

ВЫВОДЫ

Впервые синтезированы триметил(триалкокси)силилалкиловые эфиры некоторых тиокислот трехвалентного мышьяка и описаны их свойства.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Чадаева, К. А. Мамаков, Г. Х. Кажай, Авт. свид. № 364620, 28.12.1972; Бюлл. изобр. № 5, 76 (1973).
2. Н. А. Чадаева, К. А. Мамаков, Г. Х. Кажай, Авт. свид. № 368276, 26.1.1973; Бюлл. изобр. № 9, 95 (1973).
3. А. Байгожин, Е. И. Панфилов, М. С. Родионова, Л. В. Березниковская, Н. А. Чадаева, Авт. свид. № 341771, 6.4.1970; Бюлл. изобр. № 19, 95 (1972).
4. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. в. 1959, 85.
5. G. A. Gornowicz, J. W. Ryan, J. L. Speier, J. Organ. Chem. 33, 2919 (1968).
6. C. Koerner, G. Rossmu, Пат. ФРГ 1163813, 27.2.1964; Chem. Abstrs 60, 44539 (1964).

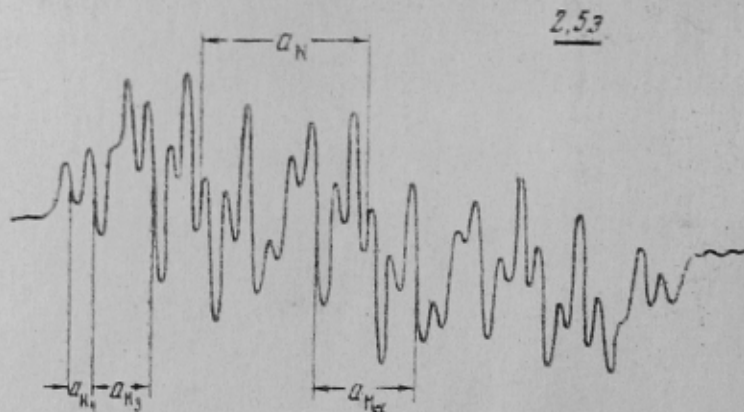
АН СССР, серия химическая, № 1, 1974

УДК 541.124:547.636.3

З. В. ТОДРЕС, М. П. СТАРОДУБЦЕВА, Д. И. КУРСАНОВ

4-НИТРО-ЦИС-СТИЛЬБЕН В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Ранее установлено, что 4,4'-динитро-цис-стильбен, вступая в реакцию электронного переноса, нацело превращается в транс-изомер [1]. В настоящей работе изучена такая реакция 4-нитро-цис-стильбена (I), построенного не столь симметрично.

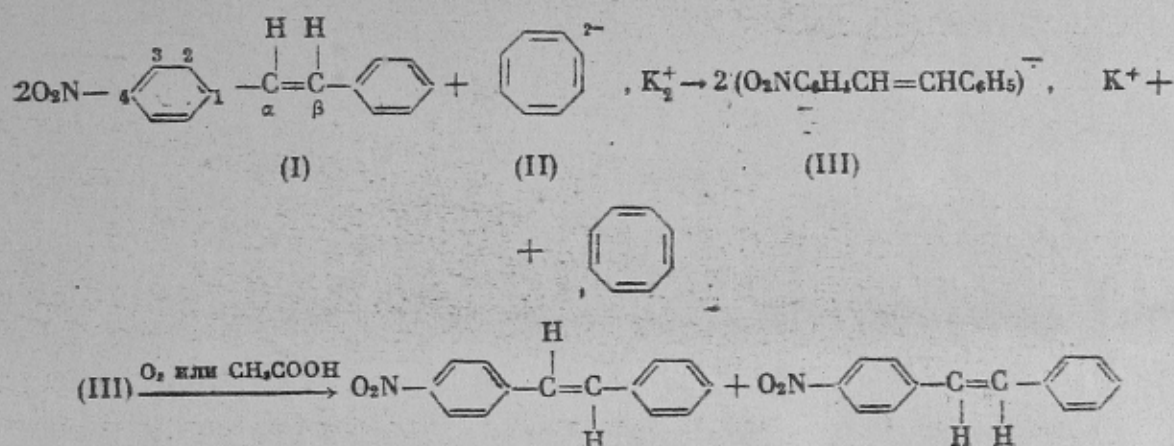


Спектр ЭПР анион-радикала, полученного взаимодействием 4-нитро-цис-стильбена с металлическим калиевым зеркалом в смеси диметоксиэтана с диэтоксиэтаном (1 : 1)

При взаимодействии с металлическим калием в ТГФ и других эфирах 4-нитро-цис-стильбен дает анион-радикал с разрешенным спектром ЭПР. Спектр (рисунок) содержит азотный триплет ($a_N = 8,9$ Гс), дублет протона α -метиновой группы ($a_{H_\alpha} = 5,5$ Гс), триплеты от орто- ($a_{H_\beta} = 3,25$ Гс) и мета-протонов ($a_{H_\gamma} = 1,25$ Гс) нитрозамещенного фенильного ядра. Других линий не обнаружено. Таким образом, делокализация неспарен-

ного электрона проявляется лишь в том фрагменте молекулы, в котором находятся нитрогруппа, связанное с ней фенильное ядро и примыкающая к нему метиновая группировка.

Для изучения стереохимии реакции проведен электронный перенос в растворе ТГФ с 4-нитро-дис-стильбеном (2 моля) в качестве акцептора и циклооктатетраендикалием (II) (1 моль) в качестве донора электронов. Образующийся циклооктатетраен определяли методом ГЖХ [2] (выход 100%); анион-радикалы нитросоединения фиксировали методом ЭПР. После обработки кислородом или разбавленной CH_3COOH из реакционного раствора выделен 4-нитростильбен (выход до 90%) в виде смеси цис- и транс-изомеров в соотношении 1,5 : 1. В опытах с использованием избытка (II) (вдвое больше, чем указано на схеме) (I) также превращался в смесь цис- и транс-изомеров. Контрольные опыты показали, что ни кислород, ни ацетат калия (образуется при обработке продуктов изучаемой реакции CH_3COOH) не вызывают каких-либо химических изменений (I) в ТГФ. Следовательно, наблюдаемые превращения можно выразить следующими схемами



Из аналогичных опытов по одноэлектронному переносу к 4-нитро-транс-стильбену был количественно возвращен исходный транс-изомер, образование циклооктатетраена при этом происходило с выходом 100%.

Таким образом, циклооктатетраендикалий количественно передает электроны цис- и транс-изомерам 4-нитростильбена, но изомеризация обнаружена только для цис-изомера и является следствием электронного переноса. В отличие от симметрично замещенного 4,4'-динитро-дис-стильбена построенный несимметрично (I) претерпевает в этих условиях лишь частичную изомеризацию. Отсутствие изомеризации в случае 4-нитро-транс-стильбена может быть обусловлено тем, что энергетический барьер перегруппировки анион-радикала этого соединения в цис-изомер оказывается в условиях эксперимента непреодолимо высоким. Так, по данным расчета [3], превращение аниона цис-стильбена в транс-изомер требует ~ 10 ккал/моль, тогда как обратный переход от транс- к цис-форме ~ 18 ккал/моль.

Существенно отметить также, что среди продуктов электронного переноса к 4-нитростильбенам после обработки CH_3COOH не было обнаружено 4-нитродибензила. Иначе говоря, в анион-радикале 4-нитростильбена этиленовая связь способна участвовать в изомеризации, но не способна к протонированию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные вещества имели характеристики, совпадающие с литературными. Методика работы описана в [1]. Наличие цис- и транс-изомеров 4-нитростильбена устанавливали ТСХ на силикагеле, используя в качестве элюента смесь н.гексан: бензол (7 : 3), а в качестве свидетелей — чистые препараты транс- (R_f 0,55) и цис- изомеров (R_f 0,80). Для разделения смеси применяли н.пентан (растворяется только цис-изомер). Идентичность выделяемых продуктов с образцами заведомого строения определяли по температуре плавления соответствующих проб смешения.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие 4-нитро-цис-стильбена с циклооктатетраендикалием в ТФФ приводит к парамагнитным продуктам, которые при обработке кислородом или уксусной кислотой дают смесь исходного вещества с транс-изомером.

2. 4-Нитро-цис-стильбен при электронном переносе превращается в анион-радикал (K^+ -соль) с частичной делокализацией электрона в пределах нитрофенильного ядра и примыкающей к нему группы CH . Этиленовая связь в таком радикале способна участвовать в изомеризации, но не способна к протонированию.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР, Москва

Поступило
11.VII.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Тодрес, Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР 205, 1117 (1972).
2. З. В. Тодрес, Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970, 1749.
3. A. Golbiewski, A. Parczewski, Acta phys. pol. A41, 727 (1972).

УДК 541.15 : 542.952.6 : 547.413

Р. А. НАБЕРЕЖНЫХ, А. Д. СОРОКИН, Е. В. ВОЛКОВА,
А. В. ФОКИН

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРОЛЕФИНОВ

Как известно, скорость полимеризации определяется активностью мономера и активностью соответствующего радикала [1]. В ряду фторзамещенных этиленов скорость гомополимеризации возрастает по мере увеличения числа атомов фтора в молекуле мономера [2]. Однако исследование гомополимеризации не позволяет оценить раздельное влияние указанных факторов. Это может быть сделано при изучении реакции сополимеризации. Для определения относительной активности фторолефинов нами изучена их сополимеризация с тетрафторэтиленом (ТФЭ).

Сополимеризацию ТФЭ с этиленом, винилфторидом, винилиденфторидом, трифторэтиленом, трифторхлорэтиленом и гексафторпропиленом проводили в жидкой фазе при 0° под действием γ -излучения ^{60}Co при мощности дозы 1 рад/сек. Выход сополимера определяли весовым путем, а его состав — по данным хроматографического анализа смеси непрореагировавших мономеров. Величины констант сополимеризации, рассчитанных по интегральному методу Майо и Льюиса [3], даны в табл. 1. Порядок расположения мономеров в табл. 1 соответствует падению их активности в реакции с полимерным радикалом, оканчивающимся звеном ТФЭ.

По наиболее достоверным знаниям параметров $Q-e$ для этилена и трифторхлорэтилена [4] и найденным нами значениям относительных активностей рассчитаны величины Q_1-e_1 для ТФЭ, а на основе этих данных — для остальных сомономеров (табл. 2).