

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6+678.4

Изучение структуры полихлоропрена

I. Синтез модельных соединений полихлоропрена

Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян и Л. Г. Мелконян

Синтезированы модельные соединения: *цис*- и *транс*-4-хлороктены-4, *цис*-5-хлордецен-5 и 2-хлоргексен-1, имитирующие звенья хлоропрена при его полимеризации в направлении 1,4- и 3,4-присоединения. Найдены условия гидрохлорирования одно- и двузамещенных ацетиленов с применением хлоридов одно- и двухвалентной меди.

Сняты ИК-спектры вышеуказанных модельных соединений, на основании которых выбраны характерные полосы поглощения для изучения в структуре полихлоропрена 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4-звеньев.

В последнее время большие успехи были достигнуты в области синтеза стереорегулярных полимеров из различных олефинов и диеновых мономеров на катализаторах Циглера—Натта.

Полученные на указанных катализаторах *цис*-полиизопрены и *цис*-полибутадиены отличаются высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и уже нашли промышленное применение [1]. Хлоропреновые каучуки, благодаря ряду ценных свойств, являются предметом широкого изучения. Ведутся усиленные работы по расширению ассортимента этих каучуков и латексов для обеспечения растущих требований техники и народного хозяйства. Можно ожидать, что одним из путей расширения ассортимента хлоропреновых каучуков явится именно получение полихлоропренов регулярного строения [2].

Успехи, достигнутые в области синтеза стереорегулярных полимеров, тесно связаны с методами исследования и установления пространственной структуры этих полимеров [3].

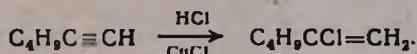
Для установления пространственной конфигурации мономерного звена химические способы бессильны, поскольку они в основном дают сведения о химическом строении звеньев полимера. В этом случае более надежную информацию дают спектральные методы исследования полимеров.

По исследованию структуры полибутадиена [4], полиизопрена [5] и других полимеров [6] есть большое количество работ; по исследованию же строения полихлоропрена имеется мало сведений [7]. Следует отметить, что инфракрасное спектральное исследование полихлоропрена связано с некоторыми экспериментальными трудностями. Сложность задачи заключается в том, что в настоящее время мы не располагаем синтетическими или природными полимерами полихлоропрена, состоящими только из структур 1,2-, 3,4-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-присоединения, которые могли бы быть использованы для определе-



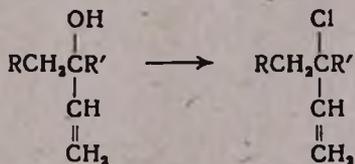
2. В качестве модельного соединения 1,4-*транс*-присоединения был выбран *транс*-4-хлороктен-4. Предполагалось получить его прямым присоединением хлористого водорода к дипропилацетилену, однако в литературе мы не нашли методику присоединения хлористого водорода к двузамещенным алкилацетиленам. Попытались осуществить присоединение хлористого водорода к октину-4 в присутствии однохлористой меди. Выяснилось, что лучшие результаты получаются при применении в качестве катализатора смеси однохлористой меди с хлорной медью, в весовом соотношении  $\text{CuCl} : \text{CuCl}_2 = 6 : 1$ . Таким образом, нами был получен *транс*-4-хлороктен-4 с выходом 60—65%. Реакцию проводили при температуре 60—70°.

3. Модельное соединение 3,4-присоединения хлоропрена нами было получено по следующей схеме:



В этом случае также конкретного указания о присоединении хлористого водорода к однозамещенным алкилацетиленам в литературе мы не нашли. При попытке присоединить хлористый водород к гексину-1 в присутствии хлоридов одно- и двухвалентной меди, аналогично октину-4 при 60—70°, получилось незначительное количество продукта, в котором, наряду с хлорвинильной группой, спектрально было обнаружено большое количество карбонильного соединения. Очевидно, при этой температуре происходит гидратация гексина-1 в гексанон-2, что было доказано при помощи 2,4-динитрофенилгидразина. Во избежание образования гексанона-2 последующие опыты проводились при более низкой температуре (28—32°); в качестве катализатора применялась только однохлористая медь. Таким образом нам удалось свести к минимуму образование гексанона-2. Последующая очистка 2-хлоргексена-1 от следов гексанона-2 проводилась двукратной ректификацией на колонке с эффективностью 60 теоретических тарелок. Выход продукта при таком методе составлял 60—65%.

4. Модельное соединение 1,2-присоединения хлоропрена



не было получено по указанной схеме, поскольку выяснилось, что реакция осложняется аллильной изомеризацией полученного хлорида. Работа по синтезу модели 1,2 присоединения продолжается.

#### Экспериментальная часть

Исходные октин-4, децин-5 и гексин-1 получались алкилированием моно- или динатриевого производных ацетиленов в среде жид-

кого аммиака соответствующими алкилбромидами [9] и дважды ректифицировались на лабораторных колонках эффективностью в 30 теоретических тарелок.

*Цис-4-хлороктен-4.* Октин-4 восстанавливался натрием в жидком аммиаке в *транс*-октен-4 [10]. Полученный *транс*-октен-4 дважды ректифицировался на лабораторной колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок; ректификат имел т. кип.  $119,2^\circ$  при 680 мм,  $d_{25}^{25}$  0,7146.

Осторожным хлорированием в среде сухого хлороформа в присутствии пятихлористой сурьмы октен-4 превращался в *мезо*-4,5-дихлороктан [8]. Поскольку конфигурация и чистота *цис*-4-хлороктена-4 сильно зависит от чистоты исходного 4,5-дихлороктана, нами были приняты все меры предосторожности; во избежание побочной реакции металепсии и образования трихлорида реакционная колба снаружи была покрыта черной краской. Пропускание хлора регулировалось так, чтобы температура в реакционной среде была не выше  $-50^\circ$ . Количество поглощенного хлора, кроме реометра, контролировалось также периодическим взвешиванием реакционной массы, причем всегда производилось поглощение хлора в количестве, меньшем теоретического. Указанные меры обеспечивали достаточно надежную чистоту полученного дихлорида и высокую избирательность превращения октена-4 в *мезо*-4,5-дихлороктан. Дегидрохлорирование *мезо*-4,5-дихлороктана проводилось аналогично описанному методу [8]. Дальнейшую очистку полученного *цис*-4-хлороктена-4 проводили двукратной ректификацией на лабораторной колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок. Физические константы *цис*-4-хлороктена-4 следующие: т. кип.  $165,3^\circ$  при 760 мм,  $n_D^{25}$  1,4422;  $d_{25}^{25}$  0,8850.

*Цис-5-хлордецен-5* получался аналогично *цис*-хлороктену-4 из децина-5 восстановлением по методу Хенна и Гринли [10] в *транс*-5-децен, хлорированием последнего в *мезо*-5,6-дихлордекан (70 г децена-5 хлорировалось в 120 мл хлороформа в присутствии 3 г пятихлористой сурьмы при  $-50$ ,  $-60^\circ$ ) и последующим дегидрохлорированием *мезо*-5,6-дихлордекана в *цис*-5-хлордецен-5 описанным выше методом. Во всех стадиях синтеза продукты тщательно были очищены. Полученные соединения имели следующие константы: *транс*-5-децен — т. кип.  $170^\circ$  при 80 мм,  $n_D^{25}$  1,4261,  $d_{25}^{25}$  0,7405; *мезо*-5,6-дихлордекан — т. кип.  $94,5-95,5^\circ$  при 3 мм,  $n_D^{25}$  1,4582,  $d_{25}^{25}$  0,9870; *цис*-5-хлордецен-5 — т. кип.  $104,3^\circ$  при 30 мм,  $n_D^{25}$  1,4488,  $d_{25}^{25}$  0,8803.

*Транс-4-хлороктен-4* был получен гидрохлорированием октина-4 в присутствии хлоридов одно- и двухвалентной меди. В круглодонной колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром смешивалось последовательно 450 мл концентрированной соляной кислоты, 45 г однохлористой меди и 7,5 г хлорной меди. К смеси добавлялось 79 г октина-4, и содержимое колбы при нагревании ( $60-70^\circ$ )

перемешивалось в течение 15 часов; последние 2 часа температура реакционной смеси поддерживалась при  $80^{\circ}$ . Выделившийся после охлаждения масляный слой отделялся, промывался 5%-ной соляной кислотой, водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и высушивался хлористым кальцием. Полученный *транс*-4-хлороктен-4 фракционировался в вакууме и собиралась фракция, кипящая при  $75-76^{\circ}/50$  мм. Последующая очистка *транс*-4-хлороктена-4 производилась двукратной ректификацией на лабораторной колонке, эффективностью 60 т.т. Чистый *транс*-4-хлороктен-4 имел т. кип.  $76^{\circ}$  при 50 мм,  $n_D^{25}$  1,4361;  $d_4^{25}$  0,8726.

**2-Хлоргексен-1.** В литровой колбе смешивалось 58,5 г гексина-1, 200 мл концентрированной соляной кислоты и 5 г однохлористой меди. Колба запаивалась или плотно закрывалась пробкой, и содержимое встряхивалось на качалке в течение 30—35 часов; при этом колба освещалась электрической лампой и регулированием ее расстояния от колбы, температура реакционной смеси поддерживалась при  $28-30^{\circ}$ . Выделившийся масляный слой отделялся, промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился хлористым кальцием. Полученный 2-хлоргексен-1 разгонялся в вакууме, и после каждой разгонки определялось содержание в нем карбонильного соединения при помощи подкисленного метанольного раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Вакуумную отгонку продолжали до получения отрицательной реакции на содержание карбонильного соединения. Последующую очистку 2-хлоргексена-1 проводили двукратной ректификацией на лабораторной колонке эффективностью в 60 т.т. Выход продукта после очистки составлял 60—65%; т. кип.  $109,6^{\circ}$  при 680 мм,  $n_D^{25}$  1,4235,  $d_4^{25}$  0,8868.

**Исследование ИК-спектров модельных соединений.** ИК-спектры модельных соединений были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в сероуглероде. *цис*-4-Хлороктен-4 имел характерное поглощение валентного колебания двойной связи в области  $1653$  см<sup>-1</sup>, которое вполне совпало с имевшимися в литературе данными [7]. Кроме того, в *цис*-4-хлороктене-4 имелось также характерное поглощение для деформационного колебания *цис*-С—Н группы у двойной связи при  $685$  см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектре *цис*-5-хлордецена-5 валентное колебание *цис*-двойной связи в области  $1653$  см<sup>-1</sup> и деформационное колебание С—Н с двойной связью в области  $685$  см<sup>-1</sup> полностью совпали с таковыми в спектре *цис*-4-хлороктена-4.

Таким образом, в качестве характерных частот поглощения для *цис*-1,4-звена полихлоропрена можно выбрать поглощения в области  $1653$  и  $685$  см<sup>-1</sup>.

Модельное соединение 1,4-*транс* присоединения хлоропрена — *транс*-4-хлороктен-4 имел характерное поглощение валентного колебания двойной связи в области  $1662$  см<sup>-1</sup>, что нами было принято за характерную частоту *транс*-1,4 звена полихлоропрена.

В ИК-спектре модельного соединения 3,4-присоединения хлоропрена — 2-хлоргексена-1 характерное поглощение деформационного колебания С—Н у двойной связи находится в области  $888 \text{ см}^{-1}$ .

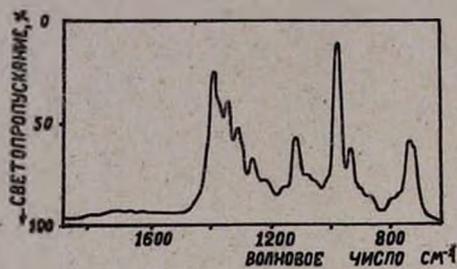


Рис. 1. ИК-спектр поглощения *транс*-децена-5 в  $\text{CS}_2$ .

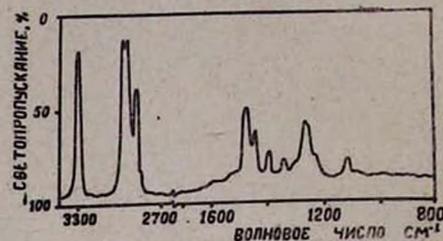


Рис. 2. ИК-спектр поглощения гексена-1 в  $\text{CCl}_4$ .

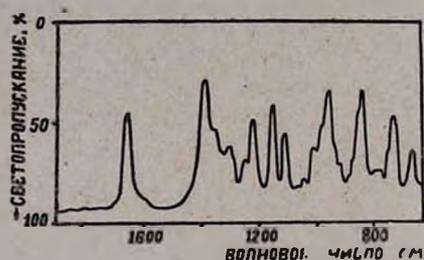


Рис. 3. ИК-спектр поглощения *цис*-5-хлордецена-5 в  $\text{CS}_2$ .

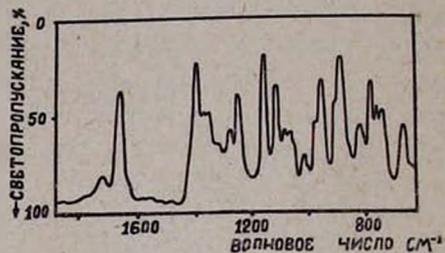


Рис. 4. ИК-спектр поглощения *цис*-4-хлороктена-4 в  $\text{CS}_2$ .

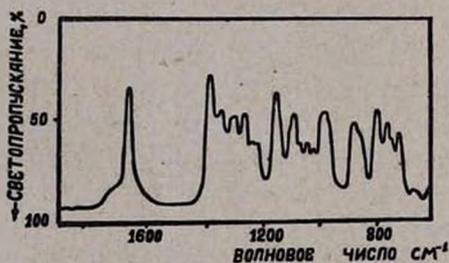


Рис. 5. ИК-спектр поглощения *транс*-4-хлороктена-4 в  $\text{CS}_2$ .

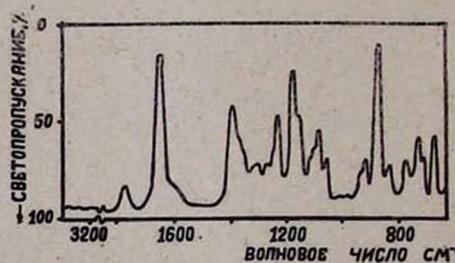


Рис. 6. ИК-спектр поглощения 2-хлоргексена-1 в  $\text{CS}_2$ .

Об окончательном выборе ключевых аналитических волн для элементарных звеньев полихлоропрена подробно будет сообщено в следующей статье. Были сняты ИК-спектры некоторых промежуточных продуктов модельных соединений: гексина-1 и *транс*-децена-5. Спектры вышеуказанных модельных соединений приведены на рисунках 1—6.

## ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆ

I. Գալիլորասպրեների մոդելային միացությունների սինթեզ

Գ. Ա. Չուխաջյան, Հ. Հ. Սժանջյան և Լ. Գ. Մելիքյան

## Ա մ փ ո փ ո մ

Սինթեզված են քլորապրենի պոլիմերացման ժամանակ գոյացող 1,4- և 3,4-միացման արդյունքները վերաբրտադրվող մոդելային միացութուններ՝ ցիս-4-քլորոստեն-4, ցիս-5-քլորոզեցեն-5, տրանս-4-քլորոստեն-4 և 2-քլոր-հեքսեն-1:

Տրանս-4-քլորոստեն-4-ը և 2-քլորհեքսեն-1-ը ստացվել են համապատասխան ացետիլեններին քլորաշրածին միացնելով: Գտնված են այդ միացումն իրադործելու պայմանները: Հանված են նշված մոդելային միացութունների ինֆրակարմիր սպեկտրները, որոնց հիման վրա ընտրված են քլորապրենի 1,4-ցիս-, 1,4-տրանս- և 3,4-միացման հետևանքով գոյացող խմբավորումների կլանման բնորոշ ալիքները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, Москва, 1962 г., W. W. Crouch, Ruberr and Plastics' Age, 42, 276—281 (1961); „Химия и технология полимеров“, № 11, 121 (1961).
2. Н. F. Mark, S. M. Atlas, Chem. Eng., 11, 143—152 (1962).
3. К. В. Нельсон, Изв. АН СССР, сер. физ. 6, 741 (1954); В. Н. Никитин, Б. З. Волчок, ЖФХО им. Менделеева 6, 374 (1961); К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Зав. лаб., № 6, 704 (1963); А. Кросс, Введение в практическую ИК-спектроскопию. ИЛ, Москва, 1961; Применение спектроскопии в химии, ИЛ, Москва, 1959 г.; Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, ИЛ, Москва, 1963 г.
4. D. Moreo, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. e Ind. (Milan), 41, 768 (1959).
5. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, ДАН СССР, 95, 301 (1954).
6. R. Silas, J. Jates, V. Thornton, Anal. Chem., 529 (1958).
7. J. Maynard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
8. M. Hoff, K. Greenly, J. Am. Chem. Soc., 73, 3329 (1951).
9. Синтезы орг. препаратов, № 5, ИЛ, Москва, 1948 г.
10. A. Henn, K. Greenly, J. Am. Chem. Soc., 65, 2020 (1943); 67, 484 (1945).