

УДК 547 : 541.124

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДДЕНДОВ
В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА**

Коновалов А. И.

Рассмотрены основные электронные факторы, определяющие реакционную способность аддендов в реакции диенового синтеза. Продемонстрирована применимость модели, учитывающей как донорно-акцепторные свойства реагентов, так и их относительную устойчивость по отношению к превращению, описываемую энергиями бислокализации или энталпиями реакций. Показано особое влияние донорно-акцепторных взаимодействий между аддендами на их селективность в реакции Дильса — Альдера. Отмечены качественные отличия в эффектах попарного взаимодействия анти-симметрических и симметрических фронтальных орбиталей.

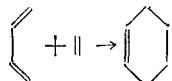
Библиография — 103 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1852
II. Фронтально-орбитальный подход к проблеме реакционной способности аддендов	1853
III. Реакции типа «диен — донор, диенофил — акцептор»	1854
IV. Реакции типа «диен — акцептор, диенофил — донор»	1857
V. Реакции «нейтрального» типа	1858
VI. Энергии бислокализации. Термохимия реакций	1862
VII. Реакционная способность диен-диенофильных систем	1866
VIII. Селективность аддендов в реакции диенового синтеза	1871
IX. Цианэтилены в реакции диенового синтеза. Качественные отличия в эффектах взаимодействия антисимметрических и симметрических фронтальных орбиталей	1873

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция диенового синтеза (диеновой конденсации или реакция Дильса — Альдера) занимает одно из важнейших мест в современной органической химии, являясь простым и доступным методом получения разнообразных карбо- и гетероциклических систем, содержащих шестичленный фрагмент:



В сферу действия превращений, охватываемых конденсациями по Дильсу и Альдеру, вовлекаются соединения различных типов, начиная от простейших олефиновых и кончая сложными стероидными системами [1].

Значительный интерес реакция Дильса — Альдера представляет в теоретическом отношении. Исследование ее механизма — в длительный процесс, отражающий эволюцию теоретических взглядов и экспериментальных подходов в органической химии. Успехи в понимании механизма этой реакции неоднократно находили отражение в обзорах, посвященных различным ее аспектам [2].

Важную роль имеет знание факторов, которые определяют реакционную способность аддендов, участвующих в циклоприсоединении. Изучение реакции Дильса — Альдера на основе неэмпирических [3], а также полуэмпирических [4] квантовохимических расчетов потенциальных поверхностей реакций не приводит в настоящее время к однозначным результатам [5] и не дает возможности осуществить широкие обобщения с использованием большого экспериментального материала, полученного при изучении реакционной способности аддендов раз-

ного типа. В то же время подходы, которые используют модельные представления, базирующиеся на теории фронтальных молекулярных орбиталей [6] и на концепции локализации [7] и позволяющие применять для анализа экспериментально получаемые характеристики реагентов и реакций, уже сейчас приводят к пониманию ряда закономерностей, подчас неожиданных, управляющих взаимодействием компонентов диеновой конденсации. Рассмотрению результатов, полученных в этой области, и посвящена настоящая работа.

II. ФРОНТАЛЬНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДЕНДОВ

Реакция Дильса — Альдера, сопровождающаяся существенной потерей степеней свободы, характеризуется значительным уменьшением энтропии системы. Как правило, изменение энтропии реакции составляет -30 — -40 э. е. [8]. Это значит, что реально наблюдаемые процессы могут быть только экзотермическими. Действительно, даже при $\Delta H_0 = 0$ (термонейтральный процесс), не говоря уже о процессах с $\Delta H_0 > 0$, при указанных значениях изменения энтропии константы равновесия не могут превышать 10^{-6} [9], что отвечает практически полному смещению равновесия в сторону исходных веществ. В соответствии с постулатом Хэммонда [10] переходное состояние в таких реально наблюдаемых диеновых конденсациях должно быть относительно «гранним» и характеризоваться малой степенью образования новых связей. Кроме того, диеновый синтез — это реакция компонентов с относительно близкими значениями энергий взаимодействующих орбиталей. Совокупность указанных обстоятельств не только позволяет классифицировать эту реакцию как «фронтально-орбитально-контролируемую» [11], но и понять, почему здесь для рассмотрения реакционной способности аддендов можно успешно применять теорию фронтальных молекулярных орбиталей в простейшем виде, получившие развитие в работах ряда авторов [12, 13].

Согласно указанному подходу, мерой относительной реакционной способности диен-диенофильной системы служит величина энергии стабилизации переходного состояния (ΔE_{ct}), определяемая взаимодействием высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) реагирующих партнеров.

$$\Delta E_{ct} = \Delta E_{BZMO \text{ диена}}^{HCSMO \text{ диенофил}} + \Delta E_{BZMO \text{ диенофил}}^{HCSMO \text{ диена}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{ct} \approx K [1/(\varepsilon_{BZMO \text{ диена}} - \varepsilon_{HCSMO \text{ диенофил}}) + 1/(\varepsilon_{BZMO \text{ диенофил}} - \varepsilon_{HCSMO \text{ диена}})] \quad (2)$$

Согласно уравнению (2) [13], величина ΔE_{ct} , а следовательно, и относительная реакционная способность аддендов ($\lg k \sim \Delta E_{ct}$), зависят от разности в энергиях (ε) взаимодействующих орбиталей. Чем эта разность меньше, тем реакционная способность больше.

В зависимости от различного относительного расположения взаимодействующих орбиталей в диене и в диенофиле, определяемого строением аддендов, возможны различные типы реакции диенового синтеза [14] (рис. 1). Случай, когда энергия стабилизации определяется в основном взаимодействием между ВЗМО диена и НСМО диенофилы (термом $\Delta E_{BZMO \text{ диенофил}}^{HCSMO \text{ диена}}$), вследствие того, что $(\varepsilon_{BZMO \text{ диена}} - \varepsilon_{HCSMO \text{ диенофил}}) < (\varepsilon_{BZMO \text{ диенофил}} - \varepsilon_{HCSMO \text{ диена}})$, соответствует типу реакции «диен — донор, диенофил — акцептор». Для реакций этого типа характерно увеличение активности системы при введении электронодонорных заместителей в диен и электроноакцепторных — в диенофил, в соответствии с тем влиянием, которое оказывают эти заместители на изменение энергии орбиталей. Реакции типа «диен — акцептор, диенофил — донор» характеризуются иным относительным расположением орбиталей в диене и диенофиле. В этом случае определяющим является взаимодействие

между ВЗМО диенофилы и НСМО диена, поскольку ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \varepsilon_{\text{НСМО диенофилы}}$) > ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диенофилы}} - \varepsilon_{\text{НСМО диена}}$). Реакционные системы указанного типа отличаются увеличением активности при введении электроакцепторных заместителей в диен и электронодонорных — в диенофил.

Реакции этих двух типов были известны ранее. Для них, таким образом, была дана теоретическая интерпретация, основывающаяся на учете межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий. Однако

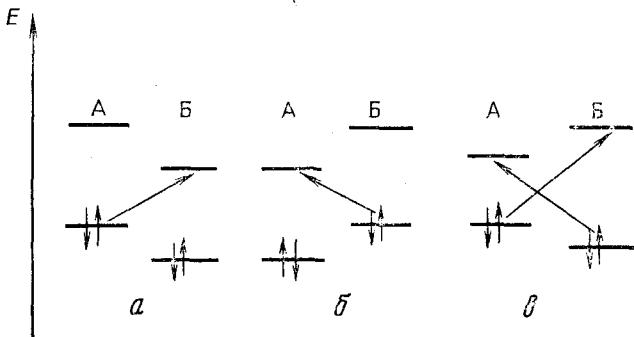


Рис. 1. Схематическое изображение относительного расположения граничных орбиталей аддендов реакции диенового синтеза в конденсациях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» (а), «диен — акцептор, диенофил — донор» (б) и «нейтрально-го» типа (в); А — диен, Б — диенофил

анализ вероятных ситуаций привел к выводу [14], что может существовать еще один, не известный в то время тип реакции, названный «нейтральным», когда энергии попарных взаимодействий оказываются соизмеримыми: ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \varepsilon_{\text{НСМО диенофилы}}$) \sim ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диенофилы}} - \varepsilon_{\text{НСМО диена}}$), и отсюда $\Delta\varepsilon_{\text{ВЗМО диена}}^{\text{диенофил}} \sim \Delta\varepsilon_{\text{ВЗМО диенофилы}}^{\text{диена}}$. Для реакций указанного типа следовало ожидать увеличения реакционной способности диен-диенофильной системы при введении как электронодонорных, так и электроакцепторных заместителей в любой из аддендов. Последующее изучение показало действительное существование такого типа реакций (см. гл. V).

III. РЕАКЦИИ ТИПА «ДИЕН — ДОНОР, ДИЕНОФИЛ — АКЦЕПТОР»

К этому типу относится большинство изученных в настоящее время реакций, и одно из первых заключений об электронной природе взаимодействующих компонентов диеновых конденсаций состояло в том, что диен должен быть электронодонором, а диенофил — электроакцептором [15]. Изменение реакционной способности системы при изменении электронного характера реагентов согласуется с рассмотренной выше моделью.

Примером могут служить реакции цианэтиленов с электронодонорными диенами. В табл. 1 показано влияние количества групп CN в диенофиле на реакционную способность системы. Рис. 2 иллюстрирует соотношение энергий фронтальных орбиталей циклопентадиена и цианэтиленов [17]. Видно, что уже в случае акрилонитрила ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \varepsilon_{\text{НСМО диенофилы}}$) < ($\varepsilon_{\text{ВЗМО диенофилы}} - \varepsilon_{\text{НСМО диена}}$). По мере накопления циа-

ТАБЛИЦА 1

Реакционная способность (K_2 л/моль·с) цианэтиленов в реакции Дильса — Альдера с циклопентадиеном, 9,10-диметилантраценом (в диоксане при 20° С) [13] и 1,3-дифенилизобензофураном (в дихлорэтане при 30° С) [16]

Диенофил	Циклопентадиен	9,10-Диметилантрацен	1,3-Дифенилизобензофуран
Тетрацианэтилен	480	$1,3 \cdot 10^4$	10^8
Трицианэтилен	4,83	5,88	10^4
1,1-Дицианэтилен	$4,55 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^3$
Малеодинитрил	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	1,3
Фумародинитрил	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
Акрилонитрил	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

ногрупп энергетической щели между ВЗМО циклопентадиена и НСМО цианэтилена уменьшается и реакционная способность увеличивается. Таким образом, происходит увеличение активности диенофилы с ростом его электроноакцепторности (сродства к электрону).

В меньшем масштабе, но аналогично изменяются энергии орбиталей под влиянием заместителей в ароматическом кольце диена или диенофилы. В этом случае реакции типа «диен — донор, диенофил — акцептор» должны характеризоваться реакционными константами $\rho > 0$ при вариации заместителей в диенофиле и $\rho < 0$ при вариации заместителей

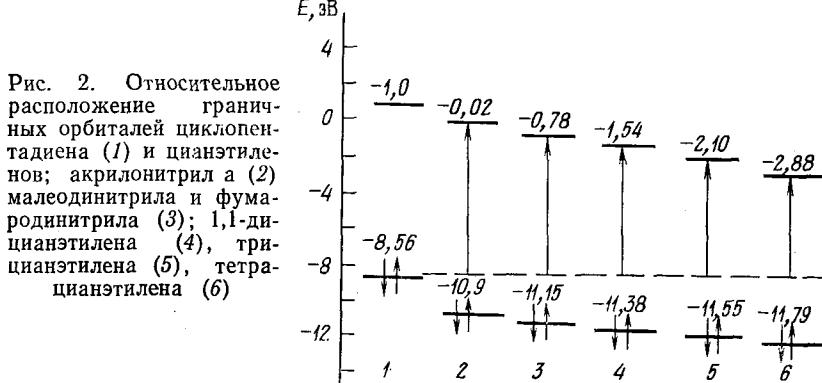
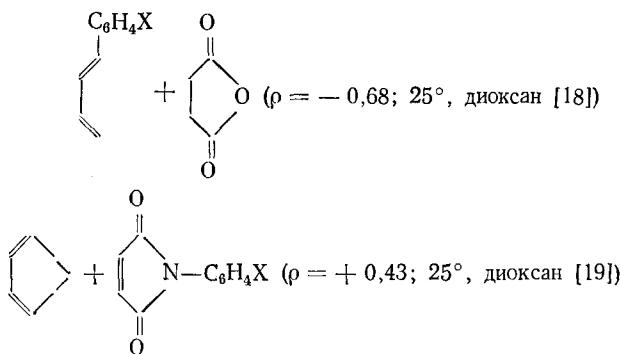


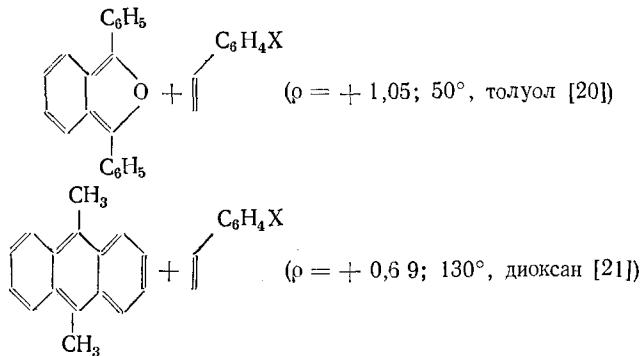
Рис. 2. Относительное расположение граничных орбиталей циклопентадиена (1) и цианэтиленов; акрилонитрила и фумародинитрила (3); 1,1-дцианэтилена (4), трицианэтилена (5), тетрацианэтилена (6)

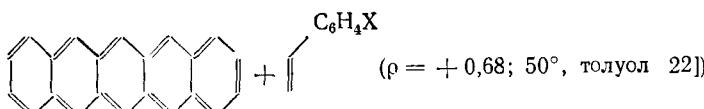
в диене. Подобное явление действительно имеет место, например, в реакциях арилбутадиенов с малеиновым ангидридом и циклопентадиена с N-арилмалеинимидами.



В соответствии с этим знак реакционной константы указывает на определенный тип реакции, а небольшое абсолютное значение ее на синхронный механизм реакции. В настоящее время имеются данные корреляционного анализа для более десяти реакционных серий типа «диен — донор, диенофил — акцептор»; некоторые из них приведены в работе [2].

Интересно рассмотреть реакции с участием стиролов в качестве диенофилов. Эти соединения стали своего рода тестом на тип реакции, определяемый электронным характером диена. Ниже приведены данные, относящиеся к реакциям с участием некоторых диенов-доноров.





В последнем случае оценка энергий фронтальных орбиталей показывает (на рис. 3, а приведены данные, относящиеся к пентакену и незамещенному стиролу), что система должна быть если не «нейтрального типа», то, по крайней мере, близка к нему (изучение проводилось с целью обнаружения «нейтральных» реакций). Тем не менее, наблюдается реакция по типу «диен — донор, диенофил — акцептор». Возможные причины этого явления будут обсуждены ниже.

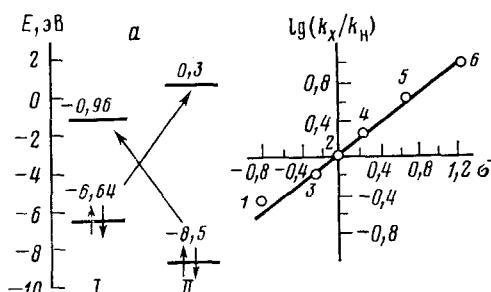


Рис. 3. а — Относительное расположение граничных орбиталей пентакена (I) и стирола (II); б — зависимость относительной реакционной способности стиролов ($\lg(k_X/k_H)$) в реакции диенового синтеза с пентакеном от нуклеофильных констант заместителей (толуол, 60°C). Заместители X в стиролах: 1 — $n-(\text{CH}_3)_2\text{N}$, 2 — H, 3 — $n-\text{CH}_3\text{O}$, 4 — $n-\text{Br}$, 5 — $m-\text{NO}_2$, 6 — $n-\text{NO}_2$; $\rho=0,685$; $r=0,992$

Следует отметить, что влияние заместителей в диене описывается электофильными константами σ^+ ; влияние заместителей в диенофилах, содержащих, помимо этих заместителей, другие группировки, способные к прямому полярному сопряжению с реакционным центром $+C$, описывается константами Гамметта σ , а влияние заместителей в стиролах — нуклеофильными константами σ^- .

Не все реакционные серии строго подчиняются корреляционным соотношениям (табл. 2), но и здесь наблюдается тенденция к увеличению реакционной способности системы с увеличением электронодонорности диена и электроноакцепторности диенофила.

И, наконец, следует указать на существование реакционных серий, в которых изменение активности системы в ряду родственных соединений не соответствует изменению электронного характера реагента, хотя отнесение к определенному типу реакции (в данном случае к типу «диен — донор, диенофил — акцептор») сомнения не вызывает. В табл. 3 приведены данные, относящиеся к реакциям ряда бутадиенов с тетрацианэтиленом (ТЦЭ), малеиновым ангидридом (МА) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона (ФТАД). Видно, что фенилированные бутадиены обладают пониженной реакционной способностью по сравнению с ожидаемой на основании их электронодонорных свойств. При этом ряды активности замещенных бутадиенов оказываются различными в реакциях с разными диенофилами. Возможные причины этого явления будут рассмотрены ниже (в гл. VII).

ТАБЛИЦА 2

Реакционная способность (k_2 л/моль·с) аценоов в реакции диенового синтеза с N- (Х-фенил)малеинимидами в толуоле при 60°C [23, 24], потенциал ионизации (I_D) аценоов и сродство к электрону (E_A) диенофилов [23, 24]

Диен	I_D , эВ	Х				
		$n-(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$n-\text{CH}_3\text{O}$	H	$n-\text{Br}$	$n-\text{NO}_2$
Пентакен	6,64	0,42	0,62	0,75	1,49	3,36
6,13-Дихлорпентакен	6,63	$4,30 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$
Тетрацен	7,01	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$9,65 \cdot 10^{-2}$
5,11-Дихлортетрацен	6,81	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Антрацен	7,40	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$
E_A эВ		0,7	0,9	0,9	0,95	1,0

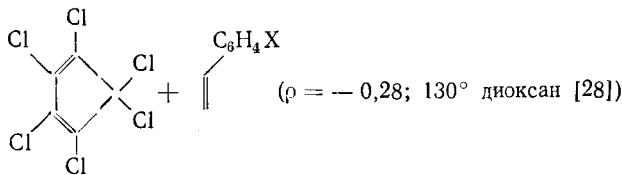
ТАБЛИЦА 3

Реакционная способность (k_2 , л/моль·с) замещенных бугадиенов в реакции Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом (30°C , диоксан), тетрагидрофениленом (20°C , диоксан) 4-фенил-1,2-4-триазолин-3,5-дионом (25°C , бензол) [26, 27] и потенциалы ионизации (I_D) диенов

Диен	I_D , эВ	ФТАД	МА	ТЦЭ
2,3-Диметилбутадиен-1,3	8,76	183	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-1}$
транс-1-Фенилбутадиен-1,3	8,16	63	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$
2-Метилбутадиен-1,3	9,04	46	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
Бутадиен-1,3	9,07	6,9	$6,83 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$
транс-, транс-1,4-Дифенилбутадиен	7,54	5,1	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$

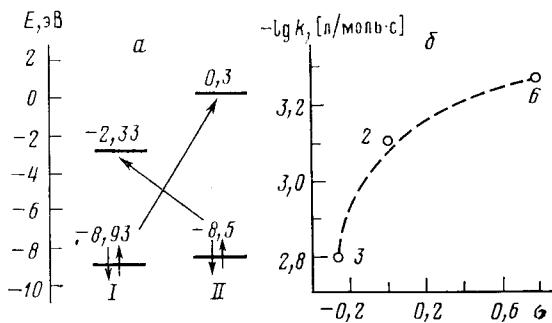
IV. РЕАКЦИИ ТИПА «ДИЕН — АКЦЕПТОР, ДИЕНОФИЛ — ДОНОР»

Впервые существование реакций данного типа было показано в результате кинетического изучения реакций гексахлорцикlopентадиена со стиролами:

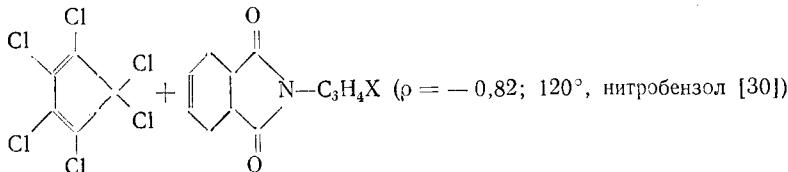


Заключение о типе реакции сделано на основе знака реакционной константы. Рассмотрение соотношения энергии фронтальных орбиталей (рис. 4) подтверждает обоснованность сделанного вывода. Стабилизация переходного состояния в данной системе обусловливается преимущественным взаимодействием ВЗМО диенофила с НСМО диена.

Рис. 4. а — Относительное расположение граничных орбиталей гексахлорцикlopентадиена (I) и стирола (II); б — зависимость реакционной способности стиролов ($\lg k$) в реакции диеноового синтеза с гексахлорцикlopентадиеном от σ-констант Гамметта (диоксан, 130°C). Номера стиролов соответствуют номерам соединений на рис. 3, б

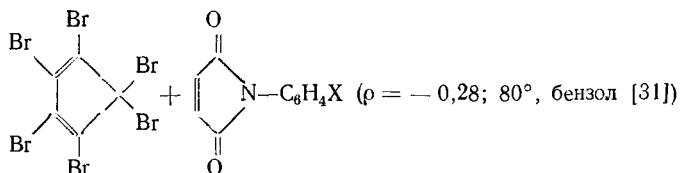


Гексахлорцикlopентадиен реагирует как диен-акцептор и с такими диенофилами, как N-арилимида цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и N-арилимида эндо- и экзо-бицикло [2,2,1] гептен-2,3-дикарбоновой кислоты [29, 30], например:

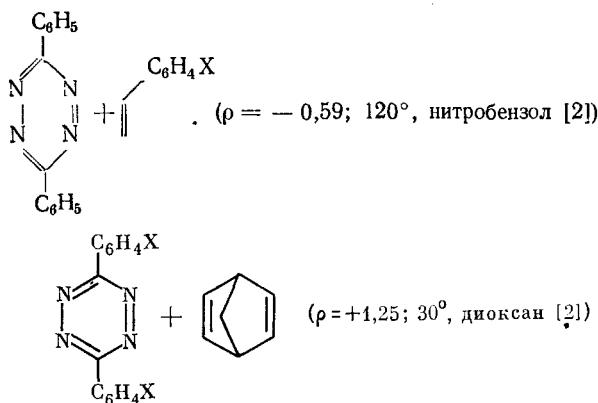


Интересно, что гексабромцикlopентадиен реагирует по типу «диен — акцептор, диенофил — донор» даже с такими электроноакцепторными

диенофилами, как N-арилмалеинимиды:



В качестве диенов акцепторного типа выступают также замещенные тетразины, на примере которых было прослежено влияние заместителей как в диене, так и в диенофиле.



V. РЕАКЦИИ «НЕЙТРАЛЬНОГО» ТИПА

Экспериментальные свидетельства существования реакций «нейтрального» типа впервые были получены при изучении взаимодействия циклонов (фенциклон, тетрациклон, ацециклон) со стиролами и арил-ацетиленами [32—35]. Согласно проведенному рассмотрению [14], при расположении фронтальных орбиталей в аддендах, близком к симметричному (условие нейтральности), как донорные, так и акцепторные заместители приводят к увеличению ΔE_{ct} и, следовательно, должны увеличивать активность системы; таким образом, должен наблюдаться U -образный характер зависимости $\lg k$ от σ -констант заместителей. Однако при симметричном расположении фронтальных орбиталей разности в энергиях ВЗМО и НСМО аддендов могут быть велики, и потому активность системы мала. Поэтому в качестве условия протекания таких реакций (условие наличия реакционной способности) следует принять сближенность орбиталей у одного из аддендов. Более вероятно ожидать сближения уровней у диенов, которые обычно являются более сопряженными соединениями. Циклоны — интенсивно окрашенные вещества — отвечают этому условию. «Нейтральный» характер реакций циклонов со стиролами был подтвержден в недавних работах [36].

Диенами, реагирующими со стиролами по «нейтральному» типу, оказались также 6,13-дихлорпентацен, 5,11-дихлортетрацен, тетрахлор- и тетрабром-*o*-хиноны [25, 37, 38].

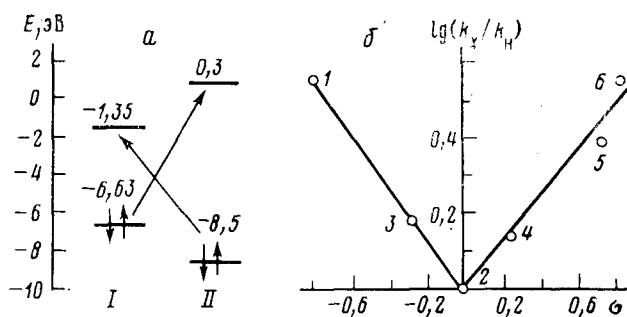
Первоначально предполагалось, на основе данных по орбитальным характеристикам реагентов, что из полиядерных углеводородов диеном, способным вступать в «нейтральные» реакции со стиролами, может быть пентадиен. Однако оказалось, что в этом случае осуществляется реакция типа «диен — донор, диенофил — акцептор» (см. гл. III). Введение атомов хлора в *мезо*-положения (6,13), т. е. приданье диену электроноакцепторного характера, позволило наблюдать «нейтральный» тип реакции (рис. 5).

На рис. 6, а приведены данные оценки энергий орбиталей системы тетрахлор-*o*-хинон — стирол, из которых видно, что диен здесь должен являться электроноакцептором по сравнению с диенофилом; поэтому

при постановке эксперимента предполагалось наблюдать реакции типа «диен — акцептор, диенофил — донор». Однако оказалось, что в этом случае реализуется «нейтральный» тип реакции, с инверсией при галогене в качестве заместителя в молекуле стирола (рис. 6, б).

Все изученные реакции «нейтрального» типа характеризуются тем, что диен в них имеет в той или иной степени электроноакцепторный характер по сравнению с диенофилом.

Рис. 5. а — Относительное расположение граничных орбиталей 6,13-дихлорпентацена (I) и стирола (II); б — зависимость относительной реакционной способности стиролов в реакции диенового синтеза с 6,13-дихлорпентаценом от σ -констант Гамметта (толуол, 50°C). Номера стиролов соответствуют номерам соединений на рис. 3, б



Существуют данные, наглядно демонстрирующие возможность переходов между различными типами реакций. Такие переходы могут наблюдаться внутри узких перекрестных реакционных серий и, тем более, при резком изменении электронного характера реагентов. Приме-

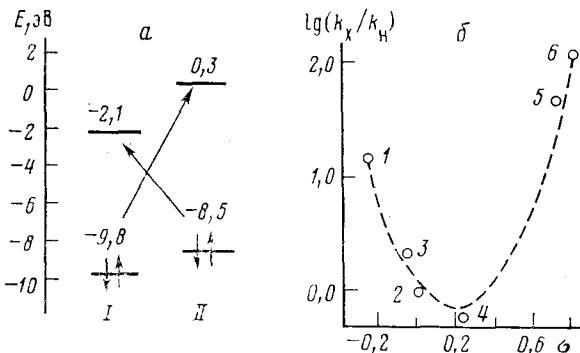
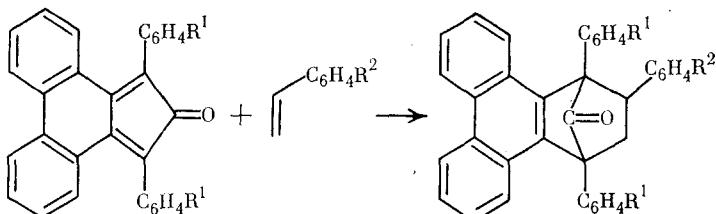


Рис. 6. а — Относительное расположение граничных орбиталей тетрахлор-о-бензохинона (I) и стирола (II); б — зависимость относительной реакционной способности стиролов $lg k_x/k_H$ в реакции диенового синтеза с тетрахлор-о-бензохиноном от σ -констант Гамметта (дихлорэтан, 30°C). Заместители в стиролах: 1 — $n\text{-CH}_3\text{O}$, 2 — H, 3 — $m\text{-CH}_3$, 4 — $n\text{-Cl}$, 5 — $m\text{-NO}_2$, 6 — $n\text{-NO}_2$

ром перехода первого вида служит изменение реакционной способности замещенных фенциклона в реакции Дильса — Альдера со стиролами [39] (табл. 4):



Изменение реакционной способности стиролов в реакциях с различными циклонами (см. табл. 4) во всех случаях соответствует «нейтральному» типу реакции, но при переходе от фенциклона, содержащего электроноакцепторные $n\text{-NO}_2$ -заместители к фенциклону с электроно-донорными $n\text{-CH}_3\text{O}$ -заместителями уменьшается активность стиролов, имеющих донорные заместители и увеличивается активность стиролов, имеющих акцепторные заместители, с инверсией в области n -бромстирола.

Несколько по-иному изменяется реакционная способность циклонов в реакциях с различными стиролами (см. табл. 4, рис. 7). Реакции циклонов с n -нитrostиролом протекают по типу «диен — донор, диено-

ТАБЛИЦА 4

Реакционная способность ($10^3 k_2$, л/моль·с) замещенных фенциклоонов в реакции Дильса — Альдера со стиролами (40°C , толуол) [39]

R^2	R^1					ρ
	<i>n</i> -NO ₂	<i>n</i> -Cl	H	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -CH ₃ O	
<i>n</i> -NO ₂	6,12	11,7	18,2	22,0	23,2	-0,575
<i>m</i> -NO ₂	4,52	7,00	7,90	11,2	9,30	-0,342
<i>n</i> -Br	8,15	8,70	7,50	9,45	7,40	0,008
H	9,40	6,00	4,40	4,10	4,60	0,339
<i>n</i> -CH ₃ O	40,1	18,5	12,4	13,3	12,0	0,511
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N	710	112	74,8	45,5	54,8	1,124

фил — акцептор». Реакции относятся к этому же типу, но уменьшается активность и селективность реагентов. Реакции с *n*-бромстиролом практически нечувствительны к влиянию заместителей в циклонах [13, 14]. Незамещенный стирол, *n*-метокси- и *n*-диметиламиностиролы реагируют уже по типу «диен — акцептор, диенофил — донор». При этом в рассматриваемом ряду стиролов увеличивается не только активность, но



Рис. 7. Зависимость между реакционной способностью замещенных фенциклоонов (I) — (V) в реакции диено-вого синтеза со стиролами (1—6) от σ -констант Гамметта (толуол, 40°C). Заместители R^1 в фенциклоонах: n -NO₂ (I), n -Cl (II), H (III), n -CH₃ (IV), n -CH₃O (V). Заместители R^2 в стиролах: n -NO₂ (1), *m*-Ni₂ (2), *n*-Br (3), H (4), n -CH₃O (5), *n*-(CH₃)₂N (6)

и селективность реагентов. Осуществляется как бы «макронейтральность» — переход от одного типа реакций к другому в ряду реакционных серий, в отличие от «микронейтральности», наблюдалась в пределах одной реакционной серии.

Переход от одного типа реакций к другому продемонстрирован также при более широких вариациях диенов и диенофилов. Изменение типа реакции при введении атомов галогена в молекулу пентадиена уже было показано (см. гл. III и V); имеются и другие примеры. Так, инданоциклоны, соединения, более электроноакцепторные, чем фен-, тетра- и ацециклоны, реагируют со стиролами уже по типу «диен — акцептор, диенофил — донор» [40]; с другой стороны, реакции циклонов с N-арилмалеинимидаами и малеиновым ангидридом — диенофилами, более электроноакцепторными, чем стиролы, относятся к типу «диен — донор, диенофил — акцептор» [41, 42]. Аналогичный тип реакции наблюдается в системах фенциклоон — винильные и изопропенильные диенофилы с электроноакцепторными заместителями [43]. По-разному реагируют с N-арилмалеинимидаами гексабромцикlopентадиен (гл. IV) и 5,5-диметокситетрабромцикlopентадиен. В последнем случае наблюдается реакция типа «диен — донор, диенофил — акцептор» [31].

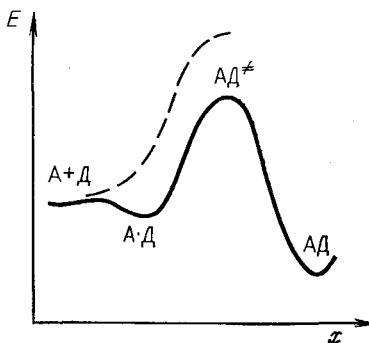
Таким образом, проведенное выше рассмотрение показывает применимость модели, основанной на фронтально-орбитальном подходе, и свидетельствует о существенном влиянии межмолекулярных орбитальных донорно-акцепторных взаимодействий на реакционную способность диен-диенофильных систем.

Следует отметить, что донорно-акцепторные взаимодействия между аддендами, участвующими в диеновом синтезе, уже давно привлекали внимание исследователей. Одним из проявлений таких взаимодействий

является образование комплексов между диеном и диенофилом [44—49], которые согласно существующим взглядам следует классифицировать как комплексы с переносом заряда π,π-типа [50].

Совокупности существующих данных по взаимосвязи донорно-акцепторных свойств аддендов со стабильностью образуемых ими комплексов и реакционной способностью [51—53], по влиянию растворителей на диеновый синтез и комплексообразование [54—57], особенности кинетики некоторых реакций, характеризующихся отрицательным температурным коэффициентом [58], позволили сделать вывод о том, что комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между аддендами, возникают на пути диенового синтеза и являются, таким образом, предреакционными комплексами [59]. Донорно-акцепторные взаимодействия приводят к стабилизации системы и снижению потенциальной энергии на всем начальном пути реакции, в том числе и в предреакционной стадии (рис. 8). В этом смысле КПЗ между аддендами являют-

Рис. 8. Схематическое изображение энергетического профиля реакции диенового синтеза при протекании ее через стадию комплекса с переносом заряда, x — координата реакции



ся предреакционными не только по месту в цепи превращений, но и по своей физической природе, а донорно-акцепторные взаимодействия выступают в качестве одного из факторов, определяющих реакционную способность системы [60]. Образование КПЗ и их характеристики могут служить индикатором на проявление и интенсивность донорно-акцепторных взаимодействий. Согласно [61], уяснение роли КПЗ служит экспериментальной предпосылкой применения теоретических подходов, основанных на рассмотрении межмолекулярных орбитальных донорно-акцепторных взаимодействий.

Необходимо отметить, что для энергетического профиля реакции с образованием КПЗ на пути диенового синтеза обычно дается следующая схема:



где А и Д — свободные адденды (акцептор и донор), А·Д — комплекс, АД — аддукт.

Эта схема предполагает, что образование аддукта происходит только из КПЗ, и скорость реакции пропорциональна его концентрации [А·Д]:

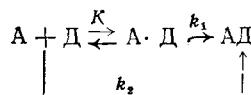
$$\omega = k_1[A \cdot D] = Kk_1[A][D] \quad (3)$$

Согласно указанной схеме и уравнению (3), при переходе от систем, образующих комплексы, к системам, комплексов не образующим, исключается возможность протекания реакции ($k_{\text{эксп}} = K \cdot k_1 \rightarrow 0$, так как $K \rightarrow 0$); однако это противоречит тому, что наблюдается в действительности.

Справедливее полагать [59], что в случае систем с КПЗ образование аддукта происходит как из комплекса А·Д, так и непосредственно из свободных аддендов А и Д. При этом реакционный комплекс, следуя тому же энергетическому профилю реакции, проходит через состояние КПЗ, но без фиксации кинетически независимой частицы.

В целом реализуется схема, согласно которой адденды в исходном состоянии распределяются в соответствии с константой равновесия на

связанные (А·Д) и свободные (А и Д). Образование аддукта происходит как из тех, так и из других [15, 16].



Тогда скорость процесса описывается выражением

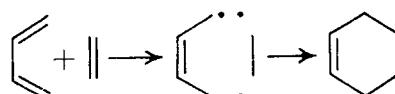
$$w = k_1[A \cdot D] + k_2[A][D] = (K \cdot k_1 + k_2)[A][D]$$

и упомянутому выше переходу к системам без КПЗ отвечает величина:

$$k_{\text{эксп}} = (K \cdot k_1 + k_2) \rightarrow k_2 \text{ при } K \rightarrow 0$$

VI. ЭНЕРГИИ БИСЛОКАЛИЗАЦИИ. ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ

При образовании аддукта циклоприсоединения происходят такие изменения исходных π-систем диена и диенофилла, которые отвечают локализации двух π-электронов в 1,4-положениях диена и двух π-электронов в 1,2-положениях диенофилла. Соответствующие изменения π-электронной энергии могут рассматриваться как энергия 1,4-бислокализации (для диена) и энергия 1,2-бислокализации (для диенофилла) [7]



Бислокализация — процесс эндотермический, и различия в энергиях бислокализации диенов и диенофиллов характеризуют различия в стабильности реагентов, которая обусловлена делокализацией электронов. Понятие о бислокализации ввел Браун [62] («паралокализация» для полиядерных углеводородов в качестве диенов) как показатель реакционной способности этих соединений в реакции диенового синтеза, основываясь на том положении, что соединения с меньшей энергией бислокализации должны образовывать более устойчивые (по отношению к ретрораспаду) аддукты, а поэтому, в соответствии с принципом Белла — Эванса — Поляни, эти соединения должны быть более активными.

Связь энталпии реакции (стабильности аддуктов) с энергией бислокализации показана на диаграмме (рис. 9) [60], согласно которой величина энталпии реакции определяется в основном величинами энергии бислокализации ($L_{1,4}$ и $L_{1,2}$), а также энергией образования новых связей и энергией регибридизации из бислокализованных состояний ($E_\sigma + E_s$). Если принять, что в реакционной серии одним и тем же диеном (или диенофилом) выполняется условие постоянства энергии бис-1,4-локализации (или бис-1,2-локализации), энергии образования новых связей и энергии регибридизации, то различия в энталпии реакции должны определяться различиями в энергии бис-1,2- (или бис-1,4-)локализации. Тогда энталпия реакции в реакционной серии может служить мерой энергии бислокализации.

До недавнего времени в литературе практически отсутствовали данные по энталпиям реакций. Они были известны для некоторых равновесных реакций, поскольку определялись температурной зависимостью констант равновесия [8]. По мере развития методов микрокалориметрии положение меняется, но пока для получения достоверных величин изучение ограничивается быстрыми процессами с использованием очень активного аддента, в качестве по крайней мере одного из компонентов; в частности, применяются тетрацианэтилен как диенофил и 1,3-дифенилизобензофуран как диен (табл. 5 и 6).

ТАБЛИЦА 5

Энталпии реакций [13, 64] различных диенов с тетрацианоэтиленом при 25° С, инкременты энталпий реакций для этих диенов ($\Delta h_{ИБФ}$) [63, 64] и их потенциалы ионизации

Диен	I_D , эВ	$\Delta \Delta H$, ккал/моль	$\Delta h_{ИБФ}$, ккал/моль
9,10-Диметилантрацен	7,23	21,1	-4,6
9-Метилантрацен	7,26	20,2	-5,8
Антрацен	7,47	18,5	-2,0
9-Хлорантрацен	7,45	15,8	0,7
9-Метоксиантрацен	7,20	14,6	1,9
9,10-Диметоксиантрацен	7,09	12,6	3,9
Тетрацен	7,01	23,1	-6,6
Пентацен	6,64	27,7	-11,2
5,11-Дихлортетрацен	6,81	18,7	-2,2
6,13-Дихлорпентацен	6,63	17,7	-1,2
1,3-Бутадиен	9,03	36,8	-20,3
2-Метил-1,3-бутадиен	8,89	39,7	-23,2
2-Метокси-1,3-бутадиен	8,62	37,9	-21,4
2,3-Диметил-1,3-бутадиен	8,62	42,0	-25,5
транс-1,3-Пентадиен	8,61	39,0	-22,5
транс-1-Фенил-1,3-бутадиен	8,16	34,0	-17,5
транс-, транс-1,4-Дифенил-1,3-бутадиен	8,09	23,2	-6,7
Циклогексадиен-1,3	8,25	31,0	-14,5
Циклопентадиен-1,3	8,58	26,9	-10,4
1,3-Дифенилизобензофуран	7,62	16,5	0

ТАБЛИЦА 6

Энталпии реакций различных диенофилов с 1,3-дифенилизобензофураном при 25° С, инкременты энталпий реакций для этих диенофилов ($\Delta h_{ТЦЭ}$) [16, 65] и их сродство к электрону

Диенофил	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta h_{ТЦЭ}$, ккал/моль	E_A , эВ
Тетрацианэтапен	16,5	0	2,88
Трицианэтапен	17,0	-0,5	2,10
1,1-Дицианэтапен	18,4	-1,9	1,53
Малеодинитрил	20,0	-3,5	0,78
Фумародинитрил	19,7	-3,2	0,78
Акрилонитрил	20,9	-4,4	0,02
Малеиновый ангидрин	20,4	-3,9	0,97
N-(n-Нитрофенил)малеинимид	23,0	-6,5	1,01
N-Фенилмалеинимид	23,5	-7,0	0,89
N-(n-Диметиламинофенил)малеинимид	23,9	-7,4	0,79
4-Фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион	25,0	-8,5	1,80
n-Бензохинон	15,7	0,8	—
1,4-Нафтохинон	13,8	2,7	—
Акролейн	18,1	-1,6	—
Акриловая кислота	20,1	-3,6	—
Метилакрилат	20,2	-3,7	—
Метакролейн	14,9	1,6	—
Метакриловая кислота	15,9	0,6	—
Метилметакрилат	16,6	-0,1	—
Метакрилонитрил	17,5	-1,0	—

Анализ существующих данных [63] показывает, что энталпии реакций замещенных антраценов удовлетворительно коррелируют с рассчитанными для этих реакций значениями энергий бис-1,4-локализации (рис. 10). Аналогичная корреляция наблюдается и в ряду диенофилов, что показано на примере цианоэтиленов [16], причем различие в энталпии реакции при переходе от тетрацианэтапена к акрилонитрилу, равное 4,5 ккал/моль, соответствует различию в рассчитанных энергиях бислокализации (4,4 ккал/моль [63]). Разность энталпий реакций антрацена и тетрацена, равная 4,65 ккал/моль, также согласуется с рассчитанной величиной 5,5 ккал/моль [7]. Кроме того, наблюдаются корреляции между энталпиями реакций для одних и тех же соединений в разных реакционных сериях. На рис. 11 показана зависимость между

энталпиями реакций ряда диенов с тетрацианоэтиленом и с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом. Тангенс угла наклона прямой на рис. 11 равен 1,0. Эти данные показывают, что различия в энталпиях реакций диенов, если и зависят от природы диенофилла, то несущественно, т. е. определяются в основном свойствами диена. С другой стороны, значения энталпии реакции одного диенофилла, независимо от природы диена, также отличаются от значений для другого диенофилла, причем достаточно постоянно на одну и ту же величину. Рис. 12 на примере других пар реакций подтверждает этот вывод. Более того, такие различия сохраняются в реакциях разного рода: — при (4+2)- и (3+2)-цикlopрисоединении или (4+2)- и (2+2)-цикlopрисоединении [67, 68].

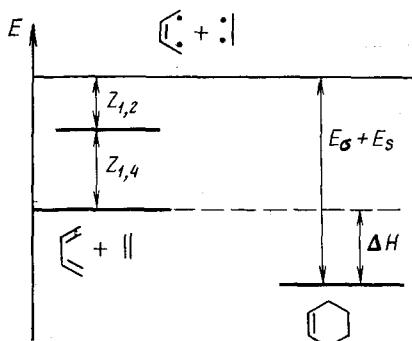


Рис. 9

Рис. 9. Схематическое изображение взаимосвязи между энталпийей реакции диенового синтеза ΔH и энергиями бислокализации (пояснения в тексте)

Рис. 10. Зависимость между энергиями 1,4-локализации замещенных антраценов и энталпиями реакций этих диенов с тетрацианоэтиленом; 9,10-диметилантрацен — 1; 9-метилантрацен — 2; 9-метоксантрацен — 3; 9,10-диметоксиантрацен — 4; антрацен — 5; 9-хлорантрацен — 6, $r=0,995$

Полученные результаты (для детального анализа и широкого обобщения исследования в этой области, безусловно, должны быть продолжены) уже сейчас дают основания полагать, что различия в энталпиях реакций прежде всего отражают различия в энергиях бислокализации аддендов, хотя они аккумулируют в себе и другие эффекты, в том числе, например, энергии *s*-транс-*s*-циклического перехода в случае бутадиенов и т. д. Такое заключение важно для понимания природы явления с учетом дальнейшего применения этих величин (гл. VII). «Переносимость различий» дает возможность дать оценку энталпий тех реакций, которые не могут быть получены или пока не получены в прямом эксперименте. С этой целью на данном этапе исследования, приняв в качестве стандартной реакцию тетрацианоэтилена с 1,3-дифенилизобензофураном, в табл. 5 и 6 мы привели инкременты энталпий реакций диенов ($\Delta h_{\text{ИБФ}}$) и диенофиллов ($\Delta h_{\text{ТЦЭ}}$), представляющие собой разности между энталпийей реакции данного диена с тетрацианоэтиленом или данного диенофилла с 1,3-дифенилизобензофураном и энталпийей стандартной реакции (ИБФ + ТЦЭ). Эти величины характеризуют относительную стабильность аддуктов в рассматриваемых рядах диенов и диенофиллов соответственно. Рассчетная величина энталпии реакции данного диена (A) и данного диенофилла (B) будет равна тогда сумме их инкрементов и энталпии реакции тетрацианоэтилена с изобензофураном ($-16,5$ ккал/моль).

$$\Delta H^{A+B}, \text{ ккал/моль} = \Delta h_{\text{ИБФ}}^A + \Delta h_{\text{ТЦЭ}}^B - 16,5$$

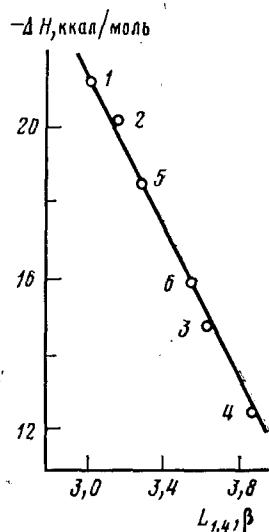


Рис. 10

ТАБЛИЦА 7

Энталпии реакций диенового синтеза с участием различных диенофилов при 25° С [64, 65]

№ п/п	Диен	Диенофил	$-\Delta H$, ккал/моль
1	1,3-Бутадиен	ФТАД	49,8
2	2-Метил-1,3-бутадиен	ФТАД	52,0
3	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	ФТАД	52,1
4	транс-1-Фенил-1,3-бутадиен	ФТАД	44,4
5	транс-, транс-1,4-Дифенил-1,3-бутадиен	ФТАД	33,8
6	Цикlopентадиен	ФТАД	32,1
7	Гексахлорцикlopентадиен	ФТАД	18,4
8	Гексабромцикlopентадиен	ФТАД	15,3
9	5,5-Диметокситрабромцикlopентадиен	ФТАД	23,1
10	9,10-Диметилантрацен	МА	25,7
11	Антрацен	МА	23,2
12	9-Метоксиантрацен	МА	19,1
13	9,10-Диметилантрацен	ФМИ*	29,4

* N-Фенилмалеинимид.

Сопоставление величин, рассчитанных таким образом, и экспериментальных значений (табл. 7) показано на рис. 13.

По полученным данным произведена также оценка некоторых значений энталпии реакций диенов, в частности, гексахлор- и гексабромцикlopентадиена, с тетрацианэтilenом. Рассчитанные значения составляют —9,9 и —6,8 ккал/моль соответственно и указывают на то, что в

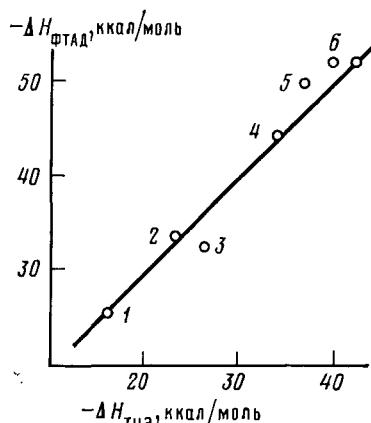


Рис. 11. Зависимость между энталпиями реакций диенового синтеза 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона ($\Delta H_{\text{ФТАД}}$) и тетрацианэтilена ($\Delta H_{\text{ТЦЭ}}$) с различными диенами: 1 — 1,3-дифенилизобензофuran — 1, транс-, транс-1,4-дифенилбутадиен-2, цикlopентадиен — 3, транс-1-фенилбутадиен — 4, бутадиен — 5, 2-метилбутадиен — 6, 2,3-диметилбутадиен — 7

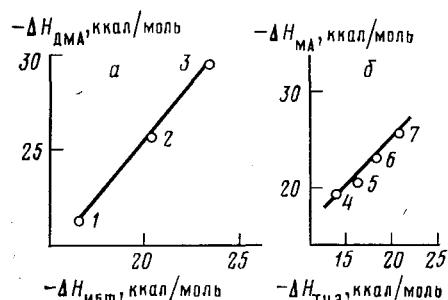


Рис. 12. Зависимость между энталпиями реакций диенового синтеза: а — 9,10-диметилантрацена (DMA) и 1,3-дифенилизобензофурана (ИБФ) с различными диенофилами; б — малеинового ангидрида (МА) и тетрацианэтilена (ТЦЭ) с различными диенами, 1 — тетрацианэтilен, 2 — малеиновый ангидрид, 3 — N-фенилмалеинимид, 4 — 9-метоксиантрацен, 5 — 1,3-дифенилизобензофuran, 6 — антрацен, 7 — 9,10-диметилантрацен

этих реакциях равновесие должно быть полностью смешено в сторону исходных продуктов, т. е. реакция практически неосуществима. Это делает понятной безуспешность попыток получить продукты присоединения тетрацианэтilена к указанным диенам [69]: не низкая активность системы, а положение равновесия ответственно за наблюдаемое явление, и проведение реакции при высоких температурах не улучшает положение, а, наоборот, усугубляет его. Действительно, известно, например, что равновесный характер имеют реакции тетрацианэтilена с 9-хлор-, 9-метокси- и 9,10-диметоксиантраценом [70, 71]. В послед-

нем случае равновесие практически полностью смещено в сторону исходных веществ¹. Это дает основания полагать, что для реакций с $\Delta H \geq -15$ ккал/моль должна наблюдаться обратимость, а реакции с $\Delta H \geq -12$ ккал/моль неосуществимы в обычных условиях.

Следует отметить также, что, согласно табл. 6 и 7, для рядов диенофилов одной реакционной серии (цианэтилены, арилмалеинимиды, винильные и изопропенильные соединения), в соответствии с высказанным ранее на основе модельных квантовохимических расчетов предположением, в реакциях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» более активным диенофилам соответствуют менее стабильные аддукты

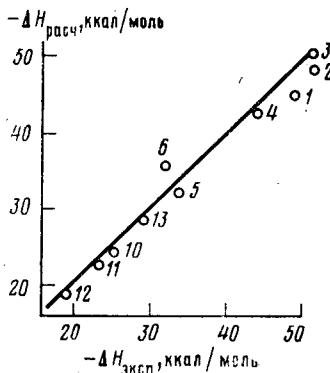


Рис. 13. Зависимость между экспериментальными ($\Delta H_{\text{эксп}}$) и рассчитанными ($\Delta H_{\text{расч}}$) значениями энталпии реакций диенового синтеза; номера точек соответствуют данным табл. 7

[60]. Именно поэтому попытки применить тетрацианоэтилен как конкурирующий «вытесняющий» реагент в некоторых равновесных реакциях оказались безуспешными [70]. Выбор, сделанный по принципу «активности» реагента, привел к нестабильному аддукту.

VII. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИЕН-ДИЕНОФИЛЬНЫХ СИСТЕМ

Вслед за качественным установлением того факта, что в реакции диенового синтеза адденды имеют различный электронный характер, и для выяснения роли донорно-акцепторных взаимодействий между ними, находящих выражение в образовании КПЗ, были предприняты попытки обнаружить корреляции между активностью диенов и диенофилов и их донорно-акцепторными характеристиками — потенциалами ионизации и сродством к электрону. Показано [16, 51, 52, 60], что такие корреляции наблюдаются, но в пределах узких реакционных серий. Естественно, что при этом влияние постоянного партнера по реакции не учитывается.

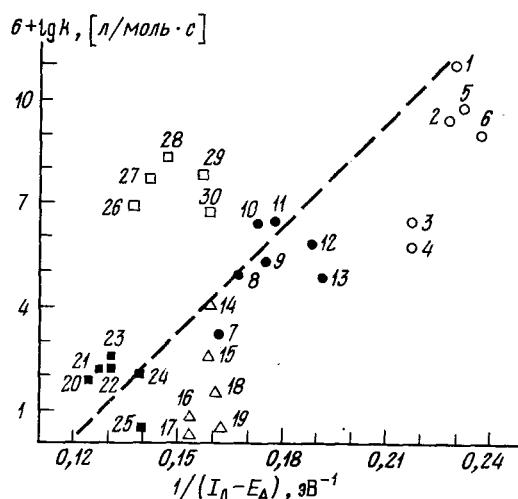
Между тем, изложенная в главе II модель взаимодействия фронтальных молекулярных орбиталей дает основу для рассмотрения активности диен-диенофильных систем с одновременным учетом как донорных свойств одного адденда, так и акцепторных свойств другого. Так, согласно гл. II, для реакций типа «диен — донор, диенофил — акцептор» $\Delta E_{\text{ст}} \sim 1/(\epsilon_{\text{взмо диена}} - \epsilon_{\text{взмо диенофила}})$, и поскольку $\lg k \sim \Delta E_{\text{ст}}$, то $\lg k \sim 1/(\epsilon_{\text{взмо диена}} - \epsilon_{\text{взмо диенофила}})$; или, переходя к экспериментально полученным величинам — потенциалу ионизации диена-донора (I) и сродства к электрону диенофила-акцептора (E_A), $\lg k \sim 1/(I_d - E_A)$ [12, 17, 72]. Сопоставление активности некоторых диен-диенофильных систем с величиной, обратной разности между потенциалом ионизации диена и сродством к электрону диенофила, показало, что и в этом случае корреляции ограничиваются отдельными реакционными сериями [17, 72, 73] или совсем не наблюдаются [74].

Совокупность данных, относящихся к различным диен-диенофильным системам, которые могут быть рассмотрены с указанной точки зрения и подвергнуты дальнейшему обсуждению, представлена на рис. 14

¹ Энталпия реакции определена на основе данных по ретрораспаду аддукта по особой методике [63].

и 15². Видно, что, хотя в целом и наблюдается определенная склонность к увеличению активности диен-диенофильных систем с уменьшением разности между потенциалом ионизации диена и сродством к электрону диенофила, но сопоставляемыми величинами для всего массива рассматриваемых реакций нет. Детальный анализ показывает существование некоторых тенденций, которые получают объяснение, если принять, что реакционная

Рис. 14. Зависимость $\lg k$ от $1/(I_D - E_A)$ для различных диен-диенофильных систем. Реакции тетрацианэтилена с антраценами: 1 — 9,10-диметилантрацен, 2 — 9-метилантрацен, 3 — антрацен, 4 — 9-хлорантрацен, 5 — 9-метоксиантрацен (дихлорэтан, 25°C [63]). Реакции тетрацианэтилена с бутадиенами: 7 — 1,3-бутадиен, 8 — 2-метил-1,3-бутадиен; 9 — транс-1-метил-1,3-бутадиен, 10 — 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 11 — 2-метокси-1,3-бутадиен, 12 — транс-1-фенил-1,3-бутадиен, 13 — транс-, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (хлористый метилен, 20°C [74]). Реакции маленинового ангидрида с антраценами: 14 — 9,10-диметилантрацен, 15 — 9-метилантрацен, 16 — антрацен, 17 — 9-хлорантрацен, 18 — 9-метоксиантрацен, 19 — 9,10-диметоксиантрацен (диоксан, 30°C [73]). Реакции маленинового ангидрида с бутадиенами: 20 — 1,3-бутадиен, 21 — 2-метил-1,3-бутадиен, 22 — транс-1-метил-1,3-бутадиен, 23 — 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 24 — транс-1-фенил-1,3-бутадиен, 25 — транс-, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (диоксан, 30°C [74]). Реакции 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона с бутадиенами: 26 — 1,3-бутадиен, 27 — 2-метил-1,3-бутадиен, 28 — 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 29 — транс-1-фенил-1,3-бутадиен, 30 — транс-, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (бензол, 25°C [27])



способность аддендов определяется совокупностью факторов, стабилизирующих (донорно-акцепторные взаимодействия) и дестабилизирующих (бислокализация) переходное состояние [60]. Как отмечалось, в процессе реакции происходят такие изменения исходных систем диена и диенофила, которые соответствуют бислокализации электронов в 1,4-положения диена и в 1,2-положения диенофила, и эти изменения находят проявление в энергии переходного состояния. Можно отметить в связи с этим, что согласно расчетам *ab initio* для случая реакции бутадиена с этиленом переходное состояние в ней характеризуется значительной перестройкой исходных систем и в то же время малой степенью образования новых связей [3]. «С позиций бислокализации» реакционная способность аддендов должна быть тем меньше, чем больше энергия бислокализации, т. е. чем больше требуется энер-

² Данные рис. 14 и 15 представлены в одном масштабе и сопоставимы друг с другом. Константы скорости реакций разных серий относятся к нескольким различным температурам (20, 25 и 30°), поскольку не во всех случаях имелись параметры активации для пересчета констант в соответствии с уравнением Аррениуса или Эйринга. Имеются отличия и в растворителях. Расчет, проведенный с учетом параметров активации сходных реакций и известной (низкой) чувствительности констант скорости реакций к природе растворителя, показывает, что указанные различия могут приводить к различиям порядка 0,3—0,5 в $\lg k$ для разных реакционных серий. Это не превышает пределов погрешностей, в которых ведется рассмотрение (из используемых для рассмотрения величин наименее точно определяется сродство к электрону). Использованные значения потенциалов ионизации и сродства к электрону приведены в табл. 5, 6 и соответствуют работам [16, 17, 25, 27, 64, 65, 73, 74].

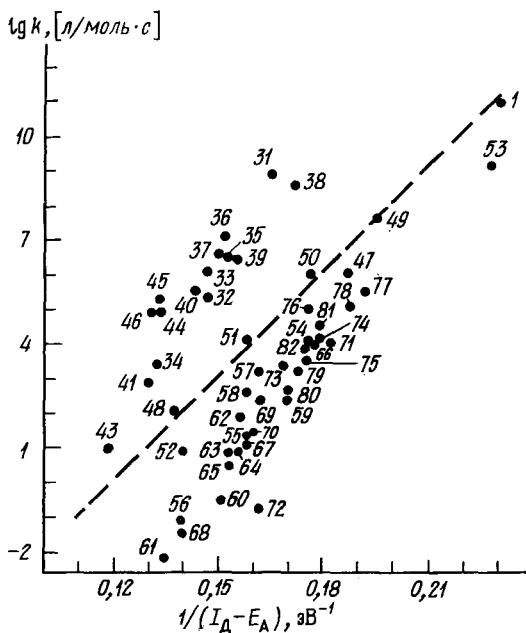


Рис. 15

Рис. 15. Зависимость $\lg k$ от $1/(I_d - E_A)$ для различных диен-диенофильных систем. Реакции 1,3-дифенилизобензоурана с диенофилами: 31 — 1,1-дицианэтилен, 32 — фумародинитрил, 33 — малеодинитрил, 34 — акрилонитрил, 35 — малеиновый ангидрид, 36 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 37 — N-фенилмалеинимид (диоксан, 30° С [16]). Реакции циклопентадиена с диенофилами: 38 — тетрацианэтилен, 39 — трицианэтилен, 40 — 1,1-дицианэтилен, 41 — фумародинитрил, 42 — малеодинитрил, 43 — акрилонитрил (диоксан, 30° С [75]), 44 — малеиновый ангидрид (диоксан, 30° С [76]), 45 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 46 — N-фенилмалеинимид (диоксан, 30° С, [19]). Реакции циклогексадиена с диенофилами: 47 — тетрацианэтилен (хлористый метилен, 20° С) 48 — малеиновый ангидрид (диоксан, 30° С [74]). Реакции 9,10-диметилантрацена с диенофилами: 1 — тетрацианэтилен, 49 — трицианэтилен, 50 — 1,1-дицианэтилен, 51 — фумародинитрил и малеодинитрил, 52 — акрилонитрил (диоксан, 20° С [75]). Реакции 9-метилантрацена с диенофилами: 53 — трицианэтилен, 54 — 1,1-дицианэтилен, 55 — фумародинитрил и малеодинитрил, 56 — акрилонитрил (дихлорэтан, 25° С [77]), 57 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 58 — N-фенилмалеинимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции антрацена с диенофилами: 59 — 1,1-дицианэтилен, 60 — фумародинитрил и малеодинитрил, 61 — акрилонитрил (дихлорэтан, 25° С [77]), 62 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 63 — N-фенилмалеинимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции 9-хлорантрацена с диенофилами: 64 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 65 — N-фенилмалеинимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции 9-метоксантрацена с диенофилами: 66 — 1,1-дицианэтилен, 67 — 1,2-дицианэтилен, 68 — акрилонитрил (дихлорэтан, 25° С [77]), 69 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 70 — N-фенилмалеинимид (диоксан 25° С [9]). Реакции 9,10-диметоксантрацена с диенофилами: 71 — 1,1-дицианэтилен, 72 — 1,2-дицианэтилен (дихлорэтан, 25° С [77]). Реакции тетрацена с диенофилами: 73 — малеиновый ангидрид, 74 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 75 — N-фенилмалеинимид; реакции пентапена с диенофилами: 76 — малеиновый ангидрид, 77 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 78 — N-фенилмалеинимид; реакции 5,11-дихлортетрацена с диенофилами: 79 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 80 — N-фенилмалеинимид; реакции 6,13-дихлорпентацена с диенофилами: 81 — N-(n-нитрофенил) малеинимид, 82 — N-фенилмалеинимид (толуол, 25° С [25])

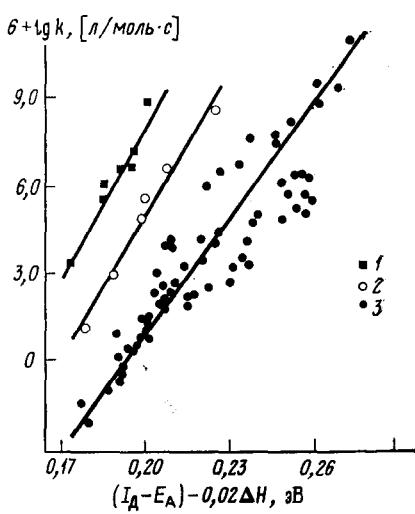


Рис. 16

Рис. 16. Зависимость реакционной способности аддендов в реакции диенового синтеза от величины обратной разности между потенциалом ионизации диена и сродством к электрону диенофила, и от энталпий реакций. В качестве диенов использованы: 1 — циклопентадиен, 2 — 1,3-дифенилизобензоуран, 3 — бутадиены и полиядерные соединения

гетических затрат на разрушение исходных π-систем диена и диенофилла при образовании переходного состояния и соответственно аддукта. Рассмотрение эффектов стабилизации переходного состояния, основанное на учете донорно-акцепторных свойств исходных соединений, игнорирует эти различия в аддендах. Их можно учесть, если привлечь к рассмотрению энталпии реакций диен-диенофильных пар, которые могут служить мерой энергий бислокализации аддендов (гл. VI).

Обратим внимание на несколько явлений, которые можно отметить при анализе данных рис. 14. Реакционная способность бутадиенов в реакциях со всеми тремя изученными диенофилами (тетрацианэтиленом, малеиновым ангидридом, 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом) изменяется так, что фенилированные бутадиены оказываются менее активными, чем этого можно было бы ожидать, исходя из их электронодонорных свойств, и реакции с этими бутадиенами оказываются менее экзотермичными (табл. 5); это свидетельствует о больших энергиях бислокализации ($\Delta h_{\text{ивф}}$ для 2,3-диметил-1,3-бутадиена, *транс*-1-фенил-1,3-бутадиена и *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена равны соответственно $-25,5$, $-17,5$ и $-6,7$ ккал/моль). С другой стороны, изменение активности трех рассматриваемых диенофилов таково, что отвечает не только изменениям их электроакцепторных свойств, но и изменениям энталпий реакций (значения $\Delta h_{\text{тц}}$ равны 0 , $-3,9$, $-8,5$ ккал/моль соответственно).

Обращает на себя внимание и тот факт, что очень сильно различаются по своей активности антрацены в реакциях и с тетрацианэтиленом, и с малеиновым ангидридом (рис. 14) или с арилмалеинимидаами (рис. 15), хотя различия в их электронодонорных свойствах невелики. К тому же особенно пониженной активностью обладает 9-метокси- и 9,10-диметоксантрацен. В целом все антрацены по сравнению с бутадиенами менее активны, чем этого можно было бы ожидать, исходя из их электронодонорных свойств. Эти явления также понятны, если учесть наблюдаемые изменения в энталпиях реакций (в энергиях бислокализации) этих диенов.

Можно полагать, что наиболее правильно чувствительность к изменению донорно-акцепторных взаимодействий реагирующих веществ передается в реакционных сериях с вариацией цианэтиленов. Эти соединения сильно отличаются друг от друга по своим электроакцепторным свойствам и мало — по энергиям бислокализации (табл. 6). На рис. 15 корреляционная прямая соответствует реакционной серии 9,10-диметилантрацен — цианэтилены. Для сопоставления она перенесена на рис. 14 в виде штриховой линии.

С учетом всего изложенного выше была предпринята попытка рассмотреть зависимость реакционной способности того же массива диен-диенофильных систем от совокупности донорно-акцепторных свойств и от способности аддендов к бислокализации в соответствии с уравнением:

$$\lg k \sim / (I_d - E_A) - p \cdot \Delta H. \quad (4)$$

Здесь как параметр $1/(I_d - E_A)$, так и ΔH отражают одновременно свойства и диена, и диенофила.

Согласно уравнению (4), активность диен-диенофильной системы тем больше, чем меньше разность энергий взаимодействующих орбиталей ($I_d - E_A$) и чем более экзотермична реакция (чем больше по абсолютной величине значение ΔH).

На рис. 16 показана корреляция между $\lg k$ и $1/(I_d - E_A) - 0,02\Delta H^3$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что имеется большая группа реакций (на рис. 16 к этой группе реакций относится 65 точек), которая достаточно удовлетворительно подчиняется общей зависимости активности диен-диенофильных систем от рассматриваемых параметров и охватывает интервал изменения константы скорости реакций в 14 порядков. Она включает реакции разных диенофилов с бутадиенами и полидиеновыми соединениями в качестве диенов.

По сравнению с этой группой повышенная активность (при том же характере изменения реакционной способности внутри серии) проявляется в реакциях с участием в качестве диенов цикlopентадиена и 1,3-дифенилизобензоурана. Это явление получает объяснение, если при-

³ Чтобы при обработке использовать непосредственно экспериментальные величины, расчет велся для I_d и E_A в эВ и ΔH в ккал/моль. Перевод в одни единицы измерений потребовал бы просто изменения значений коэффициентов.

нять во внимание, что расстояния С(1)–С(4) в диенах, различные, и это влияет на их активность [78, 79]; однако эти расстояния, по-видимому, не находят адекватного отражения ни в электронодонорных свойствах диенов, ни в энталпиях реакций.

Высказывалось мнение, что роль эффектов донорно-акцепторного взаимодействия и бислокализации может изменяться в зависимости от положения переходного состояния на координате реакции [80, 81, 73]:

$$\lg k \sim \alpha [1/(I_d - E_A)] + (1-\alpha) \Delta H$$

где α изменяется от 1 до 0 вдоль координаты реакции при переходе от исходных веществ к продуктам. В соответствии с этим данные реакций, приведенных на рис. 16, были обработаны по уравнению

$$\lg k = 1/(I_d - E_A) - q(I_d - E_A) \cdot \Delta H$$

согласно которому чувствительность к локализационным эффектам становится в зависимость от интенсивности донорно-акцепторных взаимодействий. Чем эта интенсивность больше, тем меньше множитель — разность $(I_d - E_A)$. В этом случае соответствие между рассчитанными и экспериментальными величинами улучшается. В настоящее время преждевременно делать определенные выводы на основе этих результатов. Справедливее считать их предварительными и требующими дальнейшего уточнения. Однако основной вывод не вызывает сомнения как энергии донорно-акцепторного взаимодействия, так и энергии бислокализации оказывают влияние на активность диен-диенофильных систем, выступая в качестве основных электронных факторов, определяющих реакционную способность аддендов.

В зависимости от относительных величин энергии донорно-акцепторного взаимодействия и энергии бислокализации, возможно существование различных сочетаний реакций [82, 59]; они схематически представлены на рис. 17 энергетическими профилями, которые относятся к двум

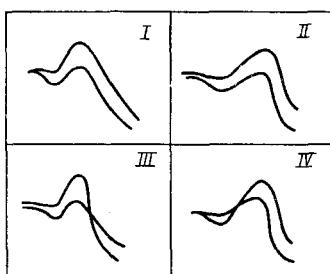


Рис. 17. Энергетические профили реакций с различным соотношением энергий донорно-акцепторных взаимодействий и бислокализации (см. текст)

сравниваемым процессам и отличаются либо диенами, либо диенофилами; они могут моделировать реакционную серию. На профилях снижение энергии в предреакционном состоянии отвечает донорно-акцепторным взаимодействиям, а относительное положение конечных состояний отвечает различиям в энергиях бислокализации аддендов.

Сочетания реакций можно разделить на несколько типов.

I. Изменения в энергиях донорно-акцепторного взаимодействия и бислокализации с точки зрения влияния на скорость реакции симбатны друг другу; относительная активность аддендов контролируется донорно-акцепторными взаимодействиями. В этом случае энергетические профили реакций не пересекаются; стабильность аддуктов соответствует активности аддендов.

II. Изменения в энергиях донорно-акцепторного взаимодействия и бислокализации симбатны, но относительная активность аддендов контролируется эффектами бислокализации. В этом случае энергетические профили реакций также не пересекаются, и стабильность аддуктов соответствует активности аддендов.

III. Изменения в энергиях донорно-акцепторного взаимодействия и бислокализации антибатны; относительная активность аддендов кон-

тролируется донорно-акцепторными взаимодействиями. В этом случае энергетические профили реакций пересекаются в области энергий за барьером активации; стабильность аддуктов не соответствует активности аддендов.

IV. Изменения в энергиях донорно-акцепторного взаимодействия и бислокализации антибатны; относительная активность контролируется эффектами бислокализации; энергетические профили реакций пересекаются в области энергий до барьера активации; стабильность аддуктов соответствует активности аддендов.

Не проводя классификации всей совокупности реакций по указанным типам, можно остановиться на некоторых примерах.

К типу I можно отнести реакции с сильно донорными диенами и электроноакцепторными диенофилами, в частности, реакции мезо-замещенных антраценов с тетрацианэтиленом, в которых относительная активность антраценов соответствует их электронодонорным свойствам [63] и соблюдается соотношение «более активный реагент более селективен» [77] (см. гл. VIII).

Реакции типа II трудно идентифицировать с определенностью. Исследование соотношения между активностью и селективностью позволяет думать, что такой тип реализуется в реакциях арилмалеинимидов с антраценами [9].

Ярким примером реакций типа III может служить взаимодействие цианэтиленов с любым из донорных диенов (цикlopентадиен, антрацены, изобензофуран). Антибатный характер изменения электроноакцепторных свойств и энергий локализации цианэтиленов показан как квантовохимическими расчетами [60, 66], так и на основе эксперимента (табл. 6). Реакционная способность цианэтиленов соответствует степени их электроноакцепторности и увеличивается от акрилонитрила к тетрацианэтилену, а энергии локализации (энталпии реакций) изменяются в обратном порядке, что соответствует и изменению стабильности аддуктов, продемонстрированной на примере реакций с 9,10-диметоксиантраценом [69]. К типу III относятся и реакции бутадиена или 1,4-дифенилбутадиена с тетрацианэтиленом. В этой паре реакций более активным оказывается 1,4-дифенилбутадиен — более электронодонорный диен (табл. 3).

Переход от тетрацианэтилена к малеиновому ангидриду в реакциях с теми же диенами — бутадиеном и 1,4-дифенилбутадиеном — приводит к реакциям типа IV. Здесь более активным оказывается бутадиен — диен менее донорный, но зато имеющий меньшую энергию локализации. При перемене диенофила изменяется (уменьшается) энергия донорно-акцепторного взаимодействия и происходит смена фактора, контролирующего относительную активность реагента (диена). Другим примером комбинации реакций типа IV могут служить реакции бутадиенов с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом, по сравнению с реакциями тех же бутадиенов с тетрацианэтиленом. Тетрацианэтилен имеет большую электроноакцепторность, но он менее активен по «локализационным» причинам. Кстати, интересно и сравнение реакционной способности уже упомянутых диенов — бутадиена и 1,4-дифенилбутадиена — в реакции с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом. В данном случае активность этих диенов соизмерима, в соответствии с «промежуточной» электроноакцепторностью диенофила.

Таким образом, привлечение донорно-акцепторных свойств и энергий локализации в качестве двух основных электронных факторов при рассмотрении реакционной способности аддендов делает понятными многие казавшиеся ранее неясными явления.

VIII. СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

Под селективностью (*S*) по реакционной способности понимается различие в реакционной способности ($\lg k$) при взаимодействии данного реагента с двумя партнерами по реакции, отличающимися своей активностью.

Рассмотрим согласно работе [77] попарные реакции двух электронодоноров D_1 и D_2 с двумя электроноакцепторами A_1 и A_2 . Тогда

$$S_{D_1} = \lg k_{D_1}^{A_1} - \lg k_{D_1}^{A_2}; \quad S_{D_2} = \lg k_{D_2}^{A_1} - \lg k_{D_2}^{A_2}$$

а относительная селективность электронодоноров описывается выражением:

$$S_{D_2}^{D_1} = S_{D_1}/S_{D_2} = (\lg k_{D_1}^{A_1} - \lg k_{D_1}^{A_2})/(\lg k_{D_2}^{A_1} - \lg k_{D_2}^{A_2})$$

Аналогично для электроноакцепторов

$$S_{A_2}^{A_1} = S_{A_1}/S_{A_2} = (\lg k_{D_1}^{A_1} - \lg k_{D_1}^{A_2})/(\lg k_{D_2}^{A_1} - \lg k_{D_2}^{A_2})$$

Примем, что электронодонорность соединения D_1 больше, чем D_2 , а электроноакцепторность A_1 больше, чем A_2 . Это значит, что $\varepsilon_{D_1}^{\text{ВЗМО}} > \varepsilon_{D_2}^{\text{ВЗМО}}$ (или $I_{D_1} < I_{D_2}$) и $\varepsilon_{A_1}^{\text{НСМО}} < \varepsilon_{A_2}^{\text{НСМО}}$ (или $E_{A_1} > E_{A_2}$). Рассмотрим те различия в реакционной способности, которые обусловлены различиями в энергиях донорно-акцепторных взаимодействий (в соответствии с соотношением $\lg k_D^A \sim 1/(I_D - E_A)$). Тогда

$$S_{D_2}^{D_1} = \frac{(I_{D_2} - E_{A_1})(I_{D_1} - E_{A_2})}{(I_{D_1} - E_{A_1})(I_{D_2} - E_{A_2})}$$

$$S_{A_2}^{A_1} = \frac{(I_{D_1} - E_{A_2})(I_{D_2} - E_{A_1})}{(I_{D_2} - E_{A_1})(I_{D_1} - E_{A_2})}$$

При принятых выше условиях имеем следующие соотношения:

$$(I_{D_2} - E_{A_1}) > (I_{D_1} - E_{A_1}); \quad (I_{D_2} - E_{A_2}) > (I_{D_1} - E_{A_2});$$

$$(I_{D_1} - E_{A_2}) > (I_{D_1} - E_{A_1}); \quad (I_{D_2} - E_{A_1}) > (I_{D_2} - E_{A_2})$$

Отсюда

$$S_{D_2}^{D_1} > 1, \quad S_{A_2}^{A_1} > 1$$

т. е. более селективным должен быть донор с большей электронодонорностью и соответственно акцептор с большей электроноакцепторностью. Для тех случаев, когда относительная реакционная способность аддендов контролируется их донорно-акцепторными свойствами, это означает, что более активный реагент должен быть более селективным. Такой характер соотношения между активностью и селективностью показан на целом ряде примеров реакций как типа «диен — донор, диенофил — акцептор» [77, 20, 24], так и типа «диен — акцептор, диенофил — донор» [40]. На рис. 18 приведены данные, относящиеся к реакциям N-арилмаленимидов с аценами.

Закономерность «более активный реагент — более селективен» соблюдается и в реакциях «нейтрального» типа в тех областях, где преимущественное влияние оказывает одно из донорно-акцепторных взаимодействий между аддендами [34, 39].

В тех реакциях, где относительная активность контролируется энергиами бислокализации аддендов, соотношение между активностью и селективностью может быть иным, но и в этом случае селективность реагентов зависит от их донорно-акцепторных свойств. Интересно в связи с этим сопоставить изменения активности и селективности трех диенофилов: маленинового ангидрида, тетрацианэтилена и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона в реакциях с 1,3-бутадиеном, 2-метил-1,3-бутадиеном и 2-метил-1,3-бутадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном (рис. 19; см. также данные табл. 3). Тетрацианэтilen активнее и селективнее маленинового ангидрида. Относительная активность этих двух диенофилов контролируется эффектами донорно-акцепторных взаимодействий (тетрацианэтilen существенно электроноакцепторнее маленинового ангидрида, но имеет большую энергию бислокализации). 4-Фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион активнее тетрацианэтилена (здесь отно-

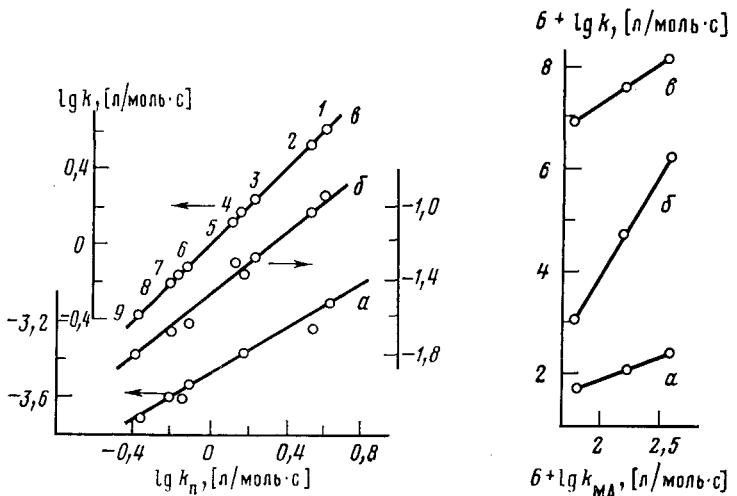


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость активности N -(C_6H_4)-малеинимидов, $X = m\text{-NO}_2$ (1), $n\text{-NO}_2$ (2), $n\text{-CH}_3OCO$ (3), $n\text{-Br}$ (4), $m\text{-Cl}$ (5), H (6), $n\text{-CH}_3$ (7), $n\text{-CH}_3O$ (8), $n\text{-(CH}_3)_2N$ (9), в реакциях с антраценом (а), тетраценом (б) и пентаценом (в) от их активности в реакциях с пентаценом ($\lg k_p$) (толуол, $60^\circ C$)

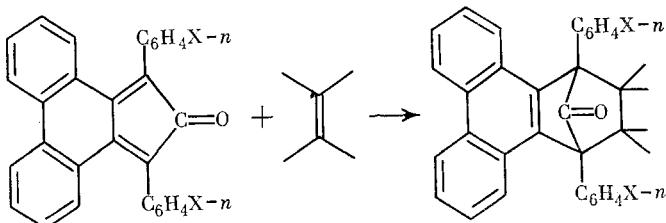
Рис. 19

Рис. 19. Зависимость активности малеинового ангидрида (а), тетрацианэтилена (б) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона (в) в реакциях диенового синтеза с рядом диенов (бутадиен (1), изопрен (2), 2,3-диметилбутадиен (3)) от активности этих диенов в реакциях с малеиновым ангидридом ($\lg k_{MA}$)

сительная активность контролируется энергией бислокализации), но в соответствии с электроноакцепторностью, он занимает промежуточное положение по селективности между тетрацианэтиленом и малеиновым ангидридом. Другим наглядным примером могут служить данные по реакционной способности цианэтиленов при взаимодействии их с замещенными фенциклонами (гл. IX).

IX. ЦИАНЭТИЛЕНЫ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА. КАЧЕСТВЕННЫЕ ОТЛИЧИЯ В ЭФФЕКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИСИММЕТРИЧНЫХ И СИММЕТРИЧНЫХ ФРОНТАЛЬНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Как отмечалось выше (гл. III и VII), реакционная способность цианэтиленов в реакциях с типичными электронодонорными диенами изменяется в соответствии с их электроноакцепторными свойствами (сродством к электрону). Оказалось, что такое поведение цианэтиленов наблюдается не всегда. Интересные данные получены при изучении их реакций с замещенными фенциклонами [83, 84].



Из рис. 20, где представлены соответствующие корреляционные графики, видно, что изменение активности замещенных фенциклонов в реакциях с каждым из цианэтиленов хорошо описывается σ -константами Гамметта (r изменяется от 0,993 до 0,999) с $\rho < 0$. При этом, в соответствии с выводами главы VIII, абсолютное значение ρ (селективность) тем больше, чем больше электроноакцепторность цианэтилена (рис. 21). Это свидетельствует о реализации типа реакции «диен — донор, диенофил — акцептор».

В то же время относительная активность цианэтиленов в реакциях с каждым из фенциклонаов изменяется своеобразно. Она не соответствует в явном виде какому-либо типу реакции и зависит от электронного характера заместителя в циклоне. Был проведен анализ возможных причин, способных вызвать указанное явление [83, 84]. Поведение цианэтиленов становится понятным, если принять, что их реакционная способность определяется не только электроноакцепторными свойствами, но и энергиями бислокализации.

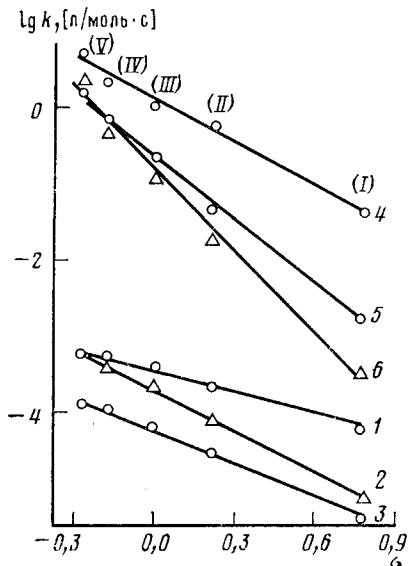


Рис. 20

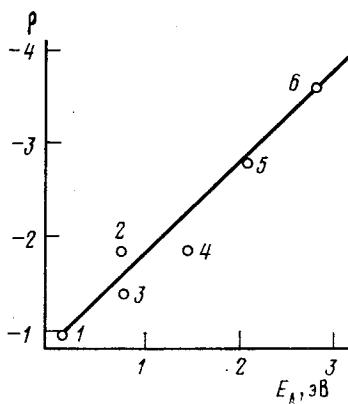


Рис. 21

Рис. 20. Зависимость $\lg k$ замещенных фенциклонаов (I)-(V) в реакции с цианэтиленами (1-6) от σ -констант Гамметта (хлорбензол, 30° С). Заместители X в фенциклонах: $n\text{-NO}_2$ (I), $n\text{-Cl}$ (II), H (III), $n\text{-CH}_3$ (IV), $n\text{-CH}_3\text{O}$ (V). Цианэтилены: 1 — акрилонитрил, 2 — мадеодинитрил, 3 — фумародинитрил, 4 — 1,1-дицианэтилен, 5 — трицианэтилен, 6 — тетрацианэтилен

Рис. 21. Зависимость реакционных констант реакций замещенных фенциклонаов с цианэтиленами от сродаства к электрону диенофилов (хлорбензол, 30° С). Обозначения диенофилов те же, что и на рис. 20

Рис. 22. Схематическое изображение взаимодействия антисимметричных (*a*) и симметричных (*b*) граничных орбиталей аддендов в реакции Дильса — Альдера

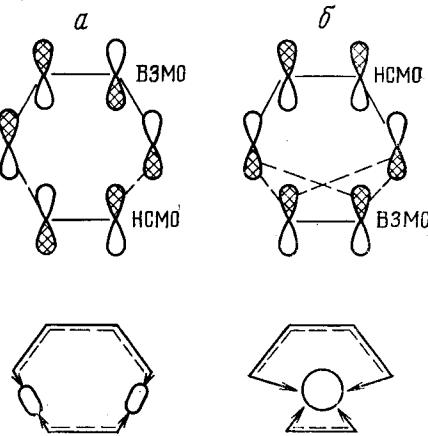


Рис. 22

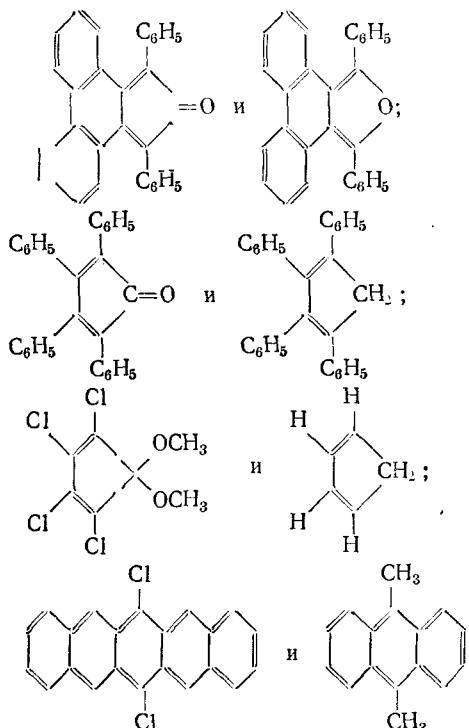
В табл. 8 приведены уравнения, описывающие изменение активности цианэтиленов с учетом их сродаства к электрону и энергии локализации в реакциях с каждым из изученных фенциклонаов. Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе от фенциклона, содержащего электронодонорный заместитель CH_3O , к фенциклону с электроноакцепторным заместителем NO_2 увеличивается чувствительность диена к локализационным эффектам диенофилов. Если принять во внимание, что фенциклон, содержащий в своем составе карбонильную группу, проявляет электроноакцепторный характер, то напрашивается общий вывод, согласно которому с усилением электроноакцепторных свойств диенов возрастает их чувствительность к эффектам локализации диенофилов.

ТАБЛИЦА 8

Корреляция между активностью цианоэтиленов как диенофилов в реакциях с замещенными фенциклонами (k , л/моль·с), средством к электрону (E_A , β) и энергиями локализации (L , β) этих диенофилов (β — резонансный интеграл)

Заместители X в фенциклонае	Уравнение	r
<i>n</i> -CH ₃ O	$\lg k = 30,16 E_A - 6,64 L + 33,39$	0,992
<i>n</i> -CH ₃	$\lg k = 28,31 E_A - 6,51 L + 32,30$	0,986
H	$\lg k = 27,91 E_A - 6,70 L + 32,45$	0,986
<i>n</i> -Cl	$\lg k = 28,30 E_A - 7,08 L + 33,93$	0,986
<i>n</i> -NO ₂	$\lg k = 27,03 E_A - 7,54 L + 33,78$	0,984

В справедливости такого вывода убеждают результаты изучения реакционной способности цианоэтиленов со следующими парами диенофилов, близких по структуре, но отличающихся по своим электронным свойствам [83—88].



Изменение активности цианоэтиленов в случае реакций с диенами-донорами определяется электроноакцепторными свойствами диенофилов. В случае реакций с диенами-акцепторами требуется учет их локализационных свойств. Подобная картина наблюдается и в реакциях замещенных фенциклонов с арилмалеинимидами и малеиновым ангидридом [89].

Для дальнейшего рассмотрения существенно отметить, что, согласно данным главы V, в реакциях «нейтрального типа» диены, как правило, являются электроноакцепторами по сравнению с диенофилами (циклоны, дихлорацены, галоген-*ортого*-хиноны в реакциях со стиролами). Это заставляет предполагать, что взаимодействия ВЗМО диена с НСМО диенофилом и ВЗМО диенофилом с НСМО диена неэквивалентны. Проявляется преимущественность взаимодействия ВЗМО диена с НСМО диенофилом.

В работах [90, 91] на основе теоретического анализа было высказано мнение, что существуют принципиальные различия во взаимодействии

вии между ВЗМО диена и НСМО диенофилла (антисимметричные орбитали) с одной стороны, и между ВЗМО диенофилла и НСМО диена (симметричные орбитали), с другой. В первом случае электронная плотность концентрируется между реакционными центрами, обеспечивая условия образования химической связи. Изменение координат ядер атомов способствует протеканию реакции (рис. 22). Во втором случае, вследствие разрешенности перекрестных перекрываний, электронная плотность концентрируется в центральной части межмолекулярного пространства, и изменения координат ядер атомов не выгодны для осуществления реакции. Поэтому даже в тех случаях, когда превалирует взаимодействие симметричных орбиталей, ответственность за протекание реакции (т. е. за образование новых связей), по мнению авторов работ [90, 91], несет взаимодействие антисимметричных орбиталей. Взаимодействие симметричных орбиталей способствует стабилизации предреакционного комплекса с переносом заряда (и, в определенной степени, переходного состояния), но требует локализации электронов на реакционных центрах для осуществления реакции.

При таком подходе получают объяснение и особенности реакций «нейтрального» типа, и повышенная зависимость реакционной способности аддендов от эффектов бислокализации при увеличении электроноакцепторного характера диена, и наблюдаемая антибатность в изменении стабильности КПЗ между аддендами и их активности в реакциях типа «диен — акцептор, диенофил — донор» [92], в отличие от симбатного изменения этих свойств в реакциях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» (гл. V).

Следует отметить, что при преобладающем взаимодействии симметричных орбиталей в реакции Дильса — Альдера может измениться механизм реакции. Если взаимодействие антисимметричных орбиталей способствует протеканию синхронной реакции, то преобладающее взаимодействие симметричных орбиталей может привести к двухступенчатой реакции с образованием итермедиата. Имеющиеся данные по нарушению «цис-принципа» в реакциях с участием таких акцепторных диенов, как гексахлорцикlopентадиен [93], ионы акризидиния [94, 95], соли фенилдиазения [96], служат тому примером. В реакциях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» случаев нарушения «цис-принципа» несмотря на асимметрию реагентов, до сих пор не обнаружено [1, 97].

Изменение электронного характера реагента и связанное с этим изменение чувствительности к эффектам локализации может изменить и периселективность реакции. Хорошо известно, что диены-доноры реагируют с тетрацианэтиленом по углерод-углеродной связи [98—100]. Однако с электроноакцепторными диенами этот диенофил в мягких условиях образует продукты присоединения по цианогруппе [101—102]. Аналогично ведет себя и акрилонитрил [103]. Такое поведение соответствует меньшей прочности (меньшей энергии бислокализации) связи $\text{C}\equiv\text{N}$ по сравнению со связью $\text{C}=\text{C}$.

* * *

Проведенное выше рассмотрение показывает, что многие особенности реакционной способности аддендов в диеновом синтезе могут быть объяснены, если в качестве основных электронных факторов, определяющих активность диенов и диенофилов, принять донорно-акцепторные свойства и стабильность реагентов, описываемую энергиями бислокализации или энталпиями реакций. Энталпии реакции дают возможность учитывать и различия в энергиях *s-trans-s-cis*-конформационных переходов, оказывающие влияние на реакционную способность диенов с открытой цепью. В то же время такой геометрический фактор, как 1,4-расстояния в диенах, требует дополнительного учета. Следует отметить, что указанный вывод сделан на основе изучения реакций типа «диен — донор, диенофил — акцептор». Для ответа на вопрос, в ка-

кой степени этот вывод справедлив для реакций других типов, требуется специальные исследования. Данные, указывающие на возможные качественные различия в эффектах взаимодействия антисимметричных и симметричных орбиталей, делают это тем более необходимым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко А. С. Диеновый синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Sauer J., Sustmann R. Angew. Chem., 1980, B. 29, S. 773.
3. Townshed R. F., Rammuni G., Segal G., Hehre W. J., Salem L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2190.
4. Dewar M. J. S., Griffin A. C., Kirshner S. K. Ibid., 1974, v. 96, p. 6225.
5. Basilevsky M. V., Shamov A. G., Tikhomirov V. A. Ibid., 1977, v. 99, p. 1369.
6. Fukui K. Fortschr. chem. Forsch., 1970, B. 15, S. 1.
7. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
8. Вассерман А. Реакция Дильса — Альдера. М.: Мир, 1968.
9. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Устюгов А. Н. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 349.
10. Hommond G. S. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 334.
11. Реакционная способность и пути реакций./Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977.
12. Houk K. N. Acco. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 361.
13. Sustmann R. Pure Appl. Chem., 1974, v. 40, p. 569.
14. Sustmann R. Tetrahedron Letters, 1971, p. 2717.
15. Alder K. Newer Methods of Preparative Organic Chemistry. New York — London: Plenum Press, 1948, p. 381.
16. Киселев В. Д., Устюгов А. Н., Бреус И. П., Коновалов А. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1089.
17. Houk K. N., Munchausen L. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 937.
18. De Mitt E. J., Lester C. T., Ropp G. A. Ibid., 1956, v. 78, p. 2101.
19. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Самуилов Я. Д. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 866.
20. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2144.
21. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Самуилов Я. Д. Докл. АН СССР, 1960, т. 186, с. 347.
22. Самуилов Я. Д., Коновалов А. И., Урядова Л. Ф. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1934.
23. Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Коновалов А. И., Самуилова С. Ф. Там же, 1974, т. 10, с. 1931.
24. Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. Там же, 1975, т. 11, с. 1917.
25. Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Коновалов А. И. Там же, 1979, т. 15, с. 977.
26. Rücker C., Lang D., Sauer J., Friege H., Sustmann R. Chem. Ber., B. 113, S. 1663.
27. Бреус И. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанская гос. ун-т, 1979.
28. Sauer J., Wiest H. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 353.
29. Салахов М. С., Мусаева Н. Ф., Салахова Р. С., Алескеров А. А., Сулейманов С. Н. Реакц. спос. орг. соед., 1977, т. 14, с. 313.
30. Мусаева Н. Ф., Салахов М. С., Сулейманов С. Н. Там же, 1979, т. 16, с. 65.
31. Мустафаев А. М., Адигезалов Н. Р., Киселев В. Д., Коновалов А. И., Гусейнов М. М. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2549.
32. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Слепова Л. Ф., Бреус В. А. Там же, 1973, т. 9, с. 2086.
33. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Слепова Л. Ф., Бреус В. А. Там же, 1973, т. 9, с. 2519.
34. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 1115.
35. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Чертов О. Ю. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 106.
36. Yasuda M., Harano K., Kamenetsu K. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 659.
37. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Бердников Е. А. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 645.
38. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Чертов О. Ю. Там же, 1975, т. 11, с. 110.
39. Коновалов А. И., Урядова Л. Ф., Самуилов Я. Д. Там же, 1976, т. 12, с. 2610.
40. Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Коновалов А. И. Там же, 1976, т. 12, с. 810.
41. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 359.
42. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Бердников Е. А., Племенков В. В. Там же, 1973, т. 208, с. 862.
43. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Уба В. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2084.
44. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6284.
45. Арбузов Б. А., Коновалов А. И. Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 2130.
46. Арбузов Б. А., Коновалов А. И. Там же, 1960, с. 68.
47. Арбузов Б. А., Коновалов А. И. Там же, 1965, с. 1290.
48. Lotfi M., Roberts R. M. G. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 2131.
49. Uosaki Y., Nakahara M., Osugi J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 2569.
50. Foster R. Organic Charge-Transfer Complexes. New York — London: Acad. Press, 1969.

51. Коновалов А. И., Киселев В. Д. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 142.
52. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Бигдорович О. А. Там же, 1967, т. 3, с. 2095.
53. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Метелина М. Б. Там же, 1970, т. 6, с. 1548.
54. Киселев В. Д., Коновалов А. И. Там же, 1974, т. 10, с. 6.
55. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Устюгов А. Н. Там же, 1976, т. 12, с. 2541.
56. Коновалов А. И., Бреус И. П., Шарагин И. А., Киселев В. Д. Там же, 1979, т. 15, с. 361.
57. Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коновалов А. И. Там же, 1980, т. 16, с. 1435.
58. Kiselev W., Miller J. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4036.
59. Коновалов А. И. В сб.: Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 259.
60. Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1713.
61. Марков П. Годишник Софийск. ун-та, 1967/1968, т. 62, с. 423.
62. Brown R. D. J. Chem. Soc., 1951, p. 1612.
63. Киселев В. Д., Коновалов А. И., Вейсман Е. А., Устюгов А. Н. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 128.
64. Устюгов А. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанск. гос. ун-т, 1977.
65. Маврин Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанск. гос. ун-т, 1980.
66. Boyd R. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2529.
67. Самуилов Я. Д., Соловьев С. Е., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1228.
68. Соломонов Б. Н., Архиреева И. А., Коновалов А. И. Там же, 1980, т. 16, с. 1670.
69. Хьюзен Р., Грэши Р., Зауэр Е. В. кн.: Химия алкенов./Под ред. С. Патая. М.: Химия, 1969, с. 444.
70. Sauer J., Schröder B., Wiemer R. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 306.
71. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 1331.
72. Коновалов А. И. Там же, 1975, т. 223, с. 613.
73. Mielert A., Braig Ch., Sauer J., Martelli J., Sustmann R. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 974.
74. Rücker Ch., Sauer J., Lang D., Friege H., Sustmann R. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 1663.
75. Sauer J., Wiest H., Mielert A. Ibid., 1964, B. 97, S. 3183.
76. Sauer J., Wiest H., Mielert A. Ibid., 1964, B. 97, S. 3208.
77. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Устюгов А. Н. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 102.
78. Sustmann R., Böhm M., Sauer J. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 883.
79. Scharf H. D., Plum H. Fleischauer J., Schleker W. Ibid., 1979, B. 112, S. 862.
80. Коновалов А. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: Казанск. гос. ун-т, 1974.
81. Mok K. L., Nye M. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 1810.
82. Коновалов А. И. В сб.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с. 201.
83. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Хайруллин З. А. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 229.
84. Самуилов Я. Д., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Там же, 1981, т. 17, с. 121.
85. Самуилов Я. Д., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1368.
86. Самуилов Я. Д., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2389.
87. Самуилов Я. Д., Мовчан А. И., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Там же, 1982, т. 18, с. 846.
88. Бухаров С. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанск. гос. ун-т, 1982.
89. Самуилов Я. Д., Нуруллина Р. Л., Урядова Л. Ф., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1858.
90. Fujimoto H., Inagaki S., Fukui K. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2670.
91. Fujimoto H., Sugiyama T. Ibid., 1977, v. 99, p. 15.
92. Yosuda M., Harano K., Kanematsu K. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 3836.
93. Victor M. Ibid., 1974, v. 39, p. 3179.
94. Bradsher C. K., Solomons T. W. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 933.
95. Bradsher C. K., Stoue J. A. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1700.
96. Зелехин К. Н., Вербов В. Н., Матвеева З. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2370.
97. Prantl B., Eibler E., Sauer J. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1139.
98. Винклер Р. Успехи химии, 1963, т. 33, с. 1525.
99. Dhar D. N. Chem. Rev., 1967, v. 67, p. 611.
100. Зефиров Н. С., Махоньков Д. И. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 637.
101. Burger K., Goth H. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 836.
102. Burger K., Goth H., Schöntag W., Firl W. J. Tetrahedron, 1982, v. 37, p. 287.
103. Gillard M., Kint C. T., Sonveaux E., Chosez L. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5837.

Казанский государственный университет
имени В. И. Ульянова-Ленина