

УДК 678.769:678.01:54

**О МЕХАНИЗМЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ДИНИТРОЗОПРОИЗВОДНЫХ
С ИЗОПРЕНОВЫМ КАУЧУКОМ**

**Л. С. Жеребкова, А. С. Шашков, Т. Н. Дюмаева, Э. Я. Девирич,
Ф. А. Галил-Оглы**

В работе [1] было показано, что применением динитрозопроизводных (Нитрозана К) можно значительно повысить прочность невулканизированных смесей из стереорегулярного изопренового каучука, а также улучшить некоторые свойства вулканизатов.

В работах [2—5] высказывались предположения, что изменение свойств смесей из ненасыщенных каучуков под влиянием нитрозосоединений может быть связано со взаимодействием этих соединений с каучуком.

Ранее был приведен лишь предположительный механизм реакции нитрозосоединений с ненасыщенными каучуками и косвенные доказательства строения конечного продукта [6]. Цель настоящей работы — изучение механизма взаимодействия динитрозопроизводных с изопреновым каучуком методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Изучение реакции изопренового каучука с динитрозопроизводными проводили на примере трех низкомолекулярных соединений, представляющих собой модельные соединения изопренового каучука, а именно: 2-метилпентена-2, т. кип. 66,2—66,3° n_D^{20} 1,4018, d_4^{20} 0,6892, 1-метилциклогексена, т. кип. 107—109°, n_D^{20} 1,4496, d_4^{20} 0,8098; сквалена.

В качестве динитрозосоединений был использован химически чистый N,4-динитро-N-метиламилил (N,4DNMA), полученный нами очисткой технического продукта — нитрозана К. (Нитрозана К является смесью 33% N,4DNMA и 67% каолина.) Чистый N,4DNMA имел т. пл. 93°.

Взаимодействие N,4DNMA с модельными соединениями изучали методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (ЯМР) на приборе JNM-3 с рабочей частотой 40 $M_Гц$ и методом ИК-спектроскопии на приборе ИКС-14 с призмой из NaCl в области 700—1800 cm^{-1} .

Были сняты спектры ЯМР для модельных соединений, N,4DNMA и продуктов взаимодействия модельных соединений с N,4DNMA. Для снятия спектров ЯМР готовили раствор N,4DNMA в циклогексаноне и хлорбензоле марки ч.д.а. и растворы продуктов взаимодействия в дихлорохлорформе ($CDCl_3$). Для снятия спектров ЯМР модельные соединения брали в чистом виде.

Получение продуктов взаимодействия модельных соединений с N,4DNMA проводили следующим образом: растворы модельных соединений и N,4DNMA в хлорбензоле или циклогексаноне прогревали при 100° в течение 5—10 мин. в атмосфере азота. Образующийся кирпично-красный осадок промывали бензolem для удаления непрореагировавших исходных веществ и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Модельные соединения: 2-метилпентен-2 и 1-метилциклогексен были взяты в эквимолекулярных количествах; соотношение сквалена и N,4DNMA составляло 1 моль N,4DNMA на одну двойную связь сквалена.

ИК-спектры жидких модельных соединений снимали в юветах при толщине слоя 30 μ , а продуктов взаимодействия модельных соединений с N,4DNMA — в виде таблеток с KBr; концентрация вещества составляла 0,003 г на 1,5 г KBr.

Результаты и их обсуждение

Спектры исходных веществ. В таблице приведены химические сдвиги ЯМР в м.д. (миллионные доли от тетраметилсилана (ТМС)) модельных соединений и N,4DNMA и на рис. 1—4 — ИК-спектры этих соединений.

Спектры продуктов взаимодействия N,4DNMA с модельными соединениями. С 2-метилпентеном-2. Продукт взаимодействия 2-метилпентена-2 и N,4DNMA дает спектр ЯМР, отличный от спектров сходных веществ (рис. 5, а), за исключением сигнала от CH₃-группы N,4DNMA,

Химические сдвиги протонов N,4DNMA и модельных соединений

Группа	Химический сдвиг в м.д. от ТМС	Примечание
—CH ₃	N,4DNMA 3,48	Узкий синглет
—C ₆ H ₄ —	8,02	То же
—CH ₂ —CH ₃	2-Метилпентен-2 0,93	Триплет $I = 7,2 \text{ гц}$
CH ₃ >C=	1,54	Дублет $I = 8,0 \text{ гц}$
—CH ₃	~1,90	Мультиплет
—CH ₂ —	5,03	Триплет $I = 5,2 \text{ гц}$
—CH=		
—CH ₂ — и —CH ₃	1-Метилциклогексен ~1,52	Неразрешенный мультиплет
—CH=	5,48	Широкий синглет
—CH ₃	1,48	Дублет
—CH ₂ —	1,92	Уширенный синглет
—CH=	5,04	То же
Сквален		

который остается неизменным по сдвигу в спектре продукта (3,40 м.д. в CDCl₃). Триплет от «конечной» CH₃-группы, хотя и имеет то же расщепление (около 7 гц), но сдвинут в область 1,20 м.д. Резко падает относительная интенсивность лика CH₃-группы при ненасыщенном атоме углерода (дублет с центром 1,62 м.д., по интенсивности сравним с триплетом от —CH₃ конечной). Появляются новые пики при 2,78 и 5,33 м.д. Существенно изменяется картина спектра в области резонанса фенильных протонов. Вместо одной узкой линии для N,4DNMA в этой области появляется сложный мультиплет с границами 6,74—7,89 м.д.

Наиболее характерные изменения в ИК-спектрах продукта взаимодействия 2-метилпентена-2 с N,4DNMA (рис. 3, кривая 2) по сравнению с исходными веществами сводятся к следующему: полосы поглощения при 1642 см⁻¹, характерные для изолированной двойной связи —C=CН в 2-метилпентене-2, сильно уменьшаются и одновременно появляются интенсивные полосы поглощения при 1600 и 1510 см⁻¹. Уменьшается интенсивность полос поглощения при 1380 см⁻¹, обусловленные деформационными колебаниями связи C—H в группе $=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, а также полосы при 1450 см⁻¹, относящейся к симметричным деформационным колебаниям C—H-связи в этих группах. Кроме того, в спектре продукта полностью отсутствует полоса поглощения при 990 см⁻¹, характерная для двойной связи винильного типа с колебаниями водорода в группе —C=CН—.

С 1-метилциклогексеном. Изменения в спектрах ЯМР и ИК-спектрах в продукте взаимодействия 1-метилциклогексена с N,4DNMA по сравнению с исходными веществами в данном случае аналогичны вышеописанным (рис. 5, б). Вместо неразрешенного интенсивного мультиплета от CH₃ и CH₂ групп в спектре продукта остается лишь триплет от CH₃-группы (1,15 м.д.), относительная интенсивность которого мала по сравнению с пиком от CH₃-группы остатка N,4DNMA (3,42 м.д.). Появляются

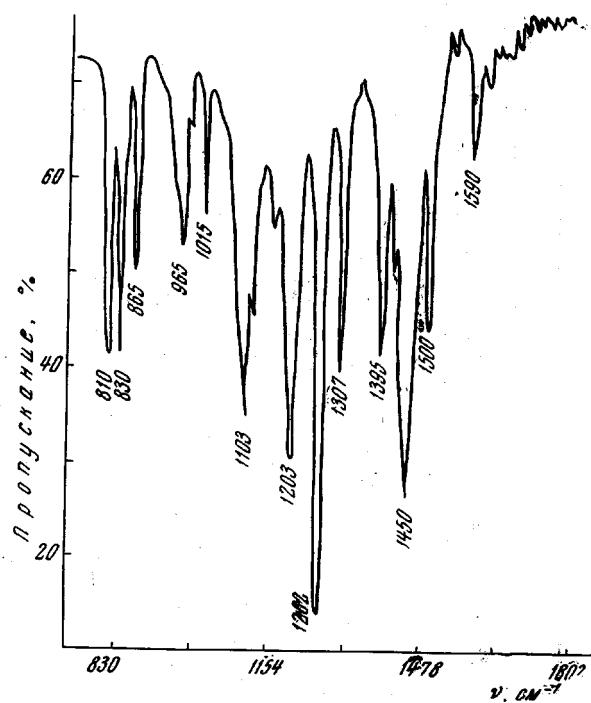


Рис. 1. ИК-спектр N,4DNMA в таблетках с KBr

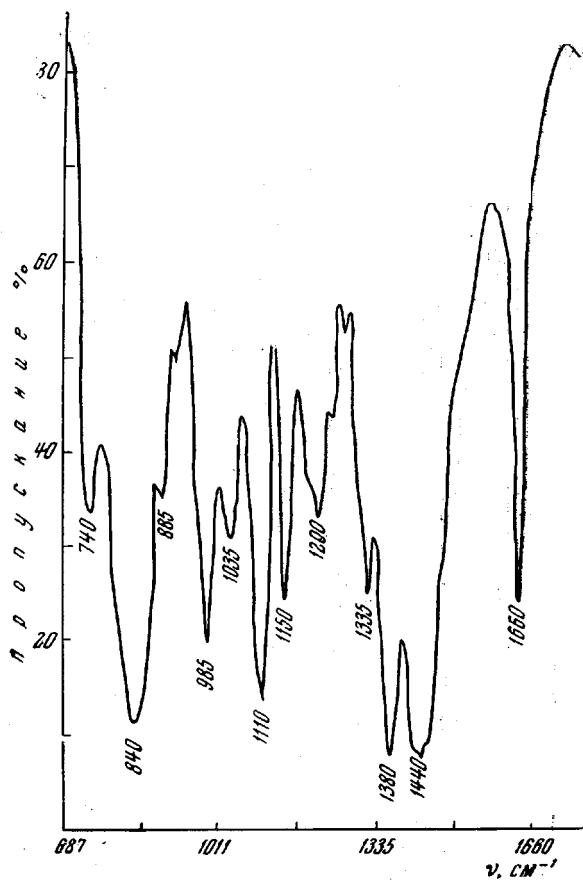


Рис. 2. ИК-спектр сквалена

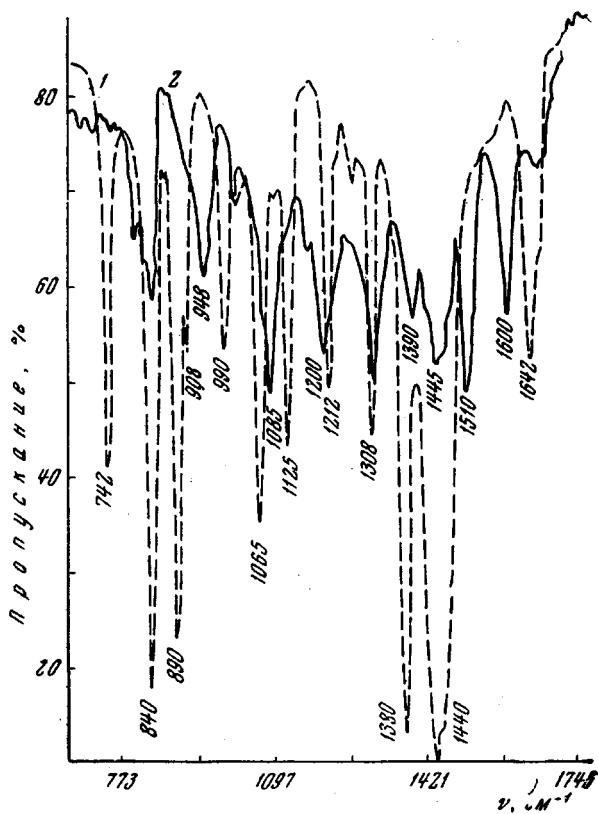


Рис. 3. ИК-спектр 2-метилпентена-2 (1) и продукта взаимодействия 2-метилпентена-2 с N,4DNMA (2)

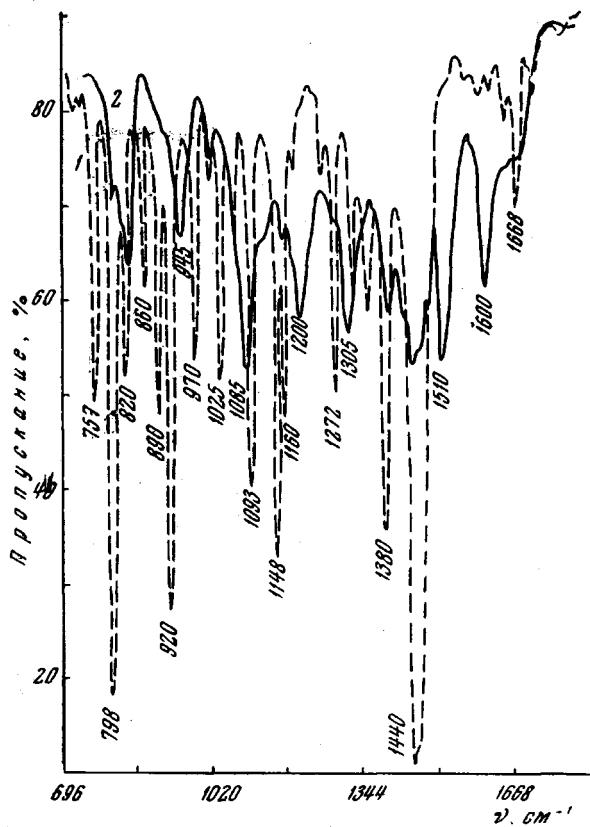


Рис. 4. ИК-спектр 1-метилциклогексена (1) и продукта взаимодействия 1-метилциклогексена с N,4DNMA (2)

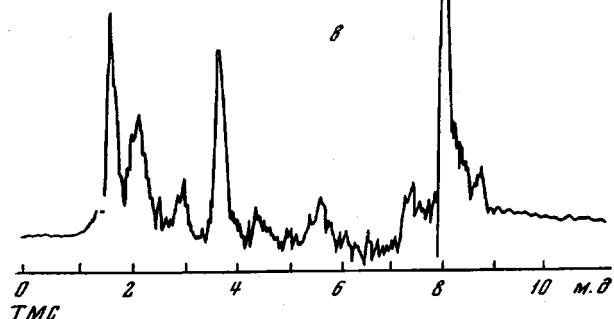
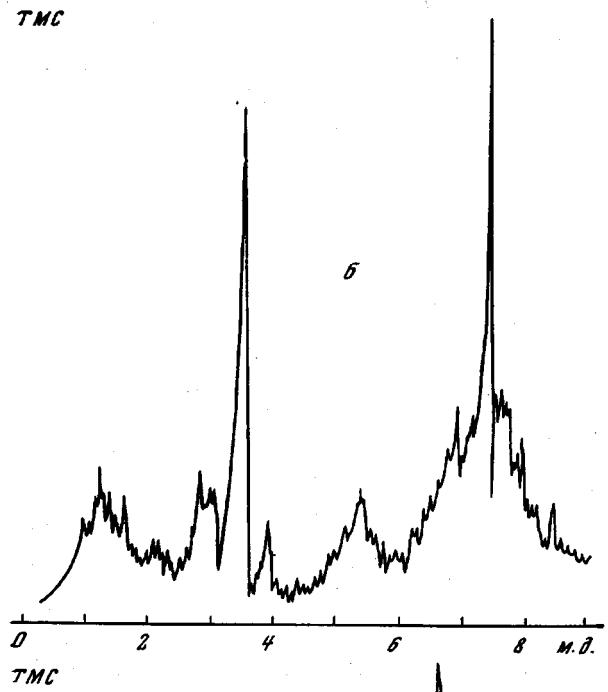
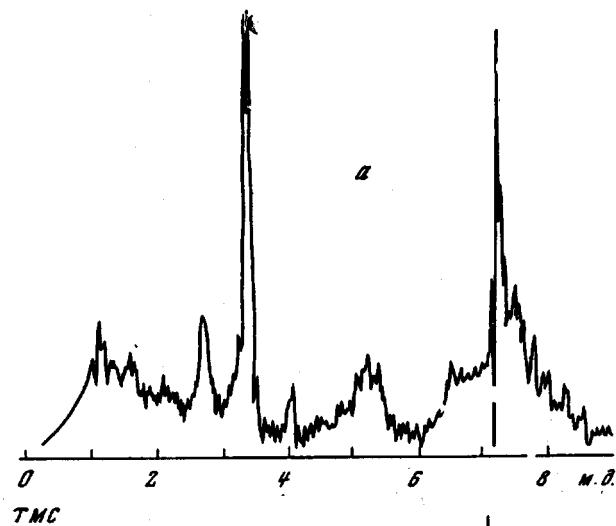


Рис. 5. ЯМР-спектр продукта взаимодействия 2-метилпентена-2 (a), 1-метилциклогексена (б) и сквалена (в) с N,4DNMA

пики при 2,61 и 5,27 м.д. В областях резонанса фенильных протонов — сложный мультиплет с границами 6,63—8,28 м.д. Изменения в ИК-спектре видны из рис. 4 (кривая 2).

Со скваленом. Спектр продукта взаимодействия сквалена и N,4DNMA сохраняет детали спектра чистого сквалена. Так, пики от CH_3 — (1,48 м.д.) и CH_2 — (1,94 м.д.) групп остаются интенсивными (рис. 5, 2). Однако в них, как и в ранее описанных спектрах продуктов, появляется новая линия при 2,72 м.д. и в области фенильных протонов наблюдается сложный мультиплет с границами 6,66—7,89 м.д.

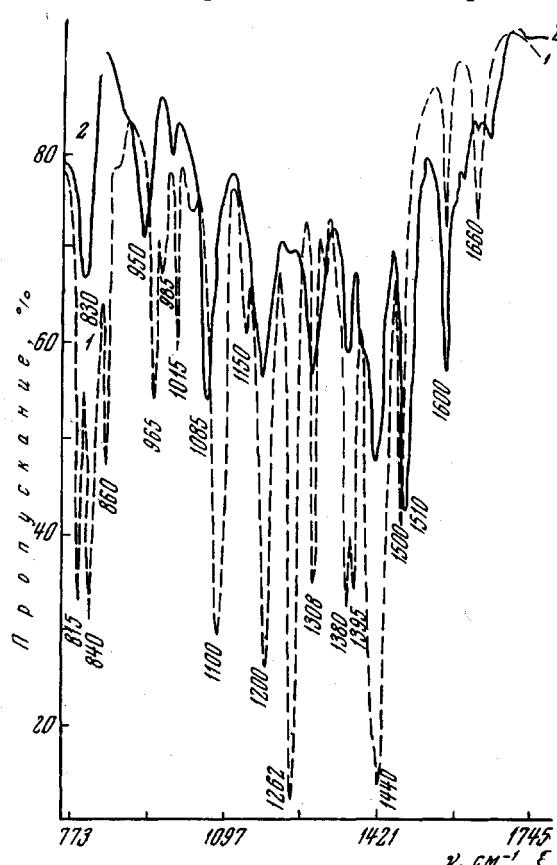


Рис. 6. ИК-спектры смеси сквалена и N,4DNMA (1) и продукта взаимодействия сквалена с N,4DNMA (2)

в бензольном кольце, полоса поглощения связана с колебаниями групп $-\text{C}=\text{N}=\text{O}$. Наблюдаются полосы поглощения, характерные для сквалена ($1660, 1150, 985$ и 840 cm^{-1}). Первая полоса связана с изолированными двойными связями, полосы поглощения при 1150 и 840 cm^{-1} соответствуют транс-конфигурации изопреновой группировки $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Полосы поглощения при 1440 и 1380 cm^{-1} ,



соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям в группе CH_3- , присущи как N,4DNMA, так и сквалену.

Продукт взаимодействия сквалена с N,4DNMA (рис. 6) аналогичен продукту взаимодействия 2-метилпентена-2 с N,4DNMA. В этом случае также наблюдается значительное уменьшение содержания изолированных двойных связей, полностью исчезают полосы поглощения при 1150 и 840 cm^{-1} , связанные с транс-изопреновыми группировками, и полоса при 1262 cm^{-1} , присущая N,4DNMA. Одновременно резко увеличивается интенсивность полос поглощения при 1510 и 1600 cm^{-1} , характерных для сопряженных двойных связей $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{N}-$, а также для валентных

Поскольку в спектре N,4DNMA (рис. 1) имеются полосы поглощения при 1590 и 1510 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний двойных связей бензольного кольца, и так как в продуктах взаимодействия N,4DNMA с указанными модельными веществами имеются полосы поглощения, близкие к этим частотам, была предпринята попытка снять спектр сквалена в смеси с N,4DNMA без прогрева и сравнить его со спектром продукта взаимодействия сквалена с N,4DNMA. В спектре смеси N,4DNMA со скваленом (рис. 6) явно видны полосы поглощения, характерные для N,4DNMA (1590 , 1510 , 1262 cm^{-1}). Первые две полосы относятся к валентным колебаниям двойной связи при 1262 cm^{-1} , по-видимому,

в бензольном кольце, полоса поглощения связана с колебаниями групп $-\text{C}=\text{N}=\text{O}$. Наблюдаются полосы поглощения, характерные для сквалена ($1660, 1150, 985$ и 840 cm^{-1}). Первая полоса связана с изолированными двойными связями, полосы поглощения при 1150 и 840 cm^{-1} соответствуют транс-конфигурации изопреновой группировки $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Полосы поглощения при 1440 и 1380 cm^{-1} ,



соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям в группе CH_3- , присущи как N,4DNMA, так и сквалену.

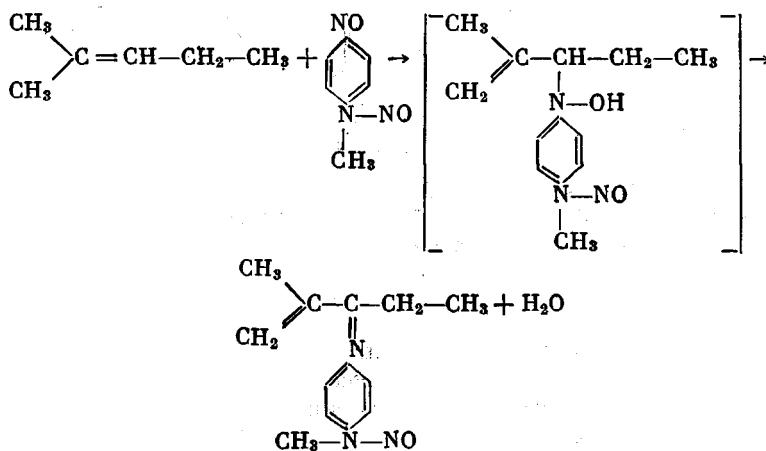
Продукт взаимодействия сквалена с N,4DNMA (рис. 6) аналогичен продукту взаимодействия 2-метилпентена-2 с N,4DNMA. В этом случае также наблюдается значительное уменьшение содержания изолированных двойных связей, полностью исчезают полосы поглощения при 1150 и 840 cm^{-1} , связанные с транс-изопреновыми группировками, и полоса при 1262 cm^{-1} , присущая N,4DNMA. Одновременно резко увеличивается интенсивность полос поглощения при 1510 и 1600 cm^{-1} , характерных для сопряженных двойных связей $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{N}-$, а также для валентных

колебаний бензольного кольца. Резкое увеличение интенсивности этих полос связано с сопряжением кольца с такими связями как $-C=N-$.

Появление интенсивных пиков в области 2,6—2,8 м.д. в спектрах ЯМР и изменения в спектрах ЯМР фенильной группы N,4DNMA указывают на однотипность взаимодействия в трех изученных случаях. При этом пик 2,6—2,8 м.д. можно отнести за счет протонов $-CH_2-$ группы, находящейся через две связи от азота, что согласуется с данными Сломпа и Линдберга [7], которые нашли химические сдвиги для $-CH_2-$ групп в фрагментах типа $=C-C-CH_2-$ равными 2,54—2,97 м.д. В связи с этим



понятно изменение интенсивности пика от CH_3 -групп при ненасыщенном атоме углерода в 2-метилпентене-2, так как одна из CH_3 -групп переходит в CH_2 по следующей схеме:



В дальнейшем стадия, взятая в квадратные скобки, для краткости опускается. Область резонанса этой группы (5,33 м.д.) заметно отличается от области резонанса $=\text{CH}$ -группы в 2-метилпентене-2. Кроме того, как и следовало ожидать, относительная интенсивность пика при 5,33 м.д. ($\text{CH}_2=$) в продукте реакции значительно выше, чем пика 5,03 м.д. ($-\text{CH}=$) в 2-метилпентене-2. Значительное изменение химического сдвига CH_3 -группы в продукте реакции по сравнению с ее сдвигом в 2-метилпентене-2 не кажется удивительным, если учесть, что, согласно работе [7], экранирующее влияние атома азота через три и четыре связи остается заметным, особенно если среди этих связей есть двойные. Обращает внимание то обстоятельство, что пик от CH_3 -группы N,4DNMA по сдвигу и относительной интенсивности остается неизменным в продукте реакции, что указы-

вает на стабильность группы $\begin{array}{c} \text{NO} \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ в процессе реакции. И, нако-

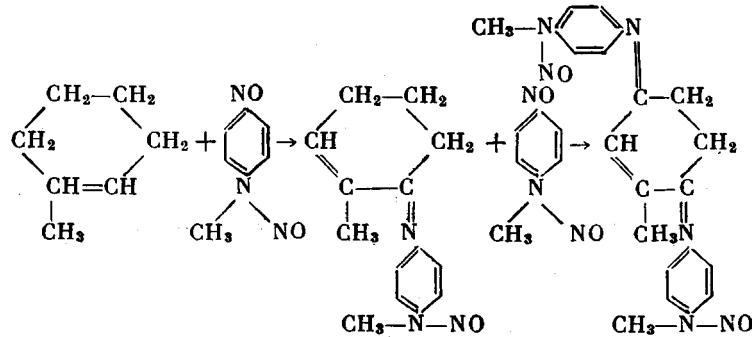
нец, резкое изменение спектра в области резонанса фенильных групп в продукте реакции по сравнению со смесью 2-метилпентана-2 и N,4DNMA объясняется, видимо, заторможенным вращением фенильного кольца вокруг $C=N$ -связи при возникновении цепи сопряженных связей и значительной магнитной неэквивалентностью протонов фенильного кольца в продукте реакции.

Изменения в спектрах ЯМР полностью согласуются с изменениями в ИК-спектрах. Образование сопряженных связей подтверждается появлением интенсивных полос поглощения при 1600 и 1510 cm^{-1} , в то время как полоса, характерная для изолированной двойной связи (1642 cm^{-1}) и $-\text{CH}$ -группы во фрагменте $-\text{CH}=\text{C}$ резко уменьшается. Как и спектр ЯМР, данные ИК-спектроскопии обнаруживают значительное уменьше-

ние числа метильных групп (см. выше), что подтверждает приведенный механизм для реакции 2-метилпентена-2 с N,4DNMA.

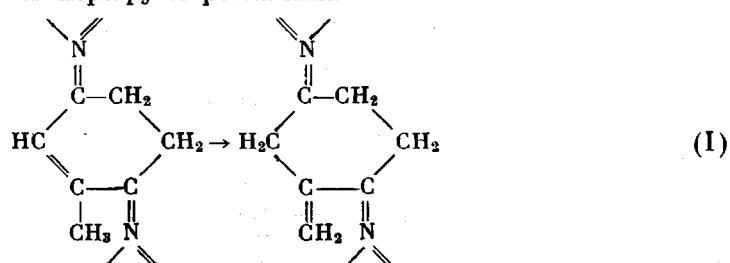
Аналогичным образом интерпретируются изменения в спектрах продуктов взаимодействия 1-метилциклогексена с N,4DNMA по сравнению со спектрами исходных веществ. Следует отметить лишь следующие особенности для последних двух реакций.

При взаимодействии 1-метилциклогексена с N,4DNMA возможно присоединение к нему двух молекул N,4DNMA:



В связи с этим в спектре продукта практически отсутствуют линии, отвечающие $-\text{CH}_2$ -группам в обычном циклогексеновом кольце, но новые линии от CH_2 -групп фрагмента $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ (2,61 м.д.) имеют большую интенсивность.

Несколько неожиданно уменьшение относительной интенсивности линий от $-\text{CH}_3$ -группы 1-метилциклогексена. По-видимому, в этом случае происходит частичная перегруппировка типа:



На возможность этой реакции указывает увеличение относительной интенсивности линий 5,27 м.д., т. е. как раз в области резонанса $=\text{CH}_2$ -группы. Это предположение подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения при 1380 cm^{-1} , обусловленных деформационными колебаниями

CH_3 и $\text{C}-\text{H}$ -связи в группе C и значительным уменьшением полосы

поглощения при 1450 cm^{-1} , относящейся к симметричным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи в группе $-\text{CH}_3$.

Для сквалена характерно неполное протекание реакции, так как из шести имеющихся в молекуле двойных связей лишь часть участвует в реакции. Однако пик при 2,72 м.д. и изменения в спектре в области резонанса фенильных групп ясно показывают, что реакция проходит по тому же механизму, что и в первых двух случаях. Отсутствие пика в области 5,3 м.д. свидетельствует о том, что реакция идет, в основном с участием не конечных, а средних звеньев сквалена (отсутствие $=\text{CH}_2$ -групп). Перегруппировка типа (I) в этом случае незначительна.

Для подтверждения правомерности переноса данных, полученных на модельных соединениях, на изопреновый каучук методом ИК-спектроскопии был исследован продукт взаимодействия N,4DNMA с натуральным каучуком (рис. 7). Как видно из рис. 7, продукт присоединения N,4DNMA к натуральному каучку аналогичен продуктам присоединения N,4DNMA к модельным веществам. В этом случае также наблюдается исчезновение изолированных двойных связей типа $-\text{CH}=\text{C}\backslash$, присущих каучку и одновременное появление интенсивных полос поглощения сопряженных двойных связей типа $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$.

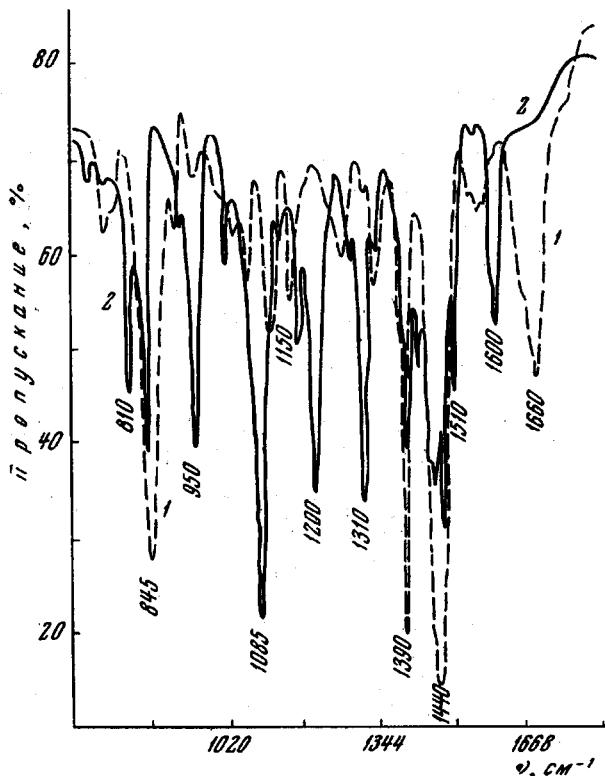
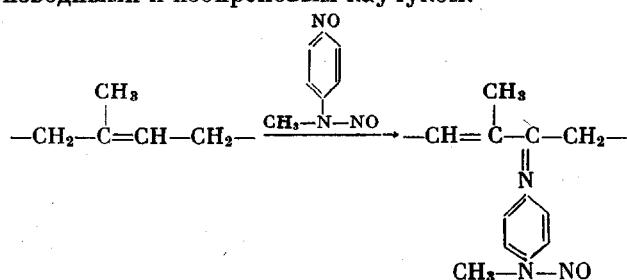


Рис. 7. ИК-спектр натурального каучука (1) и продукта взаимодействия натурального каучука с N,4DNMA (2). Штриховая линия — натуральный каучук. Сплошная линия — продукт взаимодействия натурального каучука с N,4DNMA

Полученные данные о спектрах ЯМР и ИК-спектрах модельных соединений и продуктов взаимодействия N,4DNMA с этими соединениями, а также данные о ИК-спектрах продуктов взаимодействия N,4DNMA с НК, дают возможность предложить следующий механизм реакции между динитрозопроизводными и изопреновым каучуком:



Выводы

Изучен механизм взаимодействия динитрозопроизводных с изопреновым каучуком на модельных соединениях методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Установлено, что динитрозопроизводные взаимодействуют с модельными соединениями с образованием сопряженных двойных связей. Правомерность переноса полученных результатов с модельных соединений на каучук показана на примере взаимодействия N,4-динитро-N-метиланилина с натуральным каучуком. Предложен механизм взаимодействия динитрозопроизводных с изопреновым каучуком.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило в редакцию
18 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Девирц, Л. С. Жеребкова, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1967, № 3, 14.
2. R. Pummerer, W. Gundel, Rubber Chem. and Technol., 2, 373, 1929.
3. R. F. Martel, E. D. Smith, Rubber Chem. and Technol., 35, 141, 1962.
4. R. F. Martel, D. E. Smith, Rubber Chem. and Technol., 34, 658, 1961.
5. P. J. Flory, J. Rehner, Industr. and Engng Chem., 38, 500, 1946.
6. J. Bruni, G. Leiger, Atti accadi Lincei, [6], 5, 823, 1927.
7. G. Slomp, J. G. Lindberg, Analyt. Chem., 39, 60, 1967.

MECHANISM OF REACTION OF DINITROZODERIVATIVES WITH ISOPRENE RUBBER

*L. S. Zherebkova, A. S. Shashkov, T. N. Dumaeva, E. Ya. Devirts,
F. A. Galil-Ogly*

Summary

Mechanism of reaction of dinitrozoderivatives with isoprene rubber has been studied on model derivatives by means of NMR and SR-spectroscopy and the reaction scheme has been proposed. Dinitrozoderivatives react with the model compounds giving rise of conjugated double bonds. Validity of transfer of the results thus obtained on rubber has been proved on example of reaction of 4,N-dinitro-N-methylanilin with rubber.