

Теоретические исследования реакций [3 + 2]-циклоприсоединения

М.Л.Кузнецов

Московский педагогический государственный университет, Химический факультет
119021 Москва, Несвижский пер., 3, факс (495) 246 – 7766

Обобщены результаты теоретических исследований реакций [3 + 2]-циклоприсоединения, выполненных за последние 10 лет. Обсуждены механизмы этих реакций. Рассмотрено влияние различных факторов, в том числе действие катализаторов, растворителей, заместителей в молекулах, на реакционную способность соединений, а также на механизм, регио- и стереоселективность процессов. Сопоставлены результаты теоретических исследований с соответствующими экспериментальными данными.

Библиография — 328 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1045
II. Теоретические основы реакций циклоприсоединения	1046
III. Методы расчета, использующиеся при изучении реакций [3 + 2]-циклоприсоединения	1049
IV. Реакции диполей аллильного типа	1050
V. Реакции диполей пропаргил-аллильного типа	1058
VI. Реакции гетерокумуленов	1065
VII. Другие реакции	1065
VIII. Реакции внутримолекулярного циклоприсоединения	1066
IX. Заключение	1067

I. Введение

Изучение реакций [3 + 2]-циклоприсоединения ([3 + 2]-ЦП) началось более 100 лет назад с пионерской работы Бюхнера,¹ в которой описаны реакции диазоуксусного эфира с α,β -ненасыщенными эфирами. В настоящее время эти реакции широко применяются в синтетической органической химии, в частности при получении разнообразных пятичленных гетероциклических систем, которые используются в различных отраслях промышленности и в медицине, а также являются синтонами для тонкого органического синтеза.^{2,3}

В 1950 – 1960-е годы произошло резкое увеличение числа публикаций, посвященных реакциям [3 + 2]-ЦП. Это обусловило необходимость обобщения полученных результатов и стимулировало исследования, в том числе теоретические, механизма этих процессов. Начало систематическому изучению теоретических аспектов циклоприсоединения было положено Вудвордом и Хоффманом,^{4,5} разработавшими теорию перициклических процессов, а также Хьюнгеном^{6–10} и Файерстоуном,^{11–14} которые опубликовали серию работ об исследовании механизма реакций диполярного [3 + 2]-ЦП.

М.Л.Кузнецов. Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии и методики преподавания химии химического факультета МПГУ. Телефон: (495) 246 – 8354, e-mail: inorgchem@comail.ru

Область научных интересов: прикладная квантовая химия, теория координационных соединений, теория реакций циклоприсоединения.

Дата поступления 19 января 2006 г.

Однако широкое применение теоретических методов стало возможным только в 1980 – 1990-е годы, что связано с прогрессом в развитии вычислительной техники и расчетных алгоритмов. Методы квантовой химии являются мощным инструментом изучения химических реакций, в том числе циклоприсоединения. Действительно, помимо интерпретации экспериментальных данных, что важно само по себе, теоретические расчеты позволяют предсказывать многие свойства веществ и химических реакций, а иногда они являются едва ли не единственным средством изучения нестабильных соединений и интермедиатов. Кроме того, они с успехом применяются для анализа влияния различных факторов на реакционную способность соединений, скорость, регио- и стереоселективность реакции и т.д. В настоящее время процессы циклоприсоединения стали объектом интенсивного изучения методами квантовой химии.

В последние 10 лет появились монографии (например,^{2,15–18}) и обзоры, обобщающие результаты экспериментальных исследований реакций циклоприсоединения (в том числе [3 + 2]-ЦП),^{3,19–22} однако большинство обзоров теоретических работ на эту тему опубликовано до 1995 г.^{6,23–26} Хронологически последними обзорными статьями по данной тематике являются работы Гарсиа с соавт.²⁷ и Лича и Хоука.²⁸ В первой обсуждены эффекты вторичного орбитального взаимодействия преимущественно в реакциях Дильса – Альдера, а во второй рассмотрена теория реакций Дильса – Альдера с участием молекулы кислорода, нитрозо-соединений и гидрированных триазолдионов.

В настоящей работе предпринята попытка обобщить результаты теоретических исследований одного из наиболее

важных типов реакций циклоприсоединения — [3 + 2]-ЦП, — выполненных за период с 1994 по 2005 г.

II. Теоретические основы реакций циклоприсоединения

1. Классификация реакций [3 + 2]-циклоприсоединения по типу взаимодействия граничных молекулярных орбиталей

Согласно концепции граничных молекулярных орбиталей,²⁹ на которой базируется современная теория химической связи, протекание химических реакций определяется взаимодействием высшей занятой и низшей свободной МО (ВЗМО и НСМО соответственно) молекул реагентов. Одной из первых моделей, в которой реакции циклоприсоединения интерпретированы с позиции теории граничных молекулярных орбиталей, была концепция сохранения орбитальной симметрии, разработанная Вудвордом и Хоффманом (правило Вудворда–Хоффмана),⁵ которая вошла во все современные учебники по органической химии и по сей день является мощным инструментом для качественного описания этих процессов.

В качестве критерия для классификации реакций диполярного [3 + 2]-ЦП Сустман предложил использовать характер взаимодействия ВЗМО и НСМО исходных соединений.^{30, 31} Согласно этой классификации, широко применяющейся в настоящее время, реакции [3 + 2]-ЦП могут быть разделены на три группы. В группу I входят процессы, которые контролируются взаимодействием ВЗМО_{диполь}–НСМО_{дипольрофил}, так называемые реакции с нормальным электронным распределением (НЭР).[†] Группу III образуют процессы, контролируемые взаимодействием ВЗМО_{дипольрофил}–НСМО_{диполь} — реакции с инверсным электронным распределением (ИЭР).[‡] Если энергии валентных МО двух реагентов близки, то реакция контролируется обоими видами взаимодействия ВЗМО–НСМО. Такие процессы составляют группу II (рис. 1).

2. Основные типы механизмов реакций циклоприсоединения

Для реакций циклоприсоединения характерны два основных механизма: согласованный и ступенчатый. В случае согласованного циклоприсоединения реакция протекает в одну ста-

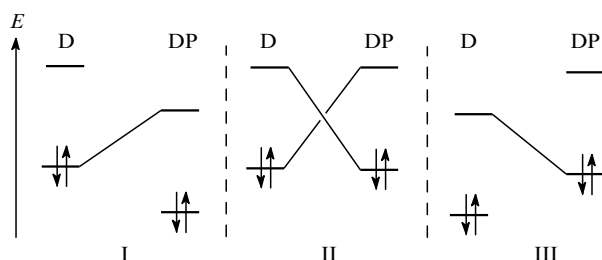


Рис. 1. Классификация реакций циклоприсоединения по Сустману. Здесь и далее D — диполь, DP — дипольрофил.

[†] В англоязычной литературе используется термин normal electron demand.

[‡] В англоязычной литературе используется термин inverse electron demand.

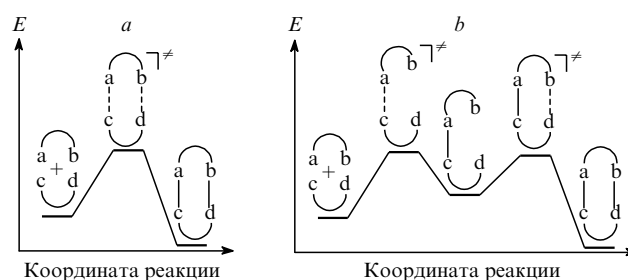


Рис. 2. Энергетические профили согласованного (a) и ступенчатого (b) циклоприсоединения.

дию через образование одного переходного состояния (ПС) (рис. 2,a).[§] Ступенчатый механизм включает несколько стадий: первая — формирование ациклического переходного состояния и затем соответствующего интермедиата, последняя — замыкание цикла с образованием конечного продукта (рис. 2,b). Получающиеся переходные состояния и интермедиаты могут быть диполярными (цвиттер-ионными), синглетными или триплетными бирадикальными структурами.

Согласованный механизм может быть синхронным или асинхронным. В первом случае сближение молекул реагентов и образование новых связей в переходном состоянии происходит строго одновременно (синхронно). Во втором случае новые связи в ПС образуются по очереди. В разных работах применяются различные критерии оценки синхронности процесса. Так, во многих статьях в качестве меры синхронности механизма использована относительная длина контактов а...с и b...d в переходном состоянии (см. рис. 2,a). Однако на практике этот критерий можно применять только для реакций, в которых взаимодействующие атомы относятся к одному типу. Если новые связи образуются между атомами разных элементов, то длины этих контактов могут существенно отличаться друг от друга даже в случае синхронного циклоприсоединения.

Более надежным критерием являются заселенности связей (например, относительные коэффициенты Уиберга³²) для контактов а...с и b...d, которые зависят от природы реагирующих атомов. Чем меньше различие коэффициентов Уиберга, тем более синхронный механизм. Однако и в этом случае информация о синхронности процесса будет неполной, так как рассматриваются только две связи, образующиеся в результате реакции. Более адекватная количественная оценка степени синхронности была введена Мойано с соавт.,³³ который предложил учитывать все связи, участвующие в процессе циклоприсоединения. Согласно этому определению, степень синхронности реакции (S_y) находят по формуле

$$S_y = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |\delta B_i - \delta B_{av}| / \delta B_{av}}{2n - 2}. \quad (1)$$

Здесь n — число связей, участвующих в реакции (для [3 + 2]-ЦП $n = 5$); δB_i — относительная вариация коэффициентов Уиберга для i -ой связи, которая рассчитывается из соотношения

[§] В англоязычной литературе для этого механизма используют также термины one-step (одноступенчатый) и two-stage (двухстадийный). Второй (не очень удачный термин) трактует образование переходного состояния из реагентов как первую стадию, а образование продуктов реакции из ПС как вторую стадию.

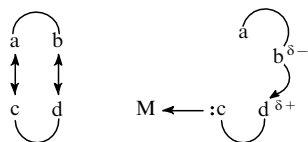
$$\delta B_i = \frac{B_i^{\text{ps}} - B_i^{\text{r}}}{B_i^{\text{p}} - B_i^{\text{r}}},$$

где индексы р, г и ps соответствуют продукту, реагентам и переходному состоянию; среднее значение вариации δB_{av} определяется из соотношения

$$\delta B_{\text{av}} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \delta B_i.$$

Для полностью синхронных процессов значение S_y равно единице, для полностью асинхронных — нулю.

На механизм реакций циклоприсоединения влияет ряд факторов, наиболее важный из которых — координация кислоты Льюиса к одному из реагентов. Как правило, образование комплекса сопровождается резким увеличением асинхронности реакции или даже приводит к переключению механизма с согласованного на ступенчатый (см. ниже). Причина такого изменения механизма объясняется с позиций зарядового контроля. При взаимодействии кислоты Льюиса с реагентом электронная плотность смещается от лиганда к катализатору (схема 1).



В результате лиганд становится более электрофильным, что облегчает атаку второго реагента только одним, отрицательно заряженным концом.

3. Влияние заместителей на энергетику реакций циклоприсоединения

Очевидно, что варьирование заместителей в молекулах реагентов должно оказывать определенное влияние на их реакционную способность. Такое влияние может быть качественно интерпретировано в рамках теории граничных молекулярных орбиталей. Так, для реакций с нормальным электронным распределением ожидается, что при введении электроноакцепторных заместителей в молекулу диполярофила и(или) донорных заместителей в молекулу диполя реакции будут протекать легче вследствие уменьшения разности энергий ВЗМО диполя и НСМО диполярофила (рис. 3,а). Напротив, при введении электронодонорных заместителей в молекулу диполярофила и(или) электроноакцепторных групп в молекулу диполя реакции замедлятся из-за увеличения ΔE граничных молекулярных орбиталей. Обратная ситуация реализуется для реакций с инверсным электронным распределением (рис. 3,б). Если энергии соответствующих граничных молекулярных орбиталей исходных реагентов приблизительно равны, то введение заместителей, приводящих к заметному перераспределению электронной плотности и действующих в противоположных направлениях для разных реагентов, должно благоприятствовать протеканию реакции. Более того, часто происходит изменение типа взаимодействия ВЗМО–НСМО, например от «слабого» НЭР к ИЭР или наоборот (рис. 3,с). Конкретные примеры таких случаев приведены ниже.

Необходимо отметить, что данное качественное рассмотрение влияния заместителей на реакционную способность реагентов упрощенное. Так, в этой модели не учтены стерические эффекты, и, кроме того, изменение энергии граничных орбиталей на практике не всегда коррелирует с типом введенного заместителя. Наконец, на активационный барьер кроме относительных орбитальных энергий реагентов

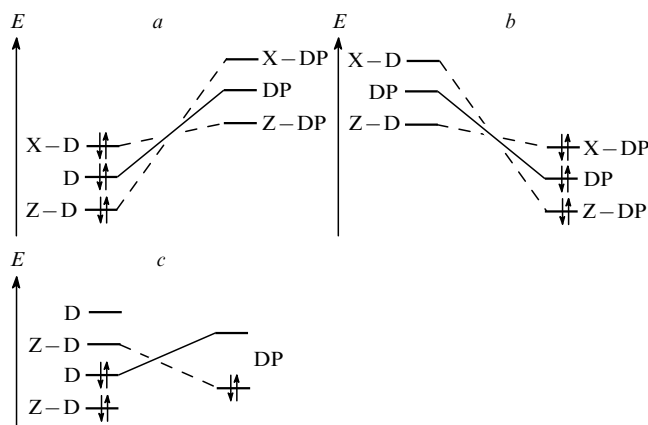


Рис. 3. Влияние заместителя на энергию граничных молекулярных орбиталей.

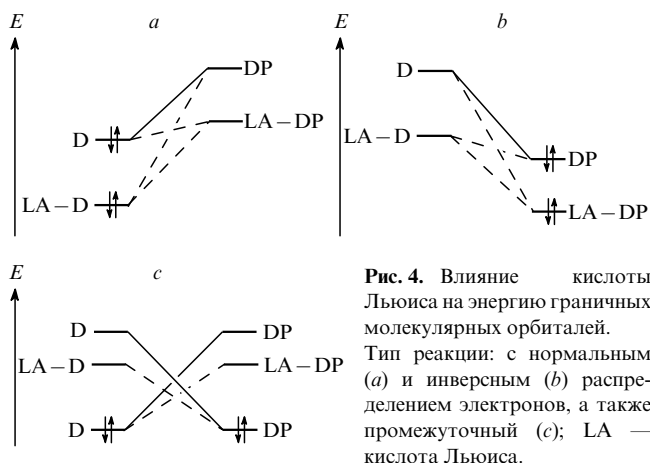
Тип реакции: с нормальным (а) и инверсным (б) электронным распределением, а также с переключением типа взаимодействия со «слабого» нормального на «слабое» инверсное распределение электронов (с); X — донорный заместитель, Z — акцепторный заместитель.

влияют и другие факторы, например природа переходного состояния и суммарный энергетический эффект процессов разрыва и образования связей при формировании переходного состояния. Таким образом, при изучении влияния заместителей на протекание реакции необходимы детальные исследования механизма процесса и количественная оценка энергии активации.

4. Влияние катализатора

Для осуществления [3 + 2]-ЦП часто требуется присутствие катализатора, например кислоты Льюиса, которая образует комплексы с молекулами реагентов. Влияние кислоты Льюиса на протекание процессов циклоприсоединения в первом приближении также может быть проанализировано с позиций теории граничных молекулярных орбиталей. Каталитическая или промотирующая активность кислоты Льюиса определяется прежде всего способом ее координации к диполю, диполярофилу или к обоим реагентам и типом взаимодействия ВЗМО–НСМО, причем катализатор в большинстве случаев оказывает влияние, аналогичное действию со стороны электроноакцепторного заместителя. Ускорение реакций с нормальным электронным распределением наблюдается при селективной координации кислоты Льюиса к диполярофилу (из-за уменьшения разности ΔE между ВЗМО диполя и НСМО диполярофила), ее связывание с диполем ведет к ингибированию реакции, а координация к обоим реагентам не оказывает значительного воздействия на скорость реакции (рис. 4,а). Для процессов с инверсным электронным распределением ситуация противоположная (рис. 4,б). Использование кислоты Льюиса в реакциях типа II способствует протеканию процесса, если она селективно присоединяется либо к диполю, либо к диполярофилу; при совместной координации эффект отсутствует (рис. 4,с).

Селективность координации металла к реагенту часто коррелирует с жесткостью (мягкостью) донорного и акцепторного центров. Так, для реакций с НЭР, если у диполярофила донорный центр является мягким основанием, а у диполя — жестким, то в качестве катализатора лучше использовать мягкую кислоту Льюиса, которая будет избирательно координироваться к диполярофилу, что приведет к ускорению процесса. Жесткий донорный центр диполяро-



фила требует использования жесткой кислоты Льюиса. Для реакций с ИЭР ситуация противоположная.

Приведенные выше рассуждения справедливы, если процесс подчиняется орбитальному контролю. Однако для объяснения эффекта катализа, кроме орбитального контроля, в ряде случаев должен быть привлечен также зарядовый контроль (особенно для дипольного [3+2]-ЦП). Действительно, выше было отмечено, что использование кислоты Льюиса приводит к повышению асинхронности процесса, который в этом случае частично можно рассматривать как реакцию нуклеофильного присоединения. Для взаимодействия последнего типа главной движущей силой являются эффективные заряды на реагирующих атомах. Рассмотрим следующий пример реакции с нормальным электронным распределением. Дипольафил $c-d$ активирован ионом металла M . Диполь $a-b$ асинхронно присоединяется к дипольофилу $M-c-d$ (см. правую часть схемы 1). В случае металлов с высокой степенью окисления (т.е. более жестких) электронная плотность сильнее смещается от фрагмента $c-d$ к металлу, и положительный заряд на атоме d увеличивается, что облегчает присоединение диполя $a-b$ отрицательным концом. Таким образом, два фактора обуславливают активирующее влияние кислоты Льюиса в межмолекулярных реакциях циклоприсоединения: селективность координации к одному из реагентов и степень смещения электронной плотности. В данном примере, если c — жесткий центр, то оба эти фактора действуют в одном направлении, если c — мягкий центр, то в противоположных направлениях.

5. Влияние растворителя

Чаще всего квантово-химические расчеты выполняют для газовой фазы (точнее, для изолированных молекул), однако реальные процессы, как правило, протекают в растворе. Для учета сольватационных эффектов используют ряд специальных моделей, аппроксимирующих влияние растворителя, — модель Кирквуда–Онзагера, поляризационную континуальную модель (PCM) и ее модификации (CPCM, IEFPCM, IPCM, SCI-PCM). Влияние растворителя на величину активационного барьера в первом приближении определяется относительной полярностью молекул реагентов и переходного состояния (если, конечно, сам растворитель не принимает участия в реакции, т.е. не входит в состав переходного состояния). Чем более полярна структура, тем сильнее понижается ее энергия в полярных средах. Если понижение энер-

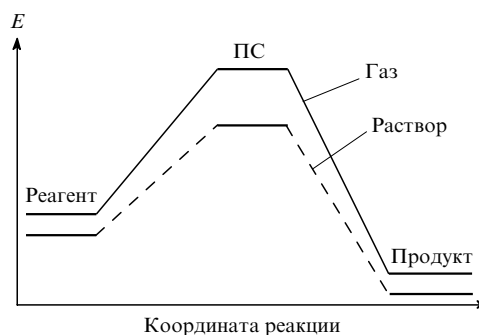
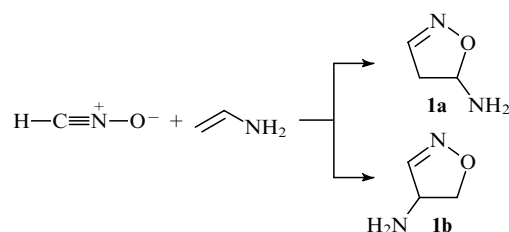


Рис. 5. Влияние сольватационных эффектов на энергию активации в случае сильнополярного переходного состояния.

гетического уровня для переходного состояния больше, чем для реагентов, то при использовании полярного растворителя энергия активации должна уменьшаться (рис. 5). Наоборот, если молекулы реагентов в целом более полярны, чем переходное состояние, то при использовании растворителя с высоким значением диэлектрической проницаемости будет наблюдаться ингибирование реакции.

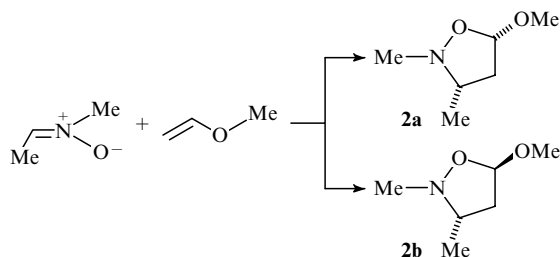
6. Хемо-, регио- и стереоселективность

Для многих реакций циклоприсоединения характерны явления хемо-, регио- и стереоселективности. Под хемоселективностью циклоприсоединения подразумевается избирательное присоединение реагента к одной из нескольких кратных связей субстрата. Региоселективность циклоприсоединения связана с присоединением реагента по данной кратной связи субстрата определенным образом. Например, в реакции формонитрилоксида $HC\equiv N^+ - O^-$ (фульминовой кислоты) с виниламином предсказывается предпочтительное образование 5-аминоизоксазолина **1a** по сравнению с 4-аминоизомером **1b**.³⁴ В данном обзоре 4-замещенный изоксазолин будем называть *мета*-, а 5-замещенный — *орто*-изомером.



Данное явление часто интерпретируют с позиций теории граничных МО в соответствии со следующим правилом: в реагирующих молекулах взаимодействуют атомы с близкими (или иногда наибольшими) орбитальными коэффициентами.³⁵ Вместе с тем региоселективность могут определять и другие факторы, в частности стерическое отталкивание заместителей, вторичное орбитальное взаимодействие, образование водородных связей и т.д.³⁶

Стереоселективность (диастерео- и энантиоселективность) обусловлена предпочтительным образованием структур, в которых окружение хиральных атомов имеет определенную стереоконфигурацию. Например, в реакции *N*,*C*-диметилнитрона $MeCH=N(Me)O$ с метилвиниловым эфиром более выгодно присоединение, приводящее к образованию диастереомера **2a**, а не **2b**.³⁷



7. Принцип жестких и мягких кислот и оснований

В настоящее время одной из наиболее распространенных концепций в химии является теория жестких и мягких кислот и оснований,^{38–40} которую успешно используют для описания реакционной способности соединений как альтернативу теории граничных молекулярных орбиталей.^{41–49} Особенно широко эту концепцию применяют для интерпретации региоселективности различных процессов, например циклоприсоединения CH_2N_2 , RN_3 , N_2O , NCO и др. к молекулам, содержащим кратные связи.^{50–54}

Согласно теории жестких и мягких кислот и оснований и методу функционала плотности, общую энергию взаимодействия между молекулами можно представить в виде суммы

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_v + \Delta E_\mu, \quad (2)$$

где ΔE_v и ΔE_μ — изменение энергии при постоянных внешнем и химическом потенциалах соответственно.^{55–58} Первое слагаемое относится к процессам переноса заряда между молекулами реагентов и в локально-локальном подходе выражается через значения химического потенциала (μ) и «мягкости» (S) реагирующих молекул А и В

$$(\Delta E_v)_{\text{AB}}^{kl} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_A - \mu_B)^2}{S_A f_{\text{Ak}} + S_B f_{\text{Bl}}} S_A S_B f_{\text{Ak}} f_{\text{Bl}}, \quad (3)$$

где f_{Ak} и f_{Bl} — функции Фукуи, отражающие реакционную способность атомов k и l в молекулах А и В и зависящие от типа рассматриваемого процесса: нуклеофильной (f^+), электрофильной (f^-) или радикальной (f^0) атаки.⁵⁹ Значения μ и S могут быть вычислены как

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2},$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \approx \frac{1}{I - A},$$

где I — потенциал ионизации, A — сродство к электрону, η — «жесткость» молекулы.⁵⁸

Второе слагаемое в уравнении (2) отражает перераспределение заряда при постоянном химическом потенциале и рассчитывается по формуле

$$(\Delta E_\mu)_{\text{AB}}^{kl} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{S_A f_{\text{Ak}} + S_B f_{\text{Bl}}},$$

причем величина λ пропорциональна эффективному числу валентных электронов, принимающих участие в реакции между А и В.^{46, 56, 57}

При анализе региоселективности циклоприсоединения обычно определяют энергии ΔE_{int} для возможных региоизомеров. Очевидно, предпочтительно будет образовываться изомер, для которого суммарная энергия взаимодействия максимальна.

III. Методы расчета, использующиеся при изучении реакций [3 + 2]-циклоприсоединения

Одними из наиболее простых и наименее затратных квантово-химических методов, использующихся в настоящее время для расчета молекулярных органических систем, являются полуэмпирические методы, такие как AM1, PM3, MNDO, INDO, ZINDO и др., отличающиеся друг от друга параметризацией. И хотя в некоторых случаях расчетные данные, полученные с использованием этих приближений, хорошо согласуются с экспериментальными результатами,^{60, 61} чаще предсказанные свойства существенно отличаются от наблюдаемых.^{62–64} Поэтому относиться к результатам, полученным в этих приближениях, следует с известной долей осторожности. В настоящее время нецелесообразно использовать полуэмпирические методы для изучения низкомолекулярных органических систем. Вместе с тем такие методы могут быть полезны, если не ставить целью получить надежные количественные энергетические характеристики процесса и изучить его механизм, а важно провести экспресс-оценку общих тенденций и корреляций,⁶⁵ а также при изучении молекул, содержащих большое число атомов (например, макро- и биомолекул), когда использование более точных приближений затруднено или невозможно.

Среди неэмпирических методов до недавнего времени наиболее распространенным был метод Хартри–Фока (HF). С помощью этого приближения часто неплохо воспроизводятся структурные параметры молекул (прежде всего длины связей между атомами элементов первого–третьего периодов).⁶⁶ Однако метод HF не учитывает эффекты электронной корреляции, поэтому соответствующие расчеты дают сильно завышенные значения активационных барьеров и частот в колебательных спектрах. Действительно, для реакций циклоприсоединения энергии активации, найденные в приближении HF, оказываются в 1.5–2.5 раза выше, чем экспериментальные оценки или активационные барьеры, полученные в высокоуровневых приближениях.^{67–73} Таким образом, использование метода HF для изучения реакций циклоприсоединения нецелесообразно.

Одним из наиболее «простых» неэмпирических методов, учитывающих эффекты электронной корреляции, является метод Меллера–Плессета, основанный на теории возмущения (MP2 — метод Меллера–Плессета второго порядка). Результаты, полученные с помощью этого приближения, более близки к экспериментальным данным, чем результаты, полученные методом HF, поэтому в настоящее время метод MP2 довольно широко используют, в том числе при изучении реакций ЦП.^{67, 70, 74–76} Однако существенно большие затраты компьютерного времени на MP2-расчеты несколько ограничивают область их применения (особенно для систем, содержащих атомы переходных металлов). Кроме того, в некоторых случаях структурные параметры, вычисленные в приближении MP2, довольно сильно отличаются от экспериментальных данных (иногда различие даже больше, чем дает метод HF).⁶⁶ Также имеются сообщения о том, что в случае высокоспиновых систем решения, полученные методом MP2, имеют существенную долю спинового «загрязнения», а это может влиять на результаты расчетов.^{77–79} Тем не менее данное приближение остается одним из наиболее популярных для расчетов молекулярных систем среднего размера.

Существуют другие высокоуровневые приближения, нередко дающие результаты, прекрасно коррелирующие с экспериментальными данными, такие, например, как методы Меллера–Плессета более высоких порядков (MP3, MP4DQ, MP4SDQ, MP4SDTQ; буквы S, D, T, и Q означают, что в соответствующих расчетах учитываются однократные, двукратные, трехкратные и(или) четырехкратные возбуждения), метод связанных кластеров (CCD, CCSD, CCSD(T)) и метод

квадратичного конфигурационного взаимодействия (QCISD(T)), метод многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF или CASSCF), а также композитные методы (G1, G2, CBS), которые дают значения энергий, наиболее близкие к экспериментальным (со средним отклонением 3–4 кДж·моль⁻¹). В ряде работ указано, что расчетные значения энергий активации и энергетического эффекта процессов циклоприсоединения сильно зависят от уровня учета эффектов электронной корреляции. Например, для реакций [3+2]-ЦП диазометана, фульминовой кислоты³⁵ и метилазида⁸⁰ с C₂H₄ и озона с изопреном⁷⁴ энергия активации изменялась на 20–40 кДж·моль⁻¹ при переходе от метода MP2 к MP4, QCISD или CCSD(T). В других публикациях, напротив, отмечена слабая зависимость энергетических параметров от используемого метода и базиса. Так, значение E_a при взаимодействии нитрона CH₂=N(Me)O с ацетонитрилом варьируется в пределах от 48 до 59 кДж·моль⁻¹ при использовании методов MP2/6-31G*, MP4SDTQ//B3LYP/6-31G*, MP4SDTQ//MP2/6-31G*, CCSD(T)//B3LYP/6-31G*, CCSD(T)//MP2/6-31G*, CBS-Q и B3LYP/6-31G* (см.⁷²).

Анализ литературных данных по влиянию приближения на результаты расчетов реакций циклоприсоединения показал следующее. Относительные энергии, полученные методами MP4SDTQ, CCSD(T) и QCISD(T) в одном и том же базисе, часто имеют близкие значения и хорошо согласуются с экспериментальными данными.^{72,81} Метод CASSCF часто дает завышенные оценки энергий активации для согласованного механизма циклоприсоединения. Следствием этого является переоценка устойчивости бирадикальных структур и возможности ступенчатого механизма даже при использовании большого активного пространства.^{82–84} Однако расчеты CASSCF с коррекцией полученных энергий в приближении MP2 (CASPT2//CASSCF) дают результаты, близкие к результатам расчетов методами CCSD(T), G2 и CBS.^{83,85} Более того, иногда только с помощью приближений CASSCF и CASPT2 можно корректно описать системы с открытой электронной оболочкой (например, бирадикальные структуры), а также возбужденные состояния. Вместе с тем для теоретического изучения структур с закрытой электронной оболочкой в основном состоянии можно рекомендовать методы MP4SDTQ, CCSD(T) и QCISD(T). Приближения G2 и CBS являются одними из наиболее точных; они дают результаты, прекрасно согласующиеся с экспериментом, но имеют ограниченное применение: их можно использовать только для описания малых молекулярных систем.

Наконец, имеется еще одна группа методов, учитывающих эффекты электронной корреляции, — методы функционала плотности (DFT). Такие методы сочетают довольно высокую точность расчетов, с одной стороны, и сравнительно небольшие затраты компьютерного времени — с другой. Это определяет чрезвычайную популярность DFT при изучении молекулярных органических и металлоорганических систем. В большинстве теоретических работ по реакциям циклоприсоединения, где использован этот метод, применен функционал B3LYP. Результаты, полученные в приближении B3LYP, часто хорошо соответствуют экспериментальным данным, и во многих случаях это приближение является оптимальным. Тем не менее очевидно, что при поиске наиболее адекватного метода при теоретическом исследовании новой реакции циклоприсоединения необходимо проводить тестирование различных приближений применительно к этому процессу и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. При отсутствии последних (ситуация довольно типичная) применимость того или иного метода можно косвенно оценить, проведя сравнение с данными, полученными в наиболее высокоуровневом приближении (G2, CBS, CCSD(T) и др.).

Помимо расчетных методов, на результаты также может влиять выбор базиса. В настоящее время наиболее популярным при исследовании реакций циклоприсоединения органических молекул среднего размера является валентно-расщепленный базис гауссовых функций 6-31G*. Для корректного описания изучаемых систем в большинстве случаев необходимо использовать поляризационные функции. Кроме того, при изучении анионных структур в базис также необходимо включать диффузные функции (например, базисы 6-31+G**, 6-31+G**, 6-31++G**). В случае малых молекул возможно (и желательно) использование более расширенных базисов (например, 6-311G**, 6-311+G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ и т.д.). Если в состав реагирующих молекул входят атомы переходных элементов, то внутренние электроны таких атомов обычно аппроксимируются псевдопотенциалами (LanL2DZ, LanL2MB, штутгартские псевдопотенциалы и т.д.), которые могут также учитывать релятивистские эффекты, что особенно важно в случае атомов тяжелых элементов пятого и шестого периодов.

Энергетические характеристики реакции циклоприсоединения часто чувствительны не столько к изменению базиса, сколько к варьированию метода.^{35,72,73,80,83} Так, для реакций CH₂N₂ и HCNO с C₂H₄ и C₂H₂ расширение базиса от 6-31G* до 6-31+G**, 6-311+G*, 6-311++G** и 6-311++G(2df,2p) (методы MP2, CCSD(T) и MP4SDTQ) ведет к изменению энергии активации только на 0.2–2.3 кДж·моль⁻¹ (см.^{35,83}). Однако в некоторых работах, напротив, отмечено сильное отличие активационного барьера для разных базисов.⁷¹ Таким образом, при изучении новых реакций циклоприсоединения необходимо проводить тестирование различных базисных наборов с целью анализа устойчивости решения к изменению базиса.

IV. Реакции диполей аллильного типа

Большинство реакций [3+2]-ЦП представляет собой дипольное циклоприсоединение (молекула одного из реагентов является диполем, а другого — дипольрофилом).

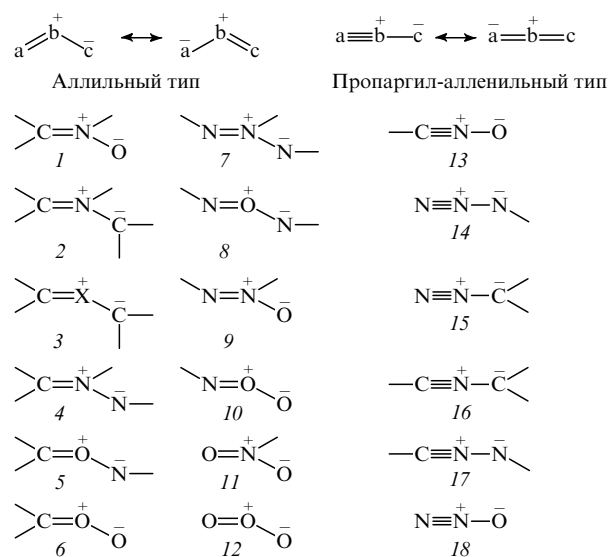


Рис. 6. Основные типы 1,3-диполей.

1 — нитроны; 2 — илidy; 3 — карбонил-, тио- и селенокарбонилidy; 4 — азометинимины; 5 — карбонилимины; 6 — карбонилоксиды; 7 — азоимины; 8 — нитрозоимины; 9 — азоксисоединения; 10 — нитрозоксиды; 11 — нитросоединения; 12 — озон; 13 — нитрилоксиды; 14 — азиды; 15 — диазоалканы; 16 — нитрилidy; 17 — нитрилимины; 18 — закись азота.

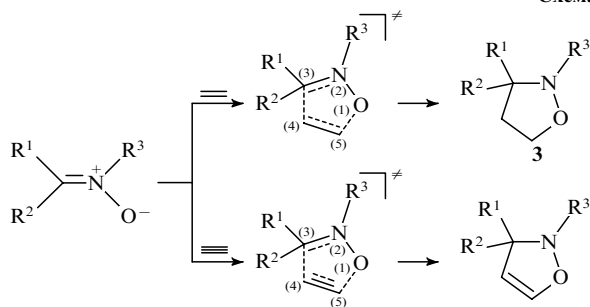
Молекулы-диполи, т.е. молекулы, имеющие в своем составе сильнополярные связи и фрагменты, атомы которых имеют целочисленные положительный и отрицательный формальные заряды по крайней мере в одной из граничных структур, принято делить на два основных класса — диполи аллильного и пропаргил-алленильного типов (рис. 6). Соединения первого типа имеют угловую геометрию реакционного фрагмента из-за sp^2 -гибридизации орбиталей центрального атома; для второго типа характерны sp -гибридизация атомных орбиталей и линейная геометрия.

К диполям аллильного типа относятся нитроны, илиды, в том числе азометинилиды, карбонил-, тио- и селенокарбонилиды, азометинимины, карбонилимины, карбонилосиды, азоимины, нитрозоимины, азоксисоединения, нитрозооксиды, нитросоединения и озон. Кроме того, формально в качестве диполей можно рассматривать оксо-ионы и оксиды переходных металлов.

1. Нитроны

Циклоприсоединение нитронов к алкенам (схема 2) — один из наиболее изученных процессов дипольного $[3+2]$ -ЦП, в результате которого образуется изоксазолидин 3.

Схема 2

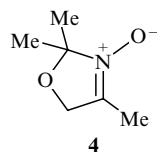


Процессы $[3+2]$ -ЦП с участием нитронов часто относят к типу II по классификации Сузмана.^{86,87} Варьируя заместители в молекуле нитрона или дипольярофила, можно легко менять тип взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали с низшей свободной молекулярной орбиталью, а следовательно, тип реакции: либо с нормальным, либо с инверсным электронным распределением. Действительно, циклоприсоединение нитронов к таким электронодефицитным дипольярофилам, как акрилонитрил ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$),⁸⁸ акролеин ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$),⁸⁹ метилпропионат ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$) (см.^{88,90}) и метилакрилат ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$),⁹¹ алкинкарбеновый комплекс хрома $((\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})$,⁹⁰ фторалкены и фторалкины,^{92,93} нитроалкены ($\text{R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{NO}_2$),^{94–97} этиленсульфонилхлорид ($\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{Cl}$),⁹⁸ определяются взаимодействием $\text{ВЗМО}_{\text{нитрон}} - \text{НСМО}_{\text{дипольярофил}}$, тогда как использование алкенов с электронодонорными заместителями, например метилвинилового эфира ($\text{CH}_2=\text{CHOMe}$),³⁷ ведет к переключению типа реакции на ИЭР.

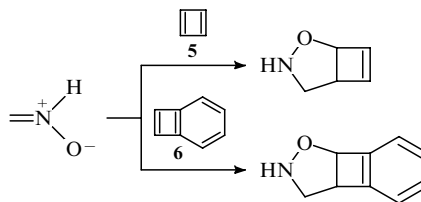
а. Реакции с алкенами и алкинами. Механизм реакций

Большинство авторов указывают на согласованный механизм термического циклоприсоединения нитронов.^{37,82,88,93,98–103} Так, для наиболее устойчивых переходных состояний реакций N,C -диметилнитрона ($\text{MeCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}$) с $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$ (см.³⁷) и циклического нитрона 4 с метилпропионатом и акрилонитрилом⁸⁸ разность коэффициентов Уиберга для контактов $\text{C}(3)\cdots\text{C}(4)$ и $\text{O}(1)\cdots\text{C}(5)$ (см. схему 2) изменяется в пределах от 0.13 до 0.27, что указывает на асинхронный механизм. Расчет S_y для циклоприсоединения $\text{CH}_2=\text{NHO}$ к этилену и ацетилену

показал, что данные процессы имеют высокую степень синхронности ($S_y = 0.92$).^{99,100} Интересно, что высокая синхронность установлена также для реакций $\text{CH}_2=\text{NHO}$ с такими несимметричными дипольярофилами, как $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_3$ и $\text{CH}\equiv\text{CCF}_3$.⁹³



Работы^{82,104} посвящены изучению механизма циклоприсоединения нитрона $\text{CH}_2=\text{NHO}$ к этилену и циклобутadienam 5 и 6. Результаты расчетов с использованием методов B3LYP, CASSCF и QCISD свидетельствуют о согласованном механизме взаимодействия нитрона с $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и с соединением 6; в случае присоединения к циклобутadiену 5 согласованный и ступенчатый механизмы равновероятны вследствие явно выраженного антиароматического характера соединения 5. При взаимодействии нитронов с алленом ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) ступенчатое циклоприсоединение (с образованием бирадикального интермедиата) более энергетически выгодно, чем согласованное.¹⁰⁵



б. Влияние кислоты Льюиса на механизм процесса

При введении в систему кислоты Льюиса в качестве катализатора происходит резкое увеличение асинхронности процесса.^{37,106,107} (о причинах см. выше). Так, в реакции комплекса $\text{MeCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}\cdots\text{BH}_3$ с $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$ разность коэффициентов Уиберга для контактов $\text{C}(3)\cdots\text{C}(4)$ и $\text{O}(1)\cdots\text{C}(5)$ в переходном состоянии (см. схему 2) увеличивается с 0.13 (для некаталитического процесса) до 0.27.³⁷ В работе¹⁰⁶ обсуждено влияние кислоты Льюиса (BH_3 и BF_3) на механизм, энергетику, регио- и стереоселективность реакции $\text{CH}_2=\text{NHO}$ с акролеином. При координации BH_3 к акролеину энергия активации уменьшается от 105 до 53 кДж·моль⁻¹ и увеличивается асинхронность процесса. При координации этой кислоты Льюиса к нитрону происходит ингибирование реакции (значение E_a увеличивается на 18 кДж·моль⁻¹), а синхронность несколько возрастает. Необходимо отметить, что к значениям энергий активации, вычисленным в этой работе, следует относиться с осторожностью, так как они были получены в приближении HF, т.е. без учета электронной корреляции (для сравнения, экспериментально определенная энтальпия активации термической реакции $\text{PhCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ с $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$ равна 65.7 кДж·моль⁻¹ (см.^{7,108})). Тем не менее качественный характер влияния кислоты Льюиса на реакционную способность (т.е. ускорение реакции при селективной координации BH_3 к дипольярофилу) согласуется с предсказаниями теории граничных молекулярных орбиталей для процессов с нормальным электронным распределением, к которым относится данная реакция. Интересно также, что координирование BF_3 (вместо BH_3) к нитрону приводит к переключению механизма с согласованного на ступенчатый. Соответствующие расчеты позволили установить интермедиат михаэлевского типа для этой реакции.

В работе⁶² изучены два возможных механизма взаимодействия *N*-бензил-*C*-(2-пиридил)нитрона, координированного цинком, с аллиловым спиртом. Однако использованный авторами полуэмпирический метод PM3 не позволил адекватно описать изучаемые системы и привел к противоречию с экспериментальными данными.

в. Сольватационные эффекты

Как правило, реакции дипольного [3+2]-ЦП нитронов включают стадию образования полярных переходных состояний, но и сам исходный нитрон также является диполем. Если второй реагент имеет заметный дипольный момент, то общая полярность реагентов оказывается выше, чем полярность переходного состояния. Таким образом, для реакций этого типа можно ожидать увеличения энергии активации при использовании полярного растворителя. Это подтверждено экспериментальными^{109–111} и теоретическими^{37, 94, 100} исследованиями. Действительно, в работе Доминго³⁷ показано, что активационный барьер для реакции $\text{MeCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}\cdots\text{BH}_3$ с $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$ при переходе от газовой фазы к раствору в CH_2Cl_2 увеличивается на 7–8 кДж·моль^{–1}. Подобный эффект получен также для реакции $\text{CH}_2=\text{NHO}$ с неполярным этиленом, в то же время при взаимодействии данного нитрона с ацетиленом E_a несколько снижается при переходе к раствору в MeCN .¹⁰⁰ Кроме того, сольватирование сопровождается увеличением асинхронности образования соответствующего переходного состояния или даже заменой согласованного механизма реакции ступенчатым, например вследствие стабилизации полярного ациклического интермедиата в полярном растворителе, как при взаимодействии $\text{PhR}^1\text{C}=\text{N}(\text{Ph})\text{O}$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}$) с нитроалкенами $\text{R}^2\text{CH}=\text{CHNO}_2$ ($\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4, CN, CCl_3).^{94, 101, 112}

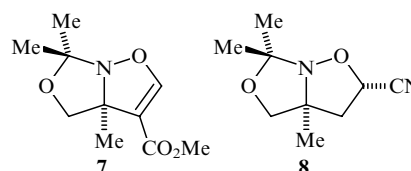
г. Регио- и стереоселективность

Вопрос о природе регио- и стереоселективности процессов [3+2]-ЦП — один из наиболее интересных и важных. Региоселективность часто интерпретируют с позиций теории граничных молекулярных орбиталей как результат предпочтительного взаимодействия атомов диполя и дипольрофила с наибольшими коэффициентами для граничных молекулярных орбиталей. Вместе с тем в случае нитронов оба вида взаимодействия — и $\text{ВЗМО}_{\text{нитрон}} - \text{НСМО}_{\text{дипольрофил}}$, и $\text{ВЗМО}_{\text{дипольрофил}} - \text{НСМО}_{\text{нитрон}}$ — играют заметную роль, а орбитали всех реагирующих атомов в граничных молекулярных орбиталях имеют близкие коэффициенты. Этим обусловлена встречающаяся иногда низкая региоселективность этих реакций.^{88, 113, 114}

Выше отмечено, что введение в молекулу нитрона или дипольрофила электронодонорных или электроноакцепторных заместителей приводит к доминированию одного из видов взаимодействия $\text{ВЗМО} - \text{НСМО}$, а следовательно, к увеличению региоселективности реакции. Например, результаты экспериментальных^{115–118} и теоретических^{34, 37, 89, 93, 94, 98, 101, 118, 119} исследований показали, если при взаимодействии нитронов с олефинами в молекуле дипольрофила имеется электронодонорный заместитель (например, Alk, OAlk, NH_2), то, как правило, предпочтительно образуются *орто*-изомеры, а если электроноакцепторный заместитель (например, CHO, CF_3 , NO_2 , SO_2Cl) — то *мета*-изомеры. Варьируя заместители в молекуле нитрона, также можно модифицировать региоселективность. Например, использование нитронов $\text{CH}_2=\text{N}(\text{R})\text{O}$ в реакции с $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ приводит к исключительному выделению *орто*-изомера, тогда как в случае *C*-замещенных нитронов

реакция протекает в сторону образования *мета*-изомера (*мета*-селективность).^{120, 121}

Для взаимодействия циклического нитрона **4** с метилпропиолатом в работе⁸⁸ предсказана явная *мета*-селективность. В соответствии с расчетом в основном должен образовываться изомер **7** (разность энергий активации составляет 11 кДж·моль^{–1} в приближении PCM-B3LYP/6-31G* и соответствует соотношению выходов *мета*- и *орто*-соединений 85:1), что согласуется с экспериментальными данными об исключительном образовании *мета*-изомера в реакции соединения **4** с этилпропиолатом.⁸⁸

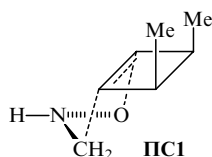


Даже незначительные изменения относительных активационных барьеров для образования *мета*- и *орто*-изомеров приводят к существенным вариациям относительных выходов региоизомеров (вследствие экспоненциальной зависимости в формуле Больцмана), поэтому теоретическая оценка региоселективности может сильно зависеть от метода расчета и выбранного базиса. Расчет для реакции присоединения нитрона **4** к акрилонитрилу, проведенный авторами той же работы⁸⁸, показал слабую *мета*-селективность в приближении B3LYP/6-31G* и слабую *орто*-селективность (образование продукта **8**) в приближении B3LYP/6-31+G* (т.е. при введении в базис диффузных функций). Можно ожидать, что дальнейшее расширение базиса и использование более высокоуровневых методов (например, MP4 или CCSD(T)) приведет к лучшему согласию с экспериментальными выводами об исключительном образовании *орто*-изомера в этой реакции.

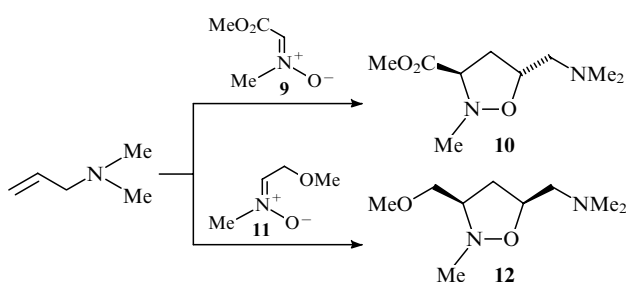
Иногда регио- и стереоселективность определяются природой растворителя и наличием кислоты Льюиса.^{37, 100, 122, 123} Так, взаимодействие $\text{CH}_2=\text{N}(\text{R})\text{O}$ с нитроэтиленом ($\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$) не является региоселективным в газовой фазе, тогда как учет растворителя определяет преимущественное образование *орто*-изомера через *эндо*-переходное состояние в согласии с экспериментом (см. выше).¹⁰⁰ Увеличение регио- и стереоселективности при введении кислоты Льюиса обнаружено в работе³⁷ при расчете взаимодействия $\text{MeCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ с $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$. Соотношение выходов *экзо*-изомер : *эндо*-изомер возрастает с 3.8:1 (B3LYP/6-31G*, термическая реакция) до 29:1 (процесс, катализируемый BH_3). Для сравнения, экспериментальное соотношение таких изомеров для реакции $\text{CH}_2\text{OCMe}_2\text{OCH}=\text{N}(\text{O})\text{CMe}_2\text{OCH}_2$ с $\text{CH}_2=\text{CHOEt}$ составляет 3:1.⁸⁸ *Экзо*-Стереоселективность обусловлена отсутствием стерических затруднений при формировании переходных состояний, которые имеются в случае *эндо*-изомера.

Стерическая дестабилизация является одной из основных причин стереоспецифического протекания реакции нитронов с *цис*-3,4-диметилциклобутеном¹²⁴ и электронодефицитными алкенами, содержащими объемные заместители.¹²⁵ В первом случае сильное взаимодействие между атомами нитрона и метильными группами дипольрофила ведет почти к исключительному образованию *анти*-изомера через *экзо*-переходное состояние (ПЦ1). Энергия активации для получения соответствующего *син*-продукта оказывается на 8.6 кДж·моль^{–1} выше (расчетное и экспериментальное соотношения *син*-продукт : *анти*-продукт составляют 97:3 и $\geq 99:1$ соответственно), а *эндо*-присоединение на 33–39 кДж·моль^{–1} менее выгодно по сравнению с *экзо*-присоединением. *Анти*-Присоединение предпочтительно и для реакций $\text{CH}_2=\text{NHO}$ с еноловыми эфирами, однако в

этом случае стереоселективность зависит главным образом от электростатических эффектов.¹²⁶



Влияние природы заместителя в молекуле диполя на стереоселективность процесса циклоприсоединения обсуждено в работе¹²⁷. Реакция модельных соединений — *E*-изомера нитрона $\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ (**9**) и *N,N*-диметилаллиламина — должна приводить к преимущественному выходу *транс*-продукта **10** посредством *экзо*-присоединения, тогда как в случае нитрона **11** должен образовываться главным образом *цис*-изомер **12**, и последний процесс будет контролироваться кинетически.



Эти выводы работы¹²⁷ прекрасно согласуются с экспериментальными наблюдениями. Аналогично, *Si*-*экзо*-фациальная стереоселективность была рассчитана для реакции *C*-[(4*S*)-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]-*N*-метилнитрона с этил-2-ацетоксиакрилатом¹²⁸ (теоретические и экспериментальные соотношения для наиболее устойчивых *Si*-*экзо*- и *Re*-*экзо*-изомеров составляют 7:1 и 2:1 соответственно) и с винилацетатом.¹²⁹ Вместе с тем реакции циклоприсоединения последнего нитрона к метилакрилату,¹³⁰ *C*-(2-фурил)-*N*-метилнитрона к винилацетату,¹³¹ нитронов к ненасыщенным арилсульфонам,¹³² а также пирозолон-*N,N*-диоксидов к эпоксиафталину¹³³ протекают *эндо*-селективно.

В некоторых случаях стереоселективность определяется эффектом вторичного орбитального взаимодействия, под которым понимается взаимодействие орбиталей атомов, не принимающих непосредственного участия в реакции циклоприсоединения, например атомов *b* и *g* или *b* и *f* (рис. 7). Очевидно, если вторичное орбитальное взаимодействие связывающее, то должна наблюдаться стабилизация данной стереоконфигурации, а если разрыхляющее — ее дестабили-

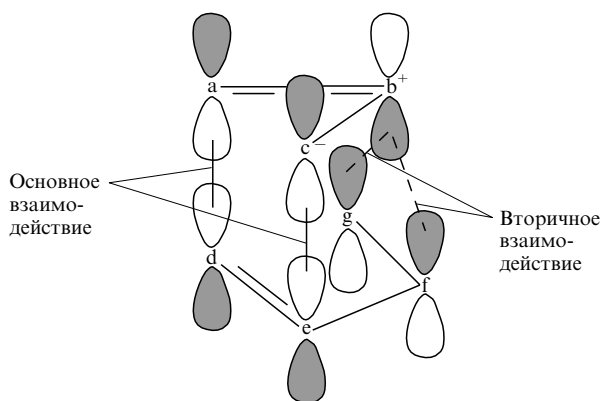
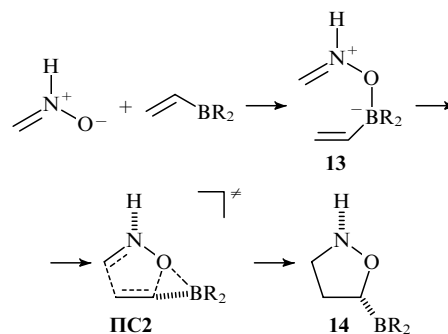


Рис. 7. Основное и вторичное орбитальные взаимодействия.

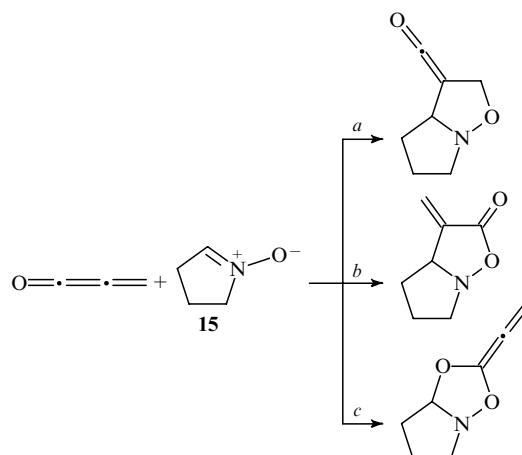
зация. Действительно, *эндо*-стереоселективность, теоретически предсказанная для присоединения нитронов к *s*-*цис*-акролеину ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), определяется связывающим вторичным орбитальным взаимодействием между *p*-орбиталями атома азота нитрона и атомов карбонильной группы алкена.^{34, 134} Однако следует отметить, что в некоторых работах (например, в обзоре Гарсия и др.²⁷) ставится под сомнение роль вторичного орбитального взаимодействия в стереоспецифическом протекании реакций.

В работе¹³⁵ изучены модельные реакции нитрона $\text{CH}_2=\text{NHO}$ с винилборанами $\text{CH}_2=\text{CHBR}_2$. Процесс [3+2]-ЦП должен идти регио- и *эндо*-стереоселективно с высокой скоростью через образование ациклического комплекса **13** с выделением *орто*-изомера **14**.



Региоселективность и низкие активационные барьеры обусловлены сильным взаимодействием между атомами бора и кислорода в комплексе **13** и соответствующем переходном состоянии ПС2. Другие возможные механизмы данного процесса, а именно циклизация с образованием шестичленного борсодержащего цикла, О-борирование и окисление, бесспорно, менее энергетически выгодны по сравнению с циклоприсоединением. Использование диметилзамещенных винилборанов $\text{CH}_2=\text{CHVMe}_2$ и $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHVBH}_2$ ведет к увеличению энергии активации, тогда как в случае дихлорвинилборана $\text{CH}_2=\text{CHVCl}_2$ активационный барьер понижается в соответствии с предсказаниями теории граничных молекулярных орбиталей для реакций с нормальным электронным распределением. Необходимо отметить, что в настоящее время нет экспериментальных данных, которые позволили бы подтвердить или опровергнуть эти теоретические предсказания.

Если в молекуле диполярофила имеются несколько кратных связей, то возможно избирательное присоединение диполя по одной из них (явление хемоселективности). Так, в работе¹³⁶ обсуждена хемоселективность реакции циклического нитрона **15** с метилкетеном. Реакция может проте-

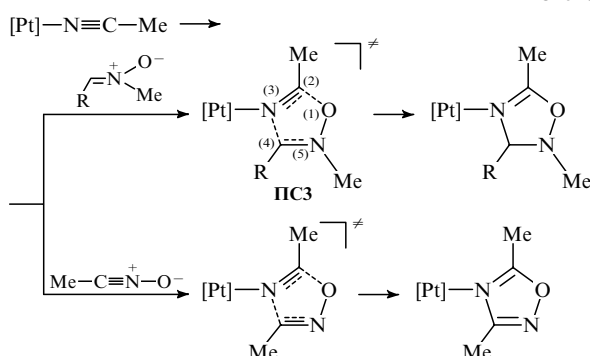


каты по трем путям, из которых циклоприсоединение по концевой связи $C\equiv C$ оказывается наиболее кинетически выгодным (энергии активации, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G* для путей *a*, *b* и *c* равны 16, 23 и 87 кДж·моль⁻¹ соответственно). Это согласуется с экспериментальными данными о выделении соответствующего региоизомера.

д. Другие диполярофилы

В работах ^{72, 137} обобщены результаты исследования реакций циклических и ациклических нитронов со свободными нитрилами $RC\equiv N$ и координированными к платине в комплексах *trans*-[PtCl₂(NCMe)₂] (**16**) и *trans*-[PtCl₄(NCMe)₂] (**17**) (схема 3).

Схема 3



[Pt] = *trans*-[PtCl_n(NCMe)]; *n* = 2, 4.

Исследование было предпринято с целью установить причины активации нитрилов в комплексах по сравнению с некоординированными лигандами, детально проанализировать механизмы реакций, а также влияние различных факторов (растворителя, природы заместителя, метода расчета) на энергетические характеристики процессов. Экспериментально наблюдаемое ^{138, 139} увеличение реакционной способности в ряду MeCN – **16** – **17** интерпретировано как результат уменьшения энергии HСМО нитрила в этом ряду (орбитальный контроль) и роста эффективного заряда на β-атоме углерода нитрильной группы (зарядовый контроль).¹⁴⁰ Анализ распределения электронной плотности по методу Бейдера в переходных состояниях ПСЗ показал, что при координации нитрила происходит не только изменение типа реакции с промежуточного на нормальное электронное распределение, но и переключение механизма с синхронного для MeCN (*S_y* = 0.92) на промежуточный между согласованным циклоприсоединением и нуклеофильным присоединением атома кислорода нитрона к β-атому углерода нитрила (*S_y* = 0.69 и 0.53 для реакций соединений **16** и **17** соответственно). Именно таким переключением механизма можно объяснить резкое увеличение реакционной способности нитрилов при координации. Тем не менее для всех переходных состояний была обнаружена циклическая критическая точка (рис. 8), что говорит о циклической природе переходного состояния даже в реакции комплекса **17**.

Результаты расчетов подтвердили, что при связывании нитрила в комплексах **16** и **17** резко уменьшается свободная энергия Гиббса активации и энергетический эффект реакции (ΔG) увеличивается по абсолютной величине (табл. 1), что очень хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемым изменением реакционной способности нитрилов. Интересно, что «электронная» энергия активации относительно уровня реагентов при взаимодействии $CH_2=N(Me)O$ с комплексом **17** отрицательна и составляет –23 кДж·моль⁻¹ (расчет в приближении B3LYP/6-31G*).

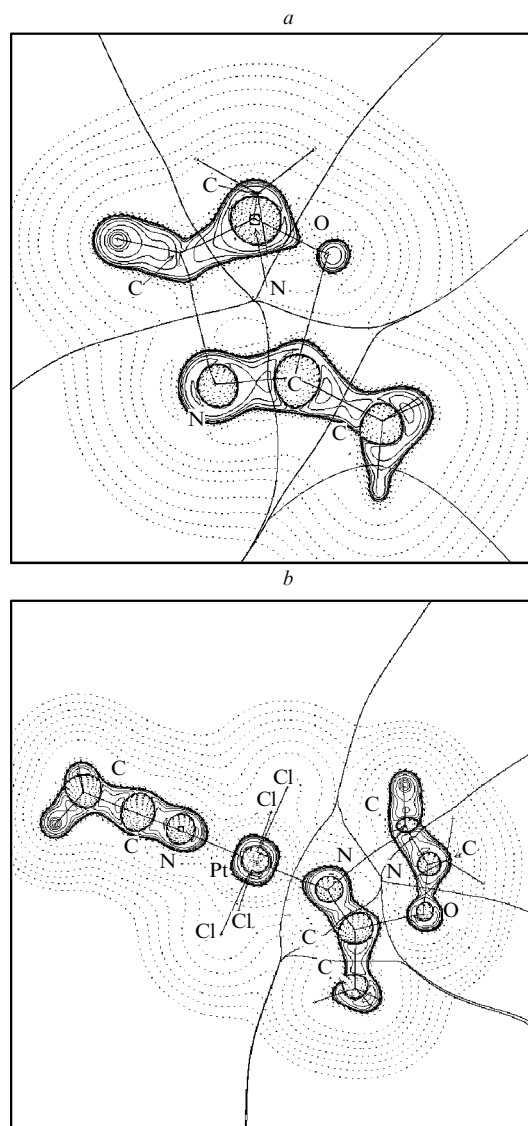


Рис. 8. Контурная диаграмма распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$, пути связей и поверхности нулевого потока для переходных состояний реакций нитрона $CH_2=N(Me)O$ с MeCN (*a*) и комплексом **17** (*b*).

Однако E_a относительно ориентационного комплекса, образующегося на ранних стадиях реакции, а также свободная энергия Гиббса активации относительно реагентов оказываются положительными (20 и 34 кДж·моль⁻¹ соответственно). Таким образом, в шкале E_a (которая, по сути, представляет собой $\Delta H^\ddagger$ при 0 К) энергетический уровень, соответствующий ориентационному комплексу, располагается ниже, чем уровень реагентов. С учетом энтропийного фактора получается, что равновесие, тем не менее, смещено в сторону образования исходных соединений. Такая ситуация характерна для реакций циклоприсоединения с участием высокоактивированных реагентов (см., например, работы ^{141–143}).

Изучение влияния природы заместителя на энергетику реакции показало, что при введении электроакцепторных групп в молекулу нитрила процесс протекает легче. Действительно, для реакции $CH_2=N(Me)O$ с RCN получены энергии активации 59 и 54 кДж·моль⁻¹ при R = Me и Ph соответственно. С-Алкилнитроны оказываются более реакционноспособными, чем С-арилнитроны ($\Delta G^\ddagger$ = 127 и

Таблица 1. Относительные энергетические характеристики (кДж·моль⁻¹) циклоприсоединения CH₂N(Me)O к MeCN, комплексам **16** и **17** (B3LYP/6-31G*, ECP на атоме Pt).^a

Реагент	<i>E_a</i>	Δ <i>H</i> [‡]	Δ <i>G</i> [‡]	Δ <i>E</i>	Δ <i>H</i>	Δ <i>G</i>
MeCN	59 (66) 67 [71] ^a [71 (78)] ^b	62 [74] ^b	116 [128] ^b	-100 (-83) -91 [-97] ^a [-97 (-81)] ^b	-88 [-86] ^b	-32 [-30] ^b
16	13 (19) 24 [27] ^a	14	82	-147 (-130) -136 [-129] ^a	-137	-64
17	-23 (-17) -15 [0] ^a	-16	34	-170 (-152) -163 [-151] ^a	-155	-93

Примечания. 1. Характеристики приведены относительно суммарной энергии реагентов. 2. В круглых и квадратных скобках приведены величины, скорректированные на энергию нулевых колебаний и на сольватационный эффект соответственно. Курсивом выделены величины, скорректированные на базисную суперпозиционную ошибку.

^a CPCM-Расчеты на базе газовой фазной равновесной геометрии. ^b Полная оптимизация геометрии в приближении CPCM-B3LYP/6-31G*.

143 кДж·моль⁻¹ для реакций MeCH=N(Me)O и *p*-MeC₆H₄CH=N(Me)O с MeCN соответственно). Теоретическое значение Δ*H*[‡] для реакции *p*-MeOC₆H₄CH=N(Me)O с PhCN равно 83 кДж·моль⁻¹ и очень близко к экспериментальному значению для взаимодействия циклического нитрона **18** с PhCN (84 кДж·моль⁻¹).¹⁴⁴ Кроме того, обнаружена линейная корреляция между величиной Δ*G*[‡] и синхронностью циклоприсоединения (рис. 9). Так как молекулы обоих реагентов сильно полярны, то использование полярного растворителя должно ингибировать реакцию: энергия активации повышается на 12–23 кДж·моль⁻¹ при переходе от газовой фазы к раствору в CH₂Cl₂, а Δ*E* реакции уменьшается по абсолютной величине на 3–20 кДж·моль⁻¹.

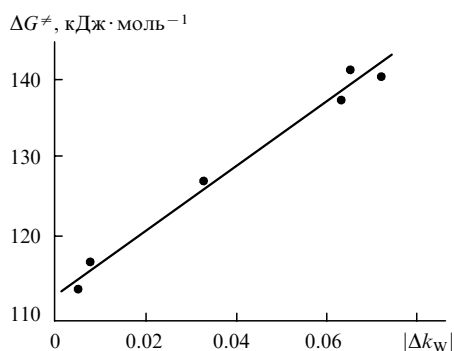
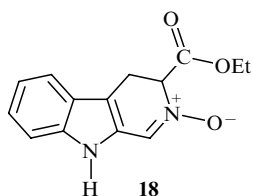


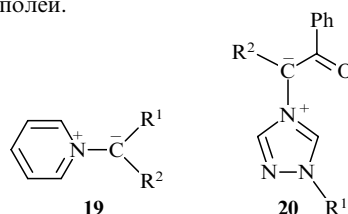
Рис. 9. Зависимость величины Δ*G*[‡] от разности коэффициентов Уиберга (Δ*k_w*) контактов O(1)N(5) и C(4)N(3) для реакций R¹CN (R¹ = H, Ph) с R²CH=N(Me)O (R² = H, Me, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄), расчет в приближении B3LYP/6-31G*.

Соли с катионами [R¹C≡NR²]⁺, в которых нитрил является исключительно электронодефицитным, можно использовать для моделирования комплексообразования RCN. Как показали полуэмпирические расчеты в приближении AM1, при циклоприсоединении пиридин-*N*-оксида (C₅H₅NO) к [MeC≡NMe]⁺ реализуется ступенчатый механизм.¹⁴⁵

Реакция нитронов R¹CH=N(R²)O с синглетным кислородом ¹O₂ и молекулярным анионом O₂⁻ изучена в работе ¹⁴⁶. Проведен расчет внутреннего пути реакции, а также обсуждено применение теоремы вириала в отношении молекулярной системы вдоль пути реакции. Все процессы, кроме взаимодействия CH₂=NHO с O₂⁻, протекают с образованием пятичленных гетероциклических продуктов. Для последней реакции такой продукт локализован не был.

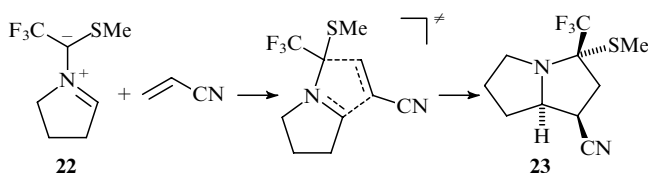
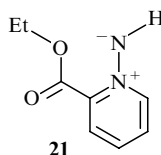
2. Илиды

Илиды — многочисленный класс 1,3-диполей, большинство которых относятся к алильному типу (кроме нитрилидов). Теоретически наиболее исследованы азометинилиды (R²C=N(R²)CR₂³), карбонил- и тиокарбонилиды (R₂C=XCR₂, X = O, S). Кроме того, в работах ^{147–149} изучено поведение циклических илидов **19** и **20** в реакциях [3+2]-ЦП на основании расчетов молекулярных орбиталей диполей.



Реакции илидов с диполярофилами относятся преимущественно к процессам с нормальным электронным распределением.^{86,87} Действительно, циклоприсоединение азометинилидов к алкенам,^{60,150,151} алкинам,^{63,152} альдегидам,¹⁵³ иминоспиртам,¹⁵⁴ а также карбонил- и тиокарбонилидов к алкенам,^{155,156} альдегидам,¹⁵⁷ циклопентенонам¹⁵⁸ контролируется взаимодействием ВЗМО_{диполь}–НСМО_{диполярофил}. Вместе с тем реакции между *N*-арилазометинилидами R¹R²C=N(Ar)CR³R⁴ или карбонилилидами R¹R²C=OCR³R⁴ и диполярофилами с электронодонорными заместителями относятся к процессам с инверсным распределением электронов.^{86,87,159}

Механизм реакций илидов сильно зависит от природы диполя, диполярофила и от характера заместителей в молекулах реагентов. Так, согласованный асинхронный механизм реализуется в реакциях [3+2]-ЦП 2-этоксикарбонилпиридин-*N*-аминида (**21**) (см.¹⁶⁰) и циклического азометинида **22** (см.¹⁴¹) с акрилонитрилом. Последний процесс протекает регио- и *эндо*-стереоселективно с предпочтительным образованием изомера **23**, что соответствует экспериментальным данным: соотношение выходов двух *эндо*-региоизомеров



равно 24:1, в то время как *экзо*-региоизомеры выделены не были.¹⁶¹ Энергия активации для этого пути реакции отрицательна относительно энергетического уровня реагентов ($-9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, расчет в приближении B3LYP/6-31G*), но положительна относительно уровня ориентационного комплекса ($15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Более того, при включении диффузных функций в базисный набор 6-31+G** положительные значения E_a получаются также относительно уровня реагентов ($5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Низкие активационные барьеры подтверждает тот экспериментальный факт, что данная реакция протекает при низкой температуре (-78°C).¹⁶¹ Вместе с тем в работе¹⁶² найдено, что механизм присоединения азометинилид-ионов $[\text{CH}_2=\text{NCH}_2]^-$ (а также аллил- и бораллил-ионов) к этилену ступенчатый, что согласуется с результатами, полученными Соерсом.¹⁶³

Влияние заместителей на механизм реакции илидов $\text{R}_2\text{C}=\text{N}(\text{R}^2)\text{CHCHO}$ с алкенами $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ рассмотрено в работе¹⁶⁴. Установлено, что при $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ и $\text{R}^2 = \text{H}$, Li реализуется согласованный механизм, при $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Li}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$ и $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$ — ступенчатый механизм, а при $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{NO}_2$ — промежуточный механизм со значением синхронности $S_y \approx 0.6$ (для реакции в ацетонитриле).

В работах Батлера с соавт.^{165, 166} проанализировано влияние ассоциации водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_4$ и $(\text{H}_2\text{O})_6$ с молекулой дипольрофила на энергетику циклоприсоединения азометинилидов к алкенам. Показано существенное уменьшение свободной энергии Гиббса активации (на $22-28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) при учете образования таких ассоциатов.

Механизмы взаимодействия тиокарбонилилидов $\text{CR}_2=\text{SCH}_2$ и тиокарбонилимина $\text{CH}_2=\text{SNH}$ с симметричными тиокетонами и этиленом изучены в работах^{85, 167-169} методами DFT, MCSCF, QCISD(T) и CBS. Согласованное циклоприсоединение энергетически более выгодно, чем ступенчатый механизм. Реакция $\text{CH}_2=\text{SCH}_2$ с $\text{CH}_2=\text{S}$ протекает, по мнению авторов, без преодоления активационного барьера, тогда как для других процессов активационный барьер составляет несколько килокалорий на 1 моль. Вместе с тем с учетом сравнительно небольшой разности энергий активации для согласованного и ступенчатого механизмов не исключено, что при наличии заместителей, стабилизирующих бирадикальную структуру, реализуется последний механизм.

Расчет энергии активации и энергетического эффекта для согласованного механизма [3+2]-ЦП дифенилтиокарбонилилида $\text{Ph}_2\text{C}=\text{SCH}_2$ к тиобензофенону $\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$ показал, что образование региоизомера **24** предпочтительно как кинетически, так и термодинамически ($E_a = 27$ и $\Delta E = -172 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, расчет в приближении B3LYP/6-31G**//HF/3-21G*).¹⁵⁷ Однако эти результаты противоречат экспериментальным данным, в соответствии с которыми в этой реакции выделяется продукт **25**.¹⁷⁰ Дальнейшие исследования показали, что для данного процесса энергетически наиболее выгоден ступенчатый механизм, включающий *C,C*-бирадикальный интермедиат и ведущий к региоизомеру

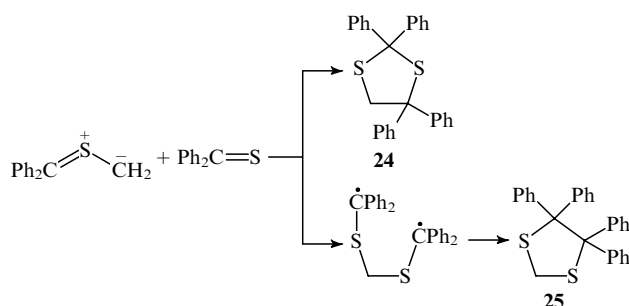
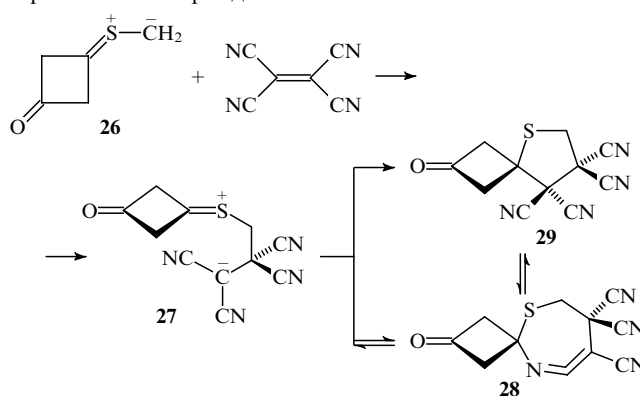


Рис. 10. Энергетический профиль реакции тиокарбонилилида **26** с тетрацианоэтиленом.

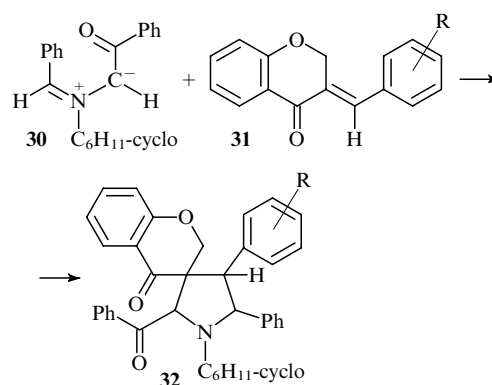
25. Таким образом, данная реакция контролируется кинетически.

Ступенчатый механизм предсказан также для реакции тиокарбонилилида **26** с тетрацианоэтиленом в работе¹⁷¹. Циклоприсоединение протекает через формирование дивинтер-ионного интермедиата **27**.

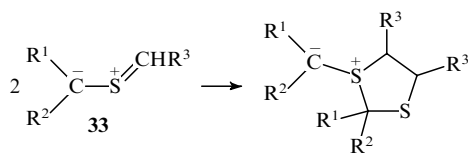


Последний может подвергаться циклизации в семи-членный циклический продукт **28** и находящийся с ним в равновесии конечный термодинамически наиболее устойчивый продукт **29**. Энергетический профиль для данного реакционного пути представлен на рис. 10. Значение разности энергий активации при циклизации интермедиата **27** в соединения **29** и **28** ($5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными об образовании соединений **28** (точнее, соответствующего спиролактемифира) и **29** в соотношении 2:1,¹⁷² т.е. процесс также контролируется кинетически.

Региоселективность реакций азометинилида **30** с (*E*)-3-арилиден-4-хроманонами **31** изучена в работе⁶⁰ с привлечением расчетов молекулярных орбиталей полуэмпирическими методами AM1 и PM3. Результаты расчетов подтвердили экспериментальные данные об исключитель-



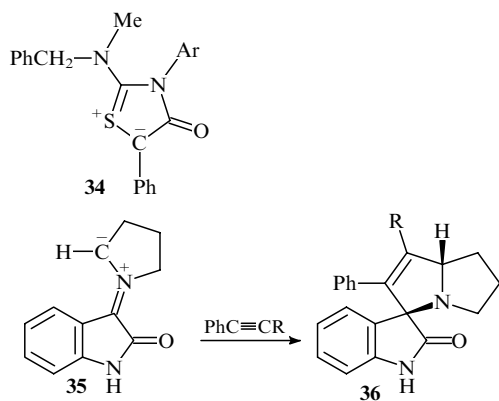
ном образовании продукта **32**. Напротив, при описании реакции димеризации тиокарбонилилида **33** с позиций теории граничных молекулярных орбиталей нельзя объяснить наблюдаемую региоселективность процесса присоединения по типу «голова-к-голове».¹⁷³



$R^1 = \text{SMe}$, $R^2 = \text{SO}_2\text{Me}$, $R^3 = \text{SiMe}_3$.

Авторы сделали вывод, что в данном случае региоселективность определяется зарядовым контролем, т.е. атом углерода, несущий отрицательный формальный заряд, атакует положительно заряженный атом серы.

Стереоселективность теоретически исследована для реакций изомюнхоннов и тиоизомюнхоннов (например, соединения **34**) с алкенами^{155, 174, 175} и алкинами,¹⁷⁶ азометинилидов с олефинами,^{177, 178} малеимидами^{179, 180} и илида **35** с фенилалкинами.¹⁵² В последнем случае найдена равновесная геометрия переходного состояния только для одного из восьми возможных стереоизомеров (соединения **36**). Таким образом, напрашивается вывод о селективном образовании именно этой структуры, что и было подтверждено экспериментально.

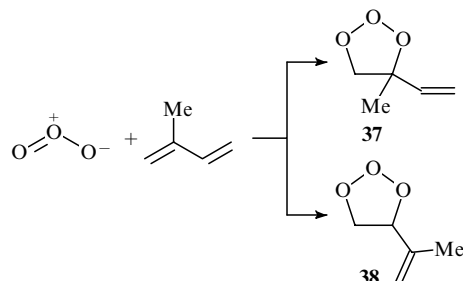


3. Озон

Молекула озона — еще один пример диполя аллильного типа, который также может вступать в реакции [3+2]-ЦП. Анализ энергий граничных молекулярных орбиталей показал, что из-за низких энергий НСМО и особенно ВЗМО озона эти процессы контролируются взаимодействием ВЗМО_{диполярофил}–НСМО_{озон}, т.е. реализуется схема с инверсным электронным распределением. Такой тип сохраняется даже для диполярофилов, содержащих электроноакцепторные заместители.^{86, 87} В последнем случае скорость реакции заметно ниже, чем при циклоприсоединении к диполярофилам с электронодонорными группами из-за большей разности энергий соответствующих молекулярных орбиталей.

Озонолиз изопрена теоретически изучен в работе⁷⁴. Показано, что первой стадией процесса является диполярное [3+2]-ЦП. В соответствии с расчетами, механизм реакции согласованный. Значения энергетических эффектов реакций и энергий активации в значительной степени зависят от приближения. Так, при использовании методов DFT и MP2

получены отрицательные значения для E_a , что указывает на отсутствие активационного барьера; при использовании более высокоуровневого метода CCSD(T)/6-31G* найдено, что $E_a = 14$ кДж·моль⁻¹ для обеих реакций. Последнее значение соответствует экспериментальным кинетическим данным для этих процессов (16–18 кДж·моль⁻¹). Продукты **37** и **38** обладают близкой термодинамической устойчивостью, разность их энергий составляет 3 кДж·моль⁻¹.

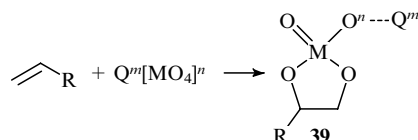


Аналогичные результаты получены и для реакций озона с этиленом, бензолом и фенолом.⁸¹ Расчеты показали, что наиболее легко протекает реакция с этиленом ($E_a = 14$, $\Delta E = -220$ кДж·моль⁻¹, приближение CCSD(T)/6-31G**), тогда как циклоприсоединение к бензолу характеризуется существенно более высоким активационным барьером и низким энергетическим эффектом (66 и -79 кДж·моль⁻¹ соответственно). Озонолиз фенола протекает по положениям 1 и 2 бензольного кольца с промежуточными значениями энергий. Расчетные значения энергий удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными: для взаимодействия $\text{O}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ величины E_a и ΔE соответственно равны 21 и -188 ± 25 кДж·моль⁻¹ (см.^{181, 182}), а E_a для взаимодействия $\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ составляет 61 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁸³).

Исследованию механизма и кинетики реакции озона с этиленом, фтор- и хлорэтиленами посвящена статья¹⁸⁴, а с ацетиленом — публикации^{185, 186}. Проведена оценка активационных параметров и констант скорости реакций. Циклоприсоединение к галогеналкенам должно осуществляться в 20–25 раз медленнее, чем к незамещенному этилену ($E_a = 20$ кДж·моль⁻¹, приближение CASPT2(10.9)/сс-рVTZ), тогда как реакционные способности хлор- и фторэтилена сопоставимы ($E_a = 23$ и 24 кДж·моль⁻¹ соответственно). Результаты расчетов также подтверждены экспериментальными данными (например, вычисленная и экспериментально найденная константа скорости циклоприсоединения к этилену равны $1.02 \cdot 10^{-18}$ и $(1.75 \pm 0.52) \cdot 10^{-18}$ см³·(молекула·с)⁻¹). Реакция с ацетиленом протекает по согласованному механизму: какие-либо бирадикальные интермедиаты не были зафиксированы на поверхности потенциальной энергии.¹⁸⁵ Рассчитанная константа скорости для этого процесса составляет 0.8 л·(моль·с)⁻¹, а $\Delta H^\ddagger = 31$ кДж·моль⁻¹ (приближение CCSD(T)/CBS); последняя величина согласуется с полученными ранее экспериментальными значениями (29.7 ± 4.2 кДж·моль⁻¹).¹⁸⁷

4. Оксиды металлов

Несколько публикаций посвящены теоретическому исследованию реакций циклоприсоединения перманганат-иона MnO_4^- (см.^{188–191}), ассоциатов $\text{Et}_4\text{N}^+ \cdots \text{MnO}_4^-$ (см.¹⁸⁸), оксида рутения RuO_4 (см.^{192, 193}) и ассоциатов $\text{NH}_3 \cdots \text{RuO}_4$ (см.¹⁹²) к алкенам $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, в результате которых образуются пятичленные металлациклы **39**.

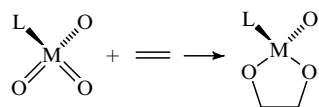


M = Mn: $n = 1$ —, $m = 1$; Q = NEt₄; R = C₆H₄X (X = H, 4-Me, 4-Cl, 3-Cl, 3-Br, 3,4-Cl₂, 3-NO₂, 4-NO₂);

M = Ru: $n = m = 0$; Q = NH₃, R = H.

Изучено влияние заместителя X на энергетику процесса: показано, что величина $\Delta G^\ddagger$ уменьшается в ряду X: 4-Me > H > 3-Br > 4-Cl > 3,4-Cl₂ > 3-Cl > 3-NO₂ > 4-NO₂. Получено хорошее согласие теоретических и экспериментальных активационных параметров для этого процесса (табл. 2). В случае реакций с участием RuO₄ и MnO₄[−] показано, что процессы [3 + 2]-ЦП как термодинамически, так и кинетически более выгодны, чем [2 + 2]-ЦП.

В работах^{193–200} рассмотрены реакции циклоприсоединения OsO₄, MO₃^q и LMO₃^q ($q = 0, 1$ —, 1 ; M = Mo, W, Mn, Tc, Re, Os; L = O, H₃PN, Cl, Me, η^5 -C₅H₅ (Cp)) к олефинам и кетену (CH₂=C=O). Взаимодействия с этиленом (кроме MeReO₃), а также реакция OsO₄ с кетеном протекают по механизму [3 + 2], хотя и с высокими энергиями активации (59–197 кДж·моль^{−1}). Остальные оксиды с кетеном реагируют по механизму [2 + 2] ($E_a = 46$ –92 кДж·моль^{−1}), причем для ReO₄[−] и (H₃PN)ReO₃ присоединение идет по связи C=O, а для MeReO₃ и CpReO₃ — по связи C=C. Последние данные по циклоприсоединению оксидов металлов к двойной связи C=C суммированы в обзоре Дюбеля и Френкинга²⁰¹.



M = Os, L = O; M = Re, L = O[−], H₃PN, Cp.

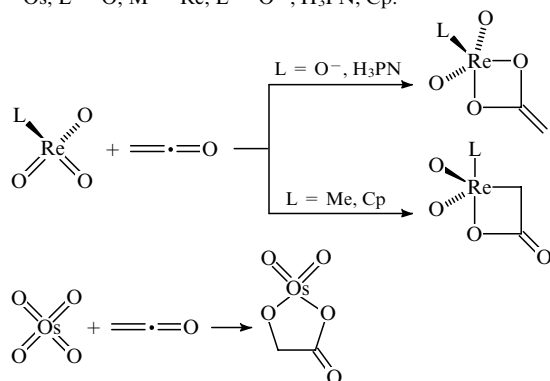


Таблица 2. Теоретические и экспериментальные (в скобках) значения активационных параметров взаимодействия Et₄N⁺...MnO₄[−] с XC₆H₄CH=CH₂ (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/LanL2DZ, противоион Et₄N⁺ включен в оптимизацию геометрии).¹⁸⁸

X	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ^{−1}	$\Delta G^\ddagger$, кДж·моль ^{−1}
4-Me	24 (20.3 ± 0.7)	79 (73.2)
H	21 (18.8 ± 1.5)	73 (72.7)
3-Br	18 (17.5 ± 1.1)	71 (70.7)
4-Cl	17 (15.9 ± 1.2)	69 (70.9)
3,4-Cl ₂	14 (10.7 ± 0.7)	68 (69.9)
3-Cl	18 (18.0 ± 1.5)	67 (71.0)
3-NO ₂	13 (11.4 ± 1.4)	61 (69.4)
4-NO ₂	7 (15.6 ± 1.7)	58 (67.2)

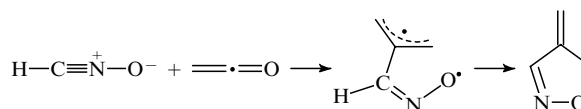
V. Реакции диполей пропаргил-алленильного типа

Диполями пропаргил-алленильного типа являются (см. рис. 6) нитрилоксиды, азида, диазоалканы, нитрилиды, нитрилимины и закись азота.

1. Нитрилоксиды

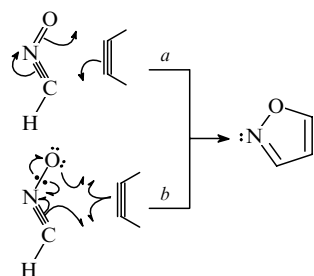
По классификации Сузмана реакции циклоприсоединения нитрилоксидов RC≡N⁺—O[−] часто относят к типу III, т.е. к процессам с инверсным электронным распределением.^{86, 87} Вместе с тем, если использовать электронодефицитные диполярофилы, то из-за уменьшения энергии HСМО последних происходит переключение данного типа на нормальное электронное распределение.^{92, 202, 203} Так, реакции RCNO с фторалкенами и фторалкинами,⁹² галоген- и цианзамещенными *n*-бензохинонами²⁰² контролируются взаимодействием ВЗМО_{диполь}—HСМО_{диполярофил}, в то же время в реакциях с метил- и метоксипроизводными *n*-бензохинона,²⁰² а также с 1,2,4-триазепином²⁰⁴ оба типа орбитального взаимодействия вносят заметный вклад, а присоединение RCNO к дигидрофуранонам относится к процессам с инверсным электронным распределением.²⁰⁵

Для большинства реакций с участием нитрилоксидов предполагается согласованный механизм.^{35, 99, 100, 104, 204, 206–211} В некоторых случаях, например для реакций фульминовой кислоты с этиленом и ацетиленом, показана высокая синхронность ($S_y = 0.79$ –0.81 в газовой фазе).^{99, 100} Расчетные значения активационных барьеров для первого процесса в значительной мере зависят от используемого приближения. Данные, полученные в приближении MP4/6-31G*//HF/6-31G* ($E_a = 38$, $\Delta G^\ddagger = 74$ кДж·моль^{−1}),³⁵ хорошо согласуются с экспериментально найденной величиной $\Delta G^\ddagger$ (84 кДж·моль^{−1}) для циклоприсоединения PhCNO к CH₂=CH₂.²¹² Расчеты с использованием различных высокоуровневых методов (B3LYP, MP2, CCSD(T), CASSCF, G2(CC)) дают значения $E_a = 54$ –59 кДж·моль^{−1} для взаимодействия HCNO с C₂H₂.²¹³ Это согласуется с тем известным фактом, что алкины в реакциях циклоприсоединения с нитрилоксидами более инертны, чем алкены.²¹⁴ Соответствующие переходные состояния в таких процессах плоские и имеют ароматический характер, а π -ароматичность не играет существенной стабилизирующей роли в этих переходных состояниях. При учете сольватационных эффектов, как и в случае нитронов, энергия активации увеличивается на 4–9 кДж·моль^{−1} и снижается синхронность реакции. Вместе с тем для циклоприсоединения фульминовой кислоты к аллену (CH₂=C=CH₂) энергия переходного состояния бирадикального механизма¹⁰⁵ 16 кДж·моль^{−1} ниже, чем для согласованного механизма.¹⁰⁵

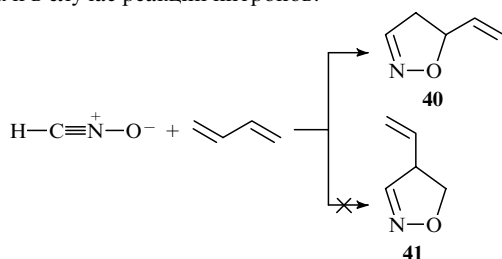


Реакция фульминовой кислоты с ацетиленом некоторыми авторами интерпретируется с позиций метода валентных связей.^{215, 216} В работе²¹⁵ протекание данного процесса описывается «гетеролитическим» механизмом (*a*) через неароматическое переходное состояние, в отличие от реакций Дильса–Альдера, где реализуется «гомолитический» механизм и ароматическое переходное состояние.²¹⁷ Авторы работы²¹⁶ предложили иную интерпретацию механизма — *b*. Очевидно, что для окончательного решения вопроса о механизме этой реакции необходимо провести дополнительные

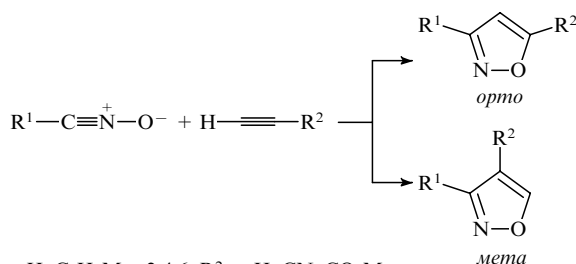
исследования. Наконец, в работе²¹⁸ данный процесс изучен с применением теории катастроф.



В ряде работ исследована регио- и стереоселективность реакций циклоприсоединения нитрилоксидов к бута-1,3-диену,¹⁰⁰ алкенам^{35, 219–221} и фторалкенам,²²² акрилонитрилу, метилвиниловому эфиру,^{35, 223} циклобутенам,^{124, 224} дициклопентадиенам,²²⁵ алкинам,^{226–228} тионитрозосоединениям,²²⁹ антрацену и акридину,²³⁰ дигидрофуранонам,²⁰⁵ адамантан-2-тионам, 2-метиленадамантанами,^{231, 232} стильбенам,²³³ 4-метилентетрагидропирану.²³⁴ Для реакции с бутадиеном энергия активации образования 5-винилизоксазолина (**40**) на 14–15 кДж·моль^{–1} ниже, чем 4-винилзамещенного продукта **41** как для газовой фазы, так и для раствора.¹⁰⁰ Это согласуется с экспериментальными данными об исключительном образовании соединения **40** в реакции бута-1,3-диена с фульминовой кислотой, полученной *in situ*.²³⁵ Степень ароматичности переходного состояния не является фактором, определяющим региоселективность этого процесса. Циклоприсоединение к олефинам, акрилонитрилу и метилвиниловому эфиру протекает региоселективно с образованием *орто*-изомеров, что также соответствует экспериментальным наблюдениям.^{236, 237} Показано, что увеличение электронодонорной способности заместителя при диполярофиле увеличивает *орто*-селективность, как и в случае реакций нитронов.³⁴



Региоселективность циклоприсоединения нитрилоксидов к алкинам зависит как от природы заместителя в диполе и диполярофиле, так и от природы растворителя.^{226, 228, 230} Так, для взаимодействия в газовой фазе фульминовой кислоты с цианоацетиленом (CH≡CCN) спрогнозировано преимущественное образование *орто*-изомера изоксазола, тогда как 2,4,6-триметилбензонитрилоксид (мезитонитрилоксид) в реакции с CH≡CR (R = CN, CO₂Me), напротив, должен предпочтительно давать *мета*-изомеры (разность Δ*E*_a для *орто*- и *мета*-каналов 2–5 кДж·моль^{–1}, приближение V3LYP/6-31G*).²²⁶ Такое переключение региоселективности

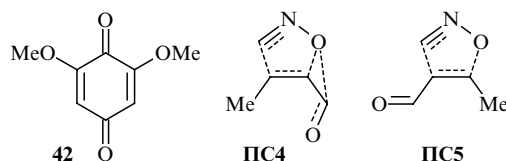


R¹ = H, C₆H₂Me₃-2,4,6; R² = H, CN, CO₂Me.

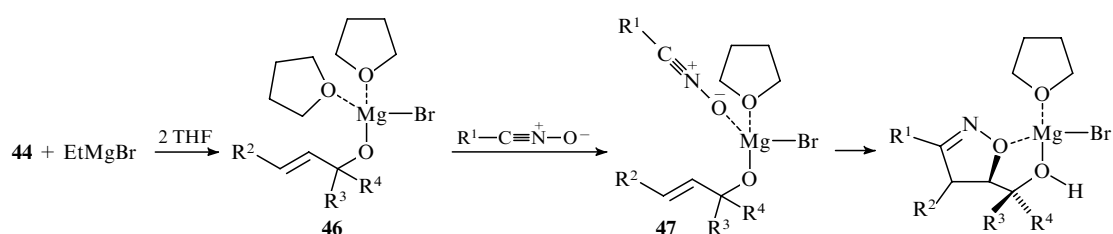
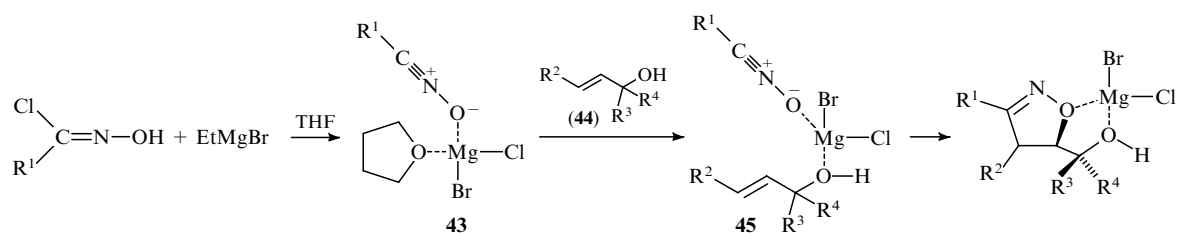
в зависимости от заместителя при нитрилоксиде найдено также экспериментально для реакции RCNO с CH≡CCO₂Me (отношение *орто*- и *мета*-изомеров равно 5.25 : 1 и 1 : 2.6 для R = H и 2,4,6-Me₃C₆H₂ соответственно^{7, 10, 237}) и может быть интерпретировано как результат увеличения нуклеофильности при переходе от HCNO к мезитонитрилоксиду из-за выраженных донорных свойств мезитильной группы. Вследствие этого увеличиваются коэффициенты молекулярных орбиталей на атоме кислорода, и облегчается образование *мета*-изомера (коэффициенты при незамещенном атоме углерода алкина также выше, чем при замещенном).

При сольватации формирование *орто*-изомеров существенно облегчается (они должны быть основными продуктами в сильно полярных растворителях, в частности в H₂O). Это явление становится понятным, если учесть, что ПС, приводящее к образованию *орто*-изомера, более полярно, чем ПС, приводящее к образованию *мета*-изомера, и, следовательно, в полярных растворителях первое переходное состояние стабилизируется в большей степени. Расчетное соотношение выходов *орто*- и *мета*-изомеров в реакции мезитонитрилоксида с цианоэтиленом (2.3 : 1) в растворе CCl₄ соответствует экспериментальным данным (1.3 : 1).²³⁸ Вместе с тем с повышением полярности растворителя абсолютные значения энергий активации увеличиваются, что ведет к ингибированию процесса. Для реакции бензонитрилоксида с этинил- и пропинилборонатами (RC≡C{OCH₂CH₂O}) предсказано переключение региоселективности образования *орто*-изомера (для R = H) на *мета*-изомер (для R = Me)²⁰⁷ в соответствии с экспериментом.²³⁹

В ряде случаев на хемо- и региоселективность влияет вторичное орбитальное взаимодействие. Так, в реакции 2,4,6-триметилбензонитрилоксида с 2,6-диметокси-*n*-бензохиноном (**42**) антисвязывающее вторично-орбитальное взаимодействие между ВЗМО_{хинон} и НСМО_{диполь} приводит к экспериментально наблюдаемому исключительному образованию продукта присоединения по связи C=O, а не по связи C=C.²⁴⁰ Тот же эффект обуславливает уменьшение региоселективности циклоприсоединения фульминовой кислоты к кротоновому альдегиду MeCH=CH–CHO.²⁴¹ Благодаря вторично-орбитальному взаимодействию между орбиталями атома кислорода нитрилоксида и атома углерода карбонильной группы в переходном состоянии ПС4 энергии структур ПС4 и ПС5 оказываются близкими (значения *E*_a соответственно равны 57 и 55 кДж·моль^{–1}, расчетное соотношение выходов региоизомеров 2.2 : 1, а экспериментально найденное соотношение изомеров для реакции PhCNO с MeCH=CH–CHO равно 4.3 : 1).



Статьи^{242, 243} посвящены изучению механизма, регио- и стереоселективности реакций нитрилоксидов с аллильными спиртами, контролируемых ионами магния. В частности, рассмотрены два пути реакции, установленные экспериментально. Первый (схема 4,а) ведет к образованию магниевого комплекса с нитрилоксидом и одной молекулой ТГФ **43** (это достигается за счет взаимодействия гидроксиминоилхлорида R¹–C(Cl)=N–OH с EtMgBr в растворе в ТГФ). Последующее взаимодействие **43** и **44** дает комплекс **45**, в котором к магнию координированы молекулы обоих реагентов. Второй путь (схема 4,б) начинается с образования алкоксидного комплекса магния **46** и затем интермедиата **47**, содержащего координированные молекулы нитрилоксида, алкоксида и ТГФ. Хотя реакция между RCNO и соединением



$R^1 = \text{H, Ph}; R^2 = R^3 = R^4 = \text{H, Me.}$

44 протекает *орто*-региоселективно и в отсутствие Mg^{2+} (разность энергий активации каналов образования *орто*- и *мета*-изомеров равна 13–21 кДж·моль^{–1}), в случае магний-контролируемого процесса (второй путь) образуется исключительно *орто*-изомер. Этот же путь кинетически более предпочтителен. Координация к магнию также ведет к повышению *син*-стереоселективности, обусловленной стерическими факторами, однако энергия активации при этом заметно не меняется.

Авторами статей^{244, 245} для описания реакций циклоприсоединения бензонитрилоксида к алкенам $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{R}$ (**48**) и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ac})\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (**49**) ($\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) использован принцип жестких и мягких кислот и оснований. При рассмотрении глобально-глобального взаимодействия показано, что член ΔE_v в уравнении (2) (см. раздел II) существенно меньше слагаемого ΔE_μ при $\lambda = 1$ ($\Delta E_{\text{int}} = -4.83 - 209.75\lambda$ и $\Delta E_{\text{int}} = -6.37 - 217.30\lambda$ для реакций с соединениями **48** и **49** соответственно). Следовательно, процессы переноса заряда существенно не влияют на реакционную способность соединений в реакциях циклоприсоединения нитрилоксидов.

В рамках локально-глобального взаимодействия были изучены процессы нуклеофильной и электрофильной атаки по атомам углерода и азота нитрилоксида и по атомам углерода двойной связи алкенов. Результаты расчетов показали, что наиболее энергетически выгодны нуклеофильная атака алкена по атому углерода диполя и электрофильная атака диполя по концевому атому углерода алкена. Таким образом, теория жестких и мягких кислот и оснований правильно предсказывает экспериментально наблюдаемое исключительное образование *орто*-изомера,²⁴⁶ в отличие от теории граничных молекулярных орбиталей, которая в этом случае дает неудовлетворительные результаты.

Механизм реакции ацетонитрилоксида (MeCNO) с нитрилами (см. схему 3), а также причина активации RCN в платиновых комплексах **16** и **17** обсуждены в работе²⁴⁷. Эффект активации нитрилов при координации интерпретируется с позиций орбитального контроля как результат уменьшения энергии НСМО нитрила. Действительно, если взаимодействие свободного MeCN описывается как промежуточный процесс (разность $\Delta\Delta E = \Delta E(\text{ВЗМО}_{\text{нитрил}} - \text{НСМО}_{\text{диполь}}) - \Delta E(\text{ВЗМО}_{\text{диполь}} - \text{НСМО}_{\text{нитрил}})$ составляет 2.10 эВ, расчет в приближении $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*$), то циклоприсоединение к нитрильным комплексам относится скорее к процессам с нормальным электронным распределением ($\Delta\Delta E = 3.70$ и 5.06 эВ для реакции комплексов **16** и **17** соответственно).

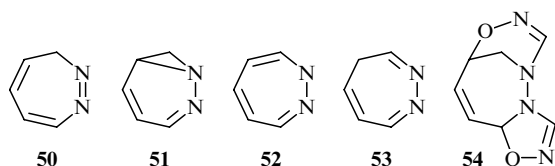
Механизм реакций согласованный, однако асинхронность заметно увеличивается при переходе от MeCN к комплексу **17**. Энергии переходных состояний и интермедиатов для ступенчатого механизма на 33–218 кДж·моль^{–1} выше, чем энергии переходных состояний для согласованного механизма. Расчет для реакций MeCNO с MeCN и комплексом **16** дал близкие значения активационных барьеров (табл. 3) в отличие от аналогичных процессов с участием нитрона $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$, для которых предсказана существенная активация при переходе от MeCN к соединению **16** (см. раздел IV.1.д).⁷² Снижение энергии активации циклоприсоединения к комплексу **17** также существенно меньше в случае нитрилоксидов по сравнению с нитронами. Возможно, такое различие в кинетике процессов с участием нитронов и нитрилоксидов связано со стерическим взаимодействием метильной группы MeCNO с атомами платины или хлора, которое отсутствует в случае $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$. Однако очевидно, что для решения этого вопроса необходимо проведение дальнейших теоретических и экспериментальных исследований. Величина ΔG для циклоприсоединения MeCNO к соединению **16** сильно отрицательна. Таким образом, высокая реакционная способность комплекса **17** определяется кинетическими факторами, тогда как процесс циклоприсоединения нитрилоксидов к соединению **16** контролируется термодинамически. Интересно, что реакция катион-радикала $\text{HCNO}^{+\cdot}$ с HCN протекает ступенчато.²⁴⁸

Возможные реакции нитрилоксидов с 1,2-дiazепином рассмотрены в работе²⁴⁹. Диполярнофил может существовать в двух формах — **50** и **51**, — тогда как образование двух других форм — **52** и **53** — кинетически невыгодно. С учетом этого термодинамически наиболее вероятным продуктом двойного циклоприсоединения нитрилоксида к diaзепину является соединение **54**, что согласуется с экспериментальными данными.²⁵⁰

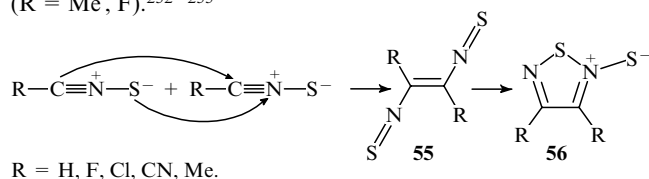
Таблица 3. Относительные энергетические характеристики (кДж·моль^{–1}) циклоприсоединения MeCNO к MeCN , комплексам **16** и **17** ($\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*$, ECP на атоме Pt).

Реагент	E_a	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	ΔE	ΔH	ΔG
MeCN	59 (63)	60	109	–224 (–205)	–212	–154
16	51 (54)	51	108	–255 (–236)	–245	–169
17	24 (28)	22	94	–251 (–231)	–241	–157

Примечание. Характеристики приведены относительно суммарной энергии реагентов. В скобках — значения, скорректированные на энергию нулевых колебаний.



Авторами работы²⁵¹ предпринята попытка синтезировать тионитрилоксид RCNS путем термоллиза 1,2,5-тиодиазолов. Однако вместо RCNS было зафиксировано образование соответствующего нитрила RCN и элементарной серы. Чтобы объяснить экспериментальные данные, были выполнены высокоуровневые квантово-химические расчеты механизма разложения RCNS с использованием методов B3LYP, MPn, QCISD, QCISD(T), CCSD, CCSD(T). Показано, что одной из ключевых стадий этого разложения является димеризация RCNS, представляющая фактически реакцию дипольного [3+2]-ЦП, в которой одна молекула тионитрилоксида является диполем, а другая — дипольрофилом. Механизм процесса ступенчатый с формированием интермедиата **55** (энергия активации 8 кДж·моль⁻¹, приближение B3LYP/6-31G**). Низкая энергия активации объясняется малой устойчивостью RCNS в конденсированной фазе. При введении таких заместителей, как F или Cl, активационный барьер исчезает, тогда как в случае R = CN энергия активации увеличивается до 53 кДж·моль⁻¹. Образующийся в результате реакции продукт **56** в дальнейшем разлагается. Ступенчатое циклоприсоединение предсказано также для реакции димеризации нитрилоксидов RCNO (R = Me, F).^{252–255}



2. Азиды

Еще одним представителем диполей пропаргил-алленильного типа являются производные азидоводородной кислоты $RNN \equiv N$. В реакциях [3+2]-ЦП с участием этих диполей оба типа орбитального взаимодействия, т.е. ВЗМО_{диполь} – НСМО_{дипольрофил} и ВЗМО_{дипольрофил} – НСМО_{диполь}, часто дают близкий вклад (тип II по классификации Сустмана).^{86,87} Следовательно, варьируя заместители в молекулах реагентов, можно легко переключать реакции с одного типа на другой.^{256,257} Так, взаимодействия азидов R^1N_3 ($R^1 = H, Me$) с алкенами $CH_2=CHR^2$ ($R^2 = H, F, Cl, Me, OH$) — процессы с инверсным электронным распределением,

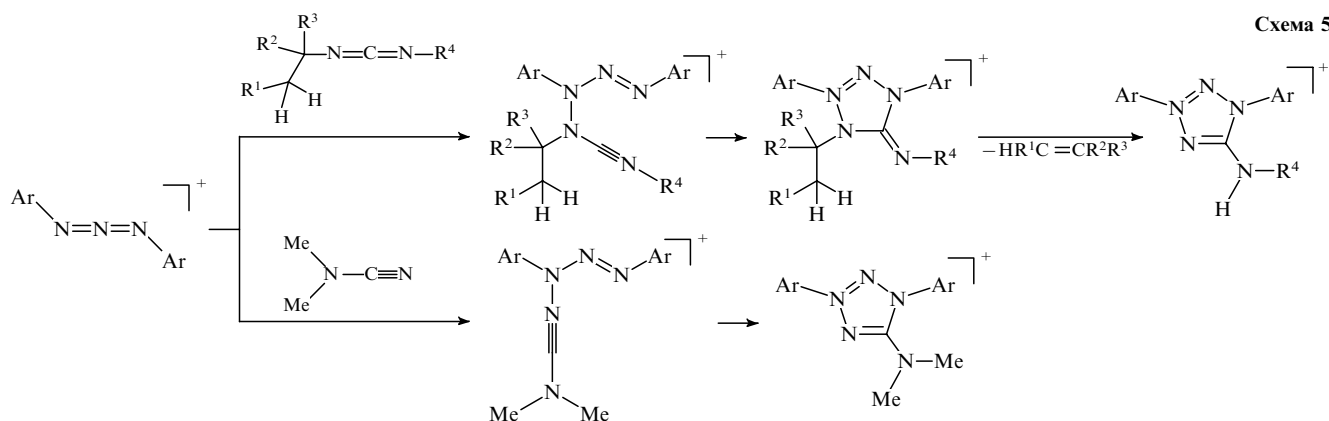
но при использовании в молекуле алкена такого сильного акцепторного заместителя, как группа CN, протекает реакция с нормальным электронным распределением. К последнему типу относятся и реакции азидов с N_2 , HCN, $CH_2=NH$, $NH=NH$, $CH_2=CH_2$, $CH \equiv CH$ и винилпиридинами.^{258–260}

В соответствии с расчетом для процессов [3+2]-ЦП метилазида (MeN_3) к этилену,²⁶¹ 1-нитропропену,²⁶² 1,3-диаза-2-азониааллен-иона $[ArN=N=NAr]^+$ к бутину²⁶³ предсказан согласованный механизм. Реакции азид-аниона с такими симметричными молекулами, как N_2 , *trans*- $NH=NH$, $CH_2=CH_2$, $CH \equiv CH$, оказываются синхронными, однако в случае *cis*-диазена (*cis*- $NH=NH$) обнаружена явная асинхронность присоединения.²⁵⁸ Рассчитанная энергия активации увеличивается в ряду дипольрофилов *trans*- $NH=NH < HCN < CH \equiv CH < cis$ - $NH=NH \approx CH_2=NH < CH_2=CH_2 \ll N \equiv N$, что согласуется с экспериментальными данными.²⁶⁴ Вместе с тем взаимодействие $[ArN=N=NAr]^+$ с *N,N*-диметилцианамидом ($Me_2N-C \equiv N$) и карбодиимидами $R^1CH_2C(R^2R^3)N=C=NR^4$ ступенчатое в соответствии со схемой 5.²⁶³

Как и для других диполей, механизм циклоприсоединения азидов зависит от эффектов сольватации и может меняться при варьировании растворителя. Барански показал,²⁶⁵ что взаимодействие MeN_3 с $MeCH=CHNO_2$ в газовой фазе и в неполярном растворителе (толуоле) протекает синхронно, тогда как в случае полярных растворителей (ацетонитрил, вода) из-за стабилизации в растворе полярного ациклического интермедиата реализуется ступенчатый механизм. Интересно, что замена растворителя не влияет на региоселективность процесса.

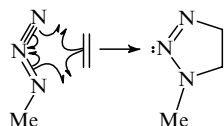
В работе²⁶¹ для реакции метилазида с этиленом найдено уменьшение активационного барьера при переходе от неполярного (CCl_4) к дипольроному апротонному растворителю (диметилсульфоксиду) на 3 кДж·моль⁻¹, при этом скорость реакции увеличивается в 4 раза. Интересно, что для таких полярных растворителей, как вода и метанол, активационный барьер выше, чем для CCl_4 . Таким образом, наблюдаемое экспериментально ускорение реакции фенилазида с норборненом в воде можно объяснить не столько увеличением полярности растворителя, сколько гидрофобным эффектом.

Механизм реакции метилазида с этиленом изучен с помощью метода валентных связей в спин-связанной версии.⁸⁰ Механизм циклоприсоединения гомолитический в отличие от реакций нитрилоксидов и диазоалканов, для которых установлен гетеролитический механизм.^{73,215} Реакция сопровождается одновременным разрывом двух π -связей в молекулах MeN_3 и C_2H_4 и последующим образованием двух новых связей. В окрестностях переходного состояния система проявляет существенный бирадикальный характер.



$R^1 = H, R^2 = Me; R^1-R^2 = (CH_2)_4; R^3 = H, Me; R^4 = Pr, Bu, cyclo-C_6H_{11}.$

Схема 5



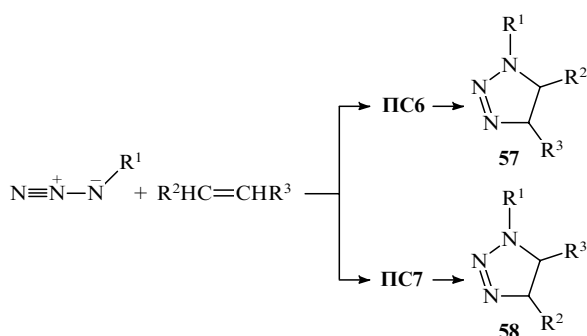
В работах^{54, 229, 256, 262, 266} исследована региоселективность, механизм и энергетика реакций R^1N_3 ($R^1 = H, Me, NH_2$) с алкенами $R^2CH=CHR^3$, тионитрозосоединениями ($HN=S, H_2NN=S$), нитрилами и фосфаалкинами ($RC\equiv N, RC\equiv P$ ($R = H, Br, Cl, F, Me$)) методом функционала плотности. Рассчитанные активационные барьеры для взаимодействия азотистоводородной кислоты с алкенами увеличиваются в следующем ряду заместителей R^2 : $CN < H < OH < F < Me < Cl$, в случае метилазида фторалкен оказывается более реакционноспособным, чем виниловый спирт. Реакции региоселективны и протекают с преимущественным образованием изомера (**57**) (схема 6), за исключением процессов с участием цианоэтилена и нитропропена, в которых наблюдается обратная региоспецифичность, ведущая к выделению соединения **58**.

Региоселективность коррелирует с величиной

$$\Delta_{ij}^{kl} = (s_i^- - s_k^+)^2 + (s_j^- - s_l^+)^2,$$

где s — локальные мягкости реагирующих атомов. Эта величина является одним из критериев выполнения принципа жестких и мягких кислот и оснований. Значение Δ_{ij}^{kl} меньше для *орто*-циклоприсоединения при $R^2 = H, F, Cl, Me, OH$ и для *мета*-циклоприсоединения при $R^2 = CN$.²⁵⁶

Схема 6



$R^1, R^3 = H, Me; R^2 = H, F, Cl, OH, Me, CN, NO_2$.

В работе Молтени и Понти⁵² на примере реакции $4-R_2C_6H_4N_3$ с $HC\equiv CCO_2Me$ изучена зависимость региоселективности процесса и энергии взаимодействия при постоянном внешнем потенциале ΔE_v (см. уравнение (3)). Линейная зависимость величины ΔE_a от

$$\Delta\Delta E_v = [\Delta E_v(i-k) + \Delta E_v(j-l)] - [\Delta E_v(i-l) + \Delta E_v(j-k)]$$

(ΔE_a — разность энергий активации двух региоизомерных путей реакции, ΔE_v — энергии локально-локального взаимодействия соответствующих реакционных центров i, j, k, l) позволяет провести оценку степени региоселективности без локализации переходных состояний на поверхности потенциальной энергии, используя лишь глобальные и локальные свойства реагирующих молекул.

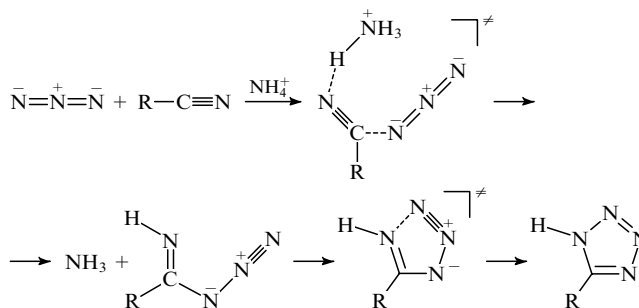
В работе²⁶⁶ рассчитана энергия взаимодействия (E_{int}) молекул реагентов R^1N_3 и $CH_2=CHR^2$ в переходных состояниях, которая может быть разложена на несколько компонент, а именно

$$E_{int} = E_{def} + E_{es} + E_p + E_{ex} + E_{ct},$$

где слагаемые в правой части уравнения представляют деформационную, электростатическую, поляризационную, обменную энергии и энергию переноса заряда соответ-

ственно. Деформационная энергия вносит основной вклад в E_{int} . Энергия переноса заряда чувствительна к природе заместителей R^1 и R^2 : она максимальна для $R^2 = F, Me, OH$, но не определяет региоселективность. Инверсию региоселективности, обнаруженную для реакции цианоэтилена (см. выше), можно объяснить высокой энергией поляризации для **ПС7** и высокой энергией деформации для **ПС6** (см. схему 6), тогда как *орто*-селективность в случае других заместителей контролируется электростатической компонентой.

Реакции азидов с органонитрилами (RCN) изучены лучше, чем аналогичные процессы нитронов и нитрилоксидов.^{267–272} В работе²⁶⁷ показано, что согласованный механизм является наиболее энергетически выгодным для циклоприсоединения метилазида и азид-иона к неактивированным нитрилам. Однако при использовании ионов аммония (или другой частицы, являющейся источником протонов) в качестве кислотного катализатора механизм реакции изменяется. В этом случае реакция протекает ступенчато посредством переноса протона с иона NH_4^+ на атом азота RCN с образованием ациклического интермедиата.



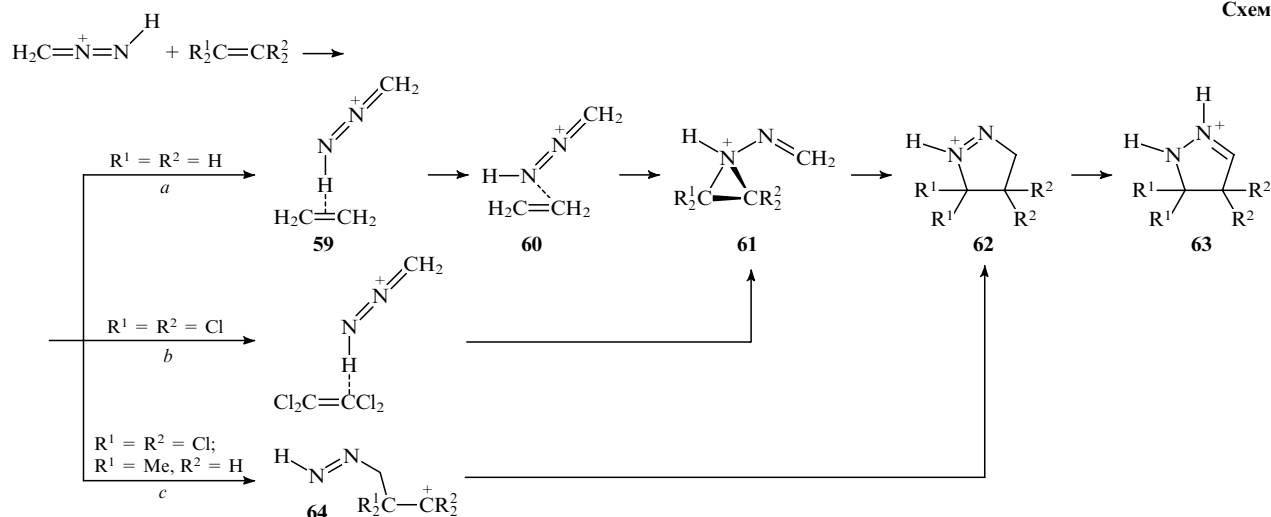
Аналогичное переключение механизма с согласованного на ступенчатый, а также значительное снижение активационного барьера найдено и для реакций N_3^- с RCN , катализируемых BF_3 и BH_3 .^{268, 269} Вместе с тем для взаимодействия азидного комплекса никеля $[Ni(\eta^1-N_3)]^+$ с азотом получен высокий активационный барьер ($\Delta G^\ddagger = 275$ кДж·моль⁻¹, расчет в приближении B3LYP/6-31G**), что неудивительно, учитывая высокую инертность N_2 .²⁷⁰

В работе²⁷¹ показано, что координация азид-иона к цинку в комплексе $[Zn(H_2O)_nN_3]^+$ ($n = 3, 5$) не приводит к заметному изменению активационного барьера в реакции с ацетонитрилом по сравнению с термическим процессом ($\Delta H^\ddagger = 141$ кДж·моль⁻¹ для $n = 3$; 149 кДж·моль⁻¹ для $n = 5$; 132 кДж·моль⁻¹ для реакции $MeN_3 + MeCN$ и 141 кДж·моль⁻¹ для реакции $N_3^- + MeCN$, расчет в приближении B3LYP/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-311G**). При координации нитрила (или обоих реагентов) к цинку энтальпия активации понижается на 8–36 кДж·моль⁻¹. Таким образом, именно комплексообразование дипольрофила является движущей силой каталитического ускорения реакции, что согласуется с качественным рассмотрением граничных молекулярных орбиталей (см. раздел II) и позволяет отнести данную реакцию к процессам с нормальным электронным распределением. Эффект активации нитрилов при их координации кислотой Льюиса в реакциях [3+2]-ЦП с азидами подтвержден экспериментально. Так, уменьшение $\Delta G^\ddagger$ при переходе от термической реакции NaN_3 с 2-цианопиразином к процессу, катализируемому цинком, составляет 23.8 кДж·моль⁻¹ (см.²⁷¹).

3. Диазоалканы, нитрилимины и нитрилиды

Диазоалканы ($R_2C=N=N$), нитрилимины ($RC\equiv N-NR$) и нитрилиды ($RC\equiv N-CR_2$) — диполи пропаргил-алленового типа, которые в реакциях [3+2]-ЦП дают такие

Схема 7

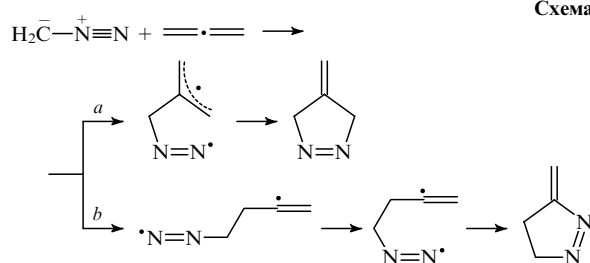


гетероциклические соединения, как пиразолины и оксадиазолины. Высокая энергия НСМО диазоалканов и нитриллидов и, как следствие, неэффективное взаимодействие ВЗМО_{дипольярофил}–НСМО_{диполь} определяют отнесение соответствующих процессов к типу I с нормальным распределением электронов,^{86, 87, 273–275} особенно в реакциях с электронодефицитными дипольярофилами (например, акрилонитрилом³⁵ или имидохлоридами²⁷⁶). Реакции R_2CN_2 с пропиленом и метилвиниловым эфиром, а также нитрилиминов с незамещенными алкенами контролируются обоими типами взаимодействия ВЗМО–НСМО,^{35, 86, 87} а циклоприсоединение нитрилиминов к *N*-метиллиндолу относится к процессам с инверсным распределением электронов.²⁷⁷

Ряд работ посвящен изучению механизма реакций [3+2]-ЦП этих диполей. Так, неожиданный механизм был рассчитан для циклоприсоединения 1-аза-2-азониаалленилиона ($CH_2=N^+=NH \leftrightarrow CH_2-N^+ \equiv NH$), который может быть рассмотрен как производное диазометана, с алкенами²⁷⁸ и карбодиимидами $R^1N=C=NR^2$ (см.²⁷⁹). Реакция с этиленом протекает по ступенчатому механизму и начинается с образования двух ориентационных комплексов **59** и **60** (путь *a*, схема 7). Затем происходит формирование трехчленного интермедиата **61**, который превращается в пиразолиний-катион **62** и далее в конечный продукт **63**. Замещение двух атомов водорода в этилене на метильные группы приводит к изменению механизма реакции с начальным образованием ациклического интермедиата **64** (путь *c*). Наконец, в случае тетрахлорэтилена вероятны оба пути реакции (*b* и *c*). Вместе с тем присоединение $R_2C=N^+=NR^2$ к $RC \equiv CR$ (см.²⁸⁰) или по связи CN изоцианатов $RNCO$ (см.²⁸¹) согласованное, хотя и асинхронное.

При взаимодействии диазометана с алленами¹⁰⁵ различными региоизомерным путям соответствуют разные механизмы. Так, в случае присоединения CH_2N_2 терминальным атомом азота к концевому атому $CH_2=C=CH_2$ наиболее энергетически выгодный механизм включает один интермедиат (путь *a*, схема 8). При присоединении диазометана атомом азота к центральному атому аллена реакция протекает через два интермедиата (путь *b*). Сравнение активационных барьеров для двух региоизомерных путей (*a* и *b*) показало, что первый путь на 13 кДж·моль⁻¹ более энергетически выгоден, чем второй. Это подтверждено экспериментальными данными об исключительном образовании соответствующего региоизомера.²⁸² Интересно, что для согласованного механизма активационный барьер значительно выше, чем для ступенчатого.

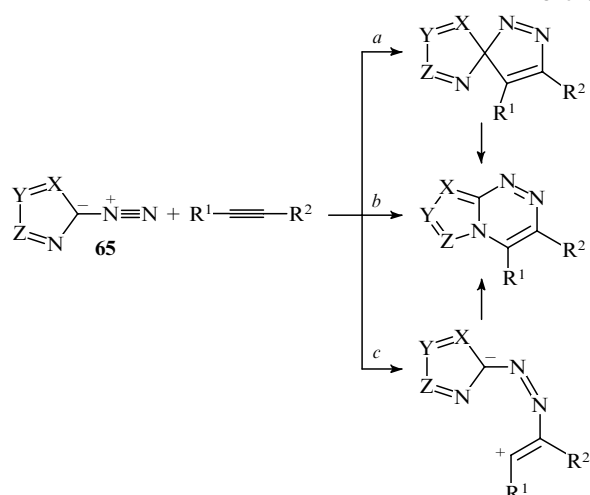
Схема 8



В работе²⁸³ изучено влияние природы заместителей в молекулах дипольярофила на энергетику реакций $HC \equiv NCH_2$ с $CH_2=CR_2$ ($R = NO, CN, Cl, OH, Me$). В соответствии с предсказаниями теории граничных молекулярных орбиталей, электроноакцепторные заместители (NO, CN) должны ускорять процессы с нормальным электронным распределением, что подтверждено расчетом энергии активации. Синхронность циклоприсоединения в целом меняется симбатно с энергией активации и антибатно с акцепторными свойствами заместителей. Более низкий активационный барьер для наиболее асинхронных процессов, по-видимому, можно объяснить значительным влиянием зарядового фактора.

При варьировании заместителей в реакции циклического диазоалкана **65** с этинами происходит переключение механизма процесса. Так, в случае ацетилена на первом этапе реализуется согласованное присоединение либо по типу

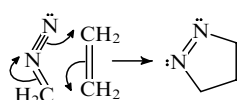
Схема 9



X, Y, Z = CH, N; $R^1, R^2 = H, NH_2, CN$.

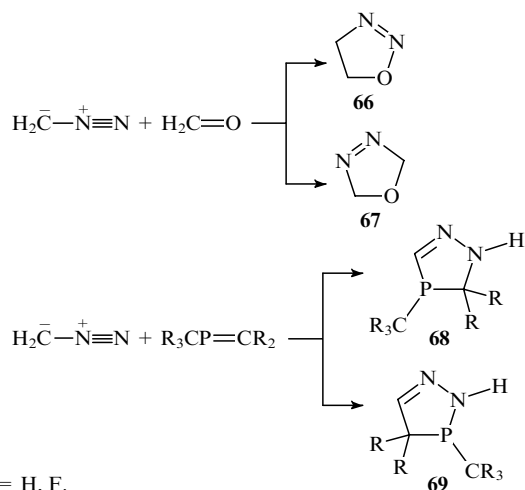
[3 + 2], либо по типу [7 + 2], активационные барьеры для которых близки²⁸⁴ (пути *a*, *b*, схема 9). При использовании инамина $\text{HC}\equiv\text{CNH}_2$ наиболее вероятно одностадийное ступенчатое [7 + 2]-ЦП (путь *c*), тогда как для цианоацетилена никаких подходящих переходных состояний не найдено. Учитывая последнее обстоятельство, авторы сделали вывод, что реакции [3 + 2]-ЦП диазозолов с цианоацетиленом не должны протекать, что косвенно подтверждается отсутствием экспериментальных данных по этим процессам. Однако для окончательного решения данного вопроса необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования циклоприсоединения к цианоалкинам.

В статье⁷³ рассмотрено взаимодействие диазометана с этиленом с помощью метода валентных связей в спин-связанном варианте. Показано, что реакция протекает по «гетеролитическому» механизму, аналогичному механизму циклоприсоединения фульминовой кислоты к ацетилену (см. раздел V.1).



В ряде работ теоретическими методами изучена региоселективность реакций диазометана с алкенами,³⁵ алкинами и фосфаалкинами,^{54, 285} формальдегидом,²⁸⁶ фосфапропенами,²⁸⁷ инденоном,²⁷⁴ нитриллиминов с фторзамещенными алкенами и алкинами,²⁸⁸ метилпропиолатом,²⁸⁹ арилсульфонилалленами,²⁹⁰ метилиденбутиролактонами,²⁹¹ пиридазионами,²⁹² нитрилилидов с бензальдегидом, имидоилхлоридами.²⁷⁶ Так, для присоединения CH_2N_2 к алкенам $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CN}, \text{OMe}$) предсказано преимущественное образование 3-замещенных пиразолинов (*орто*-изомера) как в газовой фазе, так в растворе (при учете сольватационных эффектов).³⁵ Относительный выход *орто*- и *мета*-изомеров и значения $\Delta G^\ddagger$ для *орто*-канала (7.5:1 и 96 кДж·моль⁻¹ соответственно для реакции CH_2N_2 с $\text{CH}_2=\text{CHMe}$, расчет методом MP4/HF/6-31G*, раствор в CCl_4) согласуются с экспериментальными данными (7.3:1 для реакции CH_2N_2 с пропеном²⁹³ и 103.3 кДж·моль⁻¹ для реакции CH_2N_2 с гекс-1-еном³⁵).

При взаимодействии диазометана с формальдегидом, конечным продуктом которого является оксиран, теоретически изучен механизм, включающий образование оксидиазолина в качестве интермедиата. Процесс идет согласованно, кинетическим продуктом на первой стадии является 1,2,3-оксидиазолин (**66**), однако термодинамически более устойчив другой региоизомер — 1,3,4-оксидиазолин (**67**).²⁸⁶ Тем не менее на практике оксидиазолиновый интермедиат в



$\text{R} = \text{H}, \text{F}$.

этих реакциях не выделен, поэтому для подтверждения теоретических выводов необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

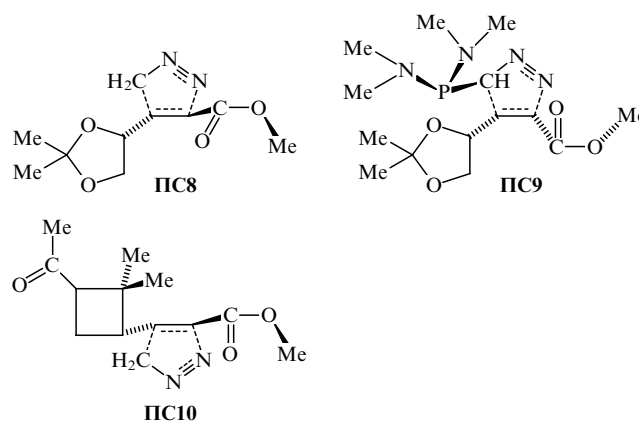
Для взаимодействия CH_2N_2 с фосфапропеном $\text{MeP}=\text{CH}_2$ кинетически и термодинамически предпочтительны 1,2,4-диазафосфол (**68**) и 1,2,3-диазафосфол (**69**) соответственно.²⁸⁷ Противоположная ситуация наблюдается в случае полностью замещенного фторфосфапропена $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$. Таким образом, экспериментальное выделение региоизомера **69** в последнем случае свидетельствует о том, что данный процесс контролируется кинетическими факторами.

Стереоселективность модельных реакций диазометана и бис(диметиламино)фосфинодиазометана $((\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCHN}_2)$ с хиральными алкенами рассмотрена с помощью метода функционала плотности (функционал BPW91).²⁹⁴ Показано, что стереоселективность зависит от природы заместителей как в алкене, так и в молекуле диполя. Так, для реакции диазометана с диоксоланилзамещенным алкеном кинетически наиболее предпочтительным оказалось *син*-циклоприсоединение (соотношение *син*- и *анти*-изомеров равно 96:1), а *E*-изомер олефина более реакционноспособен, чем *Z*-изомер (**ПС8** — соответствующее переходное состояние). Для реакции $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCHN}_2$, напротив, характерно *Z*-*син*-присоединение (**ПС9**) (соотношение *син*- и *анти*-изомеров 518:1), а при взаимодействии CH_2N_2 и циклобутилзамещенного алкена обнаружена *E*-*анти*-селективность (**ПС10**) (соотношение *син*- и *анти*-изомеров 1:8). Предсказанная стереоселективность качественно соответствует экспериментальным данным: соотношения *син*- и *анти*-изомеров 24:1, 16:1 и 1: >49 для реакций CH_2N_2 с (*E*)- $\text{OCMe}_2\text{OCH}(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})$, $(\text{Pr}^i)_2\text{N}_2\text{PCHN}_2$ с (*Z*)- $\text{OCMe}_2\text{OCH}(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})$ и CH_2N_2 с (*E*)- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{Me})-\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{CMe}_2$.^{294, 295}

Несмотря на то что теоретические значения относительного выхода *син*-изомера несколько завышены по сравнению с экспериментальными, разность расчетных и экспериментальных (определенных из изомерного соотношения) величин

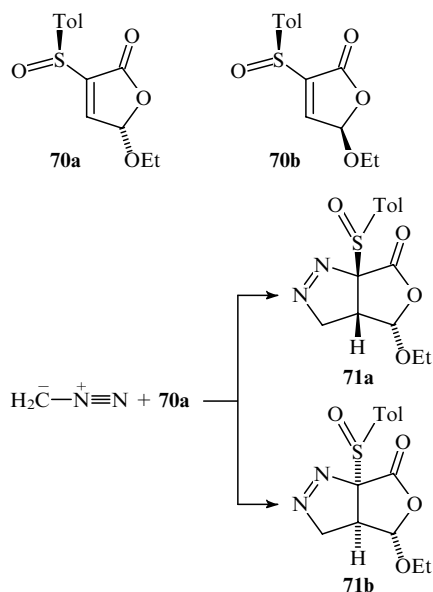
$$|\Delta\Delta G^\ddagger| = |\Delta G^\ddagger(\text{син}) - \Delta G^\ddagger(\text{анти})|$$

составляет только 3–9 кДж·моль⁻¹, что вполне удовлетворительно для используемого метода.



В реакции диазоалканов с хиральными фуранонами **70** стереоселективность зависит от стереоконфигурации дипольофила,²⁹⁶ а именно для конфигурации (5*S*,5*S*) (соединение **70a**) активационный барьер образования *син*-изомера **71a** на 14 кДж·моль⁻¹ ниже, чем соответствующего *анти*-изомера **71b** (расчет методом B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*), тогда как для конфигурации (5*R*,5*S*) (соединение **70b**) происходит переключение стереоселективности, что согласуется с экспериментальными данными. Стереоселективность реак-

ции CH_2N_2 с оксазолоном, содержащим ациклическую двойную связь $\text{C}=\text{C}$, интерпретируется в статье²⁹⁷ на основании результатов расчетов методами AM1 и HF.



4. Закись азота

В статье²⁹⁸ рассмотрена реакция циклоприсоединения N_2O к алкинам. Процесс контролируется взаимодействием ВЗМО_{дипольрофил}–НСМО_{диполь}, что типично для данного диполя.^{86,87} Изучение региоселективности показало, что в случае монозамещенных алкинов $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Hal}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{PH}_2, \text{SH}, \text{SiH}_3, \text{CO}_2\text{H}, \text{CHO}$) закись азота присоединяется атомом кислорода к атому углерода, связанному с заместителем R (кроме $\text{R} = \text{NO}_2$, в этом случае зафиксирована обратная региоселективность). В случае дизамещенных алкинов $\text{MeC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CHO}, \text{NO}_2$) атом кислорода присоединяется к атому углерода, связанному с метильной группой.

VI. Реакции гетерокумуленов

В реакциях $[3+2]$ -ЦП могут принимать участие соединения, которые обычно не трактуют как дипольные структуры. К ним, в частности, относятся гетерокумулены — соединения с трехатомными реакционными фрагментами, в которых центральный атом (чаще всего углерод) связан с соседними двойными связями, а вклад других возможных граничных структур невелик.

При согласованном циклоприсоединении гетерокумуленов CX_2 , CSY , CY_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{NH}, \text{PH}$) к ацетилену энергии активации изменяются следующим образом: $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$ (от 259 до 113 кДж·моль^{−1}, расчет в приближении B3LYP/6-311+G**) и $\text{NH} > \text{PH}$ (от 152 до 107 кДж·моль^{−1}), а энергетические эффекты реакции — $\text{O} > \text{S} \approx \text{Se}$ (от 148 до −7 кДж·моль^{−1}) и $\text{PH} > \text{NH}$ (от −54 до −134 кДж·моль^{−1}) (табл. 4).²⁹⁹ Это качественно согласуется с экспериментальными данными о более высокой реакционной способности CSe_2 по сравнению с CS_2 в реакциях $[3+2]$ -ЦП. Процесс термического разложения S_2O ,[†]

[†] Формулу этого соединения иногда рассматривают в виде граничной структуры $\text{S}=\text{S}^+-\text{O}^-$, т.е. как аналог озона. В этом случае соответствующие реакции можно отнести к дипольному $[3+2]$ -циклоприсоединению.

Таблица 4. Энергии активации и энергетические эффекты (кДж·моль^{−1}) реакций гетерокумуленов с C_2H_2 (B3LYP/6-311+G**).²⁹⁹

Реагент	E_a	ΔE
CO_2	259	148
CS_2	134	8
CSe_2	113	−7
$\text{S}=\text{C}=\text{NH}$	140	−68
$\text{S}=\text{C}=\text{NMe}$	142	−63
$\text{S}=\text{C}=\text{NPh}$	149	−44
$\text{C}(\text{NH})_2$	152	−134
$\text{C}(\text{NMe})_2$	140	−154
$\text{C}(\text{NF}_3)_2$	140	−118
$\text{C}(\text{PH})_2$	107	−54

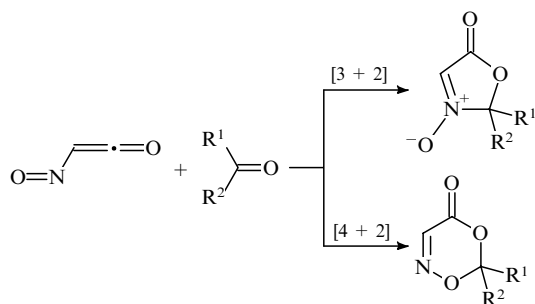
согласно расчетам в приближениях G3X(MP2) и B3LYP/6-311+G(3df), на первой стадии включает экзотермическую или слабо эндотермическую (в зависимости от метода) $[3+2]$ -циклодимеризацию с низкой энергией активации ($\Delta H^\ddagger = 11$ кДж·моль^{−1}, приближение G3X(MP2)) с образованием пятичленного продукта $\text{O}=\text{SSSS}=\text{O}$, который затем разлагается на S_3 и SO_2 .^{300,301}

В работах^{302,303} на основании результатов масс-спектрометрических и теоретических исследований обсуждены механизмы реакций ионов нитрония NO_2^+ и дитионитрония NS_2^+ с этиленом и ацетиленом, которые ведут к получению *О*-нитрозированных соединений $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}\cdots\text{NO}]^+$, $[\text{MeCHONO}]^+$ и 1,4-дитиа-7-азабицикло[2.2.1]гептил-катионов. В обоих случаях первыми стадиями реакций являются процессы согласованного $[3+2]$ -ЦП, в результате которых образуются 1,3,2-диоксазол-2-ил-, 1,3,2-диоксазолидинил- или 1,3,2-дитиазолидинил-катионы в качестве промежуточных продуктов. Циклоаддукт NO_2^+ с ацетиленом имеет ароматический характер и, следовательно, более термодинамически устойчив, чем продукт присоединения к этилену.

Работа⁵³ посвящена исследованию механизма радикального $[3+2]$ -ЦП NCO к производным ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{Me}$). Реакции контролируются взаимодействием ВЗМО_{алкин}–НСМО_{NCO} (кроме $\text{R} = \text{CN}$) и протекают региоселективно по ступенчатому механизму с образованием промежуточного ациклического интермедиата $\text{OCNCH}=\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{Me}$) или $\text{OCNC(R)}=\text{CH}$ ($\text{R} = \text{F}$). Активационный барьер увеличивается в следующем ряду заместителей: $\text{F} < \text{Cl} < \text{CN} < \text{Me} < \text{H}$. Региоселективность интерпретируется с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований сравнением радикальных функций Фукуи на реакционных атомах (максимальные значения f^0 , а следовательно, и s^0 , получены для незамещенного атома углерода алкина).

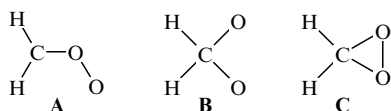
VII. Другие реакции

Неэмпирические методы HF/6-31G* (см.³⁰⁴), MP2/6-31G* и MP4(SDQ)/6-31G**//MP2/6-31G* (см.⁷⁵) использованы для описания реакций циклоприсоединения нитрозокетена $\text{O}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ к формальдегиду, ацетону и акролеину. Процесс $[3+2]$ -ЦП кинетически более выгоден, чем альтернативный процесс $[4+2]$ -ЦП, однако шестичленный продукт реакции термодинамически более устойчив по сравнению с пятичленным продуктом. Таким образом, экспериментальное выделение пятичленного циклического продукта в этой реакции^{305,306} свидетельствует о том, что процесс контролируется кинетически. Реакция идет согласованно и включает стадию образования планарного псевдопериперического переходного состояния.



$R^1 = R^2 = \text{H, Me}; R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH=CH}_2$.

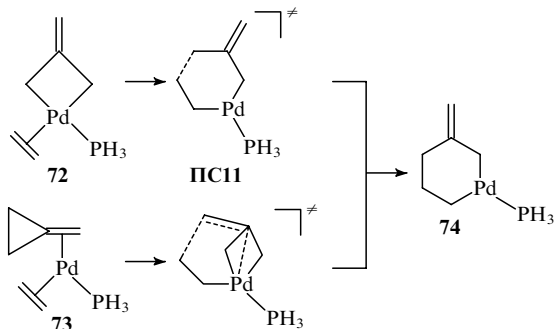
В соответствии с результатами высокоуровневых *ab initio* расчетов карбонилксид (**A**) и метиленис(окси) (**B**) взаимодействуют с этиленом с образованием 1,2-диоксолана и 1,3-диоксолана соответственно, а диоксиран (**C**) вступает в реакцию эпексидирования этилена.³⁰⁷



Эти результаты частично подтверждены экспериментальными данными Рейзера с соавт.³⁰⁸ и Гразиано с соавт.,³⁰⁹ которые зафиксировали образование 1,2-диоксоланов в реакции карбонилксидов с алкенами.

Для реакции [3+2]-ЦП радикала NO_3 с алкенами показано,^{310,311} что на первой стадии согласованное циклоприсоединение, приводящее к пятичленному интермедиату, энергетически более предпочтительно, чем присоединение алкена по одному атому кислорода NO_3 , описанное ранее в ряде публикаций.

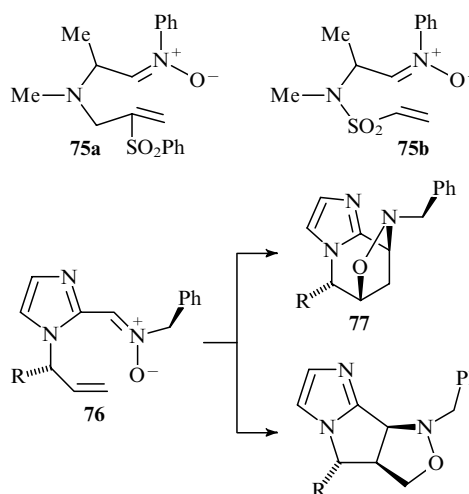
В работах^{312,313} с помощью расчетов в высокоуровневых приближениях MP4(SDQ)/BS2//MP2/BS1 и B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 изучен механизм реакции метилениклопропана с этиленом, катализируемой палладием. Согласованный механизм кинетически неблагоприятен ($E_a = 186 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и взаимодействие реагентов, координированных на палладию, протекает ступенчато. Рассмотрены два механизма: первый основан на первоначальном формировании палладациклобутановой структуры **72**, второй — η^2 -метилениклопропанового комплекса **73**. Интермедиат **73** термодинамически более устойчив, чем **72**. Однако кинетически более выгодным оказывается присоединение координированной молекулы этилена к палладациклобутановому фрагменту в соединении **72** с образованием метиленипалладациклогексана **74** через переходное состояние ПС11 и восстановительным отщеплением метилениклопентана на последней стадии реакции.³¹³ Интересно, что аналогичная реакция оксо- или азатриметиленметана с этиленом протекает по механизму [2+1]. Такое изменение механизма циклоприсоединения в зависимости от природы реагентов согласуется с экспериментальными данными.^{314–317}



VIII. Реакции внутримолекулярного циклоприсоединения

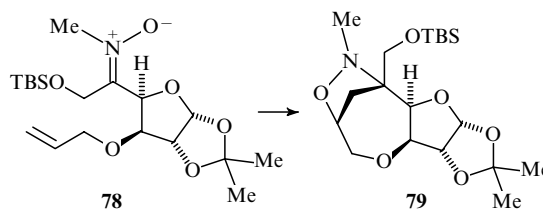
Помимо межмолекулярных процессов циклоприсоединения довольно широко распространены реакции внутримолекулярного циклоприсоединения. На протекание последних влияет (иногда существенно) тот факт, что реагирующие молекулы (или фрагменты) являются не изолированными, а входят в состав общей молекулярной системы. В данной работе не рассмотрены реакции циклизации, в результате которых образуется только одна новая связь при замыкании цикла, так как эти процессы не относятся к циклоприсоединению.

Региоселективность³¹⁸ и стереоселективность³¹⁹ реакций внутримолекулярного циклоприсоединения нитронов **75a,b** и **76** обсуждены на основании полуэмпирических расчетов и расчетов *ab initio*. При использовании метильного производного **76** кинетическим и термодинамическим продуктом является изомер **77**.



$R = \text{Me, Pr}^i$.

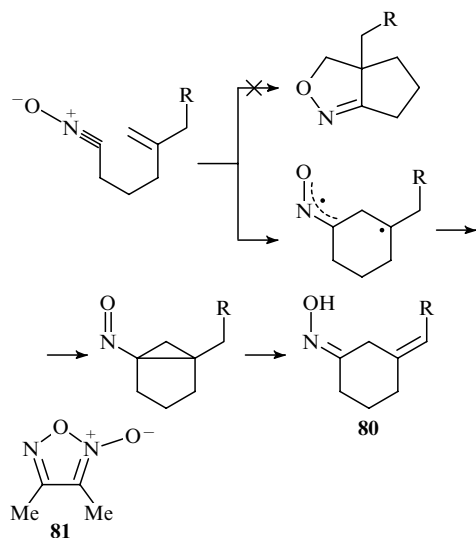
В случае изопропильного заместителя предсказана более низкая региоселективность,³¹⁸ что согласуется с экспериментальными данными. Использование гибридного метода ONIOM(B3LYP/6-31(d):AM1) с последующим расчетом энергии в одной точке в приближении B3LYP/6-31* для реакции кетофуранонитрона **78** позволило интерпретировать экспериментально наблюдаемое исключительное образование изомера **79**.³²⁰



TBS — *tert*-бутилдиметилсилан.

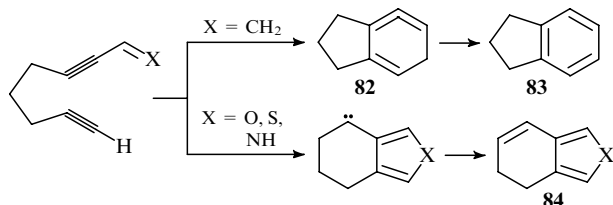
Внутримолекулярные взаимодействия между нитрилоксидными и алкеновыми фрагментами (в том числе внутримолекулярное циклоприсоединение) детально рассмотрены в работе³²¹. При наличии в исходной молекуле такого заместителя R, как триметилсилил, реализуется механизм, ведущий к конечному продукту **80**, вместо внутримолекулярного

[3 + 2]-ЦП. При замене триметилсилильной группы на атом водорода наиболее предпочтительной оказывается [3 + 2]-димеризация нитрилоксидных фрагментов, в результате которой образуется фуроксановая структура **81**.

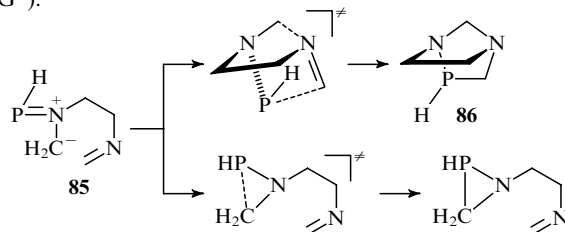


Азидонитрильные системы могут подвергаться реакциям внутримолекулярного циклоприсоединения с образованием конденсированных тетразолов. Однако в отличие от межмолекулярных процессов электроакцепторный характер заместителей слабо влияет на протекание внутримолекулярных реакций.³²² Размер мостика между азидным и нитрильным фрагментами, напротив, является важным фактором реакционной способности. Так, значение $\Delta G^\ddagger$ циклизации $N \equiv CS(CH_2)_nN_3$ увеличивается в ряду $n = 2, 3, 4$ (142, 143, 157 кДж·моль⁻¹ соответственно, расчет в приближении B3LYP/6-311G**), и более высокий активационный барьер в последнем случае, очевидно, связан с формированием семи-членного цикла. Этот результат коррелирует с экспериментальными данными о выделении бициклических аддуктов [5,5] и [6,5] в реакциях внутримолекулярного циклоприсоединения тиоцианатов, тогда как бициклические продукты [7,5] в тех же условиях не образуются.³²³

В работе⁷⁶ с использованием методов B3LYP, MP2 и MP4(SDTQ) проведено сравнительное исследование механизмов реакций внутримолекулярного циклоприсоединения веществ, содержащих сопряженные ениновые фрагменты $C \equiv C-CH=X$ ($X = CH_2, O, S, NH$). Расчеты показали, что если $X = CH_2$, реализуется процесс [4 + 2]-ЦП, который приводит к конденсированной алленовой структуре **82**. Последняя стабилизируется посредством двойного 1,2-водородного сдвига и затем превращается в бензольную систему **83**. Гетероатомные фрагменты участвуют в реакциях [3 + 2]-ЦП и в конечном счете образуют конденсированные пятичленные ароматические гетероциклы **84**. Такие результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным работ^{324–327}, в которых показано, что реакции карбоенинов включают циклический алленовый интермедиат, а внутримолекулярное циклоприсоединение гетероенинов протекает через стадию формирования гетероциклических карбенов.



В работе³²⁸ изучен механизм двух возможных реакций внутримолекулярного циклоприсоединения ильда **85**. Процесс [3 + 2]-ЦП, протекающий с образованием диазафосфолана **86** (его аналог выделен экспериментально), как кинетически, так и термодинамически наиболее выгоден ($E_a = 45$ кДж·моль⁻¹, расчет в приближении B3LYP/6-31G*).



IX. Заключение

Расчетные методы квантовой химии — мощный инструмент для изучения разнообразных химических процессов, в том числе реакций [3 + 2]-ЦП. В ряде случаев исследование реакционной способности соединений и особенно механизмов реакций экспериментальными методами затруднено или вообще невозможно (например, если исходные соединения имеют низкую растворимость, скорость реакции оказывается слишком высокой или, наоборот, низкой для проведения кинетических исследований либо если процесс протекает через стадии образования короткоживущих интермедиатов, которые нельзя охарактеризовать экспериментально). В этих случаях на первое место выходят именно теоретические расчеты, являющиеся единственной альтернативой экспериментальным методам.

Анализ публикаций по реакциям [3 + 2]-ЦП, предпринятый в настоящем обзоре, показал, что простейшие качественные модели, традиционно используемые в органической химии (прежде всего теория граничных молекулярных орбиталей), до сих пор успешно применяют для интерпретации экспериментальных данных, и в ряде случаев они помогают в выборе условий проведения реакций. Общая реакционная способность соединений зависит от совокупности факторов: природы заместителей, растворителя, наличия или отсутствия катализатора и т.д. Зная состав и относительные энергии граничных молекулярных орбиталей реагентов, можно сделать определенные выводы о влиянии этих факторов на легкость протекания реакции. В частности, процессы с нормальным электронным распределением требуют введения в молекулу диполя электронодонорных заместителей, а в молекулу дипольрофила — электроакцепторных групп. Эффект ускорения таких межмолекулярных реакций достигается при селективной координации катализатора к дипольрофилу. Для реакций с инверсным электронным распределением ситуация противоположная.

Однако подобный качественный подход к описанию реакционной способности является сильно упрощенным. При этом не учитываются, например, стерические эффекты, изменение энергии граничных орбиталей на практике не всегда коррелирует с типом вводимого заместителя. Наконец, на активационный барьер кроме относительных орбитальных энергий реагентов влияют другие факторы, в частности природа переходного состояния и энергетический баланс процессов разрыва и образования связей при формировании переходных состояний. Очевидно, что в случаях, когда теория граничных молекулярных орбиталей «не работает», требуются детальное исследование механизма процесса и количественная оценка энергии активации. Таким образом,

при изучении реакционной способности соединений часто возникает вопрос о механизме процесса, который является основным по ряду причин.

Во-первых, расчет активационных барьеров и скорости реакций теоретическими методами (что наиболее актуально, когда невозможно провести экспериментальное кинетическое исследование) имеет смысл только, если известен механизм процесса, т.е. изучены возможные пути протекания реакции и найден наиболее энергетически выгодный механизм.

Во-вторых, предсказания теории граничных молекулярных орбиталей, как правило, применимы к «классическим» синхронным процессам, которые контролируются орбитально. Однако при реализации сильно асинхронного механизма реакция [3 + 2]-ЦП приобретает признаки нуклеофильного присоединения. А в последнем случае существенными оказываются зарядовые факторы. Учет зарядового контроля осложняет проблему выбора катализатора: необходимо обеспечить, с одной стороны, селективную координацию кислоты Льюиса к одному из реагентов (для межмолекулярных процессов), а с другой — максимально сильное смещение электронной плотности к кислоте Льюиса для создания наибольшей разности зарядов на атомах реагентов. Следовательно, при планировании каталитических синтезов важно знать механизм процесса.

В-третьих, одним из факторов, определяющих реакционную способность, является природа растворителя. Варьируя последний, можно добиться существенного ускорения реакции. Локализация переходных состояний на пути минимальной энергии и учет сольватационных эффектов в процессе расчета позволяет предсказать, как будет влиять изменение, например, полярности растворителя на скорость процесса. Необходимо также отметить, что существует корреляция между типом механизма и сольватационными эффектами, а именно: ступенчатое циклоприсоединение в ряде случаев сопровождается образованием сильнополярных интермедиатов и переходных состояний, что способствует ускорению реакции в полярных средах. Наконец, иногда растворитель образует прочные комплексы с реагентами и входит в состав переходного состояния, т.е. в явном виде участвует в процессе. В подобных случаях детальное исследование механизма с включением в расчет координированного растворителя становится еще более важным.

Наконец, в-четвертых, механизм процесса определяет регио- и стереоселективность реакции. Как показал анализ литературы, эти явления контролируются совокупностью различных факторов, которые часто поддаются интерпретации только теоретическими методами. Прежде всего это электронные эффекты, действующие со стороны заместителей, когда введение электронодонорной группы в молекулу дипольофила ведет к предпочтительному образованию *орто*-изомера, а электроноакцепторные заместители обуславливают *мета*-селективность. Кроме того, важными факторами оказываются природа растворителя, избирательная координация кислоты Льюиса к молекуле реагента, стерические эффекты и вторичное орбитальное взаимодействие. Все они действуют «на уровне» переходного состояния.

Общий тип механизма — согласованный или ступенчатый — иногда определяет само существование эффекта стереоселективности. Из примера, приведенного на схеме 10, видно, что в случае согласованного циклоприсоединения возможно образование только одного стереоизомера **87a**, тогда как при реализации ступенчатого механизма получаются два изомера (**87a** и **87b**) из-за свободного вращения вокруг связи C—C в интермедиате **88**.

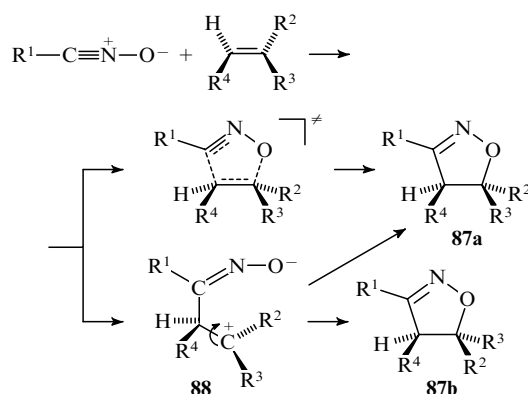


Схема 10

Механизмы некоторых реакций [3+2]-ЦП можно довольно легко варьировать. Так, учет сольватационных эффектов или применение сильно полярного растворителя, использование катализатора, иногда простая замена заместителей способствуют переключению механизма с согласованного на ступенчатый.

Таким образом, если ставится задача проведения стереоселективного синтеза, то, основываясь на данных теоретических расчетов механизма реакции, можно подобрать такие условия (катализатор, растворитель, заместители), которые, с одной стороны, обеспечат достаточную скорость процесса, а с другой — не приведут к переключению механизма. В этой связи необходимо отметить, что развитие вычислительной техники и расчетных методов позволяет получать такого рода теоретические оценки за весьма короткое время, т.е. методы квантовой химии становятся экспресс-методами, помогающими в планировании эксперимента.

Обсуждая перспективы теоретических исследований [3+2]-ЦП, необходимо отметить еще два момента. Во-первых, в большей части публикаций рассмотрены реакции с участием алкенов и, реже, алкинов в качестве дипольофилов и с участием нитронов, нитрилоксидов, азидов и диазоалканов в качестве диполей. Вместе с тем доля теоретических работ, посвященных анализу реакционной способности соединений с другими кратными связями ($C=N$, $C=O$, $C=S$, $C=P$, $C=Si$, $N=N$, $C\equiv N$, $C\equiv P$) или таких диполей, как азимины, нитрилимины, азоксисоединения, карбонилимины, карбонилоксиды, нитрозимины и нитрозоксиды, сравнительно невелика, и соответствующие процессы, безусловно, требуют более глубокого изучения.

Во-вторых, теоретические исследования, целью которых является анализ роли и механизма действия катализаторов на процессы [3+2]-ЦП, также немногочисленны (в сравнении с некаталитическими процессами). Кроме того, очевидна важность работ, направленных на изучение корреляций между природой катализатора, растворителя и заместителей, с одной стороны, и скоростью протекания реакции, ее регио- и стереоселективностью — с другой.

Таким образом, знание механизма и движущих сил химических реакций существенно помогает в планировании химического эксперимента, достижении оптимальных условий протекания процессов и осуществлении целенаправленного синтеза. Современные вычислительные средства и теоретические методы позволяют изучать реакции [3+2]-ЦП с использованием высокоуровневых приближений, о чем свидетельствует резкий рост числа публикаций на эту тему за последние 5–7 лет.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32 504).

Литература

- E. Buchner. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **21**, 2637 (1888)
- A. Padwa. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. Wiley, New York, 1984
- K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen. *Chem. Rev.*, **98**, 863 (1998)
- R. B. Woodward, R. Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 781 (1969)
- R. B. Woodward, R. Hoffmann. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, New York, 1970
- R. Huisgen. *J. Org. Chem.*, **41**, 403 (1976)
- R. Huisgen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 633 (1963)
- R. Huisgen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 321 (1968)
- R. Huisgen. *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968)
- R. Huisgen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963)
- R. A. Firestone. *J. Org. Chem.*, **33**, 2285 (1968)
- R. A. Firestone. *J. Org. Chem.*, **37**, 2181 (1972)
- R. A. Firestone. *Tetrahedron*, **33**, 3009 (1977)
- R. A. Firestone. *J. Chem. Soc. A*, 1570 (1970)
- F. Fringuelli, A. Taticchi. *The Diels–Alder Reaction: Selected Practical Methods*. Wiley, New York, 2002
- S. Kobayashi, K. A. Jørgensen. *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*. Wiley, New York, 2001
- A. С. Онищенко. *Диеновы синтез*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
- W. Carruthers. *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*. Pergamon Press, Oxford, 1990
- A. И. Коновалов, В. Д. Киселев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 279 (2003)
- H.-W. Frühauf. *Chem. Rev.*, **97**, 523 (1997)
- M. Lautens, W. Klute, W. Tam. *Chem. Rev.*, **96**, 49 (1996)
- D. I. Schuster, G. Lem, N. A. Kaprinidis. *Chem. Rev.*, **93**, 3 (1993)
- J. Sauer, R. Sustmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 779 (1980)
- M. J. S. Dewar, C. Jie. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 537 (1992)
- K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 682 (1992)
- K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 81 (1995)
- J. I. Garcia, J. A. Mayoral, L. Salvatella. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 658 (2000)
- A. G. Leach, K. N. Houk. *Chem. Commun.*, 1243 (2002)
- K. Fukui. *Theory of Orientation and Stereoselection*. Springer-Verlag, Berlin, 1975
- R. Sustmann. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 2717 (1971)
- R. Sustmann. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 2721 (1971)
- K. B. Wiberg. *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968)
- A. Moyano, M. A. Pericàs, E. Valentí. *J. Org. Chem.*, **54**, 573 (1989)
- E. C. Magnuson, J. Pranata. *J. Comput. Chem.*, **19**, 1795 (1998)
- A. Rastelli, R. Gandolfi, M. S. Amade. *J. Org. Chem.*, **63**, 7425 (1998)
- S. Baskaran, C. Baskaran, P. J. Nadkarni, G. K. Trivedi, J. Chandrasekhar. *Tetrahedron*, **53**, 7057 (1997)
- L. R. Domingo. *Eur. J. Org. Chem.*, 2265 (2000)
- R. G. Pearson. *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsville, PA, 1973
- R. G. Parr, R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983)
- P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. *Chem. Rev.*, **103**, 1793 (2003)
- P. Pérez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras. *Tetrahedron*, **59**, 3117 (2003)
- A. Ponti, G. Molteni. *New J. Chem.*, **26**, 1346 (2002)
- G. De Luca, E. Sicilia, N. Russo, T. Mineva. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1494 (2002)
- S. Pal, K. R. S. Chandrakumar. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4145 (2000)
- M. V. Putz, N. Russo, E. Sicilia. *J. Comput. Chem.*, **25**, 994 (2004)
- K. R. S. Chandrakumar, S. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5737 (2002)
- K. R. S. Chandrakumar, S. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11775 (2002)
- K. R. S. Chandrakumar, S. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5755 (2003)
- S. Azzouzi, M. E. Messaoudi, M. Esseffar, R. Jalal, F. H. Cano, M. C. Aprea-Rojas, L. R. Domingo. *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 522 (2005)
- A. Ponti. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8843 (2000)
- A. K. Chandra, M. T. Nguyen. *J. Comput. Chem.*, **19**, 195 (1998)
- G. Molteni, A. Ponti. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2770 (2003)
- H.-T. Chen, J.-J. Ho. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7643 (2003)
- L. T. Nguyen, F. De Proft, V. L. Dao, M. T. Nguyen, P. Geerlings. *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 615 (2003)
- P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1855 (1991)
- J. L. Gázquez. In *Chemical Hardness. Structure and Bonding. Vol. 80*. (Ed. K. D. Sen). Springer-Verlag, Berlin, 1993. P. 27
- R. G. Parr, J. L. Gázquez. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3939 (1993)
- R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989
- W. Yang, W. J. Mortier. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5708 (1986)
- A. A. Raj, R. Raghunathan, E. J. P. Malar. *Heteroat. Chem.*, **10**, 500 (1999)
- P. C. Iuhas, F. Georgescu, E. Georgescu, C. Draghici, M. T. Caproiu. *Rev. Roum. Chim.*, **47**, 333 (2002)
- P. Merino, T. Tejero, M. Laguna, E. Cerrada, A. Moreno, J. A. Lopez. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2336 (2003)
- B. S. Jursic. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **365**, 55 (1996)
- N. T. Anh, G. Frison, A. Solladie-Cavallo, P. Metzner. *Tetrahedron*, **54**, 12841 (1998)
- В. Таборски, А. Бараньски. *Химия гетероцикл. соединений*, 1204 (1998)
- M. L. Kuznetsov, A. J. L. Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 738 (2003)
- R. López, D. Suárez, T. L. Sordo, M. F. Ruiz-López. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 328 (1998)
- D.-C. Fang, H.-M. Li. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **528**, 111 (2000)
- D.-C. Fang, Z.-F. Xu, X.-Y. Fu. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **333**, 159 (1995)
- D.-C. Fang, X.-Y. Fu. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **459**, 15 (1999)
- A. A. Restrepo-Cossio, C. A. Gonzalez, F. Marí. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6993 (1998)
- M. L. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, A. I. Dement'ev, A. J. L. Pombeiro. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6108 (2003)
- J. J. Blavins, P. B. Karadakov, D. L. Cooper. *J. Org. Chem.*, **66**, 4285 (2001)
- D. Zhang, R. Y. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2692 (2002)
- S. Y. Ham, D. M. Birney. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5925 (1997)
- V. P. Ananikov. *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 253 (2003)
- O. Wiest. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **39**, 368 (1996)
- V. Hrouda, P. Carsky, M. Ingr, Z. Chval, G. N. Sastry, T. Bally. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9297 (1998)
- N. L. Ma, B. J. Smith, L. Radom. *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 386 (1992)
- J. J. Blavins, P. B. Karadakov, D. L. Cooper. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2548 (2003)
- M. F. A. Hendrickx, C. Vinckier. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7574 (2003)
- C. D. Valentin, M. Freccero, R. Gandolfi, A. Rastelli. *J. Org. Chem.*, **65**, 6112 (2000)
- M. T. Nguyen, A. K. Chandra, S. Sakai, K. Morokuma. *J. Org. Chem.*, **64**, 65 (1999)
- S. M. Bachrach, J. C. Gilbert. *J. Org. Chem.*, **69**, 6357 (2004)
- R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2245 (2003)
- K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke Jr., R. W. Strozier, J. K. George. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7287 (1973)
- K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7301 (1973)
- M. Carda, R. Portolés, J. Murga, S. Uriel, J. A. Marco, L. R. Domingo, R. J. Zaragoza, H. Röper. *J. Org. Chem.*, **65**, 7000 (2000)
- M. A. Silva, J. M. Goodman. *Tetrahedron*, **58**, 3667 (2002)
- M. L. Yeung, W.-K. Li, H.-J. Liu, Y. Wang, K. S. Chan. *J. Org. Chem.*, **63**, 7670 (1998)
- P. Merino, S. Anoro, F. Merchán, T. Tejero. *Heterocycles*, **53**, 861 (1999)
- N. Naji, K. Marakchi, O. K. Kabbaj, N. Komih, J. Joffre, M. Chraïbi, M. Soufiaoui. *J. Fluorine Chem.*, **94**, 127 (1999)
- K. Marakchi, O. K. Kabbaj, N. Komih. *J. Fluorine Chem.*, **114**, 81 (2002)
- A. Baranski, M. Olszanska, K. Baranska. *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 489 (2000)

95. R.Jasinski, A.Ciezkowska, A.Baranski. *Химия гетероцикл. соединений*, 239 (2004)
96. Р.Ясиньски, А.Ценжковска, А.Любимцев, А.Бараньски. *Химия гетероцикл. соединений*, 243 (2004)
97. A.Baranski. *Pol. J. Chem.*, **74**, 767 (2000)
98. K.Marakchi, O.Kabbaj, N.Komiha, R.Jalal, M.Esseffar. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **620**, 271 (2003)
99. I.Morao, B.Lecce, F.P.Cossio. *J. Org. Chem.*, **62**, 7033 (1997)
100. F.P.Cossio, I.Morao, H.Jiao, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6737 (1999)
101. A.Baranski, R.Jasinski, K.Zurowski. *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 279 (2003)
102. G.Wagner. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 1503 (2003)
103. T.Matsuoka, K.Harano. *Tetrahedron*, **51**, 6451 (1995)
104. J.J.W.McDouall, M.A.Robb, U.Niaz, F.Bernardi, H.B.Schlegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4642 (1987)
105. K.Kavitha, P.Venuganalingam. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2130 (2002)
106. J.Tanaka, S.Kanemasa. *Tetrahedron*, **57**, 899 (2001)
107. K.V.Gothelf, R.G.Hazell, K.A.Jørgensen. *J. Org. Chem.*, **61**, 346 (1996)
108. R.Huisgen, H.Hauck, R.Grashey, H.Seidl. *Chem. Ber.*, **101**, 2568 (1968)
109. R.Huisgen. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2283 (1980)
110. R.Huisgen, H.Seidl, I.Brüning. *Chem. Ber.*, **102**, 1102 (1969)
111. P.K.Kadaba. *Synthesis*, 71 (1973)
112. R.Jasinski, E.Brandel, A.Baranski. *Pol. J. Chem.*, **78**, 83 (2004)
113. P.Merino, J.Revuelta, T.Tejero, U.Chiacchio, A.Rescifina, G.Romeo. *Tetrahedron*, **59**, 3581 (2003)
114. Y.Yu, M.Ohno, S.Eguchi, T.Kawai, Y.Terada. *Tetrahedron*, **53**, 5413 (1997)
115. K.B.Simonsen, P.Bayón, R.G.Hazell, K.V.Gothelf, K.A.Jørgensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3845 (1999)
116. R.Sustmann, W.Sicking, R.Huisgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9679 (1995)
117. M.Burdisso, R.Ganolfi, P.Granger. *Tetrahedron*, **45**, 5579 (1989)
118. P.Astolfi, P.Bruni, L.Greci, P.Stipa, L.Righi, C.Rizzoli. *Eur. J. Org. Chem.*, 2626 (2003)
119. X.Sun, M.Wang, P.Liu, W.Bian, D.Feng, Z.Cai. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **679**, 73 (2004)
120. J.Sims, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5798 (1973)
121. K.N.Houk, A.Bimanand, D.Mukherjee, J.Sims, Y.-M.Chang, D.C.Kaufman, L.N.Domelsmith. *Heterocycles*, **7**, 293 (1977)
122. C.S.Qi, D.C.Feng, H.Y.Wang, C.M.Kang, Z.T.Cai. *Acta Chim. Sinica*, **60**, 1052 (2002)
123. K.B.Jensen, M.Roberson, K.A.Jørgensen. *J. Org. Chem.*, **65**, 9080 (2000)
124. M.Freccero, R.Gandolfi, M.Sarzi-Amadè, A.Rastelli. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2413 (1998)
125. S.E.Denmark, M.Seierstad, B.Herbert. *J. Org. Chem.*, **64**, 884 (1999)
126. J.Liu, S.Niwayama, Y.You, K.N.Houk. *J. Org. Chem.*, **63**, 1064 (1998)
127. U.Chiacchio, F.Genovese, D.Iannazzo, V.Librandi, P.Merino, A.Rescifina, R.Romeo, A.Procopio, G.Romeo. *Tetrahedron*, **60**, 441 (2004)
128. U.Chiacchio, L.Borrello, D.Iannazzo, P.Merino, A.Piperno, A.Rescifina, B.Richichi, G.Romeo. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 2419 (2003)
129. P.Merino, E.M.Alamo, S.Franco, F.L.Merchan, A.Simon, T.Tejero. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 1543 (2000)
130. P.Merino, J.A.Mates, J.Revuelta, T.Tejero, U.Chiacchio, G.Romeo, D.Iannazzo, R.Romeo. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 173 (2002)
131. P.Merino, S.Anoro, F.L.Merchan, T.Tejero. *Molecules*, **5**, 132 (2000)
132. H.Tsuge, T.Okano, S.Eguchi, H.Kimoto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1581 (1997)
133. Y.Yoshitake, M.Eto, K.Harano. *Heterocycles*, **45**, 1873 (1997)
134. K.Tanaka, T.Imase, S.Iwata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2243 (1996)
135. A.Rastelli, R.Gandolfi, M.Sarzi-Amadè, B.Carboni. *J. Org. Chem.*, **66**, 2449 (2001)
136. Y.-H.Sheng, D.-C.Fang, Y.-D.Wu, X.-Y.Fu, Y.Jiang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **467**, 31 (1999)
137. M.L.Kuznetsov, V.Yu.Kukushkin. *J. Org. Chem.*, **71**, 582 (2006)
138. G.Wagner, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3106 (2000)
139. G.Wagner, M.Haukka, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chem.*, **40**, 264 (2001)
140. M.L.Kuznetsov. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **674**, 33 (2004)
141. L.R.Domingo. *J. Org. Chem.*, **64**, 3922 (1999)
142. L.R.Domingo, M.Arnó, J.Andrés. *J. Org. Chem.*, **64**, 5867 (1999)
143. L.Fisera, R.Huisgen, I.Kalwinski, E.Langhals, X.Y.Li, G.Mloston, K.Polborn, J.Rapp, W.Sicking, R.Sustmann. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 789 (1996)
144. P.H.H.Hermkens, J.H.v.Maarseveen, C.G.Kruse, H.W.Scheeren. *Tetrahedron*, **44**, 6491 (1988)
145. M.G.Hitzler, C.C.Freyhardt, J.C.Jochims. *J. Prakt. Chem.*, **338**, 243 (1996)
146. S.Nakai, F.Yoneda, T.Yamabe, K.Fukui. *Chem. Phys.*, **204**, 313 (1996)
147. Y.Karzazi, G.Vergoten, G.Surpateanu. *J. Mol. Struct.*, **471**, 83 (1998)
148. Y.Karzazi, G.Vergoten, G.Surpateanu. *J. Mol. Struct.*, **476**, 105 (1999)
149. G.G.Surpateanu, F.Delattre, P.Woisel, G.Vergoten, G.Surpateanu. *J. Mol. Struct.*, **645**, 29 (2003)
150. M.D.Caprosu, I.G.Olariu, I.I.Mangalagiu, M.A.Constantinescu, M.G.Petrovanu. *Eur. J. Org. Chem.*, 3501 (1999)
151. M.Avalos, R.Babiano, A.Cabanillas, P.Cintas, J.L.Jiménez, J.C.Palacios, M.A.Aguilar, J.C.Corchado, J.Espinosa-García. *J. Org. Chem.*, **61**, 7291 (1996)
152. R.T.Pardasani, P.Pardasani, V.Chaturvedi, S.K.Yadav, A.Saxena, I.Sharma. *Heteroat. Chem.*, **14**, 36, (2003)
153. J.M.Lerestif, L.Toupet, S.Sinbandhit, F.Tonnard, J.P.Bazureau, J.Hamelin. *Tetrahedron*, **53**, 6351 (1997)
154. J.M.Lerestif, J.Perrocheau, F.Tonnard, J.P.Bazureau, J.Hamelin. *Tetrahedron*, **51**, 6757 (1995)
155. P.Areces, M.Ávalos, R.Babiano, P.Cintas, L.González, M.B.Hursthouse, J.L.Jiménez, M.E.Light, I.López, J.C.Palacios, G.Silvero. *Eur. J. Org. Chem.*, 2135 (2001)
156. M.D.Weingarten, M.Prein, A.T.Price, J.P.Snyder, A.Padwa. *J. Org. Chem.*, **62**, 2001 (1997)
157. R.Sustmann, W.Sicking, R.Huisgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14425 (2003)
158. S.Muthusamy, S.A.Babu, C.Gunanathan, B.Ganguly, E.Suresh, P.Dastidar. *J. Org. Chem.*, **67**, 8019 (2002)
159. M.Kotera, K.Ishii, O.Tamura, M.Sakamoto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 313 (1998)
160. J.Valenciano, A.M.Cuadro, J.J.Vaquero, J.Alvarez-Builla, R.Palmeiro, O.Castaño. *J. Org. Chem.*, **64**, 9001 (1999)
161. F.Laduron, C.Ates, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5515 (1996)
162. F.Neumann, C.Lambert, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3357 (1998)
163. R.R.Sauers. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7679 (1996)
164. S.Vivanco, B.Lecce, A.Arrieta, P.Prieto, I.Morao, A.Linden, F.P.Cossio. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6078 (2000)
165. R.N.Butler, W.J.Cunningham, A.G.Coyne, L.A.Burke. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11923 (2004)
166. R.N.Butler, A.G.Coyne, W.J.Cunningham, L.A.Burke. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1807 (2002)
167. J.Fabian. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **398–399**, 411 (1997)
168. G.Mloston, J.Fabian. *Pol. J. Chem.*, **73**, 683 (1999)
169. R.Sustmann, W.Sicking, R.Huisgen. *Eur. J. Org. Chem.*, 1505 (2005)
170. M.Aono, Y.Terao, K.Achiwa. *Chem. Lett.*, 1851 (1987)
171. L.R.Domingo, M.T.Picher. *Tetrahedron*, **60**, 5053 (2004)
172. R.Huisgen, G.Mloston, E.Langhals. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 1805 (2001)
173. I.El-Sayed, R.G.Hazell, J.Ø.Madsen, P.-O.Norrby, A.Senning. *Eur. J. Org. Chem.*, 813 (2003)

174. A.Padwa, S.R.Harring, D.L.Hertzog, W.R.Nadler. *Synthesis*, 993 (1994)
175. A.Padwa, D.J.Austin, A.T.Price, M.D.Weingarten. *Tetrahedron*, **52**, 3247 (1996)
176. M.J.Arevalo, M.Avalos, R.Babiano, P.Cintas, M.B.Hursthouse, J.L.Jimenez, M.E.Light, I.Lopez, J.C.Palacios. *Tetrahedron*, **56**, 1247 (2000)
177. R.T.Pardasani, P.Pardasani, S.K.Yadav, P.V.Bharatam. *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 557 (2003)
178. M.Ayerbe, A.Arrieta, F.P.Cossio, A.Linden. *J. Org. Chem.*, **63**, 1795 (1998)
179. H.A.Dondas, C.W.G.Fishwick, R.Grigg, C.Kilner. *Tetrahedron*, **60**, 3473 (2004)
180. C.W.G.Fishwick, R.Grigg, V.Sridharan, J.Virica. *Tetrahedron*, **59**, 4451 (2003)
181. J.Zozom, C.W.Gillies, R.D.Suenram, F.J.Lovas. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 64 (1987)
182. J.Z.Gillies, C.W.Gillies, R.D.Suenram, F.J.Lovas. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7991 (1988)
183. R.Atkinson. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, R18 (1994)
184. I.Ljubić, A.Sabljić. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4745 (2002)
185. D.Cremer, E.Kraka, R.Crehuet, J.Anglada, J.Gräfenstein. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 268 (2001)
186. D.Cremer, R.Crehuet, J.Anglada. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6127 (2001)
187. R.Atkinson, S.M.Aschmann. *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 259 (1984)
188. T.Ogino, H.Yaezawa, O.Yoshida, M.Ono. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2771 (2003)
189. T.Strassner, M.Busold. *J. Org. Chem.*, **66**, 672 (2001)
190. K.N.Houk, T.Strassner. *J. Org. Chem.*, **64**, 800 (1999)
191. T.Ogino, T.Watanabe, M.Matsuura, C.Watanabe, H.Ozaki. *J. Org. Chem.*, **63**, 2627 (1998)
192. T.Strassner, M.Drees. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **671**, 197 (2004)
193. J.Frunzke, C.Loschen, G.Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3642 (2004)
194. D.V.Deubel, S.Schlecht, G.Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10085 (2001)
195. P.Gisdakis, N.Rosch. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 697 (2001)
196. A.J.Del Monte, J.Haller, K.N.Houk, K.B.Sharpless, D.A.Singleton, T.Strassner, A.A.Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9907 (1997)
197. D.V.Deubel, G.Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2021 (1999)
198. M.Torrent, L.Q.Deng, M.Duran, M.Sola, T.Ziegler. *Organometallics*, **16**, 13 (1997)
199. S.Dapprich, G.Ujaque, F.Maseras, A.Lledós, D.G.Musaev, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11660 (1996)
200. G.Ujaque, F.Maseras, A.Lledós. *J. Org. Chem.*, **62**, 7892 (1997)
201. D.V.Deubel, G.Frenking. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 645 (2003)
202. T.Hayakawa, K.Araki, S.Shiraishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1643 (1984)
203. E.Rajaian, M.Monajjemi, M.R.Gholami. *J. Chem. Res.*, 279 (2002)
204. M.Esseffar, R.Jalal, M.El Messaoudi, M.El Mouhtadi. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **433**, 301 (1998)
205. H.Zhao, X.Li, X.Ran, W.Zhang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **683**, 207 (2004)
206. A.Komornicki, J.D.Goddard, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1763 (1980)
207. J.A.Sáez, M.Arnó, L.R.Domingo. *Tetrahedron*, **59**, 9167 (2003)
208. K.Sakata. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10001 (2000)
209. M.-D.Su, H.-L.Liao, W.-S.Chung, S.-Y.Chu. *J. Org. Chem.*, **64**, 6710 (1999)
210. V.Vullo, T.N.Danks, G.Wagner. *Eur. J. Org. Chem.*, 2046 (2004)
211. S.Sakai, M.T.Nguyen. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 9169 (2004)
212. A.Rastelli, M.Bagatti, R.Gandolfi. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4965 (1995)
213. C.Wentrup, W.Heilmayer, G.Kollenz. *Synthesis*, 1219 (1994)
214. K.Bast, M.Christl, R.Huisgen, W.Mack. *Chem. Ber.*, **106**, 3312 (1973)
215. P.B.Karadakov, D.L.Cooper, J.Gerratt. *Theor. Chem. Acc.*, **100**, 222 (1998)
216. R.D.Harcourt, A.Schulz. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6510 (2000)
217. P.B.Karadakov, D.L.Cooper, J.Gerratt. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3975 (1998)
218. V.Polo, J.Andres, R.Castillo, S.Berski, B.Silvi. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 5165 (2004)
219. A.Corsaro, U.Chiacchio, V.Pistarà, A.Rescifina, G.Buemi, G.Romeo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1761 (2000)
220. M.A.Weidner-Wells, S.A.Fraga-Spano, I.J.Turchi. *J. Org. Chem.*, **63**, 6319 (1998)
221. A.Kamimura, K.Hori. *Tetrahedron*, **50**, 7969 (1994)
222. M.Prakesch, D.Grée, R.Grée, J.Carter, I.Washington, K.N.Houk. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 5664 (2003)
223. A.Rastelli, M.Bagatti, R.Gandolfi, M.Burdisso. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1077 (1994)
224. A.Rastelli, M.Bagatti, A.Ori, R.Gandolfi, M.Burdisso. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 29 (1993)
225. I.N.N.Namboothiri, N.Rastogi, B.Ganguly, S.M.Mobin, M.Cojocar. *Tetrahedron*, **60**, 1453 (2004)
226. Y.Hu, K.N.Houk. *Tetrahedron*, **56**, 8239 (2000)
227. A.P.Marchand, G.V.M.Sharma, R.Shukla, S.G.Bott. *Heterocycles*, **47**, 271 (1998)
228. Y.M.Zhang, R.X.Wang, W.R.Xu, C.B.Liu. *Acta Chim. Sinica*, **63**, 567 (2005)
229. T.N.Le, L.T.Nguyen, A.K.Chandra, F.D.Proft, P.Geerlings, M.T.Nguyen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1249 (1999)
230. A.Corsaro, V.Pistarà, A.Rescifina, A.Piperno, M.A.Chiacchio, G.Romeo. *Tetrahedron*, **60**, 6443 (2004)
231. T.-L.Tsai, W.-C.Chen, C.-H.Yu, W.J.le Noble, W.-S.Chung. *J. Org. Chem.*, **64**, 1099 (1999)
232. W.-S.Chung, T.-L.Tsai, C.-C.Ho, M.Y.N.Chiang, W.J.le Noble. *J. Org. Chem.*, **62**, 4672 (1997)
233. A.Corsaro, G.Buemi, U.Chiacchio, V.Pistara, A.Rescifina. *Heterocycles*, **48**, 905 (1998)
234. J.Frohlich, L.Fisera, F.Sauter, Y.Feng, P.Ertl. *Monatsh. Chem.*, **126**, 75 (1995)
235. K.B.G.Torrsell, A.C.Hazell, R.G.Hazell. *Tetrahedron*, **41**, 5569 (1985)
236. R.Huisgen, M.Christl. *Chem. Ber.*, **106**, 3291 (1973)
237. M.Christl, R.Huisgen. *Chem. Ber.*, **106**, 3345 (1973)
238. K.N.Houk, Y.-M.Chang, R.W.Strozier, P.Caramella. *Heterocycles*, **7**, 793 (1977)
239. M.W.Davies, R.A.Wybrow, C.N.Johnson, J.P.A.Harritty. *Chem. Commun.*, 1558 (2001)
240. T.Hayakawa, K.Araki, S.Shiraishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2216 (1984)
241. L.Toma, P.Quadrelli, G.Perrini, R.Gandolfi, C.D.Valentin, A.Corsaro, P.Caramella. *Tetrahedron*, **56**, 4299 (2000)
242. S.Fukuda, A.Kamimura, S.Kanemasa, K.Hori. *Tetrahedron*, **56**, 1637 (2000)
243. S.Kanemasa, M.Nishiuchi, A.Kamimura, K.Hori. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2324 (1994)
244. F.Méndez, J.Tamariz, P.Geerlings. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6292 (1998)
245. P.Geerlings, F.D.Proft. *Int. J. Quantum Chem.*, **80**, 227 (2000)
246. R.Jiménez, L.Perez, J.Tamariz, H.Salgado. *Heterocycles*, **35**, 591 (1993)
247. M.L.Kuznetsov, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chim. Acta*, **356**, 85 (2003)
248. P.Gerbauts, M.Barbieux-Flammang, R.Flammang, G.Bouchoux. *Int. J. Mass Spectrom.*, **219**, 643 (2002)
249. R.Jalal, M.El Messaoudi, M.Esseffar. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **580**, 183 (2002)
250. A.Corsaro, G.Perrini, V.Pistarà. *Tetrahedron*, **52**, 6421 (1996)
251. T.Pasinszki, T.Karpati, N.P.C.Westwood. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6258 (2001)
252. T.Pasinszki, N.P.C.Westwood. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1244 (2001)
253. J.Stevens, M.Schweizer, G.Rauhut. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7326 (2001)
254. Z.-X.Yu, P.Caramella, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15420 (2003)

255. B.Havasi, T.Pasinski, N.P.C.Westwood. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3864 (2005)
256. A.K.Chandra, T.Uchimar, M.T.Nguyen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2117 (1999)
257. P.Zanirato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1420 (2002)
258. B.S.Jursic, Z.Zdravkovski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **343**, 149 (1995)
259. Z.W.Lin, P.K.Kadaba. *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 1645 (1997)
260. P.K.Kadaba, Z.W.Lin. *Heterocycl. Commun.*, **3**, 163 (1997)
261. M.P.Repasky, W.L.Jorgensen. *Faraday Discuss.*, **110**, 379 (1998)
262. A.Barański. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **432**, 229 (1998)
263. W.Wirschun, M.Winkler, K.Lutz, J.C.Jochims. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1755 (1998)
264. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions and Uses of Heterocyclic Compounds. Vol. 5.* (Eds A.R.Katritzky, C.W.Rees). Pergamon Press, Oxford, 1984
265. A.Baranski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **499**, 185 (2000)
266. J.Korchiwiec, A.K.Chandra, T.Uchimar. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **572**, 193 (2001)
267. F.Himo, Z.P.Demko, L.Noodleman, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12210 (2002)
268. B.S.Jursic, Z.Zdravkovski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **332**, 127 (1995)
269. B.S.Jursic, Z.Zdravkovski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **389**, 69 (1997)
270. A.C.Tsipis, A.T.Chaviara. *Inorg. Chem.*, **43**, 1273 (2004)
271. F.Himo, Z.P.Demko, L.Noodleman, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9983 (2003)
272. B.S.Jursic, Z.Zdravkovski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **333**, 209 (1995)
273. T.Jikyo, J.Schatz, G.Maas. *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 504 (2003)
274. A.F.Jalbout, Z.Jiang, H.Abou-Rachid, N.N.Benkaddour. *Spectrochim. Acta, A*, **60**, 603 (2004)
275. S.Baskaran, J.Vasu, R.Prasad, K.Kodukulla, G.K.Trivedi, J.Chandrasekhar. *Tetrahedron*, **52**, 4515 (1996)
276. P.W.Groundwater, I.Garnett, A.J.Morton, T.Sharif, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, M.Nyerges, R.J.Anderson, D.Bendell, A.McKillop, W.Zhang. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2781 (2001)
277. T.Benincori, F.Sanniccolo, L.Trimarco, L.Bonati, S.Grandi, D.Pitea, C.Gatti. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 455 (1998)
278. M.J.Wei, D.C.Fang, R.Z.Liu. *J. Org. Chem.*, **67**, 7432 (2002)
279. Q.R.Wang, A.Amer, C.Troll, H.Fischer, J.C.Jochims. *Chem. Ber.*, **126**, 2519 (1993)
280. Q.R.Wang, M.Altalib, J.C.Jochims. *Chem. Ber.*, **127**, 541 (1994)
281. M.-J.Wei, D.-C.Fang, R.-Z.Liu. *Eur. J. Org. Chem.*, 4070 (2004)
282. R.J.Crawford, D.M.Cameron, H.Tokunaga. *Can. J. Chem.*, **52**, 4025 (1974)
283. H.-Y.Liao, M.-D.Su, W.-S.Chung, S.-Y.Chu. *Int. J. Quantum Chem.*, **83**, 318 (2001)
284. C.I.Williams, M.A.Whitehead, B.J.Jean-Claude. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **491**, 103 (1999)
285. L.Nyulászi, P.Várnai, W.Eisfeld, M.Regitz. *J. Comput. Chem.*, **18**, 609 (1997)
286. V.Branchadell, E.Muray, A.Oliva, R.M.Ortuño, C.Rodríguez-García. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10106 (1998)
287. J.Grobe, A.Armbrrecht, D.Le Van, B.Krebs, J.Kuchinke, M.Läge, E.-U.Würthwein. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 1241 (2001)
288. K.Marakchi, O.K.Kabbaj, N.Komiha, M.L.Chraïbi. *J. Fluorine Chem.*, **109**, 163 (2001)
289. A.Ponti, G.Molteni. *J. Org. Chem.*, **66**, 5252 (2001)
290. G.Molteni, A.Ponti. *Tetrahedron*, **59**, 5225 (2003)
291. J.B.F.Dunstan, G.M.Elsey, R.A.Russell, G.P.Savage, G.W.Simpson, E.R.T.Tiekink. *Aust. J. Chem.*, **51**, 499 (1998)
292. G.Krajsovsky, A.Gaal, N.Haider, P.Matyus. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **528**, 13 (2000)
293. R.A.Firestone. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 121 (1980)
294. O.Illa, E.Muray, D.Amsallem, A.G.Moglioni, H.Gornitzka, V.Branchadell, A.Baceiredo, R.M.Ortuño. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 2593 (2002)
295. E.Muray, A.Álvarez-Larena, J.F.Piniella, V.Branchadell, R.M.Ortuño. *J. Org. Chem.*, **65**, 388 (2000)
296. J.L.G.Ruano, A.Fraile, G.González, M.R.Martin, F.R.Clemente, R.Gordillo. *J. Org. Chem.*, **68**, 6522 (2003)
297. C.Cativela, M.D.Díaz-de-Villegas, J.I.García, A.I.Jiménez. *Tetrahedron*, **53**, 4479 (1997)
298. L.T.Nguyen, F.D.Proft, A.K.Chandra, T.Uchimar, M.T.Nguyen, P.Geerlings. *J. Org. Chem.*, **66**, 6096 (2001)
299. J.Fabian, A.Krebs, D.Schonemann, W.Schaefer. *J. Org. Chem.*, **65**, 8940 (2000)
300. R.Steudel, Y.Steudel. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3513 (2004)
301. J.Nakayama, S.Aoki, J.Takayama, A.Sakamoto, Y.Sugihara, A.Ishii. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9085 (2004)
302. F.Bernardi, F.Cacace, G.de Petris, F.Pepi, I.Rossi, A.Troiani. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 537 (2000)
303. W.V.F.Brooks, S.Brownridge, J.Passmore, M.J.Schrivver, X.P.Sun. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997 (1996)
304. S.Y.Ham, D.M.Birney. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8113 (1994)
305. N.Katagiri, A.Kurimoto, A.Yamada, H.Sato, T.Katsuhara, K.Takagi, C.Kaneco. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 281 (1994)
306. N.Katagiri, H.Sato, A.Kurimoto, M.Okada, A.Yamada, C.Kaneco. *J. Org. Chem.*, **59**, 8101 (1994)
307. R.Crehuet, J.M.Anglada, D.Cremer, J.M.Bofill. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3917 (2002)
308. R.Reiser, C.Siling, G.Schröder. *Chem. Ber.*, **125**, 2493 (1992)
309. M.L.Graziano, M.R.Iesce, F.Cermola, F.Giordano, R.Scarpati. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1608 (1989)
310. R.Cartas-Rosado, J.R.Alvarez-Idaboy, A.Galano-Jiménez, A.Vivier-Bunge. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **684**, 51 (2004)
311. R.Cartas-Rosado, M.Esther, R.Santoyo, J.R.Alvarez-Idaboy, A.Vivier-Bunge. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9222 (2001)
312. I.Oishi, E.Sakamoto, H.Fujimoto. *Inorg. Chem.*, **35**, 231 (1996)
313. T.Suzuki, H.Fujimoto. *Inorg. Chem.*, **39**, 1113 (2000)
314. P.Binger, Q.-H.Lü, P.Wedemann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 316 (1985)
315. K.Ohe, T.Ishihara, N.Chatani, S.Murai. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9646 (1990)
316. B.M.Trost, H.Urabe. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 615 (1990)
317. B.M.Trost, S.Schneider. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4430 (1989)
318. E.Beccalli, G.Broggini, A.Contini, I.D.Marchi, G.Zecchi, C.Zoni. *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 3181 (2004)
319. M.J.Uddin, M.Kikuchi, K.Takedatsu, K.-I.Arai, T.Fujimoto, J.Motoyoshiya, A.Kakehi, R.Iriye, H.Shirai, I.Yamamoto. *Synthesis*, 365 (2000)
320. S.Torrente, B.Noya, V.Branchadell, R.Alonso. *J. Org. Chem.*, **68**, 4772 (2003)
321. Z.-X.Yu, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13825 (2003)
322. F.Himo, Z.P.Demko, L.Noodleman. *J. Org. Chem.*, **68**, 9076 (2003)
323. Z.P.Demko, K.B.Sharpless. *Org. Lett.*, **3**, 4091 (2001)
324. M.S.B.Wills, R.L.Danheiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9378 (1998)
325. R.C.Burrell, K.J.Daoust, A.Z.Bradley, K.J.Di Rico, R.P.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4218 (1996)
326. R.P.Johnson. *Chem. Rev.*, **89**, 1111 (1989)
327. H.Hopf, H.Berger, G.Zimmermann, U.Nüchter, P.G.Jones, I.Dix. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1187 (1997)
328. M.J.M.Vlaar, P.Valkier, F.J.J.de Kanter, M.Schakel, A.W.Ehlers, A.L.Spek, M.Lutz, K.Lammertsma. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 3551 (2001)

THEORETICAL STUDIES ON [3 + 2]-CYCLOADDITION REACTIONS**M.L.Kuznetsov***Department of Chemistry, Moscow State Pedagogical University**3, Nesvizhskii per., 119021 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)246–7766*

Theoretical studies on [3 + 2]-cycloaddition reactions carried out during the recent decade are surveyed. The reaction mechanisms are discussed. The influence of various factors (catalyst, solvent, substituents) on the mechanism, reactivity, regio- and stereoselectivity of the reactions is considered. The theoretical results are compared with corresponding experimental data.

Bibliography — 328 references.

Received 19th January 2006