

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XX

1 9 7 8

№ 10

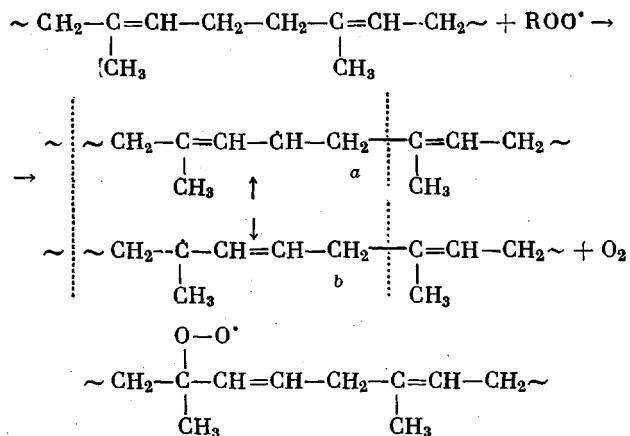
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.313

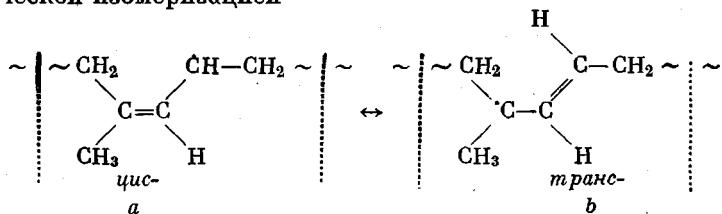
**О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
 НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

**Вороненков В. В., Бобыкина Г. В., Шапиро Ю. Е.,
 Лазурин Е. А.**

Схема окисления натурального каучука, предложенная Бевелакуа [1], Болландом и Хьюджесом [2, 3], включает в себя изомеризацию вторичного радикала в третичный

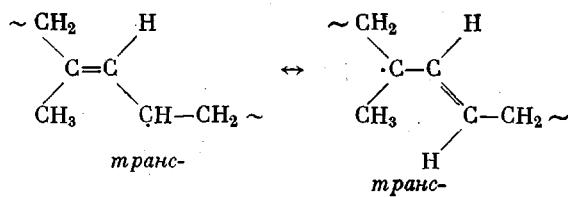


Следует отметить, что эта радикальная изомеризация сопровождается геометрической изомеризацией



Такой вид изомеризации является более предпочтительным, так как он совершается переходом из формы с большим энергетическим содержанием (*цис*-) в форму с меньшим энергетическим содержанием (*транс*-). Этим, в частности, объясняется большая окисляемость НК по сравнению с гуттаперчей, при окислении которой не происходит геометрической изомеризации радикала *.

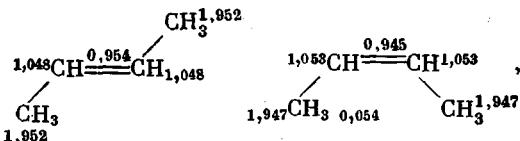
* Необходимо учитывать, что при образовании вторичного радикала при окислении НК важную роль играет сопряжение CH_3 -группы, которая в НК увеличивает цепь сопряжения, так как она находится в *транс*-положении, а у гуттаперчи — в *цис*-положении.



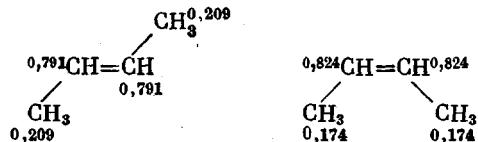
Интересно отметить, что при изучении реакции окисления полибутадиена было обнаружено [4], что в случае *цис*-полимера количество двойных связей за один и тот же промежуток времени окисления уменьшается по сравнению с *транс*-полибутадиеном в 3 раза. Таким образом, *цис*-двойная связь в углеводородных полимерах активнее *транс*-двойной связи. Представляло интерес объяснить причину такого различия в химической активности двойной связи.

Из сопоставления данных ИК-спектров *цис*-*транс*-изомеров следует, что силовые константы *цис*-форм всегда меньше соответствующих констант *транс*-изомеров [5]. Это означает, что при переходе от *транс*- к *цис*-конфигурации порядок двойной связи уменьшается. В качестве примера рассмотрим простейшую модель, имеющую *цис*-фрагмент — молекулу *цис*-бутена-2, в которой существует отталкивание между метильными группами; наряду с этим последние обладают гиперконъюгацией. По Малликену [6] это означает, что на нормальное тетраэдрическое состояние sp^3 -связей метильных групп накладывается второе, в котором атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии и имеет, следовательно, p -орбиталь; последняя из-за близости метильных групп может взаимодействовать с аналогичной орбиталью другого метильного радикала и влиять на электронное состояние π -связи.

Эти выводы подтверждаются расчетными данными. Нами проведен расчет структуры модельных соединений *цис*- и *транс*-бутена-2. Электронную структуру рассчитывали методом МО ЛКАО по Хюккелю с параметрами Стрейтвизера [7]. Для метильных групп использовали модель гетероатома, для выяснения π -электронной структуры молекулы *цис*-бутена-2 — две модели: а) без учета прямого взаимодействия метильных групп; б) с учетом этого взаимодействия через пространство. Резонансный интеграл, описывающий прямое взаимодействие метильных групп через пространство, оценивали согласно данным работы [8]. Результаты расчета приведены ниже в виде молекулярных диаграмм *цис*- и *транс*-бутенов-2



а также в виде граничных π -электронных плотностей *цис*- и *транс*-бутенов-2



Непосредственное взаимодействие метильных групп в *цис*-изомере существенно изменяет распределение π -электронной плотности по его молекуле. Из расчета следует, что порядок двойной связи *цис*-бутена-2 ниже порядка двойной связи *транс*-изомера. Таким образом, наши расчетные данные хорошо согласуются с данными ИК-спектров.

Из расчета также видно, что электронная плотность в *цис*-бутене-2 концентрируется у C_2 - и C_3 -атомов. Это должно привести к большему эк-

Химические сдвиги ядер H^1 и C^{13} цис- и транс-бутена-2 и цис- и транс-полибутиадиена

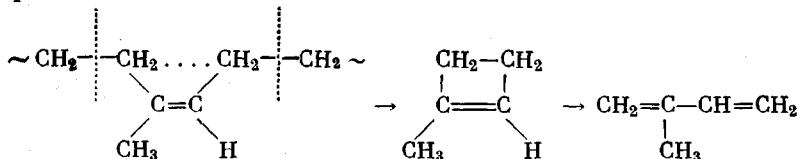
Соединение или мономерное звено	δ , м. д.			
	H^1 [9]		C^{13} [10]	
	цис-	транс-	цис-	транс-
$\overset{*}{CH_3}-CH=CH-\overset{*}{CH_3}$	1,20	1,27	—	—
$CH_3-\overset{*}{CH}=CH-CH_3$	4,52	5,02	123,3	124,5
$\sim CH_2-\overset{*}{CH}=CH-CH_2 \sim$	2,00	2,00	27,8	33,2
$\sim CH_2-\overset{*}{CH}=CH-CH_2 \sim$	5,28	5,32	129,8	130,3

ранированию Н-атомов при двойной связи, что подтверждается данными спектров ЯМР $'H$ и ЯМР ^{13}C цис-транс-бутенов-2 и цис-транс-полибутиадиенов (таблица).

Таким образом, взаимодействия между метильными радикалами в цис-бутене-2 и между метиленовыми группами в цис-полибутиадиене приводят к изменению электронного состояния π -связи, которое проявляется в изменении физических констант и химических свойств двойной связи, в частности в реакции окисления.

Данные о слабом взаимодействии метиленовых групп в цис-фрагменте позволяют объяснить термическую деструкцию НК и цис-полибутиадиена.

Известно, что при термической деструкции НК получается изопрен. Образование последнего можно представить через циклическое переходное состояние, которое в незначительной степени существует в исходной молекуле за счет взаимодействия p -электронов метиленовых групп. Предположение о существовании в молекулах π -связи без σ -связи высказывалось неоднократно [11, 12]. Такое взаимодействие значительно увеличивается при повышении температуры, что приводит к образованию метилциклогексена, неустойчивого соединения, легко изомеризующегося в изопрен



Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
20 X 1977

Научно-исследовательский институт мономеров
для синтетического каучука

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Bevilacqua, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5071, 1952.
2. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 2, «Мир», 1967, стр. 437.
3. О. П. Яблонский, В. В. Вороненков, С. И. Крюков, Высокомолек. соед., Б13, 759, 1971.
4. K. Gorke, K. Hesse, Chem. and Chem. Ind., 1971, 596.
5. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 283.
6. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7, 339, 1939.
7. Э. Стрейтвигер, Теория молекулярных орбит, «Мир», 1965.
8. L. C. Cusachs, J. Chem. Phys., 43, 157, 1965.
9. D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, J. Organ. Chem., 36, 2757, 1971.
10. J. Jatti, A. Carbonaro, Makromolek. Chem., 175, 1627, 1974; J. Tanaka, H. Sato, M. Ogawa, K. Hatada, Polymer Letters, 12, 369, 1974.
11. C. A. Coulson, Tetrahedron, 18, 256, 260, 1962.
12. O. Bastiansen, M. Traetteberg, Tetrahedron, 17, 147, 257, 1962.