

полифенилацетилена, имеющих ион-радикальную природу и ответственных за наличие сигнала ЭПР, с электронно-донорными молекулами растворителя происходит вовлечение электронов донора в общую систему электронов ион-радикалов, что приводит к частичной компенсации спинов.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. М. Казаковой и Б. И. Шапиро за помощь, оказанную при снятии спектров ЭПР.

Выводы

1. При взаимодействии полимера с сопряженными связями полифенилацетилена с донорными молекулами растворителя возможно образование π-комплексов, приводящее к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР.

2. Исследована динамика процесса нарастания парамагнетизма полифенилацетилена при его термообработке и найдена энергия активации реакции распада комплекса, равная 4,5 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1962, № 12, 23.
2. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек соед., 1, 1817, 1959.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
5. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, Докл. АН СССР, 144, 1316, 1962.
6. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
7. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 1494.
8. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
9. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
10. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 8, 736, 1966.
11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолек. соед., 6, 1773, 1964.

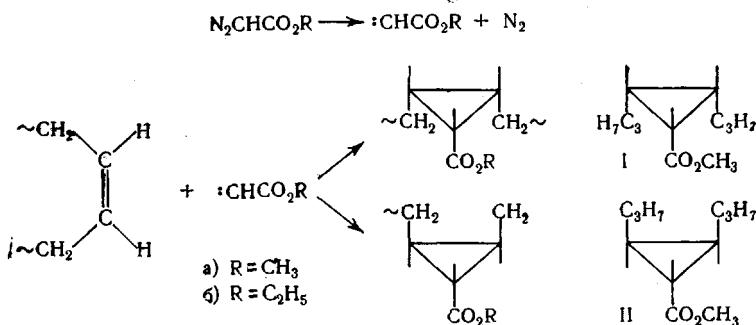
УДК 678.762:678.01:54

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБАЛКОКСИКАРБЕНОВ К *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНУ

И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Р. Р. Костиков

Ранее было найдено, что карбалкоксикарбены присоединяются к *цис*-1,4-полибутадиену с образованием циклопропановых группировок в цепи полимера [1, 2]. Как известно, карбены присоединяются к олефинам с внутренней двойной связью стереоспецифически в *цис*-положение, т. е. с сохранением относительного пространственного расположения заместителей [3, 4] (например, из *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 присоединением дигромкарбена получаются *цис*-1,2-диметил-3,3-дигромцикло propane и *транс*-1,2-диметил-3,3-дигромцикло propane соответственно). Поэтому продукт присоединения карбенов к *цис*-1,4-полибутадиену также является стереорегулярным. Однако присоединение несимметричнозамещенных карбенов, например карбалкоксикарбенов (КАОК), может приводить к появлению *син-анти*-стереоизомерии, связанной с расположением кар-

баллоксигруппы по отношению к алкильным заместителям в цикле. В случае олефинов, не обладающих осью симметрии C_2 или центром симметрии, присоединение несимметричнозамещенных карбенов протекает нестереоселективно [4–7].

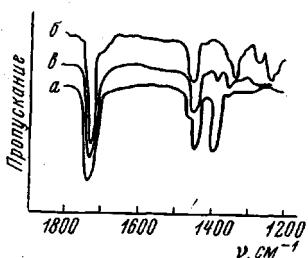


В этой работе для выяснения стереонаправленности реакции присоединения карбена по симметричнозамещенной двойной связи полимера применен метод ИК-спектроскопии с использованием модельных соединений — метиловых эфиров *цикло*, *цикло-цис*- и *транс*, *транс*-2,3-дипропилциклогексанкарбоновых кислот, т. е. *син*-(I) и *анти*-(II) стереоизомеров соответственно.

Сравнение ИК-спектров I и II показало, что *син*-форма характеризуется наличием полосы поглощения средней интенсивности в области 1385 cm^{-1} , отсутствующей в спектре *анти*-формы (рис. 1). Учитывая, что эта же полоса присутствует и в спектре *син*-формы метилового эфира 3,3-дигидропропанкарбоновой кислоты [8] и что, как ранее было показано [9], ИК-спектры эфиров 2,3-дикарбоновых кислот нечувствительны к изменению величины алкильных заместителей, можно считать оправданным определение доли *син*-формы циклопропановых звеньев в полимере по интенсивности полосы 1385 cm^{-1} с использованием в качестве внутреннего стандарта полосы 1724 cm^{-1} (группа $>C=O$). Для расчетов использовали градуировочные кривые, полученные на основании спектров смесей I и II известного состава.

Результаты количественных определений указывают на значительно большую величину отношения *анти/син* в случае реакции *цикло*-1,4-полибутадиена с карбометоксикарбеном, чем в случае аналогичных реакций *цикло*-октена-4 (*анти/син* = $\sim 2:1$) и *цикло*-децена-5 (*анти/син* = $\sim 1:1$). Соотношение *анти/син* в полимере практически одинаково как при использовании растворимого катализатора (стеарат меди), так и гетерогенного (медная бронза, полухлористая медь) и, кроме того, не изменяется с глубиной превращения двойных связей в циклопропановые группировки или при изменении природы растворителя (таблица). Преобладание *анти*-формы циклопропановых группировок имеет место также при взаимодействии карбометоксикарбена с *цикло*-1,4-полибутадиеном.

Большая стереоселективность карбенов в реакции присоединения к ненасыщенному полимеру по сравнению с реакциями присоединения к олефинам объясняется, по-видимому, стерическими факторами, связанными с агрегацией полимера либо с гетерогенным, либо с комплексным катализаторами, образующимися при взаимодействии стеарата меди и диазоуксусного эфира [10]. Постоянство стереоселективности реакции



ИК-спектры *цикло*-I-(a) и *анти*-II-стереоизомеров (b) и полимера (c)

Соотношение анти/син-форм циклопропановых звеньев в продуктах взаимодействия *цис*-1,4-полибутадиена с метилдиазоацетатом

Условия реакции		Глубина превращения двойных связей в циклопропановые группировки, мол. %	Количество * син-формы, %
растворитель	катализатор		
Циклогексан	Медная бронза	4	7
То же	Полухлористая медь	6	8
» »	То же	18	8
» »	Стеарат меди	29	16
» »	То же	43	14
Диоксан	Медная бронза	28	13
То же	То же	80	15
» »	Полухлористая медь	11	9
» »	То же	18	8
» »	» »	27	12
» »	» »	36	12
» »	» »	50	8
» »	» »	64	11
» »	» »	72	12
» »	Стеарат меди	5	8
» »	То же	11	11
» »	» »	28	9
среднее 11 ± 5%			

* Точность определения ±5% абсолютная.

карбометоксикарбена с *цис*-1,4-полибутадиеном при изменении природы растворителя связано, по-видимому, с тем, что растворитель не участвует в переходном комплексе олефин — катализатор — карбен.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии установлено, что присоединение карбонатоксикарбенов по двойным связям *цис*-1,4-полибутадиена приводит к образованию циклопропановых группировок в цепи полимера с преобладанием анти-формы, т. е. *транс,транс*-расположения заместителей в цикле.

2. Величина отношения анти/син-форм не зависит от глубины превращения двойных связей, природы растворителя и катализатора, использованного для генерирования карбонатоксикарбенов из диазоуксусных эфиров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Авт. свид. СССР, 176065, 1961; Бюлл. изобретений, 1965, № 21, 47.
2. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Н. Д. Виноградова, Высокомолек. соед., 8, 186, 1966.
3. R. Skell, A. Gagneg, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3409, 1956.
4. W. von, E. Doering, T. Mole, Tetrahedron, 10, 65, 1960.
5. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантова, Фу Гуй Сия, Г. А. Коричев, Ж. общ. химии, 32, 928, 1962.
6. И. А. Дьяконов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 436, 1962.
7. R. A. Moss, J. Organ. Chem., 30, 3261, 1965.
8. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, Ж. общ. химии, 34, 1383, 1964.
9. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, Ж. органич. химии, 2, 823, 1966.
10. И. А. Дьяконов, А. Г. Витенберг, М. И. Комендантова, Ж. органич. химии, 1, 1183, 1965.