

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1977

УДК 541.64:546.15

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ИОДОМ

И. А. Туторский, Л. В. Соколова

Изучено взаимодействие полибутадиена (ПБ) различных марок с иодом. Установлено, что в бензоле в темноте в отсутствие кислорода иод присоединяется по двойным связям ПБ, при этом реакция имеет обратимый характер. В остальных, неароматических растворителях иод образует с ПБ комплексы, разрушающиеся и не разрушающиеся при вакуумировании. Предлагается, что последние представляют собой комплексы ПБ с радикалом иода, а первые — с молекулярным иодом.

Изучены механизм и кинетика реакции полибутадиена (ПБ) различной ММ с иодом в растворах гексана, циклогексана, CCl_4 и CHCl_3 , методами УФ- и ИК-спектроскопии, а также ПМР высокого разрешения. Взаимодействие ПБ с иодом — сложный процесс, состоящий из нескольких конкурирующих реакций, протекающих по ионному или радикальному механизму в зависимости от соотношения концентрации реагентов и внешних условий: видимого света, кислорода воздуха. В начальной стадии реакции ПБ образует с иодом комплексы с переносом заряда (полосы 305 и 275 nm в УФ-спектре). Реакция расхода молекулярного иода подчиняется уравнению второго порядка. На свету в присутствии кислорода воздуха при концентрации иода $\leq 0,1$ моль $\text{I}_2/\text{моль C}_4\text{H}_6$ протекает окислительная деструкция через стадию распада гидроперекисей.

Олефины, например, пропен, бутен-2, бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3- легко вступают в реакцию с молекулярным иодом с образованием дийодида через стадию образования молекулярного комплекса при низкой температуре [1, 2]. В случае диолефинов с третичным атомом углерода при двойной связи в присутствии иода наблюдается не присоединение иода, а циклизация этих диолефинов [3]. Циклизации в присутствии иода подвергаются также *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрен и его модельное соединение — сквален [4]. Цель этой работы состоит в изучении механизма взаимодействия полибутадиена с иодом.

В работе применяли полибутадиен (ПБ) марки СКДЛ, «Карифлекс ВР-11», «Америпол» и образцы ПБ, синтезированные на *n*-бутил-Li, с узким ММР и следующими значениями M_w : $2 \cdot 10^4$ (ПБ-1), $1,96 \cdot 10^5$ (ПБ-2), $5,15 \cdot 10^5$ (ПБ-3), $1,1 \cdot 10^6$ (ПБ-4) и $2 \cdot 10^6$ (ПБ-5). Изомерный состав образцов ПБ, определенный методом ИК-спектроскопии [5], представлен в табл. 1. Образцы полимеров очищали переосаждением из бензольных растворов метаволом. Переосажденные полимеры высушивали под вакуумом. УФ-спектры в области 240–360 и 360–700 nm получены на спектрофотометре СФ-16. В работе применяли круглые кюветы с кварцевыми стеклами толщиной 1 и 0,5 см. Пленки ПБ получали заливкой растворов в циклогексане на кварцевом стекле. Растворитель удаляли под вакуумом.

Для снятия ИК-спектров применяли пленки, залитые из разбавленных растворов продуктов реакции на пластинках из КВг. ИК-спектры получены на спектрографе UR-10. ПМР-спектры растворов производных в CCl_4 получены на спектрометре JMN — 4H-100.

Применяемые в работе растворители были предварительно высушены и перегнаны в соответствии со стандартными методиками.

Галогены образуют с иенасыщенными соединениями комплексы с переносом заряда, являясь акцепторами π-электронов двойной связи. Образование подобных комплексов хлора и брома с диеновыми полимерами, вероятно, предшествует реакции галоидирования, протекающей по ионному механизму. Однако прямые доказательства образования комплексов получить достаточно сложно из-за высокой химической активности галогенов. Невысокая активность иода позволила исследовать его комплекс с полизопреном [6] и полибутадиеном.

Введение иода в раствор ПБ в циклогексане, гексане, четыреххлористом углероде или хлороформе приводит к появлению интенсивной полосы по-

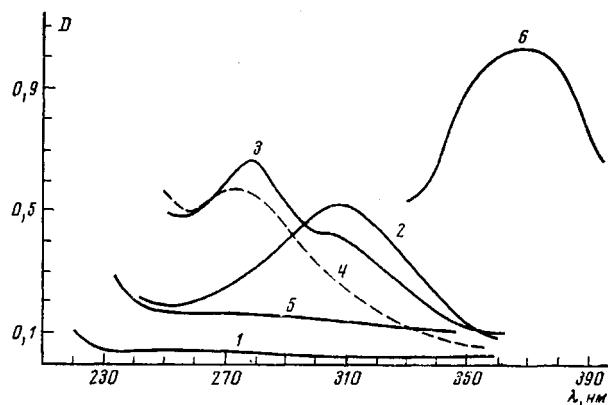


Рис. 1. УФ-спектры пленок ПБ: без обработки (1) и после обработки парами иода в темноте (2), то же после вакуумирования (4); на свету (3), то же после обработки насыщенным раствором КІ в ацетоне (5) и КІ-ацетоновый экстракт пленки продукта реакции (6)

глощения в области 305 нм, которая отсутствует в УФ-спектрах растворов иода и ПБ, взятых порознь (рис. 1). Полоса поглощения в области 305 нм характерна для многих иодных комплексов и, по Малликену, соответствует поглощению, связанному с переносом заряда от донора к акцептору при переходе из основного в возбужденное состояние.

УФ-спектр пленки ПБ, подвергнутой действию паров иода в темноте, так же содержит эту полосу поглощения. Полоса поглощения 305 нм легко

Таблица 1

Изомерный состав образцов полибутадиена (%)

Полимер	цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-структур	Поли- мер	цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-структур
«Карифлекс ВР-11»	97,0	1,5	1,5	ПБ-2	76,6	15,2	8,2
Америпол	91,5	6,3	2,2	ПБ-3	73,3	20,2	6,5
СКДЛ	40,0	45,0	15,0	ПБ-4	80,3	15,0	4,7
ПБ-1	72,6	20,2	7,2				

исчезает при непродолжительном вакуумировании пленки полимера, обработанной парами иода (рис. 1). Положение максимума полосы поглощения не зависит от типа растворителя и не изменяется при переходе от раствора к пленке.

Состав, константа равновесия K и коэффициенты экстинкции ϵ КПЗ полибутадиен — иод были определены спектрофотометрически по методу Бенеши — Гильдебранда [7]. Для этого были измерены значения оптической плотности при длине волны, соответствующей максимуму полосы

поглощения комплекса для серии растворов с различными концентрациями донора и акцептора, в каждом из которых донор находился в большом избытке по отношению к акцептору. Измерения проводили в условиях, исключающих доступ воздуха и света. Метод дает достаточно точные результаты, если соблюдается соотношение $0,1 K^{-1} < [\text{полимер}] < 0,9 K^{-1}$ [8].

Согласно спектрофотометрическим данным, представленным на рис. 2, комплекс ПБ — иод в четыреххлористом углероде имеет состав 1:1. Молекулярный комплекс ПБ — иод («Карифлекс ВР-11»), состава 1:1 характеризуется следующими константами: $K=0,25 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$ и $\epsilon=12\,500 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$, комплекс ПБ (ПБ-1, ПБ-2, ПБ-3 и ПБ-4) — иод состава 1:1

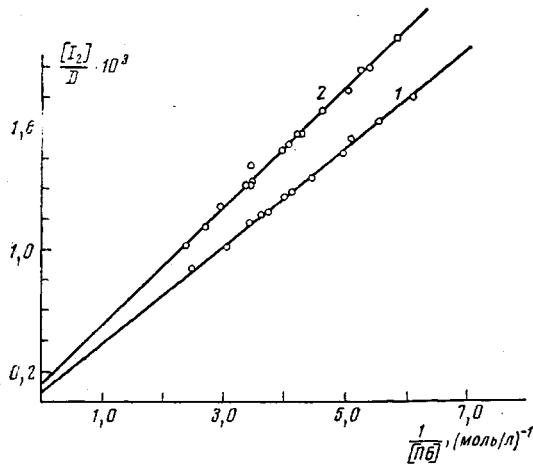


Рис. 2

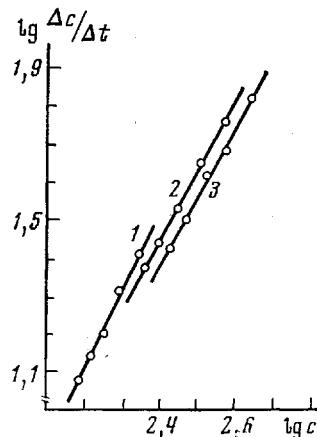


Рис. 3

Рис. 2. Обработка спектрофотометрических данных для растворов ПБ и иода в CCl_4 : 1 — «Карифлекс ВР-11», 2 — ПБ

Рис. 3. Зависимость концентрации молекулярного иода c от времени реакции в полулогарифмической системе координат при мольном соотношении реагентов ПБ : $I_2 = 1 : 1.7$ (1), $1 : 0.706$ (2), $1 : 0.46$ (3)

имеет $K=0,31 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$, $\epsilon=8300 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Наблюданное различие в константах комплексов с переносом заряда, очевидно, является результатом различного изомерного состава рассмотренных образцов ПБ. Комплекс *цис*-1,4-ПБ с иодом является более стабильным, чем комплекс *транс*-1,4-ПБ. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае комплексов олефин — иод [1]. Значения K , ϵ и максимума полосы поглощения комплекса ПБ — иод для образцов ПБ с ММ от $2 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ не зависят от ММ полимера (рис. 2). В образовании этого комплекса участвуют, вероятно, не фрагменты макромолекулы ПБ, а ее изолированные двойные связи. После экспозиции на свету кюветы с раствором ПБ или пленки полимера в присутствии иода в УФ-спектре появляется вторая интенсивная полоса поглощения в области 275 нм (рис. 1). Интенсивность этой полосы поглощения зависит от времени и интенсивности облучения. Полоса поглощения 275 нм , в отличие от полосы 305 нм , при вакуумировании не исчезает. Однако УФ-спектр пленки ПБ с адсорбированными парами иода после обработки насыщенным раствором КІ в ацетоне не содержит полосы поглощения при 275 нм (рис. 1). Эта полоса, вероятно, также обусловлена образованием молекулярного комплекса ПБ с иодом, но по структуре отличающегося от КПЗ.

Образование обоих типов комплексов иода с ПБ не приводит к появлению новых полос поглощения в ИК-области спектра, как и в случае, например, ароматических соединений.

Экспозиция кюветы с раствором полибутилдиена с иодом в циклогексане на свету приводит, кроме того, к уменьшению интенсивности полосы по-

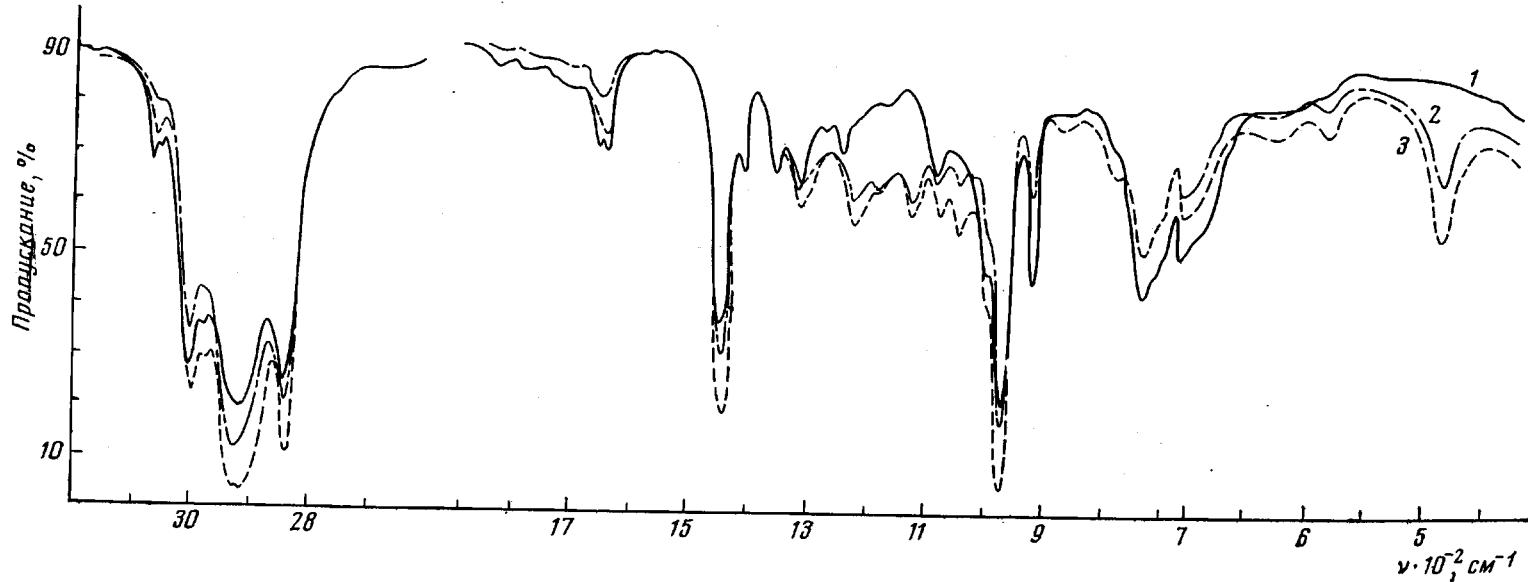


Рис. 4. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПБ с иодом: 1 – исходный ПБ (M_w 20 000), 2, 3 – ПБ после обработки парами иода

поглощения молекулярного иода в области 523 нм. Порядок реакции расхода молекулярного иода (при $[ПБ]=\text{const}$) равен 1,8—2,0 (рис. 3).

Исследование взаимодействия ПБ («Карифлекс BR-11» и СКДЛ) с иодом в бензоле при 25° проводили в атмосфере аргона в терmostатированной, защищенной от света и снабженной мешалкой колбе. Кинетику реакции ПБ с иодом изучали по убыли свободного иода в растворе с помощью иодометрического титрования аликовотных порций, отбираемых из реакционной смеси через определенные промежутки времени. Диодид полибутилена

Таблица 2

Положение равновесия в реакции ПБ с иодом

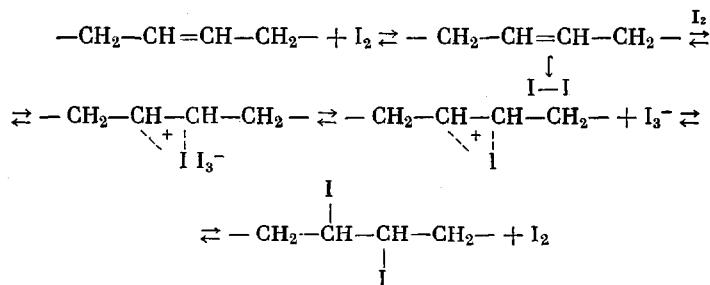
«Карифлекс BR-11»		СКДЛ	
мольное отношение реагентов ПБ : I ₂	содержание связанного иода, %	мольное отношение реагентов ПБ : I ₂	содержание связанного иода, %
1:1,92	21,7	1:1,7	14,1
1:0,995	7,48	1:0,706	5,43
1:0,583	3,52	1:0,46	2,9
1:0,047	0,040		
1:0,026	~0,0		

тадиена во время титрования заметно не подвергается действию иодистого калия, так как посинение оттитрованной пробы наступает далеко не сразу и развивается очень медленно. Данные, представленные в табл. 2, показывают, что иод в реакцию с ПБ в условиях, указанных выше, полностью не вступает. При почти двукратном избытке иода после 9 час. реакции продукты взаимодействия «Карифлекса BR-11» и СКДЛ содержат ~21 и ~17% соответственно связанного иода. Содержание связанного иода в продуктах реакций уменьшается с понижением концентрации иода в растворе, что, вероятно, обусловлено обратимостью реакции иодирования ПБ.

Продукты реакции в твердом состоянии в темноте достаточно устойчивы. Растворы их при стоянии приобретают розовую окраску в результате отщепления иода.

Анализ ИК-спектров продуктов иодирования *цикло*-1,4 ПБ показывает, что интенсивность полос поглощения при 740 см^{-1} (деформационные колебания связи C—H в —CH—CH—) и при 1660 см^{-1} (валентные колебания связи C=C) в ходе иодирования уменьшается. Появляются интенсивная полоса поглощения при 485 см^{-1} и слабые полосы при 555, 580 и 640 см^{-1} , обусловленные, очевидно, валентными колебаниями связи C—I (рис. 4). Эти данные указывают на присоединение иода по двойным связям ПБ с образованием диодида.

Экспериментальные данные, приведенные выше, позволяют предположить следующую схему иодирования 1,4-полибутадиена:



ИК-спектры продуктов реакции при низкой концентрации иода (<0,02 моль I₂/моль C₄H₆) в растворе ПБ не отличаются от спектров исход-

ного ПБ. Проведение реакции на свету в присутствии кислорода воздуха при концентрации иода $\leq 0,1$ моль $I_2/\text{моль } C_4H_6$ в растворе приводит к появлению в ИК-спектре продуктов реакции полос поглощения в области $1700-1740$ и 1770 см^{-1} (карбонильные и карбоксильные группы соответственно). Следовательно, при низкой концентрации иода в растворе протекает окислительная деструкция полимерных цепей, что находит подтверждение также в данных вискозиметрии, скоростной седиментации и светорассеяния [9]. ПМР-спектры для ПБ и его производных, представленные на рис. 5, подтверждают указанные выше особенности реакции ПБ с иодом. Сигнал при 3,86 м.д., обусловленный протонами групп —CHI,

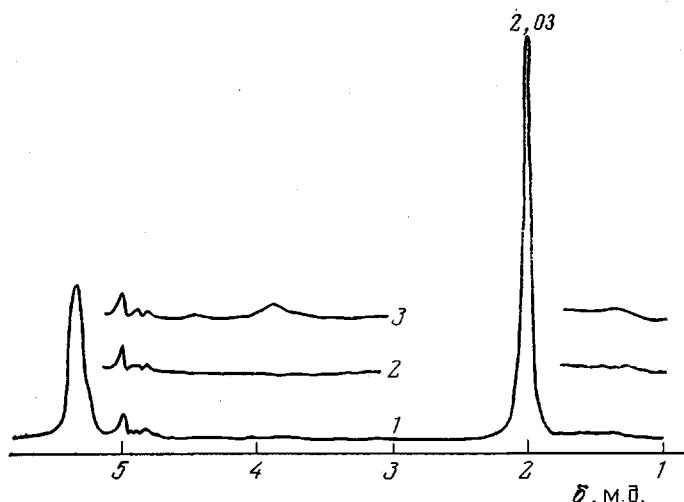


Рис. 5. ПМР-спектры ($100 \text{ Mc}\mu$) продуктов взаимодействия ПБ с иодом: 1 — исходный ПБ (20 000); 2 — ПБ : $I_2 = 1 : 0,02$; 3 — $1 : 0,1$ моль/моль, внутренний эталон — гексаметилдисилоксан

появляется в ПМР-спектрах продуктов взаимодействия ПБ с иодом при концентрациях иода $\geq 0,1$ моль $I_2/\text{моль } C_4H_6$.

Согласно данным УФ-спектроскопии в ПБ на свету под действием иода при комнатной температуре накапливаются гидроперекисные группы. УФ-спектры пленок и растворов продуктов реакции, а также пленок ПБ, подвергнутых действию паров иода, после обработки насыщенным раствором иодистого калия в ацетоне обнаруживают полосу поглощения в области 362 nm от I_3^- (рис. 1), образующихся при окислении KI гидроперекисями [10]. Образование легко распадающихся гидроперекисных групп, очевидно, обусловливает развитие окислительной деструкции ПБ.

Отмеченная ранее [9] экстремальная зависимость вязкости растворов ПБ от мольного отношения C_4H_6/I_2 в свете рассмотренных здесь химических превращений полимера под действием иода не является неожиданной. Обнаруженная зависимость свидетельствует о наличии нескольких конкурирующих реакций, соотношение которых определяется концентрацией иода в растворе ПБ. При концентрации иода $\geq 0,1$ моль $I_2/\text{моль } C_4H_6$, т. е. в условиях протекания реакции присоединения иода к двойной связи ПБ, наблюдается незначительное изменение вязкости раствора полимера. При меньшей концентрации иода в растворе значительно снижается вязкость раствора, что обусловлено деструкцией, меж- и внутримолекулярным сшиванием цепей ПБ [9]. С другой стороны, при невысокой температуре иод легко акцептирует свободные радикалы. Образующиеся при этом радикалы иода малоактивны и не способны обеспечить развитие цепи.

Концентрация иода $\sim 0,005$ моль $I_2/\text{моль C}_4\text{H}_6$, вероятно, является критической для реакций, вызывающих снижение вязкости растворов и реакций акцептирования полимерных радикалов.

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

Поступила в редакцию
21 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Freed, K. M. Sancier, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1273, 1952.
 2. J. E. Dubois, F. Garnier, Tetrahedron Letters, 26, 3047, 1966; A. И. Прокофьев,
Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ, 4, 24, 1966.
 3. P. A. Stadler, P. O. Oberhäusle, Helv. chim. acta, 42, 2597, 1959.
 4. И. А. Тугорский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 32, 590, 1970.
 5. P. Simak, J. Fahrback, Angew. Makromolek. Chem., 12, 73, 1970.
 6. D. E. Evans, J. Chim. Phys., 24, 1244, 1956.
 7. H. A. Behesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
 8. W. B. Person, J. Amer. Chem. Soc., 87, 167, 1965.
 9. Л. В. Соколова, А. Л. Изюмников, С. В. Новиков, Е. А. Троянов, И. А. Тугорский,
Высокомолек. соед., A18, 669, 1976.
 10. D. K. Banerjee, C. C. Budke, Analyt. Chem., 36, 793, 1964.
-