

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 7, с. 1109–1114

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.281.1

КРИОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ¹

© 1997 г. Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, П. С. Можаев, И. М. Баркалов

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 09.07.96 г.

Принята в печать 31.01.97 г.

Радиолиз твердой системы цианистый водород + ацетальдегид при 77 К приводит к накоплению в ней стабилизованных радикалов и ионов. В ходе размораживания в областях повышенной молекулярной подвижности (предплавление или размягчение стекла) происходит инициирование сополимеризации. Доля HCN в сополимере монотонно возрастает (до более чем 30 мол. %) с повышением концентрации этого сомономера в исходной смеси. Сополимер содержит нерастворимую фракцию. При концентрации HCN ~25 мол. % система при охлаждении полностью переходит в стеклообразное состояние. Сополимеризация в такой системе протекает по катионному (при малых дозах предварительного γ -облучения) и радикальному механизмам. В результате полимеризации образуется полностью растворимый в метилэтилкетоне сополимер. С увеличением дозы предварительного облучения доля HCN в сополимере возрастает, достигая 35 мол. %. Сополимер существенно более термостабилен, чем полiacетальдегид, полученный в тех же условиях.

Молекулу HCN, широко распространенную в космическом пространстве, принято рассматривать как основу предбиологической химической эволюции [1–5]. Возможность образования полимеров из цианистого водорода в условиях дальнего Космоса рассматривается в качестве критерия определения возраста межзвездных облаков [6].

Представляет интерес химическое поведение этой простой молекулы в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация). Исследования возможности образования полимерных молекул в таких условиях описаны в обзоре [7]. В результате радиолиза твердого HCN при 77 К в нем стабилизируются активные центры радикальной и ион-радикальной природы (см. подробнее работы [8–10]). В ходе последующего разогрева системы в твердой фазе происходит образование конъюгированного полимера типа $-\text{[C=N]}_n-$ [11, 12] и кристаллов тетрамера (1,2-диаминомалеодинитрила) [13]. Возникающий полимер дает типичный для полисопряженных систем синглетный спектр ЭПР, его $M = 1540 \pm 50$ [8, 11].

Полимеры ацетальдегида были получены еще в 1936 г. [14, 15]. Распространение фронта полимеризации в твердом радиолизованном ацетальдегиде при температурах, близких к точке плавления мономера, наблюдали в работе [16]. Полимеризацию этого мономера в твердой фазе в изотермических условиях подробно исследовали в работе [17]. Автоволну полимеризации в предварительно радиолизованном кристаллическом ацетальдегиде наблюдали в массивных и тонкопленочных образцах при 4.2–77 К. Волна полимеризации возбуждалась в ответ на локальное хрупкое разрушение мономера [18]. Цель настоящей работы – исследование процесса криосополимеризации цианистого водорода с ацетальдегидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цианистый водород получали разложением ферроцианида калия серной кислотой по методике [19]. Полученный продукт дополнительно очищали низкотемпературной ректификацией: $T_{\text{кип}} = 298.6$ К, $T_{\text{пл}} = 260$ К. Ацетальдегид (х. ч.) сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли на ректификационной колонке ($T_{\text{кип}} = 294$ К).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32271).

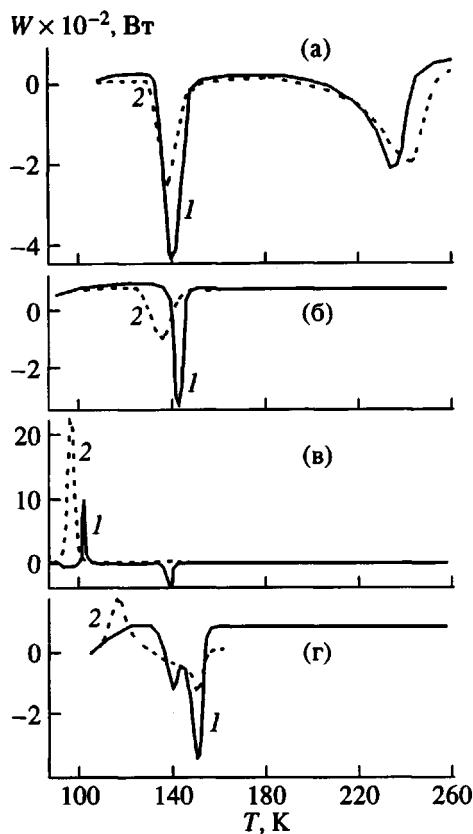


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания системы HCN-ацетальдегид до (1) и после облучения (2) дозой 100 кГр при 77 К. Мольное соотношение HCN : ацетальдегид = 75 : 25 (а), 33 : 67 (б), 25 : 75 (в) и 6 : 94 (г). W – тепловая мощность.

Для исследования фазового состояния системы и динамики химического превращения использовали хорошо зарекомендовавшую себя калориметрическую методику [20]. Радиолиз образцов проводили на установке "Гамма-ток" γ -лучами ^{60}Co при 77 К, мощность дозы 1.4 Гр/с.

Спектры ИК-поглощения в диапазоне 400–3600 cm^{-1} полученных продуктов регистрировали на спектрометре UR-20. Для записи спектров образцы готовили в виде тонких пленок из растворов продуктов в МЭК.

Вязкость полученных сополимеров определяли в МЭК при 293 К. Поскольку полученные сополимеры содержали незначительные количества молекул HCN, для оценки MM сополимеров использовали уравнение $[\eta] = 5.36 \times 10^{-4} M^{0.65}$, применяемое обычно для определения MM полиацетальдегида.

Содержание азота и соответственно звеньев HCN в выделенном сополимере определяли элементным анализом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью калориметрической техники [19] было подробно исследовано фазовое состояние двухкомпонентной системы цианистый водород–ацетальдегид.

Цианистый водород при охлаждении до 77 К переходит в кристаллическое состояние. В ходе его разогрева от 77 К наблюдается фазовый переход кристалл–кристиалл при 248 К и плавление при 260 К ($\Delta H \sim 8.8 \text{ кДж/моль}$).

Ацетальдегид. Даже при максимальной скорости замораживания жидкого мономера до 77 К (~100 град/мин) стеклообразного состояния не возникает. В поликристаллическом ацетальдегиде отсутствуют какие-либо фазовые переходы, он плавится при 150 К, $\Delta H \sim 5.9 \text{ кДж/моль}$ [17].

Система HCN-ацетальдегид. Фазовое состояние этой системы существенно изменяется в зависимости от соотношения компонентов. Для дальнейшего анализа целесообразно выделить четырех областей исходных концентраций.

При высокой исходной концентрации HCN в системе (~75 мол. %) на калориметрической кривой размораживания наблюдаются пики плавления эвтектики при 140 К и плавление избытка HCN (рис. 1а).

Эвтектическая смесь в данной системе образуется при содержании HCN ~33 мол. %. Во всем температурном интервале на кривой размораживания такой системы видно лишь плавление эвтектики (рис. 1б).

В узкой области концентраций при содержании ~25 мол. % HCN и достаточно быстром охлаждении система полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой размораживания такой стеклообразной системы (рис. 1в, кривая 1) фиксируется расстекловывание при ~80 К (переход в переохлажденное жидкое состояние). При дальнейшем повышении температуры система кристаллизуется (экзотермический пик при 115 К) и затем плавится.

При малых концентрациях HCN ~6 мол. % на кривой размораживания регистрируется плавление эвтектической смеси и плавление избытка ацетальдегида (рис. 1г).

На рис. 1 для каждой из областей приведены эксперименты, демонстрирующие области протекания процесса сополимеризации при размораживании радиолизованных систем (кривые 2). Видно, что полимеризация протекает в областях температур с повышенной молекулярной подвижностью, а именно, вблизи плавления или расстекловывания системы.

Во всем диапазоне исходных концентраций в ходе размораживания системы, радиолизованной при 77 К, образуется сополимер. Действительно, доля HCN в полученном продукте существенно

превышает количество гомополимера, возникающее при постполимеризации чистого HCN в тех же условиях. На рис. 2 приведены зависимости доли HCN в сополимере и выхода сополимера от содержания HCN в исходной смеси для дозы предварительного облучения 100 кГр. Доля HCN в сополимере монотонно возрастает с повышением концентрации этого сомономера в исходной смеси, достигая 35 мол. % при 75 мол. % содержании HCN (рис. 2, кривая 2). Выход полимера при полимеризации чистого HCN в этих условиях составляет всего 0.3% [11, 12]. Увеличение доли HCN в исходной смеси сомономеров приводит к снижению выхода сополимера (рис. 2, кривая 1).

Полученные сополимеры обладают существенно более высокой термостойкостью, чем гомополимер полиацетальдегида, синтезированный в тех же условиях. Они лишь частично растворяются в МЭК. Можно предполагать, что возникновение нерастворимой фракции связано с образованием макромолекул, содержащих реакционноспособные группы C=N и H₂C=N-, которые и обусловливают в дальнейшем процессе появление сшитых структур.

ИК-спектры сополимеров в целом аналогичны ИК-спектрам полиацетальдегида, но в отличие от спектра последнего в спектрах сополимера регистрируется полоса валентного колебания ν_s связи C=N в области 1700 см⁻¹, которая, накладываясь на полосу валентного колебания связи C=O, приводит к увеличению ее интенсивности и соответственно изменению соотношения интенсивности этой полосы по отношению к другим полосам колебаний в полиацетальдегиде. Кроме того, появляются полосы ИК-поглощения валентных колебаний $\nu_s(C-H)$ в области 3400 см⁻¹, которые обусловлены наличием HCN в сополимере (валентные колебания связи C-H в полиацетальдегиде регистрируются в области 2900–3000 см⁻¹).

Наиболее простой для исследования представляется стеклообразная система (рис. 1в) [21]. При радиолизе стеклообразной системы в ней происходит лишь накопление стабилизированных активных центров (радикалов и ионов). В ходе разогрева такого образца в области перехода его в переохлажденную жидкость стабилизированные центры приобретают достаточную подвижность и инициируют процесс сополимеризации. Калориметр при этом фиксирует интенсивное тепловыделение в узкой температурной области (рис. 1в, кривая 2). Глубина конверсии составляет ~50% (доза предварительного γ -облучения при 77 K 100 кГр). Для сравнения при той же дозе предварительного облучения глубина конверсии твердого поликристаллического HCN составляет лишь 0.3%. Удельная теплота сополимеризации составила $Q_{\text{пол.}} = 10 \pm 1$ кДж/моль, что практически не отличается от определенной ранее теплоты

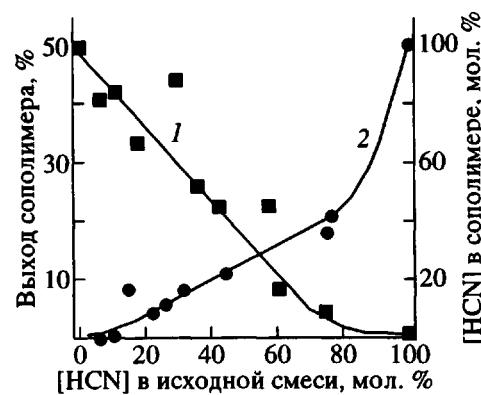


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера (1) и доли HCN в сополимере (2) от исходной концентрации HCN в смеси. Доза предварительного облучения 100 кГр.

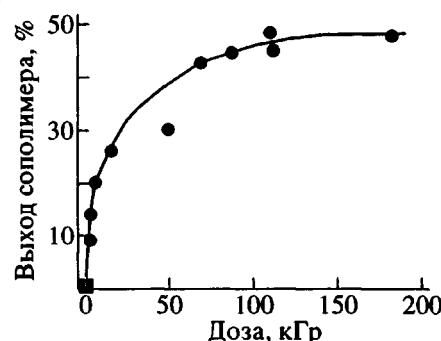


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера для стеклообразной системы HCN-ацетальдегид от дозы предварительного облучения при 77 K.

полимеризации твердого ацетальдегида в аналогичных условиях [17].

Зависимость выхода сополимера в этой системе от дозы предварительного облучения представлена на рис. 3. Полимер, образующийся в этих условиях, полностью растворим в МЭК.

Как видно из рис. 4 (кривая 1), ММ сополимера с ростом дозы предварительного облучения резко падает, достигая предельного значения. Здесь же приведена зависимость доли HCN в сополимере от дозы предварительного облучения (рис. 4 кривая 2). Их этих данных легко рассчитать число звеньев HCN в одной макромолекуле. Оказалось, что до дозы предварительного облучения 100 кГр в макромолекуле содержится около двух звеньев HCN. Это свидетельствует о том, что инициирование и обрыв цепей происходит с участием активных частиц, образовавшихся при радиолизе HCN. При больших дозах облучения ≥ 100 кГр содержание существенно менее реакционноспособного мономера HCN в макромолекуле возрастает приблизительно вдвое. Остается открытым

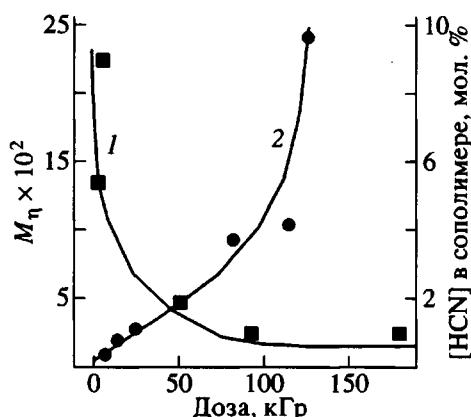


Рис. 4. Изменение ММ (1) и доли HCN в сополимере (2) с дозой облучения для стеклообразной системы HCN–ацетальдегид.

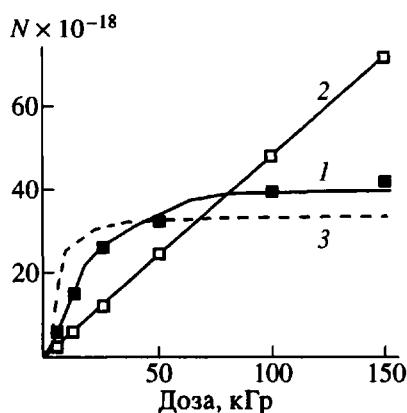


Рис. 5. Зависимость числа полимерных цепей, образующихся при постполимеризации в стеклообразной системе HCN–ацетальдегид (1), стабилизованных радикалов при низкотемпературном радиолизе HCN (2) и ионов (качественная кривая) (3) от дозы предварительного облучения. N – число частиц в грамме.

вопрос, образуется ли при этом статистический или блок-сополимер.

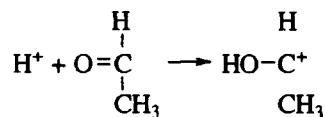
Сопоставляя полученные результаты с данными, представленными на рис. 3, можно получить зависимость числа полимерных цепей от дозы предварительного облучения. На рис. 5 приведены зависимости от дозы облучения концентрации стабилизованных радикалов (кривая 2), концентрации образующихся макромолекул (кривая 1) и для иллюстрации качественная зависимость концентрации стабилизованных ионов при радиолизе твердых молекулярных соединений (кривая 3). Эти зависимости наглядно показывают, что при малых дозах облучения в системе возникает существенно больше полимерных цепей, чем в ней имеется стабилизованных радикалов, и лишь при дозах ≥ 75 кГр число стабилизованных радикалов начинает превышать число образую-

щихся макромолекул. При малых дозах в системе стабилизируется втрое больше ионов, чем радикалов [12]. Можно предполагать, что имеется комбинация радикального и ионного механизмов полимеризации. Добавки в систему 5–8% этанола, типичного катионного ингибитора, приводят к четырехкратному падению выхода сополимера. Отметим, что для радиационной полимеризации ацетальдегида в стеклообразной матрице катионный механизм процесса можно считать доказанным [22].

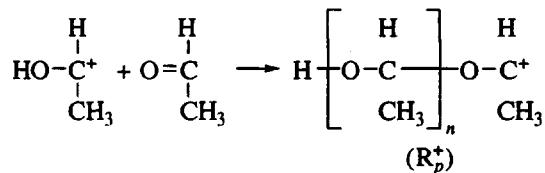
Процесс сополимеризации при расстекловывании радиолизованной системы HCN–ацетальдегид можно представить как комбинацию двух процессов – катионного и радикального.

Катионный механизм.

Инициирование:



Рост:



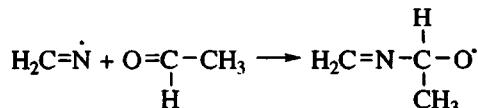
Обрыв цепи:



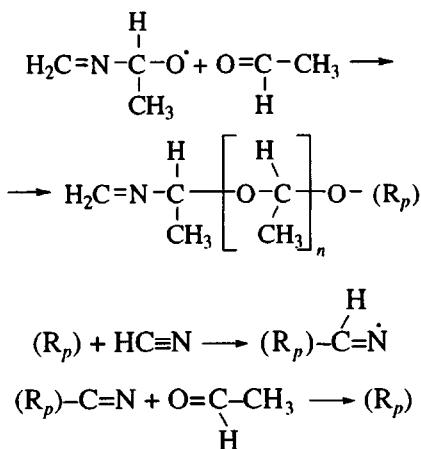
Следует также учитывать возможность передачи цепи через молекулу цианистого водорода. При малых дозах предварительного облучения (<50 кГр) катионный механизм, видимо, следует считать определяющим.

Радикальный механизм. Прежде всего отметим, что в ходе радиолиза твердого HCN стабилизируются радикалы с выходом $G = 8.5$ 1/100 эВ (в основном $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{N}}$, 70% всех парамагнитных центров). При радиолизе же твердого ацетальдегида выход радикалов $G = 1$ [16]. Учитывая такую большую разницу в радиационных выходах активных центров, можно предположить, что инициирование и обрыв цепей будут происходить с участием радикалов $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{N}}$.

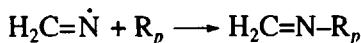
Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Результаты исследования криосополимеризации в стеклообразной системе интересно сравнить с системой, отличающейся лишь фазовым состоянием. Речь идет об “отожженном стекле” – кристаллической системе, которую получали следующим образом. Стеклообразную массу (рис. 1в) разогревали в калориметре, записывая пик тепловыделения, обусловленного кристаллизацией переохлажденной жидкости. Затем разогрев калориметра останавливали и систему охлаждали до 77 К. Такое закристаллизованное стекло, видимо, представляет собой тесную смесь микрокристаллов (типа эвтектики), которые совместно плавятся в узкой температурной области. Действительно, на калориметрической кривой размораживания системы “отожженное стекло” наблюдается лишь пик плавления, подобно представленному на рис. 1б. В ходе размораживания радиолизованной системы тепловыделение, связанное с полимеризацией, наблюдается в области предплавления (рис. 1б). Выход полимера в “отожженном стекле” существенно меньше при той же дозе облучения, несмотря на то, что процесс протекает при более высоких температурах, чем в стеклообразной системе (ср. 48% для стекла и 11% для “отожженного стекла” при дозе 110 кГр). В отличие от стеклообразной системы выделенный сополимер далеко не полностью растворим в МЭК. Доля нерастворимой фракции составляет ~50%. Содержание азота в нерастворимой фракции существенно выше, чем в растворимой части. Оказалось, что в нерастворимой фракции на одну молекулу HCN приходится 10 молекул ацетальдегида. Важно отметить, что нерастворимая фракция сополимера возникает во всех исследованных нами системах, кроме стеклообразной. Возникновение нерастворимой фракции, видимо, связано с образованием макромолекул, с реакционноспособными группами $-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-$, которые и

обусловливают в дальнейшем процессе появление сшитых нерастворимых структур.

Таким образом, низкотемпературный радиолиз твердой системы HCN–ацетальдегид приводит к накоплению в ней стабилизованных радикалов и ионов. В ходе размораживания в областях повышенной молекулярной подвижности происходит инициирование сополимеризации. Доля HCN в сополимере монотонно возрастает (до более чем 30 мол. %) с повышением концентрации данного сомономера в исходной смеси, при этом сополимер содержит нерастворимую фракцию.

При проведении процесса в стеклообразной системе возникает полностью растворимый сополимер. При малых дозах предварительного облучения сополимер образуется в основном по катионному механизму. С увеличением дозы предварительного облучения начинает преобладать радикальный механизм и доля HCN в сополимере возрастает, достигая 35 мол. %. Возникающий сополимер существенно более термостабилен, чем полиацетальдегид, полученный в тех же условиях.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кирюхиной за проведение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvin M. Chemical Evolution. Oxford: Univ. Press, 1969.
2. Sanchez M.A., Ferris J.P., Orgel L.E. // Science. 1966. V. 154. № 3. P. 784.
3. Ferris J.P., Edelson E.H. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 3989.
4. Ferris J.P., Joshi P.C., Edelson E.H., Lawless J.G. // J. Mol. Evol. 1978. V. 11. № 2. P. 293.
5. Ferris J.P., Hagan W.J. // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1093.
6. Stahler S.W. // Astrophys. J. 1984. V. 281. P. 209.
7. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 514.
8. Mozhaev P.S., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Barkalov I.M. // Mendeleev Commun. 1994. P. 17.
9. Можаев П.С., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 19.
10. Kuzina S.I., Mozhaev P.S., Kiryukhin D.P., Mikhailov A.I., Barkalov I.M. // Mendeleev Commun. 1996. P. 34.
11. Кузина С.И., Можаев П.С., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 4. С. 295.
12. Кузина С.И., Можаев П.С., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Изв. РАН. 1996. № 4. С. 859.
13. Можаев П.С., Кичигина Г.А., Алиев З.Г., Кирюхин Д.П., Атовмян Л.О., Баркалов И.М. // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 6. С. 747.
14. Travers M.S. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 246.

15. Letort M. // C.R. Acad. Sci. 1936. V. 202. P. 767.
16. Пшежецкий В.С., Тупиков В.И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1964. С. 220.
17. Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Goldanskii V.I. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 309.
18. Кичигина Г.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
19. Panopormt Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. С. 419.
20. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Intern. Rev. phys. Chem. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
21. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Intern. Rev. phys. Chem. 1992. V. 11. № 2. P. 263.
22. Кичигина Г.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 672.

Cryocopolymerization of Hydrogen Cyanide with Acetaldehyde

D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, P. S. Mozhaev, and I. M. Barkalov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Calorimetric technique was used to study in detail the phase state of the "HCN-acetaldehyde" system. The initiation of copolymerization occurs throughout the whole range of initial concentrations of monomers in the process of defrosting the system radiolyzed at 77 k in the regions of enhanced molecular mobility (premelting or glass softening). The HCN component in the copolymer monotonously increases with an increase in the concentration of this comonomer in the starting mixture. The copolymer contains an insoluble fraction. The system passes completely to a glassy state with ≈25% molar of HCN. The completely soluble copolymer is formed only if the process is carried out in the system of this kind. The copolymerization in the glassy system occurs by cationic and radical mechanisms. With small doses of preirradiation, the copolymer is formed mainly by the cationic mechanism. With an increase of the irradiation dose, the HCN concentration in the copolymer is increased. The forming copolymer is much more thermostable than polyacetaldehyde prepared under the same conditions.