

5. К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдулина, Р. Б. Коелер, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 866, 1973.
  6. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2729.
  7. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1801, 1949.
  8. H. Gilman, B. Hofferth, H. W. Melvin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3045, 1950.
  9. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1220, 1948.
  10. R. Cummins, P. Danu, Austral. J. Chem., 17, 411, 1964.
  11. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, Indian. Appl. Chem., 26, 171, 1963.
- 

УДК 541.64:542.954

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ТИОАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Л. М. Левитес, Г. А. Габриелян, М. В. Шаблыгин,  
Г. И. Кудрявцев, З. А. Роговин**

Для выяснения механизма реакции взаимодействия сероводорода с нитрильными группами макромолекулы поликарбонитрила (ПАН) нами было проведено исследование реакции тиоамидирования модельных низкомолекулярных нитрилов. В качестве модельных соединений использовали ацетонитрил ( $n_D^{20}$  1,3438), динитрил глутаровой кислоты [1] ( $n_D^{20}$  1,4361) и 1,3,5-трицианпентан [2] ( $n_D^{25}$  1,4644).

### Экспериментальная часть

Тиоамидирование ацетонитрила. В раствор ацетонитрила в ДМФА с концентрацией 3,65 моль/л добавляли 0,02 моля гидросульфида аммония на 1 моль ацетонитрила, затем пропускали сероводород в течение 1 часа (в большом избытке). Реакционную смесь выдерживали в запаянных ампулах в течение различного времени и температурах 20, 40, 50°. Непрореагировавший ацетонитрил и растворитель отгоняли под вакуумом 50 тор, оставшееся твердое вещество дважды перекристаллизовывали из бензола и высушивали в экскаваторе над  $P_2O_5$  при 20°. В результате получали белые кристаллы тиоацетамида с т. пл. 108°; выход тиоацетамида за 48 час. при 20° составлял 26%. Найдено, %: C 32,3; H 6,7; N 18,08; S 41,95. Вычислено, %: C 32,0; H 6,6; N 18,6; S 42,6.

Тиоамидирование динитрила глутаровой кислоты проводили так же, как ацетонитрила; концентрация динитрила в растворе составляла 1,6 моль/л. Полученный в результате реакции дитиоамид глутаровой кислоты кристаллизовали из этилового спирта; т. пл. 121° (с разложением). Выход дитиоамида глутаровой кислоты за 48 час. при 20° составлял 75%, остальные 25% составлял непрореагировавший динитрил глутаровой кислоты. Найдено, %: C 36,84; H 6,34; N 17,18; S 39,03. Вычислено, %: C 37,03; H 16,19; N 17,29; S 39,4.

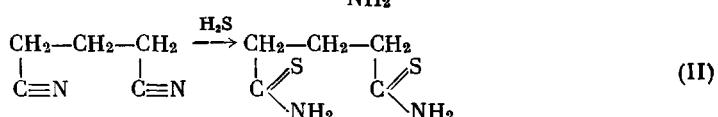
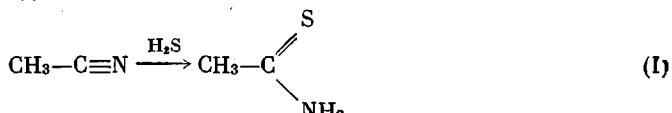
Тиоамидирование 1,3,5-трицианпентана проводилось аналогично реакции на ацетонитриле; концентрация 1,3,5-трицианпентана в растворе составляла 1 моль/л. После отгонки растворителя оставался смолообразный продукт, который экстрагировали диэтиловым эфиром и оставляли на холоду. Через сутки продукт кристаллизовался. Полученный твердый продукт перекристаллизовывали из смеси этанол — диэтиловый эфир (1:1), т. пл. 95°. Выход тиоамидированного продукта за 48 час. при 20° составлял 80%.

Найдено, %: C 53,29; H 5,87; N 23,01; S 17,5. Вычислено, %: C 53,0; H 6,0; N 23,0; S 17,1.

### Результаты и их обсуждение

Результаты опытов показали, что в условиях, аналогичных тиоамидированию ПАН из ацетонитрила и динитрила глутаровой кислоты, получаются

соответствующие тиоамиды



В случае тримера, как показывают данные элементного анализа и ИК-спектров (рис. 1), только одна нитрильная группа превращается в тиоамидную, а две другие нитрильные группы не вступают в реакцию.

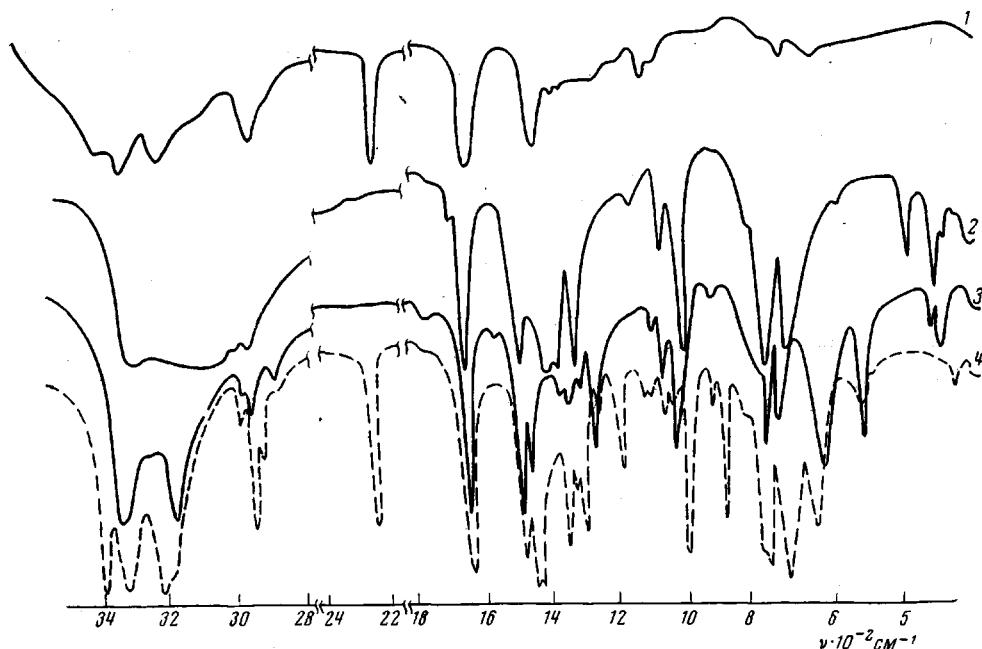
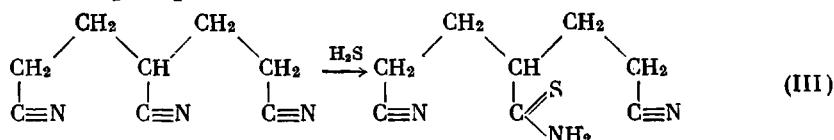


Рис. 1. ИК-спектры модельных тиоамидов:

1 — ПАН, содержащий 50 мол. % тиоамидных групп, 2 — тиоацетамил, 3 — дитиоацетат глутаровой кислоты, 4 — 1, 5-дициан-3-тиоамидпентан

Исходя из предположения, что нитрильные группы в положении 1 или 5 должны обладать одинаковой реакционноспособностью и, учитывая, что при тиоамидировании цианэтилированного цианамида [3] реакция протекает в положение 3, то можно предположить следующую схему реакции тиоамидирования тримера



Были изучены ИК- и УФ-спектры полученных модельных соединений, содержащих тиоамидные группы (рис. 1 и 2). Как видно из сравнения ИК-спектров (рис. 1), у всех модельных тиоамидных соединений проявляется интенсивная полоса в области  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , которая обусловлена деформационными колебаниями  $\text{NH}_2$  в тиоамидной группе. Для тиоацетамида наблюдается широкая полоса при  $3100-3330 \text{ cm}^{-1}$  [1]. В случае дитиоацетата глутаровой кислоты и 1,5-дициан-3-тиоамидпентана поглощение в этой

области, обусловленное валентными колебаниями  $\text{NH}_2$ , проявляется в виде двух четких полос 3180 и 3330  $\text{cm}^{-1}$ .

Кроме того, у 1,5-дициан-3-тиоамидпентана [3] наблюдается дополнительная полоса при 3400  $\text{cm}^{-1}$ , которая также характерна для амидной группы, и поглощение в области 2240  $\text{cm}^{-1}$ , характерное для нитрильной группы.

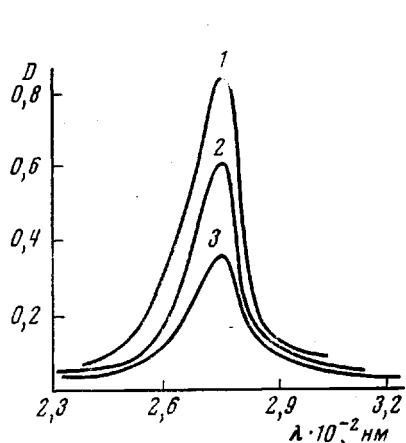


Рис. 2

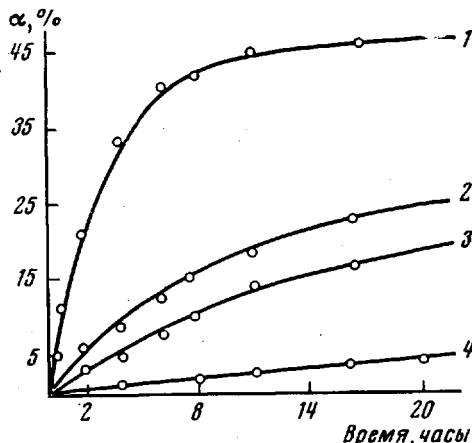


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры модельных тиоамидов:

1 — тиоацетамид, 2 — дитиоамид глутаровой кислоты, 3 — 1,5-дициан-3-тиоамидпентан

Рис. 3. Зависимость степени превращения от времени в реакции тиоамидирования ПАН и низкомолекулярных нитрилов при 20° в ДМФА:  
1 — ПАН, 2 — 1,3,5-трицианпентан, 3 — динитрил глутаровой кислоты, 4 — ацетонитрил

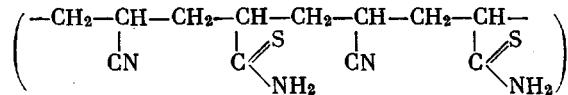
В УФ-спектрах модельных соединений, содержащих тиоамидные группы (рис. 2), имеется сильное поглощение в области 272 нм, что характерно для тиоамидных групп [4]. Из приведенных низкомолекулярных тиоамидов наиболее подходящей моделью тиоамидированного ПАН является 1,5-дициан-3-тиоамидпентан.

Тиоамидированный ПАН и его модель (рис. 1) имеют одинаковые, характерные для тиоамидных и нитрильных групп полосы. Как было показано ранее [5], тиоамидирование ПАН при низких температурах (10–20°) протекает только на 50%. Как и в случае ПАН, для его модели (1,3,5-трицианпентана) в реакции тиоамидирования при низких температурах не удается достигнуть полного превращения нитрильных групп в тиоамидные.

Тот факт, что у 1,3,5-трицианпентана только одна, а у динитрила глутаровой кислоты две нитрильные группы превращаются в тиоамидные, объясняется, очевидно, специфической конформацией молекулы трицианпентана. Наличие в этой молекуле трех нитрильных групп ограничивает внутреннее вращение этих групп, вследствие чего молекула трицианпентана чаще принимает «свернутые» конформации с благоприятным для внутримолекулярного взаимодействия, сближенным расположением нитрильных групп. Это способствует образованию пространственно выгодного «неустойчивого» шестичленного цикла. Электрофильные реакции нитрильных групп в таких неустойчивых «замкнутых» системах вследствие стерических затруднений протекают избирательно, только с одной нитрильной группой [6, 7].

Макромолекула ПАН скручена и частично находится в спиральной конформации [8], вследствие чего ослабляется диполь-дипольное взаимодействие нитрильных групп и в результате стерических затруднений из двух нитрильных групп в тиоамидные превращается только одна. Так как в макромолекуле ПАН только 50% нитрильных групп превращаются в

тиоамидные, то по аналогии с модельным соединением можно предположить получение полимеров чередующегося строения



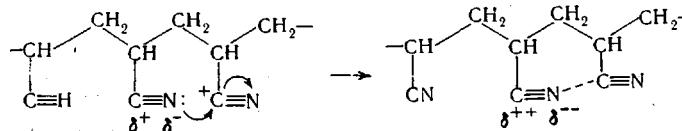
Поскольку в литературе практически отсутствуют работы, в которых бы сравнивалась реакционноспособность нитрильных групп в молекуле ПАН и низкомолекулярных нитрилов в различных химических реакциях, представлялось интересным сравнить реакционноспособность нитрильных групп ПАН и модельных соединений в реакции тиоамидирования. На рис. 3 приведены зависимости степеней превращения  $\alpha$  от времени реакции тиоамидирования ПАН и низкомолекулярных нитрилов. Как видно из рисунка, нитрильная группа в ПАН обладает значительно большей реакционной способностью, чем в соответствующих модельных соединениях. Этот факт может быть объяснен взаимным влиянием нитрильных групп в макромолекуле

ПАН. Известно, что нитрильные группы сильно поляризованы

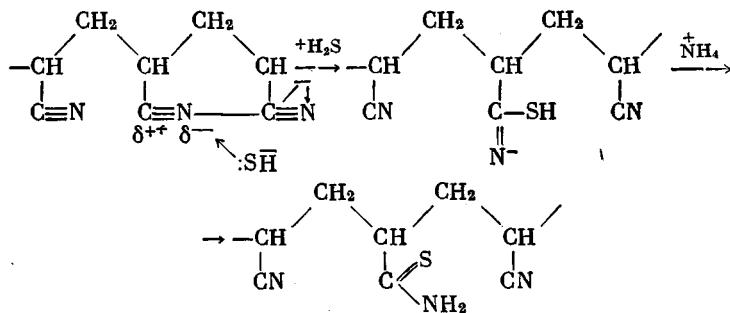


вследствие чего обладают преимущественной электрофильной реакционноспособностью. Однако нитрильные группы могут проявлять и нуклеофильные свойства, которые обусловлены наличием в нитрильной группе неподеленной электронной пары, а также электродонорной  $\pi$ -связи.

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что высокая реакционноспособность нитрильных групп в молекуле ПАН в реакции тиоамидирования обусловлена взаимодействием неподеленной электронной пары атома азота с углеродным атомом соседних нитрильных групп



В результате такого взаимодействия, вследствие смещения электронного облака, увеличивается положительный заряд у атома углерода одной из нитрильных групп, и тем самым повышается ее электрофильность. Это создает благоприятные условия для атаки нуклеофильного :SH-иона на атом углерода нитрильной группы, являющейся электрофильным центром, и происходит присоединение по схеме



Аналитическим и графическим [9] методами было найдено, что реакция тиоамидирования ПАН и модельных нитрилов в начальный период является реакцией первого порядка.

### Влияние природы нитрила на кинетику тиоамидирования

Нитрил	$k \cdot 10^{-5}$ (сек $^{-1}$ ) при температуре, °С					Энергия активации, ккал/моль
	0	20	30	40	50	
Ацетонитрил	—	0,032	—	0,40	0,88	17,52±0,5
Динитрил глутаровой кислоты	—	0,45	—	2,70	4,20	11,8±0,7
1,3,5-Трицианпентан	0,32	0,67	1,42	—	—	7,97±0,5
ПАН	1,46	2,30	—	6,58	—	6,18±0,5

Из таблицы видно, что энергия активации реакции тиоамидирования модельных соединений значительно выше, чем у ПАН, причем наибольшее значение энергии активации наблюдается у ацетонитрила, в котором отсутствует взаимное влияние нитрильных групп.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
1 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы органических препаратов, т. 1, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 112.
2. H. Sanh, P. Sheifer, Chem. Ber., 92, 736, 1959.
3. H. A. Кретов, Ж. общ. химии, 33, 1539, 1963.
4. M. H. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970, стр. 315.
5. Л. М. Левитес, Г. А. Габриелян, Г. И. Кудрявцев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б12, 309, 1970.
6. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Ж. общ. химии, 30, 2506, 1960.
7. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. А. Рыбакова, Ж. общ. химии, 31, 2040, 1961.
8. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 359.
9. Ф. Гетман, Ф. Даниельс, Основы физической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 306.

УДК 541.64:547.538:543.47

### ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ХЛОР- И *n*-ДИМЕТИЛАМИНОСТИЛЬБЕНА С АЦЕНАФИЛЕНОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева*

В продолжение работ по исследованию активности *пара*-замещенных стильтбена в реакции сополимеризации [1, 2] нами было проведено изучение сополимеризации *n*-хлор- и *n*-диметиламиностильбена с аценафтиленом. Определены константы сополимеризации и рассчитаны параметры *Q* и *e* Алфрея — Прайса для указанных производных стильтбена.

#### Экспериментальная часть

Характеристика *n*-диметиламино- (ДАС) и *n*-хлорстильбена (ХС), диметилформамида (ДМФА), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) приведена в работах [1, 2].

Сополимеризацию ДАС и ХС с аценафтиленом проводили ампульным методом в ДМФА при 70° в присутствии ДАК в качестве инициатора (1,75% от веса мономеров) по ранее описанной методике [1, 2]; суммарная концентрация мономеров составляла 10%.

Степень превращения и состав сополимера рассчитывали по изменению в процессе реакции концентрации мономеров, определение которых проводили с помощью полярографического метода [2]: для системы аценафтилен — ХС на фоне 0,02 н. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I в 90%-ном этаноле; для систем аценафтилен — ДАС на фоне 0,05 н. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I в ДМФА в присутствии 0,05 моль/л фенола.

Проверка методик на искусственных смесях показала, что относительная погрешность определения каждого из исследуемых мономеров составляет ±2%.