

顺1,4-聚丁二烯在不同溶剂中的环化反应及其机理的研究*

杨继华 逢束芬 徐正炎 胡慧贞 董为民

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以烯丙基氯-一氯二乙基铝($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}-\text{AlEt}_2\text{Cl}$)催化体系研究了顺1,4-聚丁二烯在不同溶剂(三甲苯、二甲苯、甲苯、苯和环己烷)中的环化反应. 结合环化产物红外光谱的测定, 提出芳烃溶剂分子经受阳碳离子亲电取代作用而参与环化的机理, 以此解释了若干实验事实, 并对已有文献报道进行了讨论.

关键词 环化聚丁二烯, 顺1,4-聚丁二烯, 溶剂, 红外, 机理

较早就已发现天然橡胶或1,4-聚异戊二烯在酸或路易斯酸作用下通过阳离子机理很容易发生分子内环化反应, 生成所谓环化橡胶, 并在光刻胶、胶粘剂、保护涂层等方面得到广泛应用. 但长期以来, 1,4-聚丁二烯(PBD)在类似催化剂作用下却不能发生环化^[1]或需更为苛刻的反应条件且不能完全排除交联付反应情况下进行环化^[2]. 直到70年代方有日本专利报道使用卤代烃-卤代烷基铝催化体系可使PBD在较温和条件下生成无凝胶的环化产物^[3], 并发现其使用性能全面优于1,4-聚异戊二烯的环化产物^[4]. 随后意大利学者也报道了以类似体系在稍高温度的PBD环化反应的研究^[5].

由于环化聚丁二烯(CPBD)的制备手段近期方有突破以及PBD不同于聚异戊二烯的独特的环化特征, 故对PBD的环化过程及机理以及环化产物结构与性能的研究可谓刚刚开始. 本文采用 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化剂(室温)进行了顺1,4-PBD在不同溶剂(三甲苯、二甲苯、甲苯、苯和环己烷)中的环化研究, 从中得到文献鲜见报道的若干实验结果, 有助于对PBD环化反应的深入认识.

1 实验部分

1.1 原料

顺1,4-PBD系北京胜利化工厂产品, 含96%顺-1,4, 2%反-1,4, 2% 1,2-链节结构, 特性粘数 $[\eta]$ 为2.42dL/g, 预先用相应溶剂配成一定浓度的溶液备用.

一氯二乙基铝(AlEt_2Cl , Al)为德国 Carl Roth

产品; 烯丙基氯(RCl , $\text{R}: \text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), 分析纯, 用前蒸馏; 三甲苯, 分析纯, 重新蒸馏, 取162~164℃馏份, 浸于分子筛中待用; 二甲苯、甲苯、苯, 均为分析纯, 经二苯甲酮钠或钾回流后蒸出, 封存备用; 环己烷, 化学纯, 以硫酸、硝酸混合液洗涤两次, 然后用水洗至中性, 以氯化钙干燥一夜, 常压蒸出, 浸于分子筛中待用. AlEt_2Cl 及 RCl 分别用相应溶剂稀释到一定浓度备用.

1.2 环化反应

向经烘烤抽空充氮带有磁搅拌的反应瓶中, 加入PBD溶液, 依次加入 RCl 及 AlEt_2Cl 的相应溶剂溶液, 补加一定量溶剂, 使丁二烯链节浓度达0.125mol/L. 在10℃水浴中维持反应20min, 以适量2%的2,6-二叔丁基对甲酚甲醇液终止反应. 反应液移入分液漏斗中以等体积蒸馏水振摇洗涤三次, 将分出的油相倒入过量甲醇中沉出环化产物, 以甲醇洗涤两次, 真空下40℃干燥24h, 称重得到重沉淀前的收率值; 将所得粗产物溶于适量氯仿, 再于过量甲醇中重沉淀, 干燥后称重得到重沉淀后的收率值, 所得产物收率一般大于90%.

1.3 CPBD的表征

最终产物 $[\eta]$ 在30℃甲苯溶液中测得, 经G2玻璃砂漏斗过滤测得凝胶含量; 称取适量样品溶于 CS_2 , 经G2漏斗过滤后, 在BIO-RAD FTS-7型光谱仪上, 以涂膜法测得样品的红外光谱.

2 结果与讨论

2.1 PBD在不同溶剂中的环化反应

表1所列结果表明, PBD在脂肪烃溶剂(环

* 1999-05-04 收稿, 1999-07-09 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29574179)

己烷)中不能发生环化并引起凝胶化作用,在芳烃溶剂中随其碱性增加其环化能力依下序降低:苯 $\geq$ 甲苯 $\geq$ 二甲苯 $\gg$ 三甲苯.在三甲苯中仅得原胶几乎未见环化产物.同时,凝胶化程度也随相同顺序明显降低,在苯中环化,反应非常容易发生凝胶.另一值得提出的实验事实是环化产物的收率在达较高环化程度时往往超过理论值($>100\%$),且超过量按如下顺序变化:苯 $<$ 甲苯 $<$ 二甲苯.

Table 1 Effect of solvents on cyclization of *cis*-1,4 PBD with RCl-AlEt₂Cl system

Solvent	Colour of solution	Yield(%)		[η] (dL/g)	Gel (%)	Appearance in CHCl ₃	IR of CPBD compared with that of PBD
		Before	After (reprecipitation)				
Cyclohexane	Colorless	98	85	2.40	58.0	Swelling transparent	Same
Mesitylene	Brownish-red	95	87	2.27	0	Dissolving slowly transparent	Same
Xylene	Brownish-red	160	127	0.50	0.2	Dissolving quickly transparent	Different
Toluene	Brownish-red	117	106	0.40	7.0	Dissolving slight turbid	Different
Benzene	Brownish-red	110	95	0.17	59.0	Swelling, nontransparent	Different

Conditions: *cis*-1,4 PBD[η]=2.42dL/g; [BD units]=0.125mol/L; [RCl]= 1.25×10^{-2} mol/L; [Al]= 9.6×10^{-3} mol/L;
 $T=10^{\circ}\text{C}$; $t=20\text{min}$

2.2 环化产物的红外光谱

考察了在不同溶剂中所得环化产物的红外光谱.在环己烷和三甲苯中所得产物具有与起始PBD相同的红外光谱,这意味着在这些溶剂中PBD未发生环化.另一方面,在其它芳烃溶剂中所得产物具有区别于起始PBD而又相互不同的红外光谱.这些环化产物的光谱,在800~900cm⁻¹,1350~1380cm⁻¹,1610cm⁻¹和2650~2800cm⁻¹区间出现一些新峰,可归究于PBD环化后生成的特殊环状结构.同时在800~900cm⁻¹

区间的谱峰则随芳烃溶剂的改变相互又有差别.例如,在二甲苯中所得产物在816(*s*)、852(*m*)和875(*m*)cm⁻¹有三个峰;在甲苯中的产物于815(*s*)和879(*w*)cm⁻¹有两个峰;在苯情况下,815cm⁻¹峰消失,但在850~860(*w*)cm⁻¹出现一宽峰(见表2).表3列出了某些相关化合物在800~900cm⁻¹区间存在的标准红外特征峰,可见前述那些谱峰非常类似于二甲苯、甲苯、苯分别被异丙基团取代后所得产物结构的特征峰,而不同于二甲苯、甲苯和苯本身.

Table 2 The assignment of IR spectra of CPBD obtained in aromatic solvents

Specific band (cm ⁻¹)			Assignment
Xylene	Toluene	Benzene	
816(<i>s</i>)	815(<i>s</i>)	850~860(<i>w</i> , broad)	} C—H of aromatic rings
852(<i>m</i>)			
875(<i>m</i>)	879(<i>w</i>)		
1350~1370(<i>m</i>)	1350~1370(<i>m</i>)	1350~1370(<i>m</i>)	C—H of cyclohexane structure
1375(<i>s</i>)	1375(<i>m</i>)		CH ₃ of aromatic rings
1610(<i>m</i>)	1606(<i>m</i>)	1650~1720(<i>w</i>)	—C=C— of aromatic rings
2668(<i>w</i>)	2668(<i>w</i>)	2668(<i>w</i>)	Adjacent methylene groups in fused cyclohexane structure

2.3 PBD 阳离子环化反应机理

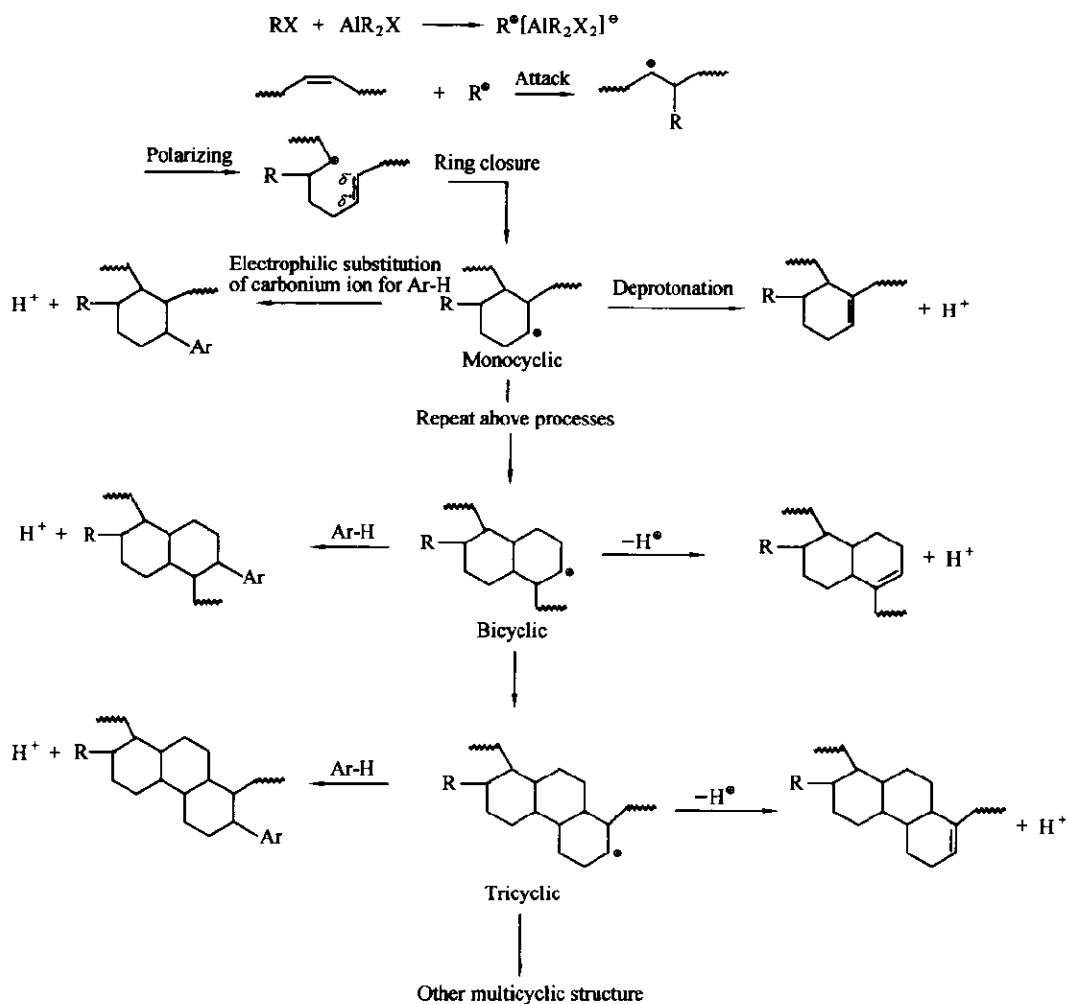
基于以上实验结果,我们认为,在给定的环化条件下溶剂参与了PBD的环化反应,提出溶剂分

子可能经受阳碳离子亲电取代作用而参与环化的机理,并图示如反应式1.

Table 3 Standard IR spectra in $800 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ of some aromatic compounds

Aromatic agent	Specific band (cm^{-1})		
1,2-Dimethyl-4-isopropylbenzene	819(s)	847(w)	878(s)
1,3-Dimethyl-5-isopropylbenzene	806(s)	860(w)	878(s)
1,4-Dimethyl-2-isopropylbenzene	819(s)	—	878(s)
<i>o</i> -Xylene	—	—	—
<i>m</i> -Xylene	—	—	876(m)
<i>p</i> -Xylene	—	—	—
4-Methyl-isopropylbenzene	813(s)	—	890(w)
Toluene	—	840(w)	890(w)
Cumene	—	840(w, broad)	—
Benzene	—	854(w, broad)	—

Cited from "Standard Infrared Spectra Collection"



Scheme 1 The mechanism of cyclization of 1,4-PBD

如图所示, PBD 在卤代烃-卤代烷基铝-芳烃体系下的环化反应除按众所熟知的包括催化剂产生的阳碳离子进攻 PBD 内双键生成大分子链上的阳

碳离子;进而极化邻近丁二烯链节双键;随后发生关环及脱质子过程得到单环产物,或重复上述过程得到双环或多环产物的机理^[4-6]外,我们认为

还应补充一个可能会发生的反应,即阳碳离子对芳烃溶剂苯环上氢的亲电取代而使溶剂分子参与环化的反应,如此方可较好解释诸多实验事实.如随溶剂碱性增加,芳烃环上电子云密度增大,故易受大分子链上阳碳离子的亲电取代作用,导致溶剂易于参与环化,使产物收率大增甚至超过 100%,且随不同溶剂产物增量顺序为二甲苯>甲苯>苯的现象出现;而溶剂分子参与成环结构,显然在其红外谱图中有其相应反映,故 800~900cm⁻¹区间的谱峰得以正确归属;此外溶剂参与环化过程,相当于阳离子反应中的链转移过程,它的存在势必减少脱质子化过程产生的带有环内双键产物的份额,并与阳离子引起的交联副反应相竞争,显然会抑制后一反应,故溶剂参与环化愈多的产物凝胶含量愈少,因此在二甲苯中进行反应最为合适;而三甲苯因碱性最强,更易于与 Friedel-Craft 试剂生成较为稳定的配合物,相当于能引起环化反应的阳碳离子消失殆尽,故不能得到环化产物.环己烷因系饱和烃试剂,显然不适合这种阳离子反应过程,势必容易造成大量凝胶导致反应失败.

2.4 讨论

迄今,有关 PBD 的阳离子环化反应研究中明

确指出溶剂参与环化反应的报道尚属首次,籍此机会回顾一下已有的一些文献情况是有益的.已知,某些文献讨论了 CPBD 的红外光谱,并将红外 815cm⁻¹谱峰归属于 PBD 环化后生成的环上三取代双键的特征峰^[6,7],根据我们的试验结果,显然这种归属的可信性是值得怀疑和进一步考究的,因为溶剂参与环化必将干扰归属的结果.不久前,我们曾报道了 CPBD 的核磁研究^[8],其中核磁数据也证实有芳烃结构的存在,在氢谱中位于 $\delta = 7.2 \sim 6.7$ 处的化学位移来自苯环上的氢,约 $\delta = 2.3$ 处的位移来自苯环上的甲基氢,遗憾的是该文没有肯定芳烃参与环化,而以游离状态处理,故这一工作也有待进一步修正和补充.最后应指出的是,文献^[7]曾报道以紫外光谱、核磁谱也发现环化产物含有芳烃片段,但认为是由于催化剂组分如苄基氯的芳烃残基进入环化链所致;我们对比了以烯丙基氯及以苄基氯为催化组分所得 CPBD 的红外及核磁谱图,发现二者无明显差别,但均表明有芳烃结构特征,鉴于烯丙基氯不含芳基,显然以催化剂残基进入环化结构来解释这些特征是不全面的.总之,只有芳烃溶剂也参与环化反应的事实才使这些问题得到合理解释和解决.

REFERENCES

1 Endres H A. Rubber Age (New York), 1944, 55: 361~366; Aune J M. Double Liaison, 1967, 142: 709~716
2 Shelton J R, Lee L H. Rubber Chem Tech, 1958, 31: 415~423
3 Ichikawa M, Harita Y, Ito H. Japan Kokai, Cl. 26(3)F₁, 73 66684. 1973-09-12
4 Harita Y, Ichikawa M, Harada K, Tsunoda T. Polym Eng Sci, 1977, 17: 372~376
5 Priola A, Bruzzzone M, Mistrali F, Cesca S. Angew Makromol Chem, 1980, 88: 1~19
6 Шаров В С, Якубчик А И, Подосокорская В Н. Высокомол Соед, 1969, A11(5): 968~973
7 Priola A, Passerini N, Bruzzzone M, Cesca S. Angew Makromol Chem, 1980, 88: 21~35
8 Zhou Zinan(周子南), Yang Jihua(杨继华), Zhang Jianguo(张建国), Xiao Yanwen(孝延文), Pang Shufen(蓬束芬), Wang Xueqin(王雪芹). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (5): 565~570

STUDY ON THE CYCLIZATION OF *CIS*-1,4 POLYBUTADIENE IN VARIOUS SOLVENTS AND ITS MECHANISM

YANG Jihua, PANG Shufen, XU Zhengyan, HU Huizhen, DONG Weimin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The cyclization of *cis*-1,4 polybutadiene in various solvents (mesitylene, xylene, toluene, benzene and cyclohexane) with the catalyst composed of $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ was studied. The infrared spectra of the cyclized products were investigated. It was shown that the products produced in cyclohexane and mesitylene have infrared spectra identical with those of the original *cis*-1,4 polybutadiene and the products obtained in other aromatics have infrared spectra different from each other and distinguishing with those of the parent *cis*-1,4 polybutadiene. The analyses of infrared spectra came to the conclusion that the molecules of aromatic solvent participate in cyclization of *cis*-1,4 polybutadiene at the given condition. A possible reaction scheme involving an electrophilic substitution of carbonium ions for $\text{Ar}-\text{H}$ of aromatic solvents was proposed. Some experimental facts were explained with great satisfaction on the basis of the above mechanism.

Key words Cyclization, *Cis*-1,4 polybutadiene, Various solvents, IR, Mechanism