

УДК 547 : 541

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Самуилов Я. Д., Коновалов А. И.

Рассмотрено влияние донорно-акцепторных взаимодействий и энергий локализации на реакционную способность аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Для реакций $(4\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения показано, что взаимодействия между симметричными граничными орбиталями и между антисимметричными граничными орбиталями носят качественно различный характер. Эффекты, возникающие в результате взаимодействия симметричных граничных орбиталей, приводят к изменению положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии реакции и вызывают повышенную чувствительность реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения к эффектам локализации.

• Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	566
II. Влияние донорно-акцепторных взаимодействий на реакционную способность аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения	567
III. Качественные различия в эффектах, возникающих в результате взаимодействия антисимметричных и симметричных граничных орбиталей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения	570
IV. Влияние эффектов локализации на активность аддендов 1,3-диполярного циклоприсоединения	572

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения интенсивно изучается в течение нескольких последних десятилетий. Интерес к этому направлению объясняется, прежде всего, тем, что с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения удается в одну стадию в мягких условиях получать разнообразные гетероциклические соединения, многие из которых находят широкое применение. Теоретические представления, развиваемые в ходе исследования этой реакции, способствуют пониманию не только ее механизма и ряда тонких деталей межмолекулярных взаимодействий, но и с успехом могут применяться при изучении других реакций.

Огромный экспериментальный материал по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, включающий в себя данные кинетических, препаративных экспериментов, в настоящее время обобщен в ряде обзоров [1–9].

Для реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения были предложены как одностадийный, так и двухстадийные механизмы. В литературе идет дискуссия по вопросу, какой механизм реализуется в действительности [10–13]. Однако такие особенности протекания реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, как малая чувствительность скоростей реакций к изменению природы растворителя [14–16], слабое влияние заместителей в аддендах на реакционную способность [17–20], большие отрицательные энтропии активации, малые энтальпии активации, значительные отрицательные объемы активации [21], исключительно строгое соблюдение *цис*-принципа [22], кинетические изотопные эффекты [23–25] согласуются в большей степени с синхронным механизмом.

Квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения также свидетельствуют о синхронном механизме этого процесса [26–34].

Имеются сообщения о том, что в реакциях диазометанов с диполярофилами с сильно выраженными электроноакцепторными свойствами образуются ион-радикалы [35–38]. Однако пока нельзя однозначно решить вопрос о роли этих частиц в реакции.

Одной из важнейших задач исследования реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения является выявление факторов, определяющих реакционную способность аддендов. Эти данные необходимы для прогнозирования активности систем, пери- и стереоселективности.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению важнейших факторов, которые обуславливают активность различных 1,3-диполь-диполярофильных пар. Анализ кинетического материала приводит к заключению, что достаточно полное описание реакционной способности таких систем возможно лишь при одновременном учете донорно-акцепторных взаимодействий и эффектов локализации. Установлено существование качественных различий в характере взаимодействия симметричных и антисимметричных граничных орбиталей реагентов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

II. ВЛИЯНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

В настоящее время считают, что реакционная способность аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения зависит, в основном, от характера межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий. Для сравнительной оценки донорно-акцепторных взаимодействий используют энергии стабилизации [39–46]. Энергию стабилизации рассчитывают методами теории возмущений по следующей формуле:

$$\Delta E = 2 \sum_i^{\text{зан. своб.}} \sum_l \frac{(C_i^{(i)} C_u^{(l)} \gamma_{lu} + C_i^{(l)} C_u^{(i)} \gamma_{l'u'})^2}{\epsilon_{a_i} - \epsilon_{b_l}} + 2 \sum_k^{\text{зан. своб.}} \sum_j \frac{(C_i^{(j)} C_u^{(k)} \gamma_{ku} + C_i^{(k)} C_u^{(j)} \gamma_{k'u'})^2}{\epsilon_{b_k} - \epsilon_{a_j}}$$

где C_i — коэффициенты атомных орбиталей в молекулярной орбитали 1,3-диполя, C_u — коэффициенты атомных орбиталей в молекулярной орбитали диполярофила, γ — интегралы взаимодействия, ϵ — энергии молекулярных орбиталей невзаимодействующих систем. Суммирование производится по всем возможным сочетаниям орбиталей.

Однако в конкретных расчетах эта формула применяется редко. Обычно при интерпретации экспериментальных данных по реакционной способности в терминах энергий стабилизации достаточно ограничиться лишь учетом взаимодействия граничных орбиталей, причем можно пренебречь различиями в коэффициентах при атомных орбиталях реакционных центров [44, 46, 47]. В результате для энергии стабилизации получают следующее простое выражение:

$$\Delta E = K \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{ВЗО}}^{1,3\text{-дип.}} - \epsilon_{\text{НСО}}^{\text{дип}}} + \frac{1}{\epsilon_{\text{ВЗО}}^{\text{дип}} - \epsilon_{\text{НСО}}^{1,3\text{-дип}}} \right)$$

Дальнейшие упрощения в этой формуле могут быть связаны с учетом относительного расположения граничных орбиталей аддендов. Зустман [39] выделил три типа реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения (рис. 1).

1) 1,3-Диполь—донор, диполярофил—акцептор. В этом случае преобладающим является взаимодействие между верхней занятой орбиталью (ВЗО) 1,3-диполя и нижней свободной орбиталью (НСО) диполярофила.

2) «Нейтральный» тип. В этом случае уровни энергии граничных орбиталей 1,3-диполя располагаются симметрично относительно уровней энергии граничных орбиталей диполярофила;

3) 1,3-Диполь — акцептор, диполярофил — донор. Этот тип реакции реализуется при доминирующем взаимодействии нижней свободной орбитали 1,3-диполя и верхней занятой орбитали диполярофила.

Целесообразность введения описанной выше классификации реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения подтверждается многочисленными экспериментальными данными по реакционной способности аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием диазометанов [48–52], нитрилиминов [17], нитрилоксидов [19, 53, 54],

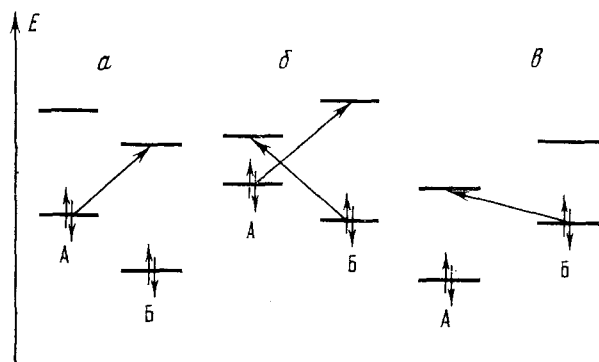


Рис. 1. Относительное расположение уровней энергии граничных орбиталей аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения типа «1,3-диполь — донор, диполярofil — акцептор» (а), «нейтрального» (б), «1,3-диполь — акцептор, диполярofil — донор» (в); А — 1,3-диполь, В — диполярofil

азидов [55, 56] и т. д. На рис. 2 приведена зависимость реакционной способности ряда диполярфилов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазоуксусным эфиром и диметилдiazомалонатом [50] от потенциалов ионизации алкенов. Из рис. 2 следует, что тип реакции меняется в зависимости от донорно-акцепторных характеристик диполярфилов.

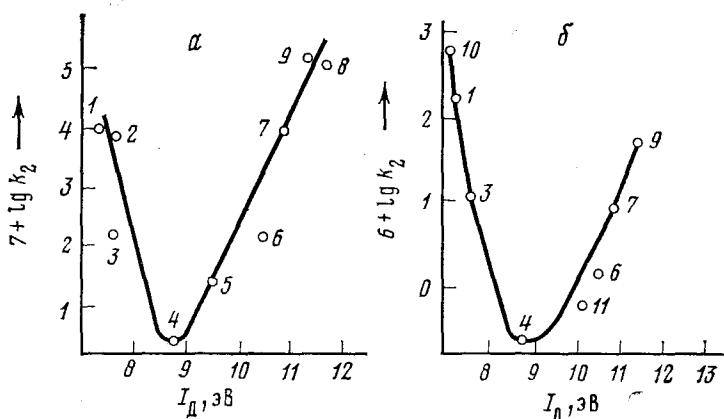


Рис. 2. Зависимость реакционной способности диазоуксусного эфира (а) (толуол, 80° С) и диметилдiazомалоната (б) (мезитилен, 110° С) в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения от потенциалов ионизации диполярфилов [50]: 1 — пирролидиноциклогексен, 2 — 1-метил-2-диэтиламиноацетилден, 3 — 1,1-диметил-2-пирролидиноэтилен, 4 — винилбутиловый эфир, 5 — децен-1, 6 — стирол, 7 — акрилонитрил, 8 — тетрацианэтилен, 9 — диметил-эфир ацетилендикарбоновой кислоты, 10 — пирролидиноциклопентен, 11 — метил-транс-кротонат

Однако эти корреляции и им подобные могут быть не связаны с конкретным относительным расположением уровней энергии граничных орбиталей аддендов реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. С этой точки зрения представляют интерес данные по реакционной способности С-бензоил-N-фенилнитрона в конденсациях с различными диполярфилами. С-Бензоил-N-фенилнитрон является достаточно сильным электроакцепторным соединением, его сродство к электрону составляет 1,0 эВ, а потенциал ионизации 10,2 эВ [57]. Поэтому в соответствии с теоретическими предпосылками можно было ожидать, что с изменением донорного характера диполярфилов будет легко изменяться тип реагирования этого нитрона.

С целью проверки этого предположения было проведено кинетическое изучение реакций бензоилнитрона с рядом винильных соединений

Реакционная способность С-бензоил-N-фенилнитрона в реакции
1,3-дипольного циклоприсоединения с винильными соединениями
(толуол — 20° С)

Дипольрофил	$10^4 k_2$, л/моль·с	$\lg A$	E_A , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·град
Акролеин	107,3	2,3	23	210
Акриловая кислота	90,0	4,6	38	165
Метилакрилат	44,6	5,4	44	150
Акрилонитрил	28,2	4,9	42	160
Аллиловый спирт	14,9	3,9	39	179
Аллилметилловый эфир	1,4	8,3	69	94

(табл. 1) [57, 58]. Симметричное расположение уровней энергии граничных орбиталей аддендов достигается в реакции с акрилонитрилом (рис. 3). Однако пониженная реакционная способность дипольрофилов менее акцепторных, чем акрилонитрил, свидетельствует о том, что вся изученная реакционная серия принадлежит к первому типу (1,3-диполь — донор, дипольрофил — акцептор).

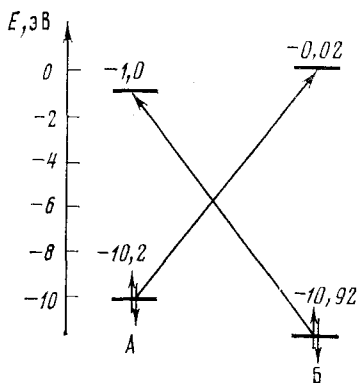


Рис. 3

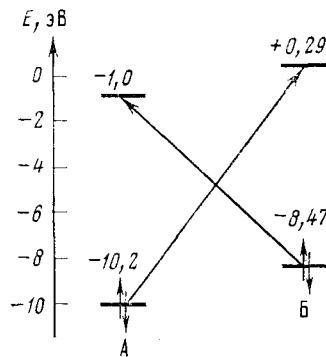


Рис. 4

Рис. 3. Относительное расположение уровней энергии граничных орбиталей С-бензоил-N-фенилнитрона (А) и акрилонитрила (Б). Значения сродства к электрону и потенциала ионизации акрилонитрила соответствуют данным [59]

Рис. 4. Относительное расположение уровней энергии граничных орбиталей С-бензоил-N-фенилнитрона (а) и стирола (Б). Значение сродства к электрону соответствует данным [60], а потенциала ионизации — данным [61]

В реакциях С-бензоил-N-фенилнитрона со стиrolами взаимодействие между нижней свободной орбиталью 1,3-диполя и верхней занятой орбиталью дипольрофила намного сильнее, чем взаимодействие между двумя другими граничными орбиталями (рис. 4). Реакции стиrolов с этим нитроном должны были бы протекать по третьему типу (1,3-диполь — акцептор, дипольрофил — донор), но, как показывают кинетические данные, активность арилэтиленов определяет взаимодействие между верхней занятой орбиталью нитрона и нижней свободной орбиталью дипольрофила, и реакции протекают по первому типу (1,3-диполь — донор, дипольрофил — акцептор) [58], подтверждением чего служит наличие корреляции между реакционной способностью и величиной, обратной разности потенциала ионизации нитрона и сродства к электрону стиrolов (рис. 5). Изменения типа реакции не наблюдается и в реакциях С-бензоил-N-фенилнитрона с дипольрофилами более донорного характера, чем стиrolы, такими, как арилвиниловые эфиры [63], арилвинилселениды [58]. Лишь в реакциях с такими донорными дипольрофилами, как α -пиперидинстиrolы, удалось обнаружить изменение типа реакции [63]. В этом случае наблюдается корреляция ре-

акционной способности с величиной, обратной разности потенциалов ионизации енаминов и сродства к электрону С-бензоил-N-фенилнитрона (рис. 6), что является доводом в пользу протекания реакции по третьему типу (1,3-диполь — акцептор, диполярофил — донор).

Приведенные данные свидетельствуют о явной предпочтительности взаимодействия между верхней занятой орбиталью 1,3-диполя и нижней свободной орбиталью диполярофила по сравнению с взаимодействием нижней свободной орбитали 1,3-диполя и верхней занятой орбитали диполярофила. Указанное явление характерно и для реакции

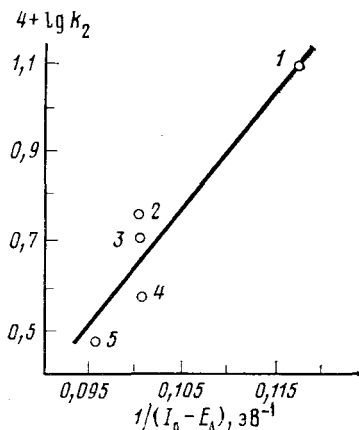


Рис. 5

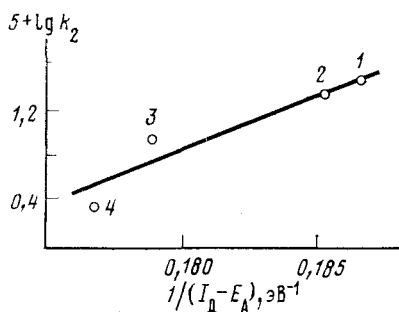


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость реакционной способности С-бензоил-N-фенилнитрона в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения со стиrolами вида $R-C_6H_4-CH=CH_2$ [58] от обратной разности потенциала ионизации 1,3-диполя и сродства к электрону диполярофилов (толуол, 20° С). Значения сродства к электрону стиrolов взяты из работы [63]; $R=n-NO_2$ (1), $n-Br$ (2), $n-Cl$ (3), H (4), $n-CH_3O$ (5) ($r=0,920$)

Рис. 6. Зависимость реакционной способности С-бензоил-N-фенилнитрона в реакции с α -пиперидинстиrolами $RC_6H_4-CN(CH_2)_5=CH_2$ от обратной разности потенциалов ионизации енаминов и сродства к электрону нитрона (толуол, 25° С) [63]; $R=n-CH_3O$ (1), $n-CH_3$ (2), H (3), $n-Br$ (4)

Дильса — Альдера [64—66]. Интересно отметить, что даже реакции таких электроноакцепторных диенов, как тетрагалоген-о-бензохиноны, со стиrolами протекают по «нейтральному» диеновому синтезу [67], хотя в этих системах, без сомнения, взаимодействие между верхними занятыми орбиталями стиrolов и нижними свободными орбиталями хинонов значительно превосходит взаимодействие других граничных орбиталей.

Из приведенных данных следует, что, по-видимому, характер протекания реакций $(4\pi+2\pi)$ -циклоприсоединения определяется взаимодействием верхней занятой орбитали четырехэлектронной π -системы и нижней свободной орбитали двухэлектронной π -системы.

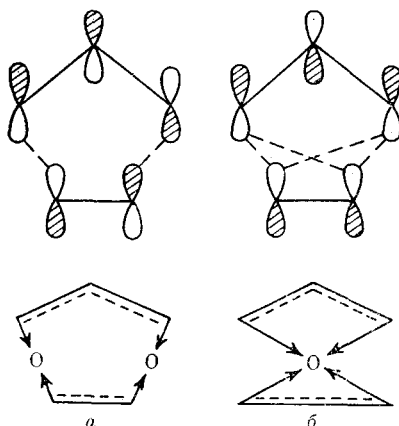
III. КАЧЕСТВЕННЫЕ РАЗЛИЧИЯ В ЭФФЕКТАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИСИММЕТРИЧНЫХ И СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Отмеченная выше особенность взаимодействия граничных орбиталей аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения становится понятной при более детальном анализе структуры верхней занятой орбитали 1,3-диполя и нижней свободной орбитали диполярофила (каждая из этих орбиталей антисимметрична относительно плоскости, разделяющей систему пополам), по сравнению с нижней свободной орбиталью 1,3-диполя и с верхней занятой орбиталью диполярофила

(симметричные орбитали). Взаимодействия граничных орбиталей этих пар приводят к качественно различным эффектам [68, 69].

Для образования химической связи необходимо, чтобы в ходе реакции электронная плотность концентрировалась в пространстве между реакционными центрами. В случае синхронного механизма это условие выполняется для антисимметричных граничных орбиталей (рис. 7). Изменения координат ядер атомов взаимодействующих центров в этом случае таковы, что они способствуют протеканию реакции. В случае взаимодействия симметричных граничных орбиталей возникает менее благоприятная ситуация. Перекрестные взаимодействия приводят к локализации электронной плотности во внутренней части межмолекулярного

Рис. 7. Граничные орбитали в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения: *а* — верхняя занятая орбиталь 1,3-диполя и нижняя свободная орбиталь диполярофила (антисимметричные орбитали); *б* — нижняя свободная орбиталь 1,3-диполя и верхняя занятая орбиталь диполярофила (симметричные орбитали)



пространства. Синхронные изменения координат атомов реакционных центров в этом случае не способствуют протеканию реакции. Поэтому даже в тех случаях, когда энергии симметричных граничных орбиталей аддендов достаточно близки, ответственными за протекание реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, по-видимому, все-таки являются антисимметричные орбитали. С этой позиции становится ясно, что обнаруженное выше определяющее влияние на реакционную способность характера взаимодействия антисимметричных граничных орбиталей имеет под собой вполне обоснованную теоретическую базу.

Отметим одно важное следствие, вытекающее из наличия качественных различий в характере взаимодействия антисимметричных и симметричных граничных орбиталей. При наличии существенного вклада в энергию стабилизации за счет взаимодействия нижней свободной орбитали 1,3-диполя и верхней занятой орбитали диполярофила вклад от взаимодействия между другими граничными орбиталями может зависеть от степени локализации электронов на реакционных центрах, что может привести к изменению положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии реакции и к его смещению в сторону аддукта.

Подход к интерпретации активности аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в терминах энергий локализации известен [70, 71], но не получил распространения. Как представляется нам, оба подхода, основанные на понятиях энергий стабилизации и локализации соответственно, дополняют друг друга. При оценке энергий стабилизации не учитываются энергетические затраты, необходимые для локализации электронов на реакционных центрах. Оба подхода описывают разные стороны процесса формирования переходного состояния. Поэтому точное описание реакционной способности в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения возможно лишь при учете обоих эффектов.

В типичных реакциях Дильса — Альдера первого типа (диен — донор, диспофил — акцептор) симметричные граничные орбитали взаимодействуют слабо. Поэтому влияние эффектов локализации электронов на реакционную способность в этих реакциях незначительно. Наличие гете-

роатомов, более электроотрицательных, чем углерод, в 1,3-диполях приводит к заметному увеличению акцепторности этих систем [72]. Поэтому для реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, в целом, должна быть характерна повышенная чувствительность к эффектам локализации.

Между энергиями стабилизации и энергиями локализации в ряде случаев возможны корреляции [73—75]. Однако они не имеют общего характера. Поэтому при интерпретации реакционной способности необходима оценка каждого фактора в отдельности.

Энергии локализации для аддендов могут быть вычислены методами квантовой химии. Энергии локализации можно оценить также с помощью энтальпий соответствующих реакций, поскольку энергии локализации и энтальпии реакций связаны линейной зависимостью [76].

Зависимость положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии от характера донорно-акцепторных свойств аддендов обсуждена в работах [71, 77]. Авторы указанных работ на основе простых геометрических построений пришли к выводу, что увеличение силы межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий приводит к смещению переходного состояния в сторону аддукта. Как представляется нам, это заключение является недостаточно обоснованным. В общем случае донорно-акцепторные взаимодействия приводят к эффектам, стабилизирующим переходное состояние. Это означает, что переходное состояние может реализоваться при меньшей степени образования новых связей, что соответствует смещению положения переходного состояния в сторону аддендов.

Отметим в заключение, что смещение положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии реакции в сторону аддукта имеет совсем не ту природу, на которую указано в [71, 77], и связано с теми особенностями симметричных граничных орбиталей аддендов, которые не благоприятствуют протеканию реакции.

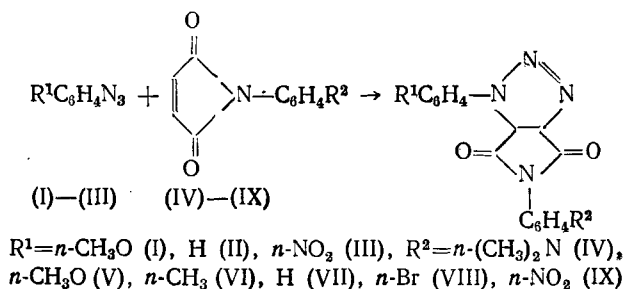
IV. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ЛОКАЛИЗАЦИИ НА АКТИВНОСТЬ АДДЕНДОВ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Из приведенного выше анализа ясно, что реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения должны характеризоваться повышенной чувствительностью к изменению энергий локализации аддендов. С учетом этого замечания становятся понятными некоторые аномалии, наблюдаемые для этой реакции. Так, известно, что мезитилнитролоксид вступает со стиrolами в реакцию «нейтрального» 1,3-диполярного циклоприсоединения [78]. Увеличение акцепторного характера диполярофила должно привести к увеличению взаимодействия между антисимметричными граничными орбиталями реагентов, и эти реакции должны были бы протекать по типу «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор». Однако, как показало кинетическое изучение реакционной способности N-арилмалеинимидов (диполярофилов, содержащих две карбонильные группы у реакционных центров, что обеспечивает высокую акцепторность этих соединений) в реакции с мезитилнитрооксидом [79], влияние заместителей проявляется слабо, и протекание реакции не соответствует ожидаемой картине. Этот результат не связан с особенностями передачи электронных эффектов в имидах на реакционный центр через мостиковый атом азота; это подтверждается в реакциях Дильса—Альдера с имидами, протекающих по типу «диен—донор, диенофил—акцептор» [80, 81], в которых отчетливо проявляется ускоряющее влияние акцепторных заместителей в имидах и тормозящее — донорных. Кроме того, при изучении полярографического восстановления N-арилмалеинимидов [82, 83] также не обнаружено никаких особенностей в передаче электронных эффектов на кратную связь.

Необычное поведение N-арилмалеинимидов в реакции с мезитилнитрооксидом, по всей вероятности, связано с тем, что с ростом акцепторного характера заместителей у этих диполярофилов увеличиваются энер-

тии локализации [76]. Поэтому в реакциях с имидами, которые в соответствии с классификацией, основанной на учете лишь донорно-акцепторных свойств, протекают по типу «1,3-диполь—донор, диполярофил—акцептор», возможны такие случаи, когда заместители не будут оказывать заметного влияния на реакционную способность, или это влияние будет уменьшаться с увеличением акцепторного характера диполярофилов.

В связи с этим представляют интерес кинетические данные по изучению реакционной способности арилазидов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с N-арилмалеинимидами [84]:



На рис. 8 показана корреляция реакционной способности арилазидов в реакции с арилмалеинимидами с σ -константами Гаммета. Как видно из этих данных, в реакциях азидов (I) с имидами (IV)—(IX) проявляется тенденция к увеличению скорости реакции с ростом акцепторного характера иминов. В реакциях азидов (II) с имидами (IV)—(IX) и донорные, и акцепторные заместители в диполярофиле благоприятствуют течению реакции. В случае азидов (III) донорные заместители в имидах увеличивают скорость реакции, а акцепторные — тормозят.

Полученные результаты можно было бы объяснить с точки зрения донорно-акцепторных свойств, предполагая, что с увеличением донорного характера азидов происходит изменение типа реакции от «1,3-диполь — акцептор, диполярофил — донор» к «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор». Этому выводу противоречит рассмотрение реакционной способности серии азидов с отдельными имидами: все указанные реакции независимы от электронного характера заместителей в диполярофиле протекают по типу «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор».

Наблюдаемые изменения реакционной способности можно объяснить, если предположить, что активность в изученных системах определяется не только донорно-акцепторными свойствами, но и энергиями локализации. Если роль этих факторов меняется в пределах одной серии, то могут возникнуть описанные выше нелинейные корреляции. С этой точки зрения в реакциях с азидом (I) (наиболее донорный азид среди изученных) относительная активность, в основном, определяется относительным расположением энергией граничных орбиталей аддендов.

Переход к фенилазиду (II), который является более слабым донором, приводит к уменьшению роли антисимметричных граничных орбиталей. При этом возрастает роль симметричных граничных орбиталей, что приводит к смещению положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии в сторону аддукта. Увеличиваются энергетические затраты на процессы локализации и уменьшается энергия стабилизации, что приводит к понижению активности системы. В реакциях с имидами, содержащими в ароматическом ядре достаточно электроноакцепторные группы, реакционная способность, в основном, определяется энергиями стабилизации. Если же арилмалеинимиды имеют электронодонорные заместители, то относительная активность определяется энергиями локализации. В реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов (III) с имидами (IV)—(XI) взаимодействие симметричных граничных орбиталей наибольшее для рассматриваемых серий. Относительная реакционная способность контролируется в этом случае лишь

энергиями локализации диполярофилов, о чем свидетельствует наличие корреляции между активностью арилмаленимидов в реакции с азидом (III) и энтальпиями реакций Дильса — Альдера соединений (IV) — (XI) с 1,3-дифенилизобензофураном (рис. 9). Энтальпии рассматриваемых реакций можно использовать для оценки энергий локализации имидов. На рис. 9 представлена также точка, соответствующая малеиновому ангидриду. Малеиновый ангидрид обладает наименьшей реакционной способностью, хотя по сравнению с имидами [86] он является более сильным акцептором [85] и, следовательно, должен был бы быть более активным.

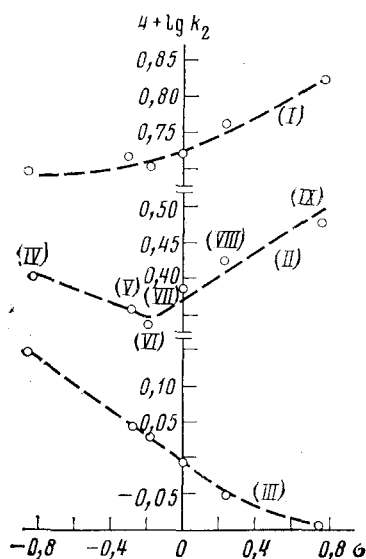


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость реакционной способности ($\lg k$) арилизидов (I) — (III) в реакции с N-арилмаленимидами (IV) — (IX) от σ -констант Гаммета (хлорбензол, 80° C) [84]

Рис. 9. Зависимость логарифмов констант скоростей реакций *n*-нитрофенилазида (III) с N-арилмаленимидами (IV) — (IX) и малеиновым ангидридом и энтальпиями реакций этих диполярофилов с 1,3-дифенилизобензофураном [84]; МА — малеиновый ангидрид; $r=0,995$

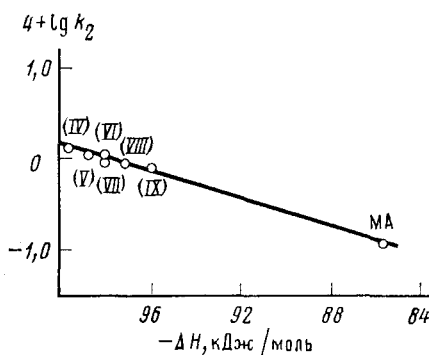


Рис. 9

Возникает вопрос, не связано ли относительное изменение реакционной способности в упомянутых выше реакциях со стиrolами также с эффектами локализации. Изменение электронного характера заместителей в ароматическом ядре стиrolов практически не влияет на энергии локализации этих диполярофилов, что показано квантовохимическими расчетами [87] и подтверждено термохимическими экспериментами [88]. Поэтому относительная активность стиrolов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения коррелирует с энергиями стабилизации, характеризующими изменения донорно-акцепторных свойств.

Все эти данные свидетельствуют о том, что в пределах одной и той же серии могут возникать нелинейные корреляции. Появление этих корреляций связано с изменением относительной роли донорно-акцепторного взаимодействия и эффектов локализации. Анализ нелинейных корреляций, обнаруженных при исследовании реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, проведен в работе [89]. Автор этой работы предложил новую модификацию уравнений Гаммета, основанную на линейаризации корреляции такого типа. Однако этот подход применим лишь в тех случаях, когда в нескольких сериях активность аддендов определяется влиянием, как минимум, двух факторов, причем влияние одного фактора, обуславливающего отклонение от уравнения Гаммета, должно быть одинаковым во всех сериях, влияние же другого фактора на активность должно коррелировать с σ -константами Гаммета. Область применения этой модификации уравнения Гаммета весьма ограничена. В тех случаях, когда относительная роль факторов, определяющих активность аддендов, меняется даже в пределах одной серии, попытки линейаризации корреляционных соотношений вряд ли являются целесообразными.

Реакционная способность С-арил-N-фенилнитронов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с N-арилмаленимидами и энтальпии реакции нитронов с N-фенилмаленинимидом (толуол) [79, 92]

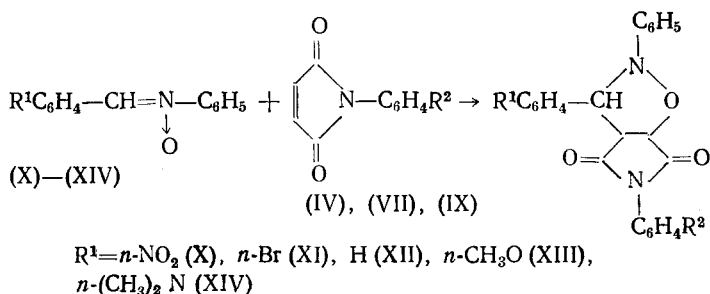
Нитрон	N (п-диметиламинофенил)маленинимид (IV)				N-фенилмаленинимид (VII) $10^3 k_2$, л/моль·с	N-(п-нитрофенил)маленинимид (IX) $(10^3 k_2)$, л/моль·с	$-\Delta H^{**}$, кДж/моль
	$10^3 k_2$, л/моль·с	E_A , кДж/моль	$\lg A$	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·град			
(X)	1,05	60	7,8	92	1,38	0,92	69,5
(XI)	1,68	54	6,8	109	2,15	1,70	74,9
(XII)	2,54	52	6,6	113	3,20	3,18	82,0
(XIII)	1,66	53	6,6	113	2,01	7,36	72,0
(XIV)	1,12	61	8,0	88	2,15	12,82	63,2

* При 20° С.

** При 50° С.

Данные по реакционной способности нитронов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения также нельзя объяснить с точки зрения лишь донорно-акцепторных свойств. Так, например, известно [90], что акцепторные заместители в диполярофилах увеличивают их активность в реакциях с нитронами. Логично было ожидать, что донорные заместители в нитронах также будут ускорять реакции. Однако, как показывают кинетические данные, в реакциях С-арил-N-фенилнитронов с этилкротонатом и донорные, и акцепторные заместители понижают реакционную способность [90]. Существование таких серий вообще непонятно с позиций метода энергий стабилизации. В реакциях С-фенил-N-арилнитронов с этилкротонатом [90] наблюдается уменьшение реакционной способности при введении донорных заместителей. Предположение о том, что эти реакции протекают по типу «1,3-диполь — акцептор, диполярофил — донор» маловероятно, поскольку даже в реакциях такого акцепторного нитрона, как С-бензоил-N-фенилнитрон, со стиrolами — соединениями более донорными, чем этилкротонат, наблюдается ускоряющее влияние акцепторных заместителей в диполярофиле. Совместное кинетическое и термодимическое изучение реакций С,N-диарилнитронов с N-арилмаленинимидами позволило объяснить существующие явления [79, 91, 92].

В табл. 2 приведены данные по реакционной способности С-арил-N-фенилнитронов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с N-арилмаленинимидами и энтальпии реакции этих нитронов с N-фенилмаленинимидом.



В реакциях нитронов (X)—(XIV) с наиболее электрофильным имидам (IX) проявляется ускоряющее влияние донорных заместителей в 1,3-диполе и тормозящее — акцепторных, что является характерным для реакций, протекающих по типу «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор». Реакционную способность в этом случае удается удовлетворительно описать в терминах только донорно-акцепторных свойств аддендов, о чем свидетельствует наличие корреляции между активностью нитронов (X)—(XIV) и величиной, обратной разности потенциалов

ионизации 1,3-диполей (I_D) и сродства к электрону диполярофилов (E_A) (потенциалы ионизации нитронов определены в [93]):

$$\lg k = 25,05 (I_D - E_A)^{-1} - 6,25 \quad (r = 0,960)$$

С возрастанием донорного характера имидов реакционная способность нитронов уменьшается при введении в С-ароматическое кольцо как донорных, так и акцепторных заместителей. Аналогичным образом изменяются и энтальпии реакций. Включение в корреляционные уравнения наряду с параметром, описывающим донорно-акцепторные взаимодействия, энтальпий реакции, которые связаны линейной зависимостью с энергиями локализации 1,3-диполей, позволяет и в этом случае правильно описать активность. Корреляции осуществляются со следующими параметрами:

1) для имида (VII):

$$\lg k = 6,512 (I_D - E_A)^{-1} - 0,019 \Delta H - 5,016 \quad (r = 0,981)$$

2) для имида (IV):

$$\lg k = 0,662 (I_D - E_A)^{-1} - 0,021 \Delta H - 4,44 \quad (r = 0,938)$$

По знаку коэффициента перед величиной, обратной разности потенциала ионизации нитронов и сродства к электрону имидов, все изученные серии относятся к реакциям типа «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор». С возрастанием донорного характера имидов, т. е. по мере ослабления взаимодействия между антисимметричными граничными орбиталями и усиления взаимодействия между симметричными орбиталями, происходит последовательное увеличение роли эффектов локализации. Таким образом, в изученных сериях наблюдается последовательное изменение факторов, определяющих реакционную способность соединений.

Кинетическое и термохимическое изучение реакционной способности С-фенил-N-арилнитронов с N-фенилмалеинимидом [92] показало (рис. 10), что изменения реакционной способности в этом случае симбатны изменениям энтальпий реакции; это можно рассматривать как указание на то, что относительная активность в этом случае определяется эффектами локализации.

Несоответствие между донорными свойствами нитронов и их активностью в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с малеиновым ангидридом установлено в работе [63] (табл. 3). В этом случае реакционная способность также изменяется симбатно энтальпиям реакций. Это позволяет заключить, что в изученных реакциях эффекты локализации играют немаловажную роль, хотя реакционная способность, возможно, частично зависит и от полярных эффектов [63].

В реакциях нитронов с этилакрилатом [90], N-арилмалеинимидами [79, 92, 99], малеиновым ангидридом [63] проявляется влияние эффектов локализации на относительную реакционную способность. В соответствии с теоретическими предпосылками можно было ожидать, что реакции нитронов с более электрофильными диполярофилами, чем перечис-

ТАБЛИЦА 3

Реакционная способность нитронов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с малеиновым ангидридом, энтальпии реакций в толуоле и потенциалы ионизации нитронов [63]

Нитрон	$10^{**} k_2$, л/моль·с	$-\Delta H_p^{**}$, кДж/моль	I_D , эВ
С-Бензоил-N-фенилнитрон	3460 [*]	84,5	10,2
С, N-Дифенилнитрон	61,1	65,7	7,3
С-Фенил-N-метилнитрон	8,19	55,6	7,7

* При 20° С.

** При 50° С.

ленные выше, будут контролироваться лишь изменениями донорно-акцепторных свойств. Одним из наиболее электрофильных диполярофилов является тетрацианэтилен, сродство к электрону которого составляет 2,3 эВ [94]. Действительно, относительная активность С-арил-N-фенилнитронов в реакции с тетрацианэтиленом определяется характером изменений донорных свойств 1,3-диполей (рис. 11) [93]. Однако изучен-

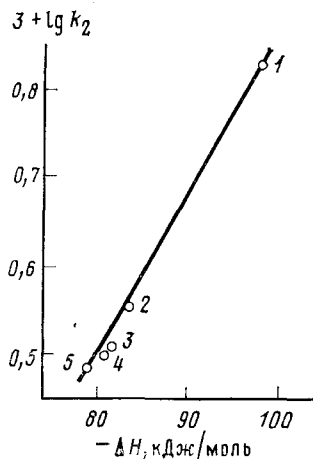


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость реакционной способности С-фенил-N-арилнитронов $C_6H_5CH=N(O)-C_6H_4R$ в реакции с N-фенилмалеинимидом от энтальпий реакций (толуол, 20° С) [92]; $R=n-NO_2$ (1), $n-Cl$ (2), H (3), $n-CH_3$ (4), $n-CH_3O$ (5); $r=0,990$

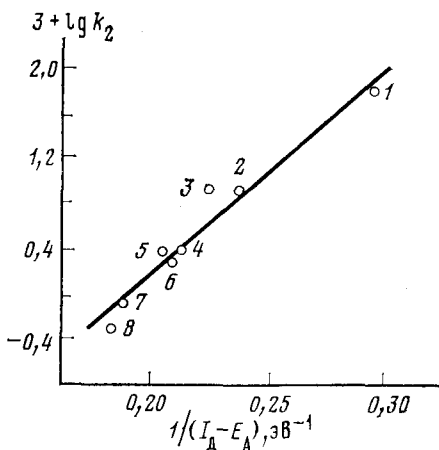
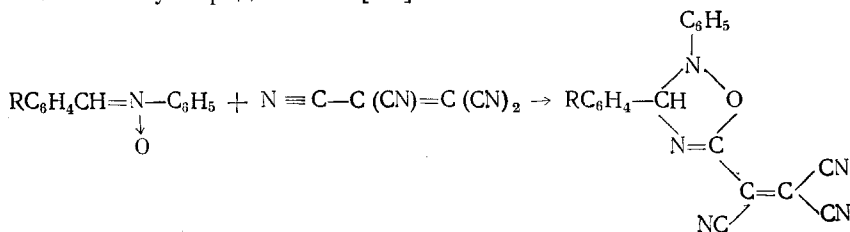


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость реакционной способности С-арил-N-фенилнитронов $R-C_6H_4CH=N(O)-C_6H_5$ в реакции с тетрацианэтиленом от обратной разности потенциалов ионизации нитронов и сродства к электрону тетрацианэтилена (хлористый метилен, 20° С) [93]; $R=n-(CH_3)_2N$ (1) и $n-CH_3$ (2), H (3), $n-Cl$ (4), $m-Cl$ (5), $n-Br$ (6), $m-NO_2$ (7), $n-NO_2$ (8); $r=0,951$

ные реакции протекают не по двойной углерод-углеродной связи, а по тройной связи углерод — азот [93]:



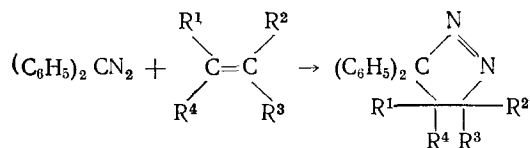
Если бы эти реакции контролировались лишь энергиями стабилизации, то следовало бы ожидать протекания реакций по углерод-углеродной двойной связи, поскольку абсолютные величины коэффициентов атомных орбиталей для низшей свободной орбитали цианэтиленов наибольшие для этой связи [59], и в типичных реакциях Дильса — Альдера вида «диен — донор, диенофил — акцептор» взаимодействие протекает именно по этой связи [95, 96]. Возможной причиной аномального поведения нитронов является большая прочность π -связи типа $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ по сравнению с π -связью $C_{sp}-N_{sp}$. Так, оценка прочности π -связи в этилене по разности энергий диссоциации этилена и этана приводит к величине 314 кДж/моль, в то время как подобная оценка связи в синильной кислоте дает значение 293 кДж/моль [97]. Замена атомов водорода в этилене цианогруппами дополнительно увеличивает прочность двойной углерод-углеродной связи [76]. По-видимому, периселективность этих реакций определяется энергиями локализации.

Интересно отметить, что если в реакциях диазометана [98], дифенилдиазометана [99] с тетрацианоэтиленом образуются продукты присоединения по углерод-углеродной двойной связи, то диазоуксусный эфир [100] реагирует с этим диполярофилом по углерод-азотной связи. В первых двух случаях атака происходит по месту, соответствующему наиболее благоприятному взаимодействию антисимметричных граничных орбиталей аддендов, в третьем — по центрам, имеющим более низкие значения энергий локализации. Примечательно, что изменение периселективности происходит именно при возрастании акцепторного характера 1,3-диполя, т. е. при увеличении вклада в энергию стабилизации взаимодействия симметричных орбиталей. Взаимодействие по углерод-азотной тройной связи тетрацианэтилена происходит также в реакциях с нитрилсульфидами, нитрилоксидами [99] и некоторыми другими 1,3-диполями [101, 102].

Выше уже отмечалось, что в ряде случаев метод энергий стабилизации был успешно применен для интерпретации активности диполярофилов в реакциях с участием диазометанов. Однако не всегда активность диазосоединений можно описать с учетом только их донорно-акцепторных свойств. Так, например, диазометан в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения значительно превосходит по реакционной способности дифенилдиазометан [52]. При переходе от диазометана к дифенилдиазометану из-за увеличения длины цепи сопряжения происходит сближение энергетических уровней граничных орбиталей 1,3-диполей, что видно из сравнения из УФ-спектров (для диазометана $\lambda_{\max}=395$ нм [103], для дифенилдиазометана $\lambda_{\max}=527$ нм [37]).

Полярографические данные по анодному окислению диазометана и дифенилдиазометана указывают на возрастание донорного характера соединений с увеличением длины цепи сопряжения. Если потенциал первой обратимой одноэлектронной полуволны окисления дифенилдиазометана на вращающемся дисковом платиновом электроде составляет 0,95 В относительно насыщенного каломельного электрода [104], то для диазометана эта величина составляет 1,7 В [105]. С учетом этих данных следовало бы ожидать большей активности дифенилдиазометана по сравнению с диазометаном. По-видимому, фенилирование диазометана приводит не только к изменению донорно-акцепторных свойств 1,3-диполей, но и к увеличению энергий локализации. Отметим, что ранее на примере реакции диенового синтеза в результате термохимического изучения реакций бутадиена и его фенилированных производных с тетрацианэтиленом [106] и 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дионом [88] убедительно был показан рост энергий локализации диенов по мере увеличения степени их фенилирования. Можно полагать, что подобное явление наблюдается и в случае диазометана.

С точки зрения проявления качественных различий в эффектах взаимодействия симметричных и антисимметричных граничных орбиталей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения представляют интерес данные по реакционной способности дифенилдиазометана с цианэтиленами [107]:



(XV)

(XVI)—(XX)

$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{CN}$ (XVI); $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{CN}$ (XVII);

$\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CN}$ (XVIII); $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{CN}$ (XIX);

$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{CN}$ (XX)

Кинетические параметры этих реакций приведены в табл. 4. Там же приведены энергии нижних свободных орбиталей цианэтиленов (XVI)—(XX) и энергии локализации, рассчитанные методом МО Хюккеля [108]. Из приведенных данных видно, что константы скорости и энергии акти-

Кинетические параметры реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения цианэтиленов (XVI)—(XX) с дифенилдиазометаном в хлорбензоле [107], энергии низших свободных орбиталей (ϵ_{HCO}) и энергии локализации ($L_{1,2}$) диполярофилов [108]

Цианэтилен	k_2 , л/моль·с, 50° С	$\lg A$	E_A , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/град·моль	$-\epsilon_{\text{HCO}}$, β	$L_{1,2}$, β
(XVI)	$4,5 \cdot 10^{-4}$	6,6	47	146	0,6891	2,462
(XVII)	$7,1 \cdot 10^{-4}$	6,1	51	130	0,6153	2,924
(XVIII)	10^{-2}	—	—	—	0,4826	2,888
(XIX)	13,8	5,2	21	155	0,4008	3,350
(XX)	0,38	4,8	28	159	0,2886	3,776

* При 5° С.

вации реакций соединений (XVI)—(XX) не соответствуют их акцепторным свойствам. В реакции с (XV) наивысшей активностью обладает цианэтилен (XVIII), в то время как диполярофил (XX), намного более сильный акцептор, чем (XVIII), реагирует почти в 100 раз медленнее. Изменения реакционной способности цианэтиленов не совпадают и с рядом энергий локализации.

Таким образом, в изученной серии активность аддендов не определяется преимущественным влиянием того или иного фактора, а по всей видимости, обуславливается обоими факторами. Подтверждением этого служит наличие зависимости между величинами энергий активации реакций цианэтиленов (XVI)—(XX) с дифенилдиазометаном (XV) и параметрами (E_{HCO} , $L_{1,2}$), характеризующими акцепторные и локализационные свойства диполярофилов [107]:

$$E_A = -231,8 (\epsilon_{\text{HCO}} - 0,236 L_{1,2}) - 250,2 (r = 0,955).$$

(Для узкого круга соединений, в частности, для цианэтиленов, обнаружена линейная корреляция между величиной, обратной разности потенциалов ионизации и средства к электрону, и потенциалами ионизации или средства к электрону [59]. Поэтому для описания реакционной способности в серии, когда не важен учет партнера, получили широкое применение корреляции непосредственно с величинами I_D и E_A [45]).

По знаку константы перед ϵ_{HCO} изученная серия принадлежит к реакциям типа «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор». Рассчитанная по параметрам уравнения энергия активации реакции цианэтилена (XVIII) с дифенилдиазометаном составляет 20 кДж/моль. В реакциях Дильса — Альдера цианэтиленов с цикlopентадиеном и 9,10-диметилантраценом, типичными диенами-донорами, реакционная способность диенофилов соответствует их акцепторным свойствам [109], в реакциях же этих соединений с диенами акцепторного характера, такими, как замещенные фенилциклоны [110] и тетрациклон [111], проявляется ощутимое влияние эффектов локализации на реакционную способность, хотя с точки зрения донорно-акцепторных свойств эти реакции также протекают по типу «диен — донор, диенофил — акцептор».

Своеобразное влияние растворителей на реакционную способность, которое можно объяснить, исходя из качественных различий эффектов взаимодействия симметричных и антисимметричных граничных орбиталей аддендов, обнаружено в реакции C,N-дифенилнитрона с тетрацианэтиленом [112]. Кинетические и термодинамические данные для этой реакции приведены в табл. 5. Видно, что в разных реакциях изменения в активационных барьерах обусловлены не только различиями в энергиях сольватации реагентов, но и существенно зависят от энергии сольватации переходного состояния, причем энергии пересольватации активного комплекса увеличиваются с ростом донорного характера растворителя. Наблюдаемые тенденции пересольватации переходного состояния становятся понятными при учете возможности изменения положения переходного состояния на поверхности потенциальной энергии.

Энтальпии активации реакций ($\Delta H_{\text{р-р}}^{\ddagger}$), энтальпии растворения тетрацианэтилена ($\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{тцэ}}$), C,N-дифенилнитрона ($\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{н}}$) и энтальпии пересольватации реагентов ($\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{реак}}$) и переходного состояния ($\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{пс}}$) относительно хлорбензола в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения C, N-дифенилнитрона с тетрацианоэтиленом [112]

Растворитель	$\Delta H_{\text{р-р}}^{\ddagger}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{тцэ}}$ [113], кДж/моль	$\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{н}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{реак}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{пс}}$ кДж/моль
Хлорбензол	56,9	23,4	22,6	0	0
Бензол	78,6	14,9	23,0	-7,8	13,9
Толуол	84,5	9,7	22,6	-13,4	14,2
o-ксилол	109,2	1,4	24,3	-20,0	32,3

Увеличение донорных свойств растворителя приводит к уменьшению акцепторных свойств тетрацианэтилена из-за процессов комплексообразования. При этом ослабляется взаимодействие между антисимметричными орбиталями аддендов реакции и увеличивается вклад в энергию стабилизации за счет взаимодействия симметричных орбиталей. В результате этого переходное состояние становится более локализованным, т. е. смещается по координате реакции в сторону продуктов. Энергетические затраты на локализацию приводят к росту энергии переходного состояния, и это увеличение идет симбатно увеличению донорных свойств растворителя, параллельно с уменьшением акцепторного характера тетрацианэтилена. Интересно отметить, что для реакции Дильса — Альдера тетрацианэтилена с антраценом вклад в энергию стабилизации, возникающий в результате взаимодействия симметричных орбиталей, мал, и не наблюдается заметного влияния природы растворителя на энергию переходного состояния [113]; это является подтверждением высказанной выше точки зрения.

Безусловно, сильное влияние растворителей на характер протекания реакции возможно лишь при наличии специфической сольватации в системе. В тех случаях, когда взаимодействие аддендов с растворителем мало, скорости реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения незначительно меняются при изменении природы растворителя [90, 14].

* * *

Приведенное выше рассмотрение показывает, что при интерпретации активности аддендов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения необходимо учитывать не только донорно-акцепторные свойства 1,3-диполей и диполярофилов, но и энергии локализации соответствующих реакционных центров. Акцентируя внимание на этих двух факторах мы, естественно, не отрицаем существования и других электронных, стерических эффектов. Однако учет одних этих факторов уже позволяет в ряде случаев удовлетворительно описать реакционную способность.

Важное значение, на наш взгляд, имеют качественные различия в характере взаимодействия симметричных и антисимметричных граничных орбиталей. Понимание роли этих взаимодействий облегчает возможность предсказания реакционной способности аддендов в реакции $(4\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения и позволяет более целенаправленно производить поиск систем, активность которых определяется преимущественно тем или иным эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huisgen R. Angew. Chem., 1963, В. 75, S. 604.
2. Huisgen R. Ibid., 1963, В. 75, S. 742.
3. Хьюзген Р., Греши Р., Сойер Дж. Химия алкенов. Ленинград: Химия, Ленингр. отд., 1969, с. 444.

4. Bastide J., Hamelin J., Texier F., Vo Quang Y. Bull. Soc. chim., France, 1973, part II, p. 2555.
5. Bastide J., Hamelin J., Texier F., Vo Quang Y. Ibid., 1973, part II, p. 2871.
6. Kauffmann T. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 715.
7. Huisgen R. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 171.
8. Black D. St. C., Grozier R. F., Davis V. C. Synthesis, 1975, p. 205.
9. Хусаинова Н. Г., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1507.
10. Firestone R. A. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2285.
11. Huisgen R. Ibid., 1968, v. 33, p. 2291.
12. Huisgen R. Ibid., 1976, v. 41, p. 403.
13. Firestone R. A., Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 3009.
14. Huisgen R. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2283.
15. Geittner J., Huisgen R., Reissig H.-U. Heterocycles, 1979, Spec. Issue, v. 11, p. 109.
16. Тартаковский В. А., Онищенко А. А., Новиков С. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 177.
17. Eckell A., Huisgen R., Sustmann R., Wallilich G., Grashey D., Spindler E. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 2192.
18. Huisgen R., Gotthardt H. Ibid., 1968, B. 101, S. 1059.
19. Dondoni A., Barbaro G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1769.
20. Eckell A., George M. V., Huisgen R., Kende A. S. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 578.
21. Isaacs N. S., Rannala E. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1975, p. 1555.
22. Bihlmaier W., Geittner J., Huisgen R., Reissig H.-U. Heterocycles, 1979, v. 10, Spec. Issue, p. 147.
23. Doblier W. R., Hong D. S. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4645.
24. Bayne W. F., Snyder R. J. Ibid., 1970, p. 2263.
25. Benjamin B. M., Colline C. J. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6145.
26. Leroy G., Sana M. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2091.
27. Leroy G., Sana M. Ibid., 1976, v. 32, p. 709.
28. Popinger D. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7486.
29. Popinger D. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 465.
30. Leroy G., Sana M. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1379.
31. Leroy G., Nguen M. T., Sana M. Ibid., 1976, v. 32, p. 1529.
32. Leroy G., Nguen M. T., Sana M. Ibid., 1978, v. 32, p. 2459.
33. Lluch J. M., Bertran J. Ibid., 1979, v. 35, p. 2601.
34. Caramella P., Houk K. N., Domelsmith L. M. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4511.
35. Oshima T., Yoshioka A., Nagai T. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1789.
36. Oshima T., Nagai T. Ibid., 1977, p. 3715.
37. Oshima T., Yoshioka A., Nagai T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 1283.
38. Oshima T., Nagai T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 726.
39. Sustmann R. Tetrahedron Letters, 1971, p. 2717.
40. Houk K. N., Sims J., Duke R. E., Strozier R. W., George J. K. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7287.
41. Sustmann R. Pure Appl. Chem., 1974, v. 40, p. 569.
42. Houk K. N., Sims J., Watts C. R., Luskus L. J. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7301.
43. Houk K. N. Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 361.
44. Тартаковский В. А., Членов И. Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 252.
45. Houk K. N. Pericyclic Reactions. New York — San-Francisco — London: Pergamon Press, 1977, v. 11, p. 181.
46. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978, с. 140.
47. Фуджимото Х., Фукуи К. В кн.: Реакционная способность и пути реакций. Ред. Клопман Г. М.: Мир, 1977, с. 30.
48. Sustmann R., Wennig E., Huisgen R. Tetrahedron Letters, 1977, p. 877.
49. Geittner J., Huisgen R., Sustmann R. Ibid., 1977, p. 881.
50. Bihlmaier W., Huisgen R., Reissig H.-U., Voss S. Ibid., 1979, p. 2621.
51. Huisgen R., Geittner J. Heterocycles, 1978, v. 11, Spec. Issue, p. 105.
52. Fiserá L., Geittner J., Huisgen R., Reissig H.-U. Ibid., 1978, v. 10, Spec. Issue, p. 153.
53. Bast K., Christl M., Huisgen R., Mack W. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 3312.
54. Battaglia A., Shaw S. M., Hine C.-S., Houk K. N. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2800.
55. Sustmann R. Tetrahedron Letters, 1974, p. 963.
56. Meilahn M. K., Cox B., Munk M. E. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 819.
57. Соловьева С. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский госуд. ун-т, 1980.
58. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Коновалов А. И., Маннафов Т. Г. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 279.
59. Houk K. N., Munchausen L. L. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 937.
60. Hush N. S., Pople J. A. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 600.
61. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 236.
62. Gey V. E. J. Prakt. Chem., 1970, B. 312, S. 823.
63. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1228.
64. Самуилов Я. Д., Коновалов А. И., Урядова Л. Ф. Там же, 1974, т. 10, с. 1934.

65. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Бердников Е. А. Там же, 1976, т. 12, с. 645.
66. Самуилов Н. Д., Урядова Л. Ф., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 977.
67. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Чертов О. Ю. Там же, 1975, т. 11, с. 110.
68. Fujimoto H., Inagaki S., Fukui K. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2670.
69. Fujimoto H., Sugiyama T. Ibid., 1977, v. 99, p. 15.
70. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965, с. 413.
71. Mok K.-L., Nue M. T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 1810.
72. Caramella P., Gandour R. W., Holl J. A., Deville C. G., Houk K. N. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 385.
73. Базилевский М. В. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 1418.
74. Базилевский М. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, с. 1105.
75. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969, с. 286.
76. Киселев В. Д., Устюгов А. Н., Бреус И. П., Коновалов А. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1089.
77. Argile A., Ruasse M.-F. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1327.
78. Battaglia A., Dondoni A. Ric. Sci., 1968, v. 38, p. 201.
79. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Коновалов А. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 637.
80. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Самуилов Я. Д. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 866.
81. Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 1917.
82. Каргин Ю. М., Кондранина В. С., Казакова А. А., Батыева Э. С., Самуилов Я. Д. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 741.
83. Кондранина В. З., Казакова А. А., Батыева Э. С., Самуилов Я. Д., Каргин Ю. М. Там же, 1977, т. 47, с. 1173.
84. Самуилов Н. Д., Мовчан А. И., Коновалов А. И. Там же, 1980, т. 50, с. 447.
85. Налетова Г. П., Стоцкая Л. Л., Монакова Д. Д. Там же, 1981, т. 51, с. 672.
86. Рафигов С. Р., Налетова Г. П., Монакова Д. Д., Шайхразиева В. Ш. Там же, 1981, т. 51, с. 693.
87. Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Слепова Л. Ф., Бреус В. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2086.
88. Бреус И. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский госуд. ун-т, 1979.
89. Stefan E. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1623.
90. Huisgen R., Seidl H., Brünig I. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 1102.
91. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Гирицкая Т. Ф., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1693.
92. Самуилов Я. Д., Нуруллина Р. Л., Соловьева С. Е., Коновалов А. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2586.
93. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Коновалов А. И. Там же, 1980, т. 50, с. 138.
94. Lyons L. E., Palmer L. D. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 1919.
95. Винклер Р. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1525.
96. Зефилов Н. С., Миханьков Д. И. Там же, 1980, т. 49, с. 637.
97. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, М.: Мир, 1976, с. 541.
98. Bastus J., Gastells J. Proc. Chem. Soc. (London), 1962, p. 216.
99. Franz J. E., Howe R. K., Pearl K. H. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 620.
100. Scribner R., Sausser G., Prichard W. Ibid., 1960, v. 25, p. 1440.
101. Berk H. C., Franz J. E. Ibid., 1979, v. 44, p. 2395.
102. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972, с. 307.
103. Rabalais J. W., McDonald J. M., Scherr V., McClynn S. P. Chem. Rev., 1971, v. 71, p. 73.
104. Jugelt W., Pragst F. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 280.
105. Jugelt W., Pragst F. Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 5123.
106. Устюгов А. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский госуд. ун-т, 1977.
107. Самуилов Я. Д., Мовчан А. И., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 1205.
108. Коновалов А. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: Казанский госуд. ун-т, 1973.
109. Sauer J., Sustmann R. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 773.
110. Самуилов Я. Д., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 121.
111. Самуилов Я. Д., Бухаров С. В., Коновалов А. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 6, с. 1368.
112. Самуилов Я. Д., Соловьева С. Е., Коновалов А. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 606.
113. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Устюгов А. Н., Гесс Н. Г. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 2541.