

УДК 547:541.124

ХИМИЯ

А. И. КОНОВАЛОВ, Б. Н. СОЛОМОНОВ

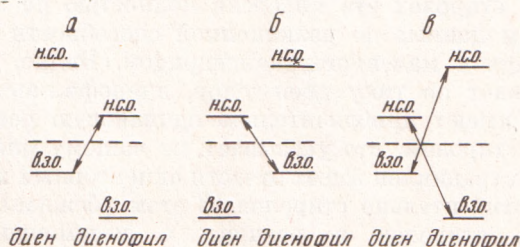
«НЕЙТРАЛЬНЫЙ» ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 12 II 1973)

В настоящее время признается существование 2 типов реакции диенового синтеза: диен-донор, диенофил-акцептор, когда электронодонорные заместители в диене и электроноакцепторные в диенофиле ускоряют реакцию, а электроноакцепторные в диене и электронодонорные в диенофиле замедляют ее; и диен-акцептор, диенофил-донор, когда электронодонорные заместители в диене и электронодонорные в диенофиле ускоряют реакцию, а электронодонорные в диене и электроноакцепторные в диенофиле замедляют ее. Такое разделение реакций диенового синтеза объясняется важной ролью донорно-акцепторных взаимодействий при снижении барьера активации реакции, обусловленных взаимодействием фронтальных орбиталей (¹). Реакции типа диен-донор, диенофил-акцептор соответствуют случаю преимущественного взаимодействия высшей занятой орбитали (в.з.о.) диена и низшей свободной орбитали (н.с.о.) диенофила (рис. 1, а). Реакции типа диен-акцептор, диенофил-донор соответствуют случаю преимущественного взаимодействия в.з.о. диена и н.с.о. диенофила (рис. 1, б).

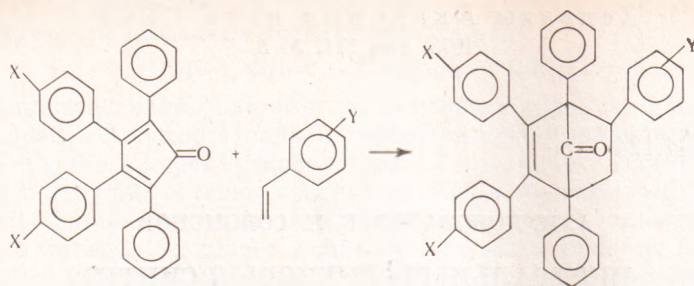
Было высказано предположение (²), что возможен еще один тип реакции диенового синтеза, названной нейтральной, когда оба вида взаимодействий (н.с.о. диена и в.з.о. диенофила, а также в.з.о. диена и н.с.о. диенофила) играют существенную роль в снижении барьера активации реакции. Такой тип возможен тогда, когда фронт-

Рис. 1. Схема межмолекулярного орбитального взаимодействия в реакциях диенового синтеза типа: а — диен-донор, диенофил-акцептор, б — диен-акцептор, диенофил-донор, в — нейтральный



тальные орбитали диена и диенофила расположены относительно симметрично (условие нейтральности) и у одного из аддендов сближены (условие реакционной способности) (рис. 1, в). В этом случае и донорные и акцепторные заместители непропорционально усиливая один вид взаимодействий и ослабляя другой, должны увеличивать реакционную способность системы.

Изучение реакционной способности арилэтиленов и арилацетиленов в реакциях диенового синтеза с циклонами (³) показало, что реакции ускоряются как донорными, так и акцепторными заместителями в ароматическом ядре диенофилов. Это дало основание полагать, что указанные реакции протекают по типу нейтрального диенового синтеза



$X = (\text{CH}_3)_2\text{N}, \text{CH}_3\text{O}, \text{H}, \text{Br}; Y = n\text{-(CH}_3)_2\text{N}, n\text{-CH}_3\text{O}, \text{H}, n\text{-Cl}, m\text{-NO}_2, n\text{-NO}_2.$

В настоящей работе нами изучена серия реакций стиролов с замещенными тетрациклонами. Можно было ожидать, что в данных реакционных

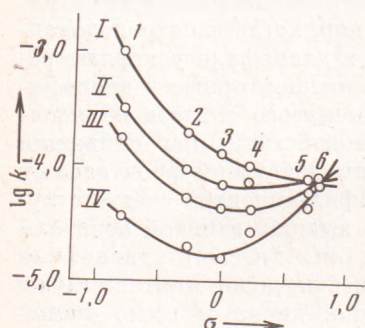


Рис. 2. Корреляция между реакционной способностью стиролов №№ 1—6 в реакциях с циклонами I—IV и σ -константами Гаммета (обозначения те же, что в табл. 1)

сериях при изменении электронного характера заместителей в тетрациклоне будет изменяться чувствительность к активирующему влиянию донорных и акцепторных заместителей в стиролах, а именно, акцепторные заместители в тетрациклоне будут увеличивать чувствительность к донорным заместителям в стиролах, и наоборот. Полученные нами результаты приведены в табл. 1 и подтверждают такую точку зрения (рис. 2). Действительно, в ряду циклонов I, II, III, IV уменьшается чувствительность к активирующему влиянию донорных заместителей в стиролах и увеличивается к влиянию акцепторных. При этом происходит инверсия от типа реакции диен-акцептор, диенофил-донор к типу диен-донор, диенофил-акцептор. Под влиянием изученных заместителей в стиролах эта инверсия полностью не завершается. В табл. 1 приведены данные по реакционной способности изученных тетрациклонов в реакции с малеиновым ангидридом. Видно, что в этом случае реакция протекает по типу диен-донор, диенофил-акцептор. Все изученные циклоны имеют приблизительно одинаковую реакционную способность с n -нитростиролом. Это указывает, по нашему мнению, на то, что незамещенный тетрациклон имеет отчасти акцепторный характер, а не чисто нейтральный относительно стиролов. В этом убеждает и ряд реакционной способности стиролов в реакции с незамещенным тетрациклоном, где

Таблица 1

Константы скорости реакций ($k \cdot 10^6$, л/моль·сек) диенового синтеза стиролов 1—6 с тетрациклонами (60° , толуол)

№ диена	X	1	2	3	4	5	6	Малеиновый ангидрид (40° , диоксан)
		Y = $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$	Y = $n\text{-CH}_3\text{O}$	Y = H	Y = $n\text{-Cl}$	Y = $m\text{-NO}_2$	Y = $n\text{-NO}_2$	
I	Br	1020	195	138	98,0	85,0	78,0	36,0 ⁽³⁾
II	H	338	102	73,0	78,0	79,0	88,0	38,0 ⁽³⁾
III	CH_3O	176	52,5	44,6	44,5	62,0	83,0	86,0 ⁽³⁾
IV	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	37,0	20,0	15,5	31,0	48,0	86,0	282 ⁽³⁾

обнаруживается повышенная чувствительность к донорным заместителям в стиролах.

Полученные нами данные подтверждают, на наш взгляд, существование нейтрального типа диенового синтеза. Тем самым они свидетельствуют о важности межмолекулярных орбитальных взаимодействий в снижении барьера активации и справедливости развиваемого в настоящее время подхода в теории реакций циклоприсоединения (¹).

Константы скорости реакции второго порядка (точность $\pm 5\%$) определяли при 60° спектрофотометрическим методом по изменению поглощения циклонов в растворах кинетических опытов. Реакции вели в термостатированных кюветах ($\pm 0,1^\circ$) спектрофотометра СФ-16. Начальные концентрации циклонов 10^{-4} — 10^{-3} М, стиролов 10^{-2} — $1,0$ М. Растворитель толуол.

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
1 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. C. Herndon, Chem. Rev., **72**, 157 (1972). ² R. Sustmann, Tetrahedron Letters, № 29, 2721 (1971). ³ Я. Д. Самуилов, Кандидатская диссертация, Казань, 1972.