

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 12

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИБЕНЗОЛХРОМА (O) И АКРИЛОНИТРИЛА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОСЛЕДНЕГО

Г. А. Домрачев, Г. А. Разуваев

После открытия дibenзолхрома (O) и его аналогов [1] делались попытки провести реакции замещения атомов водорода бензольных колец в этих соединениях. Однако было показано [2], что дibenзолхром (O) и его гомологи не вступают в реакции электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения. При этом реакции либо не идут, либо происходит окисление молекулы дibenзолхрома (O), например, электрофильным или радикальным реагентом до однозарядного катиона. В результате этого дальнейшая атака реагентом становится затрудненной или невозможной совсем. Но даже при возможности атаки реагентом реакция приводит обычно к распаду молекулы сэндвича ввиду меньшей устойчивости катиона дibenзолхрома (I). Это не позволяет выяснить, проходит ли реакция до или после распада молекулы.

Как указывалось многими авторами [3—5], молекула типа дibenзолхрома (O) и его катион (I) ведут себя как тяжелый щелочной металл и его производные. Благодаря этому свойству дibenзолхрома (O) можно было бы ожидать инициирования полимеризации с его помощью в результате переноса электрона с $(C_6H_6)_2Cr^{\circ}$ на молекулу мономера. Тем самым появлялась бы возможность анионной полимеризации, подобно полимеризации, например, непредельных нитрилов в присутствии щелочных металлов [6—8]. Можно ожидать также инициирования полимеризации за счет окислительно-восстановительной реакции дibenзолхрома (O) с соединениями, способными присоединять электроны с образованием полимеризационно-активных частиц, например, с перекисями, солями переходных металлов и т. п.

В недавнее время появились работы в этой области. Японские авторы [9, 10] сообщили о реакции $(C_6H_6)_2Cr^{\circ}$ с перекисью *трет*-бутила, которая приводит к окислению $Cr(O)$ до $Cr(IV)$ и появлению, по мнению авторов, свободных *трет*-бутилокси-радикалов, способных инициировать полимеризацию стирола. Также сообщено [11] о низкотемпературной полимеризации изо-бутилвинилового эфира на системе $(C_6H_6)_2Cr^{\circ} + TiCl_4$ в толуоле с образованием кристаллического полимера.

Ввиду недостаточности исследований по полимеризации при помощи сэндвичевых соединений типа дibenзолхрома (O) и отсутствия указаний на исследования инициирующей способности чистого $(C_6H_6)_2Cr^{\circ}$ нам казалось интересным исследовать эти возможности на ряде мономеров, которые полимеризуются по различным механизмам. Объектами исследования были стирол, α -метилстирол, метилметакрилат, хлористый винил, акрилонитрил (НАК), винилацетат и окись этилена. Исследования проводили при 20 и 70° (с хлористым винилом при 45°) в запаянных ампулах в атмосфере чистого азота с добавкой бис-аренхрома (O) ($Aren_2Cr^{\circ}$, где Арен — бензол и его гомологи) в количестве ~ 0,5—5,0 %. Во всех случаях, кроме НАК, не было обнаружено образования полимера.

Лишь в случае НАК наступает энергичная реакция с выделением тепла и повышением вязкости смеси; в некоторых опытах образуется про-

зрачный красно-оранжевый блок. После обработки реакционной смеси на воздухе получаются желтые или оранжевые порошки, содержащие органический хром и растворимые в ацетоне и диметилформамиде, но не растворимые в воде, спиртах и углеводородах. При попытке перекристаллизации продуктов из ацетона образуются прозрачные, хрупкие оранжево-красные пленки. Полученные таким образом продукты всегда имеют состав, отвечающий наличию гидратированной гидроокиси бис-аренхрома [1] и нескольких молекул НАК обычно 10—30, иногда 100 (см. табл. 1).

Состав продуктов очень сильно зависит от малейших изменений условий опыта, что делает невозможным выделение индивидуальных соединений с определенным числом молекул НАК по отношению к Сг в разных опытах.

Образующиеся при реакциях гидроокиси не показывают повышения вязкости разбавленных растворов в ацетоне и диметилформамиде, которое характерно для полимеров НАК, имеющих линейную форму макромолекулы. Однако, если разрушить хромогорганическое соединение растворением продукта реакции в концентрированной H_2SO_4 (или HCl) и выливанием в воду, то образующийся слегка желтый порошок не содержит хрома и не растворяется в ацетоне. Он растворим в диметилформамиде и по вязкости растворов в последнем имеет молекулярный вес порядка 2000 (рассчитанный по формуле для полиакрилонитрила [13]).

Общеизвестно [14, 15], что инициаторы катионной полимеризации не вызывают образования поликарилонитрила, а концентрированные HCl и H_2SO_4 затрудняют полимеризацию НАК [16].

На основании этих данных можно заключить, что при взаимодействии Арен₂Сг° с НАК образуются высокомолекулярные соединения, вероятно, со сферической формой макромолекулы, которые подобно низкомолекулярным соединениям имеют низкую вязкость разбавленных (~ 1 %-ных) растворов [17].

Целью настоящего исследования было изучение механизма реакций Арен₂Сг° с НАК, и поэтому все наши усилия были направлены на исследование особенностей этих реакций и получение низкомолекулярных продуктов для определения их строения.

При более подробном изучении было найдено, что в реакцию с НАК вступают Арен₂Сг°, в которых Арен представляет, например, бензол, толуол, этилбензол, ксиол, мезитилен, гексаметилен. При этом, независимо от Арина, образуются сходные по свойствам продукты. Из исследованных Арен₂Сг° наиболее энергично реагирует димезитиленхром (О) (Мез₂Сг°).

Реакция идет лишь с Арен₂Сг°, но не идет с солями Арен₂Сг⁺ или с гидроокисью Арен₂Сг⁺OH⁻ в воде или спиртах. Таким образом, можно было бы предположить, что реакция заключается в передаче электрона от молекулы Арен₂Сг° на молекулу НАК с образованием парамагнитного катиона Арен₂Сг⁺ и анион-радикала НАК^(·-), который инициирует полимеризацию.

Таблица 1
Полимеризация акрилонитрила

Арен	Найдено, %	Вычислено для Арен ₂ Сг·НАК _n ·ОН·2H ₂ O, %	
C ₆ H ₆	Cr — 3,84 C — 64,25 H — 6,13 N — 21,92 H ₂ O — 4,22*	n = 20 3,93 65,35 5,83 21,48 4,08	n = 21 3,78 65,50 5,82 21,39 3,92
Мезити- лен	Cr — 2,60 N — 21,18	n = 27 2,93 21,30	n = 28 2,84 21,40
C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	a) Cr — 7,45 N — 14,56 b) Cr — 3,0 H ₂ O — 2,8	n = 7 7,65 14,25 n = 26 3,06 3,19	n = 8 (без- водная) 7,38 15,90 — —

* Определена по методу Фишера [12].

С целью проверки этого предположения были проведены магнитные измерения по методу Гюи [18] в ходе реакции $\text{M}_{\text{e}}\text{z}_2\text{Cr}^\circ$ с НАК. Для этого в специальную маленькую ампулу для измерений наливали НАК и выше него в токе азота помещали немного твердого $\text{M}_{\text{e}}\text{z}_2\text{Cr}^\circ$. Измерения показали, что система разделенных реагентов диамагнитна и имеет магнитную восприимчивость (χ) до реакции, равную $\chi_1 = -2,07 \cdot 10^6$ (ошибка измерений $\chi_2 = \pm 0,07 \cdot 10^6$). Затем ампулу встряхивали и наступала энергичная реакция. После затвердевания реакционной смеси и охлаждения ампулы до комнатной температуры магнитная восприимчивость системы составляла $\chi_3 = -2,00 \cdot 10^6$, что практически совпадает с χ_1 . Это показывает, что в процессе реакции диамагнетизм системы сохраняется. После прохождения реакции смесь была окислена на воздухе, и вновь определена магнитная восприимчивость системы, которая оказалась равной $\chi_4 = +5,35 \cdot 10^6$. Полученные результаты показывают, что диамагнитный $\text{M}_{\text{e}}\text{z}_2\text{Cr}^\circ$ при реакции с НАК не переходит в парамагнитный катион $\text{M}_{\text{e}}\text{z}_2\text{Cr}^+$. Иными словами, атом хрома (O) не участвует в переносе электрона к молекуле НАК. Диамагнитный же продукт реакции под действием кислорода воздуха становится парамагнитным, т. е. атом Cr° окисляется до Cr^+ .

Так как продукты реакции $\text{Aren}_2\text{Cr}^\circ$ с НАК содержат органический хром, то интересно было выяснить, в каком виде он находится в них. С этой целью были сняты УФ- и ИК-спектры продуктов в форме гидроокисей. Для УФ-спектра характерно наличие максимума в области 340 мкм, присущего исходным Aren_2Cr^+ . В ИК-спектре продуктов наблюдаются частоты, характерные для нитрильной группы ($2250-2245 \text{ см}^{-1}$), CH_2 -групп (1450 и 1425 , 2930 см^{-1}), а также широкая полоса в области $1650-1500 \text{ см}^{-1}$, характерная для исходных Aren_2Cr^+ , и две широкие полосы при $3812-3580 \text{ см}^{-1}$ и $3545-3055 \text{ см}^{-1}$, характерные для ОН-колебаний гидратов. В спектре ЭПР гидроокиси в твердом виде дают узкую линию с g-фактором, близким к двум, что также характерно для Aren_2Cr^+ . Таким образом, можно сделать вывод, что в состав продукта реакции $\text{Aren}_2\text{Cr}^\circ$ с НАК входит органический хром в виде бис-аренхромового соединения.

Принципиальный интерес представляет вопрос, в каком виде бис-аренхром входит в состав продукта реакции с НАК — в химически связанным состоянии или в виде примеси или включения в полимере НАК.

Для решения этого вопроса мы попытались выделить низкомолекулярные продукты реакции. Проводя реакцию в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) удалось в некоторой степени расфракционировать продукты по содержанию хрома. Для этих опытов был использован бис-этилбензолхром (O), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^\circ$. При осторожном добавлении по каплям НАК к раствору $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^\circ$ в ТГФ (молярное соотношение 8 : 1, энергичное перемешивание, 20°) наблюдается изменение окраски раствора от черно-коричневой до оранжево-коричневой. После прибавления всего НАК и перемешивания в течение 1 часа к смеси был добавлен металлический йод в количестве, половинном от расчетного для окисления Cr° в Cr^+ .

Через полчаса перемешивания к реакционной смеси был добавлен по каплям абсолютный эфир, продутый азотом (1/3 от общего объема смеси), причем выпало оранжево-красное масло йодидов. Отдельным опытом было показано, что бис-этилбензолхром(I)-йодид практически нерастворим в такой смеси ТГФ и эфира и тем самым избыток бис-этилбензолхрома (O) был осажден из реакционной смеси в виде йодида. Хроматографией йодидов на Al_2O_3 в ацетоне показано, что они содержат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrJ}$ и более высокомолекулярные йодиды. Верхний, оранжево-коричневый слой, декантенный с йодидов и не содержащий йода, был обработан далее на воздухе. Сначала из него выпал желтый порошок (см. табл. 2, фракция № 1), затем красно-оранжевый (фракция № 2). После

этого из раствора была отогнана половина добавленного эфира, причем выпал коричневый порошок (фракция № 3).

Упариванием эфира и ТГФ до половины первоначального объема получен коричнево-черный порошок (фракция № 4); после длительного состояния декантируированного раствора на стенках сосуда осела черная хрупкая пленка (в проходящем свете черно-красная) (фракция № 5).

Таблица 2

Фракционирование

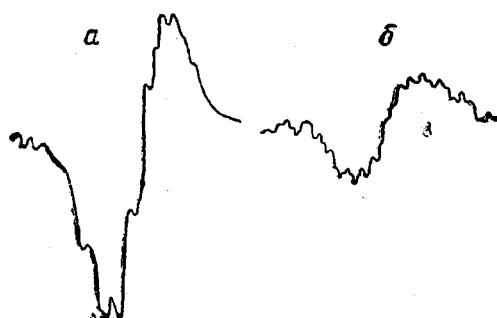
Фракция, №	Цвет	Содержание, %		Мол. вес, вы- численный по содержанию Cr	Число моле- кул НАК на 1 атом
		Cr	H ₂ O		
1	Желтый	3,0	2,8	1700	26
2	Красно-оранжевый	3,7	4,2	1400	21
3	Коричневый	5,4	—	960	13
4	Коричнево-черный	7,4	—	700	7
5	Черный Ср. (C ₂ H ₅ C ₆ H ₅) ₂ CrOH · 2H ₂ O красное масло	13,1	—	400	2
		16,4	16,7	317	0

В табл. 2 приведены результаты анализа продуктов на содержание Cr и H₂O (по Фишеру), а также вычисленный по содержанию Cr молекулярный вес гидроокисей в предположении, что в молекулу продукта входит один атом хрома. Эбулиоскопическими определениями молекулярного веса фракции № 2 в ацетоне было показано, что если принять в учет две молекулы гидратационной воды, то молекулярный вес гидроокиси в среднем равен 1500. Этот результат подтверждает предположение о том, что в молекуле входит один атом хрома.

Все фракции (табл. 2) растворимы в ацетоне и исследованы с помощью хроматографии на бумаге. Нанесенные на бумагу пятна раствора продукта в ацетоне рядом с пятном йодида бис-этилбензолхрома (I) обрабатывали методом восходящей хроматографии с подвижной жидкостью CH₃OH + H₂O (1 : 10 по объему) с добавкой небольшого количества KJ. Из полученных таким образом хроматограмм на бумаге видно, что бис-этилбензолхром (I)-йодид поднимается легко и имеет в данных условиях величину R_f = 0,80–0,83. Продукты же реакции (фракции №№ 1–5) не дают пятна (C₂H₅C₆H₅)₂CrJ и целиком остаются на первоначальной отметке. С помощью исследования методом ЭПР вырезанных пятен хроматограмм продуктов реакции было показано, что они содержат весь органический хром первоначально нанесенного пятна. Исследована также приготовленная для сравнения смесь гидроокиси бис-этилбензолхрома (I) и полимера НАК с мол. весом ~ 6500 (содержание Cr ≈ 10%). Смесь нанесена на бумагу в растворе в диметилформамиде (ДМФА) или в смеси ДМФА и ацетона. Полученное пятно при хроматографировании дает желтое пятно бис-этилбензолхром (I)-йодида (R_f = 0,82), а на первоначальной отметке остается слегка желтое пятно полимера. Методом ЭПР показано, что пятно полимера не содержит заметных количеств (C₂H₅C₆H₅)₂Cr⁺ ($\geq 1\%$ исходного количества).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что бис-этилбензолхром (O), а после окисления воздухом и бис-этилбензолхром-(I)-гидроокись находятся в химически связанным виде с НАК, а не представляют собой лишь примесь к полимеру НАК. В пользу такого вывода служит также тот факт, что гидроокись фракции № 2 (табл. 2) имеет в сверхтонкой структуре спектра ЭПР в растворе в ТГФ (см. рисунок 1, a) по крайней мере на 2 компонента меньше, чем гидроокись бис-этилбензолхрома (I) (см. рисунок 1, b).

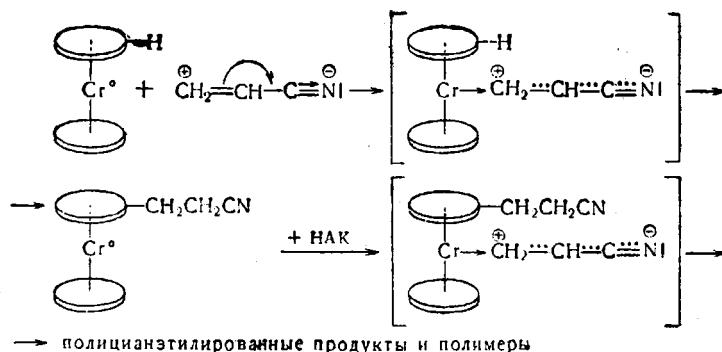
Исходя из полученных данных, можно прийти к заключению, что при взаимодействии НАК с $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$ не происходит переноса электрона с $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$ на НАК с последующей полимеризацией последнего. Также маловероятна реакция полимеризации НАК на всей молекуле $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$ в целом (типа координационной полимеризации). Это привело бы к образованию полимера НАК с примесью или с включением $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$, химически не связанного с полимером.



Спектры ЭПР:

a — фракция № 2; *b* — гидроокись бис-этилбензенолхрома (I)

Наиболее вероятным механизмом этой реакции, как нам кажется, является реакция цианэтилирования [19] молекулы $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$, приводящая к возможности полимеризации НАК (см. схему).



В указанную реакцию, по-видимому, могут вступать не только ароматические атомы водорода $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$, но и атомы водорода метильных групп арена. Это следует из возможности протекания реакции НАК с бис-гексаметилбензолхромом (О). Однако при анализе спектров ЭПР, показанных на рисунке, можно сделать вывод, что ароматические атомы водорода реагируют, по-видимому, легче.

Мы считаем, что первичная атака НАК наиболее вероятна на атом Cr° — место наибольшей электронной плотности молекулы $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$. Однако НАК не может, по-видимому, окислить атом хрома (O) до хрома (I), и появляется возможность электрофильного присоединения НАК, координированного на Cr° , к арену (ср. [20]). Освобождающийся атом Cr° вновь может служить местом атаки следующей молекулы НАК.

Интересно отметить, что реакция $\text{Арен}_2\text{Cr}^\circ$ с НАК протекает при любом соотношении реагентов с полным использованием НАК. Если реакцию довести до исчезновения НАК, а затем добавить некоторое количество последнего (можно через продолжительное время, порядка нескольких месяцев), то и в этом случае добавленный НАК весь прореагирует,

причем образуются сходные продукты, но с меньшим содержанием хрома. Этот факт легко понять, если учесть обратимость реакции цианэтилирования, которая неоднократно была доказана на ряде примеров [21, 22]. По-видимому, обратимость этой реакции обусловливает возможность полимеризации НАК на Арен₂Cr°.

Катализатором реакции цианэтилирования может служить, вероятно, сам Арен₂Cr°, подобно щелочному металлу, или следы гидроокиси Арен₂Cr⁺OH⁻ сильного основания.

Нами наблюдалось, что при обработке водой или спиртами ацетоновых растворов гидроокисей продуктов реакции Арен₂Cr° с НАК постепенно отщепляется гидроокись исходного бис-аренхрома. Однако при осаждении из ацетона бензolem продукт не меняет своего состава. Это явление можно, по-видимому, отнести к реакции перецианэтилирования [23] и децианэтилирования [21, 23, 24] катиона (Арен·НАК_n)₂Cr⁺ в присутствии спирта или воды и ацетона, так как катион Арен₂Cr⁺ в этих условиях не цианэтилируется, как было показано ранее. Сама же гидроокись, как сильное основание, должна служить катализатором перецианэтилирования и децианэтилирования *.

Очевидно, прочность связи β-цианэтильных групп в катионе (Арен·НАК_n)₂Cr⁺ меньше, чем в нейтральном соединении.

Образование при исследованных реакциях продуктов с различным содержанием большого числа цианэтильных групп легко вытекает из общеизвестного факта, что вхождение одной цианэтильной группы облегчает вхождение второй в эту же молекулу [19]; поэтому часто трудно остановить реакцию на первой стадии. Тот факт, что с другими мономерами не наблюдается полимеризации, также, по-видимому, говорит в пользу предложенного механизма реакции.

Выходы

1. Показано, что Арен₂Cr° вызывают полимеризацию акрилонитрила с образованием хромсодержащих полимеров и не эффективны по отношению к ряду других исследованных мономеров.

2. На основании данных анализа продуктов, магнитных измерений в процессе реакции, определения УФ-, ИК- и ЭПР-спектров, хроматограмм на бумаге и определений молекулярного веса показано, что при реакции Арен₂Cr° с акрилонитрилом образуются продукты, в которых акрилонитрил химически связан с Арен₂Cr°.

3. Предложен механизм этой реакции, включающий реакцию атомов водорода арена с акрилонитрилом (реакция цианэтилирования), приводящую к образованию полицианэтилированных бис-аренхромовых соединений и полимеров.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
6 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch., 10b, 665, 1955; Z. anorgan. und allgem. Chem., 286, 146, 1956.
2. H. P. Fritz, E. O. Fischer, Z. Naturforsch., 12b, 67, 1957.
3. E. O. Fischer, H. P. Fritz, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. I, ed. by H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, N. Y., 1959, p. 55.
4. G. Wilkinson, F. A. Cotton, Progress in Inorganic Chemistry, vol. I, ed. by F. A. Cotton, N. Y., 1959, p. 1.
5. Fr. Hein, Ber., 57, 899, 1924.

* При децианэтилировании в присутствии катализаторов часто наблюдается образование полимеров НАК [21].

6. G. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., 31, 247, 1958; 34, 109, 1959.
7. C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, J. Polymer Sci., 45, 127, 1960.
8. F. S. Daiton, D. M. Wiles, A. N. Wright, J. Polymer Sci., 45, 111, 1960.
9. N. Nagihara, H. Yamazaki, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3160, 1959.
10. H. Yamazaki, N. Nagihara, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 81, 819, 1960; РЖХим, 1961, 5P38.
11. K. M. Roch, J. Saunders, J. Polymer Sci., 38, 554, 1959.
12. Дж. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд. ин. лит., 1952.
13. В кн. Итоги науки, Химические науки, 3, Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, 1959, стр. 438.
14. И. П. Лосев, Е. В. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1960, стр. 333.
15. К. Марвел, Введение в органическую химию полимеров, Изд. ин. лит., 1961, стр. 76.
16. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, в кн. Реакции и методы исследования органических соединений, 2, Госхимиздат, М.—Л., 1952, стр. 57.
17. Г. Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд. ин. лит., 1960, стр. 15.
18. Физические методы органической химии, под ред. А. Вайсбергера, Изд. ин. лит., т. IV, 1959, стр. 587.
19. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, в кн. Реакции и методы исследования органических соединений, 2, Госхимиздат, М.—Л., 1952, стр. 47.
20. Ю. А. Сорокин, Г. А. Домрачев, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1961, вып. 3, 665.
21. Препартивная органическая химия, Госхимиздат, М., 1959, стр. 587.
22. Т. И. Темников, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1959, стр. 416.
23. П. Ф. Бузкус, Г. И. Денис, Ж. общ. химии, 30, 1321, 1960.
24. П. Ф. Бузкус, Г. И. Денис, Ж. общ. химии, 30, 1317, 1960.

**INTERACTION BETWEEN DIBENZENECHROMIUM (O) AND ACRYLONITRILE
AND THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF THE LATTER**

G. A. Domrachev, G. A. Razuvaev

S u m m a r y

The initiating capacity of $\text{Arene}_2\text{Cr}^\circ$ (Arene = benzene and its homologs) in the polymerization of a number of monomers has been determined. The formation of high molecular organochromium compounds was observed only in the case of acrylonitrile (AN). Analysis of the reaction products, magnetic measurements during the reaction, determination of the UV, IR and EPR spectra, paper chromatography and molecular weight determinations showed that the reaction of AN with $\text{Arene}_2\text{Cr}^\circ$ yields products in which $\text{Arene}_2\text{Cr}^\circ$ is chemically bound with AN. A mechanism has been proposed which includes the reaction of Arene hydrogens with AN (cyanoethylation), leading to the formation of polycyanoethylated bis-arenechromium compounds and polymers. Arguments in favor of this mechanism have been presented.