

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 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 энталпии активации, значительные отрицательные объемы активации [21], исключительно строгое соблюдение *cis*-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 выраженнымми 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,peri- и стереоселективности.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению важнейших факторов, которые обусловливают 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:

$$\Delta E = 2 \sum_i^{\text{зан. своб.}} \sum_l \frac{(C_t^{(i)} C_u^{(l)} \gamma_{tu} + C_t^{(i)} C_{u'}^{(l)} \gamma_{t'u'})^2}{\varepsilon_{a_l} - \varepsilon_{b_l}} + 2 \sum_k^{\text{зан. своб.}} \sum_j \frac{(C_t^{(j)} C_u^{(k)} \gamma_{tu} + C_t^{(j)} C_{u'}^{(k)} \gamma_{t'u'})^2}{\varepsilon_{b_k} - \varepsilon_{a_j}}$$

где C_t — 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:

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

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],

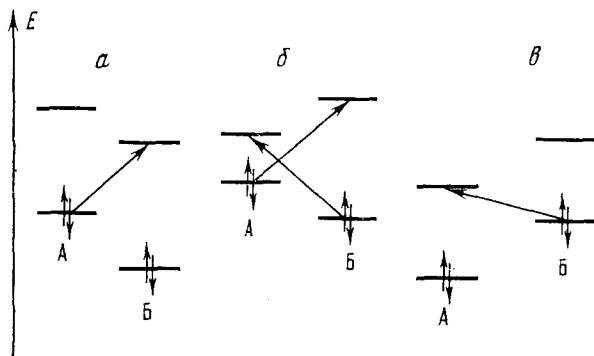


Рис. 1. Относительное расположение уровней энергий граничных орбиталей аддендов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения типа «1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор» (а), «нейтрального» (б), «1,3-диполь — акцептор, диполярофил — донор» (в); А — 1,3-диполь, Б — диполярофил

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

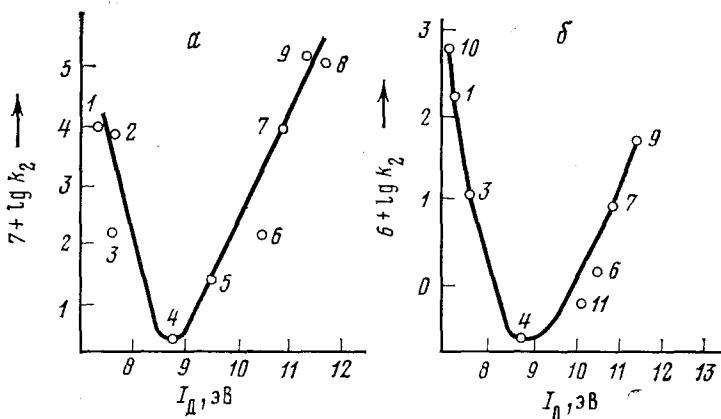


Рис. 2. Зависимость реакционной способности диазоуксусного эфира (а) (толуол, 80°С) и диметилдиазомалоната (б) (мезитилен, 110°С) в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения от потенциалов ионизации диполярофилов [50]: 1 — пирролидиноциклогексен, 2 — 1-метил-2-диэтиламиноацетилен, 3 — 1,1-диметил-2-пирролидинолилен, 4 — винилбутиловый эфир, 5 — децен-1, 6 — стирол, 7 — акрилонитрил, 8 — тетрацианэтилен, 9 — диметиловый эфир ацетиленди карбоновой кислоты, 10 — пирролидиноциклоцен-тен, 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 диполярофилами. С-Бензоил-N-фенилнитрон является достаточно сильным электроноакцепторным 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 диполярофилов будет легко изменяться тип реагирования этого нитрона.

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

ТАБЛИЦА 1

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

Диполярофил	$10^4 k_s$, л/моль·с	$\lg A$	E_A , кДж/моль	$-\Delta S^\neq$, 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
Аллилметиленовый 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 диполярофилов менее акцепторных, чем акрилонитрил, свидетельствует о том, что вся изученная реакционная серия принадлежит к первому типу (1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор).

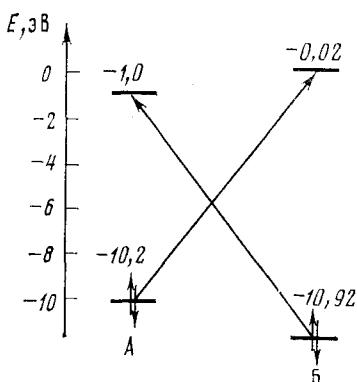


Рис. 3

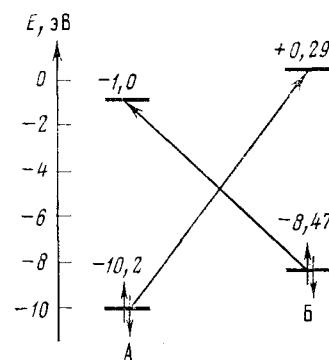


Рис. 4

Рис. 3. Относительное расположение уровней энергий 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 энергий 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 стиролами взаимодействие между нижней свободной орбиталью 1,3-диполя и верхней занятой орбитальной диполярофила намного сильнее, чем взаимодействие между двумя другими граничными орбиталями (рис. 4). Реакции стиролов с этим нитроном должны были бы протекать по третьему типу (1,3-диполь — акцептор, диполярофил — донор), но, как показывают кинетические данные, активность арилэтиленов определяет взаимодействие между верхней занятой орбитальной нитрона и нижней свободной орбитальной диполярофила, и реакции протекают по первому типу (1,3-диполь — донор, диполярофил — акцептор) [58], подтверждением чего служит наличие корреляции между реакционной способностью и величиной, обратной разности потенциала ионизации нитрона и сродства к электрону стиролов (рис. 5). Изменения типа реакции не наблюдается и в реакциях С-бензоил-N-фенилнитрона с диполярофилами более донорного характера, чем стиролы, такими, как арилвиниловые эфиры [63], арилвинилселениды [58]. Лишь в реакциях с такими донорными диполярофилами, как α -пиперидинстиролы, 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 реакций

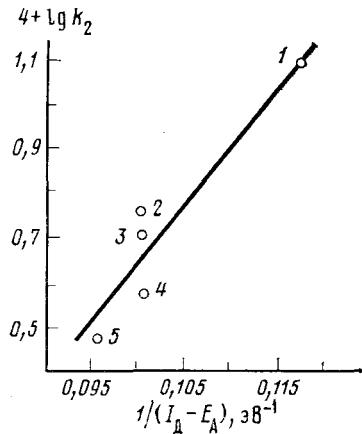


Рис. 5

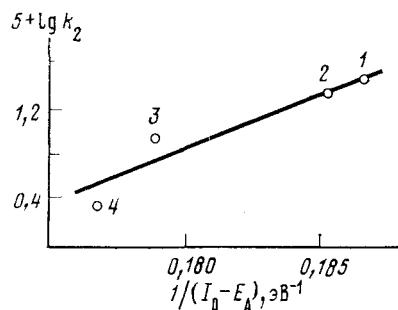


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость реакционной способности С-бензоил-N-фенилнитрона в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения со стиролами 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 стиролов взяты из работы [63]; R = *n*-NO₂ (1), *n*-Br (2), *n*-Cl (3), H (4), *n*-CH₃O (5) ($r = 0,920$)

Рис. 6. Зависимость реакционной способности С-бензоил-N-фенилнитрона в реакции с α -пиперидинстиролами $RC_6H_4-CN(CH_2)_5=CH_2$ от обратной разности потенциалов ионизации енаминов и сродства к электрону нитрона (толуол, 25° С) [63]; R = *n*-CH₃O (1), *n*-CH₃ (2), H (3), *n*-Br (4)

Дильса — Альдера [64—66]. Интересно отметить, что даже реакции таких электроноакцепторных диенов, как тетрагалоген-*o*-бензохиононы, со стиролами протекают по «нейтральному» диеновому синтезу [67], хотя в этих системах, без сомнения, взаимодействие между верхними занятymi орбиталами стиролов и нижними свободными орбиталами хинонов значительно превосходят взаимодействие других граничных орбиталей.

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

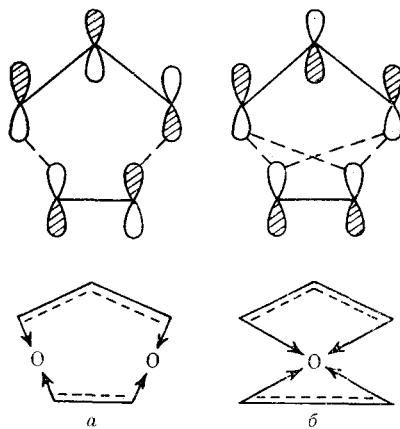
III. КАЧЕСТВЕННЫЕ РАЗЛИЧИЯ В ЭФФЕКТАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИСИММЕТРИЧНЫХ И СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

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 орбитальной 1,3-диполя и с верхней занятой орбитальной 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 орбиталя 1,3-диполя и нижняя свободная орбиталя диполярофилла (антисимметричные орбитали); *б* — нижняя свободная орбиталя 1,3-диполя и верхняя занятая орбиталя диполярофилла (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 реакций 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 стабилизаций за счет взаимодействия нижней свободной орбитали 1,3-диполя и верхней занятой орбитали диполярофилла 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, диспенофил — 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 энタルпий соответствующих реакций, поскольку энергии локализации и энталпии 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.

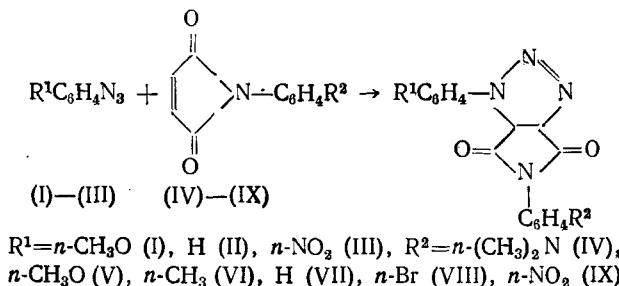
IV. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ЛОКАЛИЗАЦИИ НА АКТИВНОСТЬ АДДЕНДОВ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

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 стиролами в реакцию «нейтрального» 1,3-диполярного циклоприсоединения [78]. Увеличение акцепторного характера диполярофилла 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 (диполярофиллов, содержащих две карбонильные группы у реакционных центров, что обеспечивает высокую акцепторность этих соединений) в реакции с мезитилнитролоксидом [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 мезитилнитролоксидом, по всей вероятности, связано с тем, что с ростом акцепторного характера заместителей у этих диполярофиллов увеличивается 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 арилмалеинимидаами с σ -константами Гамметта. Как видно из этих данных, в реакциях азида (I) с имидами (IV)–(IX) проявляется тенденция к увеличению скорости реакции с ростом акцепторного характера имидов. В реакциях азида (II) с имидами (IV)–(IX) и донорные, и акцепторные заместители в диполярофиле благоприятствуют течению реакции. В случае азида (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 независимо 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 доно-ром, приводит к уменьшению роли антисимметричных граничных орбита-лей. При этом возрастает роль симметричных граничных орбиталей, что приводит к смещению положения переходного состояния на поверх-ности потенциальной энергии в сторону аддукта. Увеличиваются энерге-тические затраты на процессы локализации и уменьшается энергия ста-билизации, что приводит к понижению активности системы. В реакции-ях с имидами, содержащими в ароматическом ядре достаточно электро-ноакцепторные группы, реакционная способность, в основном, определя-ется энергиями стабилизации. Если же арилмалеинимиды имеют элек-тронодонорные заместители, то относительная активность определяется энергиями локализации. В реакциях 1,3-диполярного циклоприсоедине-ния азида (III) с имидами (IV)–(XI) взаимодействие симметричных граничных орбиталей наибольшее для рассматриваемых серий. Относи-тельная реакционная способность контролируется в этом случае лишь

энергиями локализации диполярофилов, о чем свидетельствует наличие корреляции между активностью арилмалеинимидов в реакции с азидом (III) и энталпиями реакций Дильса — Альдера соединений (IV) — (XI) с 1,3-дифенилизобензофураном (рис. 9). Энталпии 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.

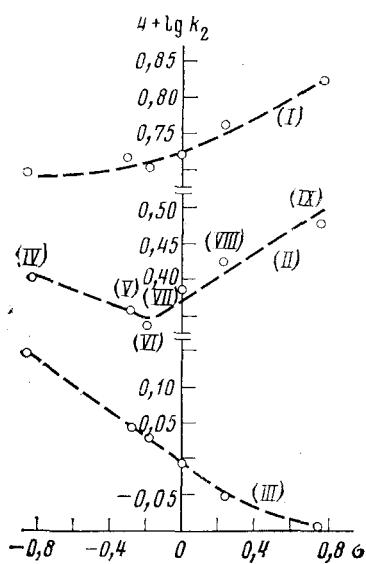


Рис. 8

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

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

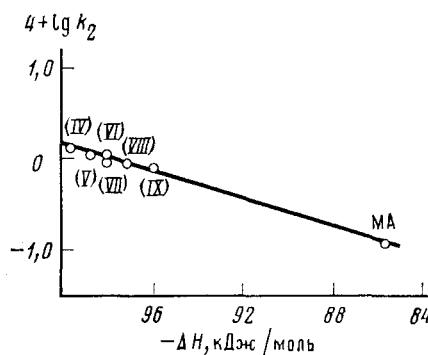


Рис. 9

Возникает вопрос, не связано ли относительное изменение реакционной способности в упомянутых выше реакциях со стиролами также с эффектами локализации. Изменение электронного характера заместителей в ароматическом ядре стиролов практически не влияет на энергию локализации этих диполярофилов, что показано квантовохимическими расчетами [87] и подтверждено термохимическими экспериментами [88]. Поэтому относительная активность стиролов 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 Гамметта, основанную на линеаризации корреляций 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, обусловливающего отклонение от уравнения Гамметта, должно быть одинаковым во всех сериях, влияние же другого фактора на активность должно коррелировать с σ -константами Гамметта. Область применения этой модификации уравнения Гамметта весьма ограничена. В тех случаях, когда относительная роль факторов, определяющих активность аддендов, меняется даже в пределах одной серии, попытки линеаризации корреляционных соотношений вряд ли являются целесообразными.

ТАБЛИЦА 2

Реакционная способность С-арил-N-фенилнитронов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с N-арилмалеинимидами и энталпии реакций нитронов с N-фенилмалеинимидом (толуол) [79, 92]

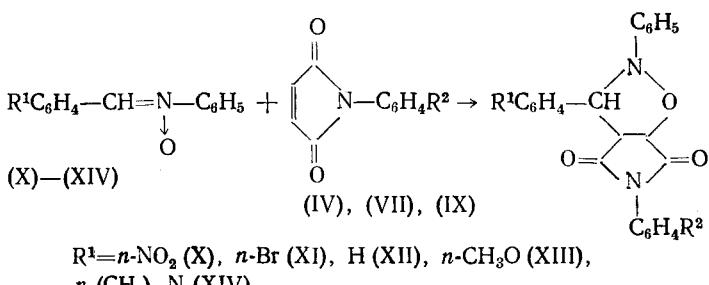
Нитрон	N-(<i>n</i> -диметиламинофенил)малеинимид (IV)				N-фенилмалеинимид (VII) 10 ⁸ <i>k</i> ₂ , л/моль·с	N-(<i>n</i> -нитрофенил) мальеинимид (IX) (10 ⁸ <i>k</i> ₂ , л/моль·с)	—Δ <i>H</i> **, кДж/моль
	10 ^{3*} <i>k</i> ₂ , л/моль·с	<i>E A</i> , кДж/моль	lg <i>A</i>	—Δ <i>S</i> [‡] , Дж/моль·град			
(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 диполярофиках 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 этилквотонатом 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 этилквотонатом [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 стиролами — соединениями более донорными, чем этилквотонат, наблюдается ускоряющее влияние акцепторных заместителей в диполярофиле. Совместное кинетическое и термохимическое изучение реакций С,N-диарилнитронов с N-арилмалеинимидами 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-арилмалеинимидами и энталпии реакции этих нитронов с N-фенилмалеинимидом.



В реакциях нитронов (X)—(XIV) с наиболее электрофильным имидом (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 энタルпии реакций. Включение в корреляционные уравнения наряду с параметром, описывающим донорно-акцепторные взаимодействия, энталпий 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 энталпий 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 энталпиям 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 перечислены,

ТАБЛИЦА 3

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

Нитрон	$10^{10*} k_2$, 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-

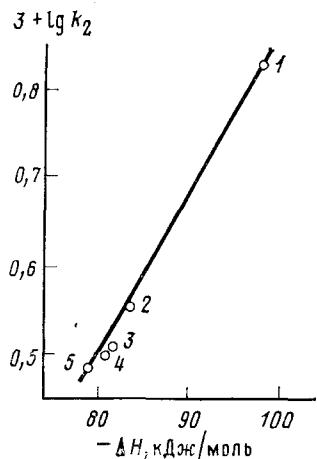


Рис. 10

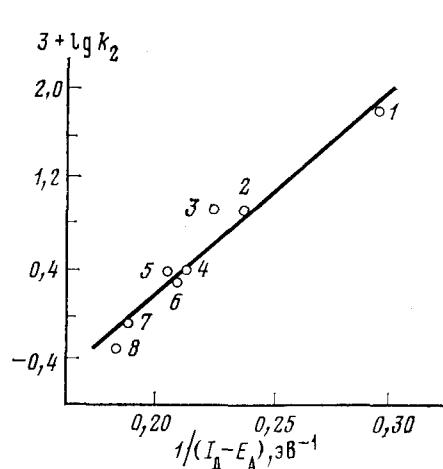
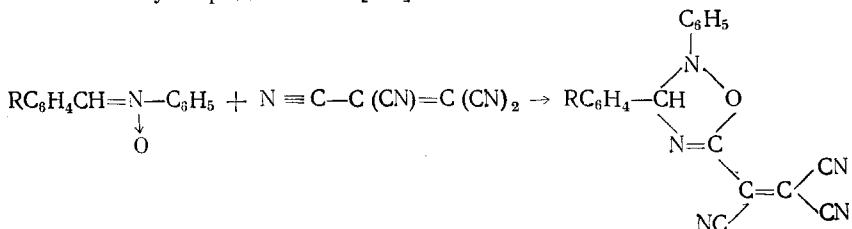


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость реакционной способности С-фенил-N-арилнитронов $C_6H_5CH=N(O)-C_6H_4R$ в реакции с N-фенилмалеинимидом от энталпии тепловыделения (толуол, 20° С) [92]; R = *n*-NO₂ (1), *n*-Cl (2), H (3), *n*-CH₃ (4), *n*-CH₃O (5); r = 0,990

Рис. 11. Зависимость реакционной способности С-арил-N-фенилнитронов R—C₆H₄CH=N(O)—C₆H₅ в реакции с тетрацианэтиленом от обратной разности потенциалов ионизации нитронов и сродства к электрону тетрацианэтилен (хлористый метилен, 20° С) [93]; R = *n*-(CH₃)₂N (1) и *n*-CH₃ (2), H (3), *n*-Cl (4), *m*-Cl (5), *n*-Br (6), *n*-NO₂ (7), *n*-NO₂ (8); r = 0,951

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



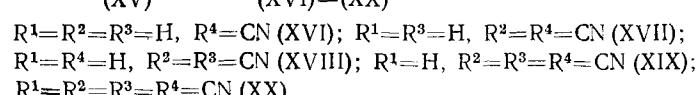
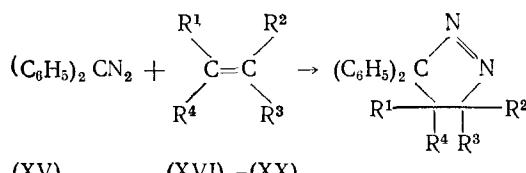
Если бы эти реакции контролировались лишь энергиями стабилизации, то следовало бы ожидать протекания реакций по углерод-углеродной двойной связи, поскольку абсолютные величины коэффициентов атомных орбиталей для низшей свободной орбитали цианэтиленов наибольшие для этой связи [59], и в типичных реакциях 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 переселективности 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-триазолин-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]:



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

ТАБЛИЦА 4

Кинетические параметры реакций 1,3-диполярного 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	$-\Delta S^{\neq}$, 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 цианоэтиленов 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, обусловливается обоими факторами. Подтверждением этого служит наличие зависимости между величинами энергий активации реакций цианоэтиленов (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 сродства к электрону, и потенциалами ионизации или сродства 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 циклопентадиеном 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 ощущимое влияние эффектов локализации на реакционную способность, хотя с точки зрения донорно-акцепторных свойств эти реакции также протекают по типу «диен — донор, диенофил — акцептор».

Своебразное 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 термохимические данные для этой реакции приведены в табл. 5. Видно, что в разных реакциях изменения в активационных барьерах обусловлены не только различиями в энергиях сolvатации 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.

ТАБЛИЦА 5

Энталпии активации реакций ($\Delta H_{\text{р-р}}^{\neq}$), энталпии растворения тетрацианэтилена ($\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{тцэ}}$), С, N-дифенилнитрона ($\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{Н}}$) и энталпии пересольватации реагентов ($\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}$) и переходного состояния ($\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{пс}}$) относительно хлорбензола в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения С, N-дифенилнитрона с тетрацианоэтиленом [112]

Растворитель	$\Delta H_{\text{р-р}}^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{тцэ}}$ [113], кДж/моль	$\Delta H_{\text{р-ия}}^{\text{Н}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}$, 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	-43,4	14,2
o-ксиол	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 орбиталами 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 π +2 π)-циклоприсоединения и позволяет более целенаправленно производить поиск систем, активность которых определяется преимущественно тем или иным эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huisgen R.* Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 604.
2. *Huisgen R.* Ibid., 1963, B. 75, S. 742.
3. Хьюзген Р., Греши Р., Сойер Дж. Химия алканов. 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. Кусаинова 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., Walllich 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. Isaaks 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. Perycyclic 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., Фукци 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. Fisera 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., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Поганов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство 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., Rue M. T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 1810.
72. Caramella P., Gandom 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. Рафиков 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., Brüning 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. Зефиров 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., Castells 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., Sausier G., Prichard W. Ibid., 1960, v. 25, p. 1440.
101. Berk H. C., Franz J. E. Ibid., 1979, v. 44, p. 2395.
102. Зильberman 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.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина