

## МЕРКУРИРОВАННЫЕ КАУЧУКИ

II. РЕАКЦИЯ МЕРКУРПРОИЗВОДНЫХ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ  
С ХЛОРИСТЫМ *n*-НИТРОБЕНЗОИЛОМ

*Р. Н. Смирнов*

В целях более глубокого изучения свойств меркурированных бутадиеновых каучуков, получение которых описано в предыдущем сообщении [1], нами была изучена их реакционная способность. В качестве удобного реагента нами был избран *n*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl. В качестве метода введения реагента в соединения типа [каучук] (ОН)·HgAc была применена реакция Шоттен-Баумана.

Каучук марки СКБМ. 3 г меркурированного каучука (продукт А с  $K = 1,15$ ) были поставлены в стакане для набухания в 24 мл смеси пиридина с бензолом (1:1) на 1 час. После этого был добавлен раствор 2 г *n*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl в 30 мл абсолютного серного эфира; наблюдалось слабое разогревание. Осторожно кипятили 15 мин. при энергичном перемешивании и вылили в ледяную воду. Отделили бензольный слой и промыли его 10%-ным раствором соды, водой, 1%-ным раствором соляной кислоты и вновь водой. Раствор выпарили на водяной бане. Получили мягкий, коричневый, липкий, каучукообразный продукт. Пленку мелко изрезали и прокипятили 2 раза в воде и 2 раза в спирте. Сушили продукт в вакуум-эксихаторе; выход 0,32 г.

Для части, растворимой в бензоле, а также в его смесях с ацетоном и пиридином, было найдено: С 42,32%; Н 4,44%; N 4,50%; Cl 23,85%; O (по разности) 23,89%, что отвечает формуле [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Другая часть продукта, нерастворимая в органических растворителях, осталась на дне стакана и была обработана по аналогичной методике. В этом веществе заметно наличие мелких капель ртути. Чистый от металлической ртути кусочек вещества при анализе показал наличие связанной ртути, соответствующее  $K = 0,31$ . Затем весь продукт был растерт в порошок и кипячением в течение 5 мин. в смеси кислот [1] из него была удалена ртуть, которая ранее была связана в виде металлоорганического соединения. После этого было найдено С 38,08%; Н 3,88; N 4,27; Cl — следы; O (по разности) 53,77%, что отвечает формуле [C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>10</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sub>n</sub>.

При кипячении в той же смеси исходного каучука СКБМ в течение 0,5 часа на кусочках образуется порошкообразная корочка окисленного каучука. Она содержит С 88,10%; Н 11,10%; O 0,8%; N и Cl — следы, что отвечает формуле [C<sub>147</sub>H<sub>221</sub>O]<sub>n</sub>. Аналогично было проведено бензоилирование меркурированного каучука СКБМ из продукта Б ( $K = 0,664$ ), из которого был получен продукт с  $K = 0,267$  (в нем тоже была металлическая ртуть). Путем обработки последнего смесью кислот при кипячении (5 мин.) был получен препарат, анализ которого дал следующие результаты: С 37,93%; Н 4,58%; N — следы; Cl 42,25%; O 15,24%, что отвечает формуле [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. Анализ показывает, что бензоилирование этого продукта не имело места.

**Каучук марки СКБ.** Аналогично бензоилировали меркурпроизводное ( $K = 1,09$ ) каучука СКБ. Почти весь продукт оказался в растворе; на дне сосуда было небольшое количество металлической ртути. После соответствующей промывки раствор был упарен; был получен светло-желтый порошок, который 5 раз прокипятили в воде и высушили в вакуум-эксикаторе. Этот продукт содержал С 56,70%; Н 6,60%; N 1,88%; Cl 9,27%; O 25,55%, что отвечает формуле  $[C_{35}H_{49}O_9Cl_2(NO_2)]_n$ .

Бензоилирование меркурпроизводного ( $K = 0,49$ ) было проведено аналогично предыдущему. Получен новый продукт с  $K = 0,21$ , путем обработки которого кислотами по описанной выше методике получено вещество состава: С 38,52%; Н 4,30%; N и Cl — следы; O 57,18%, что отвечает формуле  $[C_{10}H_{14}O_{12}]_n$ .

При аналогичной обработке смесью кислот меркурпроизводного ( $K = 0,49$ ) было получено вещество состава: С 35,21%; Н 3,75%; N и Cl — следы; O 61,04%, что отвечает формуле  $[C_{10}H_{13}O_{13}]_n$ .

Подобная же обработка каучука СКБ смесью кислот привела к получению небольшого количества окисленного и хлорированного каучука состава: С 78,30%; Н 10,06%; Cl 2,90%; O 8,74%, что соответствует формуле  $[C_{61}H_{132}O_7Cl]_n$ .

**Каучук марки СКС-30А.** Элементарный состав исходного каучука: С 89,86%; Н 10,20%. После обработки его смесью кислот состав изменился следующим образом: С 81,76%; Н 8,88%; N — следы; Cl 4,62%; O 4,74%, что соответствует эмпирической формуле  $[C_{52}H_{68}ClO_2]_n$ .

Бензоилирование меркурпроизводного с  $K = 2,42$  прошло очень гладко и весь полученный продукт реакции был растворим в бензоле. После обработки раствор упарили на водяной бане и получили явно неоднородный продукт, который состоит из коричневого каучукообразного продукта и серых губчатых кусочков. Каучукообразный продукт легко растворим в смеси бензола с ацетоном (1 : 1), в которой серый губчатый продукт нерастворим. После обычной двукратной очистки растворителем был определен состав обоих веществ.

Найдено для каучукоподобного вещества: С 65,48%; Н 7,45%; N 1,65%; Cl 2,74%; O 22,63%, что отвечает эмпирической формуле  $[C_{140}H_{193}N_3O_{37}Cl_2]_n$ .

Для серого порошка найдено: С 42,21%; Н 3,84%; N 4,88%; Cl 28,69%; O 20,28%, что отвечает формуле  $[C_{42}H_{44}O_6(NO_2)_4Cl_{10}]_n$ .

Меркурпроизводное каучука СКС-30А с  $K = 1,04$  (расчет по бутадие-ну) бензоилируется гладко. Продукт реакции — коричневатый-серый порошок, хорошо растворим в бензоле. После соответствующей очистки был определен его состав.

Найдено %: С 58,02; Н 6,06; N 3,01; Cl 12,16; O 10,75, что отвечает эмпирической формуле  $[C_{23}H_{28}Cl_2NO_3]_n$ .

**Натуральный каучук.** Аналогичным образом проводили бензоилирование меркурпроизводного НК ( $K = 1,20$ ). Реакция прошла гладко и был получен коричневатый каучукообразный продукт, растворимый в смесях бензола с ацетоном (1 : 1), петролейного эфира с ацетоном (1 : 0,5) и серного эфира с ацетоном (1 : 0,5).

Найдено %: С 67,35; Н 7,18; N 1,72; Cl 8,62; O 15,13, что отвечает эмпирической формуле  $[C_{48}H_{58}O_5Cl_2(NO_2)]_n$ .

Бензоилирование меркурпроизводного НК ( $K = 0,37$ ) привело к получению каучукообразного продукта, который был разделен на фракции: 1) растворимую в смеси бензола с ацетоном (1 : 1); 2) растворимую в эфире и 3) растворимую в петролейном эфире. Был определен элементарный состав этих фракций.

1-я фракция. Найдено %: С 66,87; Н 8,28; N 1,74; Cl 10,68; O 12,43.  
Эмпирическая формула  $[C_{45}H_{67}O_4Cl_2(NO_2)]_n$ .

2-я фракция. Найдено %: С 64,63; Н 7,64; N 3,64; Cl 3,48; O 20,61.  
Эмпирическая формула  $[C_{55}H_{78}O_7(NO_2)_3Cl]_n$ .

3-я фракция. Найдено %: С 68,60; Н 8,35; N 2,63; Cl 3,70; O 16,62.  
Эмпирическая формула  $[C_{50}H_{80}O_6(NO_2)_2Cl]_n$ .

Меркурипроизводное НК ( $K = 0,36$ ) было подвергнуто обработке кислотами по указанной выше методике. Получен светло-желтый порошок, который разделен на части: растворимую в серном эфире (фракция 1) часть, растворимую в смеси бензола с ксилолом (фракция 2) и нерастворимый остаток (фракция 3). Был определен элементарный состав этих фракций.

1-я фракция. Найдено %: С 61,46; Н 8,16; N и Cl — следы; O 30,38.  
Эмпирическая формула  $[C_8H_{13}O_3]_n$ .

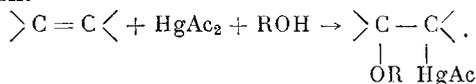
2-я фракция. Найдено %: С 83,26; Н 11,12; N 1,37; O 4,15.  
Эмпирическая формула  $[C_{71}H_{115}O(NO_2)]_n$ .

3-я фракция. Найдено %: С 39,79; Н 4,31; N 2,16; O 53,76.  
Эмпирическая формула  $[C_{21}H_{28}O_{19}(NO_2)]_n$ .

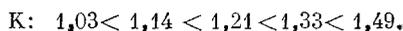
Глухой опыт по обработке НК смесью кислот показал, что окисленная часть каучука имеет следующий состав: С 84,61%; Н 11,22%; N — следы; Cl 2,15%; O 4,02%, что отвечает эмпирической формуле  $[C_{113}H_{186}O_4Cl]_n$ .

### Обсуждение результатов

Меркурирование различных полибутадиенов ацетатом ртути в водной среде приводит к получению полимеркурипроизводных макромолекул полибутадиенов. Вычисленные на основании анализа коэффициенты замещения, где за единицу принято мономеркурипроизводное бутена-2,3, показывают, что, кроме атомов водорода, связанных с атомами углерода, образующими двойные связи на ртуть, замещаются некоторые водородные атомы в  $>CH_2$ -группах. Сопоставляя данные Несмеянова и Макаровой [2] с данными об озонировании каучуков по Гариесу [3], можно сделать заключение, что меркурированию подвергается  $>CH_2$ -группа, находящаяся в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи. Очевидно, что эта  $>CH_2$ -группа в реакции меркурирования по характеру подвижности своего водорода похожа на такие соединения, как малоновая, diaзоуксусная, ацетоуксусная кислоты и подобные им соединения с очень подвижным атомом водорода. Подвижность этого атома водорода в реакции меркурирования тесно связана с искажением углов между валентными связями, происходящими под действием групп, присоединяющихся к двойной связи:



Исследование, проведенное с натуральным каучуком, показывает, что искажение углов между валентными связями сказывается в макромолекуле тем сильнее, чем тяжелее R и чем больше разность в зарядах между R и группой  $HgOCOSCH_3$ . Эта зависимость выражается следующим рядом:



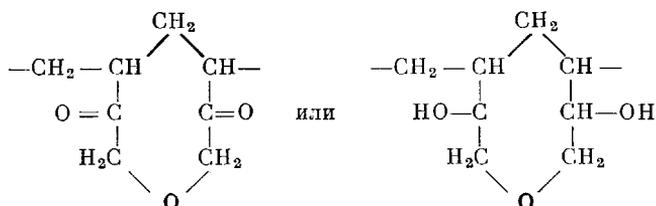
Средняя частота  $\alpha$ -присоединения равна единице на 33, 9, 5, 3, 2 звеньев цепи. Группы  $HgAc$ , присоединенные в  $\alpha$ -положения, в результате искажения валентных углов в свою очередь вызывают выравнивание цепи, при котором возможность повторения  $\alpha$ -присоединения в соседнем звене становится маловероятной.

В исходном полибутадиене трудно заметить особую подвижность этого атома водорода, однако при химических взаимодействиях этой связи необходимо учитывать эффект наведенной подвижности водорода в  $>CH_2$ -группах, находящихся в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи.

В том случае, когда двойные связи расположены в основном в боковых цепях (марка СКБ), меркурирование, естественно, мало сказывается или почти совсем не сказывается на особенностях основной цепи макромолекулы. Наоборот, метильная и особенно фенильная группа при меркурировании резко усиливают влияние R и HgOSCOCH<sub>3</sub>-групп на эффект наведенной подвижности водорода в >CH<sub>2</sub>-группах (K = 1,21 в случае CH<sub>3</sub>-групп и K = 2,42 в случае C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-групп). При сопоставлении данных меркурирования полистирола [4,5] с данными о меркурировании дивинилстирольного каучука следует иметь в виду, что такой высокий K для последнего в основном объясняется не меркурированием фенильной группы, а меркурированием >CH<sub>2</sub>-групп в главной поливинильной цепи.

Реакция меркурирования является гетерогенной, так как каучуки и их меркурпроизводные почти не растворимы в реакционной среде [1] и макромолекулы в силу стереохимического фактора подвергаются реакции в разных точках цепи [2]. Кроме того, меркурирование идет с получением смеси различных меркурпроизводных [3]. Эти факторы сказываются на свойствах и выходе продуктов реакции и на их неоднородности так же, как и неоднородность исходного полимера. Эта неоднородность хорошо видна при обработке меркурпроизводных смесью кислот. Так, из меркурпроизводного НК (K = 0,36) были получены вещества состава [C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>19</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; [C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>]<sub>n</sub>; [C<sub>71</sub>H<sub>115</sub>O(NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]. Термическая неустойчивость меркурпроизводных в сочетании со слабыми гидролитическими свойствами водных сред должна приводить [6], вероятно, к некоторому уменьшению молекулярных весов.

Обращает на себя внимание факт перехода вещества при меркурировании из аморфного состояния в кристаллическое, отличный от переходов, описанных ранее Каргиным [7,8]. Спектры поглощения в ИК-области спектра показывают, что при меркурировании окисления почти не было (очень мало содержание >CO-групп и почти отсутствуют связи >C—O—C<. Спектры поглощения показывают, что при действии *n*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl окисление шло с образованием >CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO-группировок, а в результате восстановления группы >CH превращались в >CH<sub>2</sub>-группы. Одновременно резко увеличилось количество >C—O—C< связей и в каучуках СКБ и СКЕМ образовались восьмичленные кислородсодержащие циклы:



Нитрогруппа фенильного ядра на спектрах обнаруживает себя слабо, так как она, очевидно, связана водородными связями с соседней макромолекулой. Данные спектрального анализа объясняют наблюдаемую нами, как правило, плохую растворимость привитых каучуков.

Отличие в строении и, вероятно, в природе химических связей ртути с полибутадиенами по сравнению с меркурированными олефинами особенно четко заметно при взаимодействии их с *n*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl в щелочной среде, когда вместо простой этерификации происходят следующие реакции: замещения ртути, этерификация OH-групп, циклизация и вулканизация кислородом, окисления-восстановления макромолекулы, галоидирования.

Следует отметить, что такая сложность в протекании реакций тесно связана со сложностью изучаемого объекта; поэтому, несмотря на наличие

разных видов анализа, выводы о структуре этих привитых каучуков могут быть сделаны в самом общем виде, формульное выражение которых следует считать только предположительным.

Бензоилирование меркурпроизводного каучука СКБМ ( $K = 1,15$ ) показывает, что прививка нитробензоилом идет в соотношении моль на моль. Однако избыток кислорода указывает, что вероятнее всего произошло присоединение и замещение двух молей нитробензоила на одно звено бутена-2,3, в то время как другое звено бутена подвергалось восстановлению и окислению. Для соединения с  $K = 0,664$  при бензоилировании, как и для многих меркурированных олефинов, присоединение и замещение не имело места и прошли реакции галоидирования и окисления-восстановления. Однако наличие в этих продуктах до обработки кислотами остатков ртути показывает, что каучук СКБМ частично может рассматриваться и как полиолефин и как парафин.

Каучук СКБ, благодаря наличию боковых винильных групп, относится скорее к полиолефинам, однако у него меркурированная  $\text{>CH}_2$ -группа ведет себя аналогично замещенным парафинам. Следовало ожидать получения нитробензольного производного в соотношении 1 на 11 молей бутена; было найдено, что это отношение равно 1 : 7 и, следовательно, наличие в этом каучуке связей 1,4 сказывается на получении производных в большей степени, чем этого можно было ожидать на основании теоретических данных.

Влияние фенильного радикала в меркурпроизводном каучуке СКС-30А ( $K = 2,42$ ) сильно сказалось на результатах бензоилирования. Фенильная группа воспрепятствовала бензоилированию, усилив реакции окисления и восстановления. Один из образцов оказался сильно галоидированным. При уменьшении взаимного влияния групп ( $K = 1,04$ ) бензоилирование идет лучше.

Особенно ясно неоднородность исследуемых меркурпроизводных каучука заметна на низкомеркурированном НК ( $K = 0,37$ ), из которого легко выделились три различных продукта с разной степенью бензоилирования. Один из них очень близок к аналогичному бензоату, полученному из меркурпроизводного с  $K = 1,21$ . На основании данных о меркурировании и бензоилировании НК является неоднородным продуктом.

Таким образом, на основании отношения меркурпроизводных рассматриваемого нами ряда поливинильных каучуков к бензоилированию наблюдается определенная зависимость. Введение электроотрицательного заместителя (СКС-30А, НК, СКБ) снижает степень бензоилирования, но прямой зависимости между зарядом и степенью замещения не наблюдается. Однако введение заместителей в цепь способствует меркурированию.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность В. В. Коршаку, А. Е. Борисову и К. Н. Анисимову за помощь в работе. Большая работа в области рентгеноструктурного и фазового анализа, а также в исследовании спектров поглощения ртутноорганических соединений была проведена под руководством В. И. Касаточкина его сотрудниками М. А. Давыдовой, Т. А. Маршаковой и О. И. Зильбербранд, которым автор выражает свою глубокую благодарность, так же как и Н. А. Пустоваловой и Р. И. Давыдовой, принимавшим участие в выполнении экспериментальной части работы.

### Выводы

В статье рассматриваются превращения ртутноорганических соединений четырех бутадиеновых каучуков с разным содержанием ртути, происходящие при реакции с  $n$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ . Отличие в строении и, вероятно, в природе химической связи атомов ртути с полибутадиенами, по сравнению с меркурированными олефинами, особенно четко заметно

при взаимодействии их с  $p$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl в щелочной среде, когда проходят реакции: замещения ртути, этерификации ОН-группы, циклизации и вулканизации кислородом, окисления-восстановления макромолекулы и галоидирования. Очевидно, что такая сложность протекания реакций тесно связана со сложностью структуры изучаемых меркурированных каучуков.

Институт горячих ископаемых  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 I 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Н. Смирнов, Высокомолек. соед., 2, 558, 1960.
2. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути. Изд. АН СССР, 1945.
3. Н. И. Смирнов, Синтетические каучуки, Госхимиздат, 1954.
4. Р. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 119, 508, 1958.
5. В. П. Глушкова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 129, 103, 1959.
6. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, Успехи химии, 26, 528, 1957.
7. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
8. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1214, 1959.

#### MERCURATION OF RUBBER. II. MERCURATION OF BUTADIENE RUBBERS WITH *p*-NITROBENZOYL CHLORIDE

*R. N. Smirnov*

#### Summary

The conversions of four mercurated butadiene rubbers of varying mercury content taking place during reaction with  $p$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl have been investigated. The difference in the structure and probably in the nature of the chemical bond between mercury atoms and polybutadienes as compared with mercurated olefines is especially brought to the fore in the reactions with  $p$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl in alkaline medium, during which the following conversions take place: substitution of mercury, esterification of the hydroxyl group, cyclization and vulcanization by oxygen, oxido-reduction of the macromolecules and halogenation. Evidently such a complexity of reactions is associated with the involved structure of the mercurated rubbers in question.