

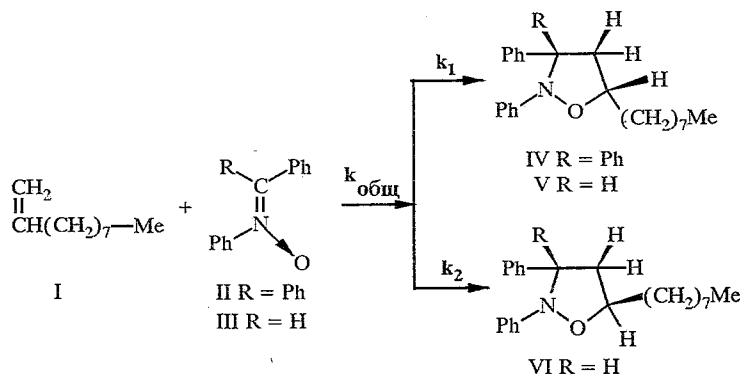
А. Бараньски, В. Таборски, А. Бодура

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

36*. КИНЕТИКА [2 + 3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДЕЦЕНА-1
К ДИ- И ТРИФЕНИЛНИТРОНАМ

Методом жидкостной хроматографии изучена кинетика [2 + 3]-циклоприсоединения децена-1 к С,С,N-трифенил- и Z-С,С-дифенилнитронам. Определены кинетические и термодинамические параметры реакции. На основании сравнительного анализа результатов эксперимента показано, что стерические эффекты в значительной степени влияют на диполярнофильную активность нитронов в реакции с деценом-1.

При исследовании [2 + 3]-циклоприсоединения децена-1 I к С,С,N-трифенил- и Z-С,С-дифенилнитронам II и III установлено [1], что реакции протекают региоспецифично и приводят к образованию в первом случае 2,3,5-трифенил-5-октилизоксазолидина IV, а во втором — смеси стереоизомерных 2,3-дифенил-5-октилизоксазолидинов V и VI в соотношении 15 : 1 (данные ВЭЖХ).



В литературе отсутствуют данные относительно реакционной способности указанных нитронов с деценом-1. Мы полагали, что, изучая кинетику реакции, удастся оценить влияние увеличения экранирования фрагмента >C=N → O 1,3-диполя при переходе от нитрона III к нитрону II на скорость [2+3]-циклоприсоединения.

Кинетические эксперименты проводили в толуоле при температуре 90...110 °С. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ВЭЖХ по убыли концентрации нитронов. Измерения подтвердили, что реакции имеют первый порядок по обоим реагентам. Так как основная часть работы проводилась с большим избытком диполярофила (см. экспериментальную часть), то общие константы скорости $k_{\text{общ}}$ вычислялись по уравнению для реакции псевдопервого порядка. Зная соотношение образующихся в реакции стереоизомеров α и $k_{\text{общ}}$ определяли константы k_1 и k_2 (таблица).

* Сообщение 35 см. [1].

Константы скорости второго порядка и термодинамические параметры активации реакции [2 + 3]-циклоприсоединения децена-1 I к нитронам II и III

Реакция	T, °C	$k_i \cdot 10^6$, л/моль · с	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , кал/моль · град	ΔG^\ddagger , ккал/моль
I + II → IV	90	3,36	18,1	-34,2	30,8
	100	6,35			
	109	12,33			
I + III → V	90	59,79	16,7	-32,2	28,7
	100	113,07			
	110	211,40			
I + III → VI	90	3,99	16,7	-37,6	30,7
	100	7,54			
	110	14,09			

Оказалось, что замена атома водорода на фенильный остаток оказывает существенное влияние на реакционную способность изучаемых 1,3-диполей. Общая константа скорости конверсии нитрона II почти в 20 раз меньше константы конверсии нитрона III; константы скорости образования циклоаддуктов IV и VI сравнимы.

Для изученных реакций наблюдается хорошая линейная зависимость $\ln k_i/T$ от $1/T$ (коэффициент корреляции $r > 0,99$). По углу наклона этой прямой вычислены энтальпии активации. Обработкой экспериментальных данных по уравнению Эйринга [2] были вычислены значения других термодинамических параметров активации (таблица). Как и следовало ожидать, все три реакции характеризуются большими отрицательными и близкими между собой значениями энтропии активации, что характерно для согласованного механизма реакции [3], хотя и не противоречит двухстадийному бирадикальному механизму при условии, что замыкание цикла является скоростью определяющим [4]. Интересно отметить, что для реакций [2 + 3]-циклоприсоединения с участием нитрона III, приводящих к стереоизомерным продуктам V и VI, энтальпии активации одинаковы, а значения потенциалов Гиббса активаций различаются на 2 ккал/моль. Таким образом, различия в скорости реакции нитрона III с деценом по двум указанным направлениям определяет энтропия активации, поэтому эти реакции можно отнести к изоэнтальпийным. Энтальпия активации реакции I + II → IV на 1,4 ккал/моль выше энтальпии реакций I + III → V и I + III → VI. Этот факт легко объяснить с позиции теории возмущений молекулярных орбиталей [5]. В рамках рассматриваемой теории в гомогенных реакционных сериях энтальпия активации пропорциональна энергии π -электронной стабилизации. Вклад в энергию π -электронной стабилизации должны вносить взаимодействия или ВЗМО 1,3-диполя с НСМО диполярфила или, наоборот, ВЗМО диполярфила с НСМО 1,3-диполя. При этом определяющим является взаимодействие, которое характеризуется меньшей разностью энергии граничных орбиталей. Расчеты, выполненные с использованием данных работы [1], показали, что энергетическая щель между НСМО нитронов II и III и ВЗМО децена меньше энергетической щели между НСМО децена и ВЗМО нитронов II и III. Поэтому в обоих случаях доминирующим является первое взаимодействие. Те же расчеты показали, что энергетическая щель НСМО(1,3-диполь) — ВЗМО (диполярофил) для первой пары субстратов на 0,33 эВ шире, чем для второй пары. Поэтому становится ясным, что энтальпия активации для первой реакции должна быть выше. Тот факт, что реакция нитрона III с деценом I приводит к смеси стереоизомеров V и VI, может быть объяснен стерическими факторами [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики использовали стеклянную реакционную ячейку, снабженную обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой. Реакции инициировали, вводя навеску соответствующего нитрона в термостатированный толуольный раствор алкена. Начальная концентрация алкена 0,35...1,2 моль/л, концентрация нитрона в 20...60 раз ниже. Через выбранные интервалы времени из ячейки с помощью пипетки отбирали пробы (0,1 или 0,2мл), которые разбавляли в мерной колбе до объема 10 мл холодным метанолом. В полученном растворе определяли концентрацию непрореагировавшего нитрона с помощью жидкостного хроматографа фирмы Клауег при следующих условиях: колонка стальная размером 4 × 240 мм, сорбент Lichrospher-100 RP-18 зернением 10 мкм с эффективностью не ниже 12000 т. т. по антрацену, детектор ультрафиолетовый, аналитическая длина волны 350 нм для нитрона II и 315 нм для нитрона III. В качестве элюента применяли систему, состоящую из метанола и воды в соотношении 4 : 1 по объему. Таким способом получены результаты (табл.) для шести реакционных пробегов, которые подвергали обработке с помощью программы MATCAD.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таборски В., Бодура А., Бараньски А. // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 373.
2. Schwietlick K. // Kinetyczne metody badania mechanizmow reakcji. — Warszawa: PWN, 1975. — P. 86.
3. Huisgen R. // 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry /Ed. A.Padwa. — N. Y.: Wiley Intersci., 1984. — Vol. 1. — P. 1.
4. Хоффман Р. В. // Механизмы химических реакций. — М.: Химия, 1978. — С. 44.
6. Klopman G. Chemical reactivity and reaction paths / Ed. G. Klopman. — N. Y.: J.Wiley Intersci., 1974.

*Institut Chemii i Technologii Organiczney,
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kosciuszki,
31-155 Krakow, Polska
e-mail: pobarans@usk.pk.edu.pl*

Поступило в редакцию 28.08.97