

УДК 547.541

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРИМЕНЕНИИ  
К РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА*Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А., Войтенко З. В.,  
Тылтин А. К.*

Проведен анализ квантовохимических индексов реакционной способности, применяемых для оценок относительной активности диенов и диенофилов в реакции Дильса — Альдера. Обсуждены некоторые вопросы, связанные с использованием методов квантовой химии для интерпретации данных по селективности циклоприсоединения, механизму реакции и влиянию катализаторов.

Библиография — 118 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	713
II. Использование квантовохимических индексов для определения реакционной способности диенов и диенофилов. Учет влияния заместителей . . . . .	714
III. Предсказания на основе расчетов селективности циклоприсоединения . . . . .	717
IV. Изучение механизма реакции Дильса — Альдера . . . . .	721
V. Примеры исследования каталитических реакций . . . . .	725

## I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из интереснейших реакций в органической химии является реакция Дильса — Альдера. С нею связаны многие идеи синтеза и глубокие теоретические концепции, порой выходящие за рамки описания самого процесса превращения. Основоположниками теоретической интерпретации реакции Дильса — Альдера следует считать Вассермана [1], Вудворда и Гоффмана [2]. Кинетические исследования Вассермана показали, что для этой реакции характерно небольшое значение энтальпии активации (менее 105 кДж/моль) и отрицательное значение энтропии активации, достаточное большое по абсолютной величине (в среднем  $\sim 35$  э.с.). Из этих оценок следует вывод о том, что, во-первых, в переходном состоянии исходные молекулы должны сохранять свою конфигурацию, и, во-вторых, структура переходного состояния должна напоминать конфигурацию образующегося аддукта. Вассерман впервые предположил, что связь, образующаяся между диеном и диенофилом, возникает за счет перекрывания молекулярных  $\pi$ -орбиталей в направлении концевых фрагментов системы, а не бокового перекрывания соответствующих  $p$ -орбиталей. Вудворд и Гоффман создали стройную теорию «разрешенных» процессов, которая позволяет предсказать, будут ли согласованные реакции иметь низкую или высокую энергию активации при повышенной температуре или при действии ультрафиолетового света. Реакции, для которых предсказана низкая энергия активации, являются разрешенными по симметрии, реакции с высокой энергией активации — запрещенными. По этой классификации реакция Дильса — Альдера является термически разрешенным процессом; исходя из изло-

женных выше идей, ее следует считать стереоспецифическим супрамолекулярным процессом с согласованным синхронным механизмом.

Использование несимметричных реагентов, сложных и специфических диенов и диенофилов, нестандартных условий реакции, применение катализаторов и т. д. привело к лавинному распространению и без того популярной реакции. Более глубокие и тонкие экспериментальные исследования доказали возможность проведения и «неразрешенных» по Вудворду — Гоффману процессов [3], а также возможность двухстадийного механизма [4, 5], в отличие от классического одностадийного синхронного. Появились новые взгляды, показывающие, что и в такой изящной теории есть элементы частного и относительного [6].

До настоящего времени многие авторы проводили анализ различных аспектов реакции Дильса — Альдера. В частности, отметим обзоры, в которых обсуждаются реакционная способность и механизм реакции [7—10], соотношения активности и селективности [11], влияние заместителей [9], регио- и стереоселективность [9, 11], симметрия переходного состояния [7], возможность применения теории возмущений [8, 9] и теории граничных орбиталей [10, 12] для описания особенностей реакции циклоприсоединения.

Задачей настоящего обзора является анализ различных квантовохимических подходов, применяемых для исследования реакции Дильса — Альдера, а также обобщение закономерностей протекания этой реакции, выведенных из расчетных данных.

## II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИЕНОВ И ДИЕНОФИЛОВ. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Первые попытки использовать квантовохимические методы для количественного описания реакционной способности диенов были основаны на гипотезе Брауна [13—18]. Суть ее состоит в предположении, что при образовании аддукта на каждом из двух концевых углеродных атомах диеновой системы, обладающей благоприятной конформацией для присоединения диенофила, локализуется по одному  $\pi$ -электрону. Такая локализация является предпосылкой образования двух новых  $\sigma$ -связей. Энергия, необходимая для локализации двух электронов (энергия паралокализации, ЭПЛ), рассчитывалась методом МО ЛКАО и связывалась с реакционной способностью диенов. Чем меньше ЭПЛ, тем меньше энергия активации реакции.

В работе [19] для полициклических ароматических углеводородов (всего 28 соединений) ЭПЛ вычислялась методом свободных электронов. Полученные значения сопоставлялись с данными Брауна. Для всех рассматриваемых соединений предсказания обоих методов о способности ароматических углеводородов присоединять малеиновый ангидрид, в общем, согласуются. В некоторых случаях на ход реакции существенное влияние оказывают стерические препятствия, вызываемые заместителями. Так, например, согласно расчетам Брауна, 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиен должен реагировать с малеиновым ангидридом несколько медленнее, чем антрацен; на самом деле реакция вообще не идет [18].

В случае *o*-бензохинонов ЭПЛ использовалась для характеристики их двойственной способности вступать в реакцию в качестве диенов и диенофилов [20]. Оказалось, что эти соединения выступают в качестве диенов, если значения энергии пара-локализации меньше некоторой величины.

Для диенов, имеющих несколько возможных мест присоединения, реакция Дильса — Альдера идет по положениям с наименьшим значением ЭПЛ [20, 21] и наибольшей локализацией заряда [22]. Именно на основании расчетов ЭПЛ определено место присоединения малеинового ангидрида к углеводороду Клара (центрену) [21].

Основываясь на идее Брауна, авторы работы [23] вводят для диенов и диенофилов различного типа индексы ( $\rho$ ): «этиленового», «бутадиено-

вого» и «бензольного» характера, которые описывают реакционную способность исследуемых систем. Для множества полициклических ароматических структур полученные величины сопоставляют со значениями ЭПЛ. Оказывается, что для различного типа реакционных центров характер корреляции  $\rho$  и ЭПЛ различен. Это, по мнению авторов [23], позволяет делать выводы о механизме реакции. Индексы «бензольного» характера ( $\rho_b$ ) использованы этими же авторами для оценки относительной реакционной способности различных колец в линейных полиаценах [24]. Для бензола принято  $\rho_b = 1$ ; величина  $\rho_b$  коррелирует с ЭПЛ, уменьшаясь по мере увеличения размеров системы. Минимальное значение ( $\rho_b = 0,8$ ) получено аналитически для среднего цикла в бесконечном полиацене; практически оно достигается при числе колец порядка десяти.

В работе [25] в качестве статического индекса реакционной способности используются порядки связей между атомами углерода в положениях 1 и 2, 3 и 4 диена. Рассмотрены бензол, тринадцать полиаценов, содержащих от двух до пяти конденсированных колец, десять четных полиенов и четыре гетероциклические системы. Указывается, что для каждого из перечисленных типов молекул обнаружена корреляция между порядком связи и ЭПЛ, однако при совместном рассмотрении молекул различных типов корреляция нарушается. Последнее отмечается и в работе [20].

К корреляциям различных индексов реакционной способности следует относиться с осторожностью [26, 27], так как они зависят от структуры соединения, т. е. являются функциями «структурной переменной»  $s$ . В пределах данной реакционной серии два индекса реакционной способности, назовем их  $A$  и  $B$ , являются функциями  $s$ :  $A(s)$  и  $B(s)$ . Кажется бы, на первый взгляд, достаточно исключить зависимость от  $s$  и найти соотношение  $A = A(B)$ . Однако этого сделать нельзя, потому что  $s$  не является переменной в элементарном смысле, а в свою очередь зависит от природы заместителей. Поэтому корреляция индексов всегда является некоторым приближением [26, 27]. В этих же работах показано, что корреляция индексов реакционной способности ухудшается, когда в переходном состоянии имеет место значительный перенос заряда между реагентами, а это весьма характерно для реакции Дильса — Альдера [7].

В ЭПЛ, как и в других статических индексах реакционной способности, не учитывается влияние заместителей на диенофил. Поэтому расчеты такого рода могут служить лишь для описания относительной реакционной способности диенов. Изменение энергии сопряжения  $\pi$ -электронов при образовании аддукта для ароматических углеводородов рассчитывали методом свободных электронов и связывали с относительным выходом продуктов реакции [28]. Оказалось, что реакция наблюдается, когда потери в энергии сопряжения составляют  $< 1,7|\beta|$ , где  $\beta$  — резонансный интеграл.

В работе [29] проведен теоретический анализ результатов исследования реакции Дильса — Альдера в ряду метилзамещенных 1-этоксипутадиенов (I) и 2-этоксипутадиенов (II). В качестве диенофилов применялись замещенные этилсодовые соединения  $H_2C=CHX$ , где  $X=CHO$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2CH_3$ ,  $CO_2C_2H_5$ ,  $CN$ . Сравнение экспериментальных данных с расчетными показывает, что логарифм константы скорости ( $lg k$ ) рассматриваемых реакций линейно коррелирует с потенциалом ионизации диенов в рядах (I) и (II), взятых в отдельности. Линейная корреляция наблюдается также между  $lg k$  и сродством к электрону диенофила. Для объяснения реакционной способности диенов используется также электронная плотность на граничных МО [30, 31].

Рассмотрим ряд работ, в которых учитывалось влияние заместителей [9, 32—35]. Следует отметить, что большинство авторов для решения этой проблемы обращаются к теории возмущений и приближению граничных орбиталей (ГО). Электронодонорные заместители повышают энергии обеих ГО, причем энергия высшей занятой молекулярной орби-

тали ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ) изменяется сильнее, чем энергия низшей свободной ( $E_{\text{НСМО}}$ ). Электроноакцепторные заместители понижают энергии обеих ГО, причем  $E_{\text{НСМО}}$  изменяется сильнее, чем  $E_{\text{ВЗМО}}$ . Формально, в зависимости от разницы энергий ГО диена и диенофила, можно представить три типа реакций Дильса — Альдера: «нормальная» (1), «обращенная» (2) и «нейтральная» (3) (см. рисунок) [7, 9]. Сплошной стрелкой показано определяющее взаимодействие; для реакций «нейтрального» типа такового не наблюдается.

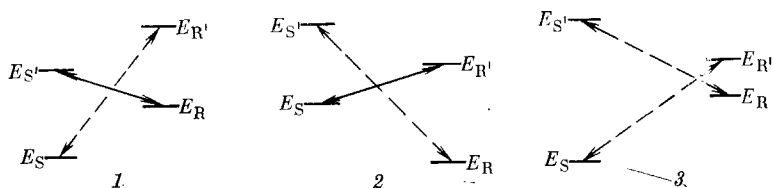


Рисунок. Типы реакций Дильса — Альдера в зависимости от разницы энергий ГО диена и диенофила: 1 — «нормальная», 2 — «обращенная», 3 — «нейтральная» реакция; R — индекс диена, S — индекс диенофила,  $E_R$ ,  $E_S$  — энергии ВЗМО;  $E_{R'}$ ,  $E_{S'}$  — энергии НСМО

Учитывая влияние заместителей на уровни энергии ГО в реагентах и тип определяющего взаимодействия, можно предсказать, каким образом эти заместители, введенные в 2π- или 4π-систему, повлияют на скорость реакции, так как скорость должна увеличиваться по мере уменьшения разности энергий граничных орбиталей, ответственных за взаимодействие [7, 9, 32]. Теоретические предсказания: о различии в параметрах активации реакций, которые подчиняются прямому и обращенному правилам Альдера, о большей реакционной способности *транс*-дизамещенного этилена, выступающего в роли диенофила, по сравнению с *цис*-изомером, о влиянии на скорость реакции введения карбонильной группы в диенофил и о расположении орбиталей в реагентах, сделанные на основе расчетов методом ППДП/2 с использованием теории возмущений, согласуются с результатами эксперимента [32].

В работе [36] вводится понятие активных орбиталей. Активные орбитали — это заполненная связывающая орбиталь одного из реагентов и свободная разрывающая орбиталь другого. Эти орбитали описывают связи, образующиеся и разрывающиеся при циклоприсоединении. Для «нормальной» реакции Дильса — Альдера активными являются ВЗМО диена и НСМО диенофила, для «обращенной» — наоборот. Экспериментальное значение энергии активации  $\Delta E_{\text{акт}}$  подчиняется корреляции:  $\Delta E_{\text{акт}} = \alpha \cdot \Delta \epsilon$ , где  $\alpha$  — безразмерная эмпирическая константа для данной реакции (для реакции Дильса — Альдера  $\alpha = 0,18$ );  $\Delta \epsilon$  — разность энергий активных орбиталей. Величину  $\Delta \epsilon$  рассчитывали расширенным методом Хюккеля. Авторы [36] считают, что влияние заместителей связано со стабилизацией и/или дестабилизацией активных орбиталей.

В работе [37] рассмотрено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на энергии ВЗМО и НСМО диена и диенофила. Сформулировано правило, согласно которому максимальному увеличению скорости термически разрешенной по симметрии реакции циклоприсоединения алициклических реагентов способствует введение электронодонорных заместителей в молекулу реагента, обладающего ВЗМО с наибольшей энергией. Это правило является более общим, чем известное правило Альдера.

В [38] показано, что инертность некоторых пятичленных циклических хлорзамещенных диенофилов в реакции с цикlopентадиеном связана с небольшими значениями сродства к электрону исследуемых молекул и малыми значениями энергий стабилизации переходного состояния ( $E_c$ ). Высказано предположение о существовании некоторого предельного значения  $E_c$ , ниже которого реакция не идет. В этой же работе проведена оценка степени информативности некоторых квантовохимических индек-

сов реакционной способности диенофилов. Значения сродства к электрону, рассчитанные простым и расширенным методами Хюккеля, могут быть полезны на первой ступени исследования реакционной способности. Более адекватно реакционная способность диенофилов в реакции Дильса — Альдера описывается методами возмущения МО (ВМО) Дьюара и межмолекулярных орбиталей (ММО) Сейлема. Метод граничных орбиталей Фукуи оказался непригодным для изучения данного ряда соединений. (Приближение граничных орбиталей также не может быть использовано для гетеродиенофилов [39].) Зависимость активности диенофилов (этиленов, бензохинонов и нафтохинонов) от природы заместителей рассматривалась в работах [40, 41].

Модифицированным методом ППДП/2 [42] изучена относительная реакционная способность гетероциклических соединений: фурана (III), тиофена (IV) и 1,1-диоксида тиофена (V) [43]. Стабилизирующее влияние симметричных ( $S_n$ ) и антисимметричных ( $A_n$ ) орбиталей гетероатома и  $SO_2$ -группы на  $S_n$ - и  $A_n$ -МО диена и продукта рассматривалось как возмущение диенового фрагмента. В фуране  $2p$ -АО кислорода оказывают приблизительно одинаковое стабилизирующее действие на МО продукта и реагента, и в этом случае возможна термическая реакция. Влияние  $3d$ -АО кислорода в фуране незначительно. В тиофене же наиболее сильное влияние оказывают  $3d$ -АО серы на  $A_n$ -МО диена, в то время как их влияние на МО продукта незначительно, и равновесие в этой реакции сильно сдвинуто в сторону реагентов. Стабилизация в (V) выражена меньше, чем в тиофене, и равновесие в меньшей степени сдвинуто в сторону реагентов. Ряд диеновой активности: (IV) < (V) < (III) подтверждается на опыте.

### III. ПРЕДСКАЗАНИЯ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Очень важным в реакции Дильса — Альдера является вопрос селективности [9, 11]. Различают три вида селективности: хемоселективность (конкуренция процессов), региоселективность (конкуренция в ориентации реагентов, ведущая к позиционным изомерам) и стереоселективность (конкуренция в ориентации реагентов, ведущая к пространственным изомерам) [44]. Особое внимание в литературе обращают на два последних вида селективности. Однако для реакции Дильса — Альдера могут возникать и конкурентные процессы, например,  $[2+2]$ -циклоприсоединение, присоединение по Михаэлю, взаимодействие функциональных групп. Расчетные методы для предсказания хемоселективности в интересующих нас процессах применялись очень редко. Методом МЧПДП/3 предсказана хемоселективность в реакции  $\alpha$ -диметиламиностирола с различными диенофилами [45]. В зависимости от полярностей связей реагентов (авторами введен специальный параметр, равный отношению разности зарядов на атомах кратной связи к ее длине) устанавливается, какая из реакций осуществляется:  $[2+2]$ - или  $[2+4]$ -циклоприсоединение, или взаимодействие с аминогруппой. Если же конкурентными выступают несколько потенциально возможных реакций Дильса — Альдера, то более активные реагенты оказываются более селективными. Эта точка зрения, выведенная из теории орбитального взаимодействия, противоположна высказанной ранее концепции о том, что менее активный реагент является более селективным. Значит, процессы, в которых существенную роль играют донорно-акцепторные взаимодействия, а относительная реакционная способность контролируется энергиями граничных орбиталей, попадают в исключения из общего правила [7, 12, 39]. Для катион-радикальных реакций циклоприсоединения хемо- и региоселективность рассмотрены в [46].

Общий теоретический подход к вопросам регио- и стереоселективности в реакции Дильса — Альдера дан в [9, 47—49]. Квантовохимические методы для определения региоселективности процесса применялись в работах [50—72], а стереоселективности — в [73—82].

Для объяснения высокой регионаправленности при взаимодействии асимметричных компонентов проведен расчет энергий возмущения по методу Дьюара для замещенных бутадиенов (1-метил-, 2-метил-, 1-фенил-, 2-фенил-) с акрилонитрилом, метакрилатом и стиролом [50]. Коэффициенты граничных орбиталей диенов и диенофилов рассчитывались в приближении Хюккеля. Взаимодействие между атомами реагирующих молекул учитывали только в области образования связей. Вычисленные энергии возмущения для *o*-, *m*-, *p*-производных сравнивали с величинами относительных выходов реакции. В результате оказалось возможным предсказать предпочтительную ориентацию присоединения во всех рассмотренных случаях.

В работе [51] методом ППП рассчитаны метилвинилкетон и ряд замещенных 1,3-бутадиенов: 1-(фенилтио)-2-метокси- (VI); 2-метокси-3-(фенилтио)- (VII); 2-ацетокси-3-(*n*-оксифенилтио)- (VIII); 1-ацетокси-4-(фенилтио)- (IX) и 3-метокси-3-(2-пиримидилтио)- (X). Проанализирована структура граничных молекулярных орбиталей и на основе теории ВМО исследована региоселективность в реакции Дильса — Альдера. Для всех рассмотренных диенов перенос электронной плотности определяется первичным взаимодействием их ВЗМО с НСМО диенофила. Для (VI) и (VII) различия в коэффициентах ВЗМО соответствующих атомов углерода малы. Поэтому региоселективность присоединения определяется характером НСМО этих соединений, т. е. вторичным взаимодействием НСМО диена и ВЗМО диенофила. Различия в коэффициентах ВЗМО для соединения (VIII) велики и региоселективность его присоединения к метилвинилкетону, в согласии с экспериментальными данными, определяется первичным взаимодействием. Особенностью 1-ацетокси-4-(фенилтио)бутадиена-1,3 является то, что слабое направляющее действие первичного взаимодействия усиливается вторичным орбитальным взаимодействием, действующим в том же направлении.

Методом ММО исследованы ориентационные явления в реакции Дильса — Альдера 2R-бутадиенов с метилметакрилатом. Проведено сравнение с другими методами: простой теорией возмущений и методом ГО [52]. Региоселективность в реакциях замещенных бутадиенов исследовалась и в других работах [29, 53, 54]. Анализ в рамках теории возмущений в приближении ГО, коэффициенты которых рассчитывались методами ППДП/С и МОХ, позволили объяснить региоселективность в реакциях метилзамещенных 1- и 2-этоксибутадиенов с замещенными этиленами [29].

На основании энергии образования региоизомеров правильно предсказаны и объяснены направления циклоприсоединения к различным винилпиридинам [55, 56] и оксазолам [56], а также циклодимеризации винилпиридинов [57]. Если винилпиридины выступают в роли диенов, то в их строении формально можно выделить два псевдодисоновых фрагмента:  $N=C-C=C$  и  $C=C-C=C$ , что необходимо учитывать при расчетах [55, 57]. Энергии образования региоизомеров в этих работах оценивали по формуле:

$$\Delta E_{\pi} = 2 \left[ \frac{(C_{Rn} C'_{Sm} \beta_{mn} + C_{Rp} C'_{Sq} \beta_{pq})^2}{|E_R - E_{S'}|} + \frac{(C'_{Rn} C_{Sm} \beta_{ml} + C'_{Rp} C_{Sq} \beta_{pq})^2}{|E_{R'} - E_S|} \right]$$

где  $C$ ,  $C'$  — коэффициенты атомных орбиталей непосредственно взаимодействующих атомов  $n$  и  $p$  (индекс диена  $R$ ),  $m$  и  $q$  (индекс диенофила  $S$ ), соответствующих ВЗМО и НСМО;  $E_R$ ,  $E_{R'}$ ,  $E_S$ ,  $E_{S'}$  — энергии граничных орбиталей диена и диенофила;  $\beta_{mn}$  и  $\beta_{pq}$  — соответствующие резонансные интегралы образующихся связей  $mn$  и  $pq$  в объединенной системе  $RS$ . Коэффициенты АО и энергии ГО рассчитывали методом МЧПДП/3. Экспериментальные данные о стереохимии реакции 5-этоксиксазола с  $\beta$ -ацетилакриловой кислотой и ее этиловым эфиром, а также винилпиридинов с эфирами азодикарбоновой кислоты и циклодимеризации винилпиридинов находятся в согласии с расчетами. Подобные исследования, показывающие, что наблюдаемые изменения в

реакционной способности соответствуют энергиям стабилизации, возникающим за счет взаимодействия граничных орбиталей, проведены и для реакции Дильса — Альдера «нейтрального» типа [58, 59].

Методом Хюккеля с учетом эффектов сверхсопряжения, порождаемых метильной группой, рассчитана  $\pi$ -электронная плотность на атомах 5-этоксиксазола, акриловой кислоты и ее этилового эфира. На основании результатов расчета предложен двухстадийный механизм с распределением зарядов в переходном состоянии и правильно предсказан образующийся региоизомер [60].

Для объяснения изомерного состава продуктов реакции Дильса — Альдера использовалась теория ГО [61]. Предполагалось, что реакция идет в две стадии, и на первом этапе образуется связь между слабыми центрами. В частном случае, когда энергия ВЗМО одной молекулы и энергия НСМО другой близки к энергии несвязывающей орбитали, такими центрами являются атомы с наибольшими по модулю коэффициентами ВЗМО первой молекулы и НСМО второй. В рамках метода Хюккеля с различными наборами параметров исследовано свыше 100 реакций. Во всех случаях структура основного продукта предсказана правильно.

Подводя итог, можно сказать, что региоселективность реакций согласованного циклоприсоединения определяется орбитальными эффектами, благоприятствующими образованию связей между двумя атомами, которым соответствуют коэффициенты в выражениях для ГО, и двумя атомами, которым соответствуют минимальные коэффициенты на ГО [9]. Авторы же статьи [62] считают, что связь между региоселективностью реакции и структурой ее переходного состояния более тесная и классифицируют региоселективность на ближнюю и дальнюю. Из анализа структуры поверхности потенциальной энергии реакции, приводящей к двум региоизомерным продуктам, следует, что региоселективность такой реакции определяется не только относительной стабилизацией переходных состояний, но и высотой хребта, разделяющего две долины на поверхности потенциальной энергии. Если этот перевал невысок, то в процессе реакции возможно концентрационное перераспределение реакционных комплексов в соответствии с их относительной стабильностью. В этом случае региоселективность будет ближней и, при существенных различиях в энергиях стабилизации переходных состояниях, высокой. Напротив, существование между долинами высокого хребта будет препятствовать перераспределению реакционных комплексов. Иными словами, в таких реакциях региоселективность будет дальней и менее высокой, поскольку она детерминирована уже на ранних стадиях, где вторичные орбитальные взаимодействия незначительны.

Авторы [62] отмечают, что хотя расчет полных поверхностей потенциальной энергии крайне сложен, для согласованного циклоприсоединения высоту потенциального барьера можно оценить из соображений орбитальной симметрии. Исходя из того, что региоизомерные аддукты в реакции Дильса — Альдера образуются из различных переходных состояний, взаимопревращение которых затруднено, согласованное супра-супра-циклоприсоединение классифицируется как процесс с дальней, сравнительно невысокой региоселективностью. Сравнение различных методов, предсказывающих региоселективность, проведено в работе [63].

Квантовохимические расчеты, объясняющие стереоселективность в реакции Дильса — Альдера, применялись как для решения проблемы *эндо*-, *экзо*-направленности, так и *син*-, *анти*-направленности. Исходя из экспериментальных данных, полученных при исследовании реакции циклопентадиена с малеиновым ангидридом, Альдер и Штейн сделали вывод о преимущественном *эндо*-ориентировании и объяснили его «максимальным накоплением ненасыщенности» [1]. Вудворд и Гоффман [2] объяснили это правило тем, что для *эндо*-аддукта возможно перекрывание ГО вторичных центров, т. е. атомов, которые в аддукте не будут связаны между собой (взаимодействие орбиталей вторичных центров называется вторичным орбитальным взаимодействием). Такой электрон-

ный эффект снижает энергию активации реакции и, следовательно, образование *эндо*-аддукта происходит скорее. Исследование в рамках метода Хюккеля реакции циклопентадиена с различными диенофилами показало, что энергия делокализации *эндо*-конфигурации всегда больше, чем *экзо*-изомера [73, 74], что соответствует правилу Альдера — Штейна. Методом Хюккеля с применением поправки Маделунга к энергии произведен модельный расчет копланарного *эндо*-ориентированного комплекса в реакции циклопентадиена с акролеином, кротоновым альдегидом, бутадиеном, изопреном, пипериленом [75]. Расстояние между плоскостью диена и диенофила варьировалось в пределах 2,6—4,0 Å. Оказалось, что в рассмотренном интервале *эндо*-ориентация всегда энергетически выгоднее, чем *экзо*-, при этом перенос заряда с диена на диенофил в случае *эндо*-ориентации превышает таковой ряд для *экзо*-ориентации.

Однако экспериментальные данные показывают, что правило Альдера — Штейна не является абсолютным. Чаще всего образуется смесь изомеров, соотношение которых зависит от природы исходных соединений, электронных и пространственных эффектов, а также от условий реакции. При термодинамическом контроле может преимущественно образовываться более стабильный *экзо*-аддукт. Такую неопределенность в предсказании ожидаемого стереоизомера можно объяснить тем, что вторичные орбитальные взаимодействия, ответственные за стереоселективность, невелики по энергии и, следовательно, влияние других факторов является весьма важным. Поэтому, в отличие от проблемы региоуправленности реакции Дильса — Альдера, проблему стереоселективности при помощи расчетных методов решить гораздо сложнее.

В работе [76] исследовалась  $\pi$ -поверхностная стереоселективность циклоприсоединения гексахлорциклопентадиена к 7R-норборнадиенам ( $R = H$ , *трет*-BuO, PhCO<sub>2</sub>, *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, *n*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, Me). Неэмпирические расчеты МО (*ab initio*) показывают, что заместители в положении 7 влияют на переориентацию  $\pi$ -связей в пространстве, легкость выхода олефиновых протонов из плоскости и, вероятно, на саму планарность алкенов. Исследуемые заместители вызывают увеличение электронной плотности на одной из двойных связей кольца. Для *анти-экзо*-атаки удовлетворительно объясняется зависимость парциальных факторов скорости реакции от электроотрицательности ( $\epsilon$ ) заместителя R. В случае *син-эндо*-атаки доказывается ее существенное ускорение для 7-*трет*-бутоксинорборнадиена. Однако слабое изменение парциального фактора скорости от  $\epsilon$  для *син*- и *анти-эндо*-атаки полностью объяснить не удалось.

При исследовании стереохимии циклоприсоединения к замещенным ацетиленовым и этиленовым соединениям [77] оказалось, что диенофил присоединяется к эндоциклическому диеновому фрагменту фульвенов стереоспецифически со стороны, противоположной СН<sub>2</sub>-мостику. Для объяснения этого явления проведены расчеты методами МЧПДП/3 и ЧПДП. Исходя из теории возмущений, авторы [77] считают такую стереоспецифичность циклоприсоединения обусловленной тем, что в случае атаки диенофила со стороны метиленового мостика имеет место сильное разрыхляющее взаимодействие между ВЗМО диенофила и НСМО диена (особенно в *экзо*-ориентированном переходном состоянии), поскольку  $\pi$ -орбитали концевых атомов диена повернуты внутрь к  $\pi$ -орбиталям диенофила. В то же время следует учитывать, что рассматриваемое четырехэлектронное четырехцентровое взаимодействие уменьшается при *эндо*-атаке, так как соответствующие  $\pi$ -орбитали диенового фрагмента повернуты от диенофила. Анализ расчетных данных и фотоэлектронных спектров позволяет также делать выводы о роли  $\sigma$  —  $\pi$ -взаимодействий орбиталей в исследуемых системах.

В работе [78] для объяснения экспериментальных фактов образования *экзо*- или *эндо*-конфигурации с *син*-положением нитрильной группы в реакциях циклопропеннов с различными диенофилами использована качественная теория возмущений. Авторы основывают свои выводы на



том, что пространственное строение переходного состояния определяется максимальным перекрыванием граничных МО аддуктов.

Изучение методом ЧПДП влияния метильных групп на скорость и стереохимию циклоприсоединения и использование кинетических данных для ряда трицикло[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]дскадиенов и триенов [34] показало, что главную роль в определении селективности (для большинства из соединений) играют электронные эффекты. Авторы [34] считают, что одним из главных факторов, определяющих селективность реакции, является характер искажения МО. Для норборнилконденсированных спироциклических циклопентадиеновых систем наиболее существенную роль играет смешивание  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей диенов, которое определяет минимизацию *анти*-связывающих взаимодействий при наблюдаемой стереохимии циклоприсоединения, что доказано при помощи метода ЧПДП [79]. *син-анти*-Стереоселективность в зависимости от геометрии переходного состояния исследована в [80].

В обзоре [81] рассмотрены факторы, влияющие на стереоселективность реакций циклоприсоединения. Сделан вывод о том, что стереоселективность определяется, в основном орбитальным взаимодействием. Применение теории возмущений для определения селективности процессов подробно обсуждается в работах [9, 83, 84].

#### IV. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА

Долгое время реакцию Дильса — Альдера считали согласованным супраповерхностным процессом с одностадийным, синхронным механизмом. Такое представление основывалось на теории орбитальной симметрии Вудворда — Гоффмана. Однако некоторые экспериментальные и расчетные данные последних лет заставляют задуматься над вопросом: является ли классический механизм в реакции Дильса — Альдера правилом или исключением. Так, на основании результатов кинетических исследований Дьюара [4], можно сделать вывод о том, что переходное состояние в реакции производных фурана с малеиновым ангидридом несимметричное. По данным этого же автора, полученным методами МЧПДП/3 и МПДП, любые синхронные процессы с участием более чем одной связи имеют слишком большие энергии активации, и поэтому вряд ли могут осуществляться [5]. Наши экспериментальные исследования в ряду изоиндолов также подтверждают возможность несинхронного циклоприсоединения [85, 86].

Тем не менее, с нашей точки зрения, полное пренебрежение теорией орбитальной симметрии на данном этапе не оправдано. Эта теория слишком много объяснила химикам-органикам и от нее нельзя отказываться без достаточных оснований. Поэтому в общем случае следует учитывать возможность как многоцентрового синхронного механизма, так и двухстадийного механизма с промежуточным образованием цвиттер-иона или бирадикала. Теоретически вероятен и согласованный, но несинхронный механизм, т. е. такой, когда образование двух новых связей происходит с различной скоростью.

Структура переходного состояния реакции зависит от предполагаемого механизма. Поэтому при теоретическом анализе этого процесса с помощью методов МО нужно использовать различные подходы [87].

Квантовохимические расчеты применялись наиболее часто для исследования механизма циклоприсоединения этилена к бутадиену. Методом ППДП/2 показано, что наиболее выгодным является подход молекулы этилена не в плоскости бутадиена, а «сверху» [88]. Реакция протекает таким образом, что выполняется принцип максимального перекрывания  $2p_{\pi}$ -орбиталей этилена и аналогичных орбиталей концевых атомов углерода бутадиена. Существенные изменения в структуре реагирующих молекул, длин связей и гибридизации атомов происходит только тогда, когда расстояние между атомами углерода этилена и концевыми атомами углерода бутадиена меньше 2 Å. Отмечается, что  $\sigma$ — $\pi$ -взаимодействие играет существенную роль при оценках энергетических харак-

теристик реакции. В случае замещенных этиленов и бутадиенов [82]  $\sigma$  —  $\pi$ -взаимодействие имеет большое значение и как фактор, контролирующий селективность присоединения.

В работе [74] обнаружено, что комплексы, образующиеся между *цис*-бутадиеновой и диенофильной (этилен или *n*-бензохинон) компонентами, имеют низкую устойчивость, если расстояние между компонентами составляет  $\sim 3,0$  Å. Энергия стабилизации комплексов с переносом заряда в реакции с этиленом составляет 16,76 кДж/моль, с бензохиноном 37,71 кДж/моль. В работах [88, 89] отмечено, что в ходе образования активированного комплекса происходит перенос заряда от бутадиена к этилену. В работе [90] доказано, что при анализе зависимости скорости реакции от природы диенофила также необходимо учитывать перенос заряда между компонентами диенового синтеза.

Неэмпирический метод расчета пути реакции циклоприсоединения этилена к бутадиену в рамках метода Рутана дает возможность установить, что в ходе реакции плоскости молекул располагаются под углом  $70^\circ$  друг к другу [89]. В этой же работе была сделана попытка определить теплоту реакции и оценить электронное строение и структуру переходного состояния. Но оказалось, что был использован неудачный метод оптимизации геометрических параметров [91].

В [92] предложен интересный метод описания реакционной способности (в том числе и в реакции Дильса — Альдера), в котором состояние каждого атома, участвующего в реакции, описывается некоторым параметром, называемым углом реакции. Разработаны две расчетные схемы, основанные на приближениях ППП и МОХ. Первая схема названа методом топологических молекулярных орбиталей (ТМО) с конфигурационным взаимодействием ТМО-КВ; вторая схема — ТМО, является упрощенным вариантом первой, в котором интегралы межмолекулярного отталкивания не учитывались. Полная энергия системы описывается как функция углов реакции. Эта функция описывает топологическую гиперповерхность; механизмы реакций обсуждаются в терминах стационарных точек гиперповерхности. Подробный анализ в [92] проведен для реакции бутадиена с этиленом. На гиперповерхности этой реакции найдены минимумы, отвечающие реагентам и продукту (циклогексену), и две седловые точки, соответственно для супра-супра- и супра-антара-циклоприсоединения. Однако только первая из них отвечает истинному активированному комплексу (градиент в этой точке равен нулю, а матрица Гесса имеет только одно отрицательное собственное значение). Для супра-супра-циклоприсоединения рассчитана энергия активации реакции, равная 101 кДж/моль (МОХ) и 112 кДж/моль (ППП). Синглетному бирадикалу отвечает дополнительная седловая точка; однако путь реакции, связывающий реагенты с таким бирадикалом, проходит через стационарную точку, в которой матрица Гесса имеет 2 отрицательных собственных значения. Поэтому двухстадийный механизм оказывается запрещенным из-за нарушения правил Маррелла — Лейдлера. В то же время бирадикал может быть получен из продукта реакции. Это возможный механизм для случаев, когда уменьшается стереоселективность реакции.

В пользу бирадикального переходного состояния ретрореакции Дильса — Альдера: циклогексен  $\rightarrow$  бутадиен + этилен свидетельствуют результаты исследования фрагментов поверхности потенциальной энергии, выполненные в приближении МЧПДП/3 с полной оптимизацией геометрии [93]. Расчеты проводились с учетом конфигурационного взаимодействия. Найденное переходное состояние отвечает несимметричному бирадикалу, которому соответствует энергия активации 428,9 кДж/моль (экспериментальное значение 268,8 кДж/моль). По мнению автора [93], более корректное описание поверхностей потенциальных энергий дает неограниченный метод ССП, который позволяет выделить в исследуемой ретрореакции две стадии: первая и лимитирующая стадия — это образование несимметричного бирадикального интермедиата, энергия активации 365,4 кДж/моль; вторая стадия — разложение интермедиата на этилен

и бутадиен, энергия активации 79,9 кДж/моль. Рассчитаны энтропии активации для первой и второй стадий, а также кинетические изотопные эффекты. Сделан вывод, что последние не могут являться критерием выбора между синхронным и несинхронным механизмами реакции Дильса — Альдера.

Авторы работ [26, 27] предлагают в полуэмпирическую  $\pi$ -электронную теорию ППП вводить поправки для учета неортогональности базисных АО и электронной корреляции. Поправка на неортогональность (обменное отталкивание) совместно с учетом кулоновского взаимодействия атомов приводит к появлению нового вклада в выражение для энергии системы. С учетом этого вклада и с использованием гибридных орбиталей строится потенциальная поверхность реакции Дильса — Альдера для системы этилен — бутадиен. Отмечается, что при фиксированном методе расчета энергии с учетом неполного числа степеней свободы (как это часто делается) можно получить лишь верхнюю границу для активационного барьера (вследствие экстремального характера точки перевала).

На основании результатов расчетов энергии  $\pi$ -электронов в приближении ППП установлено, что путь последовательного образования  $\sigma$ -связей требует большей энергии активации [94]. Реакция бутадиена с этиленом исследовалась и в других работах [95–98], данные которых не противоречат этим представлениям. В статье [99] обсуждается возможность одностадийного механизма с перициклическим переходным состоянием и двухстадийного механизма с промежуточным образованием бирадикала.

Таким образом, можно сделать вывод, что результаты квантовохимических расчетов для прямой реакции Дильса — Альдера бутадиена с этиленом указывают на одностадийный синхронный механизм с промежуточным образованием комплекса с переносом заряда. Однако для ретрореакции характерен двухстадийный механизм с промежуточным образованием бирадикала (или одностадийный механизм с бирадикальным переходным состоянием).

Ряд работ посвящен рассмотрению механизма реакции замещенных бутадиенов и этиленов. Методом МЧДП/2 произведен расчет параметров переходного состояния для реакции Дильса — Альдера 1- и 2-этоксибутадиенов с акролеином для двух механизмов реакции: согласованного синхронного и несинхронного [98]. Оптимизация геометрических параметров осуществлена путем минимизации энергии по методу Ринальди. Из рассчитанных величин потенциального барьера реакции сделан вывод о том, что 2-этоксибутадиен реагирует предпочтительно по согласованному механизму, а 1-этоксибутадиен — по несинхронному. Рассчитанные энергии активации (соответственно 163 и 119,5 кДж/моль) согласуются с наблюдаемыми константами скорости реакций этих изомеров с акролеином при 65° [98]. В пользу одностадийного механизма для замещенных бутадиенов получены свидетельства и в работах [29, 100].

Расчеты переходного состояния [101] реакции циклодимеризации 1,3-бутадиена до 4-винилциклогексена различными методами (ГО, МЧДП/3, *ab initio* ССП МО) показывают, что энергия активации снижается в случае промежуточного образования катион-радикала. Это не согласуется с синхронным механизмом. Авторы [101] полагают, что реакция Дильса — Альдера между 1,3-бутадиеном и катионом бутадиена протекает по согласованному, но несинхронному механизму через бисаллильный катион-радикал, в котором перициклическое взаимодействие относительно мало.

Вернемся к упомянутой ранее работе [29], в которой обсуждается механизм реакции этоксибутадиенов с различными диенофилами (см. с. 715). Расчеты выполняли в рамках теории возмущений в приближении ГО, коэффициенты граничных орбиталей вычислялись методами ППДП/С и МОХ. Сопоставление рассчитанных значений энергий взаимодействия граничных орбиталей с логарифмом константы скорости реакции при помощи корреляционного анализа приводит к выводу о со-

гласованном синхронном механизме в ряду соединений II и несинхронном — в ряду I. Однако методы ППДП/С и МОХ дают противоположные ответы на вопрос о том, какая из двух связей образуется раньше.

Интересный подход к изучению механизма реакции предложен в работе [102]. На основании теории ГО качественно рассматривается роль донорно-акцепторного взаимодействия в двух системах: 1) диен — донор, диенофил — акцептор; 2) диенофил — донор, диен — акцептор. Объекты исследования не конкретизируются. Из приведенного в [102] анализа следует, что одновременное образование двух связей возможно, если доминирующим является взаимодействие между антисимметричными МО. Если же определяющим является взаимодействие между симметричными МО, вероятность образования циклического переходного комплекса уменьшается.

На примере взаимодействия цикlopentadiена с различными диенофилами и маленового ангидрида с различными диенами показано [74], что в промежуточном комплексе диен заряжен положительно, диенофил — отрицательно. Степень поляризации коррелирует с энергией делокализации соответствующего комплекса, которая линейно связана с энергией делокализации соответствующего комплекса и с энергией пара-делокализации по Брауну [74].

С помощью модифицированного варианта метода Хюккеля изучено [103] распределение электронной плотности в  $\pi$ -комплексах между диеном и диенофилом, которые для упрощения процедуры расчета отождествляются с активированными комплексами реакции Дильса — Альдера. Рассмотрены  $\pi$ -комплексы цикlopentadiена с этиленом, акролеином, *n*-бензохиноном, 1,4-нафтохиноном и  $\pi$ -комплексы маленового ангидрида с бензолом, нафталином, антраценом, фенантроном, пиреном, бензантраценом, дифензантраценом, бензофенантроном, пентаценом и гексаценом. Расстояние между плоскостями молекул принималось равным 1,87 Å. Резонансные интегралы, возникающие при рассмотрении взаимодействия молекул, полагались пропорциональными интегралам перекрытия. Во всех исследованных  $\pi$ -комплексах диеновая компонента является донором электронов. Величина перенесенного заряда возрастает с ростом делокализации  $\pi$ -комплекса. Найдено, что степень сопряжения в  $\pi$ -комплексах, соответствующих эндотермическим реакциям, больше, чем в  $\pi$ -комплексах экзотермических реакций.

Методом межмолекулярных орбиталей (ММО) с применением копланарной модели переходного состояния (ПС) исследована активность диенофилов различного строения в реакции с цикlopentadiеном [104]. Такой расчет предполагает равенство интегралов перекрытия между первичными атомами. Энергия взаимодействия ( $E_{вз}$ ), равная энергии стабилизации, используется как характеристика реакционной способности для различных способов сближения молекул. В пределах трех реакционных серий диенофилов (А — цианэтилены, Б — производные маленового ангидрида, В — хиноны) значения  $E_{вз}$  рассчитывались для двух типов копланарного ПС: *эндо* и *экзо*. Показано, что метод ММО применим для описания активности симметричных диенофилов (серии Б и В) и приводит к неудовлетворительным результатам для несимметричных (серия А). Поэтому авторы [104] предлагают использовать метод ММО-2, в котором предполагается, что первичные интегралы перекрытия не равны между собой. Поверхность  $E_{вз}$ , построенная в координатах интегралов перекрытия, имеет седловую точку в начале координат. На основании такого подхода (ММО-2) авторы вводят новый индекс реакционной способности, равный максимальной положительной кривизне поверхности энергии взаимодействия ( $f_{\text{макс}}$ ), величина которой не зависит от предположений о строении переходного состояния (ПС может быть некопланарным). В работе так же показано, что в ряде случаев индекс  $f_{\text{макс}}$  более информативен, чем  $E_{вз}$ . В частности, использование этого индекса позволяет хорошо описывать как симметричные, так и асимметричные ПС (например, в реакции цикlopentadiена с диенофилами серии А).

Методом ММО-2 исследовались переходные состояния в реакциях бутадиена с этиленом, циклопропеном, циклопропеноном [94]. Геометрия молекул при протекании реакции полагалась неизменной. Варьирование геометрических параметров, характеризующих взаимное расположение молекул, и построение участков потенциальной поверхности реакции приводит к выводу о предпочтительности некопланарного сближения молекул. Показано, что плоскости молекул диена и диенофила в ПС расположены под углом, промежуточным по величине между углами в копланарной модели и в аддукте. Использование метода ММО-2 приводит также к более корректным результатам при исследовании активности диенофилов, отношения *эндо/экзо*-продуктов и прочих особенностей реакции Дильса — Альдера.

Расчет энергии стабилизации переходного состояния использован для характеристики реакционной способности в работе [105]. Применение расширенного метода Хюккеля для определения энергий ПС в реакции малеинового ангидрида с циклопентадиеном дает правильное представление об относительных скоростях реакций, согласующееся с экспериментальными данными.

В работе [106] проведен расчет  $\pi$ -комплексов малеинового ангидрида с различными полициклическими ароматическими соединениями (всего 32 структуры). Модельным выбран комплекс малеинового ангидрида с нафталином. Показано, что значение интеграла перекрывания для  $\sigma$ -взаимодействий  $2p_{\pi}$ -АО при уменьшении расстояния ( $R$ ) между диеном и диенофилом проходит через максимум, что соответствует минимуму на потенциальной кривой для двух  $\pi$ -систем. Значение  $R$ , соответствующее минимуму потенциальной энергии ( $R_0$ ), зависит от эффективного заряда на концах диеновой системы полициклического углеводорода. Предполагается, что образование  $\pi$ -комплекса определяет скорость диенового синтеза. Для многих из рассматриваемых систем энергия делокализации  $\pi$ -комплексов коррелирует с ЭПЛ.

Энергию стабилизации переходного состояния рассчитывали и в других работах [31, 107, 108]. Влияние энергетических, геометрических и электронных характеристик на механизм циклоприсоединения обсуждено в работе [109]. Описание механизмов циклоприсоединения в терминах орбитальной симметрии проведено в [110—114].

## V. ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Расчетные методы применялись и при исследовании каталитических реакций Дильса — Альдера [30, 44, 57, 98, 99]. В работе [51] отмечается, что катализ льонсовыми кислотами снижает роль вторичного орбитального взаимодействия с участием НСМО диена; это приводит к уменьшению селективности реакции метилвинилкетона с тиопроизводными 1,3-бутадиена. Экспериментальные данные по региоселективности термического и каталитического присоединения 1-(фенилтио)-2-метокси- и 2-метокси-3-(фенилтио)-1,3-бутадиенов подтверждает этот вывод. Методом МПДП рассчитаны граничные электронные плотности изохинолинхинона и его комплекса с  $\text{BF}_3$  и кислотами; предсказывается региоселективность в реакции Дильса — Альдера с несимметричными диенофилами [115].

В работе [69] отмечается, что протонирование приводит к понижению энергии НСМО акролеина; это должно приводить к увеличению энергии взаимодействия граничных орбиталей и росту скорости реакции. Кроме того, при действии кислотных катализаторов возрастает различие коэффициентов НСМО на соответствующих атомах углерода. Это приводит к увеличению селективности процесса, так как она повышается с ростом различия этих коэффициентов (при прочих равных условиях).

Методом МЧПДП/3 рассчитаны потенциальные барьеры и распределение зарядов для реакции Дильса — Альдера между 1-оксибутадиеном и акролеином и изучено влияние катализатора на эту реакцию [108]. В случае некаталитической реакции значения энергии активации для

о-эндо-, о-экзо-, м-эндо- и м-экзо-присоединений равны соответственно (в кДж/моль): 124,15; 124,28; 205,6; 207,74. В присутствии  $\text{BF}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  энергия активации м-присоединения уменьшается незначительно (на 25—42 кДж/моль); в то же время для о-эндо- и о-экзо-присоединения величины энергии активации равны соответственно 62,77 и 64,57 (в присутствии  $\text{BF}_3$ ) и 46,93 и 52,04 (в присутствии  $\text{NH}_4^+$ ). Эти данные объясняют наблюдающееся экспериментально влияние кислот Льюиса на регио- и стереоселективность. Переходное состояние отвечает наиболее сильному переносу заряда от диена к диенофилу и от реагентов к катализатору. Изучению регио- и стереоселективности в каталитических реакциях Дильса — Альдера посвящены также работы [117, 118].

Следует отметить, что расчеты каталитических реакций циклоприсоединения, несомненно, более сложны, и что между наличием катализатора и изменением в селективности процесса не всегда существует корреляция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. Реакция Дильса — Альдера. М.: Мир, 1968.
2. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1981.
3. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985.
4. Dewar M. J. S., Pierini A. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 203.
5. Dewar M. J. S. // Ibid. 1984. V. 106. P. 209.
6. Эпюотис Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981.
7. Коновалов А. И. // Стресс и реакционная способность органических соединений; Под ред. Арбузова Б. А. М.: Наука, 1978. С. 259.
8. Салем Л. Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1494.
9. Тартаковский В. А., Членов И. Е. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 252.
10. Коновалов А. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1852.
11. Koszuk J., Bodalski R. // Wladosck chemiczne. 1983. № 37. P. 549.
12. Sustmann R. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 40. P. 569.
13. Brown R. D. // J. Chem. Soc. 1950. P. 691.
14. Brown R. D. // Ibid. 1950. P. 2730.
15. Brown R. D. // Ibid. 1951. P. 1612.
16. Brown R. D. // Ibid. 1951. P. 3129.
17. Brown R. D. // Ibid. 1952. P. 2229.
18. Сыркин Я. К., Моисеев И. И. // Успехи химии. 1958. Т. 27. С. 1321.
19. Fernandez-Alonso J. J., Domingo R. M. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 702.
20. Raghavan E., Narasimhan P. T. // Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 4643.
21. Coulson C. A., Moser C. M., Barnett M. P. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3108.
22. Kohl R. T., Katto T., Braham J. N., Stille I. K. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 340.
23. Sofer H., Polansky O. E., Derflinger G., Internat. J. // Monatsh. Chem. 1968. B. 99. S. 1879.
24. Sofer H., Derflinger G., Polansky O. E. // Monatsh. Chem. 1968. B. 99. S. 1895.
25. Epstein I. R. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 2085.
26. Базилевский М. В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
27. Тихомиров В. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
28. Basu S. // J. Chem. Phys. 1955. P. 1548.
29. Blain M., Odier S., Martin G. J. et al. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 2775.
30. Alston P. V., Ottenbrite R. M. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 1584.
31. Fukui K., Nagata Ch., Ionezawa T., Morokuma K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. P. 230.
32. Eisenstein O., Nguyen-Trong A. // Bull. Soc. chim. France. 1973. P. 2721.
33. Lee I., Han E. S., Rhyu K. B. // Tachan Hwahakhoe Chi. 1982. V. 26. № 1. P. 7; C. A. 1982. V. 97, 22893.
34. Paquette L. A., Hayes P. S., Charumiling P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3148.
35. Sustmann R. // Tetrahedron Lett. 1971. № 29. P. 2721.
36. Ahlgren G. // Ibid. 1979. № 10. P. 915.
37. Nguyen Trong A., Canadell E., Eisenstein O. // Tetrahedron. 1978. P. 2283.
38. Наймушин А. И., Симонов В. В., Анищенко А. Ф. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 141.
39. El-Enany M., El-Fattah B., El-Basil S. // Indian J. Chem. Sect. B. 1981. V. 20. P. 592.
40. Rozeboom M. D., Tegmo-Larsson I. M., Houk K. N. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 2338.
41. Imoto M. // Petrotech. (Tokyo). 1982. V. 5. P. 3; C. A. 1982. V. 96. 180280.
42. Quantum Chemistry Program Exchange. Chemistry Department Indiana University, Bloomington, Ind. 1970. 47001.
43. Lert P. W., Trindle C. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6392.

44. *Trost B.*//Science. 1983. V. 219. № 4582. P. 245.
45. *Койков Л. Н., Терентьев П. Б., Глориозов И. П., Бундель Ю. Г.*//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1629.
46. *Bellville D. J., Bauld N. L., Pabon R., Gander S. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3584.
47. *Gleiter R., Böhm M. C.*//Methods Stereochem. Anal. 1983. № 3. P. 105.
48. *Gleiter R., Böhm M. C.*//Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 237.
49. *Burnier J. C., Jorgensen W. L.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3923.
50. *Feuer J., Herndon W. C., Hall L. H.*//Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 2575.
51. *Alston P. V., Gordon M. D., Ottenbrite R. M., Cohen T.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 5051.
52. *Inukai T., Sato H., Kojima T.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. P. 891.
53. *Bertran J., Carbo' R., Moret T.*//An. quim. 1971. V. 67. P. 489; C. A. 1971. V. 75. 98061.
54. *Нойк К. Н.*//Acc. Chem. Res. 1975. V. 8. P. 361.
55. *Терентьев П. Б., Карцев В. Г., Якушенко И. К. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1979. С. 639.
56. *Терентьев П. Б., Ломакина Н. П., Ислам Рахими М. и др.*//Там же, 1980. С. 1255.
57. *Терентьев П. Б., Карцев В. Г., Голосов А. В. и др.*//Там же, 1980. С. 1248.
58. *Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Сленова Л. Ф., Бреус В. А.*//Журн. орган. химии. 1973. С. 2086.
59. *Коновалов А. И., Самуилов Я. Д., Урядова Л. Ф., Бредников Е. А.*//Там же, 1976. С. 645.
60. *Дробинская Н. А., Ионова Л. В., Карпейский М. Я. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1970. С. 37.
61. *Eisenstein O., Lefor J. M., Nguyen Trong A.*//Chem. Commun. 1971. P. 969.
62. *Иоффе А. И., Зильбергер С. П., Нефедов О. М.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 206.
63. *Chen Z.*//Theor. chim. acta. 1983. V. 62. № 4. P. 293.
64. *Trost B. M., Vladuchick W. C., Bridges A. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3554.
65. *Guozheng H., Yala Z., Zhixing C.*//J. Chem. Res. Synop. 1983. V. 18. P. 204.
66. *Chen Z.*//Fenzi Kuxue Xuebao. 1982. V. 2. № 3. P. 85; C. A. 1982. V. 97. 197540.
67. *Chen C.*//J. Chim. Chem. Soc. (Taipei). 1983. V. 30. № 1. P. 21; C. A. 1983. V. 98. 214892.
68. *Lee I., Han E. S.*//Haksurwon Nonmunjip, Ch'ayn Kwabak P'yon, 1983. № 22. P. 43 (Korean).
69. *Нойк К. Н.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 4092.
70. *Alston P. V., Ottenbrite R. M., Shillady D. D.*//J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 4075.
71. *Alston P. V.*//Ibid. 1974. V. 39. P. 3402.
72. *Alston P. V., Ottenbrite R. M., Cohen T.*//Ibid. 1978. V. 43. P. 1864.
73. *Tutyulkov N., Markov P.*//Monatsh. Chem. 1965. B. 96. S. 2030.
74. *Марков П.*//Годишн. Софийск. ун-т, хим. фак. 1967—1968. № 62. С. 423.
75. *Rasch G., Sommer M.*//J. Pract. Chem. 1976. V. 318. P. 539.
76. *Mazzoechi P. H., Stahly B., Dodd J. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6482.
77. *Paquette L. A., Kravetz T. M., Böhm M. C., Gleiter R.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1250.
78. *Латинова М. М., Племенков В. В., Калинина В. Н., Болесов Н. Г.*//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 542.
79. *Paquette L. A., Charumiling P., Böhm M. C. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3136.
80. *Burnell D. J.*//Diss. Abstr. Int. B. 1984. V. 45. P. 1193; C. A. 1984. V. 101. 229584.
81. *Böhm M. C., Gleiter R.*//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 3209.
82. *Gleiter R., Paquette L. A.*//Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 328.
83. *Herndon W. C.*//Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 157.
84. *Epiotis N. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5624.
85. *Ковтуненко В. А., Добренко Т. Т., Войтенко З. В. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1984. С. 1200.
86. *Войтенко З. В., Тютенко С. И.*//Тез. докл. XV Украинской республиканской конф. по органической химии. Ужгород, 1986. С. 139.
87. *Sommer M., Rasch G.*//Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna — Mersuburg, 1972. B. 14. № 3. S. 300.
88. *Kikuchi O.*//Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 2791.
89. *Burke L. A., Leroy G., Sana M.*//Theor. chim. acta. 1975. V. 40. P. 313.
90. *Вайнберг Н. Н.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
91. *Burke L. A., Leroy G.*//Theor. chim. acta. 1977. V. 44. P. 219.
92. *Pancir J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7424.
93. *Dewar M. J. S.*//Ibid. 1978. V. 100. P. 5650.
94. *Basilevski M. V., Chamov A. G., Tikhomirov V. A.*//Ibid. 1977. V. 99. P. 1369.
95. *Наймушин А. И.*//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 870.
96. *Basilevski M. V., Tikhomirov V., Chlenov I. E.*//Theor. chim. acta. 1971. V. 23. P. 75.
97. *Chapuisat X.*//Bull. soc. chim. Belg. 1976. V. 85. P. 937.
98. *Blain M., Odiet S., Martin G. J., Gouesnard J. P.*//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 2663.
99. *Dewar M. J. S., Griffin A. S., Kirschner S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6225.
100. *Oliva A., Fernandes-Alonso B. I.*//Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 2029.

101. Bauld N. L., Bellville D. J., Pabon R., Chelsky R. G. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2378.
102. Fijimoto H., Inagaki S., Fukui K.//Ibid. 1976. V. 98. P. 2670.
103. Markov P., Tutyul'kov N.//Monatsh. Chem. 1966. B. 97. S. 1229.
104. Наймушин А. И., Симонов В. В.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 862.
105. Herndon W. C., Lowell H. H.//Theor. chim. acta. 1967. V. 7. № 11. P. 4.
106. Tutyul'kov N., Markov P.//Monatsh. Chem. 1968. B. 99. S. 861.
107. Houk K. N., Munchausen L. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 937.
108. Peters D.//J. Chem. Soc. 1958. P. 1023.
109. Lerou G., Sansa M., Burke L. A., Nguyen M. T.//Quantum Theory Chem. React. 1980. V. 1. P. 91.
110. Tang A. C., Sun C. C.//Int. J. Quantum. Chem. 1980. V. 18. P. 57.
111. Iao C. F.//Hua Hsueh Tung Pao. 1980. № 2. P. 78. C. A. 1980. V. 93, 70722f.
112. Sun C. C., Zhang J. C., Jin G. Z., Sun W. G.//Int. J. Quantum. Chem. 1982. V. 22. P. 665.
113. Murdoch J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2660.
114. Branchadell V., Oliva A., Bertran J.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. P. 378.
115. Dannenberg J. J., Frank R. W.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2635.
116. Fukuzumi S., Kochi J. K.//Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 1035.
117. Alston P. V., Ottenbrite R. M.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1111.
118. Houk K. N., Strozier R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 4094.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко