

УДК 547:541.128

# ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РЕАГЕНТОВ В ОБЫЧНОЙ И КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИЯХ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА

*Киселев В. Д., Коновалов А. И.*

Проведен анализ влияния межмолекулярной стабилизации, энергии реагирующих связей и геометрии реагентов на их реакционную способность в обычной и катализируемой кислотами Льюиса реакциях Дильса — Альдера. Рассмотрены основные причины слабого (в  $1-10^2$  раз) и сильного (в  $10^4-10^9$  раз) увеличения скорости процесса в присутствии катализаторов и условия синтеза продуктов, которые зачастую невозможно получить при проведении реакции без применения катализатора.

Библиография 190 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	383
II. Место и роль межмолекулярных комплексов в реакции	384
III. Кинетическое и термодинамическое изучение некатализируемой реакции	388
IV. Координационный стехиометрический катализ	400
V. Заключение	411

## I. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к реакции Дильса—Альдера объясняется как большими синтетическими возможностями получения с ее помощью разнообразных карбо- и гетероциклических соединений [1—22], так и высокой надежностью получаемых количественных данных, на базе которых формируются и проверяются многие теоретические представления в органической химии [14—18].

Накоплена обширная информация о кинетике и термодинамике реакции Дильса—Альдера, о влиянии среды на энтальпийные уровни реагентов, молекулярных комплексов, переходных состояний и продуктов реакции. В настоящее время уже понятно, что активность аддендов в реакции Дильса—Альдера нельзя объяснить, опираясь лишь на данные об энергии граничных орбиталей, т. е. в рамках простой модели возмущения молекулярных орбиталей. Накоплен большой экспериментальный материал об энтальпии реакции. Это позволяет оценивать соотношение между активностью аддендов и стабильностью аддуктов, подбирать оптимальные условия для конкурентного вытеснения одного из реагентов из аддуктов реакции. Более того, различие в энтальпиях молекулярных реакций Дильса—Альдера отражает, в первую очередь, различие в энергиях реагирующих  $\pi$ -связей. Это позволяет понять многие «аномальные» кинетические особенности поведения ряда реагентов. Лишь при совместном учете энергии донорно-акцепторного взаимодействия, энергии реагирующих связей и межатомного расстояния в диене ( $R_{1,4}$ ) удастся количественно описать кинетику превращения разнообразных реагентов, активность которых может отличаться на 20 порядков.

Применение кислот Льюиса, образующих высокореакционные  $\pi, \nu$ -комплексы с одним из реагентов (обычно с диенофилом), позволяет увеличить скорость реакции в  $10^9$  раз и легко получить продукты, которые зачастую невозможно синтезировать иными путями [23—25].

В настоящее время накоплено уже достаточно много данных, что позволяет обобщить основные закономерности протекания рассматриваемых реакций, в том числе и в присутствии катализаторов.

\*\*\*

В обзоре приняты следующие обозначения физико-химических характеристик и их размерности:

$k_2$  — константа скорости реакции второго порядка, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;

$K_p$  — константа равновесия реакции или образования комплекса состава 1:1, л·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta G^\ddagger$  — свободная энергия активации,  $\Delta H^\ddagger$  — энтальпия активации,  $\Delta H_{p-днн}$  — энтальпия реакции,  $\Delta H_{p-ннл}$  — энтальпия растворения,  $\Delta H_{сольв}$  — энтальпия сольватации,  $\Delta H_{мк}^0$  — энтальпия образования молекулярного комплекса, все в кДж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta S^\ddagger$  — энтропия активации реакции, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$I_d$  — потенциал ионизации,  $E_A$  — энергия сродства к электрону,

$E_{п.з.}$  — энергия максимума полосы переноса заряда в молекулярных комплексах, все в эВ;

[с] — концентрация реагентов, моль·л<sup>-1</sup>.

## II. МЕСТО И РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИИ

Установлены три основных типа реакции: 1) «диен-донор, диенофил-акцептор», 2) «диен-акцептор, диенофил-донор» и 3) нейтральный тип, отвечающий случаю, когда введение донорных и акцепторных замести-

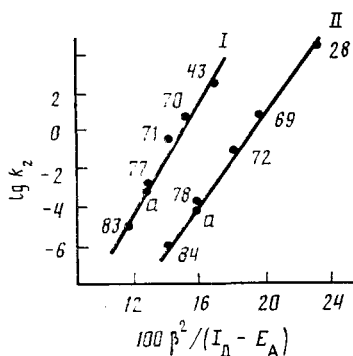


Рис. 1

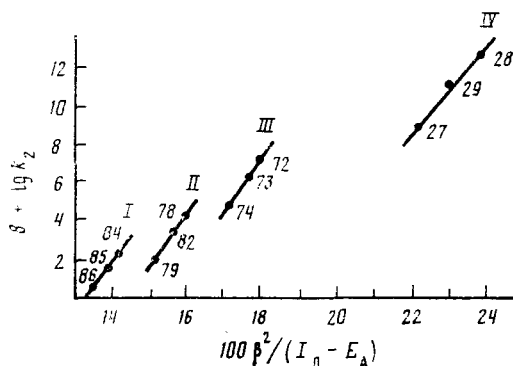


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение между реакционной способностью цианозтиленов в реакции Дильса — Альдера с цикlopентадиеном (I) и 9,10-диметилантраценом (II) и энергией взаимодействия граничных орбиталей диена и диенофила [11, 37]. Точка *a* соответствует реакции с динитрилмалеатом. Здесь и на рис. 2 значение  $\beta$  принято равным 1 эВ

Рис. 2. Влияние энергии взаимодействия граничных орбиталей на реакционную способность акрилонитрила (I), динитрилфумарата (II), гемдицианозтилена (III) и тетрацианозтилена (IV) в реакции с замещенными антраценами [6, 7]

телей увеличивает скорость процесса [5—13, 26]. Наиболее распространен первый тип реакции, при котором активность растет по мере увеличения донорных свойств диена и акцепторных свойств диенофила [5—18, 26]. Межмолекулярная энергия стабилизации донорно-акцепторных партнеров способствует образованию комплексов с переносом заряда [27—29]. С повышением прочности комплексов между реагентами обычно растет и их реакционная способность [30—32]. В рамках теории взаимодействия фронтальных орбиталей [18, 33—36] энергия стабилизации описывается соотношением (1), учитывающим вклады в стабилизацию системы зарядовых и орбитальных взаимодействий:

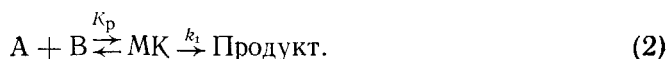
$$E_{ст} = -q_d q_A \gamma / \epsilon + 2(c_d c_A \beta)^2 / (I_d - E_A), \quad (1)$$

где  $q_d$  и  $q_A$  — заряды на реагирующих атомах диена (Д) и диенофила (А),  $\gamma$  — кулоновский интеграл,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $c_d$  и  $c_A$  — коэффициенты фронтальных орбиталей на реагирующих атомах диена и диенофила,  $\beta$  — интеграл взаимодействия (величины интегралов взаимодействия и перекрытия приняты равными),  $I_d$  — по-

тенциал ионизации диена,  $E_A$ — энергия сродства к электрону диенофила. Для нейтральных молекул вкладом зарядового взаимодействия обычно пренебрегают [11, 37], так что энергия стабилизации определяется орбитальным членом, причем основной вклад вносит взаимодействие высшей занятой орбитали (ВЗМО) диена и низшей свободной орбитали (НСМО) диенофила [38, 39]. Изменение реакционной способности в ряду диенов или диенофилов довольно часто определяется изменением потенциала ионизации диена или энергии сродства к электрону диенофила. Такая зависимость в реакции цианоэтиленов с циклопентадиеном и 9,10-диметилантраценом (рис. 1) стала хрестоматийным примером успешного применения теории взаимодействия граничных орбиталей для описания активности реагентов в реакции Дильса—Альдера [11, 37]. Подобные линейные зависимости обнаружены и для многих других рядов реагентов [6, 7] (рис. 2). Это обычно параллельные прямые в координатах  $\lg k_2 - (I_d - E_A)^{-1}$ , смещенные относительно друг друга. Естественно, возникает вопрос о причинах отсутствия единой зависимости для разных классов реагентов. Ясно, что для общего описания реакционной способности аддендов в реакции Дильса—Альдера недостаточно учитывать только донорно-акцепторные взаимодействия. В этой связи целесообразно рассмотреть вопрос о месте и роли межмолекулярных комплексов, наличие которых в реакционной смеси часто фиксируется различными методами [27—29, 40—43]. Этот вопрос активно обсуждался в течение ряда лет [30—32, 44, 45].

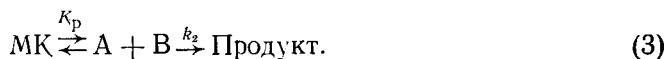
Описание энергии стабилизации межмолекулярных комплексов, имеющееся в монографии [40], в значительной степени аналогично описанию энергии стабилизации переходного состояния в реакции Дильса—Альдера, данному в работах [18, 33—36]. Возможны две схемы реакции с участием молекулярного комплекса.

1. Межмолекулярный комплекс (МК) находится на пути реакции [30—32]:



В этом случае собственные свойства (донорная способность диена и акцепторная способность диенофила) и внешние условия (растворитель, давление) могут одинаково влиять на прочность комплекса и скорость реакции.

2. Образующийся межмолекулярный комплекс не находится на пути реакции:



Тогда такой симбатности может и не быть.

Найдено, что донорные свойства замещенных антраценов одинаковым образом влияют на прочность их молекулярных комплексов с *n*-хлоранилом и на скорость реакции с малеиновым ангидридом [30]. Кроме того, подобная симбатность отмечена и при рассмотрении влияния акцепторных свойств ряда *N*-арилмалеинимидов на скорость реакции и устойчивость комплексов [31]. Таким образом, сравнение влияния донорно-акцепторных характеристик реагентов [30—32] и растворителя [44, 46, 47], а также давления [48, 49] на молекулярный комплекс и переходное состояние реакции позволило сделать вывод о том, что комплексы находятся на пути реакции [32]. Прямое экспериментальное доказательство этому было получено после определения активационных параметров реакции между ярко выраженной донорно-акцепторной парой — 9,10-диметилантраценом ( $I_d = 7,04$  эВ [30]) и тетрацианоэтиленом ( $E_A = 2,88$  эВ [37]):

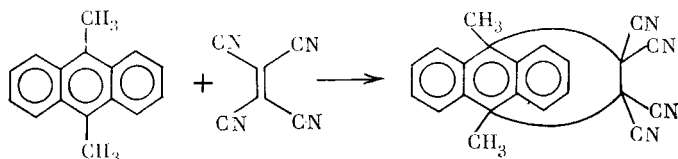


Таблица 1

Константы скорости и параметры активации реакции тетрацианоэтилена (ТЦЭ) с 9,10-диметилантраценом (ДМА) в некоторых растворителях при  $[\text{ТЦЭ}]_0 \gg [\text{ДМА}]$  [50]

Растворитель	$10^4 \cdot [\text{ТЦЭ}]_0$	$k_2/T$ (°C)				$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$
о-Ксилол	10,55	790/13,5	816/14,7	1 050/25	1 605/40,2	18,3	125
Толуол	8,44	2 290/13,5	2 810/25,0	3 790/39,4	3 810/40,2	11,9	138
Бензол	6,56	7 600/13,5	8 480/25,0	10 800/39,4	10 400/40,2	7,2	146
Ацетонитрил	8,78	46 500/12,0	43 500/25,1	42 500/40,4	—	—5,0	171
Дихлорметан	6,53	150 000/12,0	136 000/25,3	—	—	—7,5	171
Дихлорэтан	4,67	111 000/12,0	110 000/11,8	89 500/40,4	—	—8,1	176
	8,75	102 000/12,9	92 700/24,9	83 000/36,1	—	—8,7	180
	8,90	96 000/12,4	89 000/24,9	83 600/36,1	81 300/43,1	—6,9	171
Хлороформ	3,94	290 000/14,0	260 000/24,6	216 000/39,4	—	—11,2	180
	4,20	278 000/12,0	214 000/25,1	185 000/40,4	—	—13,1	186
	4,70	263 000/11,1	226 000/24,8	190 000/42,8	—	—10,2	176
n-Гексан	0,805	14 000/25,0	—	—	—	—	—
Тетрахлорметан	3,34	40 160/25,0	—	—	—	—	—

Если реакция идет в соответствии со схемой (2), то ее скорость ( $v$ ) описывается уравнением (4):

$$v = k_{\text{эксп}} [A] [B] = k_1 [MK] = k_1 K_p [A] [B] / (1 + K_p [B]), \quad (4)$$

а если в соответствии со схемой (3) — то уравнением (5):

$$v = k_{\text{эксп}} [A] [B] = k_2 [A] [B] / (1 + K_p [B]), \quad (5)$$

где  $k_{\text{эксп}}$  — экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакции образования продукта из молекулярного комплекса или из свободных реагентов А и В,  $K_p$  — константа равновесия комплекса. Если  $[A] \ll [B]$  и  $K_p [B] \ll 1$ , то экспериментально определяемые параметры активации включают следующие параметры образования комплекса:

а) при реализации схемы (2):

$$\Delta G_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta G_{\text{ист}}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{МК}}^0; \quad \Delta H_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{ист}}^{\ddagger} + \Delta H_{\text{МК}}^0; \\ \Delta S_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta S_{\text{ист}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{МК}}^0; \quad (6)$$

б) если верна схема (3), то:

$$\Delta G_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta G_{\text{ист}}^{\ddagger}; \quad \Delta H_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{ист}}^{\ddagger}; \quad \Delta S_{\text{эксп}}^{\ddagger} = \Delta S_{\text{ист}}^{\ddagger}. \quad (7)$$

Хотя кинетические схемы (4) и (5) неразличимы, их активационные параметры отличаются на величину параметров комплексообразования. Если молекулярные комплексы находятся на пути реакции, то для реагентов с резко выраженными донорно-акцепторными свойствами можно ожидать пониженной, нулевой и даже отрицательной энтальпии активации. Результаты кинетических измерений (табл. 1) убеждают в том, что геометрия комплекса между реагентами соответствует структурным требованиям, предъявляемым к переходному состоянию. Это облегчает его достижение. Экспериментально определяемая энтальпия активации включает два слагаемых (рис. 3). Если адденды не способны к межмолекулярной стабилизации, то энергия активации ( $\Delta H_1^{\ddagger}$ ) определяется балансом энергий разрыва и образования связей. Если такая стабилизация имеет место ( $\Delta H_{\text{ст}}^{\text{II}}$ ), то достижение переходного состояния значительно облегчается за счет использования энергии межмолекулярной стабилизации на энергетические затраты при разрывлении старых  $\pi$ -связей, и наблюдаемая энергия активации ( $\Delta H_{2,\text{эксп}}^{\ddagger}$ ) невелика. При значительных межмолекулярных взаимодействиях ( $\Delta H_{\text{ст}}^{\text{III}}$ ) энергия активации в результате такого наложения может быть равной нулю и даже приобретать отрицательное значение [50].

Поскольку образующийся между реагентами молекулярный комплекс в значительной степени определяет маршрут дальнейшей химической реакции, становится понятным то внимание, которое уделяют изучению таких комплексов. Имеются достаточно аргументированные предположения о нахождении молекулярных комплексов на пути реакций ацилирования аминов [51, 52], электрофильного присоединения по двойным связям [53, 54] и в ряде других процессов [27, 28, 51].

Важно отметить, что активность реагентов разного строения не удается объяснить при учете лишь энергии донорно-акцепторного взаимо-

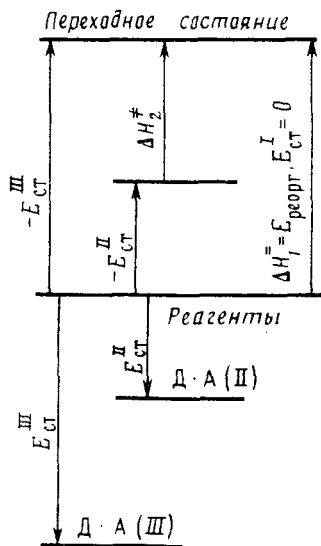


Рис. 3. Связь между экспериментальной энтальпией активации ( $\Delta H^{\ddagger}$ ) и суммой вкладов энергии реорганизации связей ( $E_{\text{реорг}}$ ) и энергии межмолекулярной стабилизации ( $E_{\text{ст}}$ ) [70]

действия, хотя различие в реакционной способности аддендов одного структурного типа удовлетворительно описывается изменением энергии взаимодействия.

### III. КИНЕТИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ

Термохимические данные об энтальпии помогают выяснить соотношение между активностью реагентов и стабильностью аддуктов. Как будет показано ниже при анализе факторов, определяющих реакционную способность, эти данные служат основой для анализа изменения энергии реагирующих связей в реагентах.

#### 1. Влияние растворителя

Имеется немало данных о влиянии среды на реакционную способность реагентов и на стабильность образуемых ими молекулярных комплексов [44, 46, 47, 55]. Однако они не дают ответа на вопрос о причине изменения ширины энергетической щели между исходным и конечным состояниями системы. Провести такой анализ позволяет дополнитель-

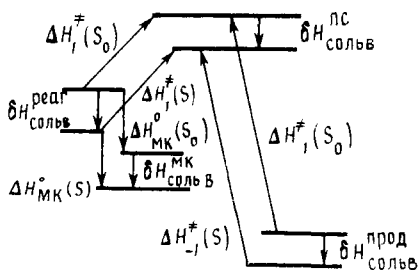


Рис. 4

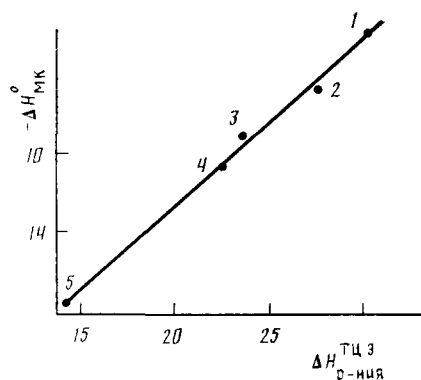


Рис. 5

Рис. 4. Энтальпии переноса реагентов ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}$ ), молекулярного комплекса ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{МК}}$ ), переходного состояния ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{ПС}}$ ) и продуктов ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{прод}}$ ) в реакции Дильса — Альдера при смене растворителя [163, 164]

Рис. 5. Соотношение между энтальпиями растворения тетрацианоэтилена ( $\Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{ТЦЭ}}$ ) и энтальпиями комплексообразования ТЦЭ с различными растворителями ( $\Delta H_{\text{МК}}^0$ ). Нумерация растворителей приведена в табл. 2

ное привлечение термохимических данных [56—58]. Рассмотрение термодинамического цикла (рис. 4) показывает, что изменение энтальпийного уровня сольватированных реагентов ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}$ ) определяется разностью энтальпий растворения ( $\Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{реаг}}$ ) в различных растворителях (S) относительно выбранного растворителя сравнения ( $S_0$ ):

$$\delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}} = \Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{реаг}}(S) - \Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{реаг}}(S_0).$$

Расчет изменения энтальпийного уровня сольватированного комплекса ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{МК}}$ ) требует наличия данных об энтальпии образования комплексов ( $\Delta H_{\text{МК}}^0$ ) в разных растворителях:

$$\delta H_{\text{сольв}}^{\text{МК}} = \Delta H_{\text{МК}}^0(S) - \Delta H_{\text{МК}}^0(S_0) + \delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}.$$

Такой анализ впервые был проведен для комплексов, образуемых  $\pi$ -донорами — мезитилом и бензолом — с тетрацианоэтиленом [46]. Изменение энтальпий переноса мезитилена и бензола подобно наблюдаемому для антрацена [57]. Перемена среды сильнее влияет на тетра-

Таблица 2

Энтальпийные вклады специфической ( $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{спец}}$ ) и неспецифической ( $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{неспец}}$ ) сольватации в общую энтальпию сольватации ( $\Delta H_{\text{сольв}}$ ) тетрацианоэтилена в изученных растворителях при 22° С [23, 46]

№ растворителя	Растворитель	[МК]/[ТЦЭ] <sub>0</sub>	K <sub>p</sub>	—ΔH <sub>сольв</sub>	—ΔH <sub>сольв</sub> <sup>спец</sup>	—ΔH <sub>сольв</sub> <sup>неспец</sup>	—ΔH <sub>МК</sub> <sup>0</sup>
1	Циклогексан	0,40	0,072	49,8	1,3	48,5	3,2
2	Тетрахлорметан	0,69	0,217	53,1	4,4	48,7	6,4
3	Хлороформ	0,85	0,48	56,9	7,4	49,5	8,7
4	Дихлорметан	0,94	0,98	57,7	10,0	47,7	10,7
5	Бензол	0,96	2,27	66,1	17,3	48,8	18,1

Таблица 3

Энтальпии активации реакции Дильса—Альдера тетрацианоэтилена с антраценом ( $\Delta H^{\neq}$ ), энтальпии растворения тетрацианоэтилена ( $\Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{ТЦЭ}}$ ), антрацена ( $\Delta H_{\text{р-ния}}^{\text{Ан}}$ ) и изменения энтальпий сольватации реагентов ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}}$ ) и переходного состояния ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{ПС}}$ ) реакции при 25° С [55, 57]

№ раствора	Растворитель	ΔH <sub>р-ния</sub> <sup>ТЦЭ</sup>	ΔH <sub>р-ния</sub> <sup>Ан</sup>	ΔH <sup>≠</sup>	δH <sub>сольв</sub> <sup>реаг</sup>	δH <sub>сольв</sub> <sup>ПС</sup>
1	o-Ксилол	1,4±0,1	24,0±0,3	51,5	(0)	(0)
2	Толуол	9,4±0,5	24,8±0,8	46,0	9,2	3,6
3	Циклогексанон	7,6±0,3	20,6±0,6	40,2	2,9	—8,5
4	Бензол	14,9±0,4	24,7±0,4	38,5	14,3	1,2
5	Этилацетат	9,2±0,5	25,1±0,2	37,7	8,9	—4,9
6	Хлорбензол	23,1±0,3	24,6±0,4	31,4	22,3	2,2
7	Метилацетат	10,5±0,9	25,1±0,2	31,8	10,2	—9,5
8	Ацетонитрил	15,2±0,2	28,0±0,3	30,5	17,8	—3,2
9	1,2-Дихлорэтан	21,3±0,3	24,9±0,4	26,8	20,9	—3,9
10	Хлороформ	24,5±0,3	20,8±0,3	17,6	19,9	—14,0
11	Мезитилен	—2,7±0,4	—	—	—	—

цианоэтилен, чем на π-доноры. Данные об энтальпии активации реакции тетрацианоэтилена с антраценом в разных средах [55, 57] позволяют рассчитать изменение энтальпийного уровня переходного состояния ( $\delta H_{\text{сольв}}^{\text{ПС}}$ ) относительно циклогексана, выбранного в качестве репера:

$$\delta H_{\text{сольв}}^{\text{ПС}} = \delta H_{\text{сольв}}^{\text{реаг}} + \Delta H^{\neq}(\text{S}) - \Delta H^{\neq}(\text{S}_0).$$

Изменение энтальпийного уровня переходного состояния при смене растворителя пропорционально изменению энтальпийного уровня молекулярного комплекса [46]. Характер влияния среды на энтальпийные уровни сольватированных реагентов и аддуктов реакции заметно отличается от характера влияния растворителя на переходное состояние реакции [23, 46, 57]. Поскольку смена растворителя приводит к изменению энтальпийных уровней всех состояний — донора, акцептора и комплекса — становится очевидным, что анализ влияния среды на энтальпию образования комплекса лишь с учетом изменения активности одного компонента (обычно акцептора) не всегда надежен [59—61].

Данные о константах равновесия комплексов тетрацианоэтилена с рядом растворителей позволяют рассчитать долю специфически сольватированного акцептора:

$$[\text{МК}]/[\text{ТЦЭ}]_0 = K_p [\text{S}]/(1 + K_p [\text{S}]),$$

где [S] — число молей растворителя в литре раствора. Умножая долю связанного тетрацианоэтилена ( $[\text{МК}]/[\text{ТЦЭ}]_0$ ) на энтальпию образования комплекса с растворителем, можно найти энтальпию специфического взаимодействия акцептора с растворителем (табл. 2). Для циклогексана такое взаимодействие оказывается пренебрежимо малым, что согласуется с результатами [62, 63], а при переходе к бензолу оно заметно возрастает [46]. Вклад неспецифической сольватации ( $\Delta H_{\text{сольв}}$  —

—  $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{спец}}$ ) остается постоянным в этом ряду растворителей [46]. Различие энтальпий растворения тетрацианоэтилена (ТЦЭ) в разных растворителях практически равно различию энтальпий образования его комплексов с этими растворителями (рис. 5).

Подобный анализ влияния среды проведен и для  $\pi$ , $\sigma$ - и  $\pi$ , $\sigma$ -комплексов иода с рядом доноров на базе термохимических данных по растворению [47] и данных об энтальпии образования комплексов в растворе [59]. И в этих случаях изменение энтальпии образования комплекса в большей степени определяется изменением сольватации акцептора — иода, однако полностью влияние среды на энтальпию образования комплексов определяется изменением энтальпийных уровней обоих реагентов и комплекса. Суммарная энтальпия сольватации иода изменяется в основном за счет различной энергии специфического взаимодействия, следовательно, энтальпия неспецифической сольватации иода, как и тетрацианоэтилена (см. табл. 2) мало изменяется в разных средах [47].

Более широкий анализ сольватации переходного состояния реакции Дильса—Альдера между тетрацианоэтиленом и антраценом показал [57], что с переменной растворителя изменяются энтальпийные уровни и реагентов, и переходного состояния (табл. 3). Значительное повышение энтальпии активации при переходе к ароматическим растворителям вызвано резким понижением энтальпийного уровня реагентов при небольшом изменении уровня переходного состояния. Повышенная стабилизация переходного состояния в хлороформе, отмеченная в ряде работ [44, 46, 57, 58], вызвана усилением водородных связей в активированном комплексе. Кинетика реакции между антраценом и тетрацианоэтиленом была изучена в разных растворителях в обоих направлениях [23]. Учитывая большое различие в способности тетрацианоэтилена и его аддукта с антраценом подвергаться специфической сольватации, равенство энтальпий реакций, вычисленных по данным прямого термохимического измерения и по разности энтальпий активации реакций образования и распада аддукта в разных средах, можно рассматривать как доказательство равновесной сольватации переходного состояния [23].

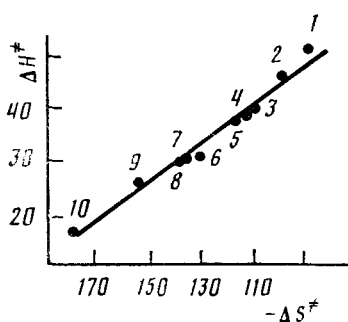


Рис. 6. Соотношение между энтальпиями и энтропиями активации реакции антрацена с тетрацианоэтиленом в разных растворителях по данным [55, 57]. Нумерация растворителей приведена в табл. 3

Между энтальпией и энтропией активации этой реакции в рассмотренном ряду растворителей наблюдается компенсационный эффект (рис. 6). Следовательно, совместный термохимический и кинетический анализ влияния среды на энтальпийные уровни реагентов и переходного состояния реакции Дильса—Альдера позволяет объяснить причину изменения энтальпии активации и реакционной способности в целом.

Подобные исследования сольватационных эффектов в реакциях 9,10-диметилантрацена с малеиновым ангидридом [64, 65], *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиена-1,3 и антрацена с 4-фенилтриазолиндионом [58] указывают, что в отсутствие сильных специфических взаимодействий между реагентами и растворителем влияние среды на исходное и переходное состояния невелико. Поскольку при протекании реакций с эффективным разделением зарядов наблюдается заметное влияние растворителя на сольватацию переходного состояния [66, 67], результаты сольватационного анализа свидетельствуют о малой полярности переходного состояния [46, 57, 58].



## 2. Основные факторы, определяющие реакционную способность реагентов

В соответствии с подходом Эванса, Поляни [68] и Н. Н. Семенова [69] высота активационного барьера определяется балансом энергий разрыва и образования связей в отсутствие других факторов, влияющих на реакционную способность (рис. 7). С этих позиций энтальпийная координата переходного состояния реакции определяется соотношениями:

$$\partial(E_1 + E_2)/\partial R = 0 \text{ или } \partial(E_1 + E_3)/\partial R = 0,$$

а энергия активации — уравнениями:

$$E_{a,4} = (E_1 + E_2)_{R_4} - (E_1 + E_2)_{R_0} \text{ или}$$

$$E_{a,5} = (E_1 + E_3)_{R_5} - (E_1 + E_3)_{R_0},$$

где  $E_1$  — энергия образования  $\sigma$ -связей, а  $E_2$  и  $E_3$  — энергии разрыва  $\pi$ -связей в реагентах с разной системой сопряжения,  $R$  — координата реакции.

Поскольку начальное изменение энергии разрыва  $\pi$ -связей ( $\partial E_2/\partial R$  и  $\partial E_3/\partial R$ ) больше изменения энергии образования  $\sigma$ -связей ( $\partial E_1/\partial R$ ),

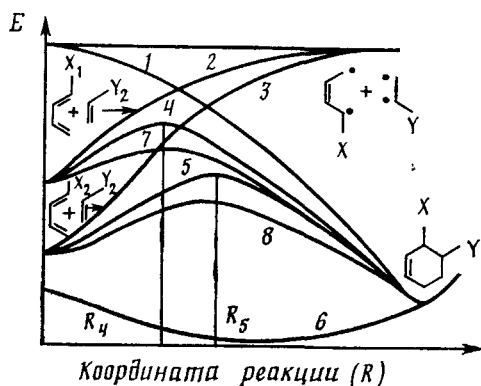
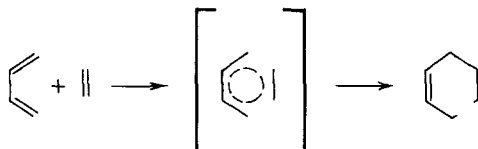


Рис. 7. Диаграмма изменения энергий при образовании  $\sigma$ -связей (1), при разрыве в реагентах  $\pi$ -связей (2 для  $X_1, Y_1$  и 3 для  $X_2, Y_2$ ), наложение энергий разрыва и образования связей (4 и 5 для комбинации кривых 1+2 и 1+3 соответственно) без учета энергии межмолекулярной стабилизации (6) и с ее учетом (7, 8) [70]

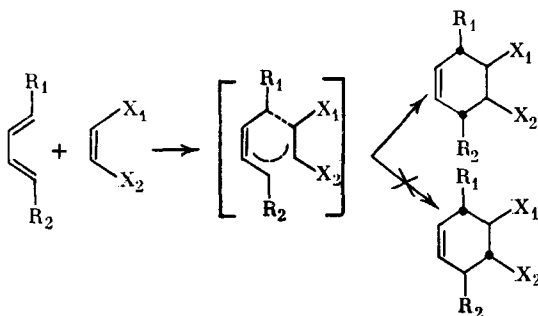
то и для экзотермических реакций должен наблюдаться активационный барьер, высота которого возрастает по мере увеличения прочности реагирующих связей, т. е. с ростом энергии их сопряжения ( $E_3$  (кривая 3, рис. 7)). Если реагенты способны к межмолекулярной стабилизации ( $E_6$  (кривая 6)), компенсация энергий разрыва и образования связей должна проявляться при меньшей величине координаты реакции и, следовательно, при меньших энергиях возмущения системы ( $E_7$  и  $E_8$  (кривые 7 и 8)). Для реакции Дильса—Альдера это означает [70], что на высоту барьера активации и на реакционную способность в целом влияют как донорно-акцепторная стабилизация ( $E_6$ ), так и энергетические параметры реагирующих связей ( $E_1$ ,  $E_3$  и  $E_2$ ). Хотя необходимость учета энергий разрыва реагирующих связей при рассмотрении особенностей кинетики реакции не вызывает сомнения, трудность заключается в том, что данных об этих энергиях нет или их недостаточно, а также в том, что существует большое разнообразие возможных способов разрыва связей (гомолитический, гетеролитический с образованием карбаниона, карбокатиона и др.).

Что касается реакции Дильса—Альдера, то многообразные экспериментальные данные о структурных особенностях ее протекания и сохранении принципа *цис*-присоединения [1, 26, 71], данные о кинетическом изотопном эффекте [72—76], о влиянии растворителя [2, 77], давления [48, 49] и результаты ряда неэмпирических расчетов [78, 79] согласу-

ются с предположением о синхронном механизме разрыва и образования связей в переходном состоянии:



Предполагается, что с увеличением асимметрии реагирующих связей повышается асимметрия переходного состояния [14, 80, 81], но выполнение принципа *цис*-присоединения для донорно-акцепторных систем требует, чтобы вторая связь «захлопывалась» за более короткое время по сравнению с периодом, необходимым для изменения геометрии заместителей:



По этой причине учет энергии реагирующих связей в молекулярной реакции Дильса—Альдера можно осуществлять более строго на основе экспериментальных данных.

Опираясь на идеи Эванса, Поляни [68] и Семенова [69], Хэммонд [82] предсказывал повышение кинетической активности реагентов по мере увеличения экзотермичности процесса. В качестве индекса реакционной способности аддендов в реакции Дильса—Альдера было предложено [83] рассматривать энергию бислокализации электронов на реагирующих атомах:



Для ряда ароматических диенов рассчитанные энергии 1,4-бислокализации коррелируют с реакционной способностью [83, 84]. Поскольку энергия 1,4-бислокализации  $\pi$ -связей в диене по своему смыслу соответствует энергии разрыва реагирующих связей, то очевидно, что в рассмотренном ряду диенов — полиядерных углеводородов — изменение энергии связи симбатно изменению их активности. Донорные свойства диенов также изменяются симбатно их активности [83, 84]. Это привело к ошибочному представлению о наличии связи между энергией бислокализации и энергией донорно-акцепторного взаимодействия [22, 39]. Для многих диенов и для большинства диенофилов такая зависимость не наблюдается. Так в ряду цианоэтиленов активность изменяется в направлении, противоположном изменению энергии 1,2-бислокализации [85]. В этом случае реакционная способность соотносится с акцепторными свойствами цианоэтиленов [85, 86]. Таким образом, более активным реагентам в реакции Дильса—Альдера далеко не всегда соответствует повышенная стабильность аддуктов. Тот факт, что ряды активности чаще отвечают характеру изменения донорно-акцепторных свойств реагентов, а также трудности расчета энергии бислокализации для замещенных диенов и особенно диенофилов ослабили внимание к проблеме влияния энергии сопряжения на реакционную способность.

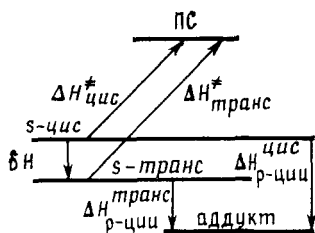


Рис. 8

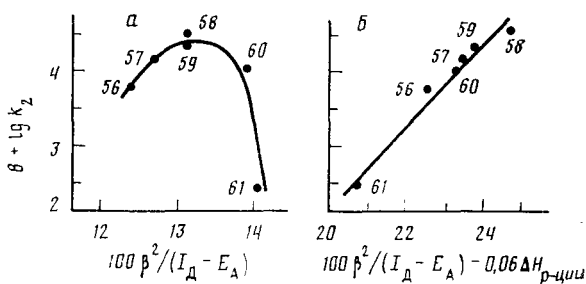


Рис. 9

Рис. 8. Влияние *транс-цис*-конформационного перехода на энthalпии активации и реакции 1,3-бутадиенов

Рис. 9. Зависимость активности замещенных бутадиенов в реакции с маленовым ангидридом от энергии межмолекулярного взаимодействия без учета (а) и при дополнительном учете (б) изменения энthalпии реакции. Здесь и на рис. 10, 11 значение  $\beta$  принято равным 1 эВ. Нумерация реакций приведена в табл. 4

Поскольку процессы разрыва и образования связей в переходном состоянии реакции Дильса—Альдера протекают по согласованному механизму и заместители сильнее влияют на прочность  $\pi$ -, чем  $\sigma$ -связей, было высказано предположение [86], что различие в энthalпиях реакции отражает различие в энергиях сопряжения. Это предположение подкрепляется наличием линейной зависимости между изменением энthalпии реакций ряда замещенных антраценов с тетрацианоэтиленом [86] и ряда замещенных диенофилов (цианоэтиленов) с 2,5-дифенил-изобензофураном [87], с одной стороны, и рассчитанной энергией 1,4- и 1,2-бислокализации, с другой. Эти данные указывают на то, что различия в энthalпиях реакций обусловлены не стерическими нагрузками в образующихся аддуктах, а изменением прочности реагирующих связей. Пропорциональность между энthalпией реакции и энергией реагирующих  $\pi$ -связей свидетельствует о малом или пропорциональном изменении энергии образующихся  $\sigma$ -связей. В определенной степени данные об изменении энthalпии реакции могут нести больше информации о реакционной способности реагентов в молекулярной реакции Дильса—Альдера, чем данные об энергии бислокализации. Хотя заместители сильнее влияют на прочность  $\pi$ -связей, чем на прочность  $\sigma$ -связей [88, 89], высота активационного барьера определяется наложением изменений энергии связей обоих типов ( $\pi$  и  $\sigma$ ) в ходе реакции (см. рис. 7). Этот эффект находит отражение в энthalпии реакции, тогда как энергия бислокализации в диене или в диенофиле отражает лишь изменение энергии реагирующих связей. Кроме этого, особенности сольватации, возможные конформационные переходы сказываются на энthalпии реакции. Например, замещенные бутадиены имеют в основном *транс*-конформацию [84, 90]. Высота активационного барьера реакции *s-цис*-бутадиена определяется суммой факторов — балансом энергий разрывающихся и образующихся связей и энергией донорно-акцепторного взаимодействия (рис. 8). Экспериментально найденная высота барьера активации включает кроме величины  $\Delta H_{\text{сис}}^{\ddagger}$  также и произведение энthalпии *транс*—*цис*-конформационного перехода на долю *транс*-формы в условиях эксперимента ( $\delta H$ ). Но именно на эту величину  $\delta H$  и различаются энthalпии *s-транс*- и *s-цис*-бутадиенов и энthalпии реакций с их участием. Другими словами, энthalпия конформационного перехода, входящая в энthalпию активации, входит и в энthalпию реакции.

К каким же результатам приводит совместный учет энергии донорно-акцепторного взаимодействия и энthalпии реакции, отражающей в основном баланс энергий реагирующих связей, при описании реакционной способности углеводородных аддендов?

Использование энthalпии реакции в качестве показателя реакционной способности позволило объяснить необычное, на первый взгляд,

изменение активности реагентов, иногда наблюдаемое даже в одном структурном ряду (табл. 4). Так, 9-метокси- и особенно 9,10-диметоксиантрацены, проявляющие высокую донорную способность, заметно менее активны в реакции с диенофилами, не способными к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям. «Аномальное» поведение этих диенов становится понятным, если учесть повышенную энергию сопряжения (пониженную экзотермичность реакции) (табл. 4). Одновременный учет энергии донорно-акцепторного взаимодействия и энтальпии реакции позволяет найти общую зависимость, описывающую реакционную способность всех реагирующих пар аддендов. В ряду замещенных бутадиенов противоположное по характеру влияния на скорость реакции изменение донорных свойств и энергии сопряжения также приводит к «аномальной» реакционной способности с точки зрения теории взаимодействия граничных орбиталей (см. табл. 4 и рис. 9) [70]. И здесь совместный учет обоих факторов позволяет успешно объяснить наблюдаемую активность реагентов [70].

В большинстве случаев параллельное смещение относительно друг друга прямых в координатах  $\lg k_2 - (I_D - E_A)^{-1}$  (см. рис. 1 и 2) согласуется с изменением экспериментально измеренной энтальпии реакции. В этой связи были предприняты попытки описать активность различных реагирующих пар с учетом двух рассмотренных факторов, влияющих на реакционную способность [64, 70]. Круг анализируемых реакций был ограничен соединениями с реагирующими  $C=C$ -связями, поскольку для гетероатомных реагентов следует ожидать значительных различий в коэффициентах атомных орбиталей и заметного увеличения вклада зарядового взаимодействия в общую энергию стабилизации [80, 81, 91] (см. уравнение (1)). Были рассмотрены все реагенты, для которых имеются данные о реакционной способности, потенциале ионизации диенов-доноров, энергии сродства к электрону диенофилов-акцепторов и энтальпии реакции Дильса—Альдера. Известные кинетические [5, 11, 31, 55, 87, 92—97], термохимические [70, 86, 87, 98—102] и орбитальные данные [11, 30, 31, 37, 41, 70, 103—106] представлены в табл. 4. Оказалось, что для всех диен-диенофильных углеводородных систем наблюдается слабо выраженная тенденция к увеличению реакционной способности с ростом энергии донорно-акцепторного взаимодействия (коэффициент корреляции  $r$  равен 0,635) [70]. Анализ показывает [70], что учет лишь одной энергии стабилизации не позволяет описать реакционную способность всех реагентов.

Дополнительное привлечение данных об энтальпии реакции не улучшает общую корреляцию [70]. Однако построение зависимости  $\lg k_2 = A/(I_D - E_A) + B\Delta H_{\text{р-ции}}$  показывает, что весь массив точек группируется в трех четких областях, соответствующих реакциям с участием 2,5-дифенилизобензофурана (рис. 10, прямая I), циклопентадиена (прямая II) и замещенных антраценов и бутадиенов (рис. 10, прямая III).

Недавно было показано [107, 108], что активность аддендов сильно зависит от расстояния между реагирующими атомами диена ( $R_{1,4}$ ). С уменьшением этого расстояния наблюдается резкое увеличение активности диенов. Такое поведение диенов в реакции Дильса—Альдера объясняют [108] большим изменением перекрывания орбиталей реагирующих атомов, поскольку между рассчитанным значением квадрата интеграла перекрывания ( $S^2$ ) и межатомным расстоянием ( $R_{1,4}$ ) в циклических 1,2-бис-метиленах наблюдается пропорциональная зависимость  $r=0,999$  [108]. В диенофилах расстояние  $R_{1,2}$  изменяется незначительно, хотя различие в длинах связей этиленовых и ацетиленовых реагентов может оказывать влияние на их активность, придавая этиленовым диенофилам большую активность при прочих равных условиях [70].

Располагая данными о межатомном расстоянии ( $R_{1,4}$ ) в фуране (2,19 Å), циклопентадиене (2,36 Å), антраcene (2,81 Å) и *цис*-бутадиене-1,3 (2,90 Å) [109] и принимая неизменным соответствующие расстояния в замещенных реагентах, удалось оценить активность 102 диен-диенофильных пар в зависимости от энергии донорно-акцепторного взаи-

Таблица 4

Реакционная способность ( $8 + \lg k_2$ ), потенциалы ионизации ( $I_D$ ) диенов, энергии сродства к электрону ( $E_A$ ) диенофилов, характеристика энергии донорно-акцепторного взаимодействия ( $100\beta^2/(I_D - E_A)$ ) и энтальпии реакций Дильса—Альдера ( $\Delta H_{p-ции}$ ) при 25° С

Номер реакции	Реагенты	$100\beta^2/(I_D - E_A)$	$8 + \lg k_2$	$I_D$	$E_A$	$-\Delta H_{p-ции}$
Реакции диенофилов с 2,5-дифенилизобензофураном ( $I_D = 7,62$ эВ)						
1	Тетрацианоэтилен	21,09	16,0		2,88	69
2	Трицианоэтилен	18,12	12,0		2,10	71
3	Гемдицианоэтилен	16,42	11,0		1,53	77
4	Динитрилфумарат	14,62	7,49		0,78	82
5	Малеодинитрил	14,62	8,12		0,78	84
6	Акрилонитрил	13,16	5,34		0,02	87
7	Малеиновый ангидрид	15,04	8,53		0,97	85
8	N-Фенилмалеинимид	14,86	8,57		0,89	98
9	N-( <i>n</i> -Нитрофенил)малеинимид	15,13	9,16		1,01	96
10	N-( <i>m</i> -Нитрофенил)малеинимид	15,08	9,22		0,99	95
11	N-( <i>n</i> -Бромфенил)малеинимид	14,99	8,87		0,95	98
12	N-( <i>n</i> -Метилфенил)малеинимид	14,73	8,56		0,83	98
13	N-( <i>n</i> -Метоксифенил)малеинимид	14,68	8,50		0,81	99
14	N-( <i>n</i> -Диметиламинофенил)малеинимид	14,51	8,36		0,73	100
15	4-Фенилтриазолиндион	Очень быстро			1,80	104
16	<i>n</i> -Бензохинон	17,01	7,72		1,74	66
17	1,4-Нафтохинон	16,58	7,03		1,59	58
18	Акролеин	13,39	5,92		0,15	78
19	Акриловая кислота	13,28	6,18		0,09	84
20	Метилакрилат	13,46	5,28		0,19	85
21	Метакриловая кислота	—	5,48		—	66
22	Метакролеин	—	5,11		—	62
23	Метилметакрилат	—	4,32		—	69
24	Метакрилонитрил	—	3,92		—	73
25	Хлормалеиновый ангидрид	15,29	8,58		1,08	82
26	Цитраконовый ангидрид	14,73	5,96		0,83	84

Реакции диенов с тетрацианоэтиленом ( $E_A = 2,88$  эВ)

27	Антрацен	22,47	8,48	7,33		77
28	9,10-Диметилантрацен	24,04	12,97	7,04		88
29	9-Метилантрацен	23,31	11,35	7,17		85
30	9-Хлорантрацен	22,17	7,74	7,39		66
31	9-Метоксиантрацен	23,31	11,71	7,17		61
32	9,10-Диметоксиантрацен	23,75	10,94	7,09		53
33	Бутадиен-1,3	16,23	5,23	9,03		154
34	2-Метилбутадиен	16,64	6,87	8,89		166
35	2-Метоксибутадиен	17,42	8,47	8,62		159
36	2,3-Диметилбутадиен	17,45	8,40	8,61		176
37	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	17,45	7,23	8,61		163
38	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	18,94	7,81	8,16		142
39	<i>транс</i> -, <i>транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	19,19	6,87	8,09		97
40	<i>транс</i> -1,2,3-Триметилбутадиен	—	8,12	—		163
41	<i>транс</i> -, <i>транс</i> -1-Метил-4-фенилбутадиен	—	7,66	—		124
42	Циклогексадиен-1,3	18,62	8,14	8,25		130
43	Циклопентадиен	17,54	10,63	8,58		113
44	Гексахлорциклопентадиен	16,53	—	8,93		42*
45	Гексабромциклопентадиен	—	—	—		29*
46	5,5-Диметокситетрабромциклопентадиен	—	—	—		62*
47	Тетрацен	24,21	—	7,01		97
48	5,11-Дихлортетрацен	25,44	—	6,81		78
49	Пентацен	26,59	—	6,64		116

Реакции диенов с малеиновым ангидридом ( $E_A = 0,97$  эВ)

50	Антрацен	15,72	2,78	7,33		93*
51	9,10-Диметилантрацен	16,47	6,09	7,04		104
52	9-Метилантрацен	16,13	4,54	7,17		101
53	9-Хлорантрацен	15,57	2,16	7,39		82*
54	9-Метоксиантрацен	16,13	3,45	7,17		77*

Таблица 4 (продолжение)

Номер реакции	Реагенты	$100\theta^*/(I_D - E_A)$	$8 + \lg k_2$	$I_D$	$E_A$	$-\Delta H_{p-ции}$
<b>Реакции диенов с малеиновым ангидридом (<math>E_A = 0,97</math> эВ)</b>						
55	9,10-Диметоксидантрацен	16,33	2,49	7,09		69*
56	Бутадиен-1,3	12,41	3,83	9,03		170*
57	2-Метилбутадиен	12,63	4,19	8,89		182*
58	2,3-Диметилбутадиен	13,07	4,53	8,62		194*
59	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	13,09	4,36	8,61		179*
60	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	13,91	4,05	8,16		158*
61	<i>транс, транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	14,04	2,47	8,09		113*
62	Циклогексадиен-1,3	13,74	4,12	8,25		146*
63	Циклопентадиен	13,14	6,96	8,58		129*
64	Гексахлорциклопентадиен	12,56	0,06	8,96		58*
65	Гексабромциклопентадиен	—	0,99	—		45*
66	5,5-Диметокситетрабромциклопентадиен	—	2,38	—		78*
67	Тетрацен	16,55	4,88	7,01		103*
68	Пентацен	17,64	6,13	6,64		132*
<b>Реакции диенов с трицианозетиленом (<math>E_A = 2,10</math> эВ)</b>						
69	9,10-Диметилантрацен	20,24	8,77	7,04		90
70	Циклопентадиен	15,43	8,68	8,58		115
<b>Реакции диенов с гемдицианозетиленом (<math>E_A = 1,53</math> эВ)</b>						
71	Циклопентадиен	14,18	7,66	8,58		121
72	9,10-Диметилантрацен	18,15	7,10	7,04		96
73	9-Метилантрацен	17,73	6,18	7,17		93
74	Антрацен	17,24	4,52	7,33		85*
75	9-Метоксидантрацен	17,73	6,16	7,17		69*
76	9,10-Диметоксидантрацен	17,98	5,64	7,09		61*
<b>Реакции диенов с динитрилфумаратом (<math>E_A = 0,78</math> эВ)</b>						
77	Циклопентадиен	12,82	4,91	8,58		126
78	9,10-Диметилантрацен	15,97	4,14	7,04		101*
79	Антрацен	15,27	1,62	7,33		90*
80	9-Метоксидантрацен	15,62	2,28	7,17		74*
81	9,10-Диметоксидантрацен	15,85	1,08	7,09		66*
82	9-Метилантрацен	15,65	3,08	7,17		98*
<b>Реакции диенов с акрилонитрилом (<math>E_A = 0,02</math> эВ)</b>						
83	Циклопентадиен	11,68	3,02	8,58		131
84	9,10-Диметилантрацен	14,24	1,95	7,04		106*
85	9-Метилантрацен	13,99	1,04	7,17		103*
86	Антрацен	13,68	-0,07	7,33		95*
87	9-Метоксидантрацен	13,99	0,70	7,17		79*
<b>Реакции диенов с N-фенилмалеинимидом (<math>E_A = 0,89</math> эВ)</b>						
88	9,10-Диметилантрацен	16,26	6,48	7,04		117
89	9-Метилантрацен	15,92	4,71	7,17		114*
90	Антрацен	15,53	2,86	7,33		106*
91	9-Хлорантрацен	15,38	1,45	7,39		95*
92	9-Метоксидантрацен	15,92	3,45	7,17		90*
93	Тетрацен	16,34	5,34	7,01		126
94	5,11-Дихлортетрацен	16,89	4,43	6,81		107
95	Пентацен	17,39	6,98	6,64		145*
96	Циклопентадиен	13,00	6,94	8,58		142
<b>Реакции диенов с N-(<i>p</i>-нитрофенил)малеинимидом (<math>E_A = 1,01</math> эВ)</b>						
97	Циклопентадиен	13,21	7,31	8,58		140
98	9-Метилантрацен	16,23	5,23	7,17		112
99	Антрацен	15,82	3,93	7,33		104*
100	9-Хлорантрацен	15,67	2,92	7,39		93*
101	9-Метоксидантрацен	16,23	4,43	7,17		88*
102	Тетрацен	16,67	5,96	7,01		124
103	Пентацен	17,76	7,75	6,64		143*

Таблица 4 (окончание)

Номер реакции	Реагенты	$100\beta^2/(I_D - E_A)$	$8 + \lg k_2$	$I_D$	$E_A$	$-\Delta H_{p-ции}$
<b>Реакции диенофилов с цикlopентадиеном (<math>I_D = 8,58</math> эВ)</b>						
104	Акриловая кислота	11,78	4,77		0,09	128*
105	Акролеин	11,87	3,30		0,15	122*
106	Метилакрилат	11,91	3,51		0,19	129*
<b>Реакции диенов с хлормалеиновым ангидридом (<math>E_A = 1,08</math> эВ)</b>						
107	9,10-Диметилантрацен	16,78	5,81	7,04		101*
108	9-Метилантрацен	16,42	4,35	7,17		98*
109	Антрацен	16,00	2,49	7,33		90*
110	9-Хлорантрацен	15,85	1,83	7,39		79*
<b>Реакции диенов с цитраконовым ангидридом (<math>E_A = 0,83</math> эВ)</b>						
111	9,10-Диметилантрацен	16,10	3,38	7,04		103*
112	9-Метилантрацен	15,77	1,93	7,17		100*
<b>Реакции диенов с 4-фенилтриазолиндионом (<math>E_A = 1,80</math> эВ)</b>						
113	Бутадиен-1,3	13,83	8,84	9,03		189
114	2,3-Диметилбутадиен	14,66	10,21	8,62		213
115	2-Метилбутадиен	14,10	9,66	8,89		201
116	транс-1-Фенилбутадиен	15,18	9,80	8,16		177
117	транс,транс-1,4-Дифенилбутадиен	15,89	8,71	8,09		132
118	Цикlopентадиен	14,75	12,30	8,58		148
119	Гексахлорциклопентадиен	14,02	4,92	8,96		77
120	Гексабромциклопентадиен	—	4,74	—		64
121	5,5-Диметокситетрабромциклопентадиен	—	6,34	—		97
<b>Другие системы</b>						
122	Бутадиен-1,3+этилен	9,22	-4,1	9,03	-1,81	166**
123	Бутадиен-1,3+акролеин	11,26	0,0	9,03	0,15	163**
124	Цикlopентадиен+этилен	9,62	-1,4	8,58	-1,81	126**
125	2-Метилбутадиен+акролеин	11,44	0,70	8,89	0,15	175**

Примечание. Значение  $\beta$  принято равным 1 эВ.

\* Энтальпия реакции рассчитана в работе [70].

\*\* Рассчитано по данным об энтальпии образования [88, 89].

модействия  $[\beta^2/(I_D - E_A)]$ , энтальпии реакции ( $\Delta H_{p-ции}$ ) и геометрических особенностей диена ( $R_{1,4}$ ) [70] (рис. 11). О достигаемом при этом значительном улучшении корреляционных параметров ( $r=0,946$ , среднеквадратичное отклонение 1,13) свидетельствует возможность описания реакционной способности всех представленных на рис. 11 пар реагентов единой зависимостью.

Учитывая обнаруженную пропорциональность в изменении межатомного расстояния в диенах ( $R_{1,4}$ ) и квадрата интеграла перекрытия ( $S^2$ ) [108], последнюю величину можно заменить экспериментально определяемой характеристикой:  $S^2 = A - BR_{1,4}$ , где  $A$  и  $B$  — коэффициенты пропорциональности. Тогда выражение энергии стабилизации при условии равенства резонансного интеграла и интеграла перекрытия можно представить в виде следующего соотношения:

$$E_{ст} = \beta^2/(I_D - E_A) = (A - BR_{1,4})/(I_D - E_A) = A/(I_D - E_A) - BR_{1,4}/(I_D - E_A).$$

Рассчитанные по данным [70] коэффициенты линейной регрессии приводят к соотношению:

$$\lg k_2 = (290 \pm 10)/(I_D - E_A) - (60,8 \pm 2,8) R_{1,4}/(I_D - E_A) - (5,05 \pm 0,39) \Delta H_{p-ции} - 28,2.$$

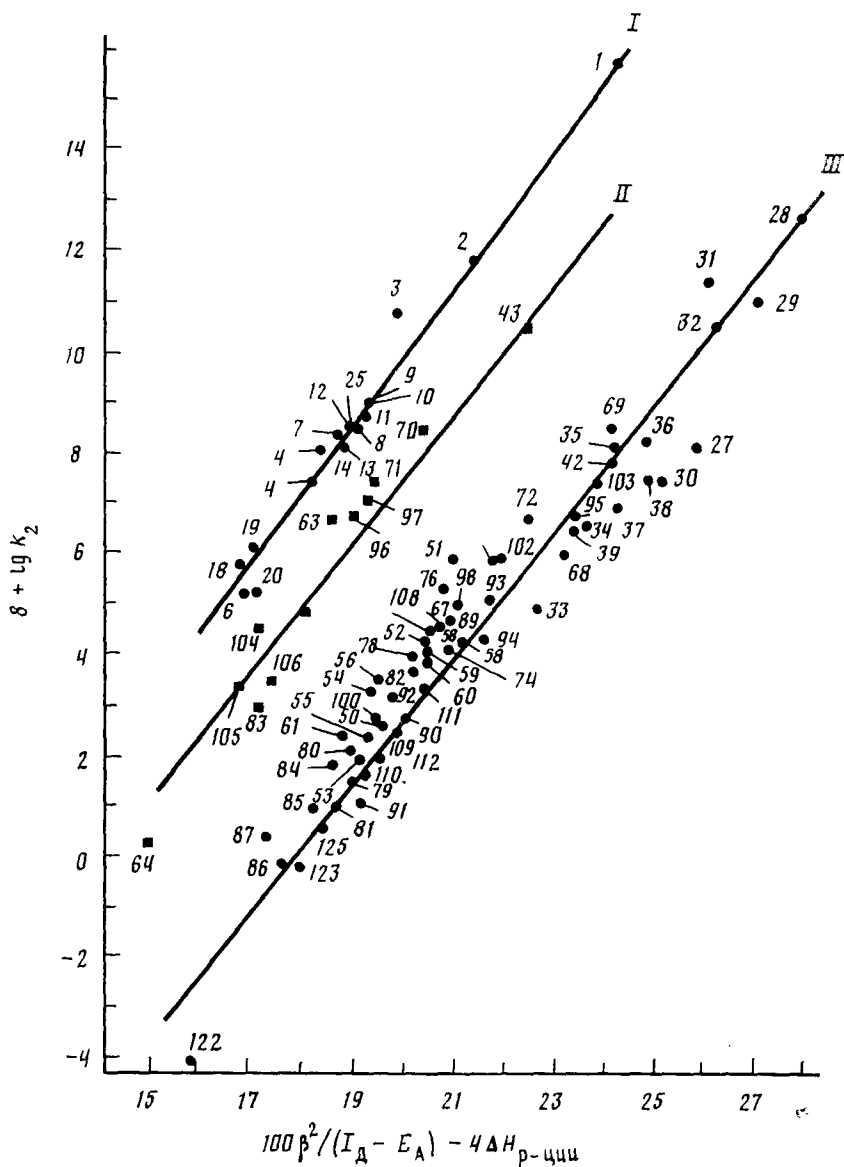


Рис. 10. Зависимость реакционной способности реагентов в реакции Дильса — Альдера от энергии донорно-акцепторного взаимодействия с учетом энтальпии реакции (в эВ)

Корреляционные параметры в этом более обоснованном по физическому смыслу уравнении ( $r=0,950$ , среднеквадратичное отклонение 1,04) остаются на том же уровне, что и в работе [70] (см. рис. 11).

Отсюда следует, что учет трех основных факторов, определяющих реакционную способность, обеспечивает удовлетворительное описание активности соединений, изменяющейся в широком диапазоне (20 порядков). Таким образом, появляется возможность предсказывать реакционную способность неизученных аддендов на основе данных о донорно-акцепторных свойствах реагентов и геометрических особенностях структуры диена. Во многих случаях энтальпию реакции можно оценить из данных о тепловых эффектах других реакций с участием исследуемых реагентов [70]. Из табл. 4 следует, что малая экзотермичность реакции гексахлорциклопентадиена с тетрацианоэтиленом ( $-42$  кДж/моль) соответствует большому смещению равновесия реакции в сторону реагентов. Подобная ситуация наблюдается и в реакции 9,10-диметоксianтрацена с тетрацианоэтиленом, энтальпия которой равна  $-53$  кДж/моль,



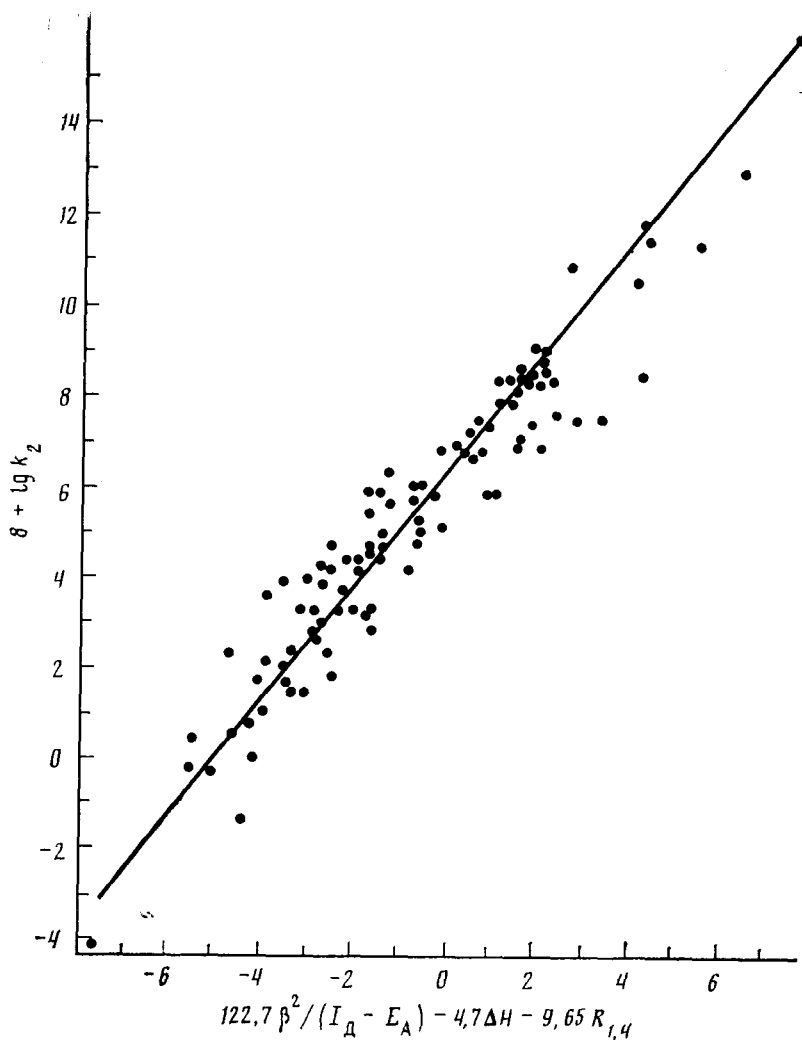


Рис. 11. Оценка реакционной способности различных соединений в реакции Дильса — Альдера при совместном учете энергии донорно-акцепторного взаимодействия, энергии реагирующих связей (по изменению энтальпии реакций, в эВ) и расстояния (в Å) между реагирующими атомами в диене

константа равновесия составляет 6 л/моль и степень превращения реагентов в аддукт при обычных условиях не превышает 2—5% [86]. Понятно, что попытки получить аддукт в реакции между гексахлорциклопентадиеном и тетрацианоэтиленом при повышенных температурах [110] обречены на неудачу.

Использование кинетических и термодинамических данных позволяет целенаправленно подбирать реагенты для конкурентного освобождения труднодоступных прямыми синтезами аддендов из аддуктов или из равновесной смеси реагентов, а также выбирать адденды равновесных процессов, применяемых для аккумуляции солнечной энергии [111].

Кинетические и термодинамические исследования сольватационного эффекта в реакции Дильса—Альдера [44, 57, 58] свидетельствуют о заметном ускорении реакции в растворителях, образующих водородные связи с диенофилом. Образование Н-комплексов повышает акцепторную способность диенофила и, следовательно, его реакционную способность [44]. Еще более прочные комплексы образуют кислоты Льюиса, что приводит к резкому повышению активности этих комплексов в реакции Дильса—Альдера.

#### IV. КООРДИНАЦИОННЫЙ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

Установление факторов, управляющих реакционной способностью аддендов, не снимает вопроса о разработке методов вовлечения в реакцию Дильса—Альдера малоактивных реагентов. Обычные приемы увеличения скорости реакции путем повышения температуры и давления не всегда приемлемы из-за загрязнения целевых продуктов побочными веществами или смещения равновесия реакции в сторону реагентов.

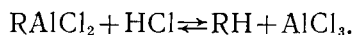
##### 1. Катализаторы реакции Дильса — Альдера

Имеются данные об ускорении реакции Дильса—Альдера за счет гидрофобного или клеточного эффекта среды [112—116]. Однако это касается ограниченного круга соединений, и увеличение скорости обычно не превышает 1—3 порядков [112—116]. Значительно более сильный эффект ускорения наблюдается в присутствии кислот Льюиса. Увеличение скорости перегруппировки тетрахлорциклопентадиен-8-она в тетрахлорциклопентадиен-1-он в присутствии хлорида алюминия [117] по-

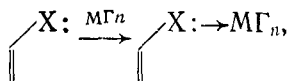


служило толчком для применения кислот Льюиса в реакциях Дильса—Альдера [118—129], енового синтеза [130—132], (2+2)- [130, 133] и (2+3)-циклоприсоединения [134—136]. Предсказанное на качественном уровне ускорение реакции Дильса—Альдера между антраценом и малеиновым ангидридом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в  $2 \cdot 10^5$  раз [118] было недавно подтверждено результатами кинетических измерений (найденно ускорение в  $2,60 \cdot 10^5$  раза) [137]. Такое мощное ускорение реакции позволяет получать аддукты при комнатной температуре за считанные минуты. Например, реакция антрацена с *n*-бензохиноном с образованием бис-аддукта в присутствии хлорида галлия завершается полностью за 3—5 мин [138]. Открываются возможности синтеза разнообразных карбо- и гетероатомных соединений — аддуктов реакции Дильса—Альдера, — которые в обычных условиях или имеют малый выход, или вовсе не образуются [139—141].

Значительное ускорение реакции Дильса—Альдера наблюдается в присутствии галогенидов элементов II, III и IV групп таблицы Менделеева. Наиболее подробно изучено влияние хлорида алюминия, однако не все реагенты стабильны в его присутствии из-за протекания процессов полимеризации, изомеризации или различных перегруппировок [118, 138, 142]. Существование этих побочных реакций требует поиска более мягких кислот Льюиса, тщательного подбора растворителей и оптимальной температуры эксперимента. Следы влаги в растворителе вызывают частичную дезактивацию катализатора и образование галогенводородов, побочное действие которых в ряде случаев можно устранить, проводя реакцию в присутствии алкилгалогенидов металлов [130]:



Ускорение реакции наблюдается при наличии *n*-донорных групп в реагенте (обычно диенофиле) [118]. Методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии показано [43, 143—153], что катализатор образует с *n*-донором молекулярный комплекс *n,v*-типа, который стабилизируется благодаря взаимодействию неподеленной электронной пары в функциональной группе диенофила с низко расположенной вакантной орбиталью акцептора:



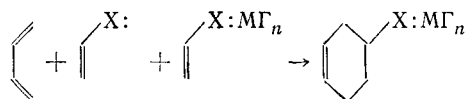
где X — заместитель в диенофиле, содержащий гетероатом с неподеленной электронной парой, M — элемент II, III и IV группы, Г — галоген, алкил или арил.

Металлоорганические соединения типа  $MR_n$  или  $MR_m\Gamma_{n-m}$  также образуют довольно прочные  $n, \nu$ -комплексы.

Физико-химические свойства различных  $n, \nu$ -комплексов рассмотрены в обзоре [43]. Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$  указывает на значительное снижение электронной плотности в комплексах непредельных эфиров и в первую очередь на карбонильном и  $\beta$ -углеродном атомах  $n$ -донора [144—146, 154, 155].

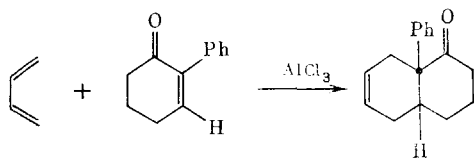
Поскольку  $n, \nu$ -комплексы диенофилов с галогенидами В, Al и Ga образуются практически количественно и эффект ускорения реакции достаточно велик (в  $10^4$ — $10^6$  раз), то скоростью реакции между диеном и свободным диенофилом обычно пренебрегают [23—25], считая истинными реагентами диен и  $n, \nu$ -комплекс.

Как было показано методом термохимии [24, 138, 156], комплексы между аддуктом и кислотой Льюиса не уступают по прочности комплексам с участием диенофилов:

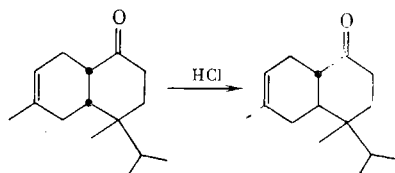


Лишь при большом избытке диенофила по сравнению с диеном и катализатором происходит перераспределение кислоты Льюиса и ее возврат к диенофилу. Только в этом случае реакцию можно считать в строгом смысле каталитической, хотя такое определение закрепилось за всеми реакциями, протекающими в присутствии кислот Льюиса.

Большое число работ посвящено получению необходимых аддуктов в присутствии катализаторов и установлению строения продуктов реакции [118—130]. Основные закономерности реакции Дильса—Альдера, принцип *цис*-присоединения, стерео- и региоселективность, сохраняются и в катализируемой реакции. Нарушение принципа *цис*-присоединения свидетельствует о несинхронном, двухстадийном образовании связей в переходном состоянии реакции. Вместе с тем, сохранение этого принципа еще не является гарантией синхронного механизма, так как даже в фотохимическом (2+2)-циклоприсоединении *цис*-принцип часто выполняется [157]. Нарушение ориентации заместителей в аддукте реакции 2-фенил-2-циклогексен-1-она с бутадиеном в присутствии хлорида алюминия [141] привело к предположению о ионном механизме этой реакции:



Недавно с помощью метода ЯМР  $^{13}C$  было показано, что образующийся вначале аддукт с *син*-расположением атомов водорода в присутствии следов хлористого водорода, появляющихся в реакции из-за наличия влаги в растворителе, быстро перегруппировывается в продукт с *анти*-расположением [158]:



Отсюда следует, что перегруппировка протекает после первоначального образования аддукта, в котором сохранена ориентация заместителей.

Вывод о несинхронном образовании связей в переходном состоянии катализируемой хлоридом алюминия реакции эфиров фумаровой кислоты с 9,10-диметилантраценом сделан не на основании нарушения принципа *цис*-присоединения, а на основании нарушения кооперативности эффекта асимметрической индукции [159]. Если признание кооперативности эффекта заместителей в некатализируемой реакции оправдано ввиду равного влияния одинаковых заместителей [75], то в катализируемой реакции свободную эфирную группу и другую эфирную группу, входящую в комплекс с хлоридом алюминия, никак нельзя считать эквивалентными. Энтальпия образования комплекса состава 1:1 значительно больше половины энтальпии образования комплекса состава 2:1 [137]. Таким образом, не выполняется исходное условие кооперативности эффекта и, следовательно, предположение о несимметричном образовании связей в переходном состоянии, несмотря на свою привлекательность, не имеет пока экспериментального обоснования.

Поскольку различие в энергиях активации для региоизомеров обычно невелико, то образование *n,v*-комплекса диенофила с кислотой Льюиса может привести как к увеличению различия коэффициентов орбиталей реагирующих атомов и, следовательно, к росту доминирования одного региоизомера, так и к противоположному эффекту [160, 161]. Активация диенофила в *n,v*-комплексе заметно увеличивает долю *эндо*-аддукта [121, 147].

Особый интерес представляет изучение кинетики реакции Дильса—Альдера в присутствии катализаторов. Следует отметить, что применение наиболее распространенного УФ-спектрофотометрического метода слежения за ходом реакции осложняется тем, что в ходе реакции происходит перераспределение катализатора между аддуктом и свободным диенофилом, а *n,v*-комплексы диенофила с кислотой Льюиса обычно ярко окрашены [156, 162]. Поэтому в реакции замещенных бутадиенов с метилакрилатом относительная реакционная способность была определена по соотношению аддуктов реакции двух разных диенов с одним активированным диенофилом с использованием метода ГЖХ [120—127]. Однако более широко применяется разработанный в последнее время метод анализа кинетических данных [156], получаемых при слежении за поглощением *n,v*-комплекса с учетом перераспределения катализатора.

Понятно, что заметное ускорение реакции наблюдается в таких растворителях, которые не образуют комплексы с катализатором, либо образуют комплексы, прочность которых значительно меньше прочности комплексов катализатора с реагентом [163, 164].

Для определения истинной концентрации активированных диенофилов необходимо знать концентрацию катализатора, потерявшего активность из-за присутствия следов влаги в растворителе. Такой анализ обычно проводится по данным кинетического, либо спектрофотометрического титрования [156, 162, 165, 166]. В табл. 5 собраны данные о кинетических параметрах и эффекте ускорения реакции Дильса—Альдера в присутствии ряда кислот Льюиса. Во всех реакциях типа «диен-донор, диенофил-акцептор» наблюдается значительный эффект ускорения (в  $10^3$ — $10^5$  раз), обусловленный резким снижением энтальпии активации ( $\delta H^* = 30$ — $50$  кДж/моль) при значительно меньшем изменении энтропийной составляющей свободной энергии активации ( $T\delta S^* = 0$ — $10$  кДж/моль).

Хотя хлорид алюминия и дает большой эффект ускорения реакции, однако ряд диенофилов в его присутствии окисляется и осмоляется. Бромид алюминия еще больше ускоряет реакцию, но кинетические измерения часто осложнены образованием сильно окрашенных комплексов с участием бромистого водорода [43, 156]. Хлорид бора дает достаточно прочные и активные комплексы с *n*-донорами, и здесь определенные неудобства связаны лишь с его низкой температурой кипения. Эфират трехфтористого бора и хлорид олова проявляют слабое активирующее влияние вследствие низкой прочности их *n,v*-комплексов с диено-

Таблица 5

Энтальпии образования  $\pi, \nu$ -комплексов ( $\Delta H_{\text{МК}}^0$ ), константы скорости ( $k_2$ ), энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) активации и наблюдаемый эффект ускорения в катализируемых реакциях Дильса — Альдера (растворитель — бензол, 25° С)

Реакция	Катализатор	Номер реакции	$-\Delta H_{\text{МК}}^0$	$k_2$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	Эффект ускорения	Ссылка
9,10-Диметилантрацен + метилакрилат	Нет	1	—	$7,8 \cdot 10^{-7}$	63	150		[92]
	AlCl <sub>3</sub>	2	—	0,15	31	155	$1,9 \cdot 10^5$	[165]
	GaCl <sub>3</sub>	3	52	$3,5 \cdot 10^{-2}$	—	—	$4,5 \cdot 10^4$	[24]
9,10-Диметилантрацен + метилметакрилат	Нет	4	—	$1,3 \cdot 10^{-7}$	63	163		[92]
	AlCl <sub>3</sub>	5	—	$3,8 \cdot 10^{-2}$	35	155	$2,8 \cdot 10^5$	[165]
9,10-Диметилантрацен + диметилфумарат	Нет	6	—	$6,7 \cdot 10^{-6}$	52	167		[92]
	AlCl <sub>3</sub>	7	—	0,43	23	171	$6,4 \cdot 10^4$	[165]
Антрацен + N- <i>n</i> -нитрофенилмалеинимид	Нет	8	—	$8,5 \cdot 10^{-5}$	57	129		[97]
	AlCl <sub>3</sub>	9	—	8,2	33	113	$9,6 \cdot 10^4$	[138]
	GaCl <sub>3</sub>	10	48	1,0	—	—	$1,2 \cdot 10^4$	[138]
Антрацен + N- <i>n</i> -бромфенилмалеинимид	Нет	11	—	$2,5 \cdot 10^{-5}$	60	129		[97]
	AlCl <sub>3</sub>	12	—	2,9	34	121	$1,2 \cdot 10^5$	[165]
	GaCl <sub>3</sub>	13	53	0,65	34	135	$2,6 \cdot 10^4$	[138]
Антрацен + N- <i>n</i> -метоксифенилмалеинимид	Нет	14	—	$8,1 \cdot 10^{-6}$	68	112		
	AlCl <sub>3</sub>	15	—	1,2	38	113	$1,5 \cdot 10^5$	[165]
Антрацен + N-фенилмалеинимид	Нет	16	—	$7,3 \cdot 10^{-6}$	68	112		[97]
	AlCl <sub>3</sub>	17	—	1,2	48	105	$1,7 \cdot 10^5$	[165]
	AlBr <sub>3</sub>	18	78	5,7	—	—	$7,9 \cdot 10^5$	[138]
	GaCl <sub>3</sub>	19	55	0,35	—	—	$4,9 \cdot 10^4$	[138]
Антрацен + N- <i>n</i> -толилмалеинимид	Нет	20	—	$6,8 \cdot 10^{-6}$	68	113		[97]
	AlCl <sub>3</sub>	21	—	1,2	41	105	$1,8 \cdot 10^5$	[165]
	GaCl <sub>3</sub>	22	57	0,35	—	—	$5,2 \cdot 10^4$	[138]
9,10-Диметилантрацен + N-фенилмалеинимид	Нет	23	23	$3,0 \cdot 10^{-2}$	—	—		[97]
	SnCl <sub>4</sub>	24	8	$3,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	1,2	[25]
	Et <sub>2</sub> O · BF <sub>3</sub>	25	5	3,0	—	—	1,0	[25]
Антрацен + малеиновый ангидрид	Нет	26	—	$6,0 \cdot 10^{-6}$	65	126		[8]
	BCl <sub>3</sub>	27	—	$4,1 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6,9 \cdot 10^3$	[137]
	GaCl <sub>3</sub>	28	41	0,40	—	—	$6,7 \cdot 10^4$	[137]
	AlCl <sub>3</sub>	29	—	1,6	—	—	$2,6 \cdot 10^5$	[137]
	AlBr <sub>3</sub>	30	—	7,2	—	—	$1,2 \cdot 10^6$	[137]
	Нет	31	—	$1,8 \cdot 10^{-7}$	66	140		[138]
Антрацен + 1,4-нафтохинон	GaCl <sub>3</sub>	32	54	2,3	34	120	$1,3 \cdot 10^7$	[138]
	2GaCl <sub>3</sub>	33	—	600	—	—	$3,4 \cdot 10^9$	[138]
	Нет	34	—	$2,4 \cdot 10^{-6}$	64	123		[138]
Антрацен + <i>n</i> -бензохинон	GaCl <sub>3</sub>	35	53	1,9	—	—	$7,8 \cdot 10^5$	[138]
	Нет	36	—	$7,0 \cdot 10^{-4}$	—	—		[142]
2,5-Дифенилизобензофуран + R	GaCl <sub>3</sub>	37	90	0,37	—	—	$5,3 \cdot 10^2$	[142]
	Нет	38	—	$3,7 \cdot 10^{-5}$	58	121		[142]
2,5-Дифенилизобензофуран + O,O-дифенилвинилфосфонат	GaCl <sub>3</sub>	39	76	$3,4 \cdot 10^{-2}$	42	121	$9,2 \cdot 10^3$	[142]
	Нет	40	—	$8,9 \cdot 10^{-10}$	90	155		[142]
9,10-Диметилантрацен + R	2GaCl <sub>3</sub>	41	148	$1,7 \cdot 10^{-2}$	40	140	$1,9 \cdot 10^7$	[142]
Татрафенилциклопентадиенон +	Нет	42	—	$2,8 \cdot 10^{-8}$	70	144		[166]
	AlCl <sub>3</sub> *	43	39*	$5,6 \cdot 10^{-5}$	39	185	$2,0 \cdot 10^3$	[166]
+ <i>транс</i> -стильбен	Нет	44	—	$6,0 \cdot 10^{-7}$	64	137		[166]
	AlCl <sub>3</sub> *	45	39*	$5,0 \cdot 10^{-4}$	34	181	$8,4 \cdot 10^2$	[166]
Тетрафенилциклопентадиенон + норборнадиен	Нет	46	—	$3,9 \cdot 10^{-5}$	59	120		[167]
	GaCl <sub>3</sub>	47	55	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	3,6	[167]
	AlCl <sub>3</sub>	48	—	$1,1 \cdot 10^{-3}$	45	137	28	[167]
	2AlCl <sub>3</sub> **	49	—	$4,2 \cdot 10^{-5}$	—	—	1,1	[167]

R — O,O-диэтил-β-карбометоксивинилфосфонат.

Таблица 5 (продолжение)

Реакция	Катализатор	Номер реакции	$-\Delta H_{MK}^0$	$k_2$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	Эффект ускорения	Ссылка
Тетрафенилциклопентадиенон + N- <i>n</i> -толилмаленимид	Нет GaCl <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub>	50 51 52	57	$6,3 \cdot 10^{-5}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$ $7,1 \cdot 10^{-4}$	57	121	$2,4$ $11$ $1,0$	[167] [167] [167]
С-Фенил-N-метилнитрон + N-фенилмаленимид	Нет GaCl <sub>3</sub>	53 54 55	—	$6,5 \cdot 10^{-5}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$ $\sim 50$	—	—	—	[167] [168] [168]
9,10-Диметилантрацен + акридонитрил	Нет GaCl <sub>3</sub>	56 57	55	$2,2 \cdot 10^{-6}$ $0,13$	63 36	146 130	$10^5$ $5,9 \cdot 10^4$	[192] [24]
9-Метилантрацен + акридонитрил	Нет GaCl <sub>3</sub>	58	51	$1,1 \cdot 10^{-7}$	74	122	$1,5 \cdot 10^5$	[24]
Антрацен + акридонитрил	Нет GaCl <sub>3</sub>	59 60	51	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $8,6 \cdot 10^{-9}$	42 76	126 138	—	[24] [24]
9-Хлорантрацен + акридонитрил	Нет GaCl <sub>3</sub>	61	51	$5,3 \cdot 10^{-4}$	47	141	$6,2 \cdot 10^4$	[24]
9-Метилантрацен + метилакрилат	Нет GaCl <sub>3</sub>	62 63	51	$1,9 \cdot 10^{-9}$ $1,6 \cdot 10^{-4}$	79 49	140 145	$8,4 \cdot 10^4$	[24] [24]
9-Метилантрацен + метилакрилат	Нет GaCl <sub>3</sub>	64	52	$5,8 \cdot 10^{-8}$	73	191	—	[24]
9,10-Диметилантрацен + цианогентилен	Нет GaCl <sub>3</sub>	65 66 67	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $4,0 \cdot 10^{-6}$ $1,1$	—	—	$2,2 \cdot 10^5$ $2,8 \cdot 10^5$	[24] [24] [24]
9,10-Диметилантрацен + мерилпропионат	Нет GaCl <sub>3</sub>	68 69	—	$2,0 \cdot 10^{-8}$ $6,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	$3,0 \cdot 10^5$	[24] [24]
9,10-Диметилантрацен + маленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub>	70 71 72	41	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $277$ $2,0 \cdot 10^3$	43	138	$2,3 \cdot 10^4$ $1,7 \cdot 10^5$	[92] [137] [137]
9-Метилантрацен + маленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	73	—	$3,4 \cdot 10^{-4}$	53	134	—	[137]
9-Хлорантрацен + маленовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	74 75	41	$12,8$ $95,2$	27	140	$3,8 \cdot 10^4$ $2,8 \cdot 10^5$	[8, 137] [137]
9-Хлорантрацен + маленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	76	41	$1,4 \cdot 10^{-6}$	67	130	$3,7 \cdot 10^4$	[137]
Антрацен + цираконовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	77 78	—	$5,2 \cdot 10^{-2}$ $0,38$	36	153	$2,8 \cdot 10^5$	[8, 137] [137]
Антрацен + цираконовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	79 80	49	$1,5 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-4}$	73	135	$9,0 \cdot 10^3$	[137] [137]
9-Хлорантрацен + цираконовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	81 82	—	$8,3 \cdot 10^{-3}$ $3,1 \cdot 10^{-8}$	32	164	$5,7 \cdot 10^5$	[137] [137]
9-Хлорантрацен + пирраконовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	83 84	49	$2,9 \cdot 10^{-6}$ $8,5 \cdot 10^{-7}$	—	—	$3,0 \cdot 10^3$ $9,3 \cdot 10^5$	[137] [137]
9-Метилантрацен + пирраконовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	85 86	—	$2,0 \cdot 10^{-2}$ $0,14$	64 41	135 129	—	[137] [137]
9,10-Диметилантрацен + пирраконовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	87 88	49	$2,4 \cdot 10^{-5}$ $0,44$	28 31	154 169	$2,3 \cdot 10^4$ $1,7 \cdot 10^5$	[137] [137]
Антрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	89 90	49	$2,2$ $3,1 \cdot 10^{-6}$	29 62	137 128	$1,9 \cdot 10^4$ $9,1 \cdot 10^4$	[137] [137]
9-Хлорантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	91 92	—	$2,3$ $0,11$	—	—	$3,6 \cdot 10^4$	[137]
9-Метилантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	93 94	40	$2,3$ $6,8 \cdot 10^{-7}$	—	—	$7,5 \cdot 10^5$	[137]
9,10-Диметилантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	95 96	40	$2,3 \cdot 10^{-2}$ $0,14$	—	—	$3,4 \cdot 10^4$	[137]
9,10-Диметилантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	97 98	—	$2,3 \cdot 10^{-4}$ $11,9$	49	139	$2,1 \cdot 10^5$	[137]
9,10-Диметилантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет AlCl <sub>3</sub>	99 100	40	$39,7$ $6,4 \cdot 10^{-3}$	28	118	$5,3 \cdot 10^4$ $1,8 \cdot 10^5$	[137] [137]
9,10-Диметилантрацен + хлормаленовый ангидрид	Нет GaCl <sub>3</sub>	101 102	40	$245$ $1,4 \cdot 10^3$	46	118	$3,8 \cdot 10^4$	[45, 137] [137]
Тетрациклон + N- <i>n</i> -нитрофенилмаленимид	Нет AlCl <sub>3</sub>	103	—	$4,0 \cdot 10^{-5}$	64	100	$2,2 \cdot 10^5$	[167]
Тетрациклон + N- <i>n</i> -бромфенилмаленимид	Нет AlCl <sub>3</sub>	104 105	48	$2,8 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$	57	96	$7,1$	[167] [167]
Фенилциклон + N- <i>n</i> -нитрофенилмаленимид	Нет GaCl <sub>3</sub>	106 107 108 109 110 111	53	$3,6 \cdot 10^{-5}$ $2,2 \cdot 10^{-4}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,12$ $36,3$ $83,3$	64 53 31 20	100 111 133 135	$6,2$ $29,1$ $17,1$ $39,3$	[167] [167] [167] [167]

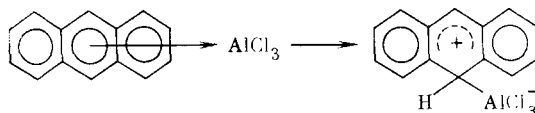
Таблица 5 (окончание)

Реакция	Катализатор	Номер реакции	$-\Delta H_{МК}^0$	$k_2$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	Эффект ускорения	Ссылка
Фенциклон + N-п-бромфенилмалеинимид	Нет	112	—	1,42	33	137		[167]
	GaCl <sub>3</sub>	113	53	21,0	20	140	14,8	[167]
	AlCl <sub>3</sub>	114	—	51,6	—	—	36,3	[167]
Фенциклон + N-фенилмалеинимид	Нет	115	—	0,76	30	146		[167]
	GaCl <sub>3</sub>	116	55	9,4	28	121	12,4	[167]
	AlCl <sub>3</sub>	117	—	46,5	14	155	61,2	[167]
Фенциклон + N-л-толилмалеинимид	Нет	118	—	0,75	34	133		[167]
	GaCl <sub>3</sub>	119	57	10,4	24	134	13,9	[167]
	AlCl <sub>3</sub>	120	—	40,1	22	127	53,4	[167]
Фенциклон + метилакрилат	Нет	121	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	46	133		[167]
	AlCl <sub>3</sub>	122	—	0,63	32	129	$5,5 \cdot 10^2$	[167]
Фенциклон + метилметакрилат	Нет	123	—	$7,5 \cdot 10^{-4}$	46	139		[25, 167]
	AlCl <sub>3</sub>	124	—	0,22	30	144	$2,9 \cdot 10^2$	[25, 167]
Фенциклон + диметилфумарат	Нет	125	—	$4,7 \cdot 10^{-5}$	54	136		[25, 167]
	AlCl <sub>3</sub>	126	—	$2,3 \cdot 10^{-2}$	41	126	$4,9 \cdot 10^2$	[25, 167]
транс, транс-1,4-Дифенилбутadiен + N-л-толилмалеинимид	Нет	127	—	$9,3 \cdot 10^{-7}$	54	168		[25]
	AlCl <sub>3</sub>	128	—	$5,9 \cdot 10^{-3}$	38	148	$6,3 \cdot 10^2$	[25]
транс, транс-1,4-Дифенилбутadiен + N-фенилмалеинимид	Нет	129	—	$1,4 \cdot 10^{-6}$	50	177		[25]
	AlCl <sub>3</sub>	130	—	$5,6 \cdot 10^{-3}$	39	143	$3,9 \cdot 10^2$	[25]
транс, транс-1,4-Дифенилбутadiен + N-п-бромфенилмалеинимид	Нет	131	—	$2,1 \cdot 10^{-6}$	48	180		[25]
	AlCl <sub>3</sub>	132	—	$7,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$3,4 \cdot 10^2$	[25]
2,3-Диметилбутadiен + метакрилат	Нет	133	—	$3,4 \cdot 10^{-8}$	—	—		[127]
	AlCl <sub>3</sub>	134	—	$4,2 \cdot 10^{-2}$	—	—	$1,2 \cdot 10^6$	[127]
2-Метилбутadiен + метилакрилат	Нет	135	—	$1,9 \cdot 10^{-8}$	—	—		[120]
	AlCl <sub>3</sub>	136	—	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	$7,4 \cdot 10^5$	[120]
транс-1-Метилбутadiен + метилакрилат	Нет	137	—	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—	—		[122]
	AlCl <sub>3</sub>	138	—	$7,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6,3 \cdot 10^5$	[122]
2-Фенилбутadiен + метилакрилат	Нет	139	—	$2,3 \cdot 10^{-7}$	—	—		[127]
	AlCl <sub>3</sub>	140	—	0,11	—	—	$4,7 \cdot 10^5$	[127]
Бутadiен-1,3 + метилакрилат	Нет	141	—	$1,0 \cdot 10^{-8}$	75	151		[123]
	AlCl <sub>3</sub>	142	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	44	157	$1,2 \cdot 10^5$	[123]
2-Хлорбутadiен + метилакрилат	Нет	143	—	$1,3 \cdot 10^{-8}$	—	—		[127]
	AlCl <sub>3</sub>	144	—	$6,3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$5,0 \cdot 10^4$	[127]
2-Трифторметилбутadiен + метилакрилат	Нет	145	—	$1,8 \cdot 10^{-7}$	—	—		[127]
	AlCl <sub>3</sub>	146	—	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	$2,1 \cdot 10^3$	[127]
2-Цианобутadiен + метилакрилат	Нет	147	—	$1,4 \cdot 10^{-7}$	63	169		[126, 127]
	AlCl <sub>3</sub>	148	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	47	169	$8,4 \cdot 10^2$	[126, 127]
Циклопентадиен + акрилонитрил	Нет	149	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	—	—		[126, 127]
	AlCl <sub>3</sub>	150	—	8,99	—	—	$2,8 \cdot 10^5$	[126, 127]

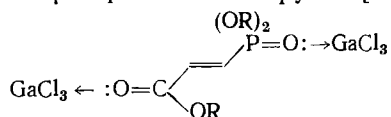
\* Комплекс 1:1 с циклоном; \*\* сначала образуется комплекс с имидом (1:1), а затем и с циклоном (1:1).

нофилами. Хлорид галлия — наиболее удобный катализатор, образующий недиссоциирующий комплекс, легко растворимый во многих инертных растворителях; он лишь немного уступает по эффекту ускорения галогенидам алюминия.

Практически во всех случаях кинетические измерения проведены для активированных диенофилов в комплексе с кислотой Льюиса состава 1:1. Образование комплексов 2:1 между  $\alpha, \beta$ -дикарбонильными, эфирными, нитрильными диенофилами и хлоридом галлия обычно не протекает количественно и несвязанная кислота Льюиса легко дает  $\pi$ -, а затем и  $\sigma$ -комплексы со многими диенами [43, 153].



В случае  $\beta$ -карбометоксивинилфосфонатов в первую очередь образуется более прочный комплекс хлорида галлия с участием группы  $P=O$  и лишь при соотношении катализатора и диенофила выше 1:1 катализатор координируется и по  $\beta$ -карбонильной группе [142]:



Образование первой связи  $P=O \cdot GaCl_3$  практически не сказывается на прочности последующего комплекса  $C=O \cdot GaCl_3$ . Несмотря на значительно большую прочность связи хлорида галлия с фосфорильной группой по сравнению с карбонильной (см. табл. 5), эффект ускорения реакции в последнем случае выше, чем в первом. Оценка эффекта ускорения реакции по энтальпии образующихся  $n, \nu$ -комплексов приводит к выводу [142], что воздействие катализатора на систему, реализуемое через атом фосфора, составляет 30—40% от эффекта, реализуемого через карбонильный атом углерода.

Повышенный эффект ускорения наблюдается в катализируемых реакциях с участием сопряженных акцепторных диенофилов — хинонов (см. табл. 5). Предполагается [169], что при образовании  $n, \nu$ -комплекса карбонильная группа выводится из системы сопряжения хинона.

Теперь рассмотрим факторы, которые определяют эффект ускорения в реакциях с участием диенофила-лиганда, связанного с кислотой Льюиса.

## 2. Сольватационные эффекты в катализируемой реакции Дильса — Альдера

Наиболее плодотворными являются термохимический и кинетический подходы к изучению влияния среды на энтальпии сольватации реагентов,  $n, \nu$ -комплексов и переходного состояния катализируемой реакции [163, 164]. Из кинетических данных следует, что скорость реакции тетрацианоэтилена, который является активным акцепторным диенофилом, заметно снижается в  $\pi$ -донорных растворителях [55, 57], в то же время влияние среды на скорость реакции не менее активных  $n, \nu$ -комплексов невелико [163, 164]. Полный термохимический анализ сольватационных эффектов в катализируемой реакции требует наличия данных об изменении энтальпии сольватации каждого реагента. Из рис. 4 следует, что изменение энтальпии сольватации  $n, \nu$ -комплекса определяется соотношением:

$$\delta H_{\text{сольв}}^{\text{МК}} = \delta H_{\text{сольв}}^{\text{А}} + \delta H_{\text{сольв}}^{\text{GaCl}_3} + \Delta H_{\text{МК}}^0(S) - \Delta H_{\text{МК}}^0(S_0).$$

Как показывают результаты термохимических измерений, выполненных в серии растворителей для комплекса N-фенилмалеинимида (ФМИ) с хлоридом галлия [164], энтальпия сольватации хлорида галлия существенно увеличивается при переходе не только к  $n$ -, но и  $\pi$ -донорным растворителям (рис. 12). С ростом энтальпии сольватации кислоты Льюиса наблюдается пропорциональное уменьшение энтальпии образования  $n, \nu$ -комплекса в растворе (рис. 12). Постоянство энтальпийного уровня  $n, \nu$ -комплекса в изученном ряду растворителей обеспечивается тем, что выигрыш в энтальпии сольватации реагентов в донорных растворителях полностью компенсируется проигрышем в энтальпии образования комплекса. Это означает, что при образовании комплекса хлорида галлия с имидом, который является более прочным, чем комплекс с растворителем, происходит полное разрушение более слабых комплексов. Изменение энтальпии сольватации реагентов (ФМИ +  $GaCl_3$ ) в основном определяется изменением энтальпии сольватации хлорида галлия. Постоянство энтальпийного уровня  $n, \nu$ -комплекса ФМИ· $GaCl_3$  в ряду растворителей указывает на примерно одинаковую активацию диенофильного фрагмента в комплексе. Этот вывод согласуется с результатами работ [43, 169], в которых отмечены случаи одинакового пере-



носа заряда в комплексах при разной энтальпии образования комплексов.

Слабое изменение энтальпии сольватации комплекса ФМИ·GaCl<sub>3</sub> при переходе от неполярных к полярным средам является неожиданным ввиду высокой полярности этого комплекса [43]. Более подробная проверка с привлечением других комплексов [170, 171] показала, что подобный сольватационный эффект является скорее закономерным, чем исключительным. С этим выводом согласуются более точные данные об изменении энтальпии сольватации эфира трихлористого бора [163]. Изменение энтальпии сольватации переходного состояния катализируемой реакции [160, 163] в значительной степени соответствует характеру

влияния среды на энтальпийный уровень обычной реакции с участием тетрацианоэтилена. Это делает понятным различие в скорости реакций с участием соизмеримых по активности диенофилов — тетрацианоэтилена и имида в комплексе с хлоридом галлия. Образование прочного комплекса между диенофилом и кислотой Льюиса приводит к увеличению скоро-

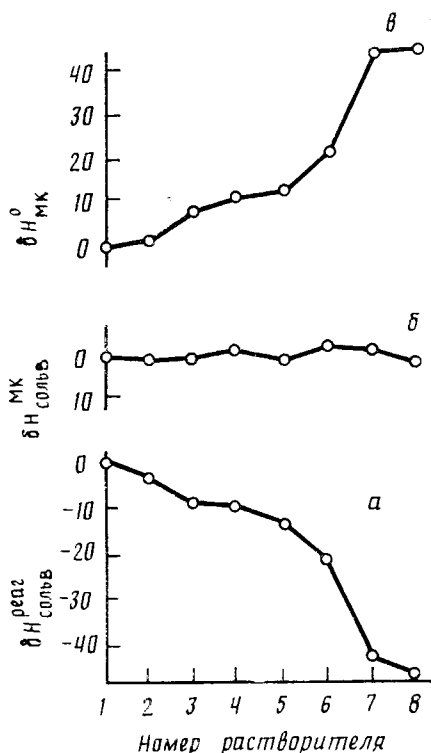


Рис. 12

Рис. 12. Энтальпии переноса реагентов (а) и  $\pi$ -с-комплекса N-фенилмаленимида с хлоридом галлия (б), а также изменение энтальпии образования этого комплекса (в) в различных растворителях: в хлорбензоле (растворитель 1), бензоле (2), толуоле (3), дихлорметане (4), *n*-ксилоле (5), мезитиле (6), нитрометане (7) и нитробензоле (растворитель 8) [163, 164]

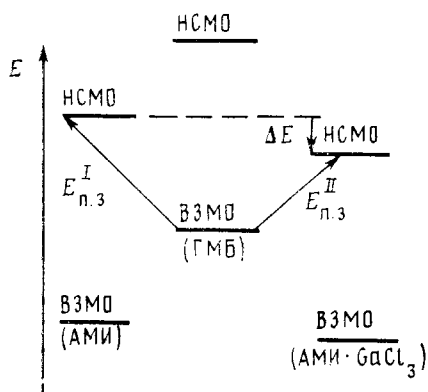


Рис. 13

Рис. 13. Диаграмма для определения изменения энергии H3MO N-арилмаленимидов (АМИ) при переходе в  $\pi$ -с-комплекс с хлоридом галлия по данным об энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в  $\pi$ -с-комплекс с гексаметилбензолом (ГМБ) [156]

сти реакции в  $10^4$  раз, причем энтальпийный уровень этого нового реагента нечувствителен к перемене среды. Комплекс между тетрацианоэтиленом и растворителем является менее прочным, причем специфическая сольватация этого диенофила делает его менее активным по сравнению со свободным тетрацианоэтиленом. В данном случае наблюдаемая скорость реакции определяется, в первую очередь, концентрацией несвязанного тетрацианоэтилена, которая значительно изменяется в ряду  $\pi$ -донорных растворителей. Интересно отметить, что энтальпийный уровень самого  $\pi$ -с-комплекса между тетрацианоэтиленом и  $\pi$ -донором мало изменяется в этом ряду растворителей [46].

### 3. Факторы, определяющие активность реагентов в катализируемой реакции Дильса — Альдера

Выше были рассмотрены факторы, управляющие реакционной способностью реагентов в некатализируемой реакции Дильса—Альдера. В катализируемом процессе переход диенофила в  $\pi, \nu$ -комплекс слабо влияет на длину  $C=C$ -связи, а следовательно, и на величину интеграла перекрывания реагирующих атомов. Так, переход от этилена ( $R_{1,2} = 1,332 \text{ \AA}$  [172]) к сильному акцептору — тетрацианоэтилену ( $R_{1,2} = 1,317 \text{ \AA}$  [173]) — сопровождается лишь незначительным изменением длины связи  $C=C$ .

Поскольку  $\pi, \nu$ -комплекс с кислотой Льюиса образует диенофил, а не диен, то значения потенциала ионизации диена ( $I_d$ ) и межатомного расстояния ( $R_{1,4}$ ) остаются постоянными и не определяют наблюдаемое ускорение реакции [25].

Следующим фактором, воздействующим на реакционную способность, являются энергии реагирующих связей, различия в которых отражаются на энтальпии реакции. Он также не имеет отношения к наблюдаемому мощному ускорению реакции, поскольку измеренные термодинамическим способом энтальпии реакций с участием и без участия катализатора отличаются не более чем на 3—5 кДж/моль [162].

В рамках теории возмущения молекулярных орбиталей увеличение реакционной способности активированных диенофилов объясняют, по аналогии с обычной реакцией Дильса—Альдера, уменьшением энергетической щели между ВЗМО диена и НСМО диенофила [174, 175]. Учитывая качественный характер проведенных расчетов, более надежными следует признать данные, полученные посредством спектрофотометрического анализа  $\pi, \nu$ -комплексов с участием активированных диенофилов [156, 176, 177]. Пользуясь термодинамическим циклом, изображенным на рис. 13, можно рассчитать изменение энергии НСМО диенофила при образовании  $\pi, \nu$ -комплекса:

$$\Delta E_{\text{НСМО}} = E_{\pi, \nu}^{\text{II}} (\text{ГМБ} \cdot (\text{АМИ} \cdot \text{GaCl}_3)) - E_{\pi, \nu}^{\text{I}} (\text{ГМБ} \cdot \text{АМИ}),$$

где  $E_{\pi, \nu}^{\text{II}}$  — энергия переноса заряда в  $\pi, \pi$ -комплексах гексаметилбензола (ГМБ) с активированными за счет образования  $\pi, \nu$ -комплекса с хлоридом галлия N-арилмалеинимидами ( $\text{АМИ} \cdot \text{GaCl}_3$ );  $E_{\pi, \nu}^{\text{I}}$  — то же с неактивированными N-арилмалеинимидами.

Образование  $\pi, \pi$ -комплексов между  $\pi$ -донором и активированным кислотой Льюиса  $\pi$ -акцептором описано в ряде работ [144, 178, 179]. При низких температурах зафиксирован комплекс циклопентадиена с  $\pi, \nu$ -комплексом — метилакрилат-хлорид титана [179]. Получен и охарактеризован методами ИК- и ЯМР-спектроскопии большой ряд тройных комплексов типа  $B \cdot A \cdot MX_n$ , где  $B$  —  $\pi$ -доноры (алкилбензолы),  $A$  —  $\sigma$ -акцепторы (хлорангидриды кислот) и  $MX_n$  — кислоты Льюиса [179]. Определены константы равновесия и энтальпии образования  $\pi, \pi$ -комплексов стирола и толуола с метилметакрилатом и его  $\pi, \nu$ -комплексом с хлоридом олова [144].

Гексаметилбензол устойчив в присутствии кислот Льюиса и обладает высокой  $\pi$ -донорной способностью ( $I_d = 7,85 \text{ эВ}$  [105]). Так как энергия связи в  $\pi, \pi$ -комплексе невелика, то следует ожидать небольшого возмущения уровней ВЗМО в  $\pi$ -доноре и НСМО в  $\pi$ -акцепторе при образовании комплекса [40].

Данные [156, 176] (табл. 6) указывают на повышение энергии сродства к электрону лигандов в комплексе с хлоридом галлия (понижение уровня НСМО) на 0,7—1,15 эВ. Еще большее увеличение энергии сродства к электрону наблюдается в комплексах с хлоридом алюминия (1 : 1) и с хлоридом галлия (2 : 1). Обращает на себя внимание тот факт, что для каждой группы комплексов разность в энергиях ( $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$ ) довольно постоянна. Такое совпадение может наблюдаться тогда, когда уровни ВЗМО обычных и активированных диенофилов изменяются незначительно.

Таблица 6

Длины волн ( $\lambda$ ) и энергии ( $E$ ) максимумов полос  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов диенофилов (А), их  $n, \sigma$ -комплексов с кислотами Льюиса и  $\pi, \pi$ -комплексов гексаметилбензола (ГМБ) с неактивированными и активированными диенофилами [156, 176]

Диенофил	Кислота Льюиса	А·МХ <sub>n</sub>			ГМБ·(А·МХ <sub>n</sub> )		
		$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	$\Delta E_1$ , эВ	$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	$\Delta E_2$ , эВ
N- <i>n</i> -Толлилмалеинимид	Нет	260	4,77	—	330	3,76	—
	GaCl <sub>3</sub>	342	3,63	1,14	475	2,61	1,15
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	488	2,54	1,22
	2GaCl <sub>3</sub>	405	3,06	1,71	593	2,09	1,67
N-Фенилмалеинимид	Нет	259	4,79	—	337	3,68	—
	GaCl <sub>3</sub>	332	3,74	1,05	470	2,64	1,05
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	481	2,58	1,10
	2GaCl <sub>3</sub>	390	3,18	1,61	580	2,14	1,54
N- <i>n</i> -Бромфенилмалеинимид	Нет	265	4,68	—	345	3,58	—
	GaCl <sub>3</sub>	325	3,82	0,86	470	2,64	0,95
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	480	2,59	1,00
	2GaCl <sub>3</sub>	388	3,20	1,48	590	2,10	1,49
N- <i>n</i> -Нитрофенилмалеинимид	Нет	276	4,49	—	365	3,40	—
	GaCl <sub>3</sub>	330	3,76	0,73	464	2,67	0,73
Малеиновый ангидрид	Нет	280	4,43	—	353	3,51	—
	GaCl <sub>3</sub>	328	3,78	0,65	440	2,82	0,69
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	470	2,64	0,87
	2GaCl <sub>3</sub>	388	3,20	1,48	590	2,10	1,49
Цитраконовый ангидрид	Нет	251	4,94	—	340	3,65	—
	GaCl <sub>3</sub>	315	3,94	1,00	440	2,82	0,83
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	455	2,73	0,92
	2GaCl <sub>3</sub>	388	3,20	1,48	590	2,10	1,49
Хлормалеиновый ангидрид	Нет	246	5,04	—	365	3,40	—
	GaCl <sub>3</sub>	303	4,08	0,96	480	2,58	0,82
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	505	2,46	0,94
	2GaCl <sub>3</sub>	388	3,20	1,48	590	2,10	1,49
Дихлормалеиновый ангидрид	Нет	269	4,61	—	388	3,20	—
	GaCl <sub>3</sub>	322	3,85	0,76	500	2,48	0,72
	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
	2GaCl <sub>3</sub>	388	3,20	1,48	590	2,10	1,49

Наиболее интересным представляется сопоставление эффекта ускорения реакции Дильса—Альдера с энергией переноса заряда, пропорциональной энергии сродства к электрону [156]. Линейный характер подобной зависимости для реакции цианоэтиленов с антраценом хорошо известен [11, 37]. Сохранение такой зависимости в реакции активированных кислотами Льюиса маленимидов (рис. 14) может служить экспериментальным доказательством того, что каталитический эффект в реакции Дильса—Альдера типа «диен-донор, диенофил-акцептор» обусловлен усилением орбитального взаимодействия за счет значительного увеличения энергии сродства к электрону диенофила в  $n, \sigma$ -комплексе [156, 165]. Кроме того, такая зависимость рассматривается как серьезный аргумент в пользу неизменности механизма реакции [25]. Прямая для цианоэтиленов располагается ниже, что полностью соответствует большей энергии сопряжения (меньшей энтальпии реакции, см. табл. 4) в этих соединениях по сравнению с маленимидами. Величины, характеризующие реакционную способность всех маленимидов, активированных хлоридами галлия или алюминия, ложатся на общую прямую, которая описывает зависимость реакционной способности от трех основных факторов, ее определяющих (см. рис. 11).

В чем же причина различного ускорения реакций, в которых участвуют один и тот же активированный диенофил и разные диены?

Принято считать реакцию Дильса—Альдера орбитально контролируемой, так что взаимодействием первого порядка (зарядовым взаимодействием, см. уравнение (1)) обычно пренебрегают [11, 37]. В структурном ряду диенов-доноров и диенофилов-акцепторов усиление донорно-акцепторных свойств реагентов приводит к росту нуклеофильности реакционного центра в диене и электрофильности в диенофиле [180, 181]. Успешное описание реакционной способности таких реагентов в терминах энергии взаимодействия граничных орбиталей, возможно, объ-

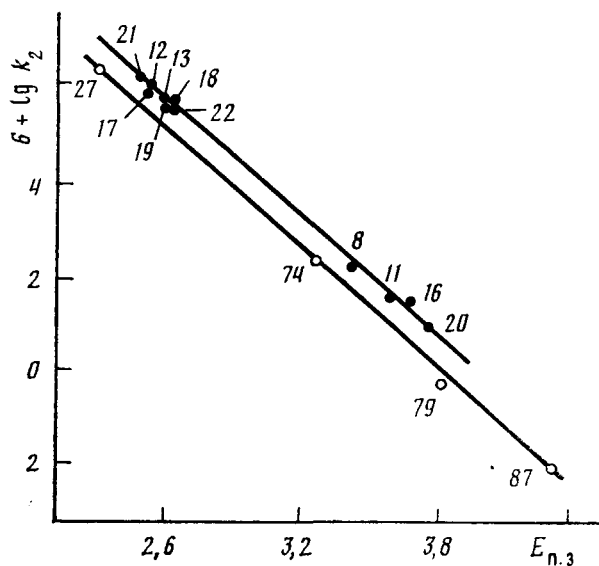


Рис. 14. Зависимость реакционной способности антрацена в реакции Дильса — Альдера с обычными и активированными N-арилмаленимидами от энергии переноса заряда в  $\pi, \pi$ -комплексах с гексаметилбензолом [25, 156]. Нумерацию реакций для нижней прямой см. в табл. 4, для верхней — в табл. 5.

ясняется тем, что оба вида взаимодействия (зарядовый и орбитальный) изменяются симбатно.

Совместный учет зарядового и орбитального вкладов необходим при объяснении кинетических закономерностей реакций с участием гетероатомных реагентов [4, 80, 81, 91].

Даже в ряду углеводородных аддендов изменение реакционной способности не всегда удается объяснить на основе рассмотрения энергии взаимодействия граничных орбиталей. Константы скорости реакций 2,5-дифенилизобензофурана с незамещенным, метил- и диметилмалеиновым ангидридами сильно различаются (соответственно 3,36;  $9,0 \cdot 10^{-3}$  и  $1,1 \cdot 10^{-5}$  л/(моль·с)), тогда как энергия сродства к электрону остается примерно одинаковой ( $\Delta E_A = 0,30$  эВ) [137]. Столь же сильный, но противоположно направленный эффект заместителей наблюдается в реакции тетрацианоэтилена с незамещенным, 9-метил- и 9,10-диметилантраценами (соответственно 3,0; 2200 и 93 000 л/(моль·с)) при небольшом изменении потенциала ионизации ( $\Delta I_D = 0,29$  эВ) [30, 50, 86]. Следует отметить, что при таких же различиях в энергии сродства к электрону реакционная способность в ряду N-арилмаленимидов изменяется всего на порядок (см. табл. 4).

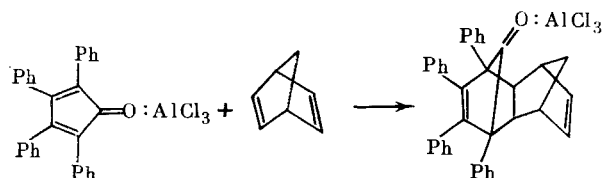
Увеличение зарядов на реакционном центре в активированных реагентах должно способствовать возрастанию их влияния на реакционную способность. Этот эффект будет проявляться в тех случаях, когда следует ожидать нарушения симбатности влияния орбитального и зарядового вкладов.

Если в реакции Дильса—Альдера типа «диен-донор, диенофил-акцептор» образование  $n, \pi$ -комплекса с диенофилом приводит к большому ускорению за счет увеличения энергии сродства к электрону и электрофильности реагирующих атомов диенофила, то в реакциях нейтрального типа и типа «диен-акцептор, диенофил-донор» также следовало бы ожидать ускорения при образовании  $n, \pi$ -комплекса с диеном.

Замещенные циклопентадиеноны — циклоны — благодаря сближению уровней ВЗМО и НСМО могут реагировать по нейтральному типу [182]. Отмечено ускорение реакции между тетрациклоном и алкенами в присутствии хлорида алюминия [183]. Спектрофотометрические измерения показали [166], что тетрациклон образует с хлоридом алюминия проч-

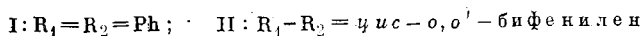
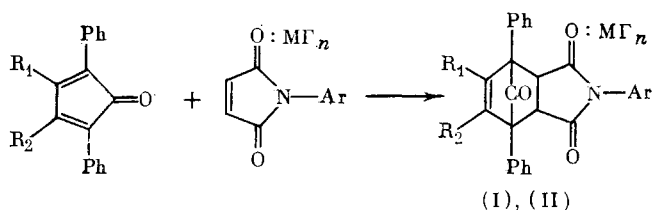
ный и устойчивый во времени *n,v*-комплекс, интенсивно поглощающий в области 800—1000 нм. При добавлении более сильных оснований Льюиса быстро восстанавливается поглощение, характерное для свободного диена. Найденная термохимическим методом энтальпия образования *n,v*-комплекса тетрациклона с хлоридом галлия (—39 кДж/моль [166]) свидетельствует о высокой прочности связи в комплексе. Фенциклон и инданоциклон разрушаются даже в присутствии хлорида галлия [166].

Такие диенофилы как *транс*-стильбен и норборнадиеп не имеют *n*-донорных групп и поэтому не конкурируют с диеном в процессе образования комплекса:



Из приведенных в табл. 5 данных видно, что наблюдается достаточно большой эффект ускорения в реакции алкенов с активированным диеном ( $\sim 10^3$ ), но все же он заметно уступает эффекту ускорения в обычных реакциях при активации диенофила ( $\sim 10^5$ ).

N-Арилмаленимиды образуют более прочные комплексы с хлоридом галлия, чем тетрациклон (табл. 5). Результаты спектрофотометрического титрования показывают, что при добавлении хлорида галлия в раствор тетрациклона и имида поглощение диена не изменяется вплоть до соотношения имида и катализатора 1:1. При дальнейшем увеличении доли кислоты Льюиса появляется поглощение в области 800—1000 нм, характерное для комплекса диена с хлоридом галлия. Связанная в комплексе с имидом кислота Льюиса уже не оказывает разрушительного действия на циклоны, что позволило провести кинетическое изучение реакции между тетрациклоном (I) и фенциклоном (II), с одной стороны, и рядом диенофилов, с другой [167] (табл. 5):



Эффект ускорения реакции имидов в комплексе с хлоридом галлия или хлоридом алюминия состава 1:1 удивительно мал. При координации хлорида алюминия по карбонильным группам имида (1:1) и тетрациклона (1:1) реакция вообще не ускоряется (см. реакции 49 и 53 в табл. 5). Такое необычное поведение имидов в реакции с циклонами нельзя объяснить особенностью активированных диенофилов. Слабый эффект ускорения наблюдается и в реакции фенциклона с активированными эфирами ненасыщенных кислот.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заметный прогресс в деле изучения факторов, определяющих реакционную способность соединений в реакции Дильса—Альдера достигнут благодаря привлечению термохимического метода. Комплексное исследование этой реакции методами химической кинетики, спектроскопии, термохимии и структурного анализа позволило установить три основных

фактора, влияющих на реакционную способность: 1) энергия взаимодействия граничных орбиталей; 2) энергия реагирующих  $\pi$ -связей и 3) меж-атомное расстояние в диене.

Имеющиеся данные показывают (см. табл. 4), что различие в энергиях связей для диенов ( $\delta H_{p-\pi} = 150$  кДж/моль) больше, чем для диенофилов ( $\delta H_{p-\pi} = 40-50$  кДж/моль). Максимальная экзотермичность реакции диенофилов с алкилбутадиенами соответствует повышенной термической стабильности продуктов присоединения. Следует отметить, что бутадиен характеризуется максимальным по сравнению с другими диенами межатомным расстоянием  $R_{1,4}$  и низкой донорной способностью. Ввиду того, что этилен обладает минимальной энергией сродства к электрону, его реакцию с бутадиеном нельзя считать типичным примером реакции Дильса—Альдера, хотя для квантовохимических расчетов это самая простая и потому удобная модель.

В ряду диенов — изобензофуран, циклопентадиен, антрацен, бутадиен — величина  $R_{1,4}$  растет от 2,19 до 2,90 Å [109]. Учитывая возрастающие структурные изменения, которые происходят при образовании циклического аддукта с этими диенами, следовало бы ожидать уменьшения экзотермичности реакции, если оба фактора, влияющие на реакционную способность ( $R_{1,4}$  и  $E_{C=C}$ ), взаимосвязаны. Однако экспериментально найденные величины энтальпии реакции растут в этом ряду диенов (см. табл. 4), и, следовательно, эти факторы являются независимыми.

Использование реагентов, активированных кислотами Льюиса, позволяет получать аддукты, которые трудно синтезировать иными способами [141, 184—187].

Эффект ускорения может изменяться в очень широких пределах: так в присутствии хлорида олова или эфира фторида бора скорость реакции практически не изменяется, в присутствии галогенидов бора, галлия или алюминия она возрастает в  $10^4-10^6$  раз, а при образовании комплексов состава 2:1 даже в  $10^7-10^9$  раз (см. табл. 5). Если, например, полупериод связывания О,О-диэтил- $\beta$ -карбометоксивинилфосфоната в аддукт с 9,10-диметилантраценом при 25°C и концентрациях реагентов, равных 0,1 моль/л, составляет 350 лет, то в присутствии двух эквивалентов хлорида галлия для этого необходимо всего 10 мин [142]. Ясно, что подобная активация, особенно в случае малоактивных реагентов, всегда желательна при получении разнообразных циклических продуктов.

Подобный эффект ускорения возможен и в других реакциях циклоприсоединения. Например, скорость присоединения нитрона к активированному диполярофилу возрастает примерно в  $10^5$  (см. табл. 5).

Из анализа спектров  $\pi, \pi$ -комплексов следует (см. табл. 6), что энергия сродства к электрону диенофила увеличивается в ряду  $n, v$ -комплексов с  $GaCl_3$ ,  $AlCl_3$  и  $2GaCl_3$ . Причем эффект двух молей хлорида галлия на изменение энергии сродства к электрону лиганда значительно меньше удвоенного эффекта в комплексе состава 1:1. Эти данные согласуются с наблюдаемым эффектом ускорения в катализируемых реакциях (см. табл. 5).

В реакции типа «диен-донор, диенофил-акцептор» активация диенофила приводит к повышению энергии стабилизации при взаимодействии граничных орбиталей и к уменьшению энергии отталкивания реагирующих нуклеофильных и электрофильных центров в диене и диенофиле. Подобный эффект наблюдается и в реакции типа «диен-акцептор, диенофил-донор» при активации диена. В реакциях с участием диенов акцепторной природы (циклоны [182]; 2-циано- или 2-трифторметилбутадиены [160, 161]) эффект ускорения заметно понижен, возможно, за счет увеличения энергии отталкивания сближающихся электрофильных атомов в обоих реагентах. Образование обоими партнерами  $n, v$ -комплексов явно неблагоприятно для реакции (см. табл. 5). Подобное поведение отмечено и в некатализируемой реакции Дильса—Альдера с участием тетрациклона. Здесь скорость реакции с тетрацианоэтиленом значительно меньше, чем с три- и гемдицианоэтиленами [182]. Аналогич-

ным образом, константа скорости реакции тетрацианоэтилена с фенциклоном (0,13 л/(моль·с)) меньше, чем константа скорости реакции с участием N-фенилмалеинимида (0,76 л/(моль·с)) [182]. Поскольку N-фенилмалеинимид в комплексе с хлоридом алюминия по своим акцепторным свойствам ( $E_A = 1,99$  эВ [156]) приближается к тетрацианоэтилену ( $E_A = 2,88$  эВ [37]), становится понятным малый эффект ускорения в реакции с тетрациклоном. Проявление всевозможных эффектов ускорения подтверждено экспериментально [117, 120—129, 142, 162, 166, 167]. Кинетические особенности поведения обычных и активированных реагентов согласуются с предположением о не всегда симбатном влиянии на энергию стабилизации переходного состояния реакции Дильса—Альдера зарядового и орбитального взаимодействий [168, 180, 181, 188—190].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Титов Ю. А. // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 5. С. 529.
2. Сыркин Я. К., Моисеев И. И. // Там же. 1958. Т. 27. № 11. С. 1321.
3. Клетцель М. С. // Органические реакции / Под ред. К. А. Кочешкова. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. Т. 4. С. 7.
4. Арбузов Ю. А. // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 8. С. 913.
5. Коновалов А. И. Дис. ... д-ра хим. наук. Казань: КГУ, 1973. 306 с.
6. Коновалов А. И. // Структура и реакционная способность органических соединений / Под ред. Б. А. Арбузова. М.: Наука, 1978. С. 259.
7. Коновалов А. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 11. С. 1852.
8. Sauer J. // Angew. Chem. 1966. В. 78. N 4. S. 233.
9. Sauer J. // Ibid. 1967. В. 79. N 2. S. 76.
10. Зауер Е. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 624.
11. Sauer J., Sustmann R. // Angew. Chem. 1980. В. 92. № 10. S. 773.
12. Хьюзген Р., Греши Р., Сойер Дж. // Химия алкенов / Под ред. А. А. Петрова. Л.: Химия, 1969. С. 444.
13. Вассерман А. // Реакция Дильса—Альдера. М.: Мир, 1968. С. 133.
14. Houk K. N. // Pericyclic reactions. N. Y.; L.: Acad. Press, 1977. V. 35—2. P. 181.
15. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 207 с.
16. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976. 352 с.
17. Эпштейн Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1982. 330 с.
18. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969. 303 с.
19. Kwart H., King K. // Chem. Rev. 1968. V. 68. N 4. P. 415.
20. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
21. Herndon W. C. // Chem. Rev. 1972. V. 72. N 2. P. 157.
22. Tyutyulkiv N., Markov P. // Monatsh. Chem. 1968. В. 99. N 2. S. 861.
23. Маврин Г. В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1980. 157 с.
24. Хузяшева Д. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1983. 135 с.
25. Шакиров И. М. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1985. 143 с.
26. Онищенко А. С. Дневовой синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 650 с.
27. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 206 с.
28. Foster R. Organic charge-transfer-complexes. L.; N. Y.: Acad. Press, 1969. 470 p.
29. Арбузов Б. А., Коновалов А. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 7. С. 1290.
30. Коновалов А. И., Киселев В. Д. // Журн. орг. химии. 1966. Т. 2. № 1. С. 142.
31. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Вигдорович О. А. // Там же. 1967. Т. 3. № 2. С. 2085.
32. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Метелина М. Б. // Там же. 1970. Т. 6. № 8. С. 1548.
33. Dewar M. J. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. N 13. P. 3341.
34. Houk K. N. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. N 11. P. 361.
35. Salem L. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. N 3. P. 543.
36. Sustmann R. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 40. N 4. P. 569.
37. Houk K. N., Munchausen L. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N 4. P. 937.
38. Fukui K. // Account Chem. Res. 1971. V. 4. N 2. P. 57.
39. Фуджимото Х., Фукуи К. // Реакционная способность и пути реакции / Под ред. Г. Клоппана. М.: Мир, 1977. С. 30.
40. Mulliken R. S., Person W. B. Molecular complexes. N. Y.: Intersci. Publ., 1969. 498 p.
41. Briegleb G. Elektronen-Donator-Komplexe. Berlin: Springer-Verlag, 1961. 288 S.
42. Полещук О. Х., Максютин Ю. К. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 12. С. 2097.
43. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
44. Коновалов А. И., Киселев В. Д. // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. № 1. С. 6.
45. Andrews L. J., Keefer R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 12. P. 6284.
46. Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коновалов А. И. // Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. № 7. С. 1435.

47. Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коршин Э. Е., Коновалов А. И.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 5. С. 1135.
48. Asano T., le Noble W. J.//Chem. Rev. 1978. V. 78. N 4. P. 407.
49. le Noble W. J.//Rev. Phys. Chem. Jap. 1980. V. 50. P. 207.
50. Kiselev V. D., Miller J. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 14. P. 4036.
51. Nagy O. B., Nagy I. B., Bruylants A.//Bull. Soc. chim. belg. 1973. V. 82. N 7. P. 539.
52. Кардаш И. Е., Праведников А. Н.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 14.
53. Барышников Ю. Н., Весновская Г. И., Мушкаринова В. Н.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 6. С. 1353.
54. Сергеев Г. Б.//Проблемы химической кинетики./Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1979. С. 312.
55. Brown P., Cookson R. S.//Tetrahedron. 1965. V. 21. N 8. P. 1977.
56. Haberfield P.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. N 8. P. 2091.
57. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Устюгов А. Н., Гесс Н. Г.//Журн. орг. химии. 1976. Т. 12. № 12. С. 2541.
58. Коновалов А. И., Бреус И. П., Шарagin И. А., Киселев В. Д.//Там же. 1979. Т. 15. № 2. С. 361.
59. Bhowmik B. B.//Spectr. Acta. A. 1971. V. 27. N 2. P. 321.
60. Ewall R. X., Sonessa A. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 9. P. 2845.
61. Drago R. S., Bolles T. F., Niedzielski R. J.//Ibid. 1966. V. 88. N 12. P. 2717.
62. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Горбачук В. В., Коновалов А. И.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1441.
63. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Коновалов А. И., Горбачук В. В.//Там же. 1979. Т. 247. № 2. С. 405.
64. Устюгов А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1977. 144 с.
65. Haberfield P., Ray A. K.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 20. P. 3093.
66. Arnett E. M., Bertrude W. G., Burke L. L., Daggleby P. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. N 7. P. 1541.
67. Хузяшева Д. Г., Киселев В. Д., Коновалов А. И. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы, № 3048-79 Деп. С. 37.
68. Evans M. G., Polanyi M.//Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. N 9. P. 1333.
69. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 683 с.
70. Коновалов А. И., Киселев В. Д.//Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 6. С. 1133.
71. Prantl B., Eibler E., Sauer J.//Tetrahedron Lett. 1982. N 11. P. 1139.
72. Goldstein M. J., Thaeer G. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. N 9. P. 1933.
73. Seltzer S.//Ibid. 1965. V. 87. N 7. P. 1534.
74. Sinkle D. E., Rodin J. O.//Ibid. 1964. V. 86. N 15. P. 3091.
75. Dewar M. J. S., Olivella S., Rzepa H. S.//Ibid. 1978. V. 100. N 18. P. 5650.
76. Taagepera M., Thornto E. R.//Ibid. 1972. V. 94. N 4. P. 1168.
77. Huisgen R.//Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. N 10. P. 2283.
78. Townshend R. E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N 8. P. 2190.
79. Burke L. A., Leroy G.//Theor. chim. acta. 1977. V. 44. N 2. P. 219.
80. Койков Л. Н., Терентьев П. Б., Глориозов И. П., Бундель Ю. Г.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. № 8. С. 1629.
81. Койков Л. Н., Терентьев П. Б., Глориозов И. П., Бундель Ю. Г.//Там же. № 5. С. 919.
82. Hammond G. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 2. P. 334.
83. Brown R. D.//J. Chem. Soc. 1950. N 2. P. 691.
84. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. 435 с.
85. Коновалов А. И.//Журн. орг. химии. 1969. Т. 5. № 10. С. 1713.
86. Киселев В. Д., Коновалов А. И., Вейсман Е. А., Устюгов А. Н.//Там же. 1978. Т. 14. № 1. С. 128.
87. Киселев В. Д., Устюгов А. Н., Бреус И. П., Коновалов А. И.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1089.
88. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.
89. Cox J. D., Pilcher G.//Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
90. Mui P. W., Grunwald E.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 25. P. 6340.
91. Габдракинов В. З.//Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1969. № 3. С. 87.
92. Sauer J., Wiest H., Mielert A.//Chem. Ber. 1964. B. 97. N 11. S. 3183.
93. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Самуилов Я. Д.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 4. С. 866.
94. Mielert A. et al.//J. Lieb. Ann. Chem. 1980. N 6. S. 954.
95. Spencer J. N. et al.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. N 24. P. 2237.
96. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Устюгов А. Н.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 1. С. 102.
97. Коновалов А. И., Соломонов Б. Н., Устюгов А. Н.//Там же. 1973. Т. 213. № 2. С. 349.
98. Rogers F. E.//J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N 11. P. 1734.
99. Rogers F. E.//Ibid. 1972. V. 76. N 1. P. 106.
100. Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коновалов А. И. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы. № 10-хп-80-Деп. 6 с.
101. Jurczak J., Kawczynski A. L., Kozluk T.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. N. 7. P. 1106.



102. Киселев В. Д., Бреус И. П., Коновалов А. И. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы. № 2606-77-Деп. 15 с.
103. Parker V. D., Hammerich O.//Acta chem. scand. B. 1977. V. 31. N 10. P. 883.
104. Коновалов А. И., Киселев В. Д., Самуилов Я. Д.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 2. С. 347.
105. Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
106. Briegleb G.//Angew. Chem. 1964. B. 3. N 9. S. 617.
107. Scharf H. D., Plum H., Fleischhauer J., Schleker W.//Chem. Ber. 1979. B. 112. N 3. S. 862.
108. Sustmann R., Bohm M., Sauer J.//Ibid. S. 883.
109. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions/Ed. L. E. Sutton. L.: Acad. Press, 1965. Part 2. 208 p.
110. Sauer J., Wiest H.//Angew. Chem. 1962. B. 74. N 10. S. 353.
111. Lenz T. G., Hegedus L. S.//Proc. Intern. solar Energy Soc. Silver jubilee Congress «Sun II» Colorado; 1979. V. 1. P. 154.
112. Rideout D. C., Breslow R.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 26. P. 7817.
113. Breslow R., Maitra U., Rideout D.//Tetrahedron Lett. 1983. N 18. P. 1901.
114. Laszlo P., Lucchetti J.//Ibid. 1984. N 20. P. 2147.
115. Mock W. L., Irra T. A., Wepsies J. P., Manimaran T. L.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. N 20. P. 3619.
116. Grieco P. A., Garner P.//Tetrahedron Lett. 1983. N 18. P. 1897.
117. Yates P., Eaton P.//Ibid. 1960. N 11. P. 5.
118. Yates P., Eaton P.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. N 16. P. 4436.
119. Fray G. I., Robinson R.//Ibid. 1961. V. 83. N 1. P. 249.
120. Inukai T., Kojima T.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. N 4. P. 1121.
121. Inakui T., Kojima T.//Ibid. N 6. P. 2032.
122. Inukai T., Kojima T.//Ibid. 1967. V. 32. N 4. P. 869.
123. Inukai T., Kojima T.//Ibid. P. 872.
124. McCulloch A. W., McInnes A. G.//Can. J. Chem. 1971. V. 49. N 19. P. 3152.
125. McCulloch A. W., McInnes A. G.//Ibid. 1974. V. 52. N 1. P. 143.
126. Kojima T., Inukai T.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 5. P. 1342.
127. Inukai T., Kojima T.//Ibid. 1971. V. 36. N 7. P. 924.
128. Jain P. C., Mukerjee Y. N., Anand N.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 9. P. 2996.
129. Sauer J., Lang D., Wiest H.//Chem. Ber. 1964 B. 97. N 11. S. 3208.
130. Snider B. B.//Account. Chem. Res. 1980. V. 13. N 3. P. 426.
131. Климова Е., Трешова Е., Арбузов Ю.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 4. С. 864.
132. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Авраменко В. И.//Журн. орг. химии. 1968. Т. 4. № 10. С. 1725.
133. Snider B. B., Phillips G. B.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. N 12. P. 2563.
134. Doyle M. P., Oppenhuizen M., Elliott R. C., Boelkins M. R.//Tetrahedron Lett. 1978. N 26. P. 2247.
135. Doyle M. P., Buhro M. E., Dellaris J. F.//Ibid. 1979. N 46. P. 4429.
136. Doyle M. P. et al.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. N 18. P. 3657.
137. Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И.//Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. № 6. С. 1215.
138. Киселев В. Д., Хузяшева Д. Г., Коновалов А. И.//Там же. 1983. Т. 19. № 6. С. 1268.
139. Allen C. F., Ryan R. W., Allan J. A.//J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 3. P. 778.
140. Енгибарян Р. Н., Бабаян В. О., Петров А. А.//Журн. орг. химии. 1966. Т. 2. № 8. С. 1362.
141. Thompson H. W., Melillo D. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 10. P. 3218.
142. Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И., Хузяшева Д. Г.//Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. № 10. С. 2064.
143. Brunn J., Peust S.//Z. Chem. 1976. B. 16. N 4. S. 154.
144. Kuran V., Pasynkiewicz S., Florjanczyk Z., Lucztuk E.//Macromol. Chem. 1976. V. 177. N 9. P. 2627.
145. Hirai H., Komiyama M.//J. Polym. Sci. 1974. V. 12. N 12. P. 673.
146. Brunn J., Radeglia R., Lewanscheck B., Peust S.//Z. Phys. Chem. 1977. B. 258. N 4. S. 4429.
147. Sauer J., Kredel J.//Tetrahedron Lett. 1966. N 7. P. 731.
148. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Харламова Е. Н., Шифрина Р. Р.//Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 10. С. 2246.
149. Ромм И. П. и др.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 4. С. 810.
150. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.//Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. № 9. С. 1927.
151. Ромм И. П., Бельский Л. И., Гурьянова Е. Н., Товбин Ю. К.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2478.
152. Харламова Е. Н., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. № 11. С. 2352.
153. Ромм И. П., Бельский Л. И., Гурьянова Е. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 12. С. 2783.
154. Бельский Л. И., Карманова И. Б., Громова Г. П.//Журн. орг. химии. 1973. Т. 9. № 7. С. 1499.
155. Бельский Л. И., Карманова И. Б., Волькенштейн Ю. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 8. С. 1725.
156. Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. № 7. С. 1454.

157. *Tolbert L. M., Ali M. B.*//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 6. P. 1742.
158. *Frinquelly F., Pizzo F., Tatichi A.*//J. Org. Chem. 1985. V. 50. N 6. P. 890.
159. *Tolbert L. M., Ali M. B.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 13. P. 3806.
160. *Alston P. F., Ottenbrite R. M.*//J. Org. Chem. 1975. V. 40. N 8. P. 1111.
161. *Alston P., Gordon M., Ottenbrite R., Cohen T.*//Ibid. 1983. V. 48. N 25. P. 5051.
162. *Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коновалов А. И.*//Журн. орг. химии. 1982. Т. 18. № 12. С. 2505.
163. *Киселев В. Д., Вейсман Е. А., Коновалов А. И.*//Там же. 1985. Т. 21. № 6. С. 1145.
164. *Киселев В. Д. и др.*//Там же. 1983. Т. 19. № 8. С. 1617.
165. *Киселев В. Д. и др.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы. № 60-хп-80-Деп. 18 с.
166. *Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И.*//Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. № 3. С. 665.
167. *Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И.*//Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 2. С. 311.
168. *Киселев В. Д., Хузяшева Д. Г., Коновалов А. И.*//Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. № 4. С. 884.
169. *Ромм И. П. и др.*//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 9. С. 2093.
170. *Ершов С. Д., Шардакова Л. И., Морозова Н. А., Кондратьев Ю. В.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы. № 915-хп-81-Деп. С. 188.
171. *Ершов С. Д., Кондратьев Ю. В., Суворов А. В.*//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 3. С. 494.
172. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.: Мир, 1978. 683 с.
173. *Dhar D. N.*//Chem. Rev. 1967. V. 67. N 6. P. 611.
174. *Anh N. T., Seyden-Penne J.*//Tetrahedron. 1973. V. 29. N 20. P. 3259.
175. *Houk K. N., Strozier R. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. N 12. P. 4094.
176. *Киселев В. Д., Шакиров И. М., Коновалов А. И.*//Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 5. С. 1034.
177. *Киселев В. Д., Вейсман Е. А., Коновалов А. И.*//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 10. С. 2378.
178. *Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Федорова А. Г.*//Вестн. МГУ. 1982. Т. 23. № 2. С. 114.
179. *Brownstein S., Gabe E., Lee F., Tan L.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 23. P. 1566.
180. *Klopman G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. N 2. P. 223.
181. *Hadson R. F.*//Angew. Chem. Int. Ed. 1973. V. 12. N 1. P. 36.
182. *Самуилов Я. Д.* Дис. ... д-ра хим. наук. Казань: КГУ, 1984. 387 с.
183. *Allen C. F., Ryan R. W., Allan J. A.*//J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 3. P. 778.
184. *Soo-Hoo C. K., Baxter S. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. N 25. P. 7443.
185. *Tou J., Reusch W.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45. N 24. P. 5012.
186. *Hagakawa K., Kamikawa Y., Kanematsu K.*//Tetrahedron Lett. 1982. N 21. P. 2171.
187. *Danishevsky S., Kerwin J. F.*//J. Org. Chem. 1982. V. 47. N 16. P. 3183.
188. *Bellville D. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 9. P. 2665.
189. *Bellville D. J., Wirth D. D., Bauld N L.*//Ibid. 1981. V. 103. N 3. P. 718.
190. *Hoffmann H. M., Vathke-Ernst H.*//Chem. Ber. 1981. B. 114. N 6. S. 2208.

Казанский государственный университет  
имени В. И. Ульянова-Ленина