

1. Федорин Г. Ф., Георгиевский В. П. Влияние заместителей на спектры флуоресценции простых кумаринов.— Журн. прикл. спектроскопии, 1974, 20, № 1, с. 153—154.
2. Петрович П. И., Борисевич Н. А. Спектры и квантовые выходы флуоресценции некоторых производных кумарина.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, 27, № 5, с. 703—707.
3. Mattoo B. N. Absorption and fluorescence spectra of coumarins.— Trans. Faraday Soc., 1956, 52, N 9, p. 1184—1194.
4. Mantulin W. W. Pill-Soon Song. Excited states of skin-sensitizing coumarins and psoralens. Spectroscopic studies.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 16, p. 5122—5129.
5. Shah N. M., Mehta D. H. Nitration of 7-hydroxy-4-methyl coumarin and its methyl ether.— J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, N 10, p. 784—786.
6. Pechmann H., Obermiller J. Über Abkömmlinge des β -Methyl umbelliferons (Studien über Cumarine. IX. Mittheilung).— Berichte, 1901, 34, N 1, p. 660—674.
7. Фосфоресценция свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами / М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников.— Оптика и спектроскопия, 1975, 38, № 4, с. 705—713.
8. Hayton S. C. Absorption and fluorescence spectra of coumarins.— Spectrosc. Lett., 1975, 8, N 11, p. 815—817.
9. Harrigan E. T., Chakrabarti A., Hirota N. Single crystal EPR, Zero-Field ODMR and phosphorescence studies of the T_1 state of coumarin.— J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 12, p. 3460—3465.
10. Bryan R. Henry, Lawler E. A. Substituent effects on the triplet-triplet absorption spectra of coumarin and its derivatives.— J. Mol. Spectrosc., 1973, 48, N 1, p. 117—123.

Киев. ун-т

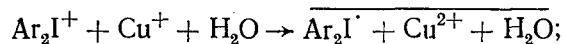
Поступила 16.04.84

УДК 547.539.4'9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ДИАРИЛИОДОНИЯ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, Е. П. Ковальчук, Б. С. Федоров

Каталитическое взаимодействие ароматических солей диазония с непредельными соединениями протекает с участием арильных радикалов, образующихся при восстановлении диазокатиона солями меди (I) [1, 2] или железа (II) [3]. Вместе с тем известно, что гидролиз солей диарилиодония, катализируемый хлоридом меди (I), протекает через ряд окислительно-восстановительных реакций с образованием иодбензола и фенола [4]:



Поскольку при каталитическом разложении солей диазония и диарилиодония образуются арильные радикалы, интересно было исследовать неописанную ранее реакцию солей диарилиодония с непредельными соединениями в условиях купро- или феррокатализа. В качестве реагентов нами использованы хлориды дифенил- и 4,4'-диметилдифенилиодония, а также борфторид дифенилиодония общей формулы $(4\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\text{Ap}^-$, где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{Ap}=\text{Cl}, \text{BF}_4$, в качестве субстратов — акрилонитрил, метилметакрилат, акриламид, стирол и 1,1-дифенилэтилен.

Попытки провести арилирование непредельных соединений хлоридом дифенилиодония в условиях реакции Меервейна (водно-ацетоновая среда, CuCl_2 или FeCl_2) ожидаемых продуктов реакции не дали. Были выделены непрореагировавший субстрат и продукты разложения соли иодония — иодбензол и хлорбензол. Варьирование условий реакции (количество катализатора, температура, растворитель) также не при-

вело к взаимодействию хлорида дифенилиодония с непредельными соединениями. Однако опыты, проведенные в хлороформе или в воде при рН 9 в отсутствие катализатора, после трехчасового кипячения привели к образованию полимера с молекулярной массой 50 000 (вискозиметрически). В ИК-спектре полимера имеется четкая полоса поглощения нитрильной группы в области 2250 см^{-1} . Таким образом, хлорид дифенилиодония оказался инициатором полимеризации акрилонитрила. Оптимальное соотношение соль иодония : акрилонитрил = 1 : 8. В отсутствие хлорида дифенилиодония в тех же условиях образования полиакрилонитрила не наблюдалось, то есть возможность термической полимеризации исключена.

При взаимодействии хлорида дифенилиодония с метилметакрилатом, акриламидом и стиролом в водной среде в присутствии соды нами получены соответственно полиметилметакрилат, полиакриламид и полистирол. Взаимодействие 4,4'-диметилдифенилиодония с акрилонитрилом в описанных выше условиях тоже привело к образованию полиакрилонитрила. Степень конверсии мономеров и молекулярные массы полимеров приведены в таблице.

Результаты полимеризации мономеров в присутствии солей иодония ($\tau=3\text{ ч}$)

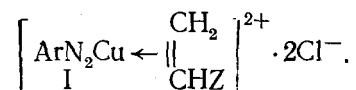
Мономер	Инициатор	Конверсия мономера, %	Молекулярная масса полимера $\cdot 10^{-4}$
Акрилонитрил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$	87	5,0
Метилметакрилат	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$	98	6,4
Стирол	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$	70	5,6
Акриламид	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$	85	3,6
Акрилонитрил	$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$	88	5,2
Акрилонитрил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$	100	5,8

Интересно было изучить взаимодействие непредельных соединений с тетрафторборатом дифенилиодония, так как эта соль в отличие от хлорида дифенилиодония при термическом разложении, как правило, претерпевает не гомолитический, а гетеролитический распад [5]. При полимеризации акрилонитрила в присутствии тетрафторбората дифенилиодония было замечено, что последний является гораздо более активным инициатором, чем хлориды диарилиодония — та же степень конверсии мономера достигалась в три раза быстрее. Кроме того, полимеризация в этом случае может происходить в водной среде без добавления соды, но при более длительном нагревании (12 ч). Однако за это же время при использовании хлорида дифенилиодония в аналогичных условиях полимер не образуется.

Таким образом, нами установлено, что иодониевые соединения в найденных условиях являются инициаторами полимеризации непредельных соединений; арилирование последних солями дифенилиодония, как это наблюдается в случае солей диазония, не происходит. Такой вывод подтвердился при использовании в этой реакции несимметричного дифенилэтилена, который, как известно, гладко арируется солями диазония [6]. Взаимодействие соли иодония с 1,1-дифенилэтиленом не протекает ни в каталитических условиях, ни при длительном кипячении, то есть арилирование алкена не происходит и в том случае, если он не полимеризуется в условиях реакции.

Полученные данные указывают на то, что образование арильных радикалов не является достаточным условием арилирования по Меервейну. Взаимодействие диазокатиона с катализатором на первой стадии этой реакции не сводится только к генерированию арильных радикалов, и, по-видимому, решающую роль играет образование комплексов

ного интермедиата катализатора с реагентом и субстратом [2]:



Хлорарилирование непредельного соединения (образование аддукта $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{Z})\text{Cl}$) рассматривается нами как внутрикомплексный процесс, протекающий в клетке растворителя. Вероятно, соли диариллиодония не образуют тройных комплексов типа (I), и их взаимодействие с непредельными соединениями не приводит к образованию аддуктов.

Таким образом, в условиях купро- или феррокатализа соли диариллиодония не реагируют с непредельными соединениями. В щелочной среде они инициируют полимеризацию мономеров предположительно по катионному механизму.

Методика проведения опытов была следующей. Смесь 0,0125 моля хлорида дифениллиодония, 6,6 мл акрилонитрила, 3,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды кипятили на протяжении 3 ч. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали хлороформом, а затем ацетоном. Получали 5,5 г полиакрилонитрила. Полимеризацию других непредельных соединений солями диариллиодония проводили аналогично. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически в толуоле.

1. *Rondestedt C. S.* Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction).— In: *Organic reaction*. New York; London: Wiley and Sons, 1976, 24, p. 225—259.
2. *Ганущак Н. И., Голик В. Д., Мигайчук И. В.* Галогенарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. 40. О роли солей меди в реакции хлорарилирования сопряженных диенов.— *Журн. орган. химии*, 1972, 8, № 11, с. 2356—2361.
3. *Ганущак Н. И., Обушак Н. Д., Полищук О. П.* Взаимодействие 1,3-алкадиенов с хлоридами арилдиазония в присутствии хлорида железа (II).— Там же, 1982, 18, № 4, с. 728—735.
4. *Теоретическая органическая химия* / Под ред. Р. Х. Фрейдлинной — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 366 с.
5. *Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н.* Распад и образование ониевых солей и синтез элементарноорганических соединений через ониевые соединения. Сообщ. 1. Два типа распада дифениллиодониевых солей.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1945, № 6, с. 617—626.
6. *Домбровский А. В., Боднарчук Н. Д.* Арилирование несимметрического дифенилэтилена хлоридами арилдиазония.— *Укр. хим. журн.*, 1959, 25, № 4, с. 477—478.

Львов. ун-т

Поступила 25.04.84