

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщения АН ГрузССР, 10, 6, 353, 1967.
2. Ю. А. Муравьев, Д. Ф. Кутепов, А. Л. Юрьев, Т. В. Девдариани, Авт. свид. 204 566; Бюлл. изобретений, 1967, № 22, 89.
3. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders, J. Polymer Sci., A3, 2673, 1965.
4. Е. Сато, А. Сато, Е. Сайто, Когэ Кагаку Даисси, 68, 1284, 1965.
5. Р. Н. Джонс, К. Сандорфи, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
6. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 23.
7. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероароматических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 7.

УДК 66.095.26:678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА

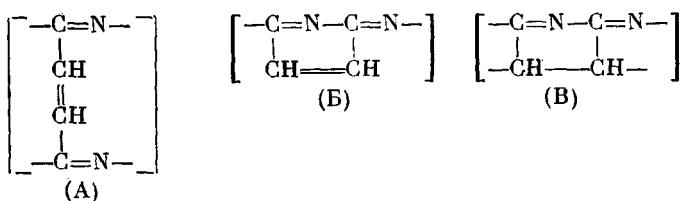
Э. Г. Померанцева, А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман

Среди хлорпроизводных ацетонитрила лишь монохлорацетонитрил не склонен к полимеризации в триазины под действием каталитических количеств хлоридов координационно-ненасыщенных металлов [1]. Вместе с тем Каргиным и Кабановым [2] была показана возможность полимеризации незамещенных алифатических нитрилов с образованием линейно-построенных полимеров с сопряженными связями $-\text{C}=\text{N}-$ нагреванием их комплексов с кислотами Льюиса состава $2\text{RCN}\cdot\text{MeX}_n$.

Мы изучали поведение комплекса хлорацетонитрила с хлористым алюминием $2\text{CIC}_2\text{H}_5\text{CN}\cdot\text{MeX}_n$ при нагревании и нашли, что до 200° этот комплекс не претерпевает никаких превращений. Выше 200° образуется полимер, выход которого растет с температурой реакции. Если комплекс нагревать при $380-400^\circ$, то получается $\sim 72\%$ полимерного продукта состава, близкого к $(\text{C}_2\text{HN})_n$, который представляет собой порошок черного цвета, не плавящийся при 400° , ограниченно растворимый в концентрированной серной кислоте и нерастворимый в органических растворителях; удельная вязкость $0,5\%$ -ного раствора его в серной кислоте равна $0,04-0,08$; при обработке бромид-броматной смесью к полимеру присоединяется бром. В ИК-спектре этого полимера отсутствуют полосы поглощения, соответствующие свободной нитрильной группе, но обнаруживается интенсивное поглощение в области $1590-1620 \text{ см}^{-1}$, указывающее на наличие $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$ сопряженных связей. Кроме того, в спектре имеются полосы в области $1720-1740 (\nu-\text{C}=\text{O})$, $1680 (\nu-\text{C}=\text{N}-)$ и $1640 \text{ см}^{-1} (\nu-\text{C}=\text{C}-)$. Появление карбонильных групп в полимере связано с тем, что полимер с полисопряженными связями на воздухе легко окисляется [3], а это, в свою очередь, приводит к нарушению цепи сопряжения и появлению изолированных двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$. Следует отметить также, что для полученного нами полимера характерен большой фон поглощения, указывающий на частичное образование трехмерной структуры с непрерывной системой сопряженных двойных связей [4].

Таким образом, состав полимера и его ИК-спектр говорят о глубоких превращениях хлорацетонитрила, приведших к возникновению цепи сопряженных двойных связей. Сохранение соотношения углерода и азота $2:1$, отсутствие свободных нитрильных групп и наличие связей $-\text{C}=\text{N}-$ в полимере указывают на то, что прошла полимеризация хлорацетонитрила по нитрильной группе. Отсутствие хлора и недостаток водорода в полимере

по сравнению с исходным ацетонитрилом объясняется реакцией дегидрохлорирования, в которую в присутствии хлористого алюминия легко вступают хлоруглеводороды [5]. При этом дегидрохлорирование может протекать как межмолекулярно, так и внутримолекулярно. В первом случае образуются звенья типа А, во втором — типа Б и В.



В ИК-спектре полимера обнаруживаются полосы 1530 и 1560 cm^{-1} , которые можно отнести к цирролениновым циклам звеньев Б.

Полученный полимерный продукт очень медленно гидролизуется кислотами и щелочами. При кипячении с 20%-ным раствором NaOH в течение 12 час. гидролизуется лишь 15—20% $-\text{C}\equiv\text{N}-$ -групп. Кроме того, из продуктов гидролиза выделяется фумаровая кислота, что согласуется с предложенными структурными формулами А и Б отдельных звеньев полимера.

Обращает на себя внимание, что хлорацетонитрил в присутствии хлористого алюминия значительно более стоек, чем хлорэтаны [5], которые дегидрохлорируются при температуре $\sim 40^\circ$. Такая сравнительно низкая подвижность атома хлора в хлорацетонитриле объясняется электроноакцепторной способностью нитрильной группы, которая в результате комплексообразования с хлористым алюминием становится особенно значительной.

Экспериментальная часть

В работе использовали хроматографически чистый хлорацетонитрил и свежевозгнанный хлористый алюминий.

К 15,1 г хлорацетонитрила при перемешивании добавили 13,35 г хлористого алюминия. Через 1—1,5 часа реакционная масса закристаллизовывалась и образовавшийся комплекс (т. пл. 93—94°) затем нагревали при 400° при остаточном давлении 10—15 мм в течение 4 час. После охлаждения реакционную массу черного цвета обрабатывали водой и промывали до отсутствия ионов хлора в промывной воде. После сушки в вакууме при 200° получили 4,05 г (72% от теоретич.) черного с металлическим блеском порошкообразного полимера.

Найдено, %: С 60,31; Н 2,87; N 34,63; $(\text{C}_2\text{HN})_n$. Вычислено, %: С 61,54; Н 2,58; N 35,89.

В приборе Кельдаля кипятили смесь 1 г полимера и 100 мл 20%-ного раствора NaOH в течение 12 час. Отходящие газы улавливали раствором соляной кислоты, в которой по окончании реакции формольным титрованием было определено 0,05 г аммонийного азота. Продукты гидролиза отфильтровали, фильтрат подкислили серной кислотой, упарили досуха и обработали спиртом. Из спиртового экстракта при охлаждении выпадали кристаллы; т. пл. 278°, эквивалент нейтрализации 59,6, смешанная проба с заведомой фумаровой кислотой плавилась без депрессии.

Выводы

При нагревании хлорацетонитрила в присутствии хлористого алюминия происходят полимеризация по $-\text{C}\equiv\text{N}-$ -группам и дегидрохлорирование с образованием полимера с сопряженными двойными связями $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{C}-$.

Поступила в редакцию
5 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Migrdichian, The chemistry of organic cyanogen compounds, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1947, стр. 349.
 2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
 3. Н. А. Словохотова, И. В. Астафьев, Высокомолек. соед., 3, 1607, 1961.
 4. Ю. Ш. Можковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед. 3, 1669, 1961.
 5. Е. Н. Зильберман, А. К. Куликова, Н. К. Тайкова, А. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 174, 1094, 1967.
-

УДК 66.095.26

ИНИЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СИСТЕМАМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ — КИСЛОТЫ

Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск

В ряде работ [1—6] были приведены данные, описывающие полимеризацию винильных и диеновых мономеров с использованием в качестве инициаторов ацетилацетонатов различных металлов. Обращалось внимание на активирующее действие CCl_4 и других галогенидов и существенный стереорегулирующий эффект при полимеризации бутадиена на ацетилацетонатах Mn (III) и Co (III). Однако в дальнейшем было установлено, что галоидные добавки не оказывают влияния на процесс полимеризации [3, 6]. Не подтвердились также и данные о стереорегулирующем действии этих систем [4, 6]. В работах [1—3] было показано, что инициирование радикальной полимеризации под влиянием ацетилацетонатов переходных металлов связано с термической диссоциацией по связи $\text{Me}-\text{O}$ и с переходом металла в низшее валентное состояние. Процесс распада облегчается при замене ацетилацетонатного лиганда его фторзамещенными [4].

Таблица 1

Константы скорости (k) и энергии активации (E) распада $\text{Mn}(\text{ацац})_3$ под влиянием кислот в среде бензола

Система	Температура распада, $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^4$, сек^{-1}
$\text{Mn}(\text{ацац})_3$	100	1,18
$\text{Mn}(\text{ацац})_3 +$ $+ \text{CH}_3\text{COOH}$	50	0,61
	60	1,70
	70	5,53

$E = 21,2 \text{ ккал/моль}$

$\text{Mn}(\text{ацац})_3 +$ $+ \text{CCl}_3\text{COOH}$	40	0,73
	50	1,79
	60	2,73

$E = 12,8 \text{ ккал/моль}$

Таблица 2

Полимеризация метилметакрилата на системах $\text{Mn}(\text{ацац})_3$ — кислота

Инициирующая система	Температура полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	Скорость полимеризации, $\text{моль}'\text{l} \cdot \text{мин}$
$\text{Mn}(\text{ацац})_3 -$ $- \text{CH}_3\text{COOH}$	50	0,10
	60	0,26
	70	0,48

$E = 17,0 \text{ ккал/моль}$

$\text{Mn}(\text{ацац})_3 -$ $- \text{CCl}_3\text{COOH}$	40	0,29
	50	0,52
	60	1,0

$E = 12,0 \text{ ккал/моль}$

Настоящая работа посвящена изучению влияния кислот на кинетику распада ацетилацетоната Mn (III) и использованию этого процесса для инициирования полимеризации.

Нами было установлено, что распад ацетилацетоната Mn (III) в среде бензола значительно ускоряется в присутствии кислот. Данные о влиянии уксусной и трихлоруксусной кислот при $40-70^{\circ}$ для мольного соотноше-