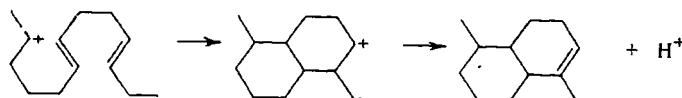
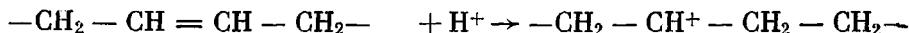


УДК 678.01:54:678.762:678.01:53

**О СТРОЕНИИ ЦИКЛИЗОВАННОГО ПОЛИБУТАДИЕНА,  
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА**

***В. С. Шагов, А. И. Якубчик, В. Н. Подосокорская***

Одним из типов химических превращений 1,3-диеновых полимеров является реакция внутримолекулярной циклизации, протекающая по ионному механизму с образованием конденсированных шестичленных циклов [1, 2]. Механизм циклизации 1,3-диеновых полимеров общепринят:



Однако содержание циклов в циклизованных участках цепи до сих пор еще является предметом обсуждения многих исследователей. В работе [3] впервые отмечалось, что среднее содержание циклов в циклизованных участках цепи зависит от экспериментальных условий циклизации; позднее это было подтверждено и другими авторами [4]. Химическое доказательство, что структура циклизованного натурального каучука состоит из моно-, би- и полициклических звеньев было впервые получено Валленбергером [5]. В 1963 г. методом ЯМР в циклополиизопрене, полученном из *цис*-1,4-полиизопрена под действием  $\text{TiCl}_4$ , были найдены преимущественно би- и трициклические звенья [6, 7]. В циклизованном полибутадиене, полученном из полибутадиена, содержащего 20% 1,2-звеньев, под действием серной кислоты, было показано наличие трициклических участков цепи [8]. При циклизации же *цис*-1,4-полибутадиена серной кислотой было найдено, что средняя длина полициклических участков увеличивается со временем циклизации, достигая 20 [9]. Однако химическим способом образование таких звеньев не было доказано.

В данной работе представлены результаты изучения некоторых свойств и строения продуктов циклизации полибутадиена, полученных из *цис*-1,4-полибутадиена под действием  $\text{TiCl}_4$ .

*цис*-1,4-Полибутадиен с мол. весом 148 000, содержащий 4% *транс*-1,4 и 3% 1,2-звеньев, имел непредельность 97%. Для очистки от неорганических примесей и низкомолекулярных фракций каучук пересаждали из 1,5%-ного бензольного раствора спиртом и сушили в вакууме. Циклизацию проводили в растворе в *m*-ксилоле, который предварительно сушили над натрием и перегоняли. Циклизующим агентом был  $\text{TiCl}_4$  в растворе в петролейном эфире с концентрацией 0,017 г/мл. Реакцию циклизации проводили в запаянных ампулах при 180° в атмосфере азота.

К 100 мл 1%-ного раствора каучука в *m*-ксилоле прибавляли 6 мл раствора  $\text{TiCl}_4$  в петролейном эфире (10 вес.%  $\text{TiCl}_4$  в расчете на каучук), ампулы помещали в терmostat, который имел приспособление для их встряхивания. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывали, циклизованный полибутадиен осаж-

дали ацетоном, затем растворяли в бензоле и дважды переосаждали из бензольного раствора ацетоном, промывали ацетоном и сушили в вакууме. О глубине циклизации судили по уменьшению общей непредельности, которую определяли реакции с бромистым иодом [10]; кроме того, структурные изменения в процессе циклизации контролировали по изменению характеристической вязкости  $[\eta]$  и показателя преломления, а также ИК-спектрами поглощения. По спектрам определяли также (по полосам 740 и 3008  $\text{см}^{-1}$ ) количество двойных связей в линейных участках цепи, исчезающих в процессе циклизации.  $[\eta]$  определяли в толуоле при 25°; ИК-спектры снимали в растворе в сероуглероде на приборе UR-10 в области 700–3200  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 1 показано изменение непредельности полибутидиена, а на рис. 2 — изменение характеристической вязкости растворов полибутидиена в процессе циклизации. Как видно из рис. 1, при данных условиях цикли-

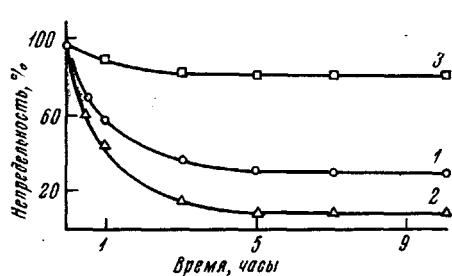


Рис. 1

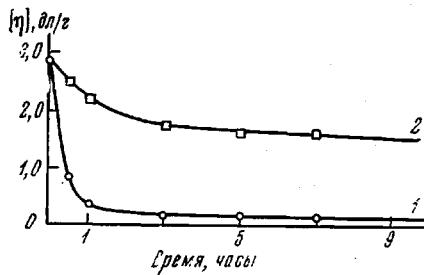


Рис. 2

Рис. 1. Изменение непредельности полибутидиена в процессе циклизации:  
1 — общая непредельность (определенена химическим методом); 2 — линейная непредельность (определенана спектроскопическим методом); 3 — непредельность полибутидиена при нагревании его без катализатора

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости растворов полибутидиена в процессе циклизации (1) и при нагревании без катализатора (2)

зации после пяти часов общая непредельность, достигнув 30%, не изменяется. Из рис. 2 видно, что в течение первого часа наблюдается резкое падение характеристической вязкости; после пяти часов нагревания она не изменяется. Это означает, что реакция циклизации практически заканчивается в течение пяти часов. Об этом говорит и изменение показателя преломления полибутидиена в процессе циклизации (рис. 3). Резкое падение непредельности и характеристической вязкости каучука в процессе реакции  $\text{I}_2^{20}$  является характерным признаком внутримолекулярной циклизации [11, 12]. Падение характеристической вязкости совсем не означает, что процесс циклизации всегда сопровождается процессом деструкции. Было показано [12] (циклизацию проводили при 60° в присутствии  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ), что при циклизации натурального каучука, несмотря на падение  $[\eta]$ , среднечисленный молекулярный вес, определенный осмотическим методом, остается постоянным. Однако

еще Штаудингер отмечал [13], что при проведении циклизации при повышенных температурах молекулярный вес циклокаучука, определенный криоскопическим методом, колеблется от 2000 до 10 000. Позднее молекулярный вес, определенный осмотическим методом, дал значения от 1/5 до 1/3 молекулярного веса исходного каучука [14]. Таким образом, при повышенных температурах, вероятно, и циклизация и деструкция могут идти одновременно.

ИК-спектр циклизованного полибутидиена с непредельностью 30% очень прост по сравнению со спектром *цис*-1,4-полибутидиена (рис. 4). При

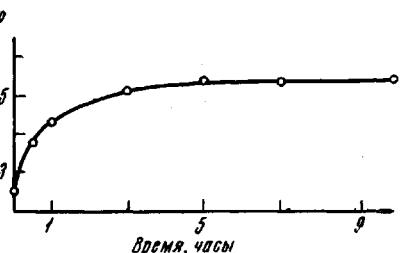


Рис. 3. Изменение показателя преломления полибутидиена в процессе циклизации

оценке этого спектра обнаруживается исчезновение полос поглощения, характерных для *цис*-1,4-полибутадиена: 740, 1315 и 3008  $\text{cm}^{-1}$  (*цис*-1,4-звенья), 910 и 990  $\text{cm}^{-1}$  (1,2-звенья) и 967  $\text{cm}^{-1}$  (*транс*-1,4-звенья) и появление двух новых полос 820 и 3040  $\text{cm}^{-1}$ . Первая полоса может быть отнесена к винилоскостным деформационным колебаниям, а вторая — к валентным колебаниям трехзамещенной двойной связи  $\text{C}=\text{CH}-$  (при внутримо-

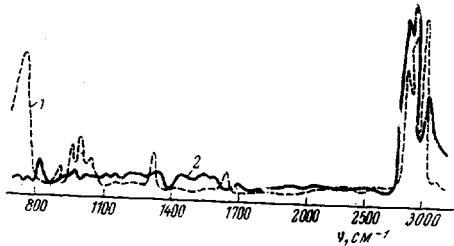


Рис. 4

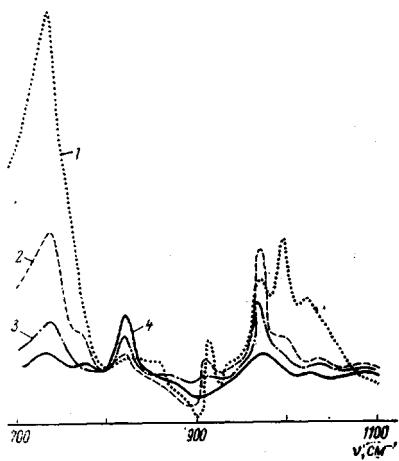


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры полибутадиенов:

1 — спектр *цис*-1,4-полибутадиена с непредельностью 97%, 2 — спектр циклизованного полибутадиена с непредельностью 30%

Рис. 5. ИК-спектры: *цис*-1,4-полибутадиена с непредельностью 97% (1); циклизированных полибутадиенов с непредельностью 58 (2); 36 (3) и 30% (4)

Рис. 6. Кривые поглощения озона циклизированным полибутадиеном:

1 — *цис*-1,4-полибутадиен; 2-5 — циклизированный полибутадиен с непредельностью 70 (2); 58 (3); 36 (4) и 30% (5)

лекулярной циклизации полибутадиена такие связи должны образовываться в цикле). В ИК-спектрах частично циклизованных полибутадиенов (непредельность 70 и 58%) значительно ослабляются полосы поглощения, характерные для *цис*-1,4-звеньев (740, 1315 и 3008  $\text{cm}^{-1}$ ), но увеличивается интенсивность полосы, характерной для *транс*-1,4-звеньев (967  $\text{cm}^{-1}$ ).

На рис. 5 в области 700—1100  $\text{cm}^{-1}$  показаны ИК-спектры циклизованных полибутадиенов с разной степенью циклизации, остаточная непредельность которых равна 58, 36 и 30%. Как видно из сравнения приведенных спектров, в процессе циклизации резко убывает интенсивность полосы 740  $\text{cm}^{-1}$  (*цис*-1,4-звенья) и появляется полоса 820  $\text{cm}^{-1}$ . С понижением непредельности, т. е. с увеличением степени циклизации, интенсивность этой полосы возрастает. Интенсивность полосы 967  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для *транс*-1,4-звеньев, на первой стадии циклизации несколько возрастает, а затем также убывает. Это значит, что наряду с циклизацией, происходящей за счет *цис*-1,4-звеньев, наблюдается некоторая *цис*-*транс*-изомеризация. В спектре полностью циклизованного полибутадиена (непредельность 30%) еще есть какое-то поглощение в области 740 и 967  $\text{cm}^{-1}$ . Это, вероятно, говорит о том, что в полностью циклизованном полибутадиене еще сохраняется небольшое количество каких-то участков с двойными связями в линейных звеньях, которые не способны к дальнейшей циклизации ввиду того, что соседние двойные связи уже прореагировали.

На рис. 6 показаны кривые поглощения озона циклизованным полибутиадиеном с разной степенью циклизации (с непредельностью 70, 58, 36 и 30%). Из рассмотрения этих кривых видно, что они имеют два участка с различной скоростью поглощения озона двойными связями. Так как различные двойные связи имеют разную скорость поглощения озона [15, 16], то, следовательно, эти два участка соответствуют двум различным видам двойных связей. Участок с наибольшей скоростью соответствует присоединению озона к двухзамещенной двойной связи в линейных отрезках цепи, участок с меньшей скоростью — присоединению озона к трехзамещенной двойной связи в циклах. Из соотношения этих участков можно судить о соотношении линейных и циклических отрезков цепи в циклизованных полибутиадиенах, т. е. можно говорить о степени цикличности.

В работе [9] была предложена формула для определения средней степени цикличности, т. е. для определения средней длины конденсированных полициклических участков цепи:  $n = \frac{100 - C_t}{C_t - C_l}$  где  $C_t$  — общее количество двойных связей;  $C_l$  — количество линейных двойных связей. Точность определения  $n$  зависит от точности определения  $C_t$  и  $C_l$ , т. е. от точности определения содержания двойных связей.

По данным рис. 1 можно рассчитать  $n$  в процессе циклизации (таблица).

Средняя величина циклических участков цепи в процессе циклизации

Продолжительность циклизации, часы	Общая непредельность, %	Непредельность в линейных участках, %	Количество С=С-связей в циклах, %	Среднее содержание циклов в циклизованных участках цепи
0	97	97	0	0
0,5	70	61	9	2,7
1,0	58	45	13	3,2
2,0	44	26	18	3,1
3,0	36	15	21	3,0
4,0	32	11	21	3,2
5,0	30	9	21	3,3
7,0	30	9	21	3,3
10,0	30	9	21	3,3

Повышенные результаты в первых строках таблицы получаются, вероятно, в силу того, что расчет производится по полосам, характерным для *цис*-1,4-звеньев ( $740$  и  $3008\text{ см}^{-1}$ ), а исходный каучук содержит, кроме звеньев *цис*-1,4, еще 7% звеньев *транс*-1,4 + 1,2-звеньев. Кроме того, небольшая ошибка получается также потому, что циклизация на ранних стадиях сопровождается *цис*-*транс*-изомеризацией.

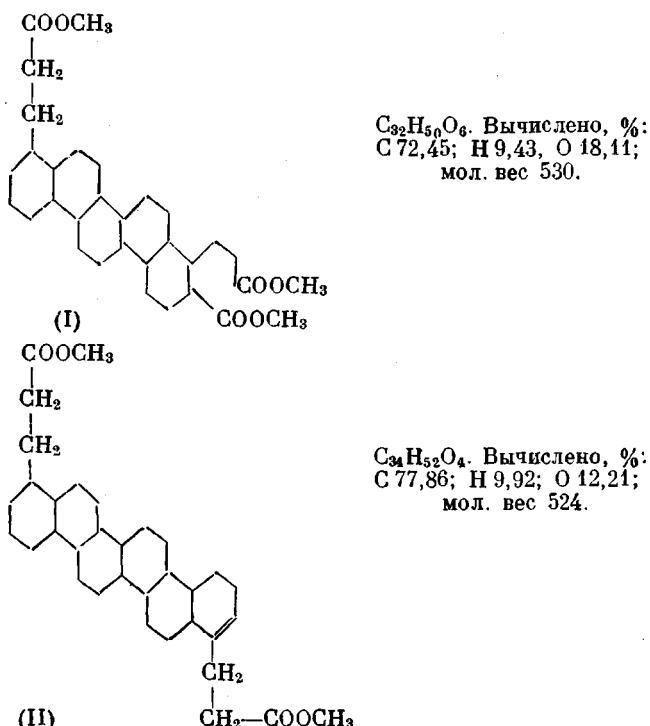
Таким образом, в циклизованном полибутиадиене с непредельностью 30% среднее содержание циклов в циклизованных участках цепи равно 3,3. А в действительности, вероятно, структура более сложная и содержит в себе набор моно-, би-, три- и т. д. циклов. Чтобы как-то разделить эти структуры, мы попытались применить метод озонирования.

Полностью циклизованный полибутиадиен с непредельностью 30% был проозонирован в растворе в хлороформе при  $-40^\circ$ . Озонирование проводили таким образом, чтобы озонировались либо все двойные связи, находящиеся в циклизованном полибутиадиене, либо только двойные связи в линейных участках цепи. Последнее достигалось тем, что озонирование прекращали в определенный момент времени, после того как было проведено озонирование только линейных двойных связей (это время определяли по предварительно снятой кривой поглощения озона, см. рис. 6, кривая 5). После окончания озонирования растворитель отгоняли в вакууме, и озонид разлагали 5%-ной перекисью водорода при  $40-50^\circ$  в течение не-

скольких суток. Затем нерастворимые в воде кислоты отделяли и обрабатывали кипящим метанолом. Нерастворимый в кипящем метаноле остаток был отделен и охарактеризован по элементарному составу, молекуллярному весу (криоскопическим методом) и ИК-спектрами поглощения.

При полном озонировании были получены такие результаты: найдено, %: С 72,56; Н 9,11; О 18,33; мол. вес. 524; при частичном озонировании: найдено, %: С 78,43; Н 9,78; О 11,79; мол. вес 532.

Исходя из этих данных, а также механизма внутримолекулярной циклизации и озонирования, можно считать, что мы имеем полициклический участок цепи, состоящий из шести конденсированных циклов.



Строение соединений I и II было подтверждено их ИК-спектрами. ИК-спектры I и II были очень похожи друг на друга, отличаясь только интенсивностью некоторых полос. ИК-спектры содержали полосы, характерные для  $-\text{CH}_3$ -групп ( $2870 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{COOCH}_3$ -групп ( $1435, 1370, 1130 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{R}-\text{CO}-\text{OCH}_3$ -групп ( $1730, 1170 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ групп ( $1410 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2$ -групп ( $2940, 1450 \text{ см}^{-1}$ ) и  $-\text{CH}$ -групп ( $2890, 1340 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах отсутствовали полосы, характерные для карбоксильной или гидроксильной группы. Кроме того, в ИК-спектре соединения II наблюдались очень слабые полосы  $835$  и  $1665 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к трехзамещенной двойной связи.

Таким образом, несмотря на то, что в циклизированном полибутадиене с непредельностью 30% среднее содержание циклов в полициклических участках цепи равно 3,3, в действительности структура более сложная; в циклизированном полибутадиене есть участки цепи, содержащие до шести конденсированных циклов.

### Выводы

- Показано, что циклизация *цис*-1,4-полибутадиена в принятых условиях эксперимента ( $180^\circ$ , 10 вес. %  $\text{TiCl}_4$ ) практически проходит в течение пяти часов.

2. Методом ИК-спектроскопии и по кривым поглощения озона в циклизованных полибутадиенах показано наличие двух видов двойных связей: двухзамещенных в линейных участках цепи и трехзамещенных в циклах.

3. Несмотря на то, что среднее содержание циклов в циклизованных участках цепи равно 3,3, методом озонолиза в циклизованном полибутадиене показано наличие полициклических участков, содержащих шесть конденсированных циклов.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
22 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. D'Janni, F. J. Naples, J. W. Marsh, J. L. Zarney, Industr. and Engng Chem., **38**, 1171, 1946.
2. M. Gordon, Industr. and Engng Chem., **43**, 386, 1951.
3. G. J. Van Veesen, Rec. Trav. Chim., **69**, 1365, 1950.
4. D. F. Lee, J. Scanlan, W. F. Watson, Proc. Roy. Soc., **A273**, 345, 1963.
5. F. T. Wallenberger, Monatsh. Chem., **93**, 74, 1962.
6. M. A. Golub, J. Heller, Canad. J. Chem., **41**, 937, 1963.
7. M. A. Golub, J. Heller, Tetrahedron Letters, **4**, 2137, 1963.
8. J. R. Shelton, L. H. Lee, Rubber Chem. Technol., **31**, 415, 1958.
9. J. Kossler, J. Vodehnal, M. Stolka, J. Kalal, E. Hartlova, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., препринт 61.
10. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, **17**, 923, 1947.
11. И. А. Туторский, В. В. Марков, О. И. Федюк, М. Б. Вицнудель, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **7**, 953, 1965.
12. Е. Н. Кропачева, И. И. Ермакова, К. В. Нельсон, А. И. Колцов, Б. А. Долгоплоск, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., препринт 408.
13. H. Staudinger, H. Bondy, Liebig's Ann. Chem., **468**, 1, 1929.
14. H. Staudinger, H. Fischer, Prakt. Chem., **157**, 19, 1940.
15. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская, Ж. общ. химии, **25**, 1473, 1955.
16. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина. Ж. общ. химии, **26**, 699, 1956.

---

#### STRUCTURE OF CYCLIZED POLYBUTADIENE PREPARED FROM *cis*-1,4-POLYBUTADIENE IN PRESENCE OF TiCl<sub>4</sub>

*V. S. Shagov, A. I. Yakubchik, V. N. Podosokorskaya*

#### Summary

Structure and some properties of cyclized polybutadienes prepared by cyclization of *cis*-1,4-polybutadiene with TiCl<sub>4</sub> have been considered using infrared spectroscopy and ozonolysis.