

УДК 678.76:546.14

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВ С БРОМОМ

И. А. Туторский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин

Бромированию ненасыщенных полимеров посвящены многочисленные исследования в связи с применением этой реакции для аналитических целей [1—9] и получением модифицированных эластомеров типа бромбутилкаучука [10]. Имеется ряд работ по изучению механизма бромирования *цис*-1,4-полиизопрена [4, 11], *транс*-1,4-полиизопрена [12, 13] и *цис*-1,4-полибутадиена [14]. Механизм присоединения брома к полиизопрену и структура продуктов бромирования в настоящее время нуждаются в тщательном рассмотрении. При этом следует учитывать влияние растворителя и полярных добавок как на механизм реакции на одном мономерном звене (двойной связи), так и на конформацию макромолекулы в растворе, изменяющуюся в ходе реакции. Цель этой работы — выяснение механизма бромирования полиизопренов на основании детального изучения структуры продуктов бромирования полиизопренов на различных стадиях реакции.

Экспериментальная часть

Подготовку растворителей и растворов полиизопренов проводили так же, как описано в предыдущей работе [5]. ИК-спектры получали на спектографе UR-10. Образцы готовили выпариванием разбавленных растворов бромидов в хлороформе или бензоле на пластиинку из КВг с последующим испарением растворителя. Некоторые образцы готовили путем прессования таблеток из КВг. ЯМР-спектры высокого разрешения получали на радиоспектрометре Центральной лаборатории автоматики ЦЛА (60 МГц). В качестве растворителя применяли CHCl_3 или CCl_4 , внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан.

Содержание брома в продуктах бромирования определяли по методике [16].

При бромировании натурального каучука в CHCl_3 , C_6H_6 и CCl_4 в ИК-спектрах появляются полосы 525 и 585 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{Br}$ (рис. 1, спектр 1, 2). Интенсивность этих полос увеличивается с увеличением продолжительности реакции. ИК-спектры бромированной гуттаперчи вместо полосы 525 см^{-1} содержат сильную полосу 545 см^{-1} (рис. 1, спектр 3). Кроме того, в спектрах бромированного *транс*-1,4-полиизопрена появляется полоса средней интенсивности $905-925 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах бромидов *цис*-1,4-полиизопрена полосы $905-925$ и 965 см^{-1} . Интенсивность первой из этих полос вначале увеличивается, а затем уменьшается, причем эта полоса по мере увеличения содержания связанного брома смещается в более коротковолновую область. Интенсивность полосы 910 см^{-1} увеличивается до тех пор, пока не достигается 56—63 %-ное содержание брома в продуктах, а затем начинает уменьшаться. Для отнесения полосы 910 см^{-1} в ИК-спектрах продуктов бромирования полиизопренов было проведено озонирование продуктов бромирования. Озонирование привело к полному исчезновению полосы 910 см^{-1} и появлению сильной полосы 1705 и 1110 см^{-1} , указывающих на образование кислородсодержащих групп (рис. 1, спектр 4). Таким образом, полоса 910 см^{-1} действительно обусловлена присутствием двойных связей. Слабая полоса 1840 см^{-1} , присутствующая в спектрах бромидов, содержащих достаточно интенсивную полосу 910 см^{-1} , является, вероятно, ее обертоном. Следует отметить, что интенсивность полосы 910 см^{-1} больше при бромировании натурального каучука в C_6H_6 или CCl_4 и меньше в CHCl_3 . При бромировании гуттаперчи интенсивность этой полосы изменяется по такому же закону, но всегда заметно больше, чем в спектрах бромидов натурального каучука. Последнее хорошо согласуется с результатами по определению связанного брома в бромидах гуттаперчи и результатами по

метоксибромированию полизопренов [15]. Однако даже спектры продуктов глубокого бромирования натурального каучука с содержанием брома $\leq 70\%$ имеет слабую полосу 910 см^{-1} и полосу в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$. Другими словами, конечные продукты бромирования натурального каучука содержат небольшое количество двойных связей.

Согласно имеющимся литературным данным о положении полосы от групп $\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}'\text{X}$, где X — галоид, полосу 910 см^{-1} следует рассматривать как результат образования экзометиленовых групп при бромировании полизопренов [17—19]. ЯМР-спектры высокого разрешения бромидов натурального каучука и гуттаперчи действительно содержат сигнал около 5,3 и 5,7 м. д. от винильных протонов CH_2

и 3,8 м. д. от метиновых протонов — $\text{CH}_2-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CHBr}$ — групп (рис. 2). Отмеченное ранее [15] влияние метанола, присутствующего в реакционной среде при бромиро-

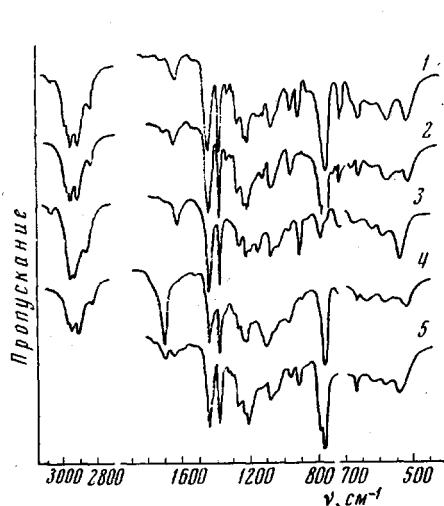


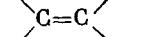
Рис. 1. ИК-спектры продуктов бромирования цис-1,4- и транс-1,4-полизопрена

Натуральный каучук, бромированный в CCl_4 при комнатной температуре, содержание связанного брома 59,8% (1) и 75,8% (2); гуттаперча, бромированная в CCl_4 при 17°, содержание связанного брома 61,5% (3); бромид натурального каучука (см. рис. 3) после озонирования (4) и предварительно подвергнутого действию иода (5)

вании полизопренов, на интенсивность полосы 910 см^{-1} указывает на то, что образование экзометиленовых групп протекает через стадию бромониевых ионов, акцептируемых метанолом.

Образование экзометиленовых групп сопровождается отщеплением бромистого водорода. Процесс замещения в значительной степени может быть подавлен применением полярных растворителей. Поэтому для количественного определения двойных связей в полизопрене целесообразно добавлять спирт к хлороформенному раствору.

Приведенные ЯМР и ИК-спектры показывают, что при бромировании натурального каучука и гуттаперчи имеет место циклизация. Так, ЯМР-спектры высокого разрешения содержат сигналы около 1,0 м. д. ($-\text{CH}_3$ в цикле), 1,2 м. д. ($-\text{CH}_2-$ в цикле), 5,3 м. д. ($=\text{CH}$ в цикле) [20]. Присутствие полос $860-870$ и 3070 см^{-1} , вероятно, обусловлено образованием в циклах двойных связей типа



[21]. Полоса 3070 см^{-1} , однако, может быть связана также и с на-

личием в продуктах бромирования экзометиленовых групп. Двойные связи в цикле образуются вследствие стабилизации псевдоциклического иона путем депротонизации. Таким образом, циклизация полизопрена в процессе бромирования является вторым источником отщепления бромистого водорода. Наличие циклических структур в бромидах полизопренов косвенно подтверждается также тем фактом, что ИК-спектры пленок бромидов, залитых из хлороформенных растворов, содержат сильные полосы 765 и 1207 см^{-1} , обусловленные удерживанием растворителя [22]. Интенсивность полос увеличивается в процессе бромирования до некоторого преде-

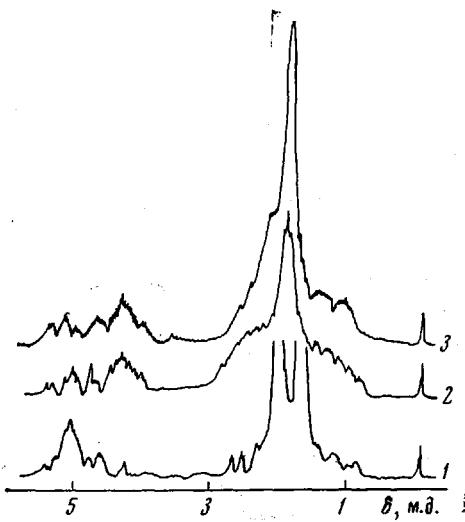


Рис. 2. ЯМР-спектры продуктов бромирования цис-1,4- и транс-1,4-полизопрена:

1 — натуральный каучук, бромированный в CHCl_3 при 0°, содержание связанного брома 7%; 2 — натуральный каучук, бромированный в CHCl_3 при -40°, содержание связанных брома 67,5%; 3 — гуттаперча, бромированная в CCl_4 при 17°, содержание связанных брома 61,5%

ла и далее не изменяется. При нагревании пленок интенсивность этих полос заметно уменьшается (рис. 3). Однако полностью эти полосы не исчезают. Нагревание пленок при 60° сопровождается заметными изменениями в структуре бромидов натурального каучука. В спектре появляется и со временем нагревания увеличивается интенсивность полосы при 1405 cm^{-1} (плоскостные деформационные колебания $=\text{CH}$), обусловленной образованием *цис*-двойных связей типа $-\text{CH}=\text{CH}-$ в результате дегидробромирования. Пленки при нагревании темнеют и только частично растворяются в хлороформе. Согласно ЯМР спектрам, реакции замещения и циклизации протекают одновременно с реакцией присоединения молекулярного брома по двойной связи (рис. 2).

ИК-спектры продуктов бромирования *цис*- и *транс*-форм полизопрена сильно отличаются, особенно в области 400—700 cm^{-1} . В спектре *цис*-формы имеются полосы поглощения при 525, 545, 585, 965, 1206 и 1230 cm^{-1} , тогда как в спектре *транс*-формы — при 545, 1206, 1230 cm^{-1} . Причины этого различия будут обсуждены нами в другом месте.

Для выяснения структуры бромидов полизопренов мы проводили бромирование натурального каучука, предварительно подвергнутого действию иода. Ранее было показано, что под действием иода натуральный каучук подвергается циклизации [23]. В ИК-спектре бромированного циклокаучука имеются те же полосы в области колебаний *цис*- и *транс*-полизопренов (рис. 1, спектр 5). Это служит дополнительным доказательством образования циклических структур при бромировании полизопрена.

Рис. 3. ИК-спектры продуктов бромирования *цис*-1,4 полизопрена.

Пленка натурального каучука, бромированного в CHCl_3 при 0°, содержание связанного брома 7,13%, после нагревания при 42° в течение 120 мин. (1) и после нагревания при 60° в течение 90 мин. (2)

имеются те же полосы в области колебаний *цис*- и *транс*-полизопренов (рис. 1, спектр 5). Это служит дополнительным доказательством образования циклических структур при бромировании полизопрена.

Нами проводилось также бромирование низкомолекулярной модели полизопрена — сквалена при 16° в растворе хлороформа или четырехэлористого углерода. Были получены спектры ЯМР продуктов разной глубины бромирования сквалена. Изменения в спектре сквалена связаны с появлением сигналов около 0,9 ($-\text{CH}_3$) и 1,2 м. д. ($-\text{CH}_2-$), соответствующих циклическим структурам, и сигналов около 1,83—1,9 (CH_3-CBr), 3,8 ($-\text{C}-\text{CHBr}-$), 4,1 ($-\text{CHBr}-$), 5,3 и 5,7 м. д. ($-\text{C}-\text{CHBr}-$,



обусловленные присоединением брома и замещением (рис. 4). С увеличением глубины бромирования два сигнала около 1,63 и 2,0 превращаются в асимметричный сигнал 1,8—1,9 и 2,0, а сигнал около 5,06 ($=\text{CH}-$) исчезает полностью (рис. 4). Таким образом, при бромировании сквалена, так же, как и при бромировании полизопренов, присоединение молекулярного брома по двойной связи сопровождается частичной циклизацией и замещением, приводящими к отщеплению бромистого водорода. ИК-спектр бромированного сквалена приведен на рис. 5.

Так же, как при бромировании *транс*-полизопрена, в спектре появляется интенсивная полоса при 545 cm^{-1} , исчезает полоса при 840 cm^{-1} , соответствующая двойным связям, появляются полосы 880 cm^{-1} (циклические структуры) и 910 cm^{-1} (экзометиленовые группы).

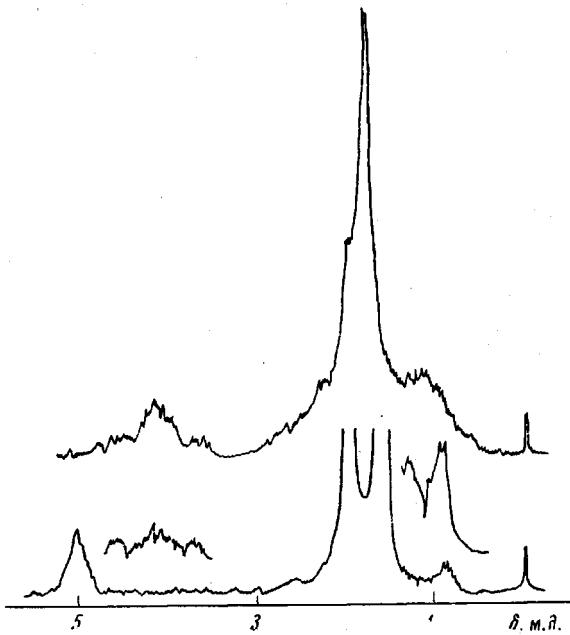


Рис. 4. ЯМР-спектры сквалена разной глубины бромирования

Обсуждение результатов

Бромирование полизопренов является сложной реакцией, в начальной стадии протекающей по механизму электрофильного присоединения к двойной связи. На этой стадии молекула брома может образовать комплекс с переносом заряда как с двойной связью полимера, так и с раствори-

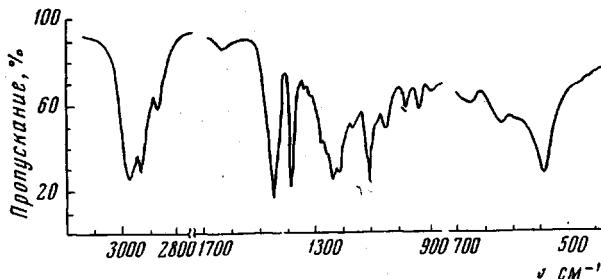
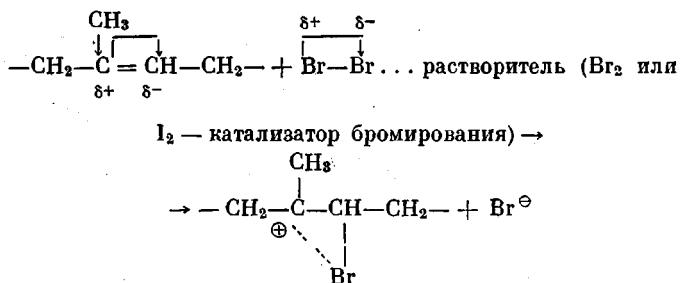


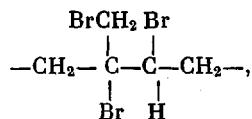
Рис. 5. ИК-спектр сквалена, бромированного в CCl_4 при -16°

телем. В частности, отмечено образование комплекса брома с бензолом состава 1 : 1, который имеет температуру плавления -14° [24]. Возможность получения бромметоксилированных продуктов полизопренов при непосредственном взаимодействии такого нуклеофильного агента, как метанол, и молекулярного брома с двойной связью является неоспоримым доказательством двухстадийного механизма бромирования.



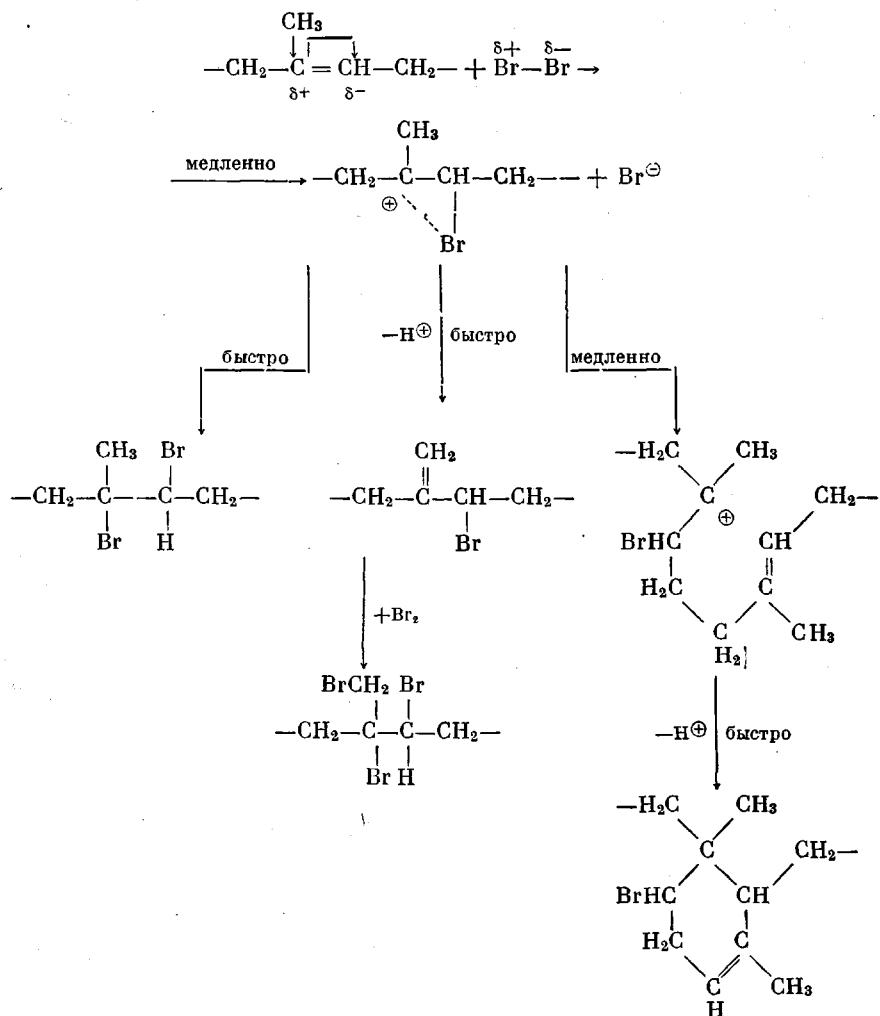
Естественно ожидать, что характер растворителя будет заметно влиять на дальнейший ход реакции, поскольку увеличение полярности растворителя приводит к уменьшению ионного заряда бромоний-иона [25]. Действительно, в случае проведения реакции бромирования в таких неполярных растворителях, как бензол или четыреххлористый углерод, отщепление HBr происходит сильнее, т. е. в этом случае доля побочных реакций замещения и циклизации больше.

Уменьшение интенсивности полосы 910 см^{-1} при бромировании особенно заметно при большом избытке брома, большом времени реакции или при высокой температуре. Этот факт может служить указанием на то, что экзометиленовые группы расходуются вследствие присоединения брома. При этом образуется продукт состава



содержащий 78,2% связанного брома. Полученные результаты позволяют

представить следующую схему бромирования полизопренов:



Молекула брома образует с двойной связью полизопрена и с растворителем комплексы с переносом заряда.

Комплекс брома с полимером медленно превращается в бромоний-ион, который стабилизируется в результате межмолекулярного отщепления HBr с образованием монобромида, содержащего экзометиленовые группы. Межмолекулярное присоединение брома к бромониевому иону с образованием дибромида протекает очень быстро. Основной продукт реакции — дибромид — содержит 70,12 % связанного брома. Бромоний-ион подвергается циклизации с образованием псевдоциклического иона. Последний стабилизируется с образованием шестичленного цикла путем депротонизации, что служит дополнительным источником образования HBr.

Образующиеся экзометиленовые группы способны в дальнейшем присоединять бром, хотя значительно труднее, чем метилированная двойная связь [26]. Последнее приводит к образованию трибромида.

Выводы

- Изучена структура продуктов бромирования *цис*- и *транс*-полизопренов и сквалена в растворе бензола и хлороформа на различных стадиях реакции методами ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения.

2. Процессы замещения, протекающие быстро и одновременно с присоединением по двойной связи, приводят к образованию экзометиленовых групп и внутримолекулярных циклических структур.

3. Присоединение брома к винилиденовым двойным связям, протекающее медленно, приводит к образованию трибромида состава $C_5H_7Br_3$.

4. Выявлено различие в структуре продуктов бромирования *цис*- и *транс*-полиизопренов и предложена схема реакций, протекающих при бромировании полиизопрена.

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

Поступила в редакцию
25 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. K. Lewis, W. H. Mc Adams, Industr. and Engng Chem., **12**, 673, 1920.
2. H. L. Fisher, H. Gray, R. Melting, Industr. and Engng Chem., **13**, 1031, 1921.
3. C. O. Willits, M. Z. Swain, C. L. Ogg, Rubber. Chem. and Technol., **20**, 320, 1947.
4. W. J. Gowans, F. E. Clark, Rubber Chem. and Technol., **25**, 961, 1952.
5. F. J. Maffel, M. Outa, Rubber. Chem. and Technol., **23**, 457, 1950.
6. J. W. Meeks, R. V. Crook, C. E. Pardo, F. E. Clark, Analyt. Chem., **25**, 1536, 1953.
7. Г. Т. Даровских, Г. А. Трофимов, Каучук и резина, 1963, № 11, 48.
8. T. J. Baker, L. G. Layko, R. D. Stubblefield, R. F. Audersou, Analyt. Biochem., **2**, 287, 1961.
9. K. R. Middletons, Analyst, **88**, 368, 1963.
10. R. T. Morrissey, Industr. and Engng Chem., **47**, 1562, 1955.
11. C. Pinazzi, H. Gueniffey, J. Brossas, Compt. rend., **258**, 4982, 1964.
12. G. F. Bloomfield, J. Soc. Chem. Industr. transact., **64**, 274, 1945.
13. H. Staudinger, H. Staudinger, Rubber. Chem. and Technol., **17**, 15, 1944.
14. Н. А. Платэ, Тран Хьеу, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **7**, 1520, 1965.
15. И. А. Туторский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Ученые записки 1961, № 2, 33.
16. Г. А. Челишева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
17. G. Salomon, A. Chr. Van der Schee, J. A. A. Ketelaar, B. J. Van Eijk, Disc. Faraday Soc., 1950, № 9, 291.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Ю. А. Пентин, Э. В. Морозов, З. Шарипов, Вестн. МГУ, 1966, № 2, 23.
20. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Э. Г. Бойкачева, О. А. Мочалова, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A10**, 592, 1968.
21. M. Stolka, J. Vodehnal, J. Kössler, J. Polymer Sci., **A2**, 3987, 1964.
22. M. B. Evans, G. N. C. Higgins, D. F. Lee, W. F. Watson, J. Appl. Polymer. Sci., **4**, 367, 1960.
23. И. А. Туторский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **32**, 590, 1970.
24. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
25. К. Д. Нейядеску, Органическая химия, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 389.
26. B. E. Swedlund, P. W. Robertson, J. Chem. Soc., 1947, 630.

THE REACTION OF BROMINE WITH ISOPRENE

I. A. Tutorsky, L. V. Sokolova, B. A. Dogadkin

Summary

The structure of the products of bromation of *cis*- and *trans*-polyisoprene and squalene in benzene and chloroform solution at various stages was studied by I.R. spectroscopy and N.M.R. It was shown that substitution processes quickly and simultaneously coupled with addition to the double bonds bring about the formation of exomethylene groups and intermolecular cyclic structures. Differences in the structure of bromation products in *cis*- and *trans*-polyisoprene were revealed.