

А. И. КОНОВАЛОВ

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЭНЕРГИИ ЛОКАЛИЗАЦИИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДДЕНДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ СИНТЕЗА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 24 III 1975)

Успешное применение теории возмущений к различным аспектам реакций циклоприсоединения привело к заключению о важной роли межмолекулярных орбитальных взаимодействий⁽¹⁾. В последнее время внимание исследователей концентрируется на рассмотрении взаимодействий фронтальных орбиталей*. В приложении к проблеме реакционной способности аддендов такой подход связывает увеличение активности реагирующих систем с уменьшением разницы в энергиях высших занятых и низших свободных орбиталей (в.з.о. и н.с.о.) партнеров по реакции.

В области реакции диенового синтеза на основе рассмотрения взаимодействий фронтальных орбиталей получило объяснение наличие известных ранее типов реакций⁽³⁾, был предсказан новый «нейтральный» тип диенового синтеза⁽³⁾, существование которого показано теперь экспериментально⁽⁴⁾, а также дано объяснение «аномального» соотношения между активностью и селективностью аддендов⁽⁵⁾.

Вполне естественным является стремление дать оценку реакционной способности соединений, опираясь на экспериментальные характеристики в.з.о. и н.с.о. молекул — потенциалы ионизации (I_d) и сродство к электрону (E_A). Ранее было отмечено наличие зависимости между активностью диенов и диенофилов и их, соответственно, потенциалами ионизации и сродством к электрону⁽⁶⁾. Проведенное в работе⁽⁷⁾ рассмотрение показало, что наблюдается увеличение реакционной способности диен-диенофильных систем при уменьшении разности между потенциалом ионизации электронодонорного адденда и сродства к электрону акцепторного.

Если следовать методу возмущений, то можно ожидать, что относительная активность диен-диенофильных систем должна определяться величиной, обратной разности потенциала ионизации электронодонорного компонента и сродства к электрону электроноакцепторного, поскольку $\Delta E \sim 1/\Delta\epsilon$, $\lg k \sim \Delta E$, $\lg k \sim 1/\Delta\epsilon$ (ΔE — энергия стабилизации переходного состояния, обусловленная взаимодействием фронтальных орбиталей аддендов, $\Delta\epsilon$ — разность энергий фронтальных орбиталей аддендов, k — константа скорости реакции).

Мы рассмотрели возможность выполнения указанной зависимости на примере некоторых диен-диенофильных систем типа диен-донор, диенофил-акцептор. На рис. 1 представлены результаты, относящиеся к реакциям: малеинового ангидрида (МА) и тетрацианэтилена (ТЦЭ) с серией диенов (I и II), циклопентадиена и 2,5-дифенилизобензофурана с серией N-арилмалеимидов (III и IV). Данные по реакционной способности серий I и III (диоксан, 30°) взяты из работ^(8,9), серии II (диоксан, 20°) из⁽⁸⁾, серии IV (диоксан, 9,2°) из⁽¹⁰⁾ **. Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону взяты из работ^(6,11).

* См., например, (2) и другую литературу, цитированную там.

** Небольшие отклонения в температуре эксперимента серий II и IV от I и III существенного значения не имеют, так как высокая реакционная способность систем свидетельствует о низких энергиях активации, а потому малой чувствительности констант скоростей реакций к изменению температуры.

Из рис. 1 видно, что внутри серий (с вполне понятными ограничениями для серий I и II, где рассматриваются диены разных типов) наблюдается зависимость между рассматриваемыми свойствами, согласно которой с увеличением величины, обратной разности между потенциалом понижения диена-донора и сродством к электрону диенофила-акцептора, реакционная способность системы увеличивается. При этом рассмотренные системы характеризуются примерно одинаковой чувствительностью к изменению их донорно-акцепторных свойств.

Полученные результаты свидетельствуют, кроме того, о важной роли такого электронного свойства аддендов, как их различная локализуемость.

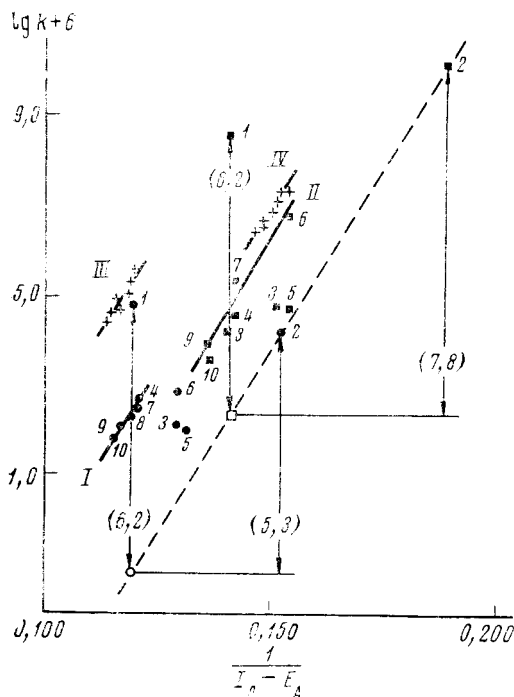


Рис. 1. Зависимость между $\lg k$ и $1/(I_D - E_A)$ (1/эв) реакций: I — маленового ангидрида с серией диенов (1 — циклопентадиен, 2 — 9,10-диметилантрацен, 3 — циклогексадиен, 4 — 2-фенилбутадие, 5 — транс-1-фенилбутадие, 6 — транс-1-метоксибутадие, 7 — 2,3-диметилбутадие, 8 — транс-1-метилбутадие, 9 — 2-метилбутадие, 10 — бутадие); II — тетрадианэтилена с теми же диенами; III — циклопентадиена с серией N-арилмаленимидов (заместители от $n\text{-NO}_2$ до $n\text{-Me}_2\text{N}$); IV — 2,5-дифенилизобензофурана с серией N-арилмаленимидов

Ранее было высказано мнение ⁽¹²⁾, что энергии локализации (1,4- для диенов и 1,2- для диенофилов), наряду с донорно-акцепторными свойствами являются основными факторами, определяющими активность аддендов. В данном случае особенно наглядно это видно на примере реакций с участием циклопентадиена (ЦПД) и 9,10-диметилантрацена (ДМА). Согласно данным рис. 1, ЦПД в реакциях и с МА и с ТЦЭ обладает повышенной активностью по сравнению с бутадиенами, а ДМА — пониженной. Такое поведение этих диенов становится понятным, если принять во внимание, что ЦПД имеет низкую энергию локализации (напряженная алициклическая система), а ДМА — высокую (ароматическая система). С учетом одновременного влияния на реакционную способность эффекты локализации и донорно-акцепторного взаимодействия получают объяснение и непонятная ранее инверсия активности ЦПД и ДМА по отношению к МА и ТЦЭ: в реакции с МА более активен ЦПД, в реакции с ТЦЭ — ДМА. Дело в том, что эффекты локализации благоприятствуют ЦПД. Из данных рис. 1 следует, что это обуславливает повышение активности ЦПД на 6,2 единицы $\lg k$. Эффекты донорно-акцепторного взаимодействия благоприятствуют ДМА (более донорному диену). В реакции с МА это дает разницу активностей в 5,3 единицы $\lg k$. В итоге в данном случае ЦПД оказывается более активным. В реакции с ТЦЭ, диенофилом более акцепторным, а потому более селективным ⁽⁵⁾, разница, обусловленная донор-

по-акцепторными взаимодействиями, составляет уже 7,8 единиц $\lg k$, и более активным оказывается ДМА. В реакции с МА относительная активность ЦПД и ДМА контролируется эффектами локализации, в реакции с ТЦЭ — эффектами донорно-акцепторными взаимодействиями.

На рис. 2 приведены данные, аналогичные рис. 1, относящиеся к реакциям малеинового ангидрида с серией полиядерных углеводородов — V⁽¹³⁾ и серией 9,10-замещенных антраценов VI⁽¹⁴⁾. Константы скорости реакций пересчитаны на 30° для сопоставимости с данными рис. 1. Для серии VI это сделано на основе известных параметров активации⁽¹⁴⁾,

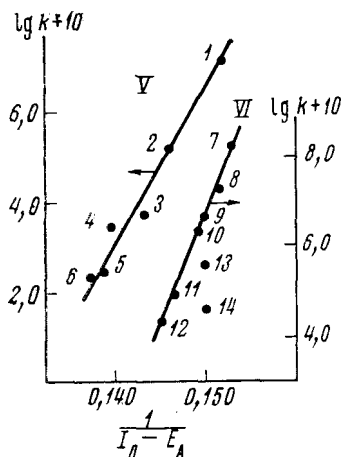


Рис. 2

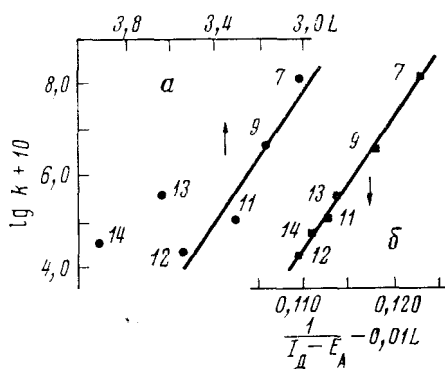


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между $\lg k$ и $1/(I_D - E_A)$ (1/эв) реакций: V — малеинового ангидрида с полиядерными углеводородами (1 — тетрацен, 2 — антрацен, 3 — 1,2-бензантрацен, 4 — 1,2,3,4-добензантрацен, 5 — 1,2,5,6-добензантрацен, 6 — 1,2,7,8-добензантрацен); VI — малеинового ангидрида с мезозамещенными антраценами (7 — 9,10-диметилантрацен, 8 — 9,10-диэтилантрацен, 9 — 9-метилантрацен, 10 — 9-этилантрацен, 11 — антрацен, 12 — 9-хлорантрацен, 13 — 9-метоксидантрацен, 14 — 9,10-диметоксидантрацен)

Рис. 3. Зависимость между $\lg k$ в реакциях малеинового ангидрида с антраценами и энергиями локализации $L(\beta)$ антраценов (a) и функцией $1/(I_D - E_A) - 0,01 L$ (б). Обозначения те же, что на рис. 2

а для серии V в предположении, что $\lg A = 5,5$ (8). Растворители: в серии V — диэтилсукцинат, в серии VI — диоксан. Потенциалы ионизации полиядерных углеводородов взяты из (15), замещенных антраценов из (6).

Зависимости рис. 2 характеризуются значительно большими наклонами корреляционных прямых, что, казалось бы, свидетельствует о большей чувствительности рассматриваемых серий к изменению донорно-акцепторных свойств. Возможно, это специфика ароматических систем. Однако наблюдаемую картину можно также объяснить, если предположить, что в этих случаях наряду с донорно-акцепторными свойствами действуют еще факторы, определяющие реакционную способность, пропорциональные эффектам донорно-акцепторных взаимодействий. Такими факторами могут быть энергии локализации. Действительно, в случае полиядерных углеводородов указанные эффекты пропорциональны и симбатны, с точки зрения влияния на реакционную способность (16). В случае замещенных антраценов непропорционально высокие энергии локализации имеют 9-метокси- и 9,10-диметоксидантрацен (17) *, и эти соединения как раз проявля-

* В высоких значениях энергий локализации 9-метокси- и 9,10-диметоксидантрацена убеждают не только расчетные, но и экспериментальные данные, свидетельствующие об относительной неустойчивости образуемых этими соединениями аддуктов (18).

ют пониженную (по сравнению с ожидаемой, исходя из донорных свойств) активность (рис. 2). В то же время при корреляции реакционной способности антраценов с энергиями локализации (рис. 3а), 9-метокси- и 9,10-диметоксиантрацен оказываются «повышенно активными» (за счет эффекта донорно-акцепторных взаимодействий). Лишь одновременный учет и локализационных эффектов и донорно-акцепторных взаимодействий приводит к ряду активности антраценов, соответствующему эксперименту (рис. 3б).

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

Поступило
20 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. C. Herndon, Chem. Rev., v. 72, 157 (1972). ² K. N. Houk, J. K. George, R. E. Duke, Tetrahedron, v. 30, 523 (1974). ³ R. Sustmann, Tetrahedron Letters, 1971, 2721. ⁴ А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов и др., Журн. орг. хим., т. 9, 2086, 2519 (1973); А. И. Коновалов, Б. Н. Соломонов, ДАН, т. 211, 1115 (1973). ⁵ А. И. Коновалов, Б. Н. Соломонов, А. Н. Устюгов, ДАН, т. 211, 102 (1973). ⁶ А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, Журн. орг. хим., т. 2, 142 (1966); А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, О. А. Виздорович, Журн. орг. хим., т. 3, 2085 (1967). ⁷ R. Sustmann, R. Schubert, Angew. Chem., v. 89, 888 (1972). ⁸ J. Sauer, Angew. Chem., v. 79, 78 (1967). ⁹ А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, Я. Д. Самуилов, ДАН, т. 179, 866 (1968). ¹⁰ Б. Н. Соломонов, Канд. дисс., Казань, 1973. ¹¹ R. Sustmann, R. Schubert, Tetrahedron Letters, 1972, 2739. ¹² А. И. Коновалов, Журн. орг. хим., т. 5, 1713 (1969). ¹³ M. J. S. Dewar, R. S. Pyron, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 3098 (1970). ¹⁴ J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, Angew. Chem., v. 74, 352 (1962). ¹⁵ J. B. Birks, M. A. Slifkin, Nature, v. 191, 761 (1961). ¹⁶ П. Марков, Годишн. Софийск. ун-т, хим. фак., т. 62, 423 (1970). ¹⁷ H. Sofer, O. E. Polansky, G. Derflinger, Monatsh. Chem., v. 101, 1318 (1970). ¹⁸ J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber., B. 97, 3183 (1964).