

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 10

УДК 541.64:678.86

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТОНИТРИЛА ПРИ РЕАКЦИИ С ТРИФЕНИЛБОРОМ

Б. И. Тихомиров, В. Я. Кузьмина, Е. Т. Панкратова,
А. И. Якубчик

Ранее [1] нами сообщалось, что при нагревании алифатических и ароматических нитрилов с бортриалкилами или бортриарилами образуются полимеры с системой со-пряженных кратных связей C=N.

Так, при реакции бензонитрила с триметилбором при повышенной температуре [2] происходит замещение водорода бензольного кольца на бордиметильную группу с образованием полимера общей формулы — N = C — C₆H₄B(CH₃)₂. Полимеризация, по-видимому, становится возможной вследствие активирующего влияния координационно-ненасыщенного заместителя на нитрильную группу через систему связей бензольного кольца.

Отмечено, что полимеризация нитрилов может осуществляться и в результате активации их в комплексах [3].

Однако с увеличением длины углеводородного заместителя в бортриалкиле характер реакции изменяется. Показано [4], что при взаимодействии бензонитрила с триэтилбором при 100—200° идет процесс образования и разложения димера бензилиденаминодиэтилборана. При более высоких температурах идет и полимеризация продукта замещения атома водорода в бензонитриле диэтилбором.

Эти результаты показали, что для направления процесса в сторону полимеризации нитрила целесообразно применять бортриалкилы с устойчивыми углеводородными группами.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия при повышенной температуре алифатического нитрила — ацетонитрила (АЦН) с трифенилбором (ТФБ).

Экспериментальная часть

АЦН очищали кипячением над пятиокисью фосфора с последующей отгонкой на прокаленный поташ. Затем проводили фракционную разгонку в токе аргона и отбирали в сосуд Шленка фракцию с т. кип. 81,0—81,5°, n_D^{20} 1,3443 [5]. ТФБ синтезировали из фенилмагнийбромида и диэтилэфирата фтористого бора [6]; т. кип. 180—184°/5 мм, т. пл. 140—142°. Найдено, %: В 4,48. C₁₈H₁₅B. Вычислено, %: 4,54.

Реакцию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере очищенного аргона при тщательном удалении следов влаги и кислорода.

ТФБ переводили в ампулы в виде эфирного раствора с последующей отгонкой эфира, после чего из сосуда Шленка в ампулы вводили рассчитанное количество АЦН. Мольное соотношение АЦН и ТФБ составляло 5 : 1. Запаянные ампулы выдерживали определенное время при заданных температурах в термостате.

Затем ампулы вскрывали, жидкие продукты отгоняли при нагревании до 90—100° в систему последовательно соединенных приемников, первый из которых охлажден до 0°, а второй до —78°, и анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Для удаления непрореагировавшего ТФБ твердые продукты реакции экстрагировали толуолом и эфиром, сушили до постоянного веса и анализировали.

Анализ твердых продуктов на содержание бора проводили перекисноводородным методом со щелочью [7] с последующим потенциометрическим титрованием образующейся борной кислоты в присутствии избытка маниита.

Анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили методами, разработанными для трудноожигаемых и борсодержащих органических соединений [8—11].

ИК-спектры твердых продуктов снимали на приборе UR-10 в таблетках с бромистымカリем, спектр АЦН — в тонком слое.

Вязкость измеряли в концентрированной серной кислоте при 40° в вискозиметре Уббелоде.

Измерение зависимости электропроводности от температуры проводили по методике [12].

Дифрактограмма твердых продуктов снята на приборе УРС-50И с никелевым фильтром и медным анодом; спектры ЭПР — на электромагнитном спектрометре Р-1301. Дериватограммы снимали на дериватографе фирмы «Паулик» в интервале температур 0—900°.

Результаты и их обсуждение

При 250—300° происходит взаимодействие АЦН с ТФБ, приводящее к образованию жидких и темноокрашенных твердых продуктов.

Анализ жидких продуктов методом газо-жидкостной хроматографии показал, что они представляют собой смесь непрореагировавшего АЦН и бензола, образующегося в процессе реакции. Для определения количества бензола и АЦН в жидких продуктах был построен график зависимости показателя преломления смеси бензол — ацетонитрил от соотношения компонентов, по которому и определяли количество выделившегося бензола.

Для разделения твердых продуктов реакции, кроме экстракции непрореагировавшего ТФБ толуолом и эфиром, испытан метод возгонки в вакууме. При 200° был возогнан непрореагировавший ТФБ, идентифицированный по содержанию бора, молекулярному весу и температуре плавления.

Основной продукт реакции — темноокрашенное неперегоняющееся твердое вещество. Оно хорошо растворимо лишь в концентрированных кислотах, частично растворимо в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, тетрагидрофуране и нерастворимо в бензоле, хлороформе, спиртах.

Плохая растворимость твердого продукта наводила на мысль, что он является полимером с трехмерной структурой типа пространственной сетки, а черная окраска могла быть косвенным указанием на наличие в полимере системы сопряженных кратных связей. При растворении в кислотах возможно разрушение, по крайней мере, отдельных узлов пространственной сетки. Растворы в концентрированных кислотах имели коричнево-черную окраску. Это давало основание ожидать, что возможные полисопряженные участки при растворении в кислотах сохраняются.

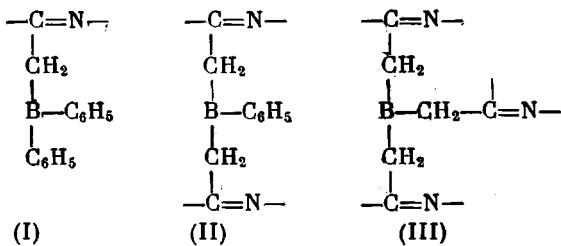
Таблица 1
Влияние условий на реакцию АЦН с ТФБ

Температура, °C	Продолжительность реакции, часы	Вес, г		n_D^{20} оттона	Вес бензола в оттоне, г	Вес полимера, г	Вес ТФБ, выступившего в реакции, г	Соотношение найденного С ₆ H ₆ к рассчитанному, моль/моль	Выход полимера по ТФБ, %
		ТФБ	АЦН						
250	4	1,95	1,60	2,12	1,3969	0,72	0,60	1,12	2,4
250	4	1,88	1,53	1,89	1,4112	0,81	0,56	0,92	2,7 *
280	4	1,67	1,35	1,83	1,4195	0,88	0,45	1,22	2,3
300	1	2,62	2,53	3,15	1,4111	1,36	1,46	2,08	2,2
300	2	1,89	1,53	2,33	1,4020	0,84	0,65	1,45	1,9
300	4	1,70	1,44	2,67	1,4079	1,10	—	1,40	2,7 *
300	8	2,67	2,24	3,22	1,4330	1,84	1,11	2,09	2,7 *
300	16	2,80	2,37	3,21	1,4192	1,54	1,20	2,04	2,4
300	32	2,89	2,34	3,30	1,4297	1,82	1,68	2,64	2,2

* Рассчитано в предположении, что состав жидких продуктов, удаленных при высушивании образца до постоянного веса в вакууме, такой же, как состав сконденсированного оттона.

Характеристическая вязкость в серной кислоте составляет 0,08 дл/г, что указывает на полимерную природу продукта.

Как было отмечено, в жидких продуктах реакции, кроме непрореагировавшего АЦН, обнаружен и идентифицирован бензол. Контрольным опытом установлено, что при 300° в замкнутой системе в инертной среде термического распада ТФБ с выделением бензола практически не происходит. Следовательно, образующийся бензол является продуктом химического взаимодействия АЦН с ТФБ. Наиболее вероятно образование бензола из фенильных групп ТФБ и водорода АЦН. Исходя из этого, можно предположить, что полимер построен из следующих структурных участков:



Расчет числа молекул бензола, образовавшихся на молекулу прореагировавшего ТФБ, показывает, что наиболее вероятна структура III с возможным включением участков структуры II, так как соотношение количества бензола, определенного в отогнанных жидкых продуктах, к рассчитанному при условии, что ТФБ реагирует одной фенильной группой, больше двух, а при более полном учете бензола (высушивание полимера до постоянного веса при разрежении) приближается к трем (табл. 1).

Результаты элементарного анализа полимеров также говорят в пользу структуры III (табл. 2).

Таблица 2
Элементарный состав полимеров, полученных при 300°

Полимеры	Содержание, %				
	C	H	B	N	сумма
Полимер, полученный при продолжительности реакции:					
1 час	55,46	4,60	8,40	27,18	95,64
2 часа	55,00	4,45	8,00	—	—
32 часа	52,06	4,37	7,56	23,71	90,14
Рассчитано для III	55,00	4,52	8,48	32,00	100
Рассчитано для II	71,40	5,36	6,50	16,64	100
Рассчитано для I	81,91	5,86	5,36	6,80	100

Определенный суммарный элементарный состав меньше 100 %. Известно [13], что анализ борсодержащих соединений, даже не содержащих цепи сопряжения, представляет серьезные трудности, приводящие к заниженным данным. Присутствие же в полимере азота и бора одновременно еще более усложняет анализ.

Из табл. 1 видно, что выход полимера с повышением температуры растет. В изученных пределах время реакции практически не влияет на выход полимера.

Существенно, что в продуктах реакции при избытке АЦН паряду с ТФБ, прореагировавшим всеми тремя фенильными группами, присутствует непрореагировавший ТФБ. Эти результаты указывают, что после того,

как прореагировала одна из фенильных групп, реакция по следующим фенильным группам облегчается.

Таким образом, реакция ТФБ с АЦН существенно отличается от известных реакций алифатических бортриалкилов с соединениями, способными отщеплять водород. Так, реакция триметилбора с соединениями, способными отщеплять водород, во многих случаях протекает вначале по одной метильной группе и лишь при повышении температуры — по второй [14].

ИК-спектры полимеров (рисунок) показали, что характеристическая полоса поглощения группы $C \equiv N$ (2250 см^{-1}) исчезает, но появляется интенсивная полоса в области $1600 - 1620 \text{ см}^{-1}$, что характерно для $C=N$ сопряженных связей. Полоса 1100 см^{-1} характерна для связи $B-C$, 2950 и 2830 см^{-1} — для CH_2 -группы. В спектре полимера, полученного при продолжительности реакции, равной одному часу, наблюдаются слабые полосы поглощения при 690 и 770 см^{-1} , характерные для $C-H$ -связи монозамещенного бензольного кольца. Таким образом, ИК-спектры полимеров подтверждают структуру III; однако в полимере, полученном при продолжительности реакции 1 час, возможно, присутствуют также участки структуры II.

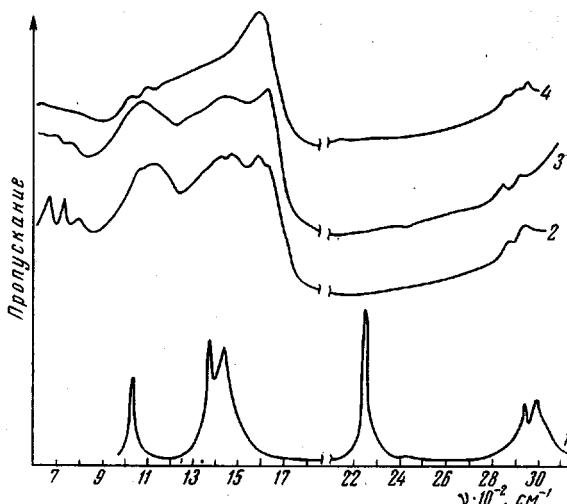
ИК-спектры полимеров имеют сильное «фоновое» поглощение, что характерно для полимеров с системой сопряженных связей, особенно для трехмерных структур [15].

Дифрактограмма полимера в интервале углов отражения $5-20^\circ$ показала, что полимер рентгеноскопически аморфен.

Дополнительное доказательство предложенной структуры полимера было получено при кислотном гидролизе. В соответствии с литературными данными [16] гидролиз должен приводить к образованию полиацетонитрила и борной кислоты. Гидролиз полимеров проводили в растворах в уксусной или муравьиной кислоте в токе аргона. Полимеры после гидролиза экстрагировали эфиром и водой для удаления борной кислоты и сушили при разрежении. Окраска полимера после гидролиза сохранялась, из чего можно сделать вывод о сохранении системы сопряжения. В то же время при действии щелочной перекиси водорода полимеры нацело растворяются с изменением окраски растворов от коричневой до слабо-желтой. Такое поведение характерно для системы сопряженных связей $C=N$ [17].

После кислотного гидролиза полимер был разделен на две части: не растворимую в горячей воде (по-видимому, более высокомолекулярную) и растворимую в горячей, но не растворимую в холодной воде (табл. 3).

Результаты элементарного анализа согласуются с рассчитанными даже лучше, чем литературные данные для полиацетонитрила [18]. Японские авторы указывают на возможность отщепления аммиака при полимеризации ацетонитрила в комплексах, чем объясняют заниженное содержание азота и водорода в полиацетонитриле.



ИК-спектры ацетонитрила (1); полимеров, полученных при продолжительности реакции 1 час (2) и 32 часа (3); полиацетонитрила, полученного в результате гидролиза (4)

В ИК спектре полимера, полученного после гидролиза (см. рисунок), имеются характерные полосы поглощения при 1620 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ сопряженные связи) и 2870 и 2980 см^{-1} (метильные группы).

На основании данных элементарного анализа и ИК-спектроскопии был сделан вывод, что в результате гидролиза образуется полиацетонитрил. Методом потенциометрического титрования было показано, что бор, содержащийся в исходном полимере, при гидролизе количественно переходит в борную кислоту.

Таблица 3
Элементарный состав полимеров, полученных после гидролиза

Фракции полимера после гидролиза	Содержание, %					
	C	H	N	B	зола	сумма
Полимер, не растворимый в горячей воде	61,50	4,76	24,72	< 0,6	2,78	91,58
Полимер, растворимый в горячей, но не растворимый в холодной воде	59,40	5,80	31,85	< 0,6	2,36	97,60
Литературные данные для полиацетонитрила [18]	56,9— 58,4	4,0—4,6 22,1	17,1— 34,1	0	0,3—4,7 0	100
Вычислено для полиацетонитрила	58,4	7,4		0	0	

На основании термогравиметрического анализа установлено, что на воздухе процесс термического разложения идет с максимальной скоростью при 320° как для исходного полимера, так и для полиацетонитрила, полученного из него после гидролиза.

Для исходных полимеров и полиацетонитрила, полученного из них, были сняты спектры ЭПР, которые обнаружили одиничный сигнал с *g*-фактором, равным 2,004, что соответствует *g*-фактору свободного электрона.

Температурная зависимость электропроводности полимеров в интервале 30 — 200° подчиняется экспоненциальному закону, что характерно для полупроводников. В зависимости от условий измерения значения удельной электропроводности значительно меняются. Если для исходного полимера удельная электропроводность, измеренная при 30° на воздухе, равняется $2 \cdot 10^{-18} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а для полиацетонитрила — $3 \cdot 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, то после тщательного удаления воздуха из образца путем прогрева его в вакууме, значения удельной электропроводности значительно возрастают: для исходного полимера $\sigma_{30^\circ} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, для полиацетонитрила $\sigma_{30^\circ} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Заниженные результаты, полученные при измерении на воздухе, вероятно, возникают вследствие адсорбции полимером кислорода воздуха. Энергии активации электропроводности исходного полимера и полиацетонитрила равнялись соответственно 1,69 и 1,13 эв.

Таким образом, данные ЭПР-спектроскопии и электропроводности показали, что полученные полимеры с системой сопряжения кратных связей $\text{C}=\text{N}$ обладают полупроводниковыми свойствами.

Выводы

При температурах 250 — 300° трифенилбор реагирует с ацетонитрилом тремя фенильными группами с выделением бензола и образованием трехмерного сетчатого полимера с $\text{C}=\text{N}$ сопряженными связями.

Получены рентгеноскопически аморфные полимеры, обладающие электропроводностью полупроводникового типа и обнаружающие характерные сигналы в спектре ЭПР.

При кислотном гидролизе полимеров получен полиацетонитрил.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова Поступила в редакцию 13 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, В. Я. Рогова, Л. Н. Михайлова, З. В. Королева, Авт. свид. 190570; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 88.
2. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Р. Ф. Смирнов, Высокомолек. соед., **B10**, 12, 1968.
3. Б. А. Кагин, Вестник АН СССР, 1968, № 1, 41.
4. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Ж. А. Матвеева, Ж. общ. химии, **38**, 192, 1968.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 420.
6. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии, изд-во «Наука», 1964, стр. 49.
7. J. R. Martin, Analyt. Chem., **24**, 182, 1952.
8. М. О. Коршун, Н. Э. Гильман, Новые методы микроанализа, Госхимиздат, 1950, стр. 46.
9. Н. Н. Чумаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1893.
10. C. Ritter, R. Culmo, Analyt. Chem., **34**, 673, 1962.
11. O. Ritter, R. Culmo, Analyt. Chem., **35**, 1268, 1963.
12. С. А. Щукарев, Р. Л. Мюллер, Ж. физ. химии, **1**, 625, 1930.
13. G. Kainz, G. Chromy, Mikrochim. Acta, **6**, 1140, 1966.
14. D. Ulmschneider, J. Goubau, Chem. Ber., **90**, 2773, 1957.
15. Н. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., **3**, 1669, 1961.
16. M. F. Hawthorne, Tetrahedron, **17**, 117, 1962.
17. L. H. Peebles, J. Brandrup, Makromolek. Chem., **98**, 189, 1966.
18. E. Oikawa, S. Kambara, Bull. Soc. Chem. Japan, **37**, 1849, 1964.

POLYMERIZATION OF ACETONITRILE AT REACTION WITH TRIPHENYLBORON

*B. I. Tikhomirov, V. Ya. Kuz'mina, E. T. Pankratova,
A. I. Yakubchik*

Summary

At 250–300°C triphenylboron reacts with acetonitrile on the three phenyl groups that results in evolution of benzene and rising network polymer with C=N conjugated bonds. The polymers are amorphous semiconductors and show characteristic ESR signals. The hydrolysis of the polymers gives polyacetonitrile.