — NaBr

Следует отметить, что ни одна из известных щелочногалоидных солей не вызывает полимеризацию соединений с кратными связями, если соль находится в состоянии обычных хорошо ограниченных стехиометрических кристаллов.

Полимеризацию проводили при перемешивании в течение 1,5 час. в четырехгорлом стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода сухого азота. В качестве реакционной среды использовали *n*-гептан или другой инертный растворитель из класса парафиновых углеводородов.

Полимеризация акрилонитрила

(50 г акрилонитрила, 30 мл гептана)

Катализатор		Цвет катализатора	Температура реакции, °C	Выход твердого продукта, г	Цвет продукта	Характеристическая вязкость при 20° в диметилформамиде
типа	количества, г					
Сuspензия натрия	1,5	—	0	—	—	—
То же	1,5	—	40	—	—	—
Суспензия калия	5,1	—	0	—	—	—
NaCl	1,8	Фиолетовый	0	4,7	Желтый	0,16
NaCl	1,8	Синевато-серый	0	4,8	Светло-оранжевый	0,10
NaCl	1,0	Бледно-серый	0	1,8	Желтый	0,10
NaCl*	1,0	Серо-зеленый	0	0,26	Белый	0,08
NaCl	1,8	Фиолетовый	35	8,4	Желтый	0,08
NaCl	1,8	Синий	40	5,3	»	0,09
NaCl	1,0	»	40	2,7	»	0,08
NaCl	1,8	Фиолетовый	-50	0,15	Белый	0,12
NaJ	8,0	Темно-зеленый	0	1,2	Оранжевый	0,09
NaJ	11,0	»	0	3,1	Светло-оранжевый	0,06
KJ	6,0	Серый	0	4,5	Оранжевый	0,06

* В качестве реакционной среды вместо *n*-гептана применяли серный эфир.

При проведении полимеризации с момента внесения мономера в зону реакции цвет реакционной массы изменялся от сине-зеленого до желто-оранжевого. По окончании реакции при строго контролируемой температуре опыта в реакционную массу добавляли метиловый спирт, содержащий небольшое количество гидрохинона, с целью дезактивации катализатора. Следует особо отметить, что полимеризацию мономера проводили в условиях, исключающих каталитическую активность мелкодисперсного щелочного металла, что проверяли серией последовательных опытов.

Результаты опытов по катализитической активности нестехиометрических галоидных солей некоторых щелочных металлов представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что при гетерогенной полимеризации акрилонитрила, катализируемой вюрцевскими щелочногалоидными кристаллами дефектной структуры, получались низкомолекулярные (характеристическая вязкость в диметилформамиде 0,06—0,16) окрашенные в желто-оранжевый цвет полимеры. Неокрашенные полимеры акрилонитрила получались либо при низких температурах реакции (-50 — -70°), либо при использовании в качестве реакционной среды серного эфира, т. е. в тех случаях, когда сильно понижалась восстановливающая способность катализатора. Во всех случаях выход полимера составлял в условиях эксперимента не более 15% от веса загруженного мономера. Это, очевидно, свидетельствует о снижении активности катализатора в ходе реакции. Полученный продукт содержал от 23,76 до 25,06% азота, причем металлический натрий ни в ионной форме, ни в свободном виде обнаружен не был (спектрографический анализ на приборе ИСП-22). При тепловой обработке выше 135° наблюдалось изменение цвета полимера, связанное с углублением окраски. Таким образом, характерной особенностью получаемых (в условиях проведения реакции) образцов полиакрилонитрила является их желто-оранжевая окраска.

В литературе имеется значительное количество работ, посвященных попытке объяснить причину возникновения окраски в полиакрилонитриле, однако до сих пор нет еще единой точки зрения. Появление окраски в полиакрилонитриле связывали с изменением структуры полимера и образованием конденсированных пиридиновых колец [12—15], триазиновых группировок [16], кетоиминных групп [12, 17, 18], а также с возможностью полимеризации по нитрильным группам [19].

С целью выяснения характера изменений в структуре полученных желто-оранжевых образцов полиакрилонитрила были сняты их ИК-спектры* [20]. В то время как спектр неокрашенного полиакрилонитрила полностью совпадал с описанным в литературе [12], в спектре желто-оранжевых образцов (рис. 2, a) наблюдались отклонения. В области валентных колебаний N—H-связей появилась полоса поглощения с частотой 3360 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения при 2936 и 2856 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям группы CH_2 . Сохранилась линия валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (2242 см^{-1}) и возникла новая линия при 2216 см^{-1} . В области деформационных колебаний N—H-связей и сопряженных C=N-связей наблюдалось несколько полос: 1566 , 1560 , 1534 и 1514 см^{-1} .

Деформационные CH-колебания в спектре окрашенного полиакрилонитрила имели частоты 1446 и 1425 см^{-1} . Кроме сохранившихся полос с частотами 1240 и 1075 см^{-1} , в области скелетных колебаний появились слабо интенсивные полосы при 1120 , 1032 и 996 см^{-1} .

Образцы желто-оранжевого полиакрилонитрила были подвергнуты обработке 10%-ными растворами соляной кислоты и едкого натра. В первом случае характеристическая вязкость раствора продукта в диметилформамиде практически не изменялась. При обработке раствором едкого натра продукт полностью растворялся с образованием темно-оранжевого

* ИК-спектры образцов снимали на однолучевом спектрометре ИКС-12; с прizmami из NaCl и LiF .

раствора, который не изменял свою окраску даже при длительном кипчении. Из щелочного раствора продукт выделяли осаждением метиловым спиртом или нейтрализацией. Полученный продукт не растворялся полностью в диметилформамиде.

На рис. 2, б приведен ИК-спектр желто-оранжевого образца полиакрилонитрила, подвергнутого обработке 10%-ным раствором соляной кислоты. Полученный спектр отличался от спектра окрашенного образца полиакрилонитрила до обработки кислотой отсутствием поглощения

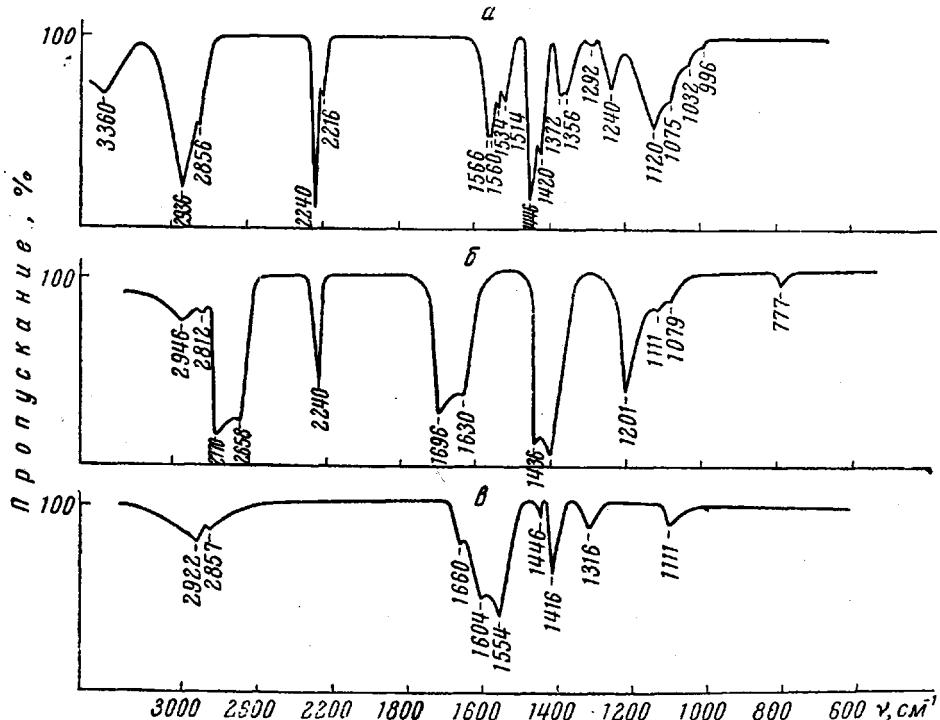


Рис. 2. ИК-спектры окрашенных образцов полиакрилонитрила:
а — желто-оранжевый образец, б — желто-оранжевый образец, подвергнутый обработке раствором соляной кислоты, в — желто-оранжевый образец, подвергнутый обработке раствором щелочи

в области NH-валентных колебаний и наличием интенсивных и четко выраженных линий поглощения при 1696 см^{-1} (колебания карбонильной группы), при 2770 и 2658 см^{-1} , которые, возможно, относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями. Линии поглощения с частотой 1201 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям группы C — O или к деформационным колебаниям группы OH.

Таким образом, можно полагать, что в результате обработки желто-оранжевых образцов полиакрилонитрила раствором соляной кислоты образуются карбонильные группы в основном, очевидно, за счет гидролиза группировок, содержащих связь = NH. Обращает на себя внимание присутствие в спектре слабой линии поглощения с частотой 777 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям группы C — Cl. Присутствие хлора в продукте подтверждено результатами элементарного анализа. Найдено, %: N 22,3; Cl 6,50.

Расчеты показывают, что один атом хлора содержится в цепочке из 9—10 мономерных звеньев.

В спектре желто-оранжевого образца полиакрилонитрила, подвергнутого обработке раствором едкого натра (рис. 2, в), отсутствовали линии

К статье К. С. Минскер, В. И. Ганиной

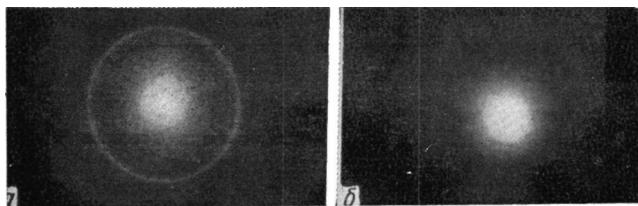


Рис. 3. Электронограммы полиакрилонитрила:
а — полученного методом свободнорадикальной полимеризации;
б — полученного в присутствии вюрцевских щелочногалоидных солей

К статье Г. С. Колесникова, Г. Т. Гургенидзе

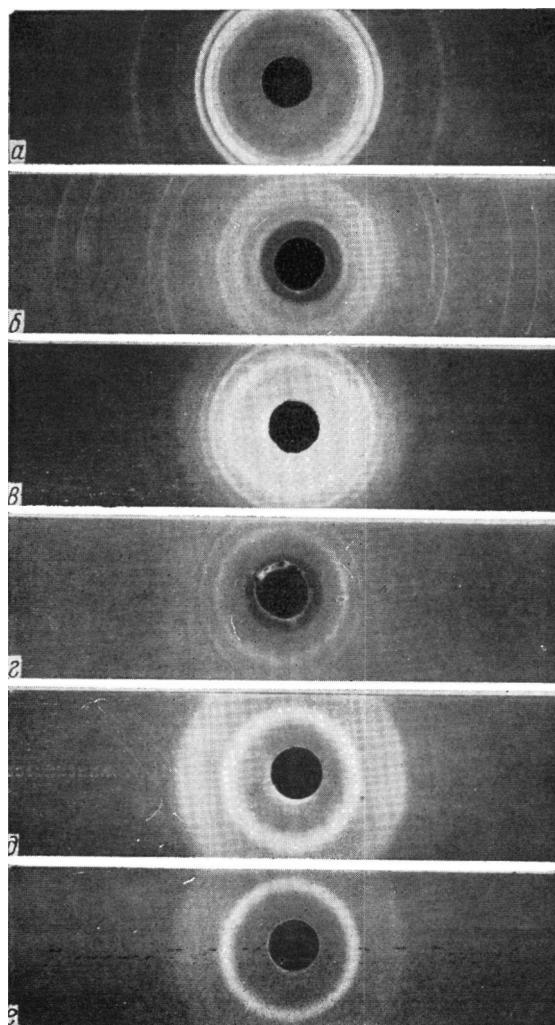
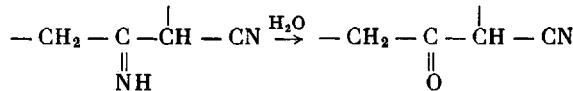


Рис. 2. Рентгенограммы:
а — полиоксизаннат; б — привитый сополимер, $Q = 400$;
в — то же, $Q = 480$; г — то же, $Q = 690$; д — то же,
 $Q = 790$, е — то же, $Q = 880$

поглощения, характерные не только для NH-групп, но и для C ≡ N-групп. В продукте найдено лишь 5,37% азота.

Сравнение ИК-спектров окрашенных образцов полиакрилонитрила, обработанных растворами соляной кислоты или едкого натра, вместе с результатами элементарного анализа свидетельствует о неравноценности азота, содержащегося в желто-оранжевых образцах полиакрилонитрила, образующихся в процессе полимеризации мономера в присутствии вюрцевских щелочногалоидных солей.

На наш взгляд, на основании полученных данных нельзя отдать предпочтение какой-либо одной структуре, которая бы характеризовала химическое строение желто-оранжевых образцов полиакрилонитрила. По-видимому, окрашенные образцы полиакрилонитрила содержат в своем составе различные азотсодержащие группировки, такие, как, например, нитрильные группы, иминные группы, возможно, амидные группировки и сопряженные — C = N-связи. Некоторые из них являются хромофорами [12—14, 19, 22]. При обработке продукта раствором кислоты исчезают в основном, по всей вероятности, имин(амин)содержащие группировки. Это согласуется как с известными из литературных источников реакциями, например, [21]



так и с данными эксперимента (исчезновение полос поглощения с частотами, характерными для NH-групп, появление колебаний C = O-групп, наличие соответствующих полос поглощения в области колебаний нитрильной группы). При обработке раствором щелочи в ИК-спектре полностью исчезли полосы поглощения не только группы = NH, но и нитрильных групп. Остаточное содержание азота в продукте (порядка 5%), по всей вероятности, следует объяснить сохранением более стойких к гидролизу группировок (например, нафтиридинового типа).

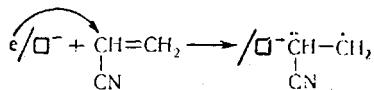
Наличие различных азотсодержащих группировок в желто-оранжевых образцах полиакрилонитрила, получаемых полимеризацией мономера в присутствии вюрцевских щелочногалоидных солей, позволяет ожидать ухудшения дифракционной картины при их электронографическом исследовании, по сравнению с электронограммами обычного полиакрилонитрила. Действительно, электронограммы неориентированных полос обычного полиакрилонитрила имеют два резких кольца с максимумами почернения 5,19 и 3,04 Å (рис. 3, а). Были индексированы еще несколько слабых рефлексов с $d = 2,90$ и $2,55$ Å. Электронограммы же, снятые с неориентированных, но подвергнутых кристаллизации пленок желто-оранжевых образцов полиакрилонитрила, полученного в настоящей работе, имели диффузную картину, характерную для полностью аморфных образцов (рис. 3, б).

Исходя из результатов настоящей работы, можно предположить о сложности механизма реакционного процесса.

Поскольку реакционной средой служит инертный растворитель (*n*-гептан), который не может участвовать в реакциях, связанных с переходом электронов [11], то, по всей вероятности, иницирование реакции осуществляется электронными дефектами гетерогенного катализатора, характеризующимися уникальными электронодонорными свойствами.

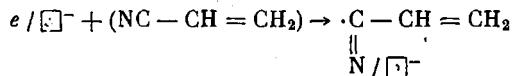
Имеет место переход электрона (например, с F-центра) непосредственно на мономер. Этот переход возможен в условиях эксперимента как на свободную π-орбиту связи углерод — углерод, так и на первую незанятую молекулярную орбиту полярной нитрильной группы. Обе орбиты характеризуются сравнительно низким энергетическим уровнем. Таким

образом, в реакционной среде могут быть реализованы два вида активных центров: а) отрицательно заряженный радикал типа *:

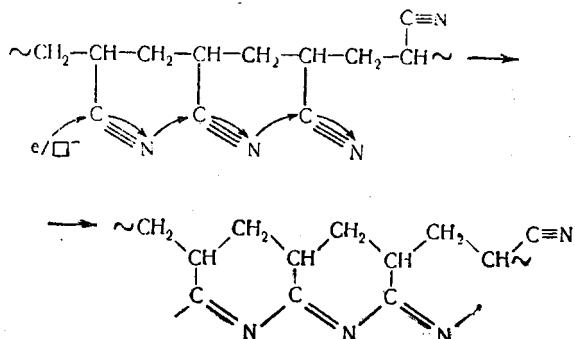


При этом создаются условия одновременного роста цепи в обе стороны — по обычному свободнорадикальному и анионному механизму;

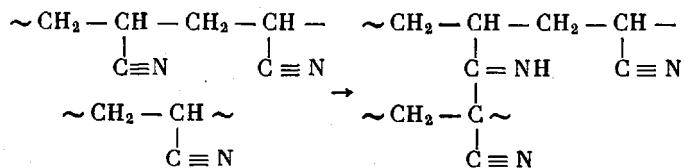
б) продукты взаимодействия катализатора с нитрильной группой, типа свободного радикала



С другой стороны, исключительно низкий потенциал ионизации дефектов кристаллической решетки гетерогенного катализатора (энергия ионизации F -центров NaCl , NaJ и KI менее 2,7 эв) создает, очевидно, подходящие условия для соответствующих реакций нитрильных групп, катализируемых щелочными металлами. Кроме обычной полимеризации акрилонитрила, по связи $\text{C} = \text{C}$, по всей вероятности, имеет место частичная циклизация за счет нитрильных групп, ограниченная, очевидно, изотактической частью полимерной молекулы:



а также поперечное спшивание, с образованием кетоиминной группы. При этом весьма подвижный α -водородный атом должен [перемещаться к атому азота соседней группы:



Обе реакции приводят к образованию хромофорных группировок [12—14, 22].

Авторы выражают благодарность Г. А. Разуваеву и А. И. Финкельштейну за интерес, проявленный к работе, и ценные замечания.

Выводы

1. Проведена полимеризация акрилонитрила в присутствии гетерогенного катализатора — щелочногалоидной соли, выпадающей в осадок в реакции Вюрца — Фиттига.

* e/\square^- — символическая формула F -центра [4].

2. Высказано мнение, что инициирование реакции вызывается поверхностными электронными дефектами типа *F*-центров, *U*-центров и т. п.

3. Особенностью получаемого полиакрилонитрила является его желто-оранжевая окраска, которая может свидетельствовать об изменении структуры макромолекул.

Поступила в редакцию
19 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Быховский, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 2, 529, 1960.
2. К. С. Минскер, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 535, 1960.
3. Н. Мотт, Р. Генри, Электронные процессы в ионных кристаллах, Изд. ин. лит., М., 1950.
4. А. Риз, Химия кристаллов с дефектами, Изд. ин. лит., М., 1956.
5. Сб. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах, Изд. ин. лит., М., 1958.
6. F. C. Foster, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1370, 1950.
7. R. G. Beaman, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3115, 1948.
8. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., 31 217, 1958.
9. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., 34, 109 1959.
10. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 31, 115, 1958.
11. М. Шварц, Успехи химии, 29, 1498, 1960.
12. W. Skoda, J. Schurz, H. Bayzerg, Z. phys. Chem. 210, 35, 1959; Химия и технологии полимеров, № 9, 43, 1960.
13. I. R. Cartner, Mhd. Plast., 30, 118, 1955.
14. R. Houtz, Text Res. J., 20, 786, 1950.
15. N. Grassie, J. N. Hay, Химия и технология полимеров, Изд. ин. лит., № 3, 154, 1961.
16. E. Duhrfurguth, Textil-Rundschau, 11, 573, 1956.
17. E. M. La - Kempe, J. Polymer Sci., 24, 152, 1957.
18. Н. М. Рыбкулова, Б. Э. Геллер, А. Б. Пакшвер, Изв. Выш. учебн. заведен., хим. и химич. техн., № 5, 107, 1958.
19. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 2, 162, 1960.
20. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957.
21. Наубен - Вейл, Methoden der Organischen Chemie, B. 8., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1952, s. 341, 349.
22. N. Grassie, J. N. Hay, I. C. McNeill, J. Polymer Sci., 31, 205, 1958.

THE PART PLAYED BY SURFACE ELECTRONIC DEFECTS IN HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION

III. POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF COLORED ALKALI HALIDE SALTS OBTAINED IN THE WURZ — FITTIG REACTION

K. S. Minsker, V. I. Ganina

Summary

Acrylonitrile has been polymerized in the presence of the alkali halide salt, precipitated in the Würz—Fittig reaction, as catalyst. It has been suggested that initiation of the polymerization is caused by surface electronic defects of the type of *F* centers, *U* centers, etc. The exceptionally low ionization potential of the defects in the crystalline lattice of the heterogeneous catalyst provides suitable conditions for the corresponding reactions of the nitrile groups, catalyzed by the alkali metals. The resultant polyacrylonitrile is characteristically colored yellow orange. This possibly is the result of change in structure of the polymer connected with partial cyclization due to the nitrile groups as well as of crosslinkage of the chains with the formation of ketoimine groupings.