

УДК 541.64:547(313.2+315)

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ  
ИЗОПРЕНА С ЭТИЛЕНОМ**

*Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н., Хачатуров А. С.*

Исследована сополимеризация изопрена с этиленом в присутствии катализитической системы  $TiCl_4 - CH_3COC_6H_5 - (изо-C_4H_9)_3Al$ . Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$  показано, что в полученных сополимерах содержится 88–93% изопрен-этиленовых диад, звенья изопрена в которых находятся в положении 3,4 (39–44%), 1,4-*цис* (55–56%) и 1,4-*транс* (1–6%), располагаясь при этом в различной последовательности.

В работе [1] при сополимеризации изопрена с этиленом был выделен сополимер состава 1 : 1. Изопреновые звенья сополимера, по данным ИК-спектроскопии, состояли из 3,4-(43%), 1,4-*цис*-(47%) и 1,4-*транс*-звеньев (10%).

На основании приведенных данных невозможно судить о количестве диад изопрен-этилен в этих сополимерах, а также о микроструктуре изопреновых звеньев в чередующихся последовательностях.

Настоящее исследование посвящено изучению путей получения чередующихся сополимеров изопрена с этиленом под влиянием катализитической системы  $TiCl_4 - CH_3COC_6H_5 - (изо-C_4H_9)_3Al$  и их строения.

Сополимеризацию проводили в атмосфере сухого аргона в толуоле при  $-30^\circ$  в терmostатированном металлическом реакторе, снабженном мешалкой и штуцером для отбора проб.

Взаимодействие  $TiCl_4$  с ацетофеноном осуществляли при комнатной температуре, а затем при  $-78^\circ$  добавляли  $(изо-C_4H_9)_3Al$ . Сополимеры осаждали спиртом и высушивали в вакууме. Характеристическую вязкость сополимеров [η] определяли в толуоле при  $25^\circ$ , а растворимость сополимеров – в диэтиловом эфире.

В работе использовали  $TiCl_4$  (ОСТ 4818-72),  $(изо-C_4H_9)_3Al$  Редкинского опытного завода,  $CH_3COC_6H_5$ , осушенный прокаленной  $MgO$  и перегнанный, толуол марки х.ч., перегнанный над  $KOH$ , осушенный  $Al_2O_3$  и цеолитами.

Изопрен 1,1,4,4-*d*<sub>4</sub> синтезировали по методике [2]. Изопрен сушили бутиллитием и переиспаряли в вакууме. Этилен сушили  $Al_2O_3$ .

Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  растворов сополимеров в  $CDCl_3$  снимали на приборе «Bruker HX-270» при 270 и 67,88 МГц соответственно, в импульсном режиме с Фурье-преобразованием; в спектрах ЯМР  $^{13}C$  использовали подавление спин-спинового взаимодействия  $^{13}C - ^1H$  внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

Сополимеризация изопрена с этиленом в изученных условиях протекает с образованием сополимера, в котором содержится 88–93% диад  $C_2 - C_5$ , причем звенья изопрена состоят в основном из 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев (табл. 1).

Одновременно в сополимере образуется 7–12% блочных последовательностей этилена. Блоки изопрена, по данным ЯМР  $^{13}C$ , отсутствуют. В качестве побочного процесса протекает также гомополимеризация этилена. Увеличение исходного соотношения  $C_5 : C_2$  от единицы до четырех, так же как и отношения  $Al : Ti$  в катализитическом комплексе, приводит к заметному увеличению выхода чередующегося сополимера и к снижению выхода ПЭ.

При  $Al : Ti = 15$  уменьшается также и характеристическая вязкость сополимера, что наряду с увеличением его выхода может быть связано с повышением концентрации активных центров сополимеризации в этих условиях.

Таблица I

Условия получения и структура чередующихся сополимеров изопрена с этиленом, образующихся под влиянием катализитической системы

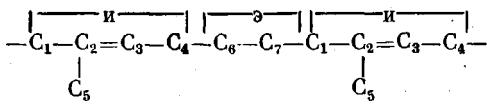
$TiCl_4 - CH_3COCH_2H_5 - (iso-C_4H_9)_3Al$   
 $(C_5 + C_2) : Ti = 1000; CH_3COCH_2H_5 : Ti = 0,9; [TiCl_4] = (4-5) \cdot 10^{-3}$  ммоль/мл)

Оптик, №	$C_5 : C_2$	$Al : Ti$	Время полимеризации, ч	Выход сополимера, %	Выход ПЭ, %	$[\eta]$ , дЛ/г	Растворимость, %	Содержание диад $C_2 - C_5$ , %	Количество звеньев изопрена в диадах $C_2 - C_5$ , %		
									1,4-цис	1,4-транс	3,4
1	1	5	3,7	6	9	1,45	40	91	55	6	39
2	4	5	3,7	25	6	1,59	79	88	56	4	40
3	4	15	4	56	4	0,71	93	93	55	1	44

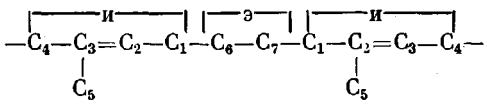
При увеличении исходного соотношения  $C_5 : C_2$  от единицы до четырех уменьшается содержание диад  $C_2 - C_5$  в сополимере. Увеличение отношения  $Al : Ti$  в катализитическом комплексе приводит к повышению количества диад  $C_2 - C_5$  и 3,4-звеньев за счет снижения содержания 1,4-транс-звеньев. Количество 1,4-цис-звеньев в изопреновой части цепи остается неизменным. Гомополимер изопрена, полученный в аналогичных условиях, состоит из 36% 1,4-цис- (36%), 1,4-транс- (44%) и 3,4-звеньев (20%). В чередующемся сополимере изопрена с этиленом содержание 1,4-цис- и 3,4-звеньев изопрена выше, чем в полизопрене.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$  чередующегося сополимера изопрена с этиленом были рассчитаны хим. сдвиги соответствующих атомов углерода.

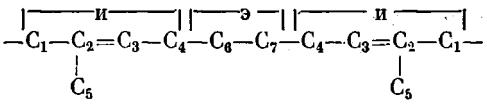
В чередующихся сополимерах изопрена с этиленом можно представить следующее расположение мономерных звеньев (и — изопрен, э — этилен):



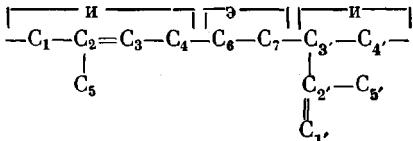
Ia



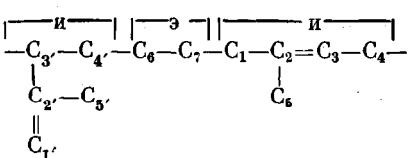
Iб



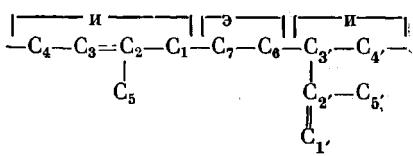
Iв

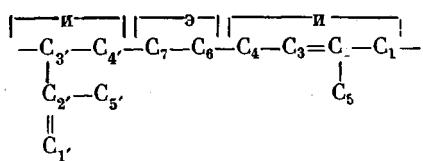
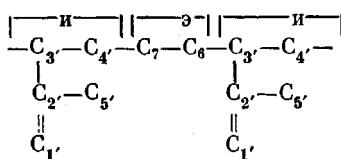


IIa



IIб



II<sub>B</sub>II<sub>G</sub>

## III

Таблица 2

Рассчитанные хим. сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  углеродов, характерных для чередующихся сополимеров изопрена с этиленом

Структура	Тип присоединения *	Хим. сдвиг, м. д.				
		C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>4'</sub>
I	а(г-х) цис	31,71	28,37	30,06	27,67	
	транс	40,31	28,37	29,86	27,87	
	б(г-х) цис	31,71	—	27,92	27,92	
	транс	40,31	—	27,92	27,92	
	в(г-х) цис	—	28,37	29,81	29,81	
	транс	—	28,37	29,81	29,81	
II	а(х-г) цис	—	28,62	28,02	34,09	
	б(х-г) цис	31,71	—	28,13	28,32	33,94
	в(г-г) цис	31,96	—	25,88	34,34	
	г(х-х) цис	—	28,37	27,88	30,46	33,69
III	—	—	—	25,69	34,34	33,94

\* г — «голова», х — «хвост».

Таблица 3

Отнесение хим. сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и мультиплетность сигналов \* чередующихся сополимеров изопрена с этиленом

Сополимер	Хим. сдвиг, м. д.						
	C <sub>1</sub> (t)	C <sub>2</sub> (s)	C <sub>3</sub> (d)	C <sub>4</sub> (t)	C <sub>5</sub> (q)	C <sub>6</sub> (t)	C <sub>7</sub> (t)
Этилен – изопрен	31,81	135,40	125,28	27,83	23,40	30,11	27,83
d <sub>4</sub> -Этилен – изопрен (I, а, цис)	31,60	135,47	125,27	27,61	23,40	~29,1	~27,1
Этилен – d <sub>4</sub> -изопрен	30,99	135,25	125,09	~27,1	23,36	29,78	27,52

\* Тип мультиплетности показан в скобках при соответствующих атомах углерода.

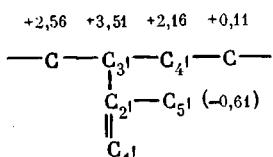
В качестве основы для расчета взяты хим. сдвиги углеродов насыщенных макромолекул, моделирующих углеродные скелеты I–III гидрированного сополимера. Они получены при использовании эмпирических поправочных параметров углеродного резонанса [3, 4].

Расчет химических сдвигов углеродов в ненасыщенном сополимере изопрена с этиленом для сочетания структур I можно провести двумя способами, так же как для чередующихся сополимеров изопрена с пропиленом [5]. В первом случае исходят из расчетного спектра полигексанамера [6].

$\delta$ (цик)	130,2	27,5	27,5						
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$									
$\delta$ (транс)	130,7	32,9	29,4	29,4	32,9				

Далее проводится «замещение» одного из олефиновых протонов при  $\text{C}_2$  или  $\text{C}_3$  на метильную группу путем введения поправок [7, 8] в химические сдвиги окружающих углеродов.

При втором способе в насыщенные последовательности типа I–III вводят двойные связи между  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  с соответствующими поправками для окружающих углеродов [7, 9]. В случае двойной связи между  $\text{C}_1'$  и  $\text{C}_2'$  поправки для окружающих углеродов определяли из сравнения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  гидрированного и ненасыщенного полизопрена, содержащего 1,4-цик- и 3,4-звенья [10–12]. Эти поправки имеют следующие значения:



Полученные в результате такого расчета хим. сдвиги углеродов в членующихся сополимерах изопрена с этиленом для структур типа I–III приведены в табл. 2, а некоторые экспериментальные данные в табл. 3.

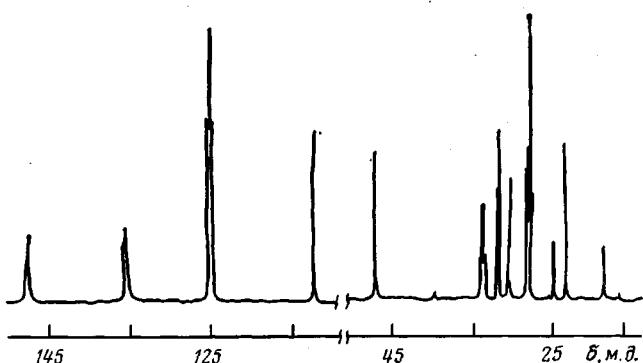


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  чередующегося сополимера изопрена с этиленом

При сопоставлении спектров сополимеров изопрена с этиленом (рис. 1) со спектрами полизопрена, состоящего из 1,4- и 3,4-звеньев [12], обнаруживается различие хим. сдвигов всех сигналов, особенно для углеродов  $\text{C}_4$  (0,8–1,8 м.д.) и  $\text{C}_4'$  (2,0–2,4 м.д.). Положение сигналов углеродов  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  этиленового звена в сополимере и в ПЭ ( $\delta=29,9$  м.д.) также различно (~ на 1,5–4,0 м.д.), особенно для углеродов стыка этилена с «головой» изопрена.

В спектре сополимера имеется группа сигналов углеродов, которые на основании расчетных данных относятся к различным сочетаниям этиленовых углеродов с углеродами 1,4-цик- и 3,4-изопреновых звеньев ( $\text{C}_6$  с  $\delta=25,39$  м.д. (структуре III),  $\text{C}_1$  с  $\delta=31,92$  м.д. (структуре IIб), а также в областях ~28 м.д. и ~33 м.д.). Отсутствие сигналов углерода гомополимера изопрена свидетельствует о том, что изопреновые звенья любой структуры всегда чередуются с этиленовыми звеньями в сополимере.

Правильность отнесения сигналов к углеродам соответствующей гибридизации подтверждена спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , снятыми без полной развязки спин-спинового взаимодействия углеродов с протонами (в режиме стробированного подавления). Указанные в табл. 3 мультиплетности сигналов ( $s$ ,  $d$ ,  $t$ ,  $q$ ) соответствуют характеру гибридизации углеродов предполагаемого отнесения.

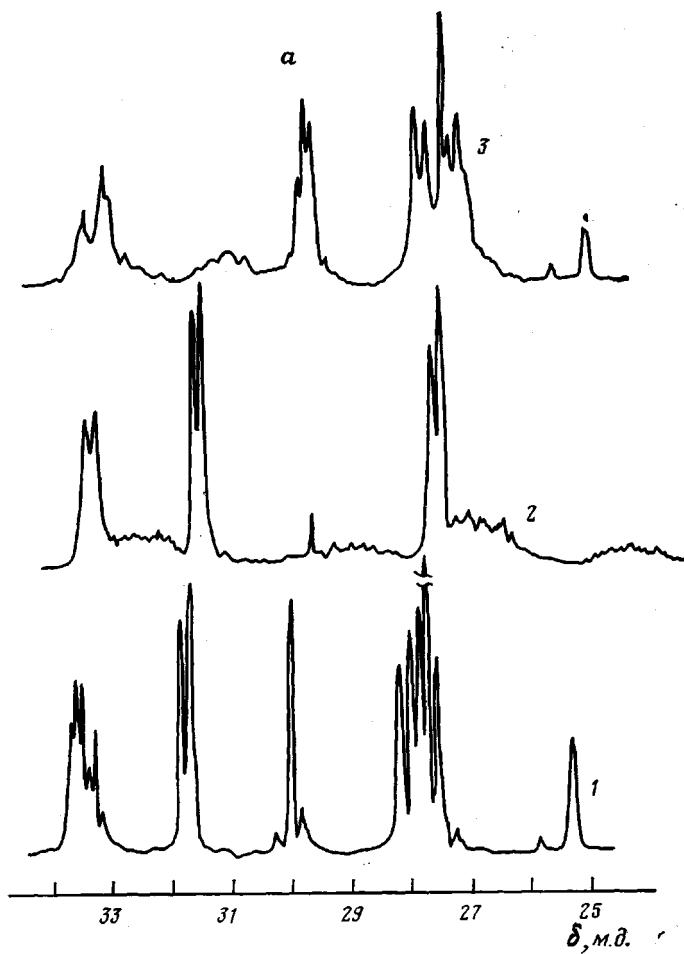


Рис. 2а

Для подтверждения отнесения сигналов были синтезированы чередующиеся сополимеры тетрадейтероэтилена с изопреном и  $1,1,4,4-d_4$ -изопрена с этиленом. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  таких сополимеров упрощается и является весьма характеристичным.

Мультиплеты сигналов углеродов  $C_6$  и  $C_7$  (структура I) с  $\delta \sim 29,1$  и  $\sim 27,1$  м.д., углеродов  $C_6$  (IIa) и  $C_7$  (IIb) с  $\delta \sim 27,1$  м.д.,  $C_7$  (IIa) с  $\delta \sim 32,5$  м.д.,  $C_6$  и  $C_7$  (III) с  $\delta \sim 24,4$  и  $32,5$  м.д. свидетельствуют об их принадлежности к этиленовым звеньям (рис. 2, а, спектр 2).

При сравнении положения сигналов для недейтерированного и частично дейтерированного сополимеров (рис. 2, а, спектры 1, 2) видно, что сигналы углеродов, непосредственно связанных с дейтерием ( $\sim 1$  м.д.), и углеродов, соседствующих с дейтерированными углеродами (0,2 м.д.), смещены в сильное поле (изотопный эффект). Используя изотопный сдвиг углеродов, можно уточнить положения углеродов  $C_4$  (структуры I и II) и в меньшей степени  $C_4'$  (структуры II и III), а именно  $\delta_{C_4} = 27,83$  и  $27,97$  м.д. (I и IIa) и  $\delta_{C_4'} = 33,73$  и  $33,63$  м.д. (IIb и III).

Мультиплетность сигналов  $C_4$  и  $C_4'$  (структуры I и IIa),  $C_4'$  (IIb и III) и  $C_4$  (IIb и III) с  $\delta \sim 30,99$ ;  $27,1$ ;  $32,6$  и  $110,64$  м.д. в спектре сополимера этилена с  $1,1,4,4-d_4$ -изопреноем (рис. 2, а, спектр 3 и 2, б, спектр 3) свидетельствует о правильности их отнесения к сигналам изопренового звена сополимера.

Учитывая изотопный сдвиг углеродов, соседних с дейтерированным углеродом (0,3 м.д. в сильное поле), можно обосновать отнесение сигналов для  $C_6$  (структуры II, III) и  $C_7$  (структур I–III), а именно  $\delta_{C_6} = -27,65$ ;  $28,07$  м.д. (IIa и IIb) и  $\delta_{C_7} = 33,4$ ;  $28,27$  и  $33,56$  м.д. (IIa, IIb и III).



Рис. 26

Следует отметить, что сигналы  $C_2$  и  $C_3$  углеродов 1,4-изопренового звена в олефиновой области (рис. 2, б, спектр 1) имеют вид триплета, что может свидетельствовать об их чувствительности к различным типам присоединения 1,4- и 3,4-звеньев.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  чередующихся сополимеров изопрена с этиленом представлены группой сигналов изопренового звена, положения которых существенно не отличаются от положения сигналов протонов полизопрена, и положения мультиплета этиленового звена (табл. 4, рис. 2, в).

По спектру сополимера пердейтероэтилена с изопреном было уточнено отнесение сигнала метиленовых протонов (рис. 2, в, спектр 2), а по спектру сополимера 1,1,4,4-*d*<sub>4</sub>-изопрена с этиленом (рис. 2, в, спектр 3) — отнесение метинного протона 3,4-звена. Сложный и широкий мультиплет этиленовых протонов и расщепление сигнала метильной группы 3,4-звеньев свидетельствует об их взаимодействии с протонами различных окружающих звеньев.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сополимеров изопрена с этиленом дают количественную информацию о составе сополимера по  $\text{C}_2-\text{C}_5$  (по соотношению площадей этиленовых сигналов с  $\delta=1,2-1,3$  м.д. и протонов изопренового звена с  $\delta=5,05$  и  $4,62-4,68$  м.д.) и о суммарном содержании 3,4-звеньев (по соотношению площадей сигналов с  $\delta=5,05$  и  $4,62-4,68$  м.д.), 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев (по соотношению сигналов с  $\delta=1,65$  и  $1,55$  м.д. с учетом содержания 3,4-звеньев).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров изопрена с этиленом дают количественную информацию о содержании 3,4-, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев в че-

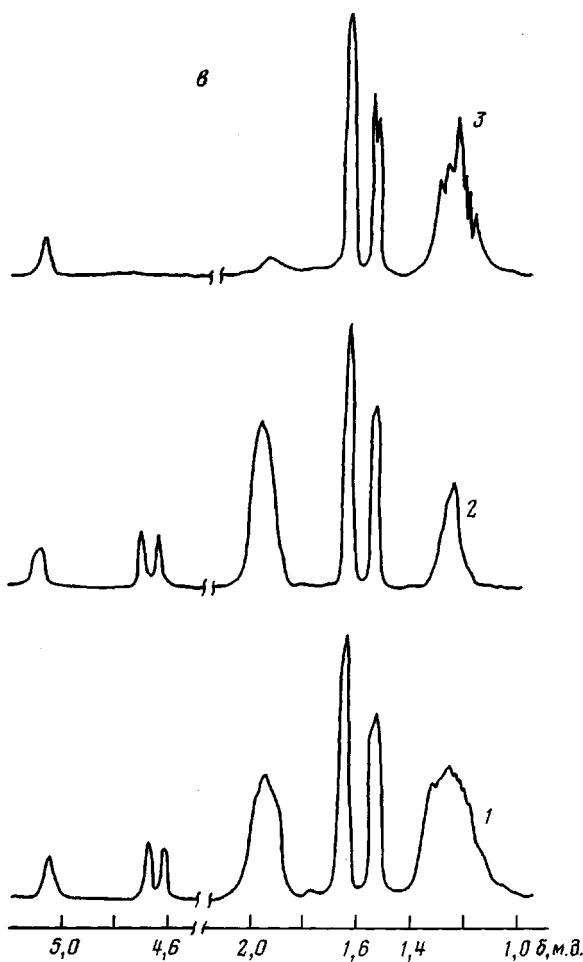


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (а, б) и  $^1\text{H}$  (с) чередующихся сополимеров: а — область алифатических метиленовых углеродов, б — олефиновых углеродов; 1 — сополимер изопрена с этиленом, 2 — изопрена с пердейтероэтиленом, 3 — 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена с этиленом

редующейся последовательности и о содержании упомянутых выше различных типов присоединения (по сопоставлению площадей сигналов  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$ ).

Количественное распределение обнаруженных типов присоединения 1,4- и 3,4-изопреновых звеньев с этиленом выглядит следующим образом. Во всех сополимерах превалирует содержание 1,4-звеньев, присоединенных по типу I (52–61% от общего количества 1,4-звеньев), а остальные присоединены по типу II. Распределение 3,4-звеньев (по типам II и III) зависит от условий сополимеризации. Если в опыте 3 (табл. 1) соотноше-

Таблица 4

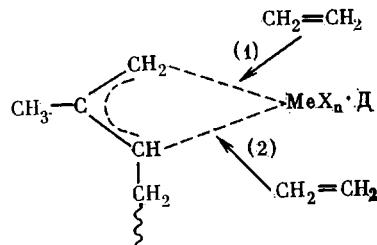
Хим. сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  протонов чередующего сополимера изопрена с этиленом

Группа	$\delta$ , м. д.	Звено	Группа	$\delta$ , м. д.	Звено
$-\text{CH}_2-\overset{\text{1}}{\underset{\text{2}}{\text{C}}}=\text{}$	1,96	1,4- <i>cis</i>	$-\overset{\text{1}}{\underset{\text{2}}{\text{CH}}}-$	~1,95	»
$=\text{CH}-$	5,05	»	$-\text{CH}_2-$	~1,25	»
$\overset{\text{1}}{\underset{\text{2}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	1,65	»	$=\overset{\text{1}}{\underset{\text{2}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	1,55	»
$\text{CH}_2=$	4,62–4,68	3,4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	1,2–1,3	Этиленовое

ние структур II и III составляет 1:1, то в опыте 1 содержание структуры II 65%, а содержание структуры III снижается до 35%.

На основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  (табл. 1) полученный чередующийся сополимер изопрена с этиленом состоит из 3,4- (39–43%) и 1,4-циклических звеньев (54–56%).

3,4-Изопреновые звенья в чередующихся сополимерах изопрена с этиленом могут образовываться за счет внедрения этилена по направлению (2) в  $\pi$ -аллильном концевом звене.



Возможность такого направления внедрения возрастает с увеличением соотношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  в катализитическом комплексе. Можно предположить, что 3,4- и 1,4-циклические звенья в сополимерах изопрена с этиленом образуются при взаимодействии этилена с  $\pi$ -аллильным концевым звеном, находящимся в антиконфигурации, как это ранее предполагалось для гомополимеризации диенов [13, 14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 26308 (Япония), 1974.
2. Cope A. C., Bachtold C. A., Ross D. Z. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 18, p. 3859.
3. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ЯМР  $^{13}\text{C}$  для химиков-органиков. М.: Мир, 1975, с. 61, 84.
4. Lindeman L. P., Adams J. Q. Anal. Chem., 1971, v. 43, № 10, p. 1245.
5. Хачатуров А. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 576.
6. Gatti G., Carbonaro A. Makromolek. Chem., 1974, B, 175, S. 1627.
7. Хачатуров А. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 515.
8. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Khatchaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1196.
9. Dorman D. E., Jautelat M., Roberts J. P. J. Organ. Chem., 1971, v. 36, № 19, p. 2757.
10. Tanaka Y., Sato H. Polymer, 1976, v. 17, № 5, p. 413.
11. Cronski W., Murayama N., Gantow H. J., Miyamoto T. Polymer, 1976, v. 17, № 4, p. 358.
12. Sato H., Ono A., Tanaka J. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 520.
13. Кормер В. А., Лобач М. И. В кн.: Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 112.
14. Galazzi M. C., Porri L., Giarru O. A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, v. 2, № 1, p. 59.

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

Поступила в редакцию  
27.VII.1982

#### SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ALTERNATING COPOLYMERS OF ISOPRENE WITH ETHYLENE

*Myagkova L. A., Kropacheva Ye. N., Khachaturov A. S.*

#### Summary

The copolymerization of isoprene with ethylene in the presence of  $\text{TiCl}_4 - \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{H}_5 - (\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$  catalytic system has been studied. It is shown by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy that obtained polymers contain 88–93% of isoprene-ethylene diads with isoprene units being in 3,4-position (39–44%), 1,4-cis (55–56%) and 1,4-trans-position (1–6%) in various sequence.