

УДК 547.021+544.63

ХИМИЯ

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

ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ДИЕНОФИЛОВ АКРИЛОВОГО, МЕТАКРИЛОВОГО И ТРАНС-КРОТОНОВОГО РЯДОВ

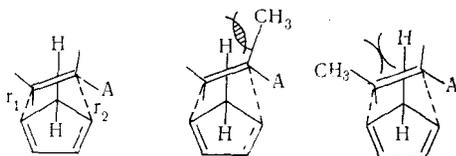
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 1 XI 1971)

При изучении стереоселективности реакции диенового синтеза циклопентадиена (ЦПД) с эфирами непредельных кислот Берсон и сотрудники (¹) показали, что правилу Альдера (²) подчиняется метилакрилат и дает преимущественно эндо-аддукт (\bar{N}), метилметакрилат не подчиняется и дает преимущественно экзо-аддукт (X), а метил-транс-кродонат занимает промежуточное положение. Мы изучили стереохимию реакции диенового синтеза ЦПД с соответствующими нитрилами и альдегидами (^{3, 4}). Оказалось, что в этих реакциях наблюдается такая же картина. Как показано в настоящей работе, аналогично ведут себя и кислоты. Следовательно, речь идет о закономерности в поведении диенофилов трех рассматриваемых рядов: акрилового, метакрилового и транс-кродонного. В чем причина такого поведения?

Тот факт, что наблюдаемой закономерности подчиняются соединения с различными заместителями и, в частности, нитрилы, не имеющие конформеров, говорит о том, что такое поведение не может быть связано с вероятными особенностями конформационного строения электроноакцепторных заместителей, и наблюдаемый характер поведения диенофилов различных рядов следует связывать с различиями, которые вызывают при реакции углеводородные части молекул диенофилов.

Можно было предположить, что увеличение доли экзо-аддуктов в случаях диенов метакрилового и транс-кродонного рядов обусловлено тем, что метильная группа при ее эндо-ориентации (экзо-аддукт) способствует протеканию реакции. Однако, как показано (⁵) на примере соединений метакрилового ряда, в этих реакциях наблюдается не увеличение, а уменьшение реакционной способности диенофилов по сравнению с ожидаемой на основе корреляцией, согласно принципу л.с.э. Было высказано мнение (⁵), что причина стереохимического поведения и пониженной реакционной способности диенофилов метакрилового ряда заключается в стерических препятствиях, возникающих при эндо-ориентации аддендов, вследствие взаимодействия метильной группы при двойной связи диенофила и метиленовой группы ЦПД. Рассмотрение на моделях показывает, что такие затруднения могут проявиться в переходном состоянии и оказать влияние на стереохимическое течение реакции.

Если придерживаться такой точки зрения, то различное стереохимическое поведение диенофилов трех типов может быть объяснено при предположении, что переходное состояние в рассматриваемых реакциях несимметрично (⁴).



Если принять, что в переходном состоянии образование одной связи несколько опережает образование другой связи и поэтому $r_1 < r_2$, то следует ожидать, что рассматриваемые затруднения должны в большей степени проявляться в случае диенофилов метакрилового ряда, проявляться в меньшей степени или отсутствовать (это зависит от степени бокового смещения диенофила относительно диена) в случае диенофилов кротонового ряда и отсутствовать в случае диенофилов акрилового ряда. Затруднения, которые могут возникать в результате взаимодействия метиленовой

Таблица 1

Стереохимическое поведение и реакционная способность диенофилов

№ соединения	Диенофил	N/X	k , л/мол·сек	k_X , л/мол·сек	$k_{X'}$, л/мол·сек
1	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	1,27	$0,23 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$
2	$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{CN}$	0,177	$0,45 \cdot 10^{-5}$	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$
3	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCN}$	0,461	$0,52 \cdot 10^{-6}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$0,36 \cdot 10^{-6}$
4	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	2,84	$0,44 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$
5	$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COOCH}_3$	0,411	$0,10 \cdot 10^{-4}$	$0,30 \cdot 10^{-5}$	$0,70 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOCH}_3$	0,900	$0,26 \cdot 10^{-6}$	$0,125 \cdot 10^{-5}$	$0,135 \cdot 10^{-5}$
7	$\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$	2,90	$0,20 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-3}$
8	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3\text{CHO}$	0,353	$0,54 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,40 \cdot 10^{-4}$
9	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCHO}$	1,34	$0,66 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-5}$
10	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	3,64	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$0,10 \cdot 10^{-2}$
11	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3\text{COOH}$	0,460	$0,74 \cdot 10^{-4}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,51 \cdot 10^{-4}$
12	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	1,38	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$	$0,65 \cdot 10^{-5}$

группы ЦПД и электроноакцепторных заместителей диенофилов при их экзо-ориентации, должны быть примерно одинаковы в каждом ряду диенофилов и потому не могут быть ответственны за их стереохимическое поведение. Однако делать выводы о геометрии переходного состояния только на основе стереохимических данных едва ли правомерно, так как стереохимические результаты реакции могут зависеть кроме эффектов стерических затруднений и от других факторов, в частности, от активности диенофилов.

Мы полагаем, что проверка высказанного предположения о несимметричном характере переходного состояния может быть осуществлена путем сравнения стерических затруднений в метакриловом и транс-кротоновом ряду. При симметричном переходном состоянии эти затруднения должны быть одинаковы, при несимметричном — различны. С этой целью в настоящей работе кроме стереохимического поведения диенофилов изучена их реакционная способность и на основе полученных результатов вычислены константы скорости реакций образования эндо- и экзо-аддуктов (табл. 1). Сравнение стерических затруднений мы считали возможным провести путем корреляции логарифмов констант скоростей реакций образования эндо-аддуктов (где ожидается проявление рассматриваемых стерических затруднений) с логарифмами констант скоростей реакций, лишенных таких затруднений. В данной работе в качестве последних взяты константы скоростей образования экзо-аддуктов. Применимость их для целей сравнения априорно не была очевидна, так как для различных заместителей внутри рядов диенофилов можно было ожидать разной степени их взаимодействия с метиленовой группой циклопентадиена при экзо-ориентации и вторичных эффектов при эндо-ориентации. Однако соблюдение корреляций внутри каждого ряда диенофилов указывает на то, что эти вероятные ограничения не проявляются. (В небольшой степени в каждом ряду наблюдается отклонение точек, соответствующих нитрилам.)

Стерические затруднения должны сказаться в понижении реакционной

способности диенофилов метакрилового и кротонового ряда при образовании эндо-аддуктов ($\lg k_N$) по сравнению с зависимостью, характерной для акрилового ряда.

Из полученной корреляции (рис. 1) видно, что такое понижение обнаруживается только для метакриловых соединений, на основании чего можно сделать следующие выводы: 1) существует связь между эндо-экзо-соотношением и реакционной способностью диенофилов. С понижением их активности увеличивается доля экзо-аддукта; 2) эндо-экзо-соотношение в реакциях диенофилов транс-кротонового ряда является следствием этой зависимости. Стерические затруднения в этом случае не обнаруживаются; 3) при реакциях диенофилов метакрилового ряда проявляются стерические затруднения при образовании эндо-аддуктов. Смещение зависимости $\lg k_N - \lg k_X$ обусловлено, в соответствии с данными работы (5), «уменьшением» $\lg k_N$, а не «увеличением» $\lg k_X$.

Наличие стерических затруднений в случае диенофилов метакрилового ряда и отсутствие их в случае диенофилов транс-кротонового ряда подтверждает, на наш взгляд, предположение о несимметричности переходного состояния в исследованных реакциях.

Следует отметить, что в то время когда настоящая работа была в основном завершена (6), появилось сообщение (7), в котором на основе изучения стереохимии реакции тех же и некоторых других систем, но в иных условиях, тоже сделан вывод о несимметричном переходном состоянии. Хотя вывод и справедлив, делать такое заключение, исходя только из стереохимических данных, не зная взаимосвязи стереохимического поведения диенофилов с их активностью, по нашему мнению, не оправдано. Авторы работы (7), не отрицая возможности проявления рассматриваемых стерических затруднений при реакции, отдают предпочтение активирующему влиянию метила при его эндо-ориентации (экзо-аддукт) за счет взаимодействия с сопряженной μ -системой диена. Однако, как уже отмечалось, наши результаты (5) не согласуются с такой точкой зрения. Во всяком случае, если эффект активации и существует, он по величине меньше, чем эффект стерических затруднений.

Определение соотношения аддуктов (точность $\pm 1\%$), а также контроль за течением реакции осуществляли 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.

Так как димеризация циклопентадиена протекает с большей скоростью, чем реакции с диенофилами метакрилового и транс-кротонового ряда, за ходом реакции следили по изменению концентрации аддуктов. Константы скорости реакций вычисляли по графикам в координатах $1 / (C_0 - C_{ад}) - t$, где C_0 — начальные эквимолекулярные концентрации ЦПД и диенофила, $C_{ад}$ — концентрации аддуктов ($N + X$), t — время. В случае диенофилов метакрилового и транс-кротонового ряда, где зависимость имеет нелинейный характер из-за димеризации ЦПД, константы скорости реакции вычисляли по тангенсам углов наклона касательных при $t = 0$. Точность $\pm 5-7\%$. Начальные концентрации аддендов 1,0—0,1 мол/л. Растворитель — бензол. Температура 60° ($\pm 0,1^\circ$).

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

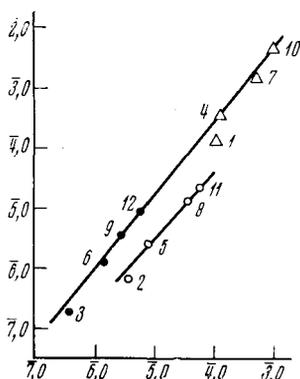


Рис. 1. Корреляция $\lg k_N$ и $\lg k_X$. Номера у точек соответствуют номерам соединений в табл. 1

Константы скорости реакций образования эндо-и экзо-аддуктов (k_N и k_X) вычисляли из значений $N/X = k_N/k_X$ и $k = k_N + k_X$.

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
20 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, J. Am. Chem. Soc., **84**, 297 (1962).
² K. Alder, G. Stein, Angew. Chem., **50**, 510 (1937). ³ А. И. Коновалов, А. Н. Берещагин, Г. И. Камашева, ДАН, **185**, 597 (1969). ⁴ А. И. Коновалов, Г. И. Камашева, М. П. Лоскутов, ДАН, **201**, 107 (1971). ⁵ А. И. Коновалов, ДАН, **149**, 1334 (1963). ⁶ А. И. Коновалов, Г. И. Камашева, Итоговая научн. конфер. Казанск. гос. унив. за 1970 год, Казань, 1971. ⁷ Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6548 (1970).