

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

1968

№ 3

УДК 678.76:678.01:54

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНОВ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОДУКТОВ ЦИКЛИЗАЦИИ

*И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Э. Г. Бойкачева,
О. А. Мочалова, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин*

Имеются указания, что ферментативная циклизация сквалена протекает по безостановочному механизму с образованием конденсированных циклических структур [1]. Промежуточные продукты реакции при этом выделены быть не могут. При циклизации полиизопренов число циклов в полициклическом блоке различно и зависит от типа применяемого катализатора [2, 3] и продолжительности реакции [4]. Количественное определение числа циклов в циклизованном полиизопрепе может быть сделано методом ЯМР высокого разрешения [5].

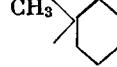
Целью настоящей работы является сравнительное изучение кинетики циклизации и структуры продуктов циклизации синтетического *цис*-1,4-полиизопрена (СКИ-3) и его модельного соединения — сквалена.

Экспериментальная часть

Применяемый в работе СКИ-3 имел вискозиметрический молекулярный вес 126 000, содержание *цис*-двойных связей — 95%. В работе применяли природный транс-сквален производства фирмы Gee Lawson Chemicals, London. Циклизацию проводили в бинарном растворителе ксиол — фенол (1:1) с применением в качестве катализатора пятиокиси фосфора. Циклизованный полиизопрен осаждали метанолом и высушивали в вакууме. Спектры ЯМР высокого разрешения получали на радиоспектрометре Центральной лаборатории автоматики ЦЛА (60 МГц) [6].

В качестве растворителя применяли CCl_4 , внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан. Непредельность циклизованных полимеров определяли реакцией с пербензойной кислотой.

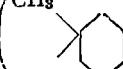
Циклизация сквалена. На рис. 1 приведены спектры ЯМР исходного сквалена (а), циклизованного 10 мин. при 83° (б), 317 мин. при 83° (в) и 287 мин. при 150° (г). Интенсивность линий, соответствующих протонам в группах CH_3-C = (1,63 м. д., пик I), CH_2-C = (2,0 м. д., пик II) и CH = (5,10 м. д., пик III), при циклизации уменьшается. Возрастает интенсивность протонов циклических участков, содержащихся в группах



(0,9 м. д., пик IV) и CH_2 , входящих в циклы (1,28 м. д., пик V).

На рис. 2 приведена кинетика изменения относительных интенсивностей этих линий в процессе циклизации сквалена при 83° . Относительные интенсивности получали измерением площадей под соответствующими линиями и делением их на площадь всего спектра. На различных

стадиях циклизации определяли отношение интенсивностей различных линий спектра. Экспериментально найденные значения отношения интенсивностей сопоставляли с теоретическими значениями, определенными подсчетом числа соответствующих протонов в структуре, подобно тому как это делалось в работе [5].

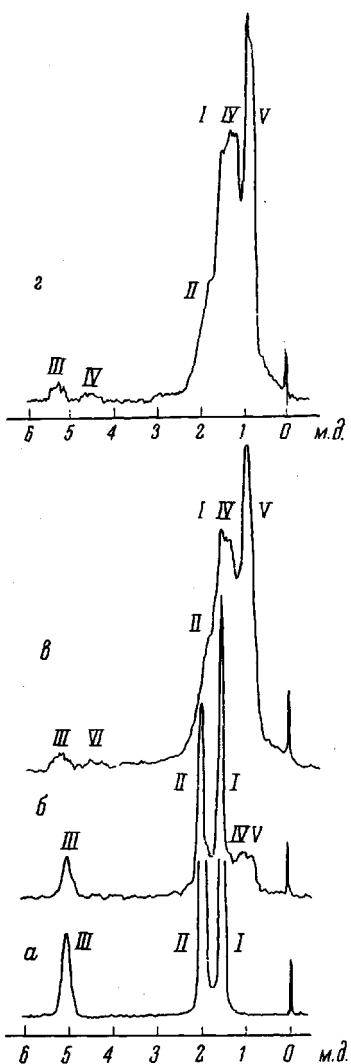
Прямые линии, изображенные на рис. 3, представляют собой теоретическую зависимость интенсивности линии IV при 0,9 м.д., CH_3 

, I_4 от интенсивности линии V при 1,28 м. д. (CH_2 циклическ.), I_5 , рассчитанную для моноциклической ($n = 1$) и бициклической ($n = 2$) структуры сквалена*. Эта зависимость выражается формулой:

$$I_4 = \frac{5n - 1}{3I_5(n + 1)} - 1.$$

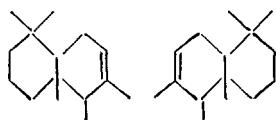
Рис. 1. Спектры ЯМР сквалена и продуктов его циклизации:

a — исходный сквален, 20%-ный раствор в CCl_4 ; *б* — циклизованный при 83° , 10 мин.; *в* — циклизованный при 83° , 317 мин.; *г* — циклизованный при 150° , 287 мин. Спектры *а*, *б* и *в* сняты при 25° , спектр *г* — при 70°



Нанесенные на рис. 3 точки соответствуют экспериментально найденным значениям отношения интенсивностей I_4/I_5 , определенным при различной глубине циклизации. Как видно, экспериментальные точки весьма удовлетворительно укладываются на прямую, соответствующую бициклической структуре продукта.

* Под моноциклической понимается структура, содержащая шестичленный цикл с одним или с обоих концов молекулы. Бициклическая структура содержит два конденсированных цикла с одного конца молекулы или с обоих концов. Последний случай соответствует тетрациклосквалену, имеющему строение:



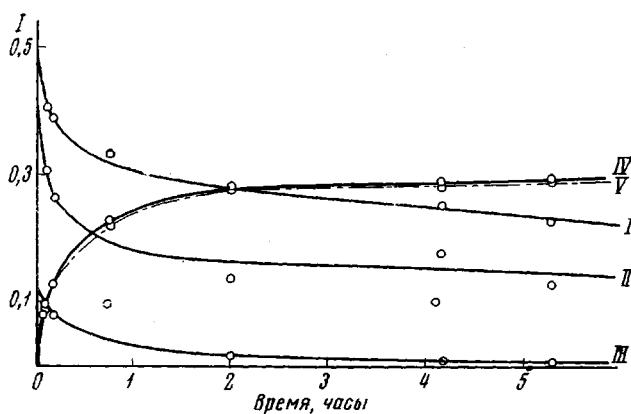


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика изменения относительных интенсивностей пиков при циклизации сквалена:

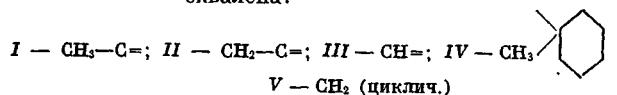


Рис. 3. Зависимость между относительными интенсивностями пиков I CH₃-C(CH₃)₂ и I CH₂(циклический) при различном числе циклов в блоке:

n = 1 — моноциклическая структура; n = 2 — бициклическая структура

На рис. 4 линиями изображена теоретическая зависимость отношения интенсивностей линий I и V I_1/I_5 от I_4 для моно- и бициклической структуры и нанесены экспериментальные точки. Теоретическая зависимость выражается формулой:

$$\frac{I_1}{I_5} = \frac{4(5n - 1)}{25I_4(n + 1)} - 1.$$

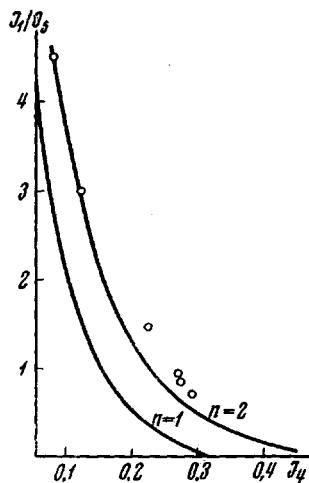


Рис. 4. Зависимость между отношением интенсивностей пиков I CH₃-C(CH₃)₂ и I CH₂(циклический) при различном числе циклов в блоке:

n = 1 — моноциклическая структура; n = 2 — бициклическая структура

И в этом случае эксперимент удовлетворительно согласуется с представлением о бициклической структуре продукта. Это согласие наблюдается и при малой глубине циклизации. Следовательно, уже на ранней стадии процесса циклизации продукты содержат только бициклические структуры и не содержат моноциклов. Таким образом, циклизация сквалена под действием катализитической системы пятиокись фосфора — фенол протекает по безостановочному механизму, когда бициклические структуры образуются в одну стадию. По-видимому, эта возможность реализуется за счет существования молекулы сквалена в складчатой конформации, благоприятствующей протеканию циклизации в одну стадию.

Циклизация натурального и синтетического полизопренов. Циклизацию полизопрена проводили по методике, аналогичной описанной ранее [7]. Были получены образцы малой глубины циклизации циклизацией синтетического полизопренового каучука (СКИ-3) при 140° в бинарном растворителе ксиол — фенол. Спектры ЯМР продуктов, циклизованных 35 и 60 мин., приведены на рис. 5.

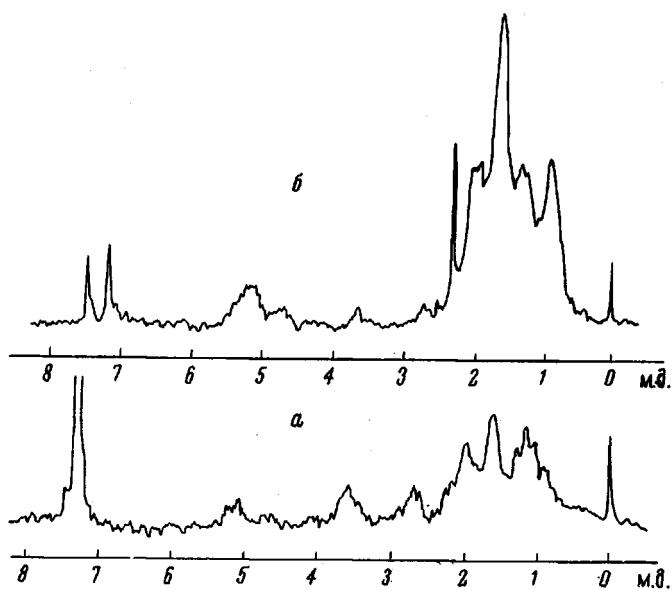


Рис. 5. Спектры ЯМР синтетического полизопрена СКИ-3, циклизованного при 140° в бинарном растворителе ксиол — фенол:
а — 35 мин., 4%-ный раствор в CCl_4 ; б — 60 мин., 7%-ный раствор в CCl_4

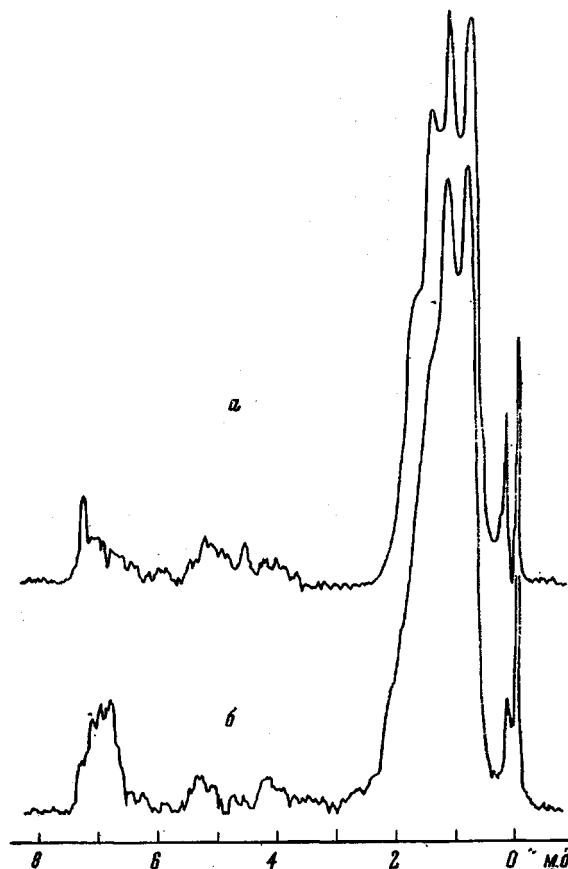


Рис. 6. Спектры ЯМР 20%-ных растворов продуктов циклизации натурального каучука в феноле
Температура циклизации: а — 160; б — 240°. Спектры получены при 80°

Таблица 1

Химические сдвиги и число протонов в циклах при различном содержании циклов в блоке

Пик, №	Тип протона	Химический сдвиг, м. д.		Число протонов в циклах					Число протонов в изопре- новом звене каучука
		экспери- менталь- ные данные авторов	литературные данные	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	
I	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$	1,63	1,65 [8] 1,6 [1, 2, 11, 15, 17] 1,68 [9] 1,69 [10] 1,66—1,57 [12] 1,63 [16] 1,58 [13] 1,53 [10]	—	—	—	—	—	3
				3	3	3	3	3	
II	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$	2,0	1,9 [1] 2,0 [8, 10, 11] 2,05 [12, 15] 1,97 [16]	4	4	4	4	4	4
III	$\text{CH}=\text{}$	5,10	5,1 [8, 1, 2, 17] 5,05 [9, 16] 5,08 [11] 5,15 [12]						1
			5,25 [17]						
IV	$\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$	0,9	0,9 [1, 2, 10, 17] 1,0—0,8 [12, 15]	3	6	9	12	15	
V	CH_2 (циклич.)	1,28	1,25 [14] 1,8—1,5 [13]	6	10	14	18	22	
			$\text{CH} \leftarrow$	4,6	4,9 [12] 4,6 [17, 11]	2	3	4	

Таблица 2

Влияние температуры циклизации на среднее содержание циклов в блоке

Температура циклизации, °С	Среднее число циклов в блоке		
	по данным ЯМР	по данным ИК-спектро- скопии	по реакции с пербензойной кислотой
140 (35 мин.)	1,6	0,8—1,0	—
160 (60 мин.)	2,0	1,24	—
180	2,9	—	2,0—2,5
240	3,13	—	2—3
	4—5	—	3—4

В табл. 1 приведены положения химических сдвигов по полученным нами экспериментальным данным и по данным других авторов, имеющимся в литературе. В этой же таблице подсчитано число соответствующих протонов при различном содержании циклов в блоке. На основании этих результатов по экспериментально найденным значениям интенсивностей различных пиков было определено среднее число циклов в блоке (n).

Для выяснения влияния температуры циклизации на структуру образующихся продуктов получали спектры ЯМР натурального каучука, циклизованного при 160, 180 и 240°. Синтез проводили в феноле, в автоклаве. Спектры ЯМР циклокаучуков, полученных при 160 и при 240°, приведены на рис. 6.

В табл. 2 приведены значения среднего числа циклов в блоке, полученные из данных ЯМР и ИК-спектроскопии.

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что среднее содержание циклов в блоке возрастает с повышением температуры. При малой глубине циклизации в продуктах содержится значительная доля моноциклических структур. В отличие от этого, как указывалось выше, в сквалене уже на ранней стадии циклизации образуются исключительно бициклы. В полизопрене протеканию безостановочной циклизации препятствует, по-видимому, сильное межмолекулярное взаимодействие и образование вторичных структур. Поэтому благоприятная для циклизации конфигурация мономерного звена, соседнего с активным центром, реализуется с большими затруднениями. Как следствие этого, на ранней стадии циклизации полимера образуются моноциклические структуры, в дальнейшем переходящие в полициклические [18].

Выводы

1. Изучена кинетика циклизации сквалена при 83° в феноле методом ЯМР высокого разрешения.

2. По величине отношения интенсивностей линий в спектре определено среднее число циклов в блоке. Начиная с ранней стадии циклизации сквалена, образуются бициклические структуры.

3. При циклизации полизопрена среднее число циклов в блоке, определенное методом ЯМР и ИК-спектроскопии, возрастает с повышением температуры.

4. На ранних стадиях циклизации полизопрена образуются преимущественно моноциклические структуры.

5. Различие в начальной стадии циклизации сквалена и полизопрена объясняется протеканием безостановочной циклизации в сквалене вследствие складчатой конфигурации молекулы. В полизопрене протеканию безостановочной циклизации препятствует наличие различных конформаций молекул и образование вторичных надмолекулярных структур.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, K. Block, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2023, 1953.
2. M. A. Golub, J. Heller, Canad. J. Chem., **41**, 937, 1963.
3. D. F. Lee, J. Scanlon, W. F. Watson, Rubber Chem. and Technol., **36**, 1005, 1963.
4. И. Кёсслер, И. Водегнал, М. Штолка, И. Калал, Е. Гартлова, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965; Химия и технология полимеров, 1966, № 4, 40.
5. А. И. Колцов, Высокомолек. соед., **B9**, 97, 1967.
6. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., **32**, 1163, 1966.
7. И. А. Туторский, В. В. Марков, Л. П. Фомина, В. Б. Белянина, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **5**, 593, 1963.
8. K. Mazuzaaki, K. Fudzianami, J. Chem. Soc. Japan, **68**, 1456, 1956.
9. Hung Ju Chen, Analyt. Chem., **34**, 1134, 1962.
10. M. A. Golub, J. Heller, J. Polymer Sci., **B2**, 723, 1964.
11. M. A. Golub, S. A. Fuqua, N. S. Bassa, Rubber Chem. and Technol., **34**, 315, 1963.
12. J. Dannon, M. A. Golub, Canadian J. Chem., **42**, 1577, 1964.
13. K. W. Bartz, H. F. Chamberlain, Analyt. Chem., **36**, 1251, 1964.

14. J. L. Binder, J. Polymer Sci., B4, 19, 1966.
15. R. J. Angelo, Chem. Engng News, 41, 42, 1963.
16. F. Schue, J. P. Dole-Robbe, Bull. Soc. Chim., 1963, 975.
17. M. A. Golub, J. Heller, Rubber Chem. and Technol., 37, 486, 1964.
18. И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева, Б. А. Догадкин, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965; Химия и технология полимеров, 1966, № 4, 47.

CYCLIZATION OF POLYISOPRENES AND MODEL COMPOUNDS.
DETERMINATION OF STRUCTURAL PARAMETERS
OF CYCLIZATION PRODUCTS

*I. A. Tutorskii, I. Ya. Slonim, E. G. Boikacheva, O. A. Mochalova,
L. V. Sokolova, B. A. Dogadkin*

Summary

Cyclization kinetics and structure of cyclization products of synthetic *cis*-1,4-polyisoprene and native squalene caused by catalytic system phenol-phosphorous pentoxide has been studied by high resolution NMR. On initial stages at squalene cyclization bicyclic structures and at polyisoprene cyclization mainly monocyclic structures are formed. Using intensities ratio in NMR-spectra average amount of cycles in block increasing with temperature of the reaction has been determined.
