

УДК 547 : 541.124

ХИМИЯ

А. И. КОНОВАЛОВ, Б. Н. СОЛОМОНОВ, А. Н. УСТЮГОВ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 29 XII 1972)

Как правило, в реакциях органических соединений наблюдается следующее соотношение между их реакционной способностью и селективностью: более активный реагент менее селективен. Оказалось, что в реакции диенового синтеза возможно иное соотношение между активностью и селективностью аддендов. Такое явление отмечено в работе ⁽¹⁾, а также было обнаружено ранее ⁽²⁾ при анализе некоторых литературных данных, в частности, при сопоставлении реакционной способности тетрацианэтилена и малеинового ангидрида с серией диенов.

На рис. 1 показана зависимость между разностью в реакционной способности ряда диенов по отношению к тетрацианэтилену и малеиновому ангидриду (селективность) и реакционной способностью этих диенов в реакции с тетрацианэтиленом (ряд активности). Константы скорости реакций определены в диоксане при 20° С для реакций с тетрацианэтиленом и при 30° для реакций с малеиновым ангидридом ⁽³⁾. Для строгого сопоставления пущи данные, определенные при одной температуре. Однако, как показали расчеты поправок на температуру для реакций, у которых известны кинетические параметры активации ⁽⁴⁾, для наблюдаемого интервала в реакционной способности разницей в температурах можно пренебречь.

Из рис. 1 видно, что наблюдается удовлетворительная зависимость между реакционной способностью аддендов и их селективностью. С увеличением реакционной способности возрастает их селективность по отношению к двум различным по активности диенофилам: тетрацианэтилену и малеиновому ангидриду. И наоборот, более активный диенофил более селек-

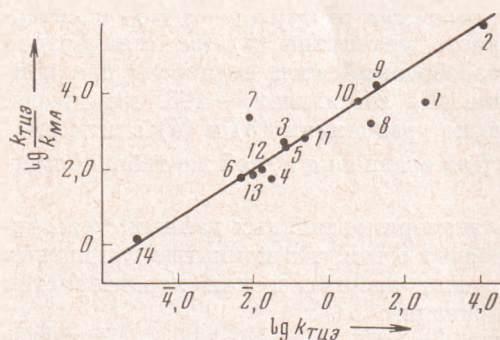


Рис. 1. Зависимость селективности — активности реакций диенового синтеза тетрацианэтилена (ТЦЭ) и малеинового ангидрида (МА) с диенами: 1 — циклопентадиен, 2 — 9,10-диметилантрацен, 3 — циклогексадиен, 4 — фенилбутадиев, 5 — транс-1-фенилбутадиев, 6 — бутадиев, 7 — транс, транс-1,4-дифенилбутадиев, 8 — 1,2-бисметиленициклогексан, 9 — 1,1-бисциклопентил, 10 — 4-метоксибутадиев, 11 — 2,3-диметилбутадиев, 12 — транс-1-метилбутадиев, 13 — 2-метилбутадиев, 14 — 2-хлорбутадиев

тивен по отношению к диенам с различной реакционной способностью: константы скорости реакций с тетрацианэтиленом в данном ряду диенов возросли на 9 порядков, а с малеиновым ангидридом — на 3 порядка.

Причина «аномальной» селективности в диеновом синтезе состоит, на наш взгляд, в особой роли донорно-акцепторных взаимодействий между диеном и диенофилом в переходном состоянии. Реакционная способность диенов и диенофилов определяется совокупностью различных факторов ^(3, 5, 6). В том случае, когда активность аддендов контролируется эффекта-

ми взаимодействия орбиталей, оценку относительной реакционной способности соединений можно осуществить сравнением энергий стабилизации переходного состояния ΔE (⁵, ⁷, ⁸):

$$\Delta E = 2 \left(\sum_m \sum_n^{occ\ vac} - \sum_m \sum_n^{vac\ occ} \right) \left(\sum_{i,j} c_{m_i} c_{n_j} \gamma_{m_i, n_j} \right)^2 / (\epsilon_m - \epsilon_n),$$

где m — орбиталь диена, n — орбитали диенофила, c — коэффициенты атомных орбиталей, i, j — взаимодействующие атомы диена и диенофила, γ — резонансный интеграл взаимодействия между атомами i и j , ϵ — энергии орбитали. Такой подход к оценке реакционной способности аддендов привел к успешному решению ряда вопросов реакций циклоприсоединения (⁸, ⁹). Если принять, что стабилизация переходного состояния осуществляется главным образом взаимодействием фронтальных орбиталей, т. е. зависит в основном от энергий высшей занятой орбитали диена и низшей вакантной орбитали диенофила (⁷, ¹¹), то для попарных реакций двух диенов D_1 и D_2 и двух диенофилов A_1 и A_2 получаем выражение, описывающее относительную селективность двух реагентов:

$$S \equiv \frac{\lg k_{D_1 A_1}^{\Delta} - \lg k_{D_1 A_2}^{\Delta}}{\lg k_{D_2 A_1}^{\Delta} - \lg k_{D_2 A_2}^{\Delta}} \approx \frac{(\epsilon_{D_1} - \epsilon_{A_1})(\epsilon_{D_2} - \epsilon_{A_2})}{(\epsilon_{D_1} - \epsilon_{A_2})(\epsilon_{D_2} - \epsilon_{A_1})},$$

где ϵ_{D_1} и ϵ_{D_2} — энергии высших занятых орбиталей диенов, а ϵ_{A_1} и ϵ_{A_2} — энергии низших вакантных орбиталей диенофилов. При $\epsilon_{D_1} > \epsilon_{D_2}$ и $\epsilon_{A_1} < \epsilon_{A_2}$, принимая во внимание, что $\epsilon_A > \epsilon_D$ получаем $S > 1$. Более селективным должен быть диен, имеющий более высокое значение энергии высшей занятой орбитали, т. е. более электронодонорный и потому более реакционноспособный. Соответственно, более селективным должен быть диенофил, имеющий более низкое значение энергии низшей вакантной орбитали, т. е. обладающий большей электроакцепторностью и потому тоже более реакционноспособный. Можно ожидать, таким образом, «аномальной» селективности аддендов в реакции диенового синтеза для систем с ярко выраженным донорно-акцепторным характером, когда реакционная способность диенов и диенофилов контролируется в основном их донорными и акцепторными свойствами.

Интересно было в связи с этим провести дальнейшее экспериментальное изучение связи селективности с активностью аддендов в диеновом синтезе и притом с учетом температурной зависимости изменений реакционной способности соединений.

С этой целью мы исследовали реакционную способность некоторых систем из серии антрацена — цианоэтилены. Ранее было показано, что реакционная способность цианоэтиленов в реакции с 9,10-диметилантраценом контролируется их электроакцепторными свойствами (⁶); различия в энергиях 1,2-локализации цианоэтиленов малы (¹²). Хотя и нельзя столь определенно высказаться об антраценах из-за симбатности их электронодонорности (¹³) и энергий локализации (¹⁴), но относительно низкие потенциалы ионизации этих соединений (¹³) давали основание полагать, что донорно-акцепторные взаимодействия в рассматриваемых системах должны играть существенную роль.

Полученные нами экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Сопоставление параметров активации указывает на то, что реакционная способность соединений контролируется энергиями (энтальпиями) активации. Система акрилонитрил — 9,10-диметоксидантрацен не изучена из-за низкой реакционной способности. Определение констант скоростей реакций в системах тетрацианэтилен — 9-метоксидантрацен, тетрацианэтилен — 9,10-диметоксидантрацен, 1,1-дигианэтилен — 9,10-диметоксидантрацен оказалось невозможным из-за интенсивного ретро-распада аддуктов. Последнее обстоятельство указывает на то, что энергии локализации 9-меток-

Кинетические параметры реакций диенового синтеза антраценов с цианоэтиленами

Диен	Цианоэтилен	Т-ра, °C	Число температурных точек	lg A	E _a , ккал/моль	k ^{47°} , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	k ^{80°} , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹
9-Метилантрацен	Акрилонитрил	100—140	3	6,20	18,2	—	1,0·10 ⁻⁵
	Динитрилфумарат	100—130	3	5,78	14,4	—	6,4·10 ⁻⁴
	1,1-Дицианэтилен	20—47	4	5,24	9,8	3,90·10 ⁻²	1,6·10 ⁻¹
	Тетрацианэтилен	10—30	4	6,11	3,8	—	6,0·10 ⁺³
Антрацен	Акрилонитрил	130—150	3	5,37	18,6	—	8,0·10 ⁻⁷
	Динитрилфумарат	120—140	3	5,59	16,5	—	2,7·10 ⁻⁵
	1,1-Дицианэтилен	30—47	3	5,55	12,5	1,12·10 ⁻³	7,1·10 ⁻³
	Тетрацианэтилен	20—47	4	5,03	6,8	—	6,9
9-Метоксиантрацен	Акрилонитрил	120—140	3	4,98	17,0	—	3,3·10 ⁻⁶
	Динитрилфумарат	115—140	3	5,82	16,0	—	9,3·10 ⁻⁵
	1,1-Дицианэтилен	20—47	4	5,30	9,9	3,66·10 ⁻²	1,6·10 ⁻¹
9,10-Диметоксидиантрацен	Динитрилфумарат	100—130	3	5,59	17,3	—	2,2·10 ⁻⁵
	1,1-Дицианэтилен	47	1	—	—	1,08·10 ⁻²	—

* Рассчитанное значение.

сидиантрацена и 9,10-диметоксидиантрацена относительно велики. Можно думать, что это и является причиной пониженной реакционной способности этих диенов в реакциях с акрилонитрилом и динитрилфумаратом. При переходе к 1,1-дицианэтилену роль донорно-акцепторных взаимодействий, очевидно, увеличивается и реакционная способность 9,10-диметокси-, 9-метокси- и 9-метил-антраценов сравнивается в соответствии с их электронодонорными свойствами (потенциалы ионизации равны 7,16, 7,15 и 7,17 эв соответственно), превышая при этом реакционную способность

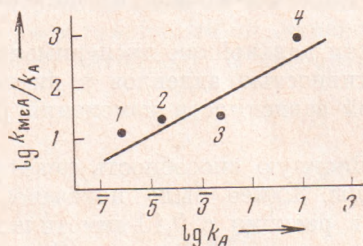


Рис. 2

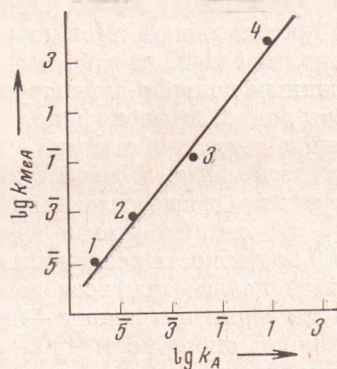


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость селективности — активности реакций диенового синтеза 9-метилантрацена (MeA) и антрацена (A) с цианоэтиленами: 1 — акрилонитрил, 2 — динитрилфумарат, 3 — 1,1-дицианэтилен, 4 — тетрацианэтилен

Рис. 3. Зависимость между реакционными способностями 9-метилантрацена (MeA) и антрацена (A) с цианоэтиленами. Обозначения те же, что на рис. 2

антрацена (потенциал ионизации 7,33 эв). Поэтому при рассмотрении соотношения активности — селективности привлечены данные по антрацену и 9-метилантрацену.

Из рис. 2, где представлена зависимость селективности цианоэтиленов по отношению к 9-метилантрацену и антрацену от активности этих диенофилов (по рассчитанным для 80° данным), видно, что селективность увеличивается с увеличением активности соединений в ряду: акри-

Аddituctы реакций диенового синтеза 9-метилантрацена и 9-метоксиантрацена с цианоэтиленами

Диен	Цианоэтилен	Т. пл., °C	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %
9-Метилантрацен	Акрилонитрил	142	5,5	$C_{18}H_{15}N$	5,71
	Динитрилфумарат	200	9,7	$C_{19}H_{14}N_2$	10,37
	1,1-Дицианэтилен	209	10,4	$C_{19}H_{14}N_2$	10,37
	Тетрацианэтилен	215—230 (разл.)	17,4	$C_{21}H_{12}N_4$	17,50
9-Метоксиантрацен	Акрилонитрил	129—130	5,3	$C_{18}H_{15}NO$	5,36
	Динитрилфумарат	204	9,4	$C_{19}H_{14}N_2O$	9,79
	1,1-Дицианэтилен	171—172	9,9	$C_{19}H_{14}N_2O$	9,79

лонитрил < динитрилфумарат < 1,1-дицианэтилен < тетрацианэтилен. Такой же тип соотношения активность — селективность характерен и для диенов, что видно из рис. 3, где тангенс угла наклона корреляционной прямой больше 1. 9-Метилантрацен является более активным и более селективным диеном, чем антрацен.

Константы скорости реакций второго порядка (точность $\pm 5\%$, для реакции 9-метилантрацена с тетрацианэтиленом $\pm 10\%$) вычисляли по данным изменения концентраций антраценов, определяя их на спектрофотометре СФ-4А. При 100—150° применялась ампульная техника. При 10—50° реакции вели в термостатированных кюветах спектрофотометра. Растворитель — дихлорэтан. Начальные концентрации антрацена 10^{-3} — 10^{-2} мол/л ($2,5 \cdot 10^{-6}$ мол/л для 9-метилантрацена с тетрацианэтиленом), цианоэтиленов 10^{-3} — $1,0$ мол/л ($2,5 \cdot 10^{-6}$ для реакции 9-метилантрацена с тетрацианэтиленом). В реакции 9,10-диметоксиантрацена с 1,1-дицианэтиленом устанавливается равновесие из-за ретро-распада аддукта и константа скорости реакции вычислена с учетом этого процесса.

Потенциалы ионизации антраценов определяли по данным у.-ф. спектров поглощения их комплексов с переносом заряда с хлоранилом в соответствии с уравнением $(^{15}): I = 5,13 + 1,12 E_{п.з.}$, где I — потенциал ионизации антрацена, $E_{п.з.}$ — энергия переноса заряда комплекса. Спектры комплексов снимали на спектрофотометре СФ-4А в CCl_4 .

Аддукты (табл. 2) цианоэтиленов с 9-метилантраценом и 9-метоксиантраценом синтезировали смешением реагентов (по 0,1 г) в 2 мл бензола при комнатной температуре для реакций с участием тетрацианэтилена и 1,1-дицианэтилена и при нагревании (100—120°) в ампулах в течение нескольких часов для реакций с акрилонитрилом и динитрилфумаратом. Перекристаллизация из бензола. Выход 70—80%.

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

Поступило
12 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Kojima, T. Inukai, J. Org. Chem., 35, 1342 (1970). ² А. И. Коновалов, Итоговая научная конфер. Казанск. гос. унив. за 1967 год, Казань, 1968. ³ J. Sauer, Angew. Chem., 79, 76 (1967). ⁴ J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, Angew. Chem., 74, 352 (1962). ⁵ М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, М., 1969. ⁶ А. И. Коновалов, Журн. орг. хим., 5, 1713 (1969). ⁷ K. Fukui, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, 1964, p. 525. ⁸ W. C. Herndon, Chem. Revs., 72, 157 (1972). ⁹ R. Susutmann, Tetrahedron Letters, 1971, 2721. ¹⁰ W. C. Herndon, J. H. Halle, Theoret. chim. acta, 7, 4 (1967). ¹¹ T. Unikai, H. Sato, T. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 891 (1972). ¹² А. И. Коновалов, Б. Н. Соломонов, ДАН, 202, 1331 (1972). ¹³ А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, Журн. орг. хим., 2, 142 (1966). ¹⁴ H. Sofer, O. Polansky, G. Duflinger, Monatsh. Chem., 101, 1318 (1970). ¹⁵ R. Foster, Nature, 183, 1253 (1952).