

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ МЕТОДОМ ПМР**

**Л. С. Бреслер, Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева,
Б. Н. Пронин, А. С. Хачатуров, Е. Л. Абраменко**

Методом ПМР-спектроскопии определена степень декарбоксилирования *n*-хлорметилбензоатного радикала в ходе инициирования полимеризации бутадиена в растворе. Определена микроструктура первого звена цепи низкомолекулярных полибутадиенов с концевыми хлорметилбензоатными и гидроксильными группами. Обнаружено повышенное по сравнению с основной цепью содержание 1,2-структур в первых звеньях полимерных молекул, что согласуется с квантово-химическими представлениями о реакционной способности замещенных аллильных радикалов.

Радикальная полимеризация бутадиена под влиянием инициаторов, содержащих функциональные группы, является одним из основных методов получения телехелатных полимеров. К этому типу полимеров относятся низкомолекулярные полибутадиены (ПБ) с концевыми гидроксильными [1] и хлорбензильными [2] группами, которые получаются при полимеризации бутадиена в растворе в присутствии перекиси водорода и перекиси *n*-хлорметилбензоила соответственно. Для дальнейшего использования этих полимеров существенное значение имеет структура концевых групп, которую мы исследовали методом ПМР высокого разрешения*. На рис. 1 приведен спектр, а в таблице — отнесение резонансных линий протонов концевых групп изученных ПБ.

При инициировании радикальной полимеризации диацильными перекисями, как известно, происходит частичное или полное декарбоксилирование ацильного радикала. Так, при инициировании полимеризации изопрена перекисью бензоила по мере снижения концентрации мономера в бензole степень декарбоксилирования повышается от 0 до 72% [3]. В спектре ПБ, полученного при инициировании полимеризации перекисью *n*-хлорметилбензоила (рис. 2, б, в), отчетливо видны узкие линии при $\delta=4,52$ м.д. ($\text{ClCH}_2-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\sim$) и $\delta=4,45$ м.д. ($\text{ClCH}_2-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{CH}_2\sim$),

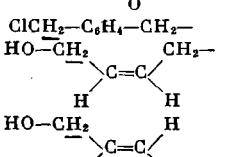
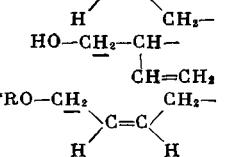
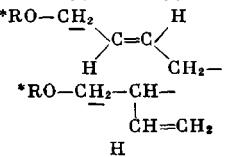
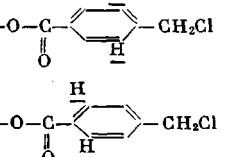
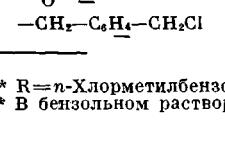
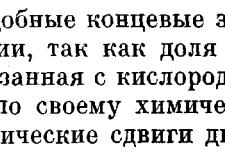
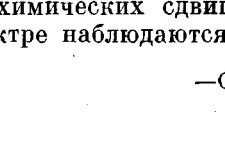
которые при частоте 270 $M\text{g}\mu$ практически разрешены, и по ним можно оценить степень декарбоксилирования ацильного радикала в условиях полимеризации. Оказалось, что в стандартных условиях полимеризации (температура 70°, концентрация бутадиена в толуольном растворе 4,5 моль/л) декарбоксилирование протекает на 9±2%. Повышение температуры реакции и снижение концентрации мономера, как и при инициировании перекисью бензоила, приводит к тому, что более значительная доля цепей зарождается при взаимодействии с углеводородными радикалами; наоборот — при повышении концентрации мономера и снижении температуры степень декарбоксилирования уменьшается. Так, по-

* Спектры ПМР снимали в растворе CCl_4 с внутренним эталоном ГМДС ($\delta=-0,05$ м.д.) на приборе Брукер HX-270 при частоте 270 $M\text{g}\mu$.

лимеры, полученные при 80° и концентрации бутадиена 3,1 моль/л, содержали 15% декарбоксилированных концевых групп, а при 60° и концентрации мономера 7,0 моль/л степень декарбоксилирования достигала лишь 5% (рис. 2).

В полимерных цепях, для которых инициирование происходило путем взаимодействия мономера с ацильным или гидроксильным радикалом, концевые звенья содержат сложноэфирные или гидроксильные группы.

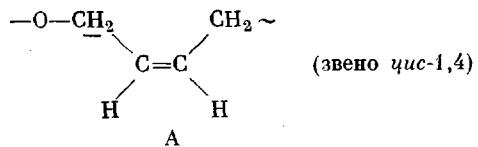
Отнесение сигналов концевых групп ПБ (ПБ-І и ПБ-ІІ), полученных радикальной полимеризацией в присутствии перекиси *n*-хлорметилбензоила и перекиси водорода соответственно

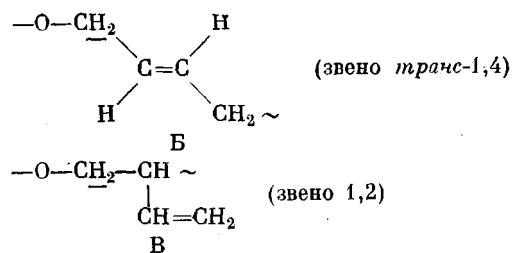
Тип протона	δ , м.д.			
	ПБ-І	ПБ-ІІ **	$\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$
$\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-$	4,52	-	4,52	-
$\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 	4,45	-	-	4,45
$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ 	-	4,05	-	-
$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ 	-	3,95	-	-
$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	-	3,37	-	-
$*\text{RO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	4,80	-	-	-
$*\text{RO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ 	4,69	-	-	-
$*\text{RO}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	4,21	-	-	-
$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 	7,4	-	7,43	-
$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 	8,0	-	7,98	-
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	7,05-7,2	-	-	7,15

* R = *n*-Хлорметилбензоил.

** В бензольном растворе положение соответствующих сигналов 4,0; 3,9; 3,4 м.д. [4].

Подобные концевые звенья образуются практически только при инициировании, так как доля обрыва первичными радикалами чрезвычайно мала. Связанная с кислородом метиленовая группа первого звена цепи отличается по своему химическому окружению от последующих. В связи с этим химические сдвиги двух метиленовых протонов первого звена отличаются от химических сдвигов соответствующих протонов основной цепи, и в спектре наблюдаются отдельные линии, отвечающие структурам





С помощью ЯМР ^{19}F в работе [4] было показано, что присоединение гидроксильного радикала происходит практически полностью по метиленовой группе бутадиена, т. е. образуются лишь первичные спирты. Положение линий протонов $\text{CH}_2-\text{O}-$, отвечающее структурам А, Б и В, в концевых группах полимеров с гидроксильными и сложноэфирными

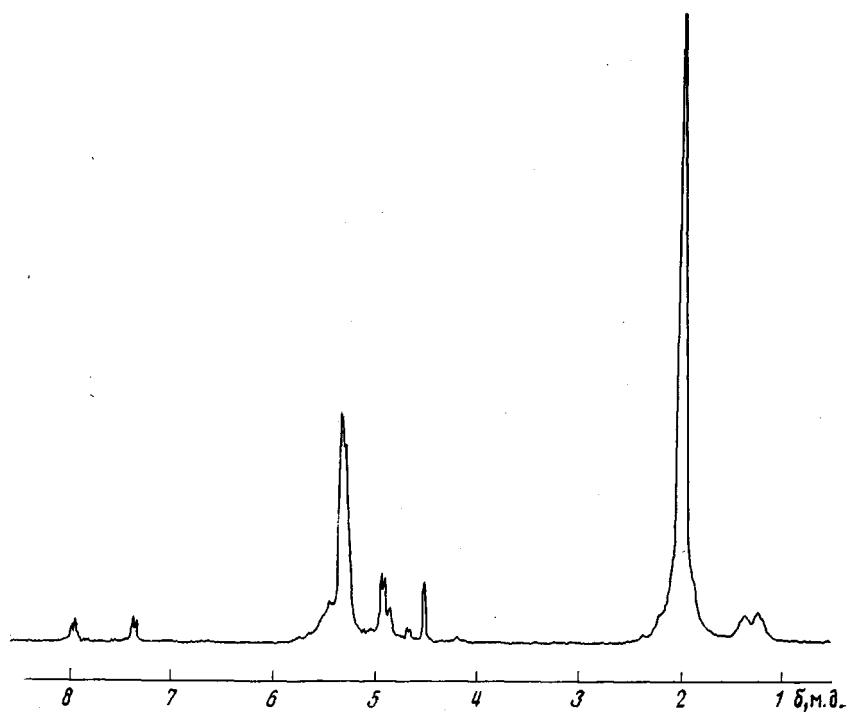


Рис. 1. ПМР-спектр при 270 Мгц ПБ, полученного в растворе в толуоле при инициировании полимеризации перекисью *n*-хлорметилбензоила при 70°, $[C_6H_6] = 4,5$ моль/л

группами указано в таблице (рис. 2, б и а соответственно). Отнесение сигналов для полимера с *n*-хлорметилбензоатными группами подтверждено тем, что такие же сигналы появляются в спектре гидроксилсодержащего полимера, ацилированного хлорангидридом *n*-хлорбензойной кислоты.

Таким образом, с помощью ПМР-спектроскопии можно было сравнить структуру звеньев, возникающих при взаимодействии мономера с инициирующим радикалом и в процессе роста цепи. В основной цепи ПБ с концевыми хлорбензильными группами по данным ИК-спектроскопии содержится 18% *цис*-1,4-звеньев, 67% *транс*-1,4-звеньев и 21% 1,2-звеньев. Эти данные согласуются со структурой, определенной из ПМР-спектров по известной методике [5] ($22 \pm 1\%$ 1,2-звеньев и $78 \pm 1\%$ 1,4-звеньев).

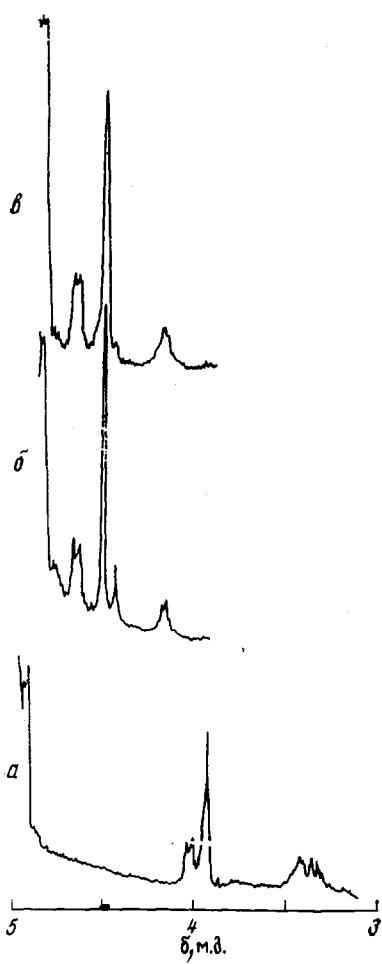


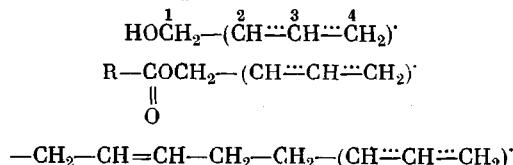
Рис. 2. ПМР-спектры образцов ПБ, полученных при полимеризации в растворе изопропилового спирта, инициатор — перекись водорода, $[C_2H_2] = 5$ моль/л (а); в толуоле при 80° , инициатор — перекись *n*-хлорметилензоила, $[C_2H_2] = 3,1$ моль/л (б) и в толуоле при 60° , инициатор — перекись *n*-хлорметилензоила, $[C_2H_2] = 7,0$ моль/л (в) (частота 270 МГц)

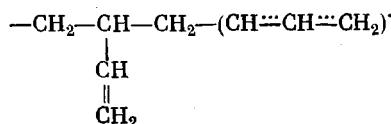
в первом звене цепи отношение количества *транс*-1,4-звеньев к количеству 1,2-звеньев уменьшается с $2,9$ до $1,8 \pm 0,3$. Для полимеров с концевыми хлорбензоатными группами полосы $-\text{O}-\text{CH}_2-$ в *цис*-1,4-звеньях и линия метиленовых протонов винильной группы не разрешаются, т. е. содержание концевых *цис*-1,4-звеньев не может быть определено непосредственно. Однако по разности между общим количеством звеньев, связанных со сложноэфирной группой (по линии $-\text{CH}_2\text{Cl}$ при $\delta = -4,52$ м.д.), и суммарным количеством 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев можно оценить количество концевых *цис*-1,4-звеньев как $20 \pm 2\%$. Таким образом, при инициировании образуется примерно такое же количество *цис*-1,4-звеньев, как в процессе роста цепи, но отмечается увеличение содержания 1,2-звеньев за счет убыли *транс*-1,4-звеньев. При инициировании полимеризации бутадиена гидроксильным радикалом мы также обнаружили повышенное содержание 1,2-структур в первом звене цепи (рис. 2, б) — 33% 1,2-звеньев, 48% *цис*-1,4-звеньев и 19% *транс*-1,4-звеньев; в основной цепи согласно ПМР-спектру содержится 22% 1,2-звеньев.

Образование исключительно первичных спиртов и соответствующих сложных эфиров при присоединении инициирующего гидроксильного или ацильного радикала к молекule бутадиена происходит в полном соответствии с представлениями о том, что радикал присоединяется к молекule мономера в месте, где индекс свободной валентности принимает максимальное значение (в бутадиене 0,106 для углерода метиленовой группы и 0,073 для углерода метина) [6]. Очевидно, что при таком различии в реакционной способности присоединение бутадиеновых молекул к растущему концу цепи также происходит по первому углеродному атому каждой новой молекулы. Таким образом, и после инициирования, и в процессе роста цепи активный центр представляет собой замещенный аллильный радикал, но с разными заместителями: в первом случае — это группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ или $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}$, во втором — метиленовая группа, связанная



с метиленовой или метиновой группой соседнего звена цепи





Микроструктура звена определяется в момент присоединения к радикалу следующей молекулы бутадиена. В замещенном аллильном радикале углероды 2 и 4 неравноценны. Различия в реакционной способности этих атомов для полибутадиенового радикала были рассчитаны методом переходного состояния с помощью коэффициентов сопряжения [7, 8]. Достаточно было учесть сверхсопряжение метиленовой группы с аллильным радикалом, чтобы получить оценку различия в энергии активации образования 1,2- и 1,4-звеньев (0,65 ккал/моль), согласно которой содержание 1,2-звеньев в цепи должно составлять около 27% (экспериментально 20% — согласие с теорией удовлетворительное). Гидроксильная или ацильная группа при метилене, по-видимому, снижает величину коэффициента сопряжения*, так что реакционная способность углеродов 2 и 4 несколько выравнивается, вследствие чего концевые звенья содержат больше 1,2-структур, чем основная цепь.

Ранее Пиназзи с сотр. обнаружили, что при полимеризации изопрена в спиртовом растворе под влиянием перекиси водорода образуется 1–2% продукта присоединения двух гидроксильных радикалов по углеродным атомам 1 и 2, 70% олигомеров степени полимеризации от 2 до 4 с содержанием 1,2-звеньев, 30 и 27% полимера с более низким содержанием 1,2-звеньев (10%) [10]. На основании этих данных авторы сделали заключение, что первое звено цепи должно иметь 1,2-структуру, а последующие — в основном 1,4. Но если бы первое звено цепи всегда имело 1,2-структуру, то в олигомере степени полимеризации до 4 содержание 1,2-звеньев должно быть значительно выше полученного на опыте, поскольку обрыв цепи в основном происходит путем рекомбинации.

Результаты, полученные Пиназзи и др., легко объяснить с точки зрения метода переходного состояния. Для изопрена теория также предсказывает присоединение инициирующего радикала в положение 1; кроме того, в полизопрене следует ожидать меньшего количества 1,2-звеньев, чем в ПБ (разность энергии активации для 1,4- и 1,2-присоединения изопреновой молекулы к металлильному радикалу составляет 1,35 ккал/моль) [8]. Структура 2-метилбутен-3-диола-1,2 не может характеризовать поведение металлильного радикала в реакции продолжения цепи, так как это соединение образуется не при реакции с нейтральной молекулой изопрена, а при обрыве на высокополярном первичном гидроксильном радикале. Однако строение олигомеров заставляет предполагать, что и в случае полимеризации изопрена первое звено чаще имеет структуру 1,2, чем последующие звенья цепи, но лишь в той степени, в которой изменяется сверхсопряжение металлильного радикала с метиленовой группой при введении в нее гидроксила.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, А. А. Берлин, Авт. свид. 193715, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
2. А. Е. Калаус, Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева, Т. С. Сабурова, И. Б. Белов, О. П. Барабан, Е. И. Рабинерзон, А. П. Троицкий, Авт. свид. 513983, 1972; Бюлл. изобретений, 1976, № 18.

* Уменьшение сверхсопряжения при переходе от $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ к $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ видно по увеличению теплоты гидрирования: в гептене-1 — $30,14 \pm 0,1$, в аллиловом спирте — $31,46 \pm 0,1$, в этилене — $32,82 \pm 0,1$ ккал/моль [9].

3. X. C. Багадасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
 4. K. C. Ramey, M. W. Hayes, A. G. Altenau, Macromolecules, 6, 795, 1973.
 5. Y. Tanaka, Y. Takeuchi, J. Polymer Sci., 9, A-2, 43, 1971.
 6. F. Burkitt, C. Coulson, H. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 47, 553, 1951.
 7. X. C. Багадасарьян, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 59.
 8. X. C. Багадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 271.
 9. G. B. Kistiakowsky, H. Romeyn, Jr., J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 57, 65, 1935; G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 58, 137, 1936; M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 60, 440, 1938.
 10. C. Pinazzi, G. Legeay, J.-C. Brosse, J. Polymer Sci., C 42, 11, 1973.
-