

УДК 541.515 : 547.315.2

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

И. Б. Афанасьев и Г. И. Самохвалов

Обзор посвящен реакциям радикального присоединения и теломеризации сопряженных диенов с галогенипропионовыми алифатическими углеводородами, меркаптанами, сульфонилхлоридами, станинанами, трет.-бутилгипохлоритом, хлором и бромистым водородом. Рассматриваются механизмы реакций, протекающих под действием обычных радикалообразующих инициаторов, а также окислительно-восстановительных систем на основе солей металлов переменной валентности, особенности реагирования ведущего цепь аллильного радикала, обусловленные его малой реакционной способностью. Значительная часть статьи посвящена вопросам структурной и пространственной изомерии продуктов присоединения, кинетике обсуждаемых реакций и реакциям некоторых аналогов сопряженных диенов. Библиография — 86 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	687
II. Механизм радикальных реакций сопряженных диенов	688
III. Реакции с разрывом связей C—X, (X=H, Hal) в молекуле телогена	689
IV. Реакции с разрывом связей Si—X, Sn—X, N—X, P—X, O—X, S—X, Cl—X, Br—X, (X=H, Hal) в молекуле телогена	691
V. Структурная изомерия теломеров. Конкуренция между 1,2- и 1,4-присоединением	693
VI. Структурная изомерия теломеров. Конкуренция между 1,4- и 4,1-присоединением	702
VII. Пространственная изомерия теломеров	704
VIII. Кинетические исследования	706
IX. Аналоги сопряженных диенов	707

I. ВВЕДЕНИЕ

Непредельная изопренOIDНАЯ цепь с регулярно расположенными метильными группами составляет основу строения важнейших природных соединений — каротиноидов, витамина А, терпеноидов, натурального каучука, боковых цепей убихинонов, витаминов К и Е. В результате ее циклизации образуются циклические моно-, ди- и тритерпены, а также их структурные аналоги, лежащие в основе строения стероидных гормонов, стероидных алкалоидов и ряда других природных соединений.

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении биогенеза природных изопреноидов, в идентификации промежуточных соединений, которые образуют строительные блоки их биосинтеза. Однако остается еще и много неясного в понимании процессов образования непредельных изопреноидных цепей с их строгой стерической и структурной специфичностью¹.

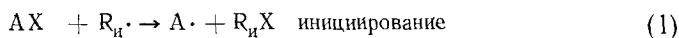
Реакции радикального присоединения и теломеризации сопряженных диенов, приводящие к изопреноидам или их ближайшим аналогам, отличаются рядом особенностей. Малая активность и, следовательно, большая избирательность растущего аллильного радикала, структурная и пространственная изомерия теломеров представляют интерес для тео-

рии свободно-радикальных реакций. Кроме того исследования по свободно-радикальной изомеризации и циклизации ненасыщенных соединений, в частности теломеров сопряженных диенов, возможно, открывают путь к синтезу циклических аналогов природных соединений.

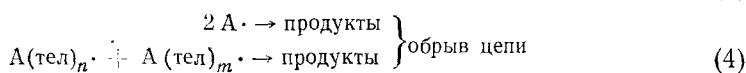
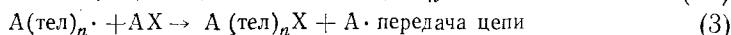
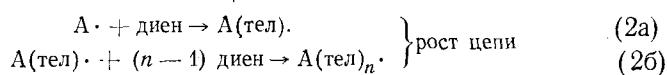
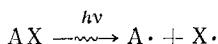
Настоящий обзор может представить интерес для исследователей, работающих как в области химии свободных радикалов, так и в области синтеза природных соединений.

II. МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

В 1936 г. Карап, Марголис и Майо² обнаружили влияние перекисей на соотношение изомеров бромбутенов, образующихся в реакции бутадиена-1,3 с бромистым водородом. Поэтому для образования 1,4-изомера был предложен свободно-радикальный механизм, который в дальнейшем многократно подтверждался. В случае радикальных реакций сопряженных диенов механизм Карапа можно представить общей схемой:



или



Здесь $R_i \cdot$ — радикал инициатора, AX — молекула соединения (телогена), присоединяющегося к диену. Присоединение нескольких молекул диена к радикалу телогена $A \cdot$ приводит к образованию теломерного радикала $A(\text{тел})_n \cdot$ и далее — к теломерным продуктам $A(\text{тел})_n X$.

Существенное отличие этого механизма от механизма радикальной теломеризации этиленовых углеводородов и несопряженных диенов заключается в том, что в данном случае теломерный радикал является аллильным, т. е. мало реакционноспособным. Поэтому определяющую роль в осуществлении цепного механизма играют энергия диссоциации связи $A-X$ и тепловой эффект реакции передачи цепи (3). Если энергия диссоциации $D(A-X)$ сравнительно высока и тепловой эффект ΔH стадии (3) отрицателен, реакция становится невозможной (при обычных температурах) вследствие малой активности радикала $A(\text{тел})_n \cdot$.

В табл. I приведены ориентировочные значения $D(A-X)$ и ΔH для реакций диенов $\text{CH}_2=\text{CRCH=CH}_2$ ($R=\text{H}, \text{CH}_3$) с рядом галогеносодержащих соединений. Так как в данном случае присоединение должно идти в основном в положения 1,4 (стр. 696), то при расчетах предполагалось, что $D(\text{ACH}_2\text{CR=CHCH}_2-X) \approx D(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-X)$.

В соответствии с этими расчетами исследование реакций изопрена с соединениями, приведенными в табл. I, показало⁴, что в стеклянных ампулах, в присутствии перекиси бензоила или азоизобутиронитрила, а также под действием УФ излучения при 20—100° реагирует только трихлорбромметан, стадия передачи цепи для которого наименее эндотермична (практически термонейтральна).

Важной разновидностью механизма Карапа является схема радикальной теломеризации диенов, инициируемой окислительно-восстанов-

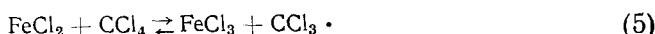
вительными системами на основе солей металлов переменной валентности. В этом случае соли металлов участвуют не только в стадии инициирования, но и в передаче цепи. Так например, четыреххлористый углерод легко вступает в реакцию с бутадиеном-1,3^{5,6} и изопреном⁴, если в

ТАБЛИЦА 1

Энергия диссоциации связи $D(A-X)$ и тепловой эффект реакции передачи цепи ΔH для присоединения галогеналканов к сопряженным диенам

$A-X$	$D(A-X)^3$, ккал/моль	$D(ACH_2CR=CHCH_2-X)^3$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль
CCl_3-Br	$49,5 \pm 3$	$47,5 \pm 2$	-2 ± 3
CCl_3-Cl	67	$60,4 \pm 3$	-7 ± 3
C_2H_5-I	51	$34,1 \pm 1,5$	$-17 \pm 1,5$
CCl_3-H	90 ± 3	77	13 ± 2

качестве инициатора применяется система хлорное железо — хлоргидрат диэтиламина — бензоин. При этом предполагается⁶, что инициирование и передача цепи происходят за счет следующих реакций (для случая бутадиена):

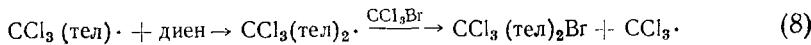
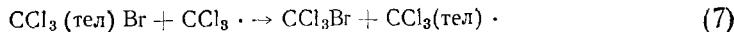


Обе реакции, по-видимому, являются равновесными. Поскольку $D(FeCl_2-Cl) = 50$ ккал/моль³, то тепловой эффект реакции (6) $\Delta H \approx \approx +10$ ккал/моль, т. е. хлорное железо является значительно более эффективным передатчиком цепи, чем четыреххлористый углерод. Возможно и другое объяснение действия окислительно-восстановительных систем. Растворители, применяемые для гомогенизации реакционной смеси при окислительно-восстановительном инициировании, вероятно, также участвуют в реакции. При этом могут образовываться промежуточные очень реакционноспособные соединения («посредники»), являющиеся эффективными передатчиками цепи. Такой механизм был предложен⁷ для инициирования солями железа теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом в изопропиловом спирте; при этом предполагается, что в роли посредника выступает хлоркарбинол $(CH_3)_2CCl(OH)$.

III. РЕАКЦИИ С РАЗРЫВОМ СВЯЗЕЙ С—Х (Х=Н, Hal) В МОЛЕКУЛЕ ТЕЛОГЕНА

В отличие от несопряженных диенов и этиленовых углеводородов сопряженные диены с большим трудом реагируют по свободно-радикальному механизму с соединениями, в случае которых передача цепи происходит за счет связи С—Х, где Х=Н, Hal. Это объясняется сравнительно высокими значениями энергий диссоциации соответствующих связей и малой активностью теломерного аллильного радикала. Наиболее подробно изучены реакции трихлорбромметана, который легко реагирует с бутадиеном-1,3^{8-12, 14}, изопреном^{4, 13}, 2,3-диметилбутадиеном-1,3¹³, 2-трет.-бутилбутадиеном-1,3^{15, 16}, 1,1,3-трифторбутадиеном-1,3¹⁷, циклопентадиеном¹⁸ и циклогексадиеном-1,3¹⁸. Для инициирования этих реакций применяли перекиси, облучение видимым и УФ светом, рентге-

новскими и γ -лучами. Возможно также термическое инициирование. Основным продуктом реакции был теломер $\text{CCl}_3\text{(тел)}\text{Br}$ (n_1) с длиной цепи $n=1$. В ряде случаев отмечено образование высокомолекулярных продуктов^{9, 11, 12, 13}, причем содержание этих соединений возрастало с увеличением продолжительности реакции. Это говорит о том, что теломер n_1 реагирует ступенчато по схеме:



а не по уравнению (2б).

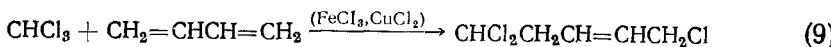
Аналогично реагирует изопрен с четырехбромистым углеродом (под действием γ -лучей¹⁹), а бутадиен — с этиловым эфиром трибромуксусной кислоты (при облучении УФ светом²⁰), с 1-иодперфторгептаном (в присутствии азоизобутиронитрила²¹), с 1-иодперфторгептаном (при нагревании²²) и с четырехбромистым углеродом (в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ²³). В патентной литературе описано присоединение трихлориодметана к перфторбутадиену под действием коротковолнового излучения^{24, 25}. По-видимому, реакционноспособность этих телогенов близка к реакционной способности трихлорбромметана.

Описана также теломеризация четыреххлористого углерода с бутадиеном-1,3^{26, 27} и пипериденом²⁷ в присутствии перекиси бензоила, а также теломеризация хлороформа с бутадиеном²⁹ в присутствии перекиси ацетила. Реакции с четыреххлористым углеродом проводили только в стальных автоклавах²⁶. Как указывалось ранее (стр. 688), аллильный радикал не способен реагировать при обычных температурах с четыреххлористым углеродом по связи С—Cl. Поэтому результаты работ^{26, 27}, вероятно, объясняются присутствием в стальных автоклавах катализитических количеств солей железа, образующих окислительно-восстановительные инициирующие системы.

При реакции бутадиена с хлороформом²⁸ применяли большое количество инициатора (молярное отношение перекиси ацетила к бутадиену = 1 : 2). По утверждению авторов при этом получался только теломер n_2 , изомерный состав которого (45% 1,4-1,4-; 45% 1,2-1,2- и 10% 1,4-1,2-изомеров) противоречит радикальному механизму реакции. Возможно, что в данном случае происходила побочная реакция с участием перекиси ацетила.

В американском патенте²⁹ описана реакция между хлороформом и перфторбутадиеном в присутствии перекиси трихлорацетила, однако строение продуктов реакции не определялось.

Применение окислительно-восстановительных систем на основе солей металлов переменной валентности позволило в последнее время осуществить реакции присоединения и теломеризации сопряженных диенов с мало реакционноспособными телогенами. Ранее уже указывалось, что четыреххлористый углерод реагирует с бутадиеном-1,3^{5, 6} и изопреном⁴ при 100—140° под действием окислительно-восстановительных систем на основе солей железа и меди. Кроме n_1 при реакции с бутадиеном был выделен теломер n_2 ⁶. В аналогичных условиях вступает в реакцию с бутадиеном хлороформ^{5, 30, 31}, при этом образуется в основном 1,1,5-трихлорпентен-3:



т. е., хлороформ реагирует с разрывом связи С—Cl. Это подтверждает, что передача цепи происходит с участием соли металла («лиганд») —

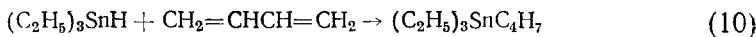
передача) или «переносчика»⁷, так как передача цепи с участием хлороформа сопровождается преимущественно разрывом связи C—H³².

При применении растворов хлористого железа в ацетонитриле бутадиен-1,3 реагирует при 90—120° с хлорацетонитрилом, дихлорацетонитрилом, трихлорацетонитрилом, хлористым аллилом и 1,3-дихлорпропеном, изопрен — с дигромацетонитрилом, хлоропрен — с хлористым кротилом и дихлорацетонитрилом и 2,3-диметилбутадиен-1,3 — с дигромацетонитрилом и трихлорацетонитрилом³³. Основным продуктом реакции во всех случаях был теломер n_1 . Реакции сопровождались разрывом связей C—Cl и C—Br в молекулах телогенов.

IV. РЕАКЦИИ С РАЗРЫВОМ СВЯЗЕЙ Si—X, Sn—X, N—X, P—X, O—X, S—X, Cl—X, Br—X, (X = H, Hal) В МОЛЕКУЛЕ ТЕЛОГЕНА

1. Соединения элементов IV группы (кроме углерода)

При реакции трихлорсилана с бутадиеном-1,3 при 300° образуется бутенилтрихлорсилан³⁴, а при 65—115° — в присутствии азосоединений получаются легко гидролизующиеся теломеры с $n=7-8$ ³⁵. С перфторбутиленом трихлорсилан, по-видимому, реагирует аналогично³⁶. По данным Стила, Никольса и Стоуна³⁷, энергия диссоциации связи SiCl₃—H равна 93±4 ккал/моль, поэтому стадия передачи цепи должна быть сильно эндотермической ($\Delta H \approx -16$ ккал/моль). Ранее указывалось (стр. 688), что при таком значении теплового эффекта стадии передачи цепи присоединение органических соединений к сопряженным диенам маловероятно. Следует, однако, учитывать, что энергии диссоциации связей в элементоорганических соединениях определены не слишком надежно (см. ниже). Энергия диссоциации связи Sn—H в оловоорганических гидридах сравнительно мала (≈ 50 ккал/моль³⁸), поэтому алкил- и арилстанианы (диметил-, trimетил-, триэтил-, трициклогексил-, дигубитил-, трифенил- и дигибутилстаниан) легко присоединяются к бутадиену-1,3^{39, 41}, изопрену⁴¹, пиперилену^{40, 41}, 2,3-диметилбутадиену-1,3⁴¹, циклопентадиену⁴¹ и циклогексадиену-1,3⁴¹ при нагревании, под влиянием УФ света и в присутствии азоизобутиронитрила, например:

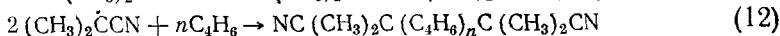
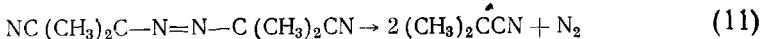


2. Соединения элементов V группы

В патентной литературе указано, что теломеризация бутадиена-1,3 с аммиаком может происходить под действием γ-лучей⁴². В результате реакции получали теломеры общей формулы NH₂(C₄H₆)_nH, где $n=6-7$. Поскольку энергия диссоциации связи N—H в аммиаке равна 103 ккал/моль⁴³, то тепловой эффект реакции (3) передачи цепи $\Delta H \approx -26$ ккал/моль. Поэтому цепной радикальный механизм реакции в данном случае маловероятен.

Можно ожидать, что по свободно-радикальному механизму будут реагировать соединения азота, содержащие реакционноспособные связи N—Hal. Действительно, хлористый нитрил NO₂Cl⁴⁴ и диалкилхлорамины⁴⁵ легко присоединяются к бутадиену-1,3 с разрывом связи C—Cl. Однако радикальный механизм предложен лишь для реакции с диалкилхлорамиинами, причем, по мнению авторов, радикалы реагируют в протонированной форме (катион-радикалы). По радикальному механизму, несомненно, происходит присоединение алифатических азосоединений к

сопряженным диенам⁴⁶. Так, например, азоизобутиронитрил реагирует с бутадиеном при 75°, образуя теломеры с $n_{cp}=2-5$:



В этой реакции, вероятно, отсутствует стадия передачи цепи (3), а теломеры образуются в результате рекомбинации растущих радикалов.

Известен лишь один пример присоединения фосфинов к сопряженным диенам: дигидрофосфин реагирует с бутадиеном-1,3 в присутствии азоизобутиронитрила с образованием теломеров n_1 и n_2 ⁴⁷.

3. Соединения элементов VI группы

По данным Коши⁴⁸ трет.-бутилгипохлорит присоединяется к бутадиену-1,3 под действием УФ света:



Эта реакция является единственным примером радикального цепного присоединения к сопряженным диенам с разрывом связи O—X на стадии передачи цепи*.

Чаще всего, наряду с трихлорбромметаном, в свободно-радикальных реакциях присоединения диенов применяют меркаптаны. По литературным данным $D(\text{RS}-\text{H})$ равна 88 ккал/моль для метилмеркаптана и 75 ккал/моль для тиофенола⁴⁹. Поэтому можно ожидать, что сравнительно легко будет реагировать лишь тиофенол, так как в этом случае тепловой эффект стадии (3) $\Delta H = +2$ ккал/моль. Однако и алифатические тиолы, для которых $\Delta H \approx -(10-11)$ ккал/моль, достаточно хорошо реагируют с сопряженными диенами. Нам представляется, что различие в реакционной способности меркаптанов и производных алифатических углеводородов (четыреххлористого углерода, хлороформа и т. п.) может быть кажущимся, так как приведенные выше значения $D(\text{S}-\text{H})$ недостаточно надежны, и например, по данным^{49, 50} $D(\text{CH}_3\text{S}-\text{H}) = -83,1$ ккал/моль. Поэтому дальнейшее обсуждение энергетики передачи цепи в реакциях меркаптанов возможно лишь после уточнения значений энергий диссоциации соответствующих связей.

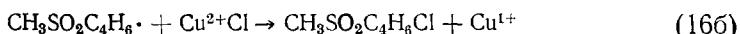
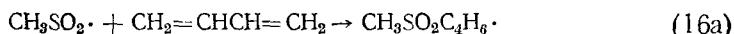
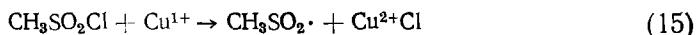
Описаны реакции алифатических меркаптанов, тиофенола, тиоуксусной кислоты, β -тионафтоля и др. с бутадиеном-1,3⁵²⁻⁵⁹, изопреном^{52, 58}, пипериленом^{52, 60}, 2,3-диметилбутадиеном-1,3⁵², 2-трет-бутилбутадиеном-1,3¹⁶, 2,5-диметилгексадиеном-2,4⁶¹, хлоропреном⁵², циклопентадиеном⁶², циклогексадиеном-1,3⁶², циклооктадиеном-1,3⁶², 2,3-диметилен-бицикло-[2,2,1]-гептаном⁶², 1,2-диметиленциклогексаном⁶³ и 1-метиленциклогексеном-2⁶³. Хотя в ряде случаев отмечено образование высокомолекулярных теломеров, основными продуктами реакции были аддукты с длиной цепи $n=1$.

Без инициаторов при 100° к бутадиену-1,3 легко присоединяется пятифторхлористая сера^{64, 65}:



* Присоединение перекисей ROOR и гидроперекисей ROOH^{48, 51} к диенам имеет цепной радикальный механизм. Однако вместо передачи цепи (3) здесь происходит окисление радикалов солями металлов (см. стр. 695).

Аналогично с разрывом связи S—Cl реагируют с сопряженными диенами алкил- и арилсульфонилхлориды. Однако в этих соединениях энергия диссоциации разрываемой связи, по-видимому, достаточно высока, и присоединение происходит только под действием окислительно-восстановительных систем на основе солей металлов переменной валентности. Поэтому в этих реакциях должен реализовываться механизм «лиганд» — передачи цепи с участием соли металла (стр. 689), например⁶⁶:



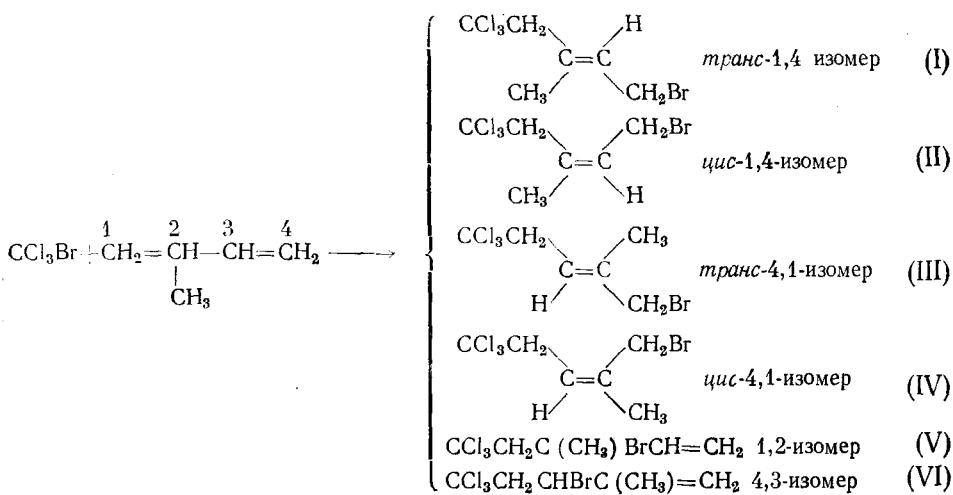
При использовании растворов хлорной меди в ацетонитриле (как с добавкой хлоргидрата диэтиламина, так и без нее) или в хлористом метилене при 70—100° бутадиен-1,3 и изопрен реагируют с фенилсульфонилхлоридом, *t*-фенилендисульфонилхлоридом, *p*-хлорфенилсульфонилхлоридом и *p*-толуилсульфонилхлоридом^{66, 67, 68}.

4. Соединения элементов VII группы

Хотя реакции присоединения галогенов и галогеноводородных кислот к сопряженным диенам хорошо известны, свободно-радикальный характер реакций доказан лишь в нескольких случаях. Как уже указывалось (стр. 688), радикальный механизм был впервые предложен² именно для реакции бромистого водорода с бутадиеном в присутствии перекисей. Однако и в этом случае полностью подавить ионное присоединение не удается. В 1966 г. Поутсма показал⁶⁹, что хлорирование бутадиена-1,3 в темноте при —9° в отсутствие кислорода происходит в основном по свободно-радикальному механизму, хотя ранее эта реакция рассматривалась как классический пример электрофильного присоединения. Радикальная природа реакции доказывалась образованием хлорциклогексана при добавлении в реакционную смесь циклогексана, который не вступает в реакцию ионного хлорирования. В присутствии кислорода — ингибитора свободно-радикальной реакции количество хлорциклогексана в продуктах реакции резко уменьшалось. При облучении радикальное хлорирование происходило и в растворителях. В результате реакции получался аддукт $\text{ClC}_4\text{H}_6\text{Cl}$ и, кроме того, отмечено образование высших теломеров и тетрахлоралканов. Свободно-радикальный механизм, по-видимому, возможен и случае реакций диенов с хлористым водородом, бромом и др. аналогичных случаях.

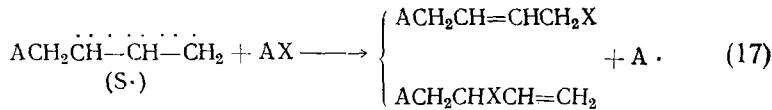
V. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ ТЕЛОМЕРОВ. КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ 1,2- И 1,4-ПРИСОЕДИНЕНИЕМ

Продукты теломеризации сопряженных диенов даже при длине цепи $n=1$ являются сложной смесью как структурных, так и пространственных изомеров. В качестве примера ниже приведена схема образования теломера n_1 из трихлорбромметана и изопрена (несимметричного диена).



Возможные продукты реакции не исчерпываются шестью соединениями, приведенными выше, однако остальные (2,1- и 3,4-изомеры) практически не образуются, так как свободные радикалы в основном атакуют концевые атомы углерода молекулы диена. В случае симметричных диенов (бутадиена-1,3; 2,3-диметилбутадиена-1,3 и т. п.) число изомеров уменьшается до трех (I, II и V).

Из схемы реакции передачи цепи:

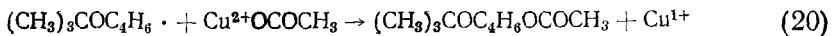


которая главным образом ответственна за соотношение образующихся 1,4-(I) и 1,2-(V) изомеров, видно, что относительные количества (I) и (V) должны определяться двойственной способностью аллильного радикала ($\text{S}\cdot$) и, следовательно, зависеть от строения диена и телогена. При этом $\text{S}\cdot$ существует преимущественно в форме вторичного радикала, который дополнительно стабилизирован гиперконъюгацией неспаренного электрона с группой ACH_2 .

Найденные экспериментально соотношения количеств 1,4- и 1,2-изомеров приведены в табл. 2. (Следует отметить, что надежное количественное определение отношения (I) : (V), а также других пространственных и структурных изомеров, стало возможно лишь в последние годы в связи с разработкой методов высокоеффективной газо-жидкостной хроматографии и ЯМР спектроскопии. Поэтому работы и патенты^{5, 6, 10, 11, 21, 22, 26, 33}, в которых без необходимого тщательного анализа отмечалось образование только 1,4-изомеров, нуждаются в дополнительной проверке и в табл. 2 не приведены). Как видно из табл. 2, даже в реакциях одного и того же диена (например, наиболее подробно изученного бутадиена-1,3), отношение (I) : (V) меняется в широких пределах (от $\approx 100 : 0$ до $10 : 90$) в зависимости от природы телогена. По-видимому, это отношение определяется в основном скоростью реакции (17). Чем больше скорость этой реакции (т. е. чем слабее разрываемая связь $\text{A}-\text{X}$ и больше тепловой эффект передачи цепи), тем больше вероятность реакции более стабилизированного и потому менее активного вторичного радикала $\text{S}\cdot$ и, следовательно, тем больше образуется 1,2-изо-

мера. Так, в продуктах реакций, для которых $\Delta H_{17} \leq 0$ (трихлорбромметан, этиловый эфир трибромуксусной кислоты, меркаптаны, диалкилхлорамины), содержание 1,4-изомера близко к 100%, тогда как при $\Delta H > 0$ (алкилстаннаны, хлор и, вероятно, трет.-бутилгипохлорит) оно равно 75—80%.

С еще большей легкостью передача цепи, по-видимому, осуществляется при каталитическом присоединении перекисей^{48, 70}. В этих реакциях вместо «лиганд»-передачи цепи по схеме (6) происходит перенос электрона, т. е. окислительно-восстановительная реакция между свободным радикалом и ионом металла переменной валентности. Например, для присоединения трет.-бутилацетилперекиси к бутадиену-1,3 в присутствии ацетата меди предложен⁴⁸ следующий механизм:



Хотя тепловой эффект реакции (20) неизвестен, вероятно, он достаточно высок, поскольку содержание 1,4-изомера падает до 10—30% (табл. 2). «Лиганд»-передача цепи с участием солей металлов, по-видимому, происходит с меньшей скоростью, поэтому при присоединении гидроперекиси трет.-бутила к бутадиену в присутствии галогенидов железа и меди содержание 1,4-изомера в смеси продуктов реакции равно 65%⁴⁸.

Описано присоединение электрохимически генерируемого метильного радикала к бутадиену-1,3⁷². Соотношение 1,4- и 1,2-изомеров при этом равно 78 : 22, однако в данном случае это отношение может в значительной степени определяться адсорбцией радикалов на электроде.

Приведенные выше реакции проводились при температуре от —10 до +100°. Имеющиеся данные не позволяют оценить зависимость соотношения 1,4- и 1,2-изомеров от температуры реакции, хотя следует ожидать, что с ее повышением должно увеличиваться содержание 1,2-изомера, который образуется при реакции менее активного вторичного радикала.

На соотношение 1,4- и 1,2-изомеров может также влиять структура диена. При присоединении к изопрену наблюдается отношение изомеров (1,4- + 4,1-) : 1,2-, близкое к соответствующему соотношению в случае бутадиена (табл. 2). В реакциях *цис*- и *транс*-пиперилена как 1,2-, так и 1,4-изомеры образуются из вторичных радикалов $AC_2\dot{C}HCH=CHCH_3$ и $AC_2CH=CH\dot{C}HCH_3$, поэтому продукты реакций меркаптанов и станнанов с обоями изомерами пиперилена содержат повышенные количества 1,2-изомеров по сравнению с продуктами реакции с бутадиеном-1,3⁶⁰. Кроме того, образуется 4,1-изомер, но отсутствует 4,3-изомер. Такой результат следовало ожидать, так как 4,1-изомер образуется из первичного, а 4,3-изомер — из вторичного радикала. Соотношение 1,2- и 1,4-изомеров в продуктах реакций трихлорбромметана, станнанов и меркаптанов с 2,3-диметилбутадиеном-1,3^{13, 41, 52} и бутадиеном-1,3 меняется незначительно при переходе от одного диена к другому.

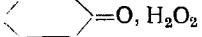
Однако в реакциях 2,5-диметилгексадиена-2,4⁶¹ основным продуктом становится 1,2-изомер (68—92% общего состава теломера n_1), так как 1,4-изомер образуется при участии еще менее активного третичного радикала $AC(CH_3)_2CH=CH\dot{C}(CH_3)_2$.

1,2-Изомеры отсутствуют в продуктах присоединения трихлорбромметана и бутилмеркаптана к 2-*трет*.-бутилбутадиену-1,3¹⁶. Присоедине-

ТАБЛИЦА 2

Содержание изомеров в продуктах присоединения (n_1) к сопряженным диенам

1. Телоген	R^a	Температура реакции, °C	Инициатор	Радикал телогена	Содержание изомеров в n_1 , %			Ссылки на литературу
					1,4-	4,1-	1,2-	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Реакции с бутадиеном $\text{CH}_2=\text{CHCH=CH}_2$								
CCl_3Br	4	50—60	УФ ^б	$\text{CCl}_3\cdot$	75 ± 10			8
CCl_3Br	1	20	рент. лучи	$\text{CCl}_3\cdot$	$96,3$ (<i>транс-</i>)			12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCBr}_3$	4	20	УФ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCBr}_2\cdot$	≈ 100 (<i>транс-</i>)			20
$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$	1	25—50	УФ	$(\text{CH}_3)_2\text{HSn}\cdot$	≈ 100 (<i>транс-</i>)			39
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН ^в	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}\cdot$	78 ± 80 (<i>транс-</i>)	20—22		41
$(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnHCl}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{ClSn}\cdot$	$80—84$ (<i>транс-</i>)	16—20		41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$		—5—+15	Г	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}^+$	≈ 100 (<i>транс-</i>)			45
CH_3SH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$	96 (<i>транс-</i>)	3		52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$	90 (<i>транс-</i>)	4		52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1	70	АБН	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$	99 (80% <i>транс</i> -, 20% <i>цис</i> -)	1 ^д		53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$	99 (<i>транс-</i>)	1		52
CH_3COSH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{COS}\cdot$	98 (<i>транс-</i>)	2		52
SF_5Cl $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	2,6	100 0	— видимый свет	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	74 (<i>транс-</i>)	≈ 45 26	64,65 48	

Cl_2		—9	УФ	$\text{Cl}\cdot$	77 ^e (транс-) 77 ± 81	23	69
HBr		—12	ПБ ^ж , ас- каридол	Br·		19—23 ³	2
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2^{\text{u}}$ $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$		26—50	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot$	10—12 (транс-)	88—90	70
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$		57	—	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\cdot$	14 (транс-)	86	70
		0	—	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\cdot$	23, 2 (транс-)	76, 8	71
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{CuSO}_4$ (цикло- $\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}$) ₂ $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$		26	—	цикло- $\text{C}_4\text{H}_7\cdot$	11 (транс-)	89	70
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ $\text{FeCl}_2, \text{CuCl}_2$		0	—	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	65 (транс-)	35	48
$(\text{CH}_3)_3\text{COOCOCH}_3$ $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$		0	—	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	18—27 (транс-)	73—82	48
CH_3COOK (электролиз)		20	—	$\text{CH}_3\cdot$	$\approx 78^{\text{k}}$ (транс-)	≈ 22	72

2. Реакции с изопреном $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$

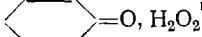
CCl_3Br	1,3	25—40	рент. лучи	$\text{CCl}_3\cdot$	71, 9	26, 1	0, 5—1, 5 ^л	13
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	0,5	65—70	АБН	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}\cdot$		$81—82(?)^{\text{M}}$		41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnHCl}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}\cdot$		$67—68(?)$		41
$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnHCl}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}\cdot$		$76—77(?)$		41
CH_3SH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$	76	22		52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$	75	25		52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$	97, 5	2, 5		52
CH_3COSH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{COS}\cdot$	89	10		52
		0	—	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\cdot$	17, 5		$82, 5$	71
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{CuSO}_4$ $(\text{CH}_3)_3\text{COOCOC}_6\text{H}_5$ CuBr		60—70	—	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	и			48

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

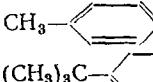
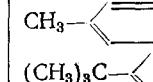
Телоген	R^a	Температура реакции, °C	Инициатор	Радикал телогена	Содержание изомеров в n_1 , %			Ссыль на литературу
					1,4-	4,1-	1,2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH ₃ COOK (электролиз)		20	—	CH ₃ ·	0			72
3. Реакции с <i>транс</i> -пипериленом $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \end{array}$								
CH ₃ SH (75% конверсии)	0,5	25	УФ	CH ₃ S·	49,5 (<i>транс</i> -) 4,4 (<i>цис</i>)	17,1	27,4 (<i>транс</i> -) 1,9 (<i>цис</i>)	60
CH ₃ SH (90% конверсии)	0,5	25	УФ	CH ₃ S·	48,8 (<i>транс</i> -) 4,9 (<i>цис</i>)	14,6	29,3 (<i>транс</i> -) 2,4 (<i>цис</i>)	60
C ₆ H ₅ SH	0,5	25	УФ	C ₆ H ₅ S·	36,9 (<i>транс</i> -) 3,4 (<i>цис</i>)	6,2	51,4 (<i>транс</i> -) 2,1 (<i>цис</i>)	60
4. Реакции с <i>цис</i> -пипериленом $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \end{array}$								
CH ₃ SH (81% конверсии)	0,5	25	УФ	CH ₃ S·	58,4 (<i>транс</i> -) 1,6 (<i>цис</i>)	21,1	5,9 (<i>транс</i> -) 13,0 (<i>цис</i>)	60
CH ₃ SH (96% конверсии)	0,5	25	УФ	CH ₃ S·	47,8 (<i>транс</i> -) 3,2 (<i>цис</i>)	21,6	13,4 (<i>транс</i> -) 14,0 (<i>цис</i>)	60
C ₆ H ₅ SH	0,5	25	УФ	C ₆ H ₅ S·	56,8 (<i>транс</i> -) 0,0 (<i>цис</i>)	4,3	3,2 (<i>транс</i> -) 29,5 (<i>цис</i>)	60
(C ₂ H ₅) ₃ SnH ⁿ (цикло-C ₆ H ₁₁) ₃ SnH	0,5	40–70	АБН	(C ₂ H ₅) ₃ Sn·	60–66		34–40	41
(C ₆ H ₅) ₃ SnH	0,5	40–70	АБН	(цикло-C ₆ H ₁₁) ₃ Sn·	53–55		45–47	41
(C ₄ H ₉) ₃ SnHCl (изо C ₄ H ₉) ₂ SnHCl	0,5	40–70	АБН	(C ₄ H ₉) ₃ SnCl·	40–45		55–60	41
	0,5	40–70	АБН	(изо-C ₄ H ₉) ₂ SnCl·	55–57		43–45	41
					56–57		43–44	41

5. Реакции с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}(\text{CH}_3)\overset{3}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\overset{4}{\text{CH}_2}$

CCl_3Br	1	25—40	рент. лучи	$\text{CCl}_3\cdot$	≈ 100			13
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}\cdot$	66—70		30—34	41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\cdot$	68—72		28—32	41
(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН	(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\cdot$	81—83		17—19	41
(цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН	(цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Sn}\cdot$	68—70		30—32	41
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}\cdot$	>90		<10	41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnHCl}$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}\cdot$	62—63		37—38	41
(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnHCl}$	0,5	40—70	АБН	(изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}\cdot$	72—73		27—28	41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$	0,5	40—70	АБН	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}\cdot$	69—71		29—31	41
CH_3SH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$	97		2,5	52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$	96		3	52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$	98		1	25
CH_3COSH	1	20	—	$\text{CH}_3\text{COS}\cdot$	99		1	52
	1	20	—		99			52

6. Реакции с 2,4-диметилгексадиеном-2,4



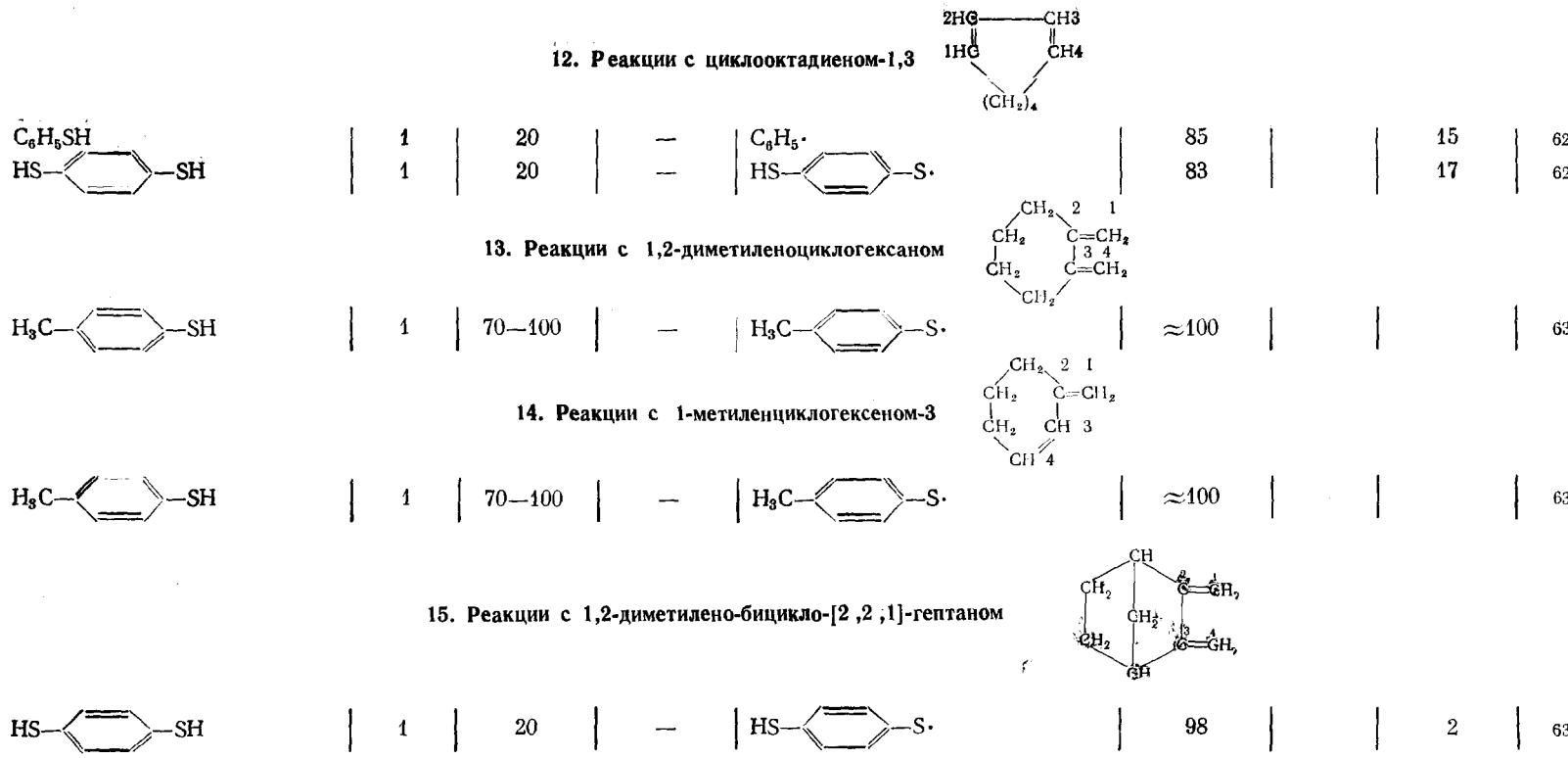
CH_3SH	1	20	УФ	$\text{CH}_3\text{S}\cdot$	25 (<i>транс</i>)		75	61
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1	20	УФ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$	32 (<i>транс</i>)		68	61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	1	95	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$	24 (<i>транс</i>)		76	61
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$	1	95	—	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\cdot$	16 (<i>транс</i>)		84	61
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$	1	95	—	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\cdot$	15 (<i>транс</i>)		85	61
	1	95	—		8 (<i>транс</i>)		92	61

7. Реакции с 2-*m p e m*-бутилбутадиеном-1,3 $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$

CCl_3Br	2	56	видимый свет	$\text{CCl}_3\cdot$	50			16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	2	56	То же	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$	≈ 100			16

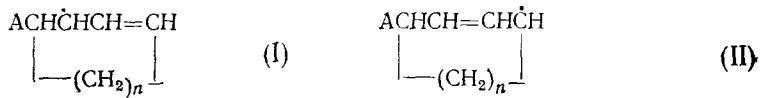
ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Телоген	R^a	Температура реакции, °C	Инициатор	Радикал телогена	Содержание изомеров в n_1 , %			Ссылки на литературу
					1,4-	4,1-	1,2-	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
8. Реакции с 2-хлорбутадиеном-1,3 $\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{Cl}}\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{H}_2}$								
CH ₃ SH	1	20	УФ	CH ₃ S·	75	25		52
C ₂ H ₅ SH	1	20	УФ	C ₂ H ₅ S·	72	28		52
C ₆ H ₅ SH	1	20	УФ	C ₆ H ₅ S·	95	5		52
CH ₃ COSH	1	20	УФ	CH ₃ COS·	86	13		52
9. Реакции с 3,4,4-трифторбутадиеном-1,3 $\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{F}}\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{F}_2}$								
CCl ₃ Br	5	20	[видимый свет]	CCl ₃ ·	≈100			17
10. Реакции с циклопентадиеном								
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	0,5	40—70	АБН	(C ₂ H ₅) ₃ Sn·	84—89			41
(C ₆ H ₅) ₃ SnH	0,5	40—70	АБН	(C ₆ H ₅) ₃ Sn·	>90			41
(C ₄ H ₉) ₂ SnHCl	0,5	40—70	АБН	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl·	94—96			41
(изо-C ₄ H ₉) ₂ SnHCl	0,5	40—70	АБН	(изо-C ₄ H ₉) ₂ SnCl·	93—95			41
C ₆ H ₅ SH	1	20	—	C ₆ H ₅ S·	58		42	41
HS--SH	1	20	—	HS--S·	56		44	41
11. Реакции с циклогексадиеном-1,3								
(C ₆ H ₅) ₃ SnH	0,5	40—70	АБН	(C ₆ H ₅) ₃ Sn·	39—42			41
C ₆ H ₅ SH	1	20	—	C ₆ H ₅ S·	57		43	61
HS--SH	1	20	—	HS--S·	56		44	62



^a Начальное молярное отношение телоген : дiene. ^b УФ — облучение УФ светом. ^c АБН — азотибутиронитрил. ^d Реакцию проводили в сильно кислой среде (H_2SO_4). ^e 2,1-изомер: $CH_3CH(SC_2H_5)CH=CH_2$. ^f Возможно присутствие 1,5% 1,4-циклизомера. ^g ПБ — перекись бензоила. ^h 2,1-изомер: $CH_3CHBrCH=CH_2$. ⁱ Реакция перекисью с диенами в присутствии солей железа и меди. ^j Соотношение 1,4- и 1,2-изомеров определялось по количеству транс-гексена-3 и 3-метилпентана-1, образовавшихся при рекомбинации радикалов $CH_3C_4H_6$ и CH_3 . ^k Неидентифицированные изомеры. ^l По мнению авторов, продукты реакции содержат только 4,1- и 4,3-изомеры. ^m 1,2- и 4,3-изомеры. ⁿ По мнению авторов, — цис-1,4-изомер. (О малой надежности идентификации конфигурации продуктов присоединения к изопрену см. стр. 704). ^o Реакция со смесью цис- и транс-изомеров пиперидена.

ние радикала телогена к циклическим сопряженным диенам дает только вторичные радикалы (I) и (II):



поэтому вероятность образования 1,4- и 1,2-изомеров в этих случаях должна быть примерно одинакова. Экспериментально найденные количества 1,4- и 1,2-изомеров колеблются соответственно в пределах 40—90 и 10—60% (табл. 2). Продукты реакций сопряженных метиленциклоолефинов (1-метиленциклогексена-2, 1,2-диметиленциклогексана, 2,3-диметилен-бицикло[2,2,1]-гептана⁶³) содержат практически только 1,4-изомеры, так как радикалы, приводящие к 1,2-изомерам, являются третичными.

VI. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ ТЕЛОМЕРОВ. КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ 1,4- И 4,1-ПРИСОЕДИНЕНИЕМ

Для продуктов присоединения к несимметричным диенам возможна структурная 1,4—4,1-изомерия, причем относительное содержание 1,4- и 4,1-изомеров зависит от природы и положения заместителя в молекуле диена. Если заместитель в молекуле диена находится у четвертого атома углерода, то радикал из которого образуется 1,4-изомер, является вторичным, т. е. более стабильным. Кроме того в этом случае возможно пространственное затруднение атаки свободным радикалом замещенного конца молекулы диена. Оба эффекта препятствуют образованию 4,1-изомеров, и поэтому в продуктах реакций *цис*- и *транс*-пипериленов с меркаптанами⁶⁰ содержание 1,4-изомеров в 3—10 раз превышает содержание 4,1-изомеров.

Влияние заместителей в положении 2 сопряженного диена на распределение 1,4- и 4,1-изомеров является более сложным. Оба радикала ($\text{ACH}_2\text{CY}=\text{CHCH}_2\cdot$ и $\text{ACH}_2\text{CH}=\text{CYCH}_2\cdot$), ответственные за образование соответствующих изомеров остаются первичными, и их реакционная способность может различаться лишь вследствие косвенного (полярного, резонансного или стерического) влияния заместителя Y. Результаты, полученные для реакций присоединения к изопрену, (табл. 2) показывают, что введение метильной группы в молекулу диена приводит к образованию в основном 1,4-изомеров*. Преобладание 1,4-изомеров в этом случае объясняется, по-видимому, большей стабилизацией радикала $\text{ACH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\cdot$, чем $\text{ACH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot$, за счет гиперконъюгации неспаренного электрона с метильной группой. Полярным влиянием метильной группы, вероятно, можно пренебречь. Это видно на примере реакций трихлорбромметана и меркаптанов с изопреном, 2-*трет*-бутилбутадиеном-1,3 и хлоропреном. При реакции трихлорбромметана с изопреном образуется 71,9% 1,4- и 26,1% 4,1-изомера¹³, а при реакции с 2-*трет*-бутилбутадиеном-1,3 50% 1,4- и 50% 4,1-изомера¹⁶. Таким образом, хотя полярный эффект *трет*-бутильной группы больше метильной, (константа Тафта $\sigma_{(\text{CH}_3)_3\text{C}}^* = -0,300$ ⁷³), из-за отсутствия α -атомов водорода она практически не способна к гиперконъюгации с неспарен-

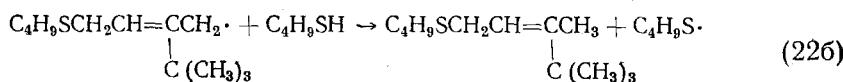
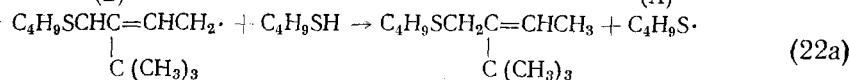
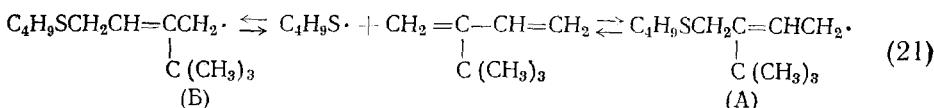
* Исключение составляет работа Неймана и Соммера⁴¹, в которой на основании анализа ИК спектров продуктов реакции утверждается, что при реакции алкилстананов с изопреном образуются преимущественно 4,1-изомеры. Однако это утверждение, противоречащее результатам других исследований, нуждается, на наш взгляд, в дальнейшем подтверждении.

ным электроном и потому не влияет на распределение 1,4- и 4,1-изомеров при атаке трихлорметильным радикалом. С другой стороны, распределение 1,4- и 4,1-изомеров в продуктах присоединения меркаптанов к хлоропрену⁵² такое же, как и при реакциях с изопреном⁵², хотя столь сильно электроотрицательный заместитель как хлор ($\sigma_{Cl} = 2,9$ ⁷³) должен был бы сильнее препятствовать атаке электрофильных радикалов $RS\cdot$ в положение 1, чем в положение 4. Вероятно, в данном случае преобладание 1,4-изомера объясняется стабилизацией соответствующего радикала за счет гиперконъюгации с атомом хлора.

Как уже отмечалось, соотношение 1,4- и 1,2-изомеров определяется прежде всего строением молекулы сопряженного диена и скоростью реакции передачи цепи. Однако, на 1,4—4,1-изомерию продуктов присоединения, по-видимому, в значительной степени влияет также природа атакующего свободного радикала. Очевидно, что свободный радикал с полярными заместителями будет присоединяться к диену таким образом, чтобы неблагоприятные взаимодействия с полярными заместителями диена были наименьшими. Так, например, при реакции трихлорбромметана с 3,4,4-трифторметилбутадиеном-1,3 трихлорметильный радикал присоединяется к диену только по первому атому углерода, что приводит далее к образованию 1,4-изомера $CCl_3CH_2CH=CFCF_2Br$.

Стабилизация радикала телогена увеличивает его избирательность, поэтому чем менее активен свободный радикал, тем больше вероятность образования более стабилизированного радикала при реакции с диеном. В связи с этим вероятно, что различием в реакционноспособности свободных радикалов объясняется уменьшение содержания 4,1-изомера в реакциях изопрена соответственно с радикалами $CCl_3\cdot$ ¹³ и $CH_3OOC(CH_2)_5\cdot$ ⁷¹. Наиболее отчетливо влияние природы радикала телогена можно проследить на примере реакций изопрена с меркаптанами. При реакции изопрена с этилмеркаптаном, так же как и в случае трихлорбромметана, образуется 75% 1,4- и 25% 4,1-изомера⁵². Однако при реакции с тиоуксусной кислотой и тиофенолом содержание 4,1-изомера падает соответственно до 10 и 2,5⁵². Причиной такого изменения соотношения изомеров является, по-видимому, увеличение стабилизации и, следовательно, уменьшение реакционной способности свободных радикалов в ряду $C_2H_5S\cdot$, $CH_3COS\cdot$, $C_6H_5S\cdot$. Таким образом, определение соотношения скоростей присоединения к первому и последнему атому углерода несимметричного диена может быть использовано для оценки резонансной стабилизации присоединяющегося свободного радикала.

Наряду с влиянием природы радикала телогена на соотношение 1,4- и 4,1-изомеров в продуктах присоединения меркаптанов может влиять также обратимость стадии роста цепи. Например, в то время как трихлорбромметан присоединяется к 2-трет.-бутилбутадиену-1,3 с образованием одинаковых количеств 1,4- и 4,1-изомеров, в случае бутилмеркаптана получается только 1,4-изомер¹⁶. Авторы объясняют такую аномалию обратимостью присоединения тиильных радикалов к диену:

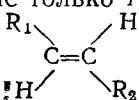


Вероятность образования радикалов (А) и (Б) при присоединении $C_4H_9S^{\cdot}$ такая же, как и в случае трихлорметильного радикала, однако, если вследствие стерических затруднений, обусловленных экранированием реакционного центра *трет*-бутильной группой, скорость передачи цепи (22б) значительно меньше скорости реакции, (21), то 4,1-изомер практически будет отсутствовать. Интересно отметить, что, если предложенный механизм верен, то соотношение 1,4- и 4,1-изомеров для аналогичных реакций должно зависеть от отношения меркаптан : диен, поскольку скорость реакции (22б) зависит от концентрации меркаптана, тогда как скорость реакции (21) от нее не зависит.

VII. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ ТЕЛОМЕРОВ

Как уже указывалось (стр. 694), у продуктов реакций 1,4- и 4,1-присоединения возможна пространственная (*цис*-*транс*) изомерия. К сожалению, в большинстве работ установление пространственной конфигурации теломеров производилось только методом ИК спектроскопии без разделения смеси изомеров. Как известно, ИК спектры позволяют надежно установить присутствие только *транс*-изомера с двумя заместите-

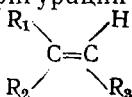
лями при двойной связи



(частота деформационного

колебания С—Н-связи 965 cm^{-1}), а частота поглощения соответствующего *цис*-изомера (728 — 675 cm^{-1}) не является характеристической⁷⁴. Определение пространственной конфигурации соединений с тремя заместите-

лями при двойной связи

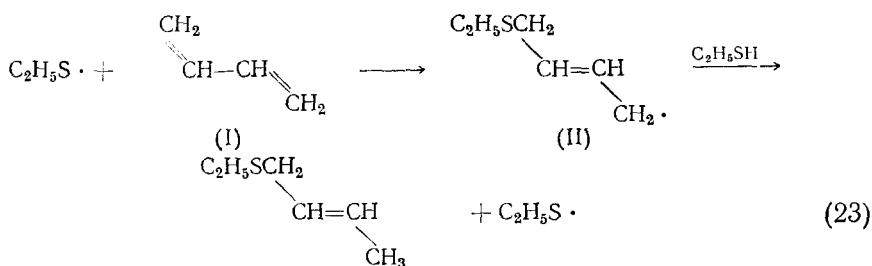


с помощью ИК спектров,

по-видимому, невозможно, поэтому данные о *цис*-*транс*-изомерии продуктов присоединения к сопряженным диенам с заместителями у второго атома углерода практически отсутствуют.

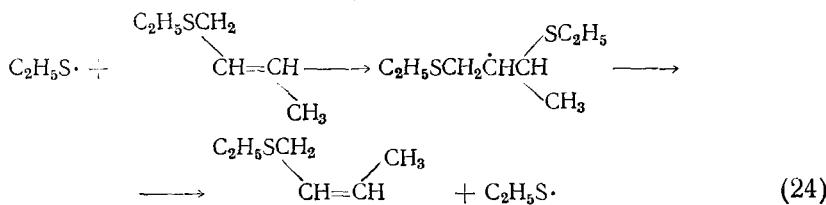
Большинство авторов считает, что в результате радикального 1,4-присоединения к бутадиену-1,3 образуется только *транс*-изомер (табл. 2). Хотя при этом могли образовываться сравнительно небольшие количества *цис*-изомера, оставшиеся не обнаруженными по указанной выше причине, преимущественное образование *транс*-изомера по-видимому можно считать доказанным. Так например, с помощью газо-жидкостной хроматографии Пуутсма⁶⁹ показал, что 1,4-изомер, образующийся при реакции хлора с бутадиеном-1,3, идентичен заведомому *транс*-изомеру, а *цис*-изомер в смеси продуктов реакции отсутствует. В отличие от данных большинства других авторов, Джекобс и Иллингворс⁵³ нашли, что этилмеркаптан реагирует с бутадиеном при 70° в присутствии азоизобутиронитрила с образованием смеси продуктов присоединения, состоящей из 80% *транс*- и 20% *цис*-изомера. Однако в продуктах той же реакции, но при 20° и под действием УФ излучения, содержится не более 6% *цис*-изомера⁵².

По-видимому, конфигурация теломеров определяется пространственным строением диена⁶⁰ и возможностью изомеризации образовавшегося продукта присоединения. При обычных температурах бутадиен-1,3 находится главным образом (>96%) в более стабильной трансoidной конформации (I)⁷⁵. Поэтому, если присоединение радикала телогена и последующая реакция передачи цепи происходят с сохранением исходной конформации молекулы диена, то образующийся теломер имеет *транс*-конфигурацию:



С повышением температуры увеличивается содержание бутадиена в *цис*-конформации и возрастает вероятность изменения пространственной конформации радикала (II), что должно приводить к увеличению выхода *цис*-1,4-изомера. Действительно, в случае радикальной полимеризации бутадиена повышение температуры от 0 до 100° приводит к увеличению *цис*-звеньев в полимере с 12 до 35%.⁷⁶

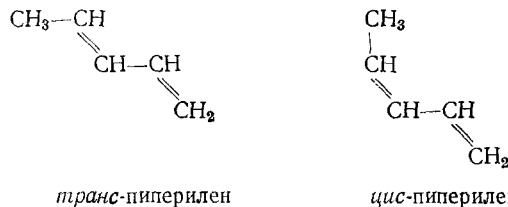
Проведение реакции при пониженной температуре и исключение влияния металлических стенок реакционного сосуда позволяет избежать термической и катализитической изомеризации продуктов. Однако наличие в реакционной среде свободных тиильных радикалов, а также атомов брома и иода, может вызвать изомеризацию теломеров вследствие способности этих радикалов обратимо присоединяться по двойной связи:



Поэтому увеличение выхода *цис*-изомера продукта присоединения меркаптана к бутадиену при повышении температуры реакции от 20°⁵² до 70°⁵³ может объясняться как возрастанием относительного содержания бутадиена в *цисоидной* конформации, так и изомеризацией *транс*-изомера тиильными радикалами.

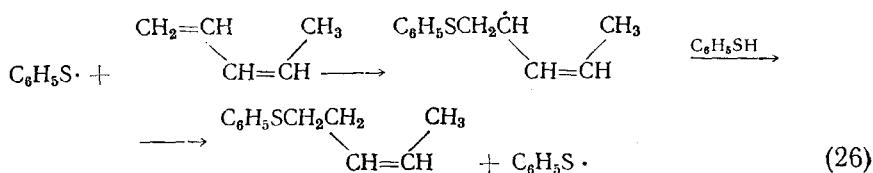
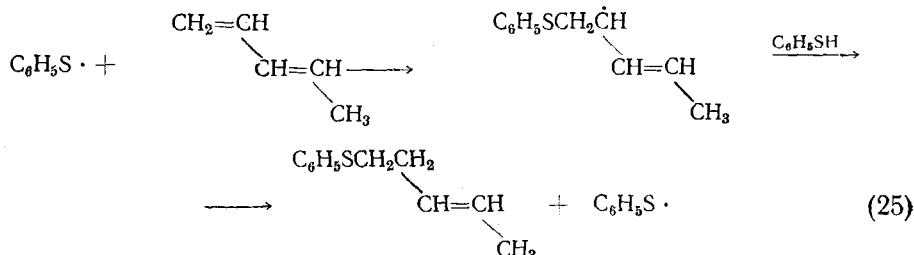
Как и в случае бутадиена-1,3, при взаимодействии меркаптанов с 2,5-диметилгексадиеном-2,4⁶¹ наблюдается преимущественное образование *транс*-1,4-изомера по сравнению с *цис*-1,4-изомером.

Пространственная изомерия продуктов присоединения меркаптанов к *цис*- и *транс*-пиперилену изучена подробно⁶⁰, причем предполагалось, что подобно бутадиену-1,3, оба изомера пиперилена существуют в более стабильной *трансоидной* конформации:



Поэтому 1,4-изомеры продуктов присоединения, независимо от пространственного строения исходного диена, имели *транс*-конфигурацию. Исследование изомерии продуктов 1,2-присоединения позволило определить зависимость пространственной структуры радикала от строения телоге-

на (меркаптана). При этом оказалось, что 1,2-изомеры продуктов реакции с тиофенолом образовывались из радикалов, сохранивших конфигурацию диена, т. е. из *транс*-пиперилена получался, главным образом, *транс*-1,2-изомер, а из *цик*-пиперилена — *цик*-1,2-изомер:



При замене тиофенола алифатическими меркаптанами стереоспецифичность 1,2-присоединения резко падала. Так реакция *цик*-пиперилена с метилмеркаптаном (при 96% конверсии последнего) привела к образованию 14% *цик*- и 13,4% *транс*-1,2-изомеров. Потеря стереоспецифичности объясняется уменьшением скорости передачи цепи через молекулы метилмеркаптана (по сравнению с тиофенолом), и, следовательно, увеличением времени жизни свободного аллильного радикала, что, в свою очередь, увеличивает вероятность изменения его пространственной конфигурации.

Суммируя факторы, влияющие на соотношение структурных и пространственных изомеров в смеси продуктов реакции сопряженных диенов, можно отметить как главные: 1) строение диенов; 2) строение телогенов; 3) стабилизация теломерного (аллильного) радикала; 4) полярный эффект реакции; 5) температура реакции; 6) соотношение между скоростями прямой и обратной реакции присоединения радикала телогена к диену; 7) изомеризация продуктов реакции.

VIII. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кинетические данные, касающиеся реакций свободно-радикального присоединения и теломеризации сопряженных диенов немногочисленны. Исследовалась кинетика радикального присоединения этилового эфира трибромуксусной кислоты к бутадиену²⁰ и трихлорбромметана к бутадиену, изопрену и 2,3-диметилбутадиену-1,3^{12, 13}. При этом оказалось, что скорость реакции не зависит от концентрации диена и возрастает с увеличением концентрации телогена. Эти данные говорят о том, что даже при высоких отношениях телоген:диен стадией, лимитирующей скорость реакции, является передача цепи. При отношении трихлорбромметан:диен=3 скорость реакции приблизительно пропорциональна квадратному корню из скорости инициирования, а в случае этилового эфира трибромуксусной кислоты — скорости инициирования в степени 0,83. Таким образом, в реакции трихлорбромметана обрыв цепи является бимолекулярным, тогда как для этилового эфира трибромуксусной кислоты возможен обрыв цепи и по мономолекулярному механизму. Суммарные

энергии активации реакции трихлорбромметана с бутадиеном, изопреном и диметилбутадиеном равны 5,45; 3,96 и 3,09 ккал/моль соответственно.

Определены константы передачи цепи для теломеризации бутадиена-1,3 с алифатическими меркаптанами^{77,78}. Полученные значения (при

ТАБЛИЦА 3

Отношение констант скоростей присоединения свободных радикалов к бутадиену и этилену

Радикал	Температура, °С	$\frac{k_{\text{бут.}}}{k_{\text{Эт.}}}$	Ссылки на литературу
CH ₃ ^б	25	94	80
CH ₃ ^б	65	53	81
CH ₃ ^в	65	43	8
CCl ₃ ^в	50—60	18 ^a	82
CF ₃ ^в	65	11,6	80

^a По сравнению со скоростью присоединения к октену-1.

^б В газовой фазе.

^в В жидкой фазе.

0—60°) лежат в интервале от 3—6 (для третичных) до 15—25 (для первичных меркаптанов). В работе Сиверца и сотр.⁷⁹ методом вращающегося сектора определена константа скорости реакции передачи цепи для теломеризации изопрена с бутилмеркаптаном (93 л/моль·сек, при 25°).

Исследовались реакции присоединения ряда свободных радикалов к бутадиену-1,3 как в газовой, так и в жидкой фазе; константы скоростей реакций этих радикалов с бутадиеном и этиленом приведены в табл. 3.

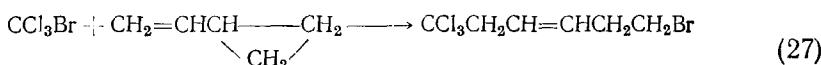
Как видно из табл. 3, константы скорости присоединения свободных радикалов к бутадиену значительно выше, чем к этилену, что несомненно объясняется резонансной стабилизацией образующегося аллильного радикала. Из-за высоких значений констант скоростей присоединения радикалов лимитирующей стадией теломеризации и присоединения к сопряженным диенам является передача цепи.

IX. АНАЛОГИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Значительный интерес представляют исследованные Сулимовым и Петровым⁸³ реакции свободно-радикального присоединения меркаптанов к сопряженным ениновым углеводородам: винилацетилену, изопропенил-акрилену и др. Эти авторы нашли, что из шести возможных структурных изомеров при реакции меркаптанов с винилацетиленом образуются лишь четыре, например: CH₃SCH₂CH₂C≡CH (39%) (I), CH₃SCH₂CH=C=CH₂ 40% (II), CH₂=C(SCH₃)CH=CH₂ 18% (III), CH₃SCH=CHCH=CH₂ 3% (IV) (Смеси изомеров анализировались с помощью газо-жидкостной хроматографии, а также ИК и ЯМР спектроскопии.) Полученные данные показывают, что тиильные радикалы атакуют молекулу винилацетиена в основном со стороны двойной связи, причем 1,2-(I) и 1,4-(II) изомеры образуются в примерно одинаковом количестве. Следует отметить, что в данном случае радикал CH₃SCH₂CH=C=CH[·], из которого образуется 1,4-изомер, не является аллильным и по-видимому стабилизован в значительно меньшей степени,

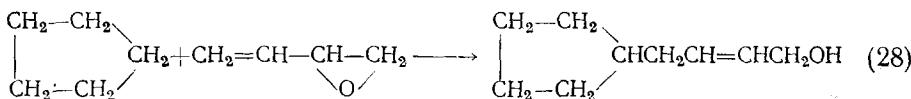
чем вторичный радикал $\text{CH}_3\text{SCH}_2\dot{\text{C}}\text{HC}\equiv\text{CH}$. В результате реакций винилацетилена с тиофенолом, а также замещенных винилацетиленов с этил- и бутилмеркаптанами получены только два изомера, соответствующие (I) и (II).

В качестве аналогов сопряженных диенов можно рассматривать соединения, в которых возможно сопряжение двойной связи с трехчленным кольцом. Исследованы реакции присоединения и теломеризации винилциклогептана^{84, 86}, изопропенилциклогептана⁸⁵, а также их кислородсодержащих производных⁸⁶ и моноокиси бутадиена⁸⁴ с трихлорбромметаном, четыреххлористым углеродом, меркаптанами, изопропиловым спиртом и циклопарафинами в присутствии перекиси бензоила, и под действием облучения. Винил- и изопропенилциклогептан реагировали с раскрытием трехчленного цикла с образованием 1,5-изомеров, например:



Исключение составляли реакции с меркаптанами, которые в зависимости от строения производных винилциклогептана образовывали вследствие своей высокой реакционной способности смесь перегруппированного и неперегруппированного (без раскрытия цикла) продуктов или же какой-либо один из возможных изомеров^{85, 86}.

Изучение пространственного строения продуктов реакции винилциклогептана с трихлорбромметаном показало⁸⁴, что 1,5-изомер является равновесной смесью *цис*- и *транс*-форм. Наличие равновесия было доказано тем, что соотношение пространственных изомеров не изменялось при добавлении иода и метилмеркаптана. С другой стороны, поскольку 1,5-изомеры, образующиеся при реакциях моноокиси бутадиена с циклопарафинами и изопропиловым спиртом по схеме (28):



имеют *транс*-строение, по мнению авторов, при реакции трихлорбромметана с циклогептаном сначала также получаются исключительно (или преимущественно) *транс*-изомеры, которые уже затем под влиянием атомов брома превращаются в равновесную смесь обоих изомеров. (Атомы брома образуются из трихлорбромметана на стадии инициирования УФ светом). В соответствии с этим, теломеры, образующиеся при реакции циклогексана с винилциклогептаном (в которой отсутствуют атомы или свободные радикалы, способные обратимо реагировать с двойной связью), по-видимому, являются *транс*-изомерами⁸⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carotenoids other than vitamin A. Symposium on carotenoids other than vitamin A. Butterworth, London, 1967.
2. M. S. Kharasch, E. T. Margolis, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 1, 393 (1936).
3. Энергия разрыва химических связей, справочник Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 68.
4. И. Б. Афанасьев, И. В. Мамонтова, С. В. Пригода, М. Б. Левинский, Г. И. Самохвалов, ЖОрх, 4, 776 (1968).
5. M. Asscher, D. Vofsi, Chem. Ind., 1962, 209.
6. M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1963, 1887.
7. Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, Б. А. Эпглин, ДАН, 159, 1346 (1964).
8. M. S. Kharasch, M. Sage, J. Org. Chem., 14, 537 (1949).
9. W. A. Skippel, E. Bishop, D. Tieszen, J. D. Johnston, Там же, 23, 1710 (1958).

10. E. Müller, W. Kiedaisch, Ann., **632**, 28 (1960).
11. W. J. Rupé, J. Org. Chem., **27**, 3483 (1962).
12. C. S. Hsia Chen, R. T. Stamm, Там же, **28**, 1580 (1963).
13. C. S. Hsia Chen, E. F. Hosterman, Там же, **28**, 1585 (1963).
14. Ам. пат. 3211770 (1965), С. А., **64**, 3418 (1966).
15. E. S. Huyser, F. W. Siegert, H. Wynberg, Tetrahedron Letters, **1965**, 2569.
16. E. S. Huyser, F. W. Siegert, H. J. W. Sinnige, H. Wynberg, J. Org. Chem., **31**, 2437 (1966).
17. Н. Мигаматсу, P. Tarrant, Там же, **29**, 1796 (1964).
18. H. S. Kharasch, H. N. Friedlander, Там же, **14**, 239 (1949).
19. G. Rabilloud, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 2149.
20. M. F. Leto, C. S. Hsiacchen, J. Org. Chem., **27**, 3708 (1962).
21. Ам. пат. 3145222 (1962), С. А., **61**, 10589 (1964).
22. W. Bloechl, Neth. Appl. 6506069 (1965); С. А., **64**, 17421 (1966).
23. Neth. Appl. 6611169 (1967) С. А., **67**, 44285 (1967).
24. Ам. пат. 2880247 (1959); С. А., **53**, 13745 (1959).
25. Ам. пат. 2985690 (1961); С. А., **55**, 22131 (1961).
26. Ам. пат. 2401099 (1946); С. А., **40**, 4907 (1946).
27. Б. А. Арбузов, В. И. Никитина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1131.
28. L. J. Gedron, R. V. V. Nicholls, Canad. J. Chem., **35**, 1467 (1957).
29. Ам. пат. 2885448 (1959); С. А., **53**, 16591 (1959).
30. M. Asscher, D. Voofsi, J. Chem. Soc., **1963**, 3921.
31. Бельг. пат. 622938 (1963); С. А., **59**, 11248 (1963).
32. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960, стр. 203.
33. Франц. пат. 1409516 (1965); С. А., **64**, 3365 (1966).
34. A. J. Baggy, L. De Pree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2916 (1947).
35. Ам. пат. 2570462 (1951); С. А., **46**, 6141 (1952).
36. Ам. пат. 2800494 (1957); С. А., **51**, 17982 (1957).
37. W. C. Steele, L. D. Nichols, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4441 (1962).
38. H. G. Kuivila, W. Rahman, R. H. Fish, Там же, **87**, 2835 (1965).
39. H. C. Clark, J. T. Kwon, Canad. J. Chem., **42**, 1288 (1964).
40. D. J. Cooke, G. Nickless, F. H. Pollard, Chem. Ind., **1963**, 1493.
41. W. P. Neumann, R. Sommer, Ann., **701**, 28 (1967).
42. Ам. пат. 3030288 (1962); С. А., **57**, 9664 (1962).
43. J. A. Kerr, Chem. Rev., **66**, 465 (1966).
44. Ам. пат. 2511915 (1950); С. А., **44**, 8360 (1950).
45. R. S. Neale, R. L. Hinman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2666 (1963).
46. Ам. пат. 2561068 (1951); С. А., **46**, 1032 (1952).
47. M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystradi, J. Org. Chem., **26**, 5138 (1961).
48. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2785 (1962).
49. E. H. Brayne, A. H. Sehon, B. De B. Darwent, Там же, **77**, 5182 (1955).
50. H. Macke, R. G. Mayricker, Trans. Faraday Soc., **58**, 33 (1962).
51. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, F. Kawahara, J. Org. Chem., **20**, 1550 (1955).
52. A. A. Oswald, K. Griesbaum, W. A. Thaler, B. E. Hudson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3897 (1962).
53. T. L. Jacobs, G. E. Illingworth, J. Org. Chem., **28**, 2692 (1963).
54. Ам. пат. 2352435 (1944); С. А., **38**, 5506 (1944).
55. Англ. пат. 532676 (1942); С. А., **36**, 1045 (1942).
56. J. Longfield, R. Jones, C. Sivertz, Canad. J. Res., **28B**, 373 (1950).
57. C. S. Marvel, H. N. Cripps, J. Polymer Sci., **8**, 313 (1952).
58. Neth. Appl. № 6606928 (1966); С. А., **66**, 85466 (1967).
59. W. H. Mueller, A. A. Oswald, J. Org. Chem., **32**, 1760 (1967).
60. W. A. Thaler, A. A. Oswald, B. E. Hudson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 311 (1965).
61. A. A. Oswald, B. E. Hudson, G. Rodgus, F. Noel, J. Org. Chem., **27**, 2439 (1962).
62. J. A. Claisse, D. I. Davies, J. Chem. Soc., **1965**, 4894.
63. S. J. Cristol, K. L. Nagpal, J. Org. Chem., **26**, 365 (1961).
64. J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, J. Chem. Soc., **1961**, 2066.
65. Англ. пат. 891552 (1961); С. А., **57**, 8439 (1962).
66. M. Asscher, D. Voofsi, J. Chem. Soc., **1964**, 4962.
67. Белг. пат. 654544 (1966); С. А., **65**, 5404 (1966).
68. Франц. пат. 1409516 (1966); С. А., **64**, 3365 (1966).
69. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., **31**, 4167 (1966).
70. J. K. Kochi, H. E. Mains, Там же, **30**, 1862 (1965).
71. J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3946 (1962).
72. W. B. Smith, H. G. Gilde, Там же, **81**, 5325 (1959).

73. Р. У. Т а ф т, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 622.
74. Л. Б е л л а м и, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 54.
75. J. G. A s t o n, G. S z a s z, J. Chem. Phys., **14**, 67 (1946).
76. Ч. У о л л и н г, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960, стр. 179.
77. W. V. S m i t h, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2064 (1946).
78. E. J. M e e h a n, I. M. K o l t h o f f, P. R. S i n h a, J. Polymer Sci., **16**, 471 (1955).
79. R. B a c k, G. T r i c k, C. M c D o n a l d, C. S i v e r t z, Canad. J. Chem., **32**, 1078 (1954).
80. D. M. G r a h a m, R. L. M i e v i l l e, C. S i v e r t z, Там же, **42**, 2239 (1964).
81. R. J. C v e t a n o v i c, R. C. I r w i n, J. Chem. Phys., **46**, 1694 (1967).
82. M. F e l d, A. P. S t e f a n i, M. S z w a r c, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4451 (1962).
83. И. Г. С у л и м о в, А. А. П е т р о в, ЖОрХ, **2**, 767 (1966).
84. E. S. H u y s e r, L. R. M u n s o n, J. Org. Chem., **30**, 1436 (1965).
85. E. S. H u y s e r, J. O. T a l i a f e r r o, Там же, **28**, 3442 (1963).
86. И. С. Л и ша н с к и й, А. М. Г у ли е в, А. Г. З а к, О. С. Ф о м и на, А. С. Х а ч а т у р о в, ДАН, **170**, 1084 (1966).

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминный институт (ВНИВИ),
Москва
