

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ,
МODEЛИРУЮЩИХ ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ, СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТРЕТИЧНОБУТОКСИРАДИКАЛОМ

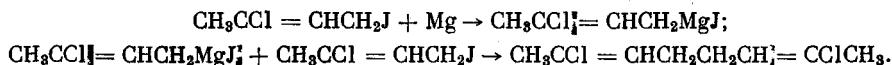
A. Л. Клебанский, В. Ф. Восик

Данное исследование имеет целью выяснение механизма радикальных реакций, протекающих в процессах структурирования синтетических каучуков, на модельных соединениях, состоящих из двух звеньев полимеров, отличающихся от последних лишь тем, что по концам вместо метиленовых групп имеются метильные группы. Последние, вследствие удаленности, не оказывают заметного влияния на характер реакций, обуславливающих структурирование полимеров и протекающих с участием двойных связей или α -метиленовых групп.

Для сопоставления реакционной способности в радикальных реакциях основных типов синтетических каучуков, полученных на основе хлоропрена, изопрена и дивинила, были синтезированы следующие модельные соединения: $\text{CH}_3\text{CCl} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3$ (1,4—4,1) (I); $\text{CH}_3\text{CCl} = = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CHCH}_3$ (1,4—1,4) (II); $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = = \text{CH}(\text{CH}_3)$ (1,4—1,4) (III); $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) — \text{CH} = \text{CH}_2$ (1,4—1,4) (IV).

Соединения (I) и (II) моделируют основные типы структур полихлоропрена с сочетанием звеньев в положениях 1,4—4,1 и 1,4—1,4 и получены нами впервые. Соединение (III) представляет модель структуры полизопрена с сочетанием звеньев в положениях 1,4—1,4, а (IV) — модель структуры полимера дивинила с расположением звеньев в 1,4—1,2.

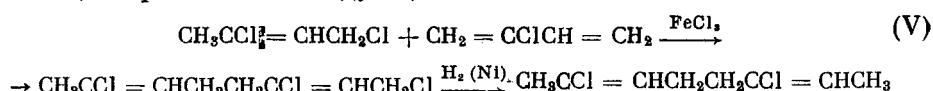
Соединение (I) — модель полихлоропрена с сочетанием звеньев в 1,4—4,1 — получено из 1-йод-3-хлорбутена-2 методом Mg-органического синтеза:



Строение соединения (I) было доказано методом инфракрасной спектроскопии и химическими методами.

Соединение (II) получено конденсацией 2-хлорбутадиена-1,3 с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии безводного FeCl_3 [1] с последующим восстановлением продукта сочетания двух молекул водородом в присутствии Ni-Ренея.

Реакция протекает по следующей схеме:



Строение промежуточного соединения (V) было ранее доказано озонолизом [1]. Строение соединения (II) установлено методом инфракрасной спектроскопии и химическими методами.

Соединение (III) — модель полиизопрена 1,4—1,4 — было получено методом, ранее описанным в литературе [2].

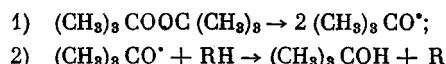
Многочисленные попытки синтеза соединения $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$, моделирующего структуру полимера дивинила с сочетанием звеньев в 1,4—1,4 по методу Леспио и сотр. [3], дали отрицательные результаты и привели к образованию в основном соединения (IV), представляющего собой модель полимера дивинила с расположением звеньев в 1,4—1,2. Такие же результаты были получены при применении других методов синтеза этого соединения. В связи с этим его реакционная способность в радикальных реакциях не была исследована.

Взаимодействие свободных радикалов с указанными модельными соединениями может происходить по двум направлениям: 1) присоединение по двойной связи и 2) отрыв водородного атома от метиленовой группы, расположенной в α -положении к двойной связи.

Направление и степень протекания реакций со свободными радикалами в ненасыщенных соединениях зависят от положения двойной связи и структуры свободных радикалов. Этот вопрос был за последние годы предметом ряда исследований [4,5], которые установили, что основной реакцией ненасыщенных соединений, содержащих внешнюю двойную связь, является присоединение свободных радикалов. Для олефинов с внутренней двойной связью основной реакцией является отрыв водородных атомов от метиленовой группы, находящейся в α -положении к двойной связи.

Изучение относительной реакционной способности и направлений реакций приведенных выше модельных соединений (I)—(IV) было проведено для различных радикалов. В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии модельных соединений только с одним источником свободных радикалов — с перекисью *трет*-бутила $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, образующей кислородсодержащий радикал $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$.

Распад перекиси *трет*-бутила происходит в две стадии:



или



Кинетика распада была изучена Растом с сотрудниками [6]; и ими было показано, что распад подчиняется уравнению реакции 1-го порядка. Преобладающим направлением является отщепление атомов водорода, присоединение же по двойной связи идет в незначительной степени. При наличии среды, содержащей активные водородные атомы, образуется в основном триметилкарбинол, в тем большей степени, чем активнее атом водорода. Образование ацетона протекает в меньшей степени.

По соотношению $(\text{CH}_3)_3\text{COH}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ можно количественно судить о реакционной способности исследуемых соединений. Для совместного определения продуктов распада (ацетон, триметилкарбинол и нераспавшаяся перекись) применяли метод инфракрасной спектроскопии. Нами была исследована активность для четырех молярных концентраций растворов перекиси в указанных модельных соединениях (1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, и 1 : 10). Данные одного из опытов для соотношения 1 : 4 приведены в табл. 1.

Таблица 1
Взаимодействие модельных соединений с перекисью *трет*-бутила

Наименование соединения	Триметилкарбинол ацетон
Модель полихлоропрена 1,4—1,4	2,2
То же 1,4—4,1	3,0
Модель полиизопрена 1,4—1,4	6,0
Модель полибутадиена 1,4—1,2	4,3

Эти данные показывают, что по активности в реакциях отщепления водорода от α -метиленовой группы *трет*-бутоксирадикалом указанные модельные соединения могут быть расположены в следующий ряд: полизопрен $1,4-1,4 >$ полибутадиен $1,4-1,2 >$ полихлоропрен $1,4-4,1 >$ полихлоропрен $1,4-1,4$.

После завершения опытов определяли непредельность соединений. У соединения, моделирующего структуру полимера дивинила $1,4-1,2$, было установлено наличие только одной двойной связи; по-видимому, присоединение радикалов происходило по внешней двойной связи. У других соединений непредельность не изменялась. Это указывает на то, что реакция со свободным радикалом происходила лишь у α -метиленовой группы.

Кроме указанных выше четырех модельных соединений в реакции с *трет*-бутоксирадикалом исследовали также винилциклогексен, являющийся циклическим димером дивинила. В результате распада перекиси в среде этого димера образовывался каучукоподобный полимер, ни в чем нерастворимый и, очевидно, сильно структурированный. Факт образования такого полимера очень интересен, но образуется ли полимер путем сочетания циклов или боковых винильных групп, пока еще не выяснено.

Экспериментальная часть

2, 7-Дихлороктадиен-2,6 (I). Исходным продуктом служил 1,3-дихлорбутен-2, который обменной реакцией с NaJ или KJ в ацетоне был превращен в 1-йод-3-хлорбутен-2 с т. кип. $70^\circ/18 \text{ м.м.}$ Из последнего при помощи Mg-органического синтеза было получено соединение (I); т. кип. $78^\circ/100 \text{ м.м.}$, $n_D^{20} 1,4830$, $d_4^{20} 1,0566$, непредельность 94% от теоретического.

Найдено: мол. вес. 177,4; Cl (общий) 39,5%.
 $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено: мол. вес. 179; Cl(общий) 39,9%.

2,6-Дихлороктадиен-2,6 (II). Для синтеза этого соединения применяли свежеразогнанный 2,6,8-трихлороктадиен-2,6 с константами, приведенными в литературе [1]. В этом соединении омыляемый хлор гидрировали водородом в присутствии Ni-Ренея без изменения непредельности. Вакуумной разгонкой выделяли соединение (II) с т. кип. $73^\circ/10 \text{ м.м.}$, $n_D^{20} 1,4680$, $d_4^{20} 1,0108$, непредельность 96% от теоретического.

Найдено: мол. вес. 174,5; Cl (общий) 39,4%.
 $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено: мол. вес. 179; Cl(общий) 39,9%.

Соединения (III) и (IV), как указывалось выше, получали методами, описанными в литературе [2, 3].

Перекись *трет*-бутила получали по методу Миласа и Соченора [7] из *трет*-бутилового спирта и перекиси водорода. Навеску перекиси помещали в двурогую ампулу емкостью 5 мл и разбавляли необходимым по весу количеством октадиена. Нами были исследованы четыре молярных соотношения «перекись: димер», а именно, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 10. Ампулы охлаждали при -70° , эвакуировали, продували азотом, запаивали и помещали в термостат при 135° на 7,5 час., после чего ампулы охлаждали, вскрывали и их содержимое разбавляли необходимым количеством абсолютного CCl_4 для анализа.

Для качественного определения образовавшихся trimetilкарбина, ацетона и нераспавшейся перекиси в смеси применяли метод инфракрасной спектроскопии¹. Определения проводили на автоматическом двухлучевом спектрометре ИКС-2 с солевыми кюветами из KCl при толщине слоя 1 мм. Для каждого компонента были построены градуиро-

¹ Все измерения методом инфракрасной спектроскопии были сделаны ст. научным сотрудником кафедры химии Военной академии транспорта и тыла Г. И. Семеновым.

вочные кривые на эталонных растворах (в среднем 10 эталонных растворов) в координатах: поглощение в % — концентрация компонента. Для исследуемых растворов на этих графиках по величине поглощения, определяемой на спектрометре, находили соответствующую концентрацию.

Таблица 2

Анализ продуктов распада перекиси *трем*-бутила в присутствии октадиенов при 135°

Октадиен	Взято перекись, г	Распад, %	Получено		$\frac{(\text{CH}_3)_3\text{COH}}{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}$
			триметилкарбина	ацетона	
2,7-Дихлороктадиен-2,6	0,0582	14	0,026	0,009	3,0
2,6-Дихлороктадиен-2,6	0,1553	42	0,0491	0,022	2,3
2,6-Диметилоктадиен-2,6	0,066	16	0,037	0,0056	6,0
5-Метилгептадиен-2,6	0,0816	24	0,039	0,009	4,3

Выводы

1. Впервые синтезированы 2,7-дихлороктадиен-2,6 ($\text{CH}_3\text{CCl} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3$) и 2,6-дихлороктадиен-2,6 ($\text{CH}_3\text{CCl} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CHCH}_3$), моделирующие структуры полимеров хлоропрена с сочетанием звеньев в положениях 1,4—4,1 и 1,4—1,4.

2. Изучено взаимодействие *трем*-бутооксирадикала ($(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$) с четырьмя непредельными соединениями, являющимися моделями структур полимеров хлоропрена, изопрена и бутадиена.

3. Установлен следующий ряд активности исследованных соединений: полизопрен 1,4—1,4 > полибутадиен 1,4—1,2 > полихлоропрен 1,4—4,1 > полихлоропрен 1,4—1,4.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию
16 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. К л е б а н с к и й, А. Г. С а я д я н, М. Г. Б а р х у д а� я н, Ж. общ. хим. 28, 569, 1958.
2. G. Du pont, R. D u l l o n, V. Destreax, Bull. soc. chim. France, 6, 83, 1939.
3. R. L e s p i l a u, P. Heitzmann, Bull. soc. chim. France, 3, 273, 1936.
4. M. Szwarc, J. Polymer Sci. 16, 367, 1955; M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6343, 1957.
5. Е. Б. М и л о в с к а я, Б. А. Д о л г о п л о с к и й, Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1957, 494.
6. I. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
7. N. A. Milas, D. M. Surgeon, J. Amer. Chem. Soc., 68, 205, 1946.

STUDIES ON THE REACTIVITY TOWARDS RADICALS OF COMPOUNDS
MODELING THE BASIC TYPES OF SYNTHETIC RUBBERS. I.
INTERACTION WITH TERTIARY BUTYL RADICAL

A. L. Klebanskii, V. F. Vosik

Summary

The compounds 2,7-dichloroctadiene-2,6 and 2,6-dichloroctadiene-2,6 modeling the structure of chloroprene polymers with units in 1,4—4,1 and 1,4—1,4 combination have been synthesized for the first time.

The interaction of the tert. butoxy radical ($(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$) with the four unsaturated compounds: $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH}_3$ (I); $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (II); $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$ (III); $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ (IV), models of the structures of chloroprene, isoprene and butadiene polymers has been investigated. The following order of reactivities has been established for the compounds: III>IV>I>II.