Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 4

УДК 547:541.124

ХИМИЯ

А. И. КОНОВАЛОВ, Я. Д. САМУИЛОВ, Е. А. БЕРДНИКОВ,
В. В. ПЛЕМЕНКОВ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОНОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 19 VI 1972)

В настоящее время признается существование двух типов реакции диенового синтеза: диен-донор, диенофил-акцептор и диен-акцептор, диенофил-донор. Некоторые литературные данные позволяли считать, что циклоны в реакции диенового синтеза выступают как диены-доноры (1). Проведенное нами изучение реакционной способности цианоэтиленов (2) и арилмалеинимидов (3) в реакции с фенциклоном показало, что в реакциях с диенофилами акцепторного типа циклоны, скорее всего, выступают как диены-доноры. Правда, при этом проявляются некоторые особенности реакций с циклонами, в частности, повышенная чувствительность к асимметрии кратной связи диенофила (2) и индуктивная передача влияния заместителей через ароматическое кольцо арилмалеинимидов (3), что может быть обусловлено «поздним» переходным состоянием (по сравнению с «обычными» диенами, например, циклопентадиеном). Чтобы более детально исследовать электронный характер циклонов в диеновом синтезе, мы в настоящей работе изучили реакционную способность ряда циклонов с малеиновым ангидридом и сравнивали с их электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Для этого были определены сродство к электрону и относительные π-электронные потенциалы ионизации рассматриваемых циклонов.

Константы скорости реакций второго порядка (k_2) вычисляли из констант псевдопервого порядка, определенных графическим методом по изменению поглощения растворов кинетических опытов при длинах волн 650—700 мμ в термостатированных кюветах спектрофотометра Spectromom-201. Поглощение растворов обусловлено циклонами. Малеиновый ангидрид и аддукты в этой области спектра прозрачны. Концентрации малеинового ангидрида 0,7—1,0 мол/л, циклонов $10^{-4}-10^{-5}$ мол/л. Растворитель — диоксан. Температура 40,0 ± 0,1° С.

Таблица 1

Реакционная способность и донорно-акцепторные свойства циклонов

№ п.п.	Циклон	$k_2 \cdot 10^5$, л/мол·сек	$E_{1/2}$, в	E_A, эв	$\lambda^{\pi\to\pi^*}$, мμ	$E^{\pi\to\pi^*}$, эв	$I^{\pi}_{\text{отн}}$, эв
1	Фенциклон	$31,4 \cdot 10^4$	—0,548	0,82	301	4,12	4,94
2	3,4-ди-(*n*-метоксифенил)-2,5-дифенилциклопентадиенон	86,5	—0,785	0,57	375	3,30	3,87
3	2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенон(тетрациклон)	38,0	—0,734	0,63	342	3,62	4,25
4	3,4-ди-(*n*-бромфенил)-2,5-дифенилциклопентадиенон	36,0	—0,650	0,71	343	3,61	4,32
5	3,4-ди-(*n*-хлорфенил)-2,5-дифенилциклопентадиенон	22,8	—0,620	0,74	341	3,63	4,37
6	Ацециклон	14,7	—0,668	0,70	333	3,72	4,42

Сродство к электрону циклонов определяли в соответствии с уравнением ([4])

$$E_A = 1{,}04E_{1/2} + 1{,}39,$$

где E_A — сродство к электрону, $E_{1/2}$ — потенциал полуволны восстановления циклона относительно насыщенного каломельного электрода. Полярографирование вели в диметилформамидных растворах на фоне иодистого тетраметиламмония с донной ртутью в качестве анода, потенциал которого определялся относительно насыщенного каломельного электрода. Циклоны в этих условиях дают две одноэлектронные диффузионные волны, причем первая волна обратима и соответствует образованию анион-радикала ([5]):

$$\text{циклон} + e \rightleftarrows \text{циклон}^-.$$

Относительные значения первых π-электронных потенциалов ионизации циклонов $I^{\pi}_{\text{отн}}$ вычисляли по уравнению

$$I^{\pi}_{\text{отн}} = E^{\pi\to\pi^*} + E_A,$$

которое следует из соотношения ([6, 7])

$$E^{\pi\to\pi^*} = E_{\text{нсо}} - E_{\text{нсо}} - E_{\text{взо}} - C,$$

при $E_{\text{нсо}} = -E_A$, $E_{\text{взо}} = -I_1^{\pi}$ ([6]) и постоянстве C, что оправдано для серии родственных соединений одинаковой симметрии ([7, 8]). $E^{\pi\to\pi^*}$ — энергия $\pi \to \pi^*$-перехода, $E_{\text{нсо}}$ — энергия низшей свободной орбитали, $E_{\text{взо}}$ — энергия высшей занятой орбитали, I_1^{π} — первый π-электронный потенциал орбитали, $I_{\text{отн}} = I_1^{\pi} - C$. $E^{\pi\to\pi^*}$ соответствуют максимумам длинноволновых полос в у.-ф. спектрах поглощения циклонов ([9]).

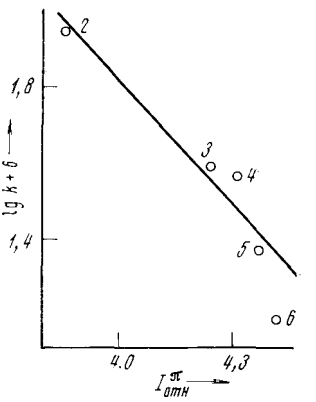

Рис. 1. Корреляция между реакционной способностью циклонов в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом ($\lg k_2$) и их электронодонорными свойствами ($I^{\pi}_{\text{отн}}$). Номера точек соответствуют наименованиям циклонов в табл. 1

Полученные результаты суммированы в табл. 1. Из этих данных, а также рис. 1, где проведено сопоставление $\lg k_2$ и $I^{\pi}_{\text{отн}}$ циклонов *2—5*, видно, что реакционная способность циклонов соответствует их электронодонорным, а не электроноакцепторным свойствам. Следовательно, в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом циклоны выступают как диены-доноры. Резкое увеличение реакционной способности при переходе от тетрациклонов к фенциклону обусловлено, на наш взгляд, различными энергиями локализации этих систем: при образовании аддуктов в случае тетрациклонов возникает цис-стильбеновая структура, а в случае фенциклона — фенантреновая. Энергии локализации, наряду с донорно-акцепторными свойствами аддендов, являются факторами, определяющими их реакционную способность ([10]).

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
14 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Химия алкенов, ред. С. Потай, Л., 1969, стр. 567. [2] А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов, З. Г. Хайруллин, Журн. орг. хим., 8, 229 (1972). [3] А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов, ДАН, 204, 359 (1972). [4] G. Briegleb, Angew. Chem., Intern. Ed., 3, 617 (1964). [5] R. A. Civen, M. E. Peover, J. Chem. Soc., 1960, 465. [6] T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933). [7] Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, М., 1969. [8] J. Barriol, J. Regnier. In: Advances in Chem. Phys., 8, 1965. [9] M. A. Ogliaruzo, M. G. Romanelly, E. J. Beeker, Chem. Rev., 65, 261 (1965). [10] А. И. Коновалов, Журн. орг. хим., 5, 1713 (1969).