

УДК 541.64:543.422.23

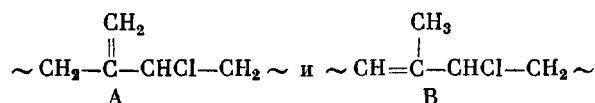
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Эскина М. В., Хачатуров А. С., Кренцель Л. Б.,
Ютуджян К. К., Литманович А. Д.

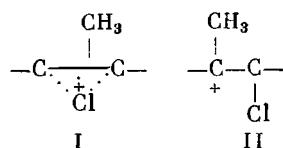
Впервые изучены спектры ЯМР ^{13}C образцов хлорированного НК состава 0,55–2,1 Cl/C₅, что позволило получить новую информацию об изменении строения хлорированного НК в ходе хлорирования. В образцах состава ≤ 1 Cl/C₅ нет звеньев, содержащих >1 атома хлора; отсюда следует, что на этой стадии протекает только реакция замещения. Хлорированные звенья содержат двойные связи $>\text{C}=\text{CH}_2(\text{A})$ и $-\text{CH}=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-(\text{B})$ в соотношении 1,85 : 1. Реакционная способность по отношению к хлору двойной связи типа А меньше, чем у В. По мере увеличения степени хлорирования в олефиновой области спектров появляются сигналы, свидетельствующие об образовании экзометиленовых и внутрепиных двойных связей, отличных от А и В.

Несмотря на многочисленные исследования в течение нескольких десятилетий, строение хлорированного НК (**ХНК**) нельзя считать установленным. Это связано прежде всего со сложностью самого процесса хлорирования НК (молекулярным хлором в CCl_4 при 20–50°), включающего ряд параллельных и последовательных реакций, протекающих по различным механизмам.

В ходе начальной, очень быстрой [1] стадии, когда образуется ХНК состава $\leqslant 1$ Cl/C_s, хлор вводится в полимер исключительно по реакции замещения, при этом происходит миграция связи C=C; Cl занимает аллильное положение, и хлорированные звенья имеют структуры



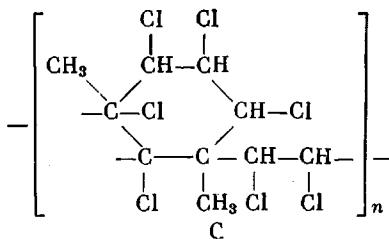
Эти выводы сделаны на основании следующих экспериментальных данных: баланс по хлору [2]¹; кинетика реакции ХНК с анилином [4–6]; идентификация продуктов хлорирования олефинов с четвертичным атомом С у двойной связи методами ИК-спектроскопии [7] и хроматографии [8]; наконец, исследование с помощью ИК-спектроскопии непосредственно ХНК [9]. Для этой стадии наиболее обоснованным представляется механизм, включающий гетеролитический разрыв связи Cl—Cl с образованием либо циклического катиона — иона хлорония (I), либо классического карбкатиона (II) [8, 10–12]



¹ Хотя Кантерино [3] из данных баланса заключил, что до введения $0,23\text{Cl/C}_5$ идет преимущественно присоединение хлора, такой вывод противоречит всей совокупности результатов исследований хлорирования NH_3 и, вероятно, основан на артефакте.

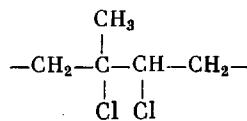
В дальнейшем протекает, очевидно, хлорирование структур А и В по аналогичному механизму (значительно более медленное, чем начальная стадия, вследствие влияния заместителя — Cl [8]); при этом могут идти и замещение, и присоединение [2]. Кроме того, идут замещение и присоединение по радикальному механизму [2]. С глубиной превращения реакция сильно замедляется и обычно достигаемая степень хлорирования не превышает ~3,5 Cl/C₅.

Сопоставление данных баланса по хлору с результатами определения ненасыщенности ХНК показало, что в интервале 0–1,3 Cl/C₅ общий расход C=C-связей значительно превышает их количество, израсходованное в результате присоединения хлора [2, 4, 13]. Отсюда сделан естественный вывод о протекании циклизации цепи в ходе хлорирования НК. Заключение о непосредственном обнаружении циклических структур в ХНК было сделано по данным ИК-спектроскопии, и ХНК состава 3,5 Cl/C₅ приписывали структуру [6, 14, 15]



Однако, как следует из работы [16], методом ИК-спектроскопии едва ли можно получить достоверные данные о наличии циклических структур в ХНК.

Недавно для исследования строения ХНК и модельных соединений начали использовать метод ЯМР ¹³C [17, 18]. Установлено [17], что при хлорировании изолированного звена изопрена в бутилкаучуке или в 2,2,4,8,8-пентаметилнонене-4 продукт состава 1 Cl/C₅ содержит структуры А и В и практически не содержит структур типа



Это подтверждает принятый механизм начальной стадии хлорирования НК.

В работе [18] изучали строение ХНК состава ~3,4 Cl/C₅. В ЯМР ¹³C спектре обнаружены сигналы фрагментов $\text{>}-\text{C}-\text{Cl}$, $\text{>}-\text{CHCl}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2+CH_3 . Однако сигналов, соответствующих структуре С, в ЯМР-спектре не обнаружено. Вообще авторы работы [18] не сочли возможным конструировать по своим данным детальное строение ХНК.

Очевидно, структура ХНК состава ~3,5 Cl/C₅ слишком сложна, и для надежной интерпретации ЯМР спектров потребовалось бы исследование чрезмерно большого числа модельных соединений.

Представляется целесообразным исследовать изменение спектров ЯМР ¹³C для серии образцов ХНК с постепенно увеличивающимся содержанием хлора. Анализ таких изменений с учетом данных о закономерностях хлорирования НК, полученных другими методами, может дать ценную информацию как о строении ХНК, так и об относительной реакционной способности различных структурных фрагментов полимера.

В настоящей работе методом ЯМР ¹³C изучали строение образцов ХНК состава 0,55; 0,7; 0,9; 1,2; 1,4; 1,9; 2,1 Cl/C₅.

НК марки «светлый креп», очищенный от смол и белков, хлорировали молекулярным хлором в растворе CCl₄ при комнатной температуре [1]. В герметически закрытый реактор с пробкой из самоуплотняющейся резины помешали продутый аргоном

раствор НК в CCl_4 ($[\text{НК}] = 0,2$ осново-моль/л). Раствор Cl_2 в CCl_4 заданной концентрации (определяли иодометрией) вводили в реактор шприцем при перемешивании магнитной мешалкой, после полного израсходования хлора отдували аргоном из реакционной смеси HCl . Полимер выделяли осаждением в теплый метанол и сушили в вакууме при комнатной температуре. Состав образцов ХНК определяли методом двойного сожжения.

Спектры ЯМР ^{13}C получали на частоте 67,88 МГц (спектрометр «Bruker HX-270» с полным и стробированным подавлением спин-спинового взаимодействия углерод – протон. Задержка между импульсами составляла 7с.

В качестве образцов использовали 5–10% растворы ХНК в дейтерохлороформе. Для повышения отношения сигнал – шум проводили несколько тысяч накоплений в 16 К памяти ЭВМ. Положение линий в спектрах приведено в δ-шкале относительно тетраметилсилина.

На рисунке представлен спектр ЯМР ^{13}C образца ХНК состава 0,55 Cl/C_5 . Интенсивные узкие сигналы 23,99; 26,42; 32,22; 135,17; 125,11 м.д. соответствуют углеродам C_5 , C_4 , C_1 , C_2 и C_3 нехлорированных звеньев [19]. Остальные сигналы принадлежат углеродам структур А и В, их отнесение приведено в табл. 1.

Для образцов ХНК состава $\leq 1 \text{ Cl/C}_5$ отношение содержания структур А/В, вычисленное по сигналам CHCl и $-\text{C}=\text{}$, остается постоянным $\sim 1,85$.

По спектрам был проведен расчет числа атомов Cl на звено. Он дал значения 0,6 и 0,8, что согласуется с данными элементного анализа, дающим 0,55 и 0,7 соответственно.

Интенсивности резонансов углеродов исходных звеньев уменьшаются по мере повышения степени хлорирования, а в спектре образца 1,2 Cl/C_5 они уже не наблюдаются. Следовательно, в образцах ХНК состава $\leq 1 \text{ Cl/C}_5$ практически нет звеньев, содержащих ≥ 2 атомов Cl. Эти данные служат непосредственным доказательством того, что в ходе быстрой стадии про текает только реакция замещения.

В спектрах образцов 1,2 и 1,4 Cl/C_5 величина сигналов углеродов структуры В резко уменьшается, тогда как сигналы структуры А остаются достаточно интенсивными. Это свидетельствует о том, что двойная связь $>\text{C}=\text{CH}_2$ менее реакционноспособна по отношению к хлору, чем связь во фрагменте $-\text{C}=\text{CH}-$.

Особый интерес представляют изменения в олефиновой области спектра образцов ХНК состава 0,9–2,1 Cl/C_5 , так как они непосредственно отражают не только превращение А и В, но и образование новых фрагментов в процессе хлорирования.

Так, в интервале 1,2–2,1 Cl/C_5 в олефиновой области появляются и растут сигналы 115,9 и 148,9 м.д. (рисунок, б), соответствующие углеродам нового фрагмента с двойной связью $>\text{C}=\text{CH}_2$. Наличие в алифатической области спектра сигналов соответствующей интенсивности (57–69; 44,1; 31,76; 29,20 м.д.) позволяет предположить возможность образования циклических структур типа

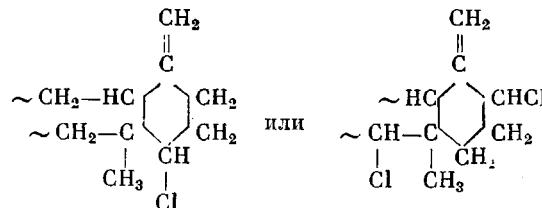
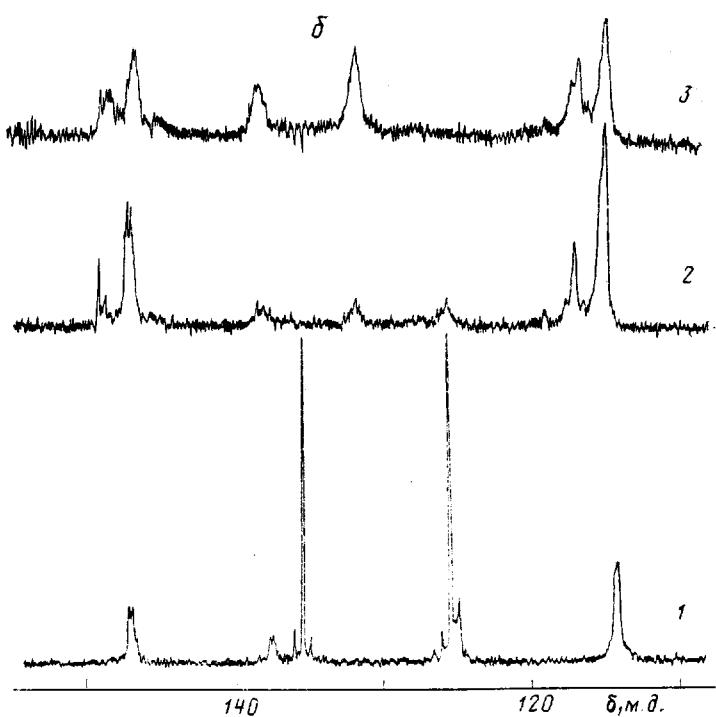
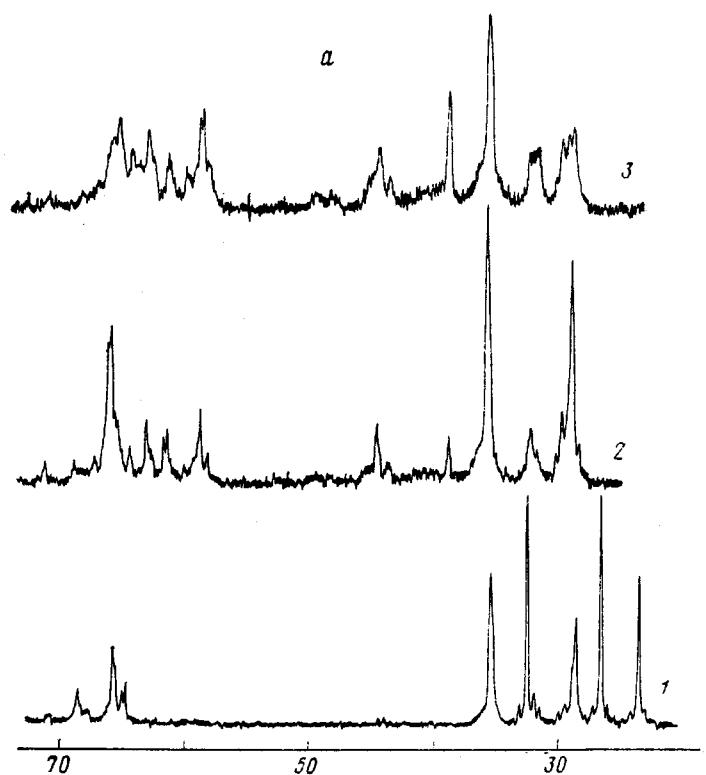


Таблица 1

Отнесение сигналов углеродов звеньев А и В в спектре ХНК состава $< 1 \text{ Cl/C}_5$

Хим. сдвиг, м. д.	Тип углерод-ного атома	Тип звена	Хим. сдвиг, м. д.	Тип углерод-ного атома	Тип звена
28,4	$-\text{CH}_2-$	A+B	113,85–113,68	$=\text{CH}_2$	A
35,07	$-\text{CH}_2-$	A	124,5	$=\text{CH}-$	B
64,5–65,5	$-\text{CHCl}-$	A	137,15–137,4	$-\text{C}=\text{}$	B
67,5–68,2	$-\text{CHCl}-$	B	146,5–147,1	$-\text{C}=\text{}$	A



Алифатическая (*a*) и олефиновая (*b*) области спектров ЯМР ^{13}C (67,88 МГц) образцов ХНК состава 0,55 Cl/C₅ (1), 1,4 Cl/C₅ (2) и 1,9 Cl/C₅ (3)

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектре ХНК состава 1,9 Cl/C₅

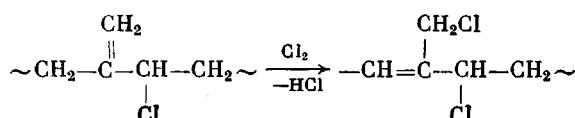
Хим. сдвиг, м. д.	Мультиплетность	¹ J _{C—H} , Гц	Углеродный атом	Хим. сдвиг, м. д.	Мультиплетность	¹ J _{C—H} , Гц	Углеродный атом
28–31	—	—	—CH ₂ —, —CH ₃	114–117	t	136	CH ₂ =
35,06	t	132	—CH ₂ —	130–131	d	136	—CH=
38,27	t	154	CH ₂ Cl *	137–138	s	—	—C=C—
43–44	—	130	—CH ₂ —, —C—	146–149	s	—	—C=CH ₂
57–65	d	155	CHCl				

* Данные работы [20] о константах спин-спинового взаимодействия и диапазонах хим. сдвигов хлорсодержащих групп в полигалогеналканах позволяют отнести сигнал 38,27 к группе CH₂Cl.

Однако однозначный вывод об их присутствии сделать не можем, так как сигналы метильных и четвертичных углеродов на фоне других линий выделить не удалось.

По мере дальнейшего увеличения степени хлорирования происходит перераспределение интенсивностей (рисунок). В олефиновой области появляются сигналы 137 и 130,9 м.д., свидетельствующие об образовании еще одного нового фрагмента с двойной связью типа —CH=C—.

Возможно, это двойная связь в цикле, но более вероятно — «аномальное» замещение структуры А



Последнее подтверждается параллельным ростом в образцах 1,4–2,1 Cl/C₅ сигнала ~CH₂Cl (38,27 м.д.). Отнесение сигналов для образцов ХНК состава 1,9 Cl/C₅ представлено в табл. 2.

Таким образом, хотя полученные результаты дают существенно новую информацию об изменении строения ХНК в ходе хлорирования, а также об относительной реакционной способности различных структурных фрагментов полимера, вместе с тем очевидно, что для более детального описания строения ХНК и, в частности, для решения вопроса о наличии циклических структур, требуются дополнительные исследования.

Авторы благодарят В. А. Ловчикова за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Krentsel L. B., Travin S. O., Litmanovich A. D., Yutujan K. K. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 4. P. 405.
- Bloomfield G. F. // J. Chem. Soc. 1943. № 1. P. 289.
- Canterino P. J. // Indust. Engng. Chem. 1957. V. 49. № 4. P. 712.
- Van Amerongen G. J., Keninsberger C., Salomon G. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 6. P. 639.
- Salomon G., Koninsberger C., Ultée A. J. // Rubber and Chem. Technol. 1950. V. 23. № 1. P. 447.
- Troussier M. // Rubber and Chem. Technol. 1956. V. 29. № 1. P. 302.
- Sheppard N., Sutherland G. B. B. M. // Disc. Faraday Soc. 1947. V. 2. № 2. P. 374.
- Poutsma M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 19. P. 4285.
- Salomon G., van der Schee A. C., Ketelaar J. A. A., van Eyk B. J. // Disc. Faraday Soc. 1950. № 9. P. 291.
- Taft Jr. R. W. // J. Amer. Chem. Soc., 1948. V. 70. № 10. P. 3364.
- Бодриков И. В., Смолян З. С. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 5. С. 853.
- Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 9. С. 1945.
- Kraus G., Reynolds W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 12. P. 562.
- Farmer E. H. Advances Colloid. Sci. N. Y., 1946. V. 2. P. 304.
- Allirot R., Orsini L. Rubber Chem. Technol. 1953. V. 26. № 1. P. 411.
- Binder J. L. Polymer Letters. 1966. V. 4. № 1. P. 19.
- Van Tongerloo A., Vukov R. // Proceed. Inst. Rubber Conf. Venice, 1979. P. 70.

18. *Makani S., Brigodiot M., Maréchal E., Dawans F., Durand J.-P.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1984. V. 29. № 12. P. 4081.
 19. *Tanaka Y., Sato H.* // *Polymer*. 1976. V. 17. № 2. P. 113.
 20. *Velichko F. K., Chukovskaya E. C., Dostovalova V. I., Kuzmina N. A., Freidlina R. Kh.* // *Organ. Magn. Resonance*. 1975. V. 7. № 8. P. 361.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию:
22.VII.1986:

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

¹³C NMR STUDY OF THE STRUCTURE OF CHLORINATED NATURAL RUBBER

**Eskina M. V., Khachaturov A. S., Krentsel' L. B.,
Yutudzhyan K. K., Litmanovich A. D.**

Summary

¹³C NMR spectra of chlorinated NR samples of the 0.55-2.1 Cl/C₅ composition have been studied. The structure of the product is changed during chlorination: when Cl/C₅ ≤ 1 there are no units containing >1 Cl atom, i. e. only the substitution reaction proceeds. The chlorinated units contain double bonds >C=CH₂ (A) and -CH=Cl- (B) in the 1.85:1 ratio. Reactivity towards chlorine of the double bond of the A type is lesser than of the B type. An increase of the degree of chlorination is accompanied by appearance of signals in the olefine region of the spectrum pointing out the formation of exomethylene and internal double bonds differing from A and B ones.