

УДК 541(64+42):542.943

М. Г. Соловьева, Н. А. Буданов, Н. А. Кошель, Ю. Е. Шапиро,
Б. С. Туров

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ *цис*- И *транс*-ЗВЕНЬЕВ
ОЛИГОПЕНТЕНАМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ**

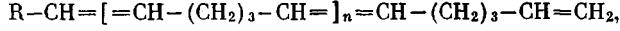
Методом спектроскопии ПМР изучено гидропероксидное эпоксидирование олигопентенамеров, различающихся содержанием *цис*- и *транс*-звеньев. Показано, что *цис*-звенья в ~2 раза активнее *транс*-звеньев, хотя скорости эпоксидирования олигомеров с различной микроструктурой близки. Наблюдаемое явление объяснено большим отрицательным влиянием соседней эпоксигруппы на активность двойной связи при блочном строении *цис*-олигопентенамера по сравнению с *транс*-олигопентенамером, имеющим статистическое строение.

Одним из перспективных направлений получения эпоксиолигомеров, применяемых в качестве клеев, герметиков, покрытий и заливочных композиций различного назначения, является эпоксидирование олигодиенов органическими гидропероксидами. Имеющиеся в литературе сведения о влиянии строения диеновых олигомеров и полимеров на процесс эпоксидирования противоречивы [1–9]. В цитируемых источниках оценка реакционной способности олигомеров проводилась в основном по расходу в процессе эпоксидирования ненасыщенных звеньев различной конфигурации, определяемому методом ИК-спектроскопии. Этот метод не позволяет количественно оценить содержание эпокси-*цис*- и эпокси-*транс*-звеньев ввиду близких значений их полос поглощения, а также возможного искажения их из-за наложения полосы при 910 см^{-1} , соответствующей 1,2-двойным связям.

Цель данной работы — изучение реакционной способности *цис*- и *транс*-звеньев в реакции гидропероксидного эпоксидирования олигопентенамеров с помощью спектроскопии ЯМР, дающей возможность прямого определения эпокси-*цис*- и эпокси-*транс*-звеньев.

Олигопентенамеры синтезировали реакцией сометатезиса циклопентена и линейных олефинов в присутствии катализаторов на основе гексахлорида вольфрама [10]. Реакцию обрывали метанолом, после чего остатки мономеров, растворитель и метanol отгоняли под вакуумом, а олигомеры сушили до постоянного веса.

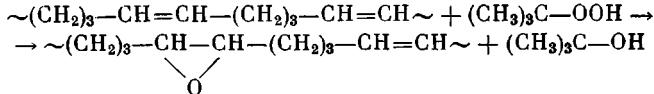
Полученные олигопентенамеры имели преимущественно структуру



где концевые группы — фрагменты линейного олефина $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, содержание которого не превышало 1–2%. Характеристики исследованных олигопентенамеров представлены в табл. 1.

Среднечисленную ММ олигомеров определяли эбуллиоскопическим методом на приборе ЭП-68, непредельность — методом, описанным в работе [11].

Эпоксидирование олигопентенамеров осуществляли гидропероксидом *трет*-бутила в присутствии катализатора — ацетилацетоната молибденила в среде *o*-дихлорбензола по схеме



Выбор растворителя обусловлен тем, что сигналы его протонов находятся в более слабом поле, чем сигналы протонов изучаемых олигопентенамеров. Условия про-

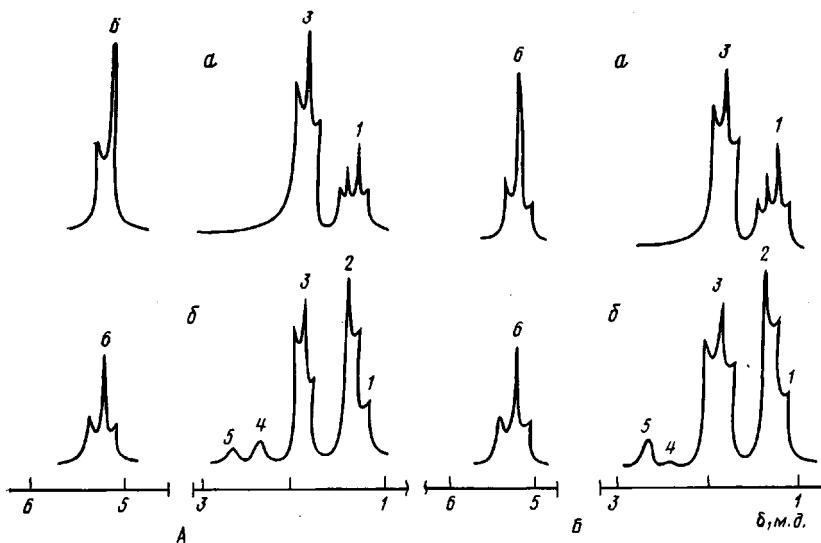


Рис. 1. Спектры ПМР растворов неэпоксидированных (а) (в CCl_4) и эпоксидированных (б) (в о-дихлорбензоле) олигопентенамеров. А – образец 1, Б – образец 3 (табл. 1). Степень эпоксидирования 30 мол. %. Отнесение сигналов: 1 – $\text{CH}_2\text{--CC=C}$; 2 – $\text{CH}\text{--CH--CH}_2$; 3 – $\text{CH}_2\text{C=C}$; 4 – транс- $\text{CH}\text{--CH}$; 5 – цис- $\text{CH}\text{--CH}$; 6 – CH=CH

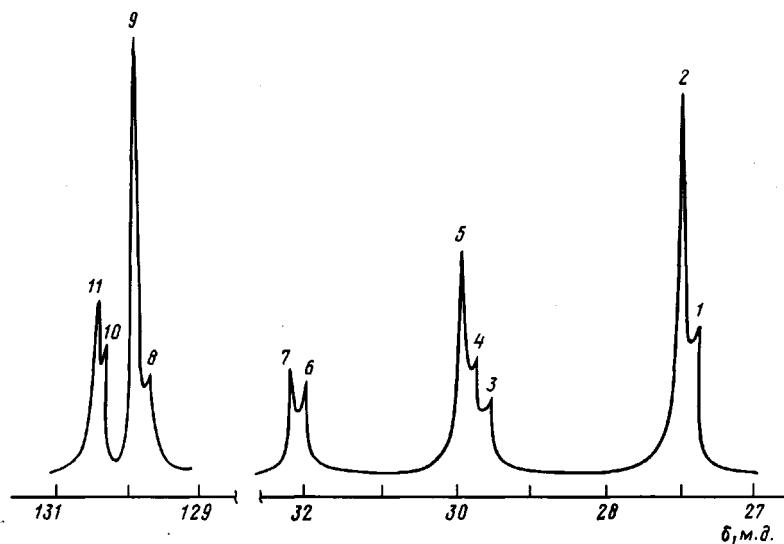


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C раствора исходного олигопентенамира (образец 3, табл. 1) в CDCl_3 . Отнесение сигналов: $\alpha\text{-CH}_2\text{-цис}$: 1 – ct , 2 – cc ; $\beta\text{-CH}_2\text{-}$: 3 – tt , 4 – $ct+tc$, 5 – cc ; $\alpha\text{-CH}_2\text{-транс}$: 6 – tt , 7 – tc ; $\text{C}=\text{C-}$: 8 – ct , 9 – cc , 10 – tt , 11 – tc

ведения процесса: 373 К; мольное соотношение каучук: гидропероксид = 3,5 : 1; начальные концентрации реагентов, кмоль/м³: каучука – 2,8 (в расчете на ММ ненасыщенного звена, равную 68); гидропероксида – 0,8; катализатора – $0,72 \cdot 10^{-4}$. Процесс осуществляли в стеклянных ампулах объемом 5 см³, помещенных в термостат, разогретый до температуры реакции. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали, охлаждали и анализировали реакционную смесь на содержание эпоксигрупп [12], гидропероксида [13] и записывали ПМР-спектр.

Спектры ПМР исходных олигомеров и продуктов эпоксидирования получали на спектрометрах «Tesla» BS-467, BS-487C и BS-567A при рабочих частотах 60, 80 и 100 МГц соответственно и 298 К. Хим. сдвиги отсчитывали с абсолютной погрешностью $\pm 0,005$ м. д. по отношению к гексаметилдилоксану (ГМДС), взятыму в качестве внутреннего стандарта. При анализе реакционных смесей в спектрах ПМР наблюдалось наложение сигналов протонов цис-эпоксиольца и гидроксила трет-бутилола, образующегося в результате реакции. Для разделения этих сигналов ис-

пользовали динамический обменный процесс при введении в реакционную смесь небольшого количества тет-бутина, чем достигалось смещение сигнала гидроксильных протонов в слабом поле.

Спектры ЯМР ^{13}C получали на спектрометре «Tesla» BS-567A в режиме фурье-преобразования при рабочей частоте 25,142 МГц с широкополосной шумовой развязкой протонов при 313 К. Длительность импульса 8 мкс, интервал между импульсами выбирали равным 10 с для полной релаксации ядер; число накоплений 100. Хим. сдвиги отсчитывали с абсолютной погрешностью $\pm 0,01$ м.д. от сигнала ГМДС. Образцы исследовали в виде 20%-ных (по весу) растворов в CDCl_3 . Стабилизацию проводили по ядрамдейтерия. Относительная погрешность измерения интегральной интенсивности сигналов с помощью ЭВМ не превышала 1%.

На рис. 1 представлены спектры ПМР исходных и эпоксидированных олигопентенамеров. Отнесение сигналов проведено на основании результатов работ [14, 15] и показано на спектрах. В спектре эпокси-транс-олигопентенамера по сравнению со спектром исходного олигомера (табл. 1, образец 1) появляются два новых сигнала при 2,48 и 2,72 м.д. (рис. 1, A). При увеличении содержания цис-звеньев в олигопентенамере в спектре эпоксиолигомера наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала при 2,48 м.д. и повышение интенсивности сигнала при 2,72 м.д. при одной и той же степени эпоксидирования (рис. 1, B). Этот факт, а также результаты работ [14–17] позволяют отнести высокопольный сигнал к протонам эпокси-транс-, а низкопольный — к протонам эпокси-цис-кольца. Из спектров ПМР определена [16] степень эпоксидирования, которая соответствует величине, рассчитанной на основании содержания эпоксигрупп, найденного химическим методом путем деления на 0,5 (максимальное количество эпоксигрупп при 100%-ной степени эпоксидирования равно 50 вес.-%). Исходя из степени эпоксидирования определено процентное содержание эпокси-цис- и эпокси-транс-звеньев.

Микроструктуру исходных олигопентенамеров для вычисления конверсии ненасыщенных звеньев в процессе эпоксидирования определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . На рис. 2 приведен типичный спектр ЯМР ^{13}C исходного цис-олигопентенамера (табл. 1, образец 3). Отнесение сигналов выполнено на основании работ [18–21] и указано на спектре. По интегральным интенсивностям алифатических и олефиновых сигналов планиметрированием и интегрированием на ЭВМ рассчитано содержание диадных последовательностей цис- (c) и транс-звеньев (t) cc , $ct+tc$, tt и определен коэффициент микрогетерогенности K_m [19]. Из приведенных в табл. 1 данных по микроструктуре исходных олигопентенамеров видно, что распределение цис- и транс-звеньев в транс-олигопентенамере (образец 1) соответствует статистике Бернулли ($K_m \sim 1$), а для остальных образцов — распределение звеньев блочное ($K_m < 1$).

Показатели процесса эпоксидирования олигопентенамеров, определенные с использованием химических методов, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики исходных олигопентенамеров

Образец, №	M_n	Непредельность, % от теоретич.	Содержание эпоксизвеньев, мол. %		Содержание диад, мол. доли			K_m
			цис	транс	cc	$ct+tc$	tt	
1	2400	98,0	24,2	75,8	0,11 1,6 *	0,40	0,49 3,5 **	0,93
2	2500	100,0	57,4	42,6	0,38 3,2	0,35	0,27 2,5	0,72
3	2700	98,6	69,3	30,7	0,57 4,9	0,29	0,14 2,0	0,72

* Среднечисленная длина цис-блока $\langle n_c \rangle = 2c/(ct+tc)$.

** Среднечисленная длина транс-блока $\langle n_t \rangle = 2t/(ct+tc)$.

Таблица 2

Показатели процесса эпоксидирования образцов 1–3 олигопентенамеров

Время, мин	Конверсия гидропероксида, %			Степень эпоксидирования, мол. %		
	1	2	3	1	2	3
5	38,6	38,1	50,4	11,0	13,0	13,4
10	43,2	61,9	56,8	14,0	20,6	19,6
15	65,1	65,5	73,8	20,2	21,4	22,0
30	79,9	82,7	88,2	25,8	27,2	24,2
60	89,5	90,3	90,3	28,2	27,4	26,6
130	92,9	93,7	93,6	28,8	29,0	29,2

Таблица 3

Изменение микроструктуры олигопентенамеров в процессе эпоксидирования

Время, мин	Образец № (по табл. 1)	Степень эпоксидирования, мол. %	Содержание эпоксизвеньев, мол. %		Конверсия звеньев K , %		$\frac{K_c}{K_t}$
			цик	транс	K_c	K_t	
5	1	13,0	6,2	6,8	25,6	9,0	2,8
	2	14,8	10,4	4,4	18,1	10,3	1,8
	3	14,1	11,2	2,9	16,2	9,4	1,7
10	1	14,1	6,3	7,8	26,0	10,3	2,5
	2	19,7	14,3	5,4	24,9	12,7	2,0
	3	20,5	16,6	3,9	24,0	12,7	1,9
15	1	21,8	9,4	12,4	38,8	16,4	2,4
	2	20,6	14,6	6,0	25,4	14,1	1,8
	3	21,0	16,8	4,2	24,2	13,7	1,8
30	1	25,8	11,8	14,0	48,8	18,5	2,6
	2	26,0	18,8	7,2	32,8	16,9	1,9
	3	21,6	17,2	4,4	24,8	14,3	1,7
60	1	28,0	12,4	15,6	51,2	20,6	2,5
	2	27,6	20,5	7,1	35,7	16,7	2,1
	3	26,1	21,3	4,8	30,7	15,6	2,0
130	1	30,8	13,9	16,9	57,4	22,3	2,6
	2	30,0	21,9	8,1	38,2	19,0	2,0
	3	29,5	25,0	4,5	33,7	17,4	1,9

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все три образца олигомеров, различающиеся микроструктурой, эпоксидируются с близкой скоростью.

Использование спектроскопии ПМР позволило определить количественное соотношение эпоксизвеньев, образующихся в процессе эпоксидирования олигопентенамеров различной микроструктуры. Из приведенных в табл. 3 данных следует, что в реакции эпоксидирования олигомеров цис-звенья в 1,8–2,6 раза активнее транс-звеньев. Это подтверждается также расчетом кинетических констант, определенных по начальным скоростям реакции. Так, для цис-связи константа скорости составляет $0,066 \text{ с}^{-1}$, для транс-связи $0,026 \text{ с}^{-1}$, а их отношение 2,54. Необходимо, однако, отметить, что при переходе от олигопентенамера преимущественно транс-структуре (образец 1) к олигомерам с преобладающим содержанием цис-звеньев (образцы 2 и 3) способность цис-звеньев к эпоксидированию снижается. Наблюдаемое уменьшение относительной активности цис-звеньев в реакции гидропероксидного эпоксидирования с увеличением их содержания в олигомере обусловлено, по-видимому, различием в микроблочности исследованных образцов (табл. 1). При эпоксидировании цис-звеньев, расположенных блоками, оказывается, очевидно, отрицательное влияние эпоксигруппы на вероятность эпоксидирования соседнего ненасыщенного звена [22]. В случае звеньев транс-кон-

фигурации эпоксигруппа соседнего звена оказывается пространственно более удаленной, а данный эффект выражен в меньшей степени.

Таким образом, несмотря на различие в активности *цис*- и *транс*-звеньев, изменение микроблочности олигомеров и различное влияние эпоксигруппы на вероятность эпоксидирования соседнего звена для звеньев *цис*- и *транс*-конфигурации приводит к тому, что суммарные скорости эпоксидирования исследованных олигомеров, несколько отличаясь на начальных стадиях реакции, оказываются затем весьма близкими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makowski H. S., Lynn M., Rottenberg G. H. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1970. V. 4. № 7. P. 1563.
2. Zuchowska D. // Polymer. 1980. V. 21. № 5. P. 514.
3. Fitzgerald C., Carr A., Maienthal M., Franklin P. SPE Journal. 1957. V. 13. № 2. P. 22, 58.
4. Горбунов В. Н., Рыдванова С. С., Залкинд Г. И. // Пласт. массы. 1966. № 10. С. 13.
5. Kolthoff J. M., Lee T., Mairs M. A. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. № 2. P. 199.
6. Dittman W., Hamann K. Chemiker-Ztg. 1971. B. 95. № 15/16. S. 684.
7. Горбунов В. Н., Рыдванова С. С., Залкинд Г. И. // Пласт. массы. 1964. № 8. С. 7.
8. Wheelock S. E. // Industr. and Engng Chem. 1958. V. 50. P. 299.
9. Кошель Н. А. Дис. ... канд. техн. наук. Ярославль: Политехн. ин-т, 1980. 144 с.
10. Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
11. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л., 1967. С. 80.
12. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 96.
13. Кружалов Б. Д., Голованенко Г. И. Совместное получение фенола и ацетона. М., 1963. С. 169.
14. Hayashi O., Takahashi T., Kurichara H., Ueno H. // Polymer J. 1981. V. 13. № 3. P. 215.
15. Кошель Н. А., Туров Б. С., Попова В. В., Уставщиков Б. Ф., Никитина Т. П., Мусабеков Ю. Ю. // Пром-сть ССР. 1976. № 12. С. 16.
16. Gemmer R. V., Golub M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 2985.
17. Pinazzi C., Soutif I.-C., Brosse I.-C. // Bull. Soc. chim. France. 1973. № 5. P. 1652.
18. Хачатуров А. С., Абраменко Е. П., Гаврилова Л. В., Сятковский А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 883.
19. Сятковский А. И., Бабицкий Б. Д., Гаврилова Т. В., Хачатуров А. С. // Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. Л., 1983. С. 30.
20. Gatti G., Carbonaro A. Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 1627.
21. Шапиро Ю. Е., Ефимов В. А., Туров Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 506.
22. Тугорский И. А., Ходжаева И. Д., Догадкин Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 26. № 1. С. 157.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
9.02.88

M. G. Solov'eva, N. A. Budanov, N. A. Koshel', Yu. Ye. Shapiro,
B. S. Turov

REACTIVITY OF *cis*- AND *trans*-UNITS OF OLIGOPENTENAMERS IN THE COURSE OF HYDROPEROXIDE EPOXIDATION

Summary

Hydroperoxide epoxidation of oligopentenamers having different content of *cis*- and *trans*-units has been studied by PMR spectroscopy method. *cis*-Units are shown to be twice as active as *trans*-units, but the rates of epoxidation of oligomers of different microstructure are close. This phenomenon is explained by essential negative effect of the neighboring epoxy group on reactivity of the double bond for the block structure of *cis*-oligopentenamer comparing with its *trans*-isomer having the random structure.