

УДК 547 : 541.124

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО 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 энтальпиями реакций. Показано особое влияние донорно-акцепторных взаимодействий между аддендами на их селективность в реакции Дильса — Альдера. Отмечены качественные отличия в эффектах попарного взаимодействия антисимметричных и симметричных фронтальных орбиталей.

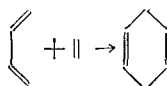
Библиография — 103 ссылки.

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. Термодинамика 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 антисимметричных и симметричных 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 эволюции теоретических воззрений 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 «ранним» 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 ($\Delta E_{\text{ст}}$), определяемая взаимодействием высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) реагирующих партнеров.

$$\Delta E_{\text{ст}} = \Delta E_{\text{ВЗМО диена}}^{\text{НСМО диенофила}} + \Delta E_{\text{ВЗМО диенофила}}^{\text{НСМО диена}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{ст}} \simeq K [1/(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}) + 1/(\epsilon_{\text{ВЗМО диенофила}} - \epsilon_{\text{НСМО диена}})] \quad (2)$$

Согласно уравнению (2) [13], величина $\Delta E_{\text{ст}}$, а следовательно, и относительная реакционная способность аддендов ($\lg k \sim \Delta E_{\text{ст}}$), 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 диенофила (термом $\Delta E_{\text{ВЗМО диена}}^{\text{НСМО диенофила}}$), вследствие того, что $(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}) < (\epsilon_{\text{ВЗМО диенофила}} - \epsilon_{\text{НСМО диена}})$, 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 энергий орбиталей. Реакции типа «диен — акцептор, диенофил — донор» характеризуются иным относительным расположением орбиталей в диене и диенофиле. В этом случае определяющим является взаимодействие

между ВЗМО диенофила и НСМО диена, поскольку $(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}) > (\epsilon_{\text{ВЗМО диенофила}} - \epsilon_{\text{НСМО диена}})$. Реакционные системы указанного типа отличаются увеличением активности при введении электроноакцепторных 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

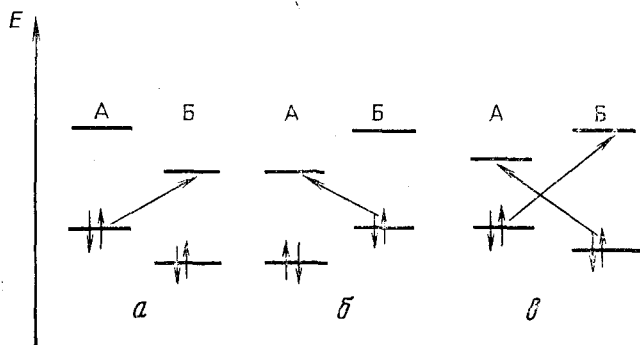


Рис. 1. Схематическое изображение относительного расположения граничных орбиталей аддендов реакции диенового синтеза в конденсациях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» (а), «диен — акцептор, диенофил — донор» (б) и «нейтрального» типа (в); А — диен, Б — диенофил

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: $(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}) \sim \epsilon_{\text{ВЗМО диенофила}} - \epsilon_{\text{НСМО диена}}$, и отсюда $\Delta \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}^{\text{ВЗМО диена}} \sim \Delta \epsilon_{\text{НСМО диена}}^{\text{ВЗМО диенофила}}$. Для реакций указанного типа следовало ожидать увеличения реакционной способности диен-диенофильной системы при введении как электронодонорных, так и электроноакцепторных 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 — электроноакцептором [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 цикlopentadiена и цианэтиленов [17]. Видно, что уже в случае акрилонитрила $(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}}) < (\epsilon_{\text{ВЗМО диенофила}} - \epsilon_{\text{НСМО диена}})$. По мере накопления циа-

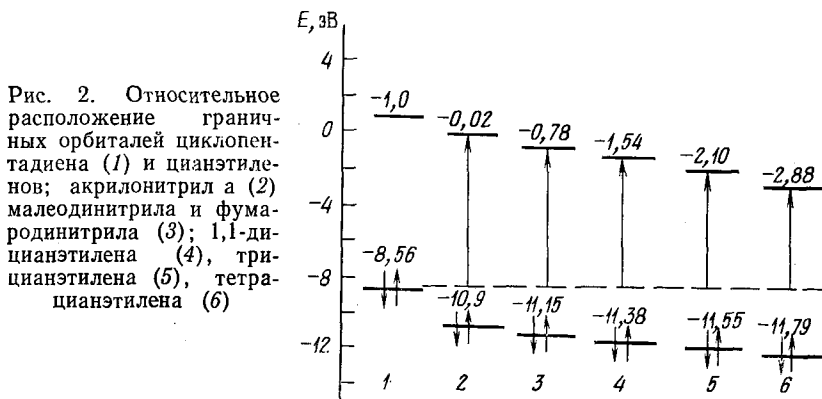
ТАБЛИЦА 1

Реакционная способность (k_2 л/моль·с) цианэтиленов в реакции Дильса — Альдера с цикlopentadiеном, 9,10-диметилантраценом (в диоксане при 20° С) [13] и 1,3-дифенилизобензофураном (в дихлорэтане при 30° С) [16]

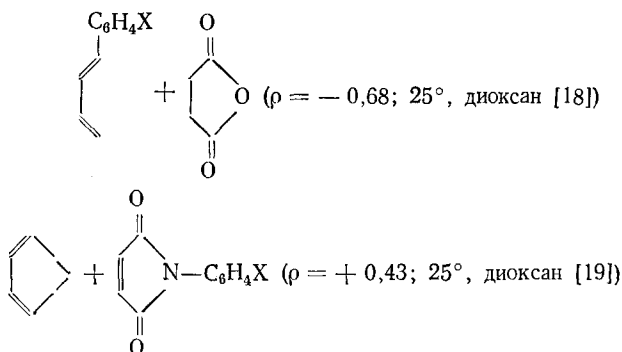
Диенофил	Цикlopentadiен	9,10-Диметилантрацен	1,3-Дифенилизобензофуран
Тетрацианэтилен	480	$1,3 \cdot 10^4$	10^8
Трицианэтилен	4,83	5,88	10^4
1,1-Дицианэтилен	$4,55 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^3$
Малеодинитрил	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	1,3
Фумародинитрил	$8,1 \cdot 10^{-4}$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

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

В меньшем масштабе, но аналогично изменяются энергии орбиталей под влиянием заместителей в ароматическом кольце диена или диенофила. 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

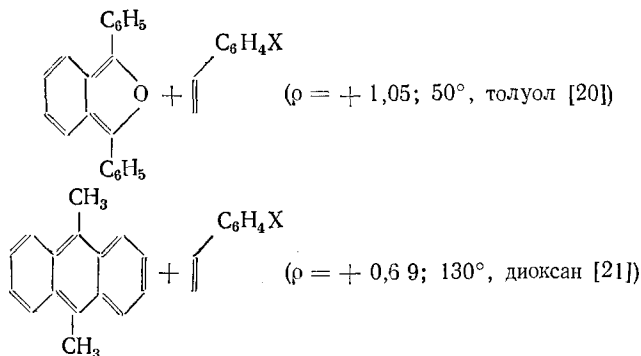


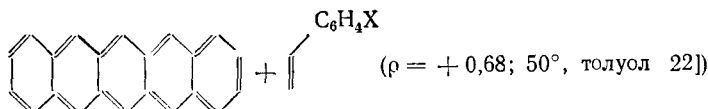
в диене. Подобное явление действительно имеет место, например, в реакциях арилбутадиенов с малеиновым ангидридом и цикlopentadiена с N-арилмалеинимидами.



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 пентацену и незамещенному стирилу), 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.

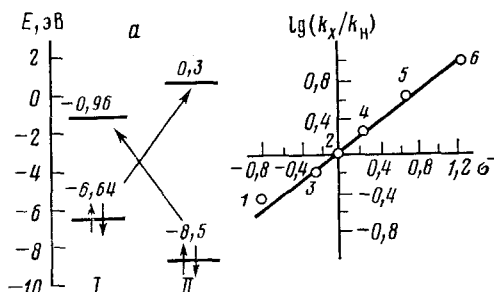


Рис. 3. а — Относительное расположение граничных орбиталей пентацена (I) и стирила (II); б — зависимость относительной реакционной способности стирилов ($\lg(k_x/k_H)$) в реакции диенового синтеза с пентаценом от нуклеофильных констант заместителей (толуол, 60°C). Заместители X в стирилах: 1 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$, 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 электрофильными константами σ^+ ; влияние заместителей в диенофилах, содержащих, помимо этих заместителей, другие группировки, способные к прямому полярному сопряжению с реакционным центром $+\text{C}$, описывается константами Гаммета σ , а влияние заместителей в стирилах — 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-дионом (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) аценов в реакции диенового синтеза с N- (X-фенил)малеинимидами в толуоле при 60°C [23, 24], потенциал ионизации (I_D) аценов и сродство к электрону (E_A) диенофилов [23, 24]

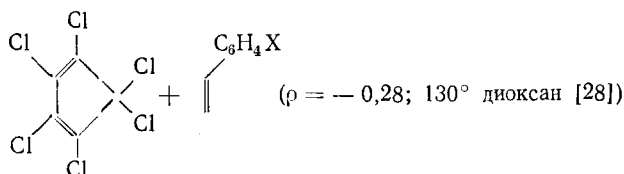
Диен	I_D , эВ	X				
		$n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$	$n\text{-CH}_3\text{O}$	H	$n\text{-Br}$	$n\text{-NO}_2$
Пентацен	6,64	0,42	0,62	0,75	1,49	3,36
6,13-Дихлорпентацен	6,63	$4,30 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$
Тетрацен	7,01	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$9,65 \cdot 10^{-2}$
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

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

Диен	I_D , эВ	ФТАД	МА	ТЦЭ
2,3-Диметилбугадиен-1,3	8,76	183	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-1}$
<i>транс</i> -1-Фенилбугадиен-1,3	8,16	63	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$
2-Метилбугадиен-1,3	9,04	46	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
Бугадиен-1,3	9,07	6,9	$6,83 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$
<i>транс</i> , <i>транс</i> -1,4-Дифенилбугадиен	7,54	5,1	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$

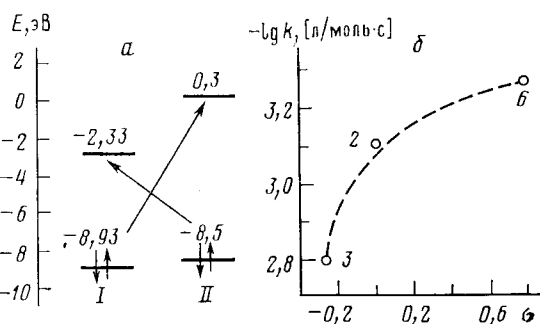
IV. РЕАКЦИИ ТИПА «ДИЕН — АКЦЕПТОР, ДИЕНОФИЛ — ДОНОР»

Впервые существование реакций данного типа было показано в результате кинетического изучения реакций гексахлорциклопентадиена со стирилами:

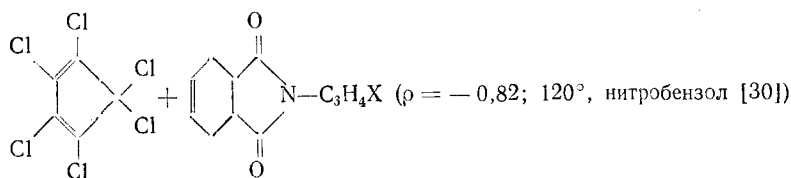


Заключение о типе реакции сделано на основе знака реакционной константы. Рассмотрение соотношения энергии фронтальных орбиталей (рис. 4) подтверждает обоснованность сделанного вывода. Стабилизация переходного состояния в данной системе обусловливается преимущественным взаимодействием ВЗМО диенофила с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

Рис. 4. а — Относительное расположение граничных орбиталей гексахлорциклопентадиена (I) и стирила (II); б — зависимость реакционной способности стирилов ($\lg k$) в реакции диенового синтеза с гексахлорциклопентадиеном от σ -констант Гаммета (диоксан, 130° С). Номера стирилов соответствуют номерам соединений на рис. 3, б

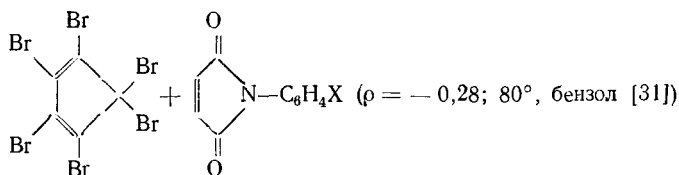


Гексахлорциклопентадиен реагирует как диен-акцептор и с такими диенофилами, как N-арилимиды *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и N-арилимиды *эндо*- и *экзо*-бицикло [2,2,1] гептен-2,3-дикарбоновой кислоты [29, 30], например:

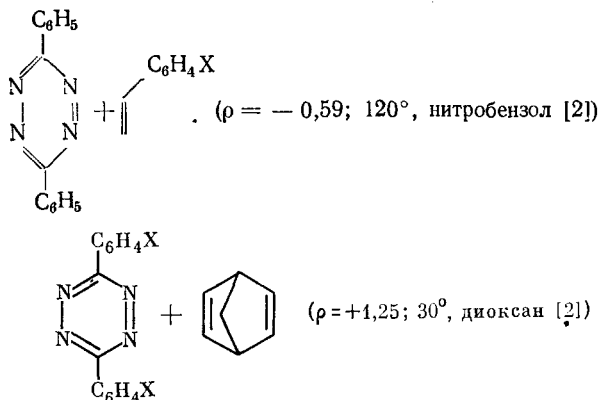


Интересно, что гексабромциклопентадиен реагирует по типу «диен — акцептор, диенофил — донор» даже с такими электрооакцепторными

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 стиrolами 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 $\Delta E_{\text{ст}}$ 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 стиrolами был подтвержден в недавних работах [36].

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

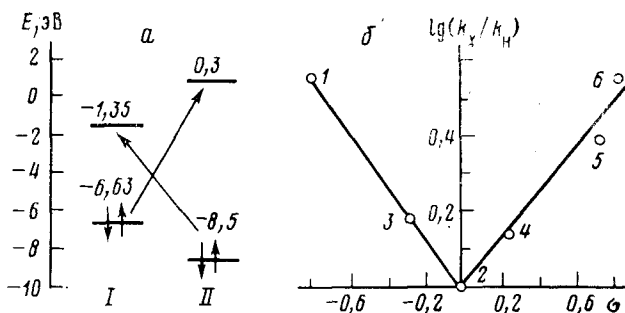
Первоначально предполагалось, на основе данных по орбитальным характеристикам реагентов, что из полиядерных углеводородов диеном, способным вступать в «нейтральные» реакции со стиrolами, может быть пентацен. Однако оказалось, что в этом случае осуществляется реакция типа «диен — донор, диенофил — акцептор»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

На рис. 6, а приведены данные оценки энергий орбиталей системы тетрахлор-*o*-хинон — стиrol, из которых видно, что диен здесь должен являться электроакцептором 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 Гаммета (толуол, 50°С). 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. Пример

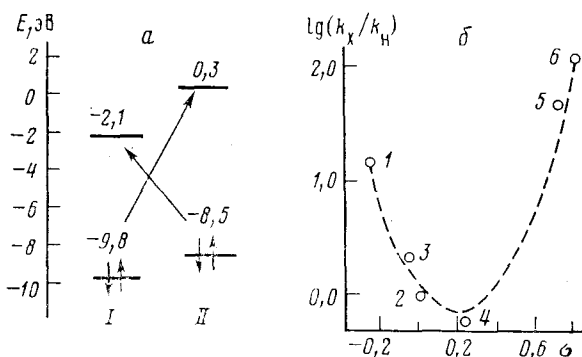
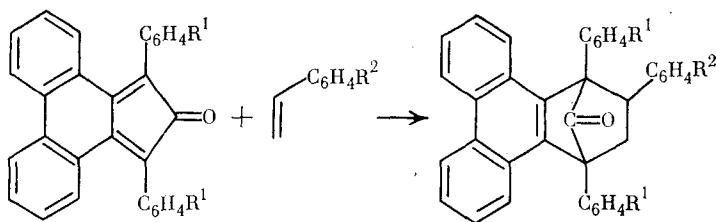


Рис. 6. а — Относительное расположение граничных орбиталей тетрачлор-о-бензохинона (I) и стирола (II); б — зависимость относительной реакционной способности стиролов $\lg k_x/k_H$ в реакции диенового синтеза с тетрачлор-о-бензохиноном от σ -констант Гаммета (дихлорэтан, 30°С). Заместители в стиролах: 1 — n -CH₃O, 2 — H, 3 — m -CH₃, 4 — n -Cl, 5 — m -NO₂, 6 — n -NO₂

ром перехода первого вида служит изменение реакционной способности замещенных фенциклонов в реакции Дильса — Альдера со стиrolами [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 -NO₂-заместители к фенциклону с электронодонорными n -CH₃O-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 стиrolами (см. табл. 4, рис. 7). Реакции циклонов с n -нитростиролом протекают по типу «диен — донор, диено-

Реакционная способность ($10^3 k_2$, л/моль·с) замещенных фенциклонов в реакции Дильса — Альдера со стиrolами (40° С, 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*-диметиламиностирола реагируют уже по типу «диен — акцептор, диенофил — донор». При этом в рассматриваемом ряду стиrolов увеличивается не только активность, но

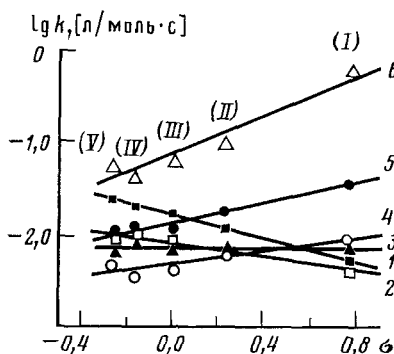


Рис. 7. Зависимость между реакционной способностью замещенных фенциклонов (I) — (V) в реакции диенового синтеза со стиrolами (I—6) от σ -констант Гаммета (толуол, 40° С). Заместители R¹ в фенциклонах: *n*-NO₂ (I), *n*-Cl (II), H (III), *n*-CH₃ (IV), *n*-CH₃O (V). Заместители R² в стиrolах: *n*-NO₂ (1), *m*-NO₂ (2), *n*-Br (3), H (4), *n*-CH₃O (5), *n*-(CH₃)₂N (6)

и селективность реагентов. Осуществляется как бы «макронеutralность» — переход от одного типа реакций к другому в ряду реакционных серий, в отличие от «микронеutralности», наблюдаемой 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 пентацена уже было показано (см. гл. III и V); имеются и другие примеры. Так, инданоциклоны, соединения, более электроноакцепторные, чем фен-, тетра- и ацециклоны, реагируют со стиrolами уже по типу «диен — акцептор, диенофил — донор» [40]; с другой стороны, реакции циклонов с N-арилмалеинимидами и малеиновым ангидридом — диенофилами, более электроноакцепторными, чем стиrolы, относятся к типу «диен — донор, диенофил — акцептор» [41, 42]. Аналогичный тип реакции наблюдается в системах фенциклон — винильные и изопропенильные диенофилы с электроноакцепторными заместителями [43]. По-разному реагируют с N-арилмалеинимидами гексабромциклопентадиен (гл. IV) и 5,5-диметокситетрабромциклопентадиен. В последнем случае наблюдается реакция типа «диен — донор, диенофил — акцептор» [31].

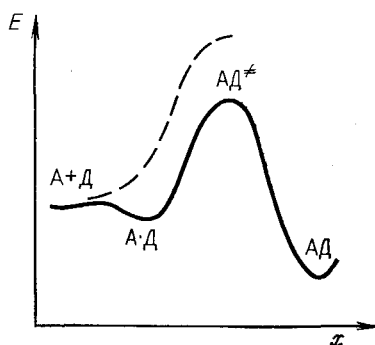
Таким образом, проведенное выше рассмотрение показывает применимость модели, основанной на фронтально-орбитальном подходе, и свидетельствует о существенном влиянии межмолекулярных орбитальных донорно-акцепторных взаимодействий на реакционную способность диен-диенофильных систем.

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 воззрениям следует классифицировать как комплексы с переносом заряда π, π -типа [50].

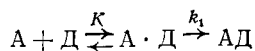
Совокупности существующих данных по взаимосвязи донорно-акцепторных свойств аддендов со стабильностью образуемых ими комплексов и реакционной способностью [51—53], по влиянию растворителей на диеновый синтез и комплексобразование [54—57], особенности кинетики некоторых реакций, характеризующихся отрицательным 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 A и D — свободные адденды (акцептор и донор), $A \cdot D$ — комплекс, AD — аддукт.

Эта схема предполагает, что образование аддукта происходит только из КПЗ, и скорость реакции пропорциональна его концентрации $[A \cdot D]$:

$$w = k_1 [A \cdot D] = K k_1 [A] \cdot [D] \quad (3)$$

Согласно указанной схеме и уравнению (3), при переходе от систем, образующих комплексы, к системам, комплексов не образующим, исключается возможность протекания реакции ($k_{\text{анеп}} = K \cdot k_1 \rightarrow 0$, 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 $A \cdot D$, так и непосредственно из свободных аддендов A и D . 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

ТАБЛИЦА 5

Энтальпии реакций [13, 64] различных диенов с тетрацианэтиленом при 25° С, инкременты энтальпий реакций для этих диенов (Δh ИБФ) [63, 64] и их потенциалы ионизации

Диен	I_D , эВ	ΔH , 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

Энтальпии реакций различных диенофилов с 1,3-дифенилизобензофураном при 25° С, инкременты энтальпий реакций для этих диенофилов (Δh ТЦЭ) [16, 65] и их сродство к электрону

Диенофил	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta h_{ТЦЭ}$, ккал/моль	E_A , эВ
Тетрацианэтилен	16,5	0	2,88
Трицианэтилен	17,0	-0,5	2,10
1,1-Дицианэтилен	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-(<i>п</i> -Нитрофенил)малеинимид	23,0	-6,5	1,01
N-Фенилмалеинимид	23,5	-7,0	0,89
N-(<i>п</i> -Диметиламинофенил)малеинимид	23,9	-7,4	0,79
4-Фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион	25,0	-8,5	1,80
<i>п</i> -Бензохинон	15,7	0,8	—
1,4-Нафтохинон	13,8	2,7	—
Акролеин	18,1	-1,6	—
Акриловая кислота	20,1	-3,6	—
Метилакрилат	20,2	-3,7	—
Метакролеин	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 энтальпии 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 энтальпии реакции при переходе от тетрацианэтилена к акрилонитрилу, равное 4,5 ккал/моль, соответствует различию в рассчитанных энергиях бислокализации (4,4 ккал/моль [63]). Разность энтальпий реакций антрацена и тетрацена, равная 4,65 ккал/моль, также согласуется с расчетной величиной 5,5 ккал/моль [7]. Кроме того, наблюдаются корреляции между энтальпиями реакций для одних и тех же соединений в разных реакционных сериях. На рис. 11 показана зависимость между

энтальпиями реакций ряда диенов с тетрацианэтиленом и с 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дионом. Тангенс угла наклона прямой на рис. 11 равен 1,0. Эти данные показывают, что различия в энтальпиях реакций диенов, если и зависят от природы диенофила, то незначительны, т. е. определяются в основном свойствами диена. С другой стороны, значения энтальпии реакции одного диенофила, независимо от природы диена, также отличаются от значений для другого диенофила, 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)-циклоприсоединении или (4+2)- и (2+2)-циклоприсоединении [67, 68].

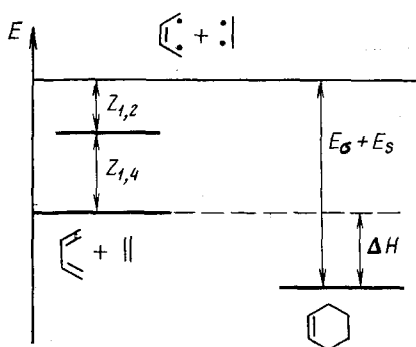


Рис. 9

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

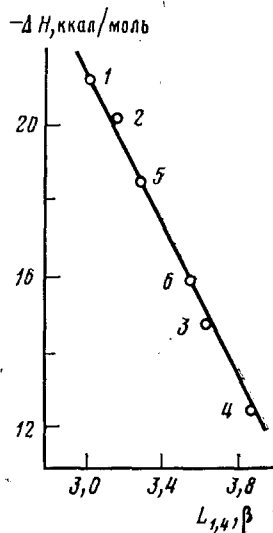


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость между энергиями 1,4-локализации замещенных антраценов и энтальпиями реакций этих диенов с тетрацианэтиленом; 9,10-диметилантрацен — 1; 9-метилантрацен — 2; 9-метоксидантрацен — 3; 9,10-диметоксидантрацен — 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 энтальпиях 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-цис*-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 энтальпий 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 тетрацианэтилена с 1,3-дифенилизобензофураном, в табл. 5 и 6 мы привели инкременты энтальпий реакций диенов ($\Delta h_{\text{ИБФ}}$) и диенофилов ($\Delta h_{\text{ТЦЭ}}$), представляющие собой разности между энтальпией реакции данного диена с тетрацианэтиленом или данного диенофила с 1,3-дифенилизобензофураном и энтальпией стандартной реакции (ИБФ+ТЦЭ). Эти величины характеризуют относительную стабильность аддуктов в рассматриваемых рядах диенов и диенофилов соответственно. Расчетная величина энтальпии реакции данного диена (А) и данного диенофила (В) будет равна тогда сумме их инкрементов и энтальпии реакции тетрацианэтилена с изобензофураном (—16,5 ккал/моль).

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

Энтальпии 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	<i>транс</i> -1-Фенил-1,3-бутадиен	ФТАД	44,4
5	<i>транс, транс</i> -1,4-Дифенил-1,3-бутадиен	ФТАД	33,8
6	Циклопентадиен	ФТАД	32,1
7	Гексахлорциклопентадиен	ФТАД	18,4
8	Гексабромциклопентадиен	ФТАД	15,3
9	5,5-Диметокситетрабромциклопентадиен	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-Фенилмаленимид.

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

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

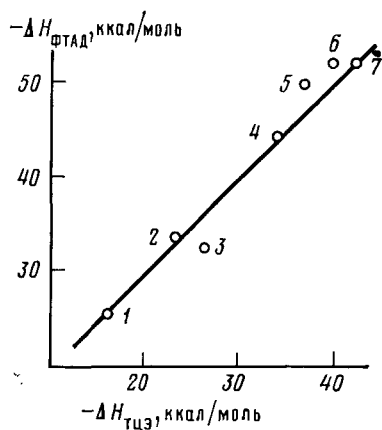


Рис. 11. Зависимость между энтальпиями реакций диенового синтеза 4-фенил-1,2,4-триазиолин-3,5-диона ($\Delta H_{\text{ФТАД}}$) и тетрацианэтилена ($\Delta H_{\text{ТЦЭ}}$) с различными диенами: 1 — 1,3-дифенилизобензофуран — 1, *транс, транс*-1,4-дифенилбутадиен-2, циклопентадиен — 3, *транс*-1-фенилбутадиен — 4, бутадиен — 5, 2-метилбутадиен — 6, 2,3-диметилбутадиен — 7

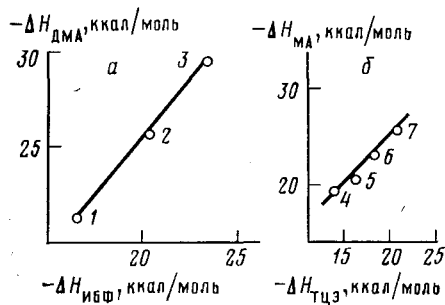


Рис. 12. Зависимость между энтальпиями реакций диенового синтеза: а — 9,10-диметилантрацена (ДМА) и 1,3-дифенилизобензофурана (ИБФ) с различными диенофилами; б — малеинового ангидрида (МА) и тетрацианэтилена (ТЦЭ) с различными диенами, 1 — тетрацианэтилен, 2 — малеиновый ангидрид, 3 — N-Фенилмаленимид, 4 — 9-метоксиантрацен, 5 — 1,3-дифенилизобензофуран, 6 — антрацен, 7 — 9,10-диметилантрацен

этих реакциях равновесие должно быть полностью смещено в сторону исходных продуктов, т. е. реакция практически неосуществима. Это делает понятной безуспешность попыток получить продукты присоединения тетрацианэтилена 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 тетрацианэтилена 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 $\Delta H \approx -15$ ккал/моль должна наблюдаться обратимость, а реакции с $\Delta H \approx -12$ 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 диенофилом соответствуют менее стабильные аддукты

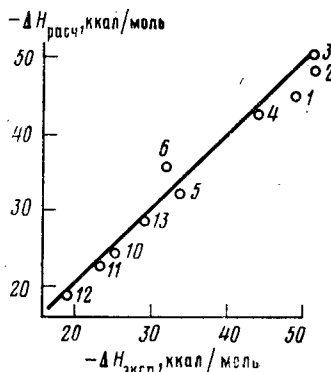


Рис. 13. Зависимость между экспериментальными ($\Delta H_{\text{эксп}}$) и рассчитанными ($\Delta H_{\text{расч}}$) значениями энтальпии реакций диенового синтеза; номера точек соответствуют данным табл. 7

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

ВИ. 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, находящихся 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.

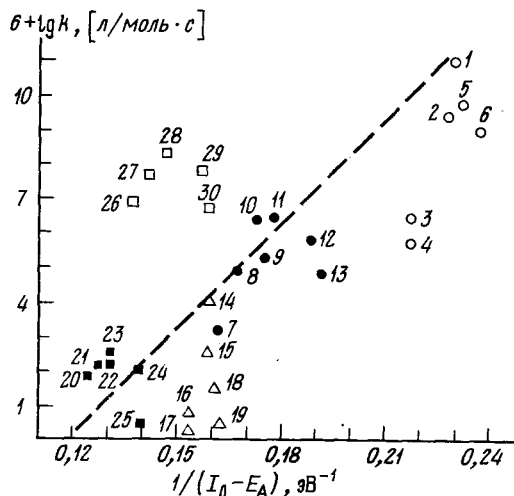
Между тем, изложенная в главе II модель взаимодействия фронтальных молекулярных орбиталей дает основу для рассмотрения активности диен-диенофильных систем с одновременным учетом как донорных свойств одного адденда, так и акцепторных свойств другого. Так, согласно гл. II, для реакций типа «диен — донор, диенофил — акцептор» $\Delta E_{\text{ст}} \sim 1/(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}})$, и поскольку $\lg k \sim \Delta E_{\text{ст}}$, то $\lg k \sim 1/(\epsilon_{\text{ВЗМО диена}} - \epsilon_{\text{НСМО диенофила}})$; 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 Энтальпия 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 удовлетворительного соответствия между 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, 6 — 9,10-диметоксиантрацен (дихлорэтан, 25°С [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°С [74]). Реакции маленового ангидрида с антраценами: 14 — 9,10-диметилантрацен, 15 — 9-метилантрацен, 16 — антрацен, 17 — 9-хлорантрацен, 18 — 9-метоксиантрацен, 19 — 9,10-диметоксиантрацен (диоксан, 30°С [73]). Реакции маленового 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°С [74]). Реакции 4-фенил-1,2,4-триазилин-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°С [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].

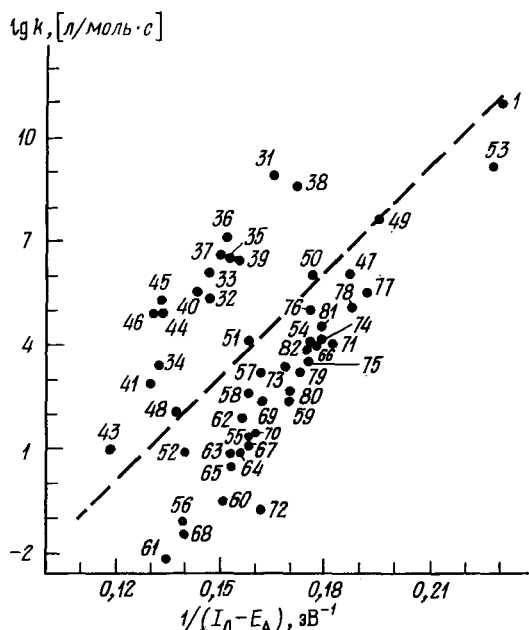


Рис. 15

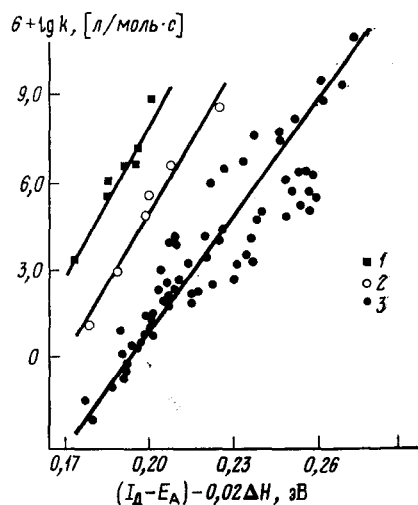


Рис. 16

Рис. 15. Зависимость $\lg k$ от $1/(I_D - E_A)$ для различных диен-диенофильных систем. Реакции 1,3-дифенилизобензофурана с диенофилами: 31 — 1,1-дицианэтилен, 32 — фумародинитрил, 33 — малеодинитрил, 34 — акрилонитрил, 35 — малеиновый ангидрид, 36 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 37 — N-фенилмаленимид (диоксан, 30° С [16]). Реакции цикlopentadiена 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-(*p*-нитрофенил)маленимид, 46 — N-фенилмаленимид (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-(*p*-нитрофенил)маленимид, 58 — N-фенилмаленимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции антрацена с диенофилами: 59 — 1,1-дицианэтилен, 60 — фумародинитрил и малеодинитрил, 61 — акрилонитрил (дихлорэтан, 25° С [77]), 62 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 63 — N-фенилмаленимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции 9-хлорантрацена с диенофилами: 64 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 65 — N-фенилмаленимид (диоксан, 25° С [9]). Реакции 9-метоксидантрацена с диенофилами: 66 — 1,1-дицианэтилен, 67 — 1,2-дицианэтилен, 68 — акрилонитрил (дихлорэтан, 25° С [77]), 69 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 70 — N-фенилмаленимид (диоксан 25° С [9]). Реакции 9,10-диметоксидантрацена с диенофилами: 71 — 1,1-дицианэтилен, 72 — 1,2-дицианэтилен (дихлорэтан, 25° С [77]). Реакции тетрацена с диенофилами: 73 — малеиновый ангидрид, 74 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 75 — N-фенилмаленимид; реакции пентацена с диенофилами: 76 — малеиновый ангидрид, 77 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 78 — N-фенилмаленимид; реакции 5,11-дихлортетрацена с диенофилами: 79 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 80 — N-фенилмаленимид; реакции 6,13-дихлорпентацена с диенофилами: 81 — N-(*p*-нитрофенил)маленимид, 82 — N-фенилмаленимид (толуол, 25° С [25])

Рис. 16. Зависимость реакционной способности аддендов в реакции диенового синтеза от величины обратной разности между потенциалом ионизации диена и средством к электрону диенофила, и от энтальпии реакций. В качестве диенов использованы: 1 — цикlopentadiен, 2 — 1,3-дифенилизобензофуран, 3 — бутадиены и полиадерные соединения

гетических затрат на разрушение исходных π -систем диена и диенофила 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 энтальпии 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 (тетрацианоэтиленом, малеиновым ангидридом, 4-фенил-1,2,4-триазиолин-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 ($\Delta h_{\text{ИБФ}}$ 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 электроноакцепторных свойств, но и изменениям энтальпий реакций (значения $\Delta h_{\text{ТЦЭ}}$ 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 тетрацианоэтиленом, и с малеиновым ангидридом (рис. 14) или с арилмалеинимидами (рис. 15), хотя различия в их электронодонорных свойствах невелики. К тому же особенно пониженной активностью обладает 9-метокси- и 9,10-диметоксидантрацен. 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 энтальпиях 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 электроноакцепторным 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:

$$\lg k \sim 1/(I_{\text{Д}} - E_{\text{А}}) - p \cdot \Delta H. \quad (4)$$

Здесь как параметр $1/(I_{\text{Д}} - E_{\text{А}})$, 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 ($I_{\text{Д}} - E_{\text{А}}$) и чем более экзотермична реакция (чем больше по абсолютной величине значение ΔH).

На рис. 16 показана корреляция между $\lg k$ и $1/(I_{\text{Д}} - E_{\text{А}}) - 0,02\Delta H^3$. 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 полиядерными 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 циклопентадиена и 1,3-дифенилизобензофурана. Это явление получает объяснение, если при-

³ Чтобы при обработке использовать непосредственно экспериментальные величины, расчет велся для $I_{\text{Д}}$ и $E_{\text{А}}$ в эВ и ΔH в ккал/моль. Перевод в одни единицы измерений потребовал бы просто изменения значений коэффициентов.

нять во внимание, что расстояния C(1)—C(4) в диенах, различны, и это влияет на их активность [78, 79]; однако эти расстояния, по-видимому, не находят адекватного отражения ни в электронодонорных свойствах диенов, ни в энтальпиях 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 ставится 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

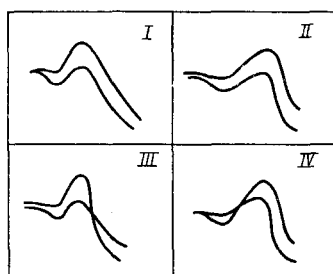


Рис. 17. Энергетические профили реакций с различным соотношением энергий донорно-акцепторных взаимодействий и бислокализации (см. текст)

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 реакции 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 (циклопентадиен, 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 (энтальпии 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

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

Примем, что электронодонорность соединения D_1 больше, чем D_2 , а электроноакцепторность A_1 больше, чем A_2 . Это значит, что $\epsilon_{D_1}^{ВЗМО} > \epsilon_{D_2}^{ВЗМО}$ (или $I_{D_1} < I_{D_2}$) и $\epsilon_{A_2}^{НСМО} < \epsilon_{A_1}^{НСМО}$ (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

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

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

При принятых выше условиях имеем следующие соотношения:

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

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

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-арилмалеинимидов 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 энергиями 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: малеинового ангидрида, тетрацианэтилена и 4-фенил-1,2,4-триазилин-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). Тетрацианэтилен активнее и селективнее малеинового ангидрида. Относительная активность этих двух диенофилов контролируется эффектами донорно-акцепторных взаимодействий (тетрацианэтилен существенно электроноакцепторнее малеинового ангидрида, но имеет большую энергию бислокализации). 4-Фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дион активнее тетрацианэтилена (здесь отно-

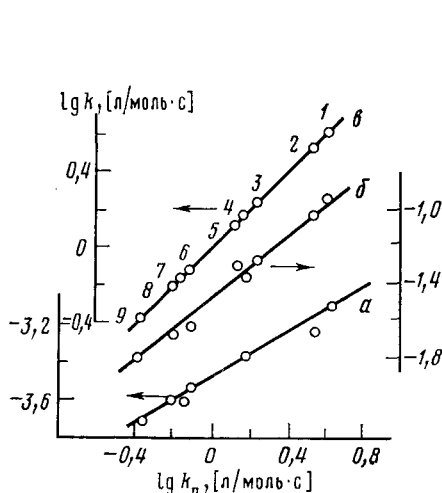


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость активности N-(XС₆H₄)-малеинимидов, X = *m*-NO₂ (1), *n*-NO₂ (2), *n*-CH₃OCO (3), *n*-Br (4), *m*-Cl (5), H (6), *n*-CH₃ (7), *n*-CH₃O (8), *n*-(CH₃)₂N (9), в реакциях с антраценом (α), тетраценом (β) и пентаценом (γ) от их активности в реакциях с пентаценом (lg k_n) (толуол, 60°С)

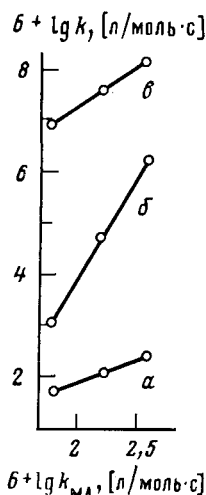


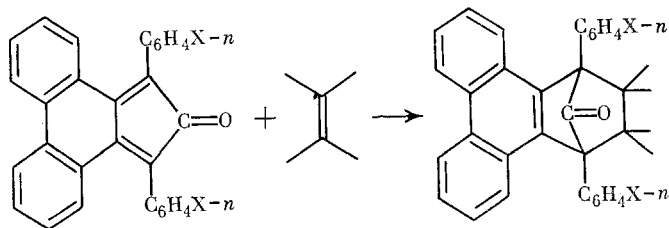
Рис. 19

Рис. 19. Зависимость активности малеинового ангидрида (α), тетрацианэтилена (β) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диола (γ) 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 энергиями 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. ЦИАНЭТИЛЕН 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 Гаммета (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 фенциклонов 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.

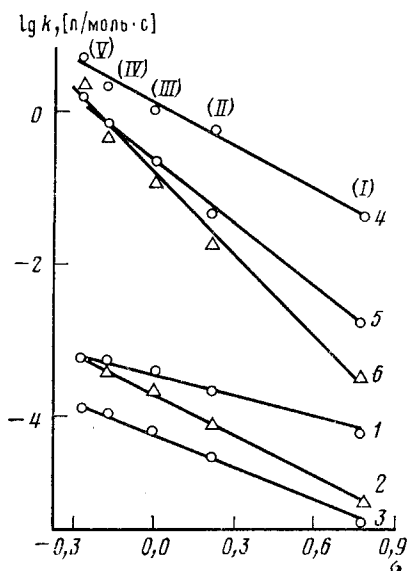


Рис. 20

Рис. 20. Зависимость $\lg k$ замещенных фенциклонов (I)–(V) в реакции с цианэтиленами (1–6) от σ -констант Гаммета (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 — малеодинитрил, 3 — фумародинитрил, 4 — 1,1-дицианэтилен, 5 — трицианэтилен, 6 — тетрацианэтилен

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

Рис. 22. Схематическое изображение взаимодействия антисимметричных (а) и симметричных (б) граничных орбиталей аддендов в реакции Дильса — Альдера

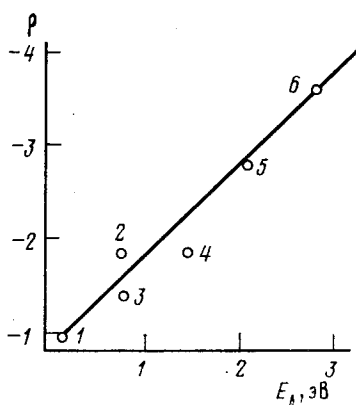


Рис. 21

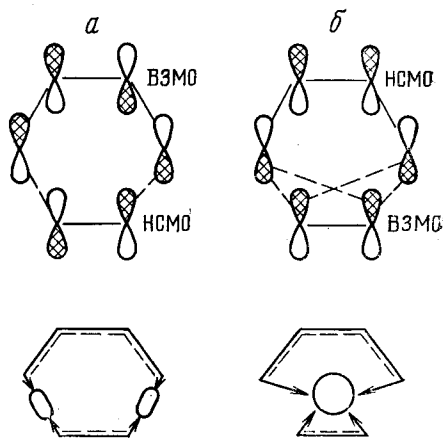


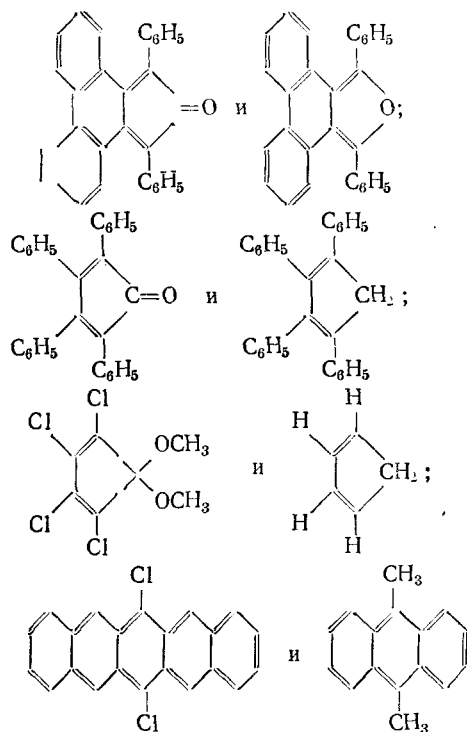
Рис. 22

В табл. 8 приведены уравнения, описывающие изменение активности цианэтиленов с учетом их сродства к электрону и энергии локализации в реакциях с каждым из изученных фенциклонов. 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.

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

Заместители X в фенциклоне	Уравнение	r
$n\text{-CH}_3\text{O}$	$\lg k = 30,16 E_A - 6,64 L + 33,39$	0,992
$n\text{-CH}_3$	$\lg k = 28,31 E_A - 6,51 L + 32,30$	0,986
H	$\lg k = 27,91 E_A - 6,70 L + 32,45$	0,986
$n\text{-Cl}$	$\lg k = 28,30 E_A - 7,08 L + 33,93$	0,986
$n\text{-NO}_2$	$\lg k = 27,03 E_A - 7,54 L + 33,78$	0,984

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



Изменение активности цианэтиленов 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-орто-хиноны в реакциях со стиrolами). Это заставляет предполагать, что взаимодействия ВЗМО диена с НСМО диенофила и ВЗМО диенофила с НСМО диена неэквивалентны. Проявляется преимущественность взаимодействия ВЗМО диена с НСМО диенофила.

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

вии между ВЗМО диена и НСМО диенофила (антисимметричные орбитали) с одной стороны, и между ВЗМО диенофила 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 гексахлорциклопентадиен [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 $C \equiv N$ по сравнению со связью $C = C$.

* *

*

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 энтальпиями реакций. Энтальпии реакции дают возможность учитывать и различия в энергиях *s-транс-s-цис*-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, требуются 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. Дневной синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Sauer J., Sustmann R. *Angew. Chem.*, 1980, B. 29, S. 773.
3. Townshend 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. Hammond 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: Казанск. 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. Uosati 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., Вигдорovich 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, y. 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. Годышник 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., Соловьева 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. Хьюзген Р., Греши Р., Зауэр Е. В кн.: Химия алкенов/Под ред. С. Патай. 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. Зефиоров 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