

УДК 541.651:678.745.32+745.36

ХИМИЯ

В. З. ПОГОРЕЛКО, Н. Н. БАЖЕНОВА

ИНИЦИИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РЯДА НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ И КИСЛОТ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНУЮ ЦИКЛИЗАЦИЮ В ПОЛИВИНИЛЦИАНИДАХ

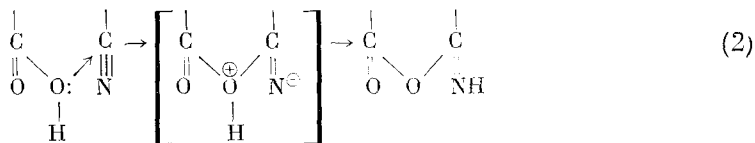
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 20 III 1972)

Известно, что высокотемпературный пиролиз поливинилцианидов сопровождается образованием полициклических структур с системой сопряженных двойных углерод-азотных связей в боковых группах (¹⁻⁶). Отмечалось, что если в полиметакрилонитриле (ПМАН) реакция протекает внутримолекулярно (²), то в полиакрилонитриле (ПАН) значительная роль отводится межмолекулярному механизму (^{3, 7, 9, 10}), причем как спивающим, так и инициирующим актом может быть превращение участков макроцепей с вовлечением трет-СН-групп по схеме:



Инициирование циклизации в ПМАН, не содержащем трет-СН-групп, возможно только в присутствии примесей или сомономеров с активными функциональными группами.

Вопрос об инициировании циклизации затрагивался лишь в нескольких работах (^{2, 6, 8}), хотя он является ключевым при синтезе полисопряженных систем с высокой степенью зациклизованности. Авторы (²) при исследовании циклизации в присутствии слабых кислот предлагают схему:



Постулируется, что реакция начинается с атаки электронодефицитного атома углерода нитрильной группы неподеленной парой кислорода, и образовавшаяся иминогруппа инициирует циклизацию вдоль определенных участков полицепей.

При варьировании условий синтеза ПАН и ПМАН, а также их сополимеров с кислотами нами было обнаружено наличие полициклических структур в конечных продуктах.

Очевидность инициирующего действия карбоксильных групп сомономеров поливинилцианидов заставила рассмотреть механизм инициирования при низких температурах ($\sim 100^\circ$), когда в отсутствие инициаторов циклизации не происходит.

Циклизация исследована в присутствии ряда нуклеофильных реагентов и замещенных уксусных кислот различной силы.

Для исследования были взяты ПМАН и ПАН, запполимеризованные в блоке при 40° в присутствии 0,1% дициклогексилпероксидикарбоната. В качестве добавок использованы бутиловый, амиловый, изоамиловый

спирты, изоамилат натрия в изоамиловом спирте, уксусная, фенилуксусная, моно-, ди- и трихлоруксусная и трифторуксусная кислоты.

Навеска полимера тщательно растиралась с добавкой реагента (3:1). Термолиз проводился в вакуумированных ампулах при 100°. После термолиза полимер промывался этанолом и сушился в вакууме до постоянного веса. Содержание циклических структур определялось спектроскопически на приборе UR-20.

Исследование циклизации при низких температурах было начато введением нуклеофильных добавок, так как на основании схемы (2) можно было ожидать увеличения содержания циклических структур с ростом нуклеофильности добавки. Действительно, как видно из данных рис. 1, при переходе в ряду добавок к соединениям с большей нуклеофильностью обнаруживает-

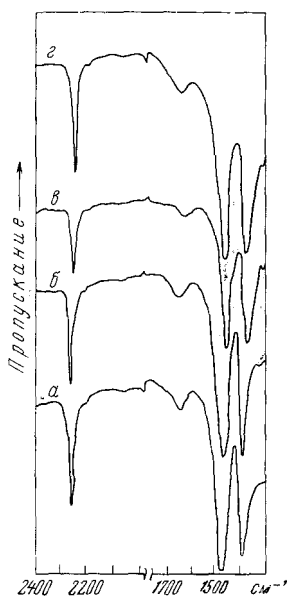


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры образцов ПАН, термолизированных в вакууме при 100° в присутствии нуклеофильных реагентов. а — бутиловый спирт, б — амиловый, в — изоамиловый, г — изоамилат натрия в изоамиловом спирте

Рис. 2. И.-к. спектры образцов ПАН, термолизированного в вакууме при 100° в присутствии кислот. а — уксусная, б — фенилуксусная, в — монохлоруксусная, г — дихлоруксусная, д — трихлоруксусная, е — трифторуксусная

ся увеличение интенсивности полосы поглощения 1620—1650 см⁻¹, отвечающей сопряженной С=N-связи.

В соответствии с механизмом нуклеофильной атаки (2) можно заключить, что присутствие в слабой кислоте иницирующих циклизацию электронодонорных групп должно облегчать взаимодействие с нитрильной группой. На примере замещенных бензойных кислот (8) отмечалось, что с увеличением электронодонорной способности заместителей, повышающих нуклеофильную активность кислорода гидроксильной группы, т. е. рК кислоты, растет константа скорости иницирования циклизации. Тогда становится непонятным обнаруженное нами ускорение циклизации в поливинилцианидах в присутствии сильных протонных кислот, у которых нуклеофильность гидроксильного кислорода очень мала.

На рис. 2 представлены и.-к. спектры образцов ПАН, подвергнутых термолизу в вакууме при 100° в присутствии ряда замещенных уксусных кислот, рК которых изменяется в очень широком интервале (4,75 для CH_3COOH , 1,0 для CCl_3COOH). Подобные спектры были получены и для ПМАН. Анализ спектров позволяет отметить относительное увеличение интенсивности полосы поглощения в области, отвечающей сопряженным $\text{C}=\text{N}$ -связям, с увеличением электроноакцепторной способности заместителей (в ряду от уксусной к трифторуксусной кислоте), что не может быть объяснено схемой (2). Увеличение относительного содержания ци-

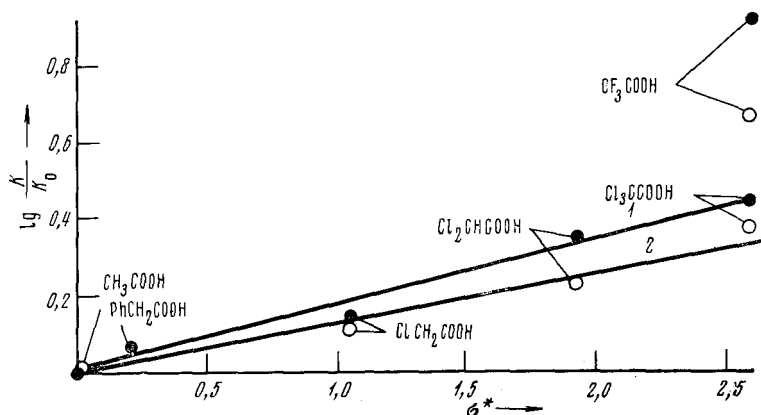
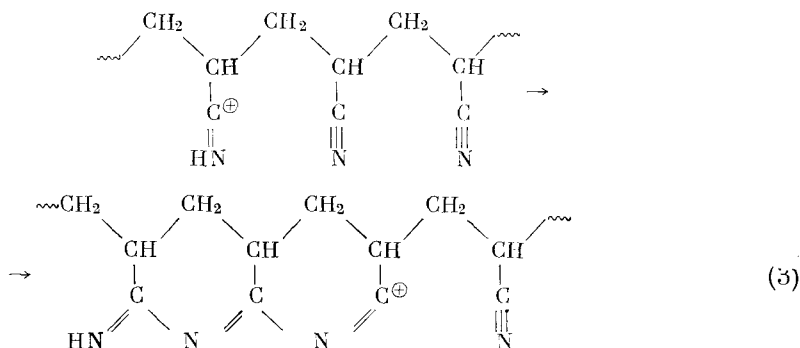


Рис. 3. Зависимость k/k_0 для реакции циклизации от величины σ^* -Тафта заместителей (k_0 — относительное содержание циклических структур в полимере в присутствии уксусной кислоты). 1 — ПАН, 2 — ПМАН

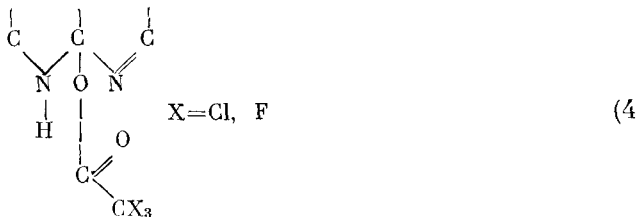
клических структур $k = I_{\text{C}=\text{N}} / I_{\text{C}\equiv\text{N}}$ в полимерах с уменьшением рК кислоты заставляет предполагать, что в присутствии сильных кислот действует другой механизм иницирования циклизации поливинилцианидов.

В данном случае имеет место протонирование атома азота нитрильной группы с образованием катиона, который иницирует процесс развития циклической структуры вдоль участков макроцепей по схеме:



В спектрах ПАН, термолизованного в присутствии трихлор- и трифторуксусной кислот, присутствует максимум поглощения 1740 см^{-1} , отвечающий карбонильной группе. Это свидетельствует о взаимодействии кислоты с циклизующимся полимером и образовании продукта присоединения по

двойной связи строения ⁽¹¹⁾:



Возможно также взаимодействие аниона кислоты с растущим карбкатионом, что будет означать обрыв цепи циклизации.

В спектрах термолитованного ПМАН присутствие карбонильной группы обнаруживается для всех исследованных кислот, что можно объяснить большей легкостью присоединения кислоты за счет электронодонорного влияния метильной группы.

Количественная обработка спектральных данных показала, что величина логарифма относительного содержания циклических структур в полимере удовлетворительно коррелирует с величиной σ^* -Тафта заместителей в рассмотренном ряду (рис. 3).

Отклонение от линейной зависимости для трихлоруксусной и трифторуксусной кислот служит подтверждением более сложного механизма взаимодействия этих кислот с циклирующимся полимером.

Наклон прямой в координатах $\lg \frac{k}{k_0} - \sigma^*$ -Тафта, определяющий чувствительность реакции к вводимым полярным заместителям, для ПМАН меньше, чем для ПАН, что следовало ожидать, учитывая различие в строении элементарного звена полимеров.

Действительно, стадией, определяющей скорость циклизации, является присоединение протона, которое облегчается в ПМАН индукционным эффектом метильной группы. В связи с этим чувствительность реакции к увеличению силы кислоты для ПМАН должна быть меньше, чем иллюстрируется экспериментальными данными (рис. 3).

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
13 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. Burlant, J. L. Parsons, J. Polymer Sci., **22**, 249 (1956). ² N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., **56**, 189 (1962). ³ W. Skoda, J. Schurz, H. Bayer, J. Phys. Chem. (Leipzig), **210**, 35 (1959). ⁴ S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Scand., **60**, 39 (1958). ⁵ N. Grassie, J. C. McNeil, J. Chem. Soc., **1956**, 3929. ⁶ N. Crassie, J. C. McNeil, J. Polymer Sci., **27**, 161 (1958). ⁷ W. Skoda, J. Schurz, Makromol. Chem., **29**, 156 (1959). ⁸ N. Grassie, J. C. McNeill, J. Polymer Sci., **39**, 211 (1959). ⁹ N. Grassie, Chem. and Ind., **1957**, 537. ¹⁰ В. Ф. Гачковский, Высокомолек. соед., **13**, 2207 (1971). ¹¹ П. де ла Мар, Электрофильное присоединение к ненасыщ. системам, М., 1968.