

УДК 547.021:541.63

ХИМИЯ

А. И. КОНОВАЛОВ, Г. И. КАМАСHEBA, М. П. ЛОСКУТОВ

ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ■ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 3 V 1971)

При изучении стереоселективности реакции диенового синтеза циклопентадиена (ЦПД) с эфирами непредельных кислот Берсон и сотрудниками⁽¹⁾ показали, что метилакрилат подчиняется правилу Альдера⁽²⁾ и дает преимущественно эндо-аддукт (N), метилметакрилат не подчиняется и дает преимущественно экзо-аддукт (X), а метил-транс-кротонат занимает промежуточное положение.

Мы изучили поведение соответствующих нитрилов и показали⁽³⁾, что они подчиняются той же закономерности. Так как нитрилы не имеют конформеров, можно думать, что наблюдаемое стереохимическое поведение диенофилов следует связывать не с особенностями конформационного строения электроноакцепторных заместителей, что можно было допустить в случае сложных эфиров, а с различиями, которые вызывают при реакции углеводородные части молекул диенофилов.

Мы предположили, что причина заключается в несимметричности переходного состояния и возникающей вследствие этого разной степени стерических затруднений, обусловленных взаимодействием в переходном со-

Таблица 1

Соотношение изомеров эндо/экзо и разности их параметров активации в реакциях диенового синтеза ЦПД с непредельными альдегидами

Диенофил	N/X			$\Delta H_N^\ddagger - \Delta H_X^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S_N^\ddagger - \Delta S_X^\ddagger$, э. е.
	30°	60°	90°		
Акролеин	3,25	2,90	2,71	-0,64	0,21
Метакролеин	0,328	0,353	0,374	0,48	-0,73
Кротоновый альдегид	1,50	1,34	1,25	-0,65	-1,36

Таблица 2

Константы скорости при различных температурах и кинетические параметры активации реакции диенового синтеза ЦПД с непредельными альдегидами

Диенофил	Процесс	k_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹			lgA	E_a , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
		30°	60°	90°			
Акролеин	N + X	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
	N	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	5,12	12,1	-37,4
	X	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	5,05	12,7	-37,8
Метакролеин	N + X	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	N	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	4,75	14,6	-39,2
	X	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	4,80	14,0	-38,9
Кротоновый альдегид	N + X	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
	N	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,02	15,8	-37,8
	X	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	5,41	16,6	-36,1

стоянии при эндо-ориентации аддендов метильной группы при двойной связи диенофилов изопропенильного или транс-пропенильного типа и метиленовой группы ЦПД. Наличие таких затруднений для изопропенильных диенофилов показано ранее (*).

Однако делать определенные выводы только на основе стереохимических данных, на наш взгляд, неправомерно, так как неизвестно в какой

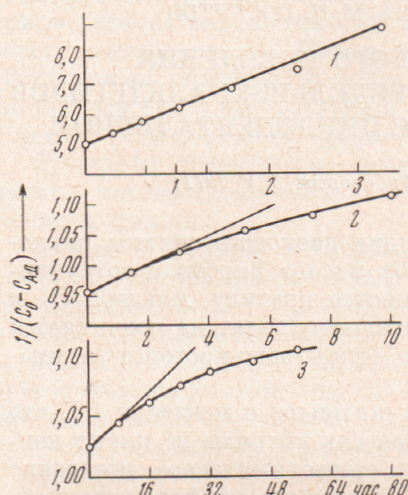


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакций диенового синтеза ЦПД с акролеином (1), метакролеином (2) и транс-кротоновым альдегидом (3) при 30°

уменьшается в ряду: акролеин > метакролеин > кротоновый альдегид. Полученные результаты показывают, что различие в стереохимическом поведении исследованных непредельных альдегидов не является следствием только их различий в реакционной способности.

Соотношение аддуктов (точность $\pm 1\%$) определяли методом г.ж.х. на хроматографе ЛХМ-8М. Колонка 3 мм $\times$ 2 м. Неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипат (15%) на ИНЗ-600. Газ-носитель — азот. Детектор пламенно-ионизационный. Температура колонки при разделении аддуктов акролеина 115°, метакролеина 110°, кротонового альдегида 120°.

Соотношение изомеров не зависит от концентрации исходных веществ и времени превращения. Следовательно осуществляется кинетический контроль результатов реакции.

За ходом реакции в кинетических опытах следили также методом г.ж.х. с применением внутреннего стандарта. Так как димеризация ЦПД протекает с большей скоростью, чем реакции с метакролеином и транс-кротоновым альдегидом, кинетический контроль вели по изменению концентрации аддуктов. Константы скорости реакций вычисляли по графикам $1/(C_0 - C_{ад}) = f(t)$, где C_0 — начальные эквимолекулярные концентрации ЦПД и диенофила, $C_{ад}$ — концентрации аддуктов ($N + X$). В случае метакролеина и транс-кротонового альдегида, где зависимость имеет нелинейный характер из-за димеризации ЦПД, константы скорости реакций вычисляли по тангенсам углов наклона касательных при $t = 0$. Образцы анаморфоз кинетических кривых даны на рис. 1. Начальные концентрации аддендов следующие (в мол/л):

	30°	60°	90°
Акролеин	0,2	0,1	0,05
Метакролеин	1,0	0,5	0,25
Кротоновый альдегид	1,0	1,0	0,5

Применялась ампульная техника. Растворитель — бензол. Ингибитор полимеризации — гидрохинон.

Константы скорости реакций образования эндо- и экзо-аддуктов (k_N и k_X) вычисляли из значений $N/X = k_N / k_X$ и $k_{N+X} = k_N + k_X$. Точность $\pm 5-7\%$.

В заключение приносим глубокую благодарность акад. Б. А. Арбузову за внимание к работе и обсуждение ее результатов.

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

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Muller, J. Am. Chem. Soc., 84, 297 (1962).
² K. Alder, G. Stein, Angew. Chem., 50, 510 (1937). ³ А. И. Коновалов, А. Н. Верещагин, Г. И. Камашева, ДАН, 185, 597 (1969). ⁴ А. И. Коновалов, ДАН, 149, 1334 (1963).