

УДК 66.095.26:678.742 + 661.715.5.01:54

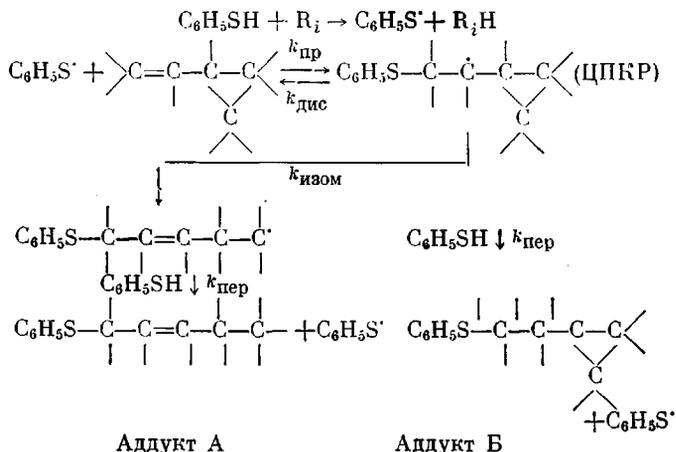
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
АЛКЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ
ПОСРЕДСТВОМ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Н. Д. Виноградова,
А. М. Гулиев, О. С. Фомина, А. С. Хачатуров

Ранее нами была установлена возможность осуществления свободно-радикальной полимеризации некоторых производных алкенилциклопропанов (АЦП), причем структура образующихся полимеров указывала на то, что процесс осуществляется в результате раскрытия как двойной связи, так и цикла. Было выдвинуто предположение о реализации в этом случае двухстадийного изомеризационного процесса, первой стадией которого является атака свободного радикала по двойной связи с образованием циклопропилкарбинильного радикала, который на второй стадии изомеризуется с раскрытием цикла [1]. Это предположение было подтверждено исследованием кинетики полимеризации и определением структуры цепи полимера [2].

Ввиду значительного интереса, который представляют полимеры нового типа, образующиеся при подобном рода процессе, нами было предпринято исследование поведения ряда АЦП в реакциях свободнорадикального присоединения тиофенола с целью установления корреляций между строением этих соединений и реакционной способностью двойной связи, а также способностью к изомеризации с раскрытием цикла. Исследованию был подвергнут следующий ряд соединений, синтезированных в основном реакциями присоединения карбенов к сопряженным диенам [3] (табл. 1) *.

Как уже было показано [4], исследуемая реакция протекает по двухстадийному изомеризационному механизму, первой стадией которого является образование аддукт-радикала циклопропилкарбинильного типа (ЦПКР)



* Вещества I, II и III были предоставлены нам О. М. Нефедовым, которому авторы выражают свою благодарность.

Реакция присоединения тиофенола была выбрана нами потому, что требовалось, во-первых, полностью предотвратить возможность образования даже олигомеров, и, во-вторых, обеспечить возможность установления структуры аддуктов методом ЯМР. Реакция с тиолами обладает рядом преимуществ по сравнению с реакциями присоединения алкильных радикалов, часто используемыми для оценки сравнительной реакционной способности мономеров. В то же время здесь возможны кинетические ослож-

Таблица 1
Исходные алкенилциклопропаны формулы $R''' \text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CR}''-\text{CR}'''\text{R}'$

	I	II	III	IV	V	VI
R	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H
R'	H	H	H	COOC ₂ H ₅	CONH ₂	COOC ₂ H ₅
R''	H	H	H	H	H	CH ₃
R'''	H	H	H	H	H	H
R''''	H	H	H	H	H	H

Продолжение

	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
R	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H
R'	CONH ₂	CN	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	Cl	Cl
R''	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃
R'''	H	H	H	CH ₃	H	H	H
R''''	H	H	H	H	H	Cl	Cl

нения, так как реакция свободнорадикального присоединения тиолов к непредельным соединениям в принципе обратима на первой стадии вследствие возможности диссоциации аддукт-радикала.

Относительные реакционные способности (ОР) двух сравниваемых соединений могут быть определены по формуле Ингольда — Смита.

$$OP = \frac{\lg [M]_0/[M]_t}{\lg [M']_0/[M']_t} \quad (1)$$

где $[M]_0$ и $[M']_0$ — начальные, а $[M]_t$ и $[M']_t$ — конечные концентрации соединений, одновременно реагирующих с общим реагентом. В том случае, когда исследуемые реакции необратимы, получаемая из опыта величина ОР представляет собой константу относительной реакционной способности $k_{отн} = k_{пр}/k_{пр}'$, где $k_{пр}$ и $k_{пр}'$ — константы скорости реакций присоединения к исследуемой паре соединений.

Рассмотрим дифференциальные уравнения, применимые к исследуемой реакции:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{пр}[M][C_6H_5S] - k_{дис}[ЦПКР] \quad (2)$$

$$\frac{d[ЦПКР]}{dt} = k_{пр}[M][C_6H_5S] - k_{дис}[ЦПКР] - k_{изом}[ЦПКР] - k_{пер}[ЦПКР][C_6H_5SH] \quad (3)$$

В приближении стационарного состояния

$$\frac{d[ЦПКР]}{dt} = 0 \quad [ЦПКР] = \frac{k_{пр}[M][C_6H_5S]}{k_{изом} + k_{дис} + k_{пер}[C_6H_5SH]} \quad (4)$$

Подстановка (4) в уравнение (2) дает

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{[M][C_6H_5S] \cdot k_{пр}(k_{изом} + k_{пер}[C_6H_5SH])}{k_{изом} + k_{дис} + k_{пер}[C_6H_5SH]} \quad (5)$$

Отношение скоростей расщедования исследуемой пары мономеров можно выразить так:

$$\frac{d[M]}{[M]} / \frac{d[M']}{[M']} = \frac{k_{\text{пр}}/k_{\text{пр}'}}{(k_{\text{изом}} + k_{\text{пер}}[C_6H_5SH])} \cdot \frac{(k'_{\text{изом}} + k'_{\text{дис}} + k'_{\text{пер}}[C_6H_5SH])}{(k_{\text{изом}} + k_{\text{дис}} + k_{\text{пер}}[C_6H_5SH])(k'_{\text{изом}} + k'_{\text{пер}}[C_6H_5SH])} \quad (6)$$

Интегрирование этого уравнения приведет к выражению для ОР, отражающему сложную зависимость от концентрации тиола. В частном случае, когда обратима только реакция с одним из соединений, т. е. $k_{\text{дис}} \approx 0$ и $k_{\text{дис}} \neq 0$, приходим к выражению

$$\text{ОР} = k_{\text{пр}}/k_{\text{пр}'} \cdot \frac{k'_{\text{изом}} + k'_{\text{дис}} + k'_{\text{пер}}[C_6H_5SH]}{k'_{\text{изом}} + k'_{\text{пер}}[C_6H_5SH]} = k_{\text{пр}}/k_{\text{пр}'} \cdot c \quad (7)$$

В уравнении (6) с повышением концентрации тиола поправочный множитель убывает, приближаясь к единице при $[C_6H_5SH] \rightarrow \infty$. Следовательно,

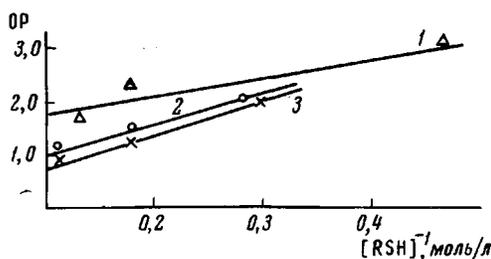


Рис. 1. Зависимость относительной реакционной способности от концентрации тиола:

1 — пара XII—I; 2 — XII—II; 3 — IX— α -метилстирол

но, обнаружение зависимости определяемой на опыте величины ОР от концентрации тиола является указанием на заметную роль диссоциации аддукт-радикала. Такая зависимость, причем линейная, была отмечена только в трех парах (I—XII, II—XII и XI— α -метилстирол) из числа исследованных нами конкурирующих реакций 10 пар мономеров. Это позволяет утверждать, что диссоциация является существенной только для аддукт-радикалов, образующихся из I, II и α -метилстирола. В этих случаях экстраполяцией на 100%-ную концентрацию тиола (~ 10 моль/л) получены значения ОР, которые могут быть приняты за относительные константы, разумеется, несколько завышенные (рис. 1).

Во всех остальных случаях полученные из опыта значения ОР непосредственно представляют собой $k_{\text{отн}}$. Эти данные представлены в табл. 2 с указанием экспериментальной погрешности. Для сравнения реакционной способности любой пары АЦП нет необходимости проводить конкурирующие реакции для всех возможных сочетаний, а достаточно получить данные по некоторому числу пар, в которых представлены по одному разу все исследуемые соединения, и произвести соответствующие пересчеты, например:

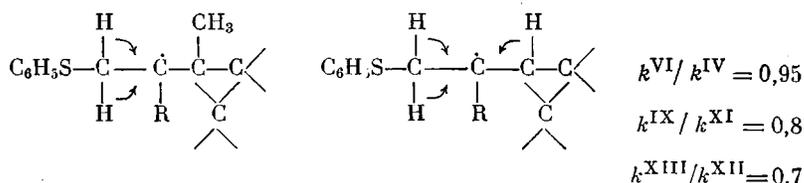
$$\frac{k^{\text{IX}}}{k^{\text{VI}}} = \frac{k^{\text{IV}}}{k^{\text{XI}}} \cdot \frac{k^{\text{XI}}}{k^{\text{VI}}} \cdot \frac{k^{\text{VI}}}{k^{\text{IX}}} = \frac{0,315 \cdot 3,37}{0,385};$$

$$\frac{k^{\text{VI}}}{k^{\text{IX}}} = \frac{0,385}{0,315 \cdot 3,37} = 0,365.$$

Полученные данные также представлены в табл. 2. Можно отметить вполне допустимый уровень погрешности и удовлетворительное согласование между экспериментом и пересчетом на основе независимых данных.

Обнаруженные зависимости реакционной способности двойной связи от строения исследованных соединений могут быть объяснены, исходя из известных представлений о повышении реакционной способности двойной связи при большем уровне стабилизации образующегося радикала. Известно, что заместитель, способный стабилизировать свободный радикал за счет сопряжения или индуктивного эффекта, стабилизирует также и двойную связь, однако всегда в меньшей мере [5]. По этой причине изопроненильные производные II и XI реакционноспособнее винильных производных I и IV ($k^{II}/k^I = 1,75$; $k^{XI}/k^{IV} = 3,2$), поскольку трет-ЦПКР, образующиеся из II и XI при присоединении радикала $C_6H_5S\cdot$, стабильнее втор-ЦПКР, образующихся из I и IV.

Меньшая реакционная способность соединений с метильным заместителем в цикле, продемонстрированная на трех парах соединений, может быть объяснена различной эффективностью сверхсопряжения:



Эффект здесь не столь значителен по сравнению с вызываемым метильной группой при двойной связи, что закономерно.

В молекулах АЦП в соответствии с рядом спектроскопических данных [6] может осуществляться сопряжение между двойной связью и трехчленным циклом, т. е. имеет место некоторая аналогия между циклопропановой группой и олефиновой двойной связью. Сопряжение оказывается возможным потому, что p -орбитали, участвующие в образовании двух соседних изогнутых связей цикла, перекрываются с p -орбиталью ближайшего углеродного атома ненасыщенной группы. Что касается способности трехчленного углеродного цикла передавать сопряжение подобно двойной связи, то до настоящего времени убедительных доказательств в пользу этого не было [7]. Поэтому особый интерес представляет обнаружение сильного влияния, оказываемого сложноэфирной группой в качестве заместителя в цикле: $k^{IV}/k^I = 3,8$ и $k^{XI}/k^{II} = 6,7$.

Нам представляется, что здесь проявляется способность трехчленного углеродного цикла передавать сопряжение между карбонильной группой и непарным электроном, что приводит к значительной стабилизации ЦПКР.

Сопоставление сложных эфиров и дигалопроизводных указывает на большую реакционноспособность первых: $k^{IV}/k^{XII} = 2,2$ и $k^{VI}/k^{XIII} = 3,16$. Причиной этого является, вероятно, меньшее взаимодействие $2p$ -орбиталей цикла с $3p$ -орбиталью неподеленной пары атома хлора по сравнению с взаимодействием с π -орбиталью карбонильной группы.

Для одного из исследованных нами соединений, а именно IV, удалось методом газожидкостной хроматографии идентифицировать стереоизомеры [3], что позволило изучить конкурирующую реакцию присоеди-

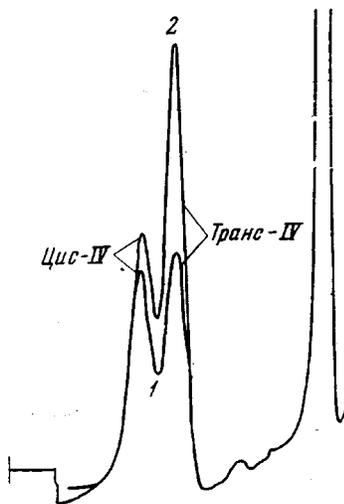


Рис. 2. Хроматограммы смеси изомеров IV:

1 — до опыта, 2 — после взаимодействия с тиофенолом

Таблица 2

Значения относительной реакционной способности АПП в реакциях свободнорадикального присоединения тиофенола

	II	IV	VI	IX	X	XI	XII	XIII	α -Метилстирол
I	0,57	0,26	0,27	0,10	0,38	0,08	0,57 \pm 0,1*	0,85	0,072
II	—	0,45	0,48	0,18	0,66	0,15	1,0 \pm 0,1*	1,52	0,13
IV	—	—	1,06 \pm 0,08	0,385 \pm 0,015	1,44 \pm 0,06	0,315 \pm 0,05	2,2 \pm 0,06	3,35 \pm 0,1	0,43
VI	—	—	—	0,365	1,38	0,297	2,08	3,16	0,41
IX	—	—	—	—	3,80	0,82	5,72	8,7	0,72 \pm 0,05*
X	—	—	—	—	—	0,216	1,57	2,3	0,19
XI	—	—	—	—	—	—	7,0	10,65	0,88
XII	—	—	—	—	—	—	—	1,46 \pm 0,09(1,52)**	0,125
XIII	—	—	—	—	—	—	—	—	0,082

* Получено экстраполицией на [C₆H₅SH] = 10 моль/л (рис. 1).

** Получено независимым пересчетом.

ния тиофенола к смеси *цис*- и *транс*-изомеров IV. При этом оказалось, что *цис*-изомер в 1,3 раза реакционноспособнее *транс*-изомера (рис. 2).

Аналогичный, не получивший объяснения факт большей реакционной способности *цис*-изомера был отмечен [8] в реакции (2-фенилциклопропил)фенилкарбинола с перекисью третичного бутила, протекающей с отрывом атома водорода от карбинольного атома С и образованием радикала циклопропилкарбинольного типа.

Большая реакционная способность *цис*-изомера IV предположительно может быть объяснена тем, что помимо существования цепи сопряжения (карбонильная группа — цикл — двойная связь) в эфирах алкенилциклопропанкарбоновых кислот оказывается возможным и другой механизм передачи электронных эффектов. Вследствие особенностей конформационного поведения циклопропановых производных можно допустить для *цис*-изомера IV перекрывание *p*-орбитали, занятой непарным электроном, с орбиталью карбонильной группы (молекулярной *p*-орбиталью или *p*-орбиталью атома кислорода), что скажется в дополнительной стабилизации *цис*-формы ЦПКР. Действительно, методом дифракции электронов [9, 10] показано, что в циклопропилметилкетоне, циклопропилкарбоксальдегиде и хлорангидриде циклопропанкарбоновой кислоты термодинамически более выгодной является *s-цис*-конформация, т. е. расположение карбонильной группы над плоскостью цикла. Если эта закономерность соблюдается и в случае сложного эфира, т. е. IV, то расчет приводит к межъядерному несвязывающему расстоянию С...О 2,4 А. На таком расстоянии интеграл перекрывания составляет еще значительную величину $\sim 0,1 \beta$.

Возможно и альтернативное объяснение, основывающееся на большем геометрическом подобии структуры переходного состояния изомеризации ЦПКР в гомоаллильный радикал со структурой *цис*-формы ЦПКР.

Эта проблема в настоящее время

изучается на ряде соединений, однако надо сказать, что предлагаемое объяснение передачи электронных эффектов не является принципиально новым, поскольку в литературе описаны реакции сольволиза бибциклических соединений, а также в аллильном и бензильном гомологических рядах, когда аномально высокие скорости реакций могут быть объяснены только стабилизацией карбокатиона за счет перекрывания с π -электронной системой, причем пространственно удаленной, чему способствует особая геометрия таких молекул [11].

Из общей схемы реакции (стр. 1866) следует, что выходы аддуктов А и Б определяются соотношением скоростей двух конкурирующих реакций: изомеризации ЦПКР и отрыва им водорода от тиола. Выяснение зависимости между этим соотношением и строением АЦП весьма важно для понимания особенностей свободнорадикальной полимеризации АЦП, в частности, выявления условий образования полимеров со структурой цепи поли(пентенамера) [2].

Для установления соотношения аддуктов А и Б использован метод ЯМР высокого разрешения. Аддукты типа А проявляются в спектре ЯМР сигналами в области $\tau = 4,0-4,8$, отвечающими протонам у двойной связи, и в области $\tau = 6,2-6,75$, отвечающими метиленовым протонам в группировке $-S-CH_2-C=C-$. В случае

VIII, IX и XI характерными являются также сигналы в области $\tau = 8,3-8,7$, отвечающие протонам метильных групп у двойной связи. О наличии аддуктов типа Б свидетельствуют широкие мультиплеты в области $\tau = 8-10$, характерные для протонов циклопропановых группировок [12] и сигналы в области $\tau = 6,9-7,3$, характерные для метиленовых протонов в группировке $C_6H_5S-CH_2-C-$ [13]. Продукты взаимодействия тиофенола со всеми АЦП, приведенными в табл. 1, по элементарному анализу отвечают составу аддуктов 1 : 1. В ЯМР-спектрах аддуктов из IV—XIII имелись лишь сигналы, соответствующие структурам аддуктов типа А (при проведении реакции при 80°). Продукты, полученные в этих же условиях из I, II и III, а также из VIII при -10° , проявляют в ЯМР-спектре сигналы, характерные для обоих типов аддуктов; соотношение последних было определено по площадям пиков соответствующих сигналов (табл. 3).

Прежде всего обращает на себя внимание значительное количество аддуктов типа Б, образующихся из I, II и III (59, 43 и 35% соответственно), что указывает на близость величин констант изомеризации и передачи цепи. Это удалось подтвердить для реакции I с тиофенолом, где были подобраны условия количественного определения соотношения аддуктов А и Б методом газожидкостной хроматографии. Как видно из сравнения хроматограмм (рис. 3), доля аддукта Б возрастает при повышении концентрации тиола. Этот факт еще раз подтверждает существование циклопропилкарбонильного радикала. Но, главное, он делает понятным обнаружение именно для I и II зависимости относительной реакционной способности от концентрации тиола.

В случае I образующийся ЦПКР, хотя и несколько стабилизирован-

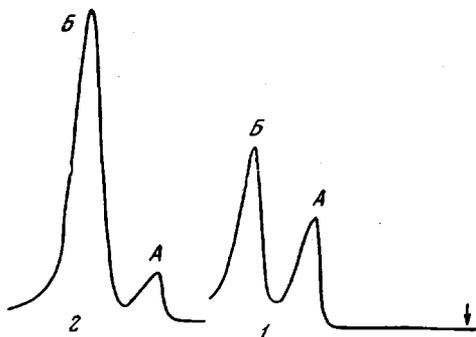


Рис. 3. Хроматограммы смеси аддуктов с тиофенолом

Соотношение I: тиол 1 : 1 (1) и 1 : 10 (2); А — аддукт А; Б — аддукт Б

Таблица 3

Структура аддуктов тиофенола с I, II и III по данным ЯМР-спектров

R	Химические сдвиги (τ) групп протонов и соответствующие площади пиков												С _{общ} * (n — количество учтенных протонов)	содержание аддукта А. %
	элементы структуры аддукта А						элементы структуры аддукта В							
	C ₆ H ₅ S-	-S-CH ₂ -C= R	-C= R	=CH-	-CH ₂ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅ S-	-S-CH ₂ -C- R	-CH- R	-C- -R	-CH-CH ₂ CH ₂			
I R=H	2,80	6,55; 6,64 д (155)	4,53—4,82 (128)	8,3—8,8 кв	8,8—9,15 тр	2,8	6,92; 7,29 д (205)	8,3—8,8 м	8,3—8,8 м	9,4—9,9 м	1588 (n = 9)	44; 42; 36 среднее —41		
II R=CH ₃	2,78	6,51; 6,57 д (99)	8,33 с (110)	4,08— 4,96	7,93—8,3 кв	9,07—9,31 тр	2,78	6,96; 7,2 д	6,8—7,1 м	8,95 д	~9,6 м	822 (n = 11)	49; 66 среднее —57	
III R=C ₆ H ₅	~2,80	6,04; 6,24 д (162)	~2,8	4,01— 4,57 д	7,77—8,6 кв	8,93—9,20 тр	~2,8	6,63; 6,73 д (90)	7,7—8,6 м	~2,8	9,5—9,8 м	1019 (n = 8)	63; 65 среднее —64	

* Без протонов фенильной группы.

Сокращения: д — дублет; кв — квартет; м — мультиплет; с — синглет; тр — триплет.

Пример расчета: для случая III: 1 протон — $1019/8 = 127$;для группировки $-S-CH_2-C=$ в аддукте А: $127 \cdot 2x = 162$, $x = \frac{162}{127 \cdot 2} = 0,63$;для группировки $-S-CH_2-C-$ в аддукте В: $127 \cdot 2(1-x) = 90$, $1-x = \frac{90}{127 \cdot 2} = 0,35$, $x = 0,65$

(x — мольная доля аддукта А в смеси).

ный сопряжением с циклом, все же является в исследуемом ряду наименее стабильным и, следовательно, $k_{\text{пер}}$ у него должна быть наибольшей. В то же время $k_{\text{изом}}$ должна быть наименьшей, так как изомеризация приводит к потере энергии стабилизации вследствие перехода от вторичного ЦПКР к первичному изомеризованному радикалу (не учитывая выигрыша энергии за счет снятия напряжения цикла). В результате может сложиться положение, когда кажущаяся суммарная константа расщепления ЦПКР снижается, а это и есть условие для проявления обратимости.

ЦПКР, образующийся из II, более стабилизирован (трет-радикал), что должно приводить к меньшей величине $k_{\text{пер}}$ по сравнению с I. Однако и $k_{\text{изом}}$ должна быть ниже, поскольку изомеризация означает переход от третичного к первичному радикалу. Поскольку образуется $\sim 57\%$ аддукта А, то следует признать, что $k_{\text{пер}}$ уменьшается в большей степени, чем $k_{\text{изом}}$.

Аналогичные рассуждения применимы и к реакции тиофенола с III: ЦПКР в этом случае еще более стабилизирован, константы обеих конкурирующих реакций понижены еще в большей мере по сравнению с I. Образование $\sim 65\%$ аддукта А также указывает на большее влияние стабилизации ЦПКР на величину $k_{\text{пер}}$, чем на величину $k_{\text{изом}}$.

Рассматривая аналогичным образом реакции с участием АЦП, содержащих в цикле заместители, способные участвовать в сопряжении, можно предсказать преимущественное образование аддукта типа А. Действительно, стабилизация ЦПКР уменьшает как $k_{\text{пер}}$, так и $k_{\text{изом}}$, однако значительный выигрыш в энергии стабилизации до 16 ккал/моль за счет перехода при изомеризации от углеводородного ЦПКР, например, к акрилатному, должен привести к существенному повышению значения $k_{\text{изом}}$. В результате суммарная кажущаяся константа скорости расщепления ЦПКР велика, что исключает обратимость. Образование в этих случаях исключительно аддуктов типа А указывает на значительное преобладание $k_{\text{изом}}$ над $k_{\text{пер}}$.

Интересно отметить, что при УФ-облучении раствора VI в тиофеноле в присутствии бензоина при -10° получен продукт, содержащий некоторое количество аддукта Б, в то время как при 80° в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты образуется только аддукт А. Следовательно, энергия активации реакции изомеризации ЦПКР, образующегося из VI, несколько выше энергии активации реакции отрыва атома водорода от тиофенола этим же ЦПКР.

Таким образом, наблюдается симбатность между способностью данного заместителя, находящегося как у двойной связи, так и в цикле, повышать реакционную способность двойной связи в АЦП и способностью направлять реакцию в сторону образования изомеризованного продукта.

Образование только аддуктов А при взаимодействии IV—XIII с тиофенолом означает, что свободнорадикальная полимеризация таких соединений будет приводить к чистой структуре замещенных поли(пентенамеров), поскольку в этих случаях конкурировать с процессом изомеризации будет реакция присоединения ЦПКР к мономерной молекуле, т. е. процесс с заведомо меньшей константой скорости, чем реакция передачи цепи на тиофенол.

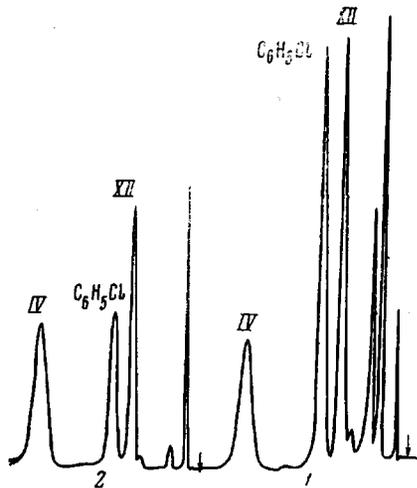


Рис. 4. Хроматограммы смеси IV + XII + хлорбензол (внутренний стандарт):
1 — до опыта, 2 — после взаимодействия с тиофенолом

Продолжение табл. 4

Опыт, №	Реагенты	Исходная смесь, моль/л				Продолжитель- ность реакции, мин.	Отношение площадей пиков хроматограмм						ОР (a/b)	ОР (a/c)									
		a	b (оп. 1—8); b+c (оп. 9, 10)	ТФ	BC		исходная смесь			конечная смесь													
							a/BC	b/BC	c/BC	a/BC	b/BC	c/BC											
6	II (b)	1,02	0,352	8,0		35				2,53	0,76	—	1,14	—									
		0,6	0,208	3,3						40	1,655	0,696			—	1,94							
7	XII (a)	1,91	1,03	5,7	Толуол	70	2,03	1,31	—	0,96	0,94	—	среднее 1,0 *	—									
		0,63	0,34	2,1						75	0,49	0,81			—	1,89							
	I (b)	1,1	0,59	7,5						55	0,82	0,745			—	2,28							
											IX (a)	1,22			1,52	5,7	Хлорбензол	20	1,75	2,27	—	1,22	
8	и-Метилсти- рол (b)	1,22	1,52	5,7	Хлорбензол	20	3,19	3,72	—	0,88	1,37	—	среднее 0,72 *	—									
		0,476	0,59	3,3						30	0,62	1,60			—	1,29							
		0,476	0,59	3,3						24	20	0,392			1,27	—	1,95						
												0,570			0,71	8,0	9	1,38	1,38	—	1,94		
		9	IV (a)	0,89						1,86	5,7	Хлорбензол			45	3,97	3,40	5,27	0,835		1,08	среднее 0,315	среднее 1,06
				0,89						1,86	5,7								30	1,22			
0,89	1,86			5,7	20	1,71		2,35															
0,89	1,86			5,7	15	2,35	0,47	3,02															
0,89	1,86			5,7	20	2,14	0,483	3,07															
0,89	1,86			5,7	20	2,14	0,483	3,07															
10	XII (a)	0,9	1,90	5,7	Хлорбензол	30	1,32	2,26	2,32	0,66	0,514	0,338	среднее 0,48	среднее 0,36									
		0,9	1,90	5,7						35	0,564	0,396			0,224								
		IV-транс (b)	0,9	1,90						5,7	35	0,564			0,396	0,224							

* Получено экстраполяцией на $[C_2H_5SH] = 10$ моль/л (рис. 1)

Экспериментальная часть *

Получение и исследование структуры аддуктов АЦП с тиофенолом. Взаимодействие АЦП с тиофенолом (ТФ) при мольном соотношении 1 : 2 проводили в запаянных ампулах в отсутствие кислорода при 80°, в течение 3 час.; инициатор—0,5 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). По окончании реакции избыток ТФ удаляли промывкой раствором Na₂CO₃. Элементарный анализ во всех случаях соответствовал составу аддукта 1 : 1. Спектры ЯМР снимали в CCl₄ при 20°; внутренний эталон — гексаметилдисулоксан, частота — 60 мГц (ЯМР-спектрометр Varian A-60). Соотношение аддуктов из I определяли также методом газожидкостной хроматографии; хроматограф «Цвет-1», неподвижная фаза — 8% полиэтиленгликольсукцината на хромосорбе W, температура 120°.

Определение относительной реакционной способности АЦП в реакциях свободнорадикального присоединения тиофенола. Исходную смесь, содержащую конкурирующие реагенты и внутренний стандарт (ВС), подвергали хроматографическому анализу. Далее, используя шприцевую методику, часть смеси помещали в противотоке аргона в тренированную ампулу, добавляли тиофенол, 0,025—0,05 мол. % ДАК, охлаждали до —78°, запаивали и помещали в термостат с температурой 60 ± 0,1°. При исследовании зависимости относительной реакционной способности от концентрации ТФ в качестве разбавителей использовали бензол (опыты 2, 4 и 8) или хлорбензол (опыт 6). Продолжительность опытов подбирали таким образом, чтобы конверсия каждого из исследуемых соединений не превышала 80%. Реакцию прерывали охлаждением до —78°, ампулу вскрывали, содержимое разбавляли бензолом, избыток тиофенола связывали углекислым свинцом, смесь центрифугировали и прозрачный раствор подвергали хроматографированию. Условия и результаты опытов приведены в табл. 4, пример хроматограммы — на рис. 4. Условия хроматографирования: неподвижные фазы 10% диоктилсебацата на ИНЗ-600 (опыты 1—6, табл. 4), 10% трицанэтоксипропана на ИНЗ-600 (опыт 9), 10% полиэтиленсукцината на целите-545 (опыт 7). Расчет относительной реакционной способности проводили по формуле (1), в которой вместо [M_i]₀ и [M_i]_t подставляли отношения площадей пиков хроматограммы, отвечающих M_i и ВС, т. е.

$$\frac{[M_i]_0}{[M_i]_t} = \frac{SM_{i0}}{S_{вс}} \bigg/ \frac{SM_{it}}{S_{вс}}$$

Авторы выражают благодарность Б. А. Долгоплюску за постоянный интерес к работе и ценные замечания при ее обсуждении.

Выводы

1. Исследованы конкурирующие реакции свободно-радикального присоединения тиофенола к ряду производных алкенилциклопропанов и установлена структура образующихся аддуктов.

2. Показано, что имеет место симбатность между способностью заместителя, находящегося у двойной связи или в цикле у второго атома С, активировать молекулу в реакции присоединения тиофенольного радикала и способностью образующегося циклопропилкарбинового радикала претерпевать изомеризацию.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 966, 1965.
2. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. И. Жеребецкая, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., А9, 1895, 1967.
3. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, И. А. Дьяконов, Т. Г. Алиева, Ж. органич. химии, 1, 1189, 1965; И. С. Лишанский, А. Б. Звягина, Ж. органич. химии, 4, 184, 1968.
4. И. С. Лишанский, А. М. Гулиев, А. Г. Зак, О. С. Фомина, А. С. Хачатуров, Докл. АН СССР, 170, 1084, 1966.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, гл. 7.
6. М. Ю. Лукина, Успехи химии, 31, 901, 1962.
7. R. Fuchs, J. J. Bloomfield, J. Organ. Chem., 28, 910, 1963; E. Trachtenberg, G. Odian, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4018, 1958.

* В экспериментальной части работы принимала участие Л. Т. Куприянова.

8. D. C. Neckers, A. P. Schaap, J. Hardy, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1265, 1966.
9. L. S. Bartell, J. P. Guillory, J. Chem. Phys., 43, 647, 1965.
10. L. S. Bartell, J. P. Guillory, A. T. Parks, J. Phys. Chem., 69, 3043, 1965.
11. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 73—74.
12. H. Weitkamp, F. Korte, Tetrahedron, 20, 2125, 1964.
13. D. N. Hall, A. A. Oswald, K. Griesbaum, J. Organ. Chem., 30, 3829, 1965.

**STUDYING OF REACTIVITY OF ALKENYLCYCLOPROPANES
BY MODEL REACTIONS**

*I. S. Lishanskii, A. G. Zak, N. D. Vinogradova, A. M. Guliev,
O. S. Fomina, A. S. Khachaturov*

Summary

At study of reactions of free-radical addition of thiophenol to 13 alkenylcyclopropanes it has been shown that reactivity of double bonds and tendency of intermediate cyclopropylcarbiny radicals to isomerize with ring-opening increase with stabilizing effect of substituents at double bond and in cycle on cyclopropylcarbiny radical. The data obtained enable to find conditions of rising of poly(pentenamers) derivativer with polar groups at free-radical polymerization of alkenylcyclopropanes.
