

УДК 541.127+547.31

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА КАК ИНДИКАТОР ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СКОРОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ. КИНЕТИКА, ТЕРМОХИМИЯ, КАТАЛИЗ, ВЫСОКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ОБЗОР

© 2021 г. Академик РАН **А. И. Коновалов**¹, Д. А. Корнилов¹, В. Д. Киселев^{1,*}

Поступило 02.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принято к публикации 27.05.2021 г.

Реакция Дильса–Альдера (РДА), кроме огромного синтетического потенциала, интересна тем, что является наиболее надежным полигоном для количественного исследования влияния различных внутренних и внешних факторов на скорость и равновесие. В обзоре рассмотрено влияние энергии межмолекулярного орбитального взаимодействия, затем влияние энтальпии реакции. Показано, что скорость РДА можно описать при совместном учете этих факторов. Обсуждены кинетические и термодинамические данные для РДА в присутствии кислот Льюиса. Новые данные о скорости РДА при перетирании реагентов в твердой фазе генерируют много задач для дальнейшего изучения. И, наконец, анализ обширных данных о влиянии высокого давления на скорость и равновесие РДА привел к заключению, что различия в объемах активации и объемах реакции не связаны с механизмом протекания РДА.

Ключевые слова: реакция Дильса–Альдера, кинетика, катализ, высокое давление, объемные параметры

DOI: 10.31857/S2686953521030079

ВВЕДЕНИЕ

Первые данные о реакции циклоприсоединения между замещенными 1,3-диенами и активированными алкенами О. Дильс (O. Diels) и К. Альдер (K. Alder) описали 95 лет назад [1–4]. Интенсивное изучение реакции образования шестичленных карбо- и гетероциклов проводилось и проводится почти во всех крупных химических центрах мира [5–10]. Б. Арбузов, А. Вассерманн (A. Wassermann), Р. Вудвард (R. Woodward), М. Дьюар (M. Dewar), А. Петров, Дж. Робертс (J. Roberts), В. Тартаковский, К. Фукуи (K. Fukui), Х. Фуджимото (H. Fujimoto), Р. Хоффман (R. Hoffmann), Р. Хьюзген (R. Huisgen) и многие другие ученые внесли значительный вклад в развитие теории и практики реакции Дильса–Альдера (РДА). В последние десятилетия глубокие и детальные работы Ю. Зауера (J. Sauer) [11–14], Ф.-Г. Клярнера (F.-G. Klärner) [15, 16], К. Хука (K. Houk) [17, 18], Р. Зустмана (R. Sustmann) [13, 19, 20] и Г. Дженера (G. Jenner) [21] расширили наши знания об этом процессе. Первые исследо-

вания связаны с выяснением возможностей и условий для вовлечения разнообразных субстратов в качестве диенов и диенофилов для синтеза новых продуктов [1–14]. Значительный объем работ связан с количественным изучением реакционной способности разнообразных систем, скорость реакции для которых различается почти на 20 порядков [11–14, 22–31]. В обзоре детально рассмотрено влияние растворителя, образования межмолекулярных комплексов, влияние каталитических и солевых добавок на скорость реакции и проведены успешные попытки обобщенного учета энергии орбитальных взаимодействий реагентов, баланса энергии разрыва и образования связей и структурных особенностей диен-диенофильных пар при формировании переходного состояния. Критически рассмотрены значения объемных параметров РДА и возможности использования повышенного гидростатического давления для получения трудносинтезируемых соединений и для уточнения механизма реакции [21, 27, 32–39]. Убедительная однозначность протекания РДА и надежность количественного описания ее параметров позволили применить эту реакцию в качестве базового индикатора для выяснения влияния различных факторов на скорость и равновесие, а также для понимания “аномалий” их воздействия.

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского федерального университета,
420008 Казань, Россия

*E-mail: vkiselev.ksu@gmail.com

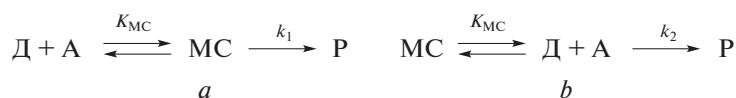


Схема 1. Возможные направления образования продукта (Р) реакции Дильса–Альдера между диеном (Д) и диенофилом (А) с участием молекулярного комплекса (МС).

К настоящему времени имеется более полу-миллиона работ в области РДА, что делает невозможным их полный анализ. Имеется ряд книг [5–10, 34] и обзоров [11, 21, 24–27, 40], посвященных этой реакции. Поэтому здесь будут изложены основные результаты, полученные при изучении РДА в нашей лаборатории.

1. ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При спектрофотометрическом изучении скорости РДА было обнаружено образование молекулярных комплексов π – π -типа между диенами и диенофилами [41–43]. Оказалось, что изменение значений потенциалов ионизации (IP , *ionization potential*) в ряду диенов-доноров и энергии сродства к электрону (EA , *electron affinity energy*) в ряду диенофилов-акцепторов пропорциональны изменению прочности межмолекулярных комплексов и изменению свободной энергии активации в РДА [43–47]. Изменение энергии стабилизации в этих процессах при смене растворителя тоже оказалось пропорциональным [24–26, 47, 48]. Дополнительно кинетические и термохимические измерения показали пропорциональное изменение энтальпии образования молекулярных комплексов и энтальпии активации в РДА внутри структурных рядов реагентов [47–52]. Однако эта пропорциональность не позволяет однозначно решить вопрос о месте молекулярных комплексов (МС, *molecular complex*) в схеме реакции (схема 1).

При проведении реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (например, $c_A \gg c_D$) наблюдаемая константа скорости реакции ($k_{\text{эксп.}}$) для этих направлений описывается соотношениями (1) и (2) соответственно:

$$k_{\text{эксп.}} = k_1 K_{\text{МС}} / (1 + K_{\text{МС}} \cdot c_A) \quad (1)$$

$$k_{\text{эксп.}} = k_2 / (1 + K_{\text{МС}} \cdot c_A), \quad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости образования продукта из молекулярного комплекса или из реагентов, c_A – концентрация диенофила А, $K_{\text{МС}}$ – константа равновесия этого комплекса.

Рассчитанные значения констант равновесия из зависимости ($1/k_{\text{эксп.}}$) от (c_A) (уравнения 1 и 2) близко соответствуют данным прямых измерений $K_{\text{МС}}$ [44–47, 53]. Понятно, что и эти результаты не позволяют сделать выбор между направлениями

реакции (а) и (b) (схема 1). Если создать условия, при которых произведение ($K_{\text{МС}} \cdot c_A$) значительно меньше единицы, то экспериментальные значения энтальпии активации для двух возможных направлений (а) и (b) определяются соотношениями (3) и (4) соответственно:

$$\Delta H_{\text{эксп.}}^\ddagger = \Delta H_1^\ddagger + \Delta H_{\text{МС}}^0 \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{эксп.}}^\ddagger = \Delta H_2^\ddagger, \quad (4)$$

где ΔH_1^\ddagger и ΔH_2^\ddagger – энтальпии активации реакции по путям (а) и (b) соответственно (схема 1).

Для реагентов, способных к образованию прочного МС, значение $\Delta H_{\text{эксп.}}^\ddagger$ может быть отрицательным только при реализации направления (а), когда $|\Delta H_{\text{МС}}| > \Delta H_1^\ddagger$ (уравнение 3). Большое различие значений энтальпии растворения твердого тетрацианоэтилена в хлорбензоле (23.1 кДж моль⁻¹, $IP = 9.10$ эВ) и в мезитиле (–2.7 кДж моль⁻¹, $IP = 8.14$ эВ) можно отнести к различию энтальпий образования этих комплексов [54–56]. На примере реакции Дильса–Альдера между более сильным π -донором 9,10-диметилантраценом **1** ($IP = 7.04$ эВ) и тетрацианоэтиленом **2** ($EA = 2.88$ эВ) (схема 2) в серии растворителей было обнаружено уменьшение константы скорости реакции с ростом температуры [49], что соответствует отрицательным значениям наблюдаемой энтальпии активации в ацетонитриле (-5.0 ± 0.8 кДж моль⁻¹), дихлорметане (-7.5 ± 1.0 кДж моль⁻¹), 1,2-дихлорэтаноле (-7.9 ± 1.0 кДж моль⁻¹) и хлороформе (-11.5 ± 1.5 кДж моль⁻¹). Полученные результаты соответствуют тому, что энергия межмолекулярного взаимодействия этих реагентов при образовании МС превышает по величине затраты энергии в процессе перераспределения связей при достижении активированного комплекса. Дополнительно следует, что для данной реакции не требуется переориентация структуры молекулярного комплекса **3** при дальнейшем его переходе в активированный комплекс **4** и продукт реакции **5** [49].

Это означает, что основной вклад энергии стабилизации структурных рядов диенов-доноров и диенофилов-акцепторов можно описать в виде взаимодействия граничных орбиталей [57]:

$$E_{\text{ст.}} = \beta^2 / (IP - EA), \quad (5)$$

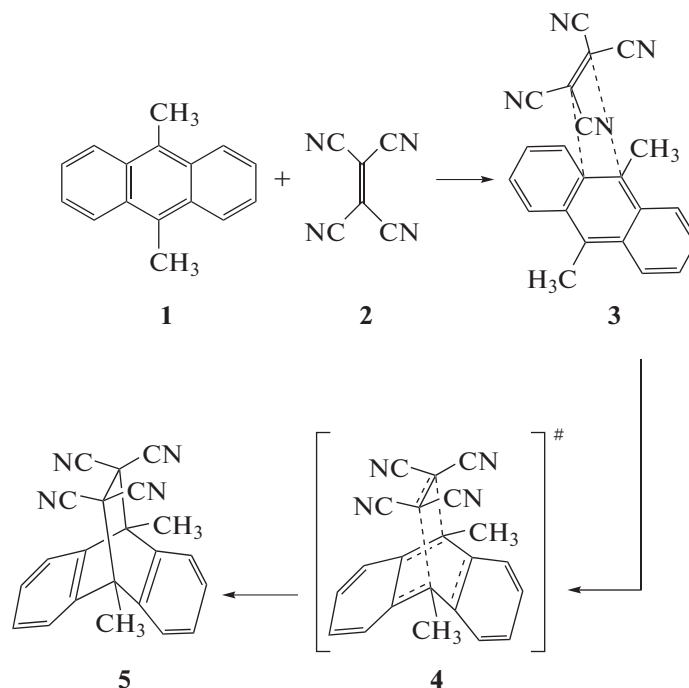


Схема 2. Образование молекулярного комплекса 3 между 9,10-диметилантраценом 1 и тетрацианоэтиленом 2 на пути к аддукту 5 [27].

где β – коэффициент перекрывания взаимодействующих орбиталей.

Все три варианта орбитального взаимодействия (диен-донор, диенофил-акцептор; диен-акцептор, диенофил-донор и промежуточный) можно объяснить на качественном уровне в рамках изменения энергии орбитального взаимодействия. Промежуточный тип орбитального взаимодействия экспериментально был обнаружен и надежно доказан в работах [58–72].

Понятно, что энергия стабилизации характеризует лишь *снижение* активационного барьера за счет орбитального взаимодействия реагирующих систем, но не формирует величину самого барьера активации. При анализе большого объема накопленных кинетических данных [58–97] было замечено, что в структурных рядах диенов или диенофилов часто наблюдается достаточно четкая корреляция $\ln k$ vs. $1/(IP - EA)$, хотя и не всегда. Причем подобные зависимости в этих структурных рядах реагентов не располагаются на общей прямой, а смещены друг относительно друга [24–27, 48, 71, 97]. До выявления этой закономерности ранее указывалось на возможность нарушения рядов активности реагентов, причем причина этих нарушений была неизвестной [11].

Таким образом, можно заключить, что энергия межмолекулярной стабилизации при взаимодействии граничных орбиталей часто контролирует изменение прочности MC и изменение ско-

рости РДА в одном структурном ряду, причем MC могут быть промежуточными на пути реакции.

II. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА И ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ

В соответствии с принципом термодинамической кинетики баланс энергии разрыва и образования связей всегда формирует величину энергии активационного барьера [98–100]. Доля вклада энергии разрыва связей лежит в интервале от 0 до 1 в зависимости от вклада других факторов. Для более сопряженных систем с большей энергией разрыва π -связей при постоянном вкладе других факторов следует ожидать повышенного барьера активации. Поскольку энергия σ -связей в ряду замещенных реагентов изменяется значительно меньше, по сравнению с энергией π -связей, то различие в энтальпии реакции в основном обусловлено различием в энергии π -связей. Благодаря большому объему калориметрических данных об энтальпии РДА с участием разнообразных партнеров становятся понятными многие “аномалии”, сопровождающие эти реакции [24–27, 73–75, 77, 78, 87, 88, 97]. Понятно, что все доступные РДА обязаны сопровождаться выделением тепла, причем экзотермичность процесса должна превышать 40 кДж моль^{-1} , для того чтобы зафиксировать хотя бы следовые концентрации аддукта. Это обусловлено отрицательным и довольно постоянным значением энтропии процесса ($-150 \pm 20 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$). Накопленный банк кинети-

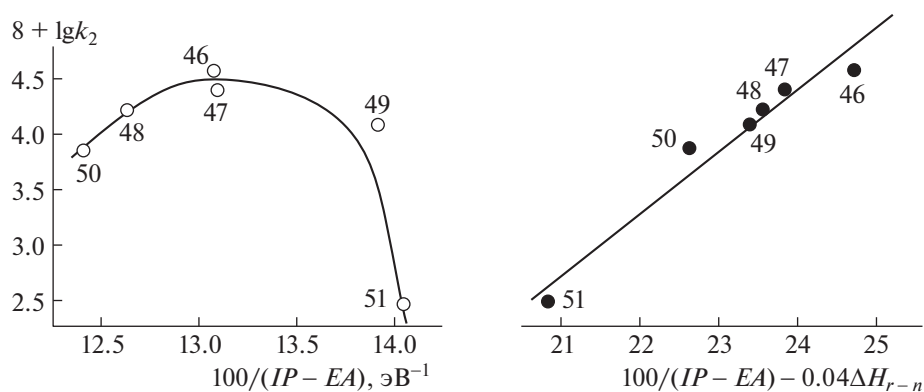


Рис. 1. Зависимость логарифма констант скорости k_2 (л моль⁻¹ с⁻¹) реакции Дильса–Альдера замещенных бутадиенов с малеиновым ангидридом от донорно-акцепторных свойств реагентов $100/(IP - EA)$ (○) и при дополнительном учете энтальпии реакции ΔH_{r-n} (кДж моль⁻¹) (●) [27]. Номера точек соответствуют номерам реакций в табл. 1.

ческих и термодинамических данных позволяет выяснить, почему пропорциональность между изменением кинетической активности реагентов и термодинамической стабильности образующихся продуктов наблюдается далеко не всегда [24–31, 97]. Наглядным примером служит сопоставление активности циклопентадиена ($IP = 8.58$ эВ) и 9,10-диметилантрацена ($IP = 7.04$ эВ) в реакции с цианоэтиленами [11, 24–27]. Скорость реакции между π -акцепторными тетрацианоэтиленом и трицианоэтиленом с сильным π -донором, 9,10-диметилантраценом, выше, чем с циклопентадиеном (контроль энергией орбитального взаимодействия). С менее акцепторными диенофилами – акрилонитрилом, фумародинитрилом и малеодинитрилом – скорость реакции уже выше с циклопентадиеном как менее сопряженным диеном (табл. 1). Было установлено, что при значительном изменении энергии сопряжения в ряду замещенных бутадиенов и замещенных антраценов корреляции скорости реакции от энергии стабилизации могут нарушаться даже внутри каждой из этих серий [24–27, 74, 97]. Например, из-за повышенной энергии сопряжения в 9-метокси- и 9,10-диметоксиантрацене экзотермичность РДА с их участием значительно меньше, чем в реакции с соизмеримыми по π -донорным свойствам 9-метил- и 9,10-диметилантраценом (табл. 1). Это объясняет не только малое значение константы равновесия, но и пониженное значение константы скорости реакции [74, 97]. Из-за значительно меньшей энергии сопряжения в ряду замещенных бутадиенов экзотермичность реакции с их участием значительно выше, чем в реакции с другими диенами (табл. 1). По сравнению с 2,3-диметилбутадиеном (8.40 эВ) для более π -донорного диена – антрацена ($IP = 7.33$ эВ) – наблюдается одинаковая активность в реакции с сильным π -акцептором, тетрацианоэтиленом ($EA = 2.88$ эВ), благодаря значительно-

му различию в энтальпии этих процессов (-77 и -176 кДж моль⁻¹ соответственно). Уменьшение энергии стабилизации при переходе к менее π -акцепторному диенофилу, малеиновому ангидриду ($EA = 0.97$ эВ), приводит к тому, что активность антрацена уже в 56 раз меньше, чем 2,3-диметилбутадиена (табл. 1).

Необходимость совместного учета двух факторов (орбитального и баланса энергии связи) наиболее ярко проявилась в ряду замещенных 1,3-бутадиенов [27, 97]. Изменение энтальпии реакции малеинового ангидрида с 2,3-диметилбутадиеном (-194 кДж моль⁻¹) при переходе к *транс*-1-фенилбутадиену (-158 кДж моль⁻¹) и, особенно, к *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиену (-113 кДж моль⁻¹) оказалось столь значительным, что здесь учет только энергии стабилизации не может предсказать даже направление изменения скорости реакции в ряду бутадиенов без привлечения вклада энергии разрыва и образования связей (рис. 1).

Из анализа массива данных, представленных в табл. 1, видно, что подобных “нарушений” довольно много. Таким образом, обычное и “аномальное” изменение активности для различных классов реагентов в реакции Дильса–Альдера становится понятным только при совместном учете влияния энергии орбитального взаимодействия и энтальпии реакции, причем не только при сравнении различных реакционных серий, но даже иногда внутри одной реакционной серии. С целью количественного описания скорости реакции Дильса–Альдера с участием различных классов реагентов со связями C=C были рассмотрены три основных вклада: 1) различие энергий граничных орбиталей диена и диенофила [57]; 2) баланс энергий разрыва и образования связей [98–100] и 3) изменение коэффициентов перекрывания орбиталей [12, 19]. Проведение такого

Таблица 1. Константы скорости реакции Дильса–Альдера k_2^a (л моль⁻¹ с⁻¹), потенциалы ионизации диенов IP , энергии сродства к электрону диенофилов EA , и энтальпии этих реакций в растворе ΔH_{r-n} при 25°C [27]

№	Реакция	$8 + \lg k_2$	IP , эВ	EA , эВ	$100/(IP - EA)$, эВ ⁻¹	$-\Delta H_{r-n}$, кДж моль ⁻¹
<i>Тетрацианоэтилен +</i>						
1.	2,5-Дифенилизобензофуран	~16.0	7.62	2.88	21.09	69
2.	9,10-Диметилантрацен	12.97	7.04	2.88	24.04	88
3.	9-Метоксиантрацен	11.71	7.17	2.88	23.31	61
4.	9-Метилантрацен	11.35	7.17	2.88	23.31	85
5.	9,10-Диметоксиантрацен	10.94	7.09	2.88	23.75	53
6.	Антрацен	8.48	7.33	2.88	22.47	77
7.	9-Хлорантрацен	7.74	7.39	2.88	22.17	66
8.	2-Метоксибутадиен	8.47	8.62	2.88	17.42	159
9.	2,3-Диметилбутадиен	8.40	8.61	2.88	17.45	176
10.	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	7.81	8.16	2.88	18.94	142
11.	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	7.23	8.61	2.88	17.45	163
12.	<i>транс, транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	6.87	8.09	2.88	19.19	97
13.	2-Метилбутадиен	6.87	8.89	2.88	16.64	166
14.	Бутадиен	5.23	9.03	2.88	16.26	154
15.	Циклопентадиен	10.63	8.58	2.88	17.54	113
16.	Циклогексадиен-1,3	8.14	8.25	2.88	18.62	130
<i>Трицианоэтилен +</i>						
17.	2,5-Дифенилизобензофуран	12.0	7.62	2.10	18.12	71
18.	9,10-Диметилантрацен	8.77	7.04	2.10	20.24	90
19.	Циклопентадиен	8.68	8.58	2.10	15.43	115
<i>1,1-Дицианоэтилен +</i>						
20.	2,5-Дифенилизобензофуран	11.0	7.62	1.53	16.42	77
21.	9,10-Диметилантрацен	7.10	7.04	1.53	18.15	96
22.	9-Метилантрацен	6.18	7.17	1.53	17.73	93
23.	Антрацен	4.52	7.33	1.53	17.24	85
24.	Циклопентадиен	7.66	8.58	1.53	14.18	121
<i>Фумародинитрил +</i>						
25.	2,5-Дифенилизобензофуран	7.49	7.62	0.78	14.62	82
26.	Циклопентадиен	4.91	8.58	0.78	12.82	126
27.	9,10-Диметилантрацен	4.14	7.04	0.78	15.97	101
28.	9-Метилантрацен	3.08	7.17	0.78	15.65	98
29.	9-Метоксиантрацен	2.28	7.17	0.78	15.65	74
30.	Антрацен	1.62	7.33	0.78	15.27	90
31.	9,10-Диметоксиантрацен	1.08	7.09	0.78	15.85	66
<i>Акрилонитрил +</i>						
32.	2,5-Дифенилизобензофуран	5.34	7.62	0.02	13.16	87
33.	Циклопентадиен	3.02	8.58	0.02	11.68	131
34.	9,10-Диметилантрацен	1.95	7.04	0.02	14.24	106
35.	9-Метилантрацен	1.04	7.17	0.02	13.99	103
36.	9-Метоксиантрацен	0.70	7.17	0.02	13.99	79
37.	Антрацен	-0.07	7.33	0.02	13.68	95

Таблица 1. Продолжение

№	Реакция	$8 + \lg k_2$	$IP, \text{эВ}$	$EA, \text{эВ}$	$100/(IP - EA), \text{эВ}^{-1}$	$-\Delta H_{r-n}, \text{кДж моль}^{-1}$
<i>Малеиновый ангидрид +</i>						
38.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.53	7.62	0.97	15.04	85
39.	Циклопентадиен	6.96	8.58	0.97	13.14	129
40.	9,10-Диметилантрацен	6.09	7.04	0.97	16.47	104
41.	9-Метилантрацен	4.54	7.17	0.97	16.13	101
42.	9-Метоксиантрацен	3.45	7.17	0.97	16.13	77
43.	Антрацен	2.78	7.33	0.97	15.72	93
44.	9,10-Диметоксиантрацен	2.49	7.09	0.97	16.33	69
45.	9-Хлорантрацен	2.16	7.39	0.97	15.57	82
46.	2,3-Диметилбутадиен	4.53	8.61	0.97	13.09	194
47.	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	4.36	8.61	0.97	13.09	179
48.	2-Метилбутадиен	4.19	8.89	0.97	12.63	182
49.	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	4.05	8.16	0.97	13.91	158
50.	Бутадиен	3.83	9.03	0.97	12.41	170
51.	<i>транс, транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	2.47	8.09	0.97	14.04	113
52.	Пентацен	6.13	6.64	0.97	17.64	132
53.	Тетрацен	4.88	7.01	0.97	16.55	103
54.	Гексахлорциклопентадиен	0.06	8.96	0.97	12.56	58
<i>Хлормалеиновый ангидрид +</i>						
55.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.58	7.62	1.08	15.29	82
56.	9,10-Диметилантрацен	5.81	7.04	1.08	16.78	101
57.	9-Метилантрацен	4.35	7.17	1.08	16.42	98
58.	Антрацен	2.49	7.33	1.08	16.00	90
59.	9-Хлорантрацен	1.83	7.39	1.08	15.85	79
<i>Метилмалеиновый ангидрид +</i>						
60.	9,10-Диметилантрацен	3.38	7.04	0.83	16.10	103
61.	9-Метилантрацен	1.93	7.17	0.83	15.77	100
<i>N-n-Нитрофенилмалеинимид +</i>						
62.	2,5-Дифенилизобензофуран	9.16	7.62	1.01	15.13	96
63.	Пентацен	7.75	6.64	1.01	17.76	143
64.	Тетрацен	5.96	7.01	1.01	16.67	124
65.	Циклопентадиен	7.31	8.58	1.01	13.21	140
66.	9-Метилантрацен	5.23	7.17	1.01	16.23	112
67.	Антрацен	3.93	7.33	1.01	15.82	104
68.	9-Хлорантрацен	2.92	7.39	1.01	15.67	93
<i>N-Фенилмалеинимид +</i>						
69.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.57	7.62	0.89	14.86	98
70.	Циклопентадиен	6.94	8.58	0.89	13.00	142
71.	9,10-Диметилантрацен	6.48	7.04	0.89	16.26	117
72.	9-Метилантрацен	4.71	7.17	0.89	15.92	114
73.	9-Метоксиантрацен	3.45	7.17	0.89	15.92	90
74.	Антрацен	2.86	7.33	0.89	15.53	106
75.	9-Хлорантрацен	1.45	7.39	0.89	15.38	95
76.	Пентацен	6.98	6.64	0.89	17.39	145

Таблица 1. Окончание

№	Реакция	$8 + \lg k_2$	IP , эВ	EA , эВ	$100/(IP - EA)$, эВ ⁻¹	$-\Delta H_{r-n}$, кДж моль ⁻¹
77.	Тетрацен	5.34	7.01	0.89	16.34	126
78.	5,11-Дихлортетрацен	4.43	6.81	0.89	16.89	107
<i>Акролеин +</i>						
79.	2,5-Дифенилизобензофуран	5.92	7.62	0.15	13.39	78
80.	Циклопентадиен	3.30	8.58	0.15	11.87	122
81.	2-Метилбутадиен	0.7	8.89	0.15	11.44	175
82.	Бутадиен	0.0	9.03	0.15	11.26	163
<i>Некоторые другие реакции</i>						
83.	<i>N-n</i> -Нитрофенилмалеинимид + + 2,5-дифенилизобензофуран	9.22	7.62	0.99	15.08	95
84.	<i>N-n</i> -Бромфенилмалеин имид + + 2,5-дифенилизобензофуран	8.87	7.62	0.95	14.99	98
85.	<i>N-n</i> -Толлилмалеинимид + 2,5-дифе- нилизобензофуран	8.56	7.62	0.83	14.73	98
86.	<i>N-n</i> -Метоксифенилмалеинимид + + 2,5-дифенилизобензофуран	8.50	7.62	0.81	14.68	99
87.	<i>N-n</i> -Диметиламинофенилмалеин- имид + 2,5-дифенилизобензофуран	8.36	7.62	0.73	14.51	100
88.	Малеодинитрил + 2,5-дифенилизо- бензофуран	8.12	7.62	0.78	14.62	84
89.	Акриловая кислота + 2,5-дифенил- изобензофуран	6.18	7.62	0.09	13.28	84
90.	Метилакрилат + 2,5-дифенилизо- бензофуран	5.28	7.62	0.19	13.46	85
91.	Акриловая кислота + + циклопентадиен	4.77	8.58	0.09	11.78	128
92.	Метилакрилат+ циклопентадиен	3.51	8.58	0.19	11.91	129
93.	Бутадиен + этилен	-2.7	9.03	-1.8	9.22	166

^a Данные о константах скорости реакций взяты из работ [11–14, 24–27, 73–97], энтальпии реакций определены в работах [24–27, 73–78, 87, 88, 97]. Значение энтальпии реакций 81, 82, 93 были оценены по данным о теплоте образования реагентов и аддуктов [97].

расширенного анализа стало возможным после накопления большого объема кинетических, термохимических и орбитальных характеристик (табл. 1).

Интересно отметить, что при описании скорости реакции с учетом энергии граничных орбиталей $1/(IP - EA)$ и баланс энергии разрыва и образования связей (ΔH_{r-n}) весь массив кинетических данных (табл. 1) распределяется в виде трех отдельных линейных зависимостей (рис. 2). Уменьшение активности в этих рядах диенов (замещенные фураны > циклопентадиены > антрацены и 1,3-бутадиены) соответствует уменьшению коэффициента перекрывания орбиталей из-за увеличения межатомного расстояния: $R_{1-4} = 2.19 \text{ \AA}$ в фуране, 2.36 \AA в циклопентадиене, 2.81 \AA в антра-

цене и 2.90 \AA в *s-цис*-бутадиене-1,3. Было обнаружено, что между коэффициентом перекрывания орбиталей (β^2 , уравнение 5) и межатомным расстоянием в диене R_{1-4} существует линейная зависимость [12, 19]. При совместном учете этих трех факторов прослеживается [23, 25–27, 97] (рис. 3) общая корреляция для всего массива реакций при $r = 0.972$, $n = 93$, $s_0 = 0.9$:

$$\lg k_2 = -28.81 + 316.3/(IP - EA) - 69.9R_{1-4}/(IP - EA) - 0.054\Delta H_{r-n} \quad (6)$$

Здесь значения IP и EA выражены в эВ, R_{1-4} – в \AA , ΔH_{r-n} – в кДж моль⁻¹, k_2 – в л моль⁻¹ с⁻¹ при 25°C. Влияние изменения энтальпии процесса на скорость изученного массива РДА (рис. 3, урав-

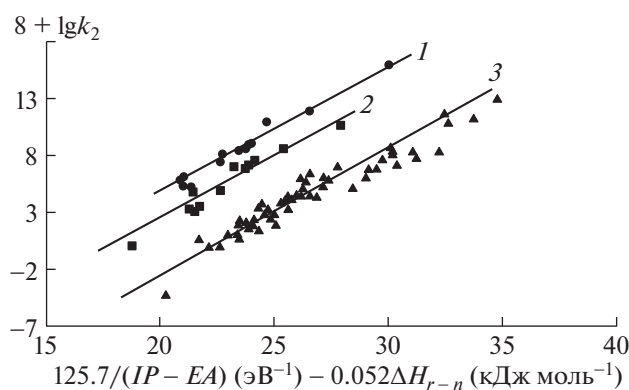


Рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости k_2 (л моль⁻¹ с⁻¹) реакций Дильса–Альдера диенофилов с производными фурана (прямая 1), цикlopentadiена (прямая 2), антрацена и бутадиена (прямая 3) от донорно-акцепторных свойств реагентов $1/(IP - EA)$, и энтальпии реакций ΔH_{r-n} , по данным табл. 1 [27].

нение б) оказалось соизмеримым с вкладом изменения коэффициентов перекрывания орбиталей реагирующих реагентов, и каждый из этих вкладов вдвое меньше вклада различий в величине энергии донорно-акцепторного взаимодействия.

Интересно отметить, что, в отличие от классических соотношений активности и селективности для реакций замещения в ароматическом ряду (более активный реагент – менее селективный), в реакции Дильса–Альдера обнаружено “аномальное” соотношение: более активный реагент – более селективный и наоборот [24, 25, 81, 82]. Показано, что “аномальная” селективность полностью оправдана, если изменение скорости контролируется энергией стабилизации (уравнение 5). Тем не менее немало примеров [24–31, 48], где “аномальная” селективность инвертируется в “нормальную”, если скорость контролируется энергией разрыва π -связей. Эти противоречия становятся понятными при совместном учете основных факторов, определяющих скорость реакции (уравнение (6)).

Рассмотренные в этом разделе данные позволяют заключить, что скорость РДА с участием связей $C=C$ определяется влиянием энергии стабилизации при взаимодействии граничных орбиталей $1/(IP - EA)$ с учетом их перекрывания $R_{1,4}$ и балансом энергий разрыва старых π -связей и образования новых σ -связей ΔH_{r-n} . Отметим, что изменение энтальпии РДА с участием $C=C$ -связей в широком пределе (50–200 кДж моль⁻¹) обусловлено большим различием энергии π -связей при слабом изменении энергии σ -связей. Поэтому скорость РДА с участием гетероатомных связей ($C=C$, $N=N$, $C=N$, $C=S$) нельзя описать общим соотношением, подобным уравнению (6).

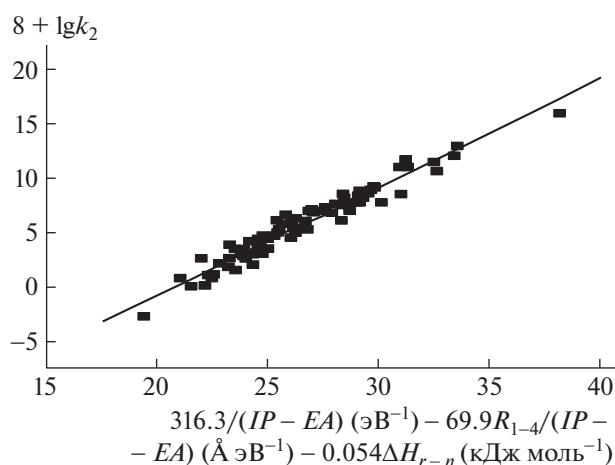


Рис. 3. Зависимость скорости реакций Дильса–Альдера между различными реагентами от их донорно-акцепторных свойств $1/(IP - EA)$, межатомного расстояния в диенах R_{1-4} , и энтальпии реакций ΔH_{r-n} , по данным табл. 1 [27].

III. КАТАЛИЗ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Из соотношения (6) следует, что при постоянных температуре и давлении можно изменить скорость реакции, если создать условия, в которых изменяются орбитальные свойства реагентов, либо энергии реагирующих связей, либо структура диенов. На основании многочисленных исследований молекулярных комплексов можно сделать заключение [52, 101–111], что перевод диенофила в n, ν -комплекс с кислотой Льюиса резко повышает его π -акцепторные свойства. Это проявляется в изменении максимума полосы поглощения комплекса с π -донором, например, с гексаметилбензолом (табл. 2). Обнаруженное увеличение π -акцепторных свойств диенофилов в n, ν -комплексах с кислотами Льюиса [107, 111] послужило мощным стимулом для широкого исследования каталитического эффекта в РДА, а также данных об энтальпии образования n, ν -комплексов, энтальпии катализируемых реакций (табл. 3) и о влиянии среды на сольватацию реагентов, n, ν -комплексов и переходного состояния [25–27, 102–113].

Широко распространенный термин – “катализ” кислотами Льюиса РДА – не является здесь строгим, поскольку реально образуется новая, более активная супрамолекула реагента в виде n, ν -комплекса между кислотой Льюиса и (обычно) диенофилом. Как видно из накопленных данных (табл. 3), образование прочных n, ν -комплексов приводит к резкому (до 1×10^8 раз) увеличению скорости процесса, позволяя вовлекать в реакцию чрезвычайно инертные в обычных условиях реагенты.

Было обнаружено [103–113], что увеличение скорости катализируемых РДА типа “диен-донор, диенофил-акцептор” в сравнительно инертных по отношению к кислотам Льюиса средах (бензол, толуол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан) довольно постоянно и при мольном соотношении диенофил : кислота Льюиса = 1 : 1 составляет обычно 1, 3, 4, 5 и 6 порядков в присутствии SnCl₄, VBr₃, GaCl₃, AlCl₃ и AlBr₃ соответственно. Особенно “удобен” здесь хлорид галлия, который легко очищается перегонкой и хорошо растворим даже в инертных растворителях. В реакциях с обращенным электронным характером реагентов – “диен-акцептор, диенофил-донор” – координация этих кислот Льюиса с диеном тоже приводит к увеличению скорости реакции (табл. 3), хотя здесь эффект ускорения заметно меньше [109, 110].

Из табл. 2 видно, что величины снижения энергии переноса заряда в π,π-комплексах, следовательно, увеличения энергии сродства к электрону, довольно велики (0.75–1.20 эВ) [107, 111]. Сопоставление скорости реакции Дильса–Альдера и энергии переноса заряда в π,π-комплексах гексаметилбензола с рядом диенофилов показало общую зависимость для обычных и активированных малеинимидов, подобную широко известной зависимости для обычных реагентов [24–27].

Нами обнаружено лишь незначительное различие в энтальпии образования *n,v*-комплексов хлорида галлия с диенофилами или с аддуктами в растворе [103]. Это соответствует малому различию в энтальпии обычной и активированной кислотами Льюиса РДА. С учетом изменения энергии сродства к электрону (ΔЕА) диенофилов при координации с кислотами Льюиса уравнение (6) довольно точно предсказывает скорость и для катализируемого процесса. Это позволяет направленно выбирать условия для проведения таких реакций. Таким образом, резкое увеличение скорости реакции Дильса–Альдера в присутствии кислот Льюиса обусловлено сильным увеличением орбитального взаимодействия между диеном и активированным диенофилом. Интересно отметить, что довольно умеренные по активности малеинимиды в *n,v*-комплексе с хлоридом галлия и, особенно, в *n,v*-комплексе с хлоридом алюминия по скорости реакции уже близки к самому активному диенофилу – тетрацианоэтилену (табл. 3).

Энтальпии образования *n,v*-комплексов были определены калориметрическим методом [103–105, 108]. Обнаружено [101, 102, 107], что каталитический эффект ускорения РДА, ln(*k*_{cat.}/*k*), пропорционален (*r* = 0.985) энтальпии образования комплекса между диенофилом и кислотой Льюиса:

$$\ln(k_{\text{cat.}}/k) = 0.19\Delta H_{\text{MC}}, \text{ кДж моль}^{-1} \quad (7)$$

Выбор растворителя чрезвычайно важен для проведения катализируемой реакции. В присут-

Таблица 2. Длины волн λ_{max}, энергии E_{ch.tr.} максимумов полос π → π* переходов комплексов гексаметилбензола с обычными и активированными диенофилами и увеличение энергии сродства к электрону этих диенофилов ΔЕА [107, 111]

Диенофил	Кислота Льюиса	λ, нм	E _{ch.tr.} , эВ	ΔЕА, эВ
<i>N-n</i> -Толлималеинимид	Нет	330	3.76	–
	GaCl ₃	475	2.61	1.15
	AlCl ₃	488	2.54	1.22
<i>N</i> -Фенилмалеинимид	Нет	337	3.68	–
	GaCl ₃	470	2.64	1.05
	AlCl ₃	481	2.58	1.10
<i>N-n</i> -Бромфенилмалеинимид	Нет	345	3.58	–
	GaCl ₃	470	2.64	0.95
	AlCl ₃	480	2.59	1.00
<i>N-n</i> -Нитрофенилмалеинимид	Нет	365	3.40	–
	GaCl ₃	464	2.67	0.73
Малеиновый ангидрид	Нет	353	3.51	–
	GaCl ₃	440	2.82	0.69
	AlCl ₃	470	2.64	0.87
Цитраконовый ангидрид	Нет	340	3.65	–
	GaCl ₃	440	2.82	0.83
	AlCl ₃	455	2.73	0.92
Хлормалеиновый ангидрид	Нет	365	3.40	–
	GaCl ₃	480	2.58	0.82
	AlCl ₃	505	2.46	0.94
Дихлормалеиновый ангидрид	Нет	388	3.20	–
	GaCl ₃	500	2.48	0.72

ствии *n*-донорных добавок происходит перераспределение кислоты Льюиса из-за ее связывания не только с диенофилом, но и с конкурентным *n*-донором [112–114].

Эти данные позволяют понять, что огромные эффекты ускорения РДА обусловлены значительными изменениями значений энергии сродства к электрону диенофилов при образовании *n,v*-комплексов. Эффект ускорения можно плавно изменять от максимального значения до полного подавления как подбором кислоты Льюиса, так и выбором конкурентного *n*-донорного растворителя.

IV. УСКОРЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ

Огромный объем экспериментальных данных свидетельствует о слабом влиянии полярности

Таблица 3. Энтальпии образования n, ν -комплексов (ΔH_{MC} , кДж моль⁻¹), константы скорости (k_2 , л моль⁻¹ с⁻¹), энтальпии (ΔH^\ddagger , кДж моль⁻¹) и энтропии (ΔS^\ddagger , Дж моль⁻¹ К⁻¹) активации и наблюдаемый эффект ускорения (k_{cat}/k) в катализируемых реакциях Дильса–Альдера (бензол, 25°C) [26–28, 103–113]

№№	Реакция	MX_3	$-\Delta H_{MC}$	k_2	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	k_{cat}/k
1.	9,10-Диметилантрацен + + Метилакрилат	Нет	–	7.8×10^{-7}	63	150	–
2.		AlCl ₃	–	0.15	31	155	1.9×10^5
3.		GaCl ₃	52	3.5×10^{-2}	–	–	4.5×10^4
4.	9,10-Диметилантрацен + + Метилметакрилат	Нет	–	1.3×10^{-7}	63	163	–
5.		AlCl ₃	–	3.8×10^{-2}	35	155	2.8×10^5
6.	9,10-Диметилантрацен + + Диметилфумарат	Нет	–	6.7×10^{-6}	52	167	–
7.		AlCl ₃	–	0.43	23	171	6.4×10^4
8.	Антрацен + <i>N-p</i> -нитрофе- нилмалеинимид	Нет	–	8.5×10^{-5}	57	129	–
9.		AlCl ₃	–	8.2	33	113	9.6×10^4
10.		GaCl ₃	48	1.0	–	–	1.2×10^4
11.	Антрацен + <i>N-p</i> -бромфе- нилмалеинимид	Нет	–	2.5×10^{-5}	60	129	–
12.		AlCl ₃	–	2.9	34	121	1.2×10^5
13.		GaCl ₃	53	0.65	34	135	2.6×10^4
14.	Антрацен + <i>N-p</i> -метокси- фенилмалеинимид	Нет	–	8.1×10^{-6}	68	112	–
15.		AlCl ₃	–	1.2	38	113	1.5×10^5
16.	Антрацен + <i>N</i> -фенилмале- инимид	Нет	–	7.3×10^{-6}	68	112	–
17.		AlCl ₃	–	1.2	48	105	1.7×10^5
18.		AlBr ₃	78	5.7	–	–	7.9×10^5
19.		GaCl ₃	55	0.35	–	–	4.9×10^4
20.	Антрацен + <i>N-p</i> -толилма- леинимид	Нет	–	6.8×10^{-6}	68	113	–
21.		AlCl ₃	–	1.2	41	105	1.8×10^5
22.		GaCl ₃	57	0.35	–	–	5.2×10^4
23.	9,10-Диметилантрацен + + <i>N</i> -фенилмалеинимид	Нет	–	3.0×10^{-2}	–	–	–
24.		SnCl ₄	8	3.6×10^{-2}	–	–	1.2
25.		Et ₂ O · BF ₃	5	3.0×10^{-2}	–	–	1.0
26.	Антрацен + малеиновый ангидрид	Нет	–	6.0×10^{-6}	65	126	–
27.		BCl ₃	–	4.1×10^{-2}	–	–	6.9×10^3
28.		GaCl ₃	41	0.40	–	–	6.7×10^4
29.		AlCl ₃	–	1.6	–	–	2.6×10^5
30.		AlBr ₃	–	7.2	–	–	1.2×10^6
31.	Антрацен + 1,4-нафтохинон	Нет	–	1.8×10^{-7}	66	140	–
32.		GaCl ₃	54	2.3	34	120	1.3×10^7
33.		2GaCl ₃	–	6.0×10^2	–	–	3.4×10^8
34.	Антрацен + 1,4-бензохинон	Нет	–	2.4×10^{-6}	64	123	–
35.		GaCl ₃	53	1.9	–	–	7.8×10^5
36.	2,5-Дифенилизобензофу- ран + <i>O, O</i> -диэтил- β -карбо- метоксивинилфосфонат	Нет	–	7.0×10^{-4}	–	–	–
37.		GaCl ₃	90; P=O	0.37	–	–	5.3×10^2

Таблица 3. Продолжение

№№	Реакция	MX_3	$-\Delta H_{\text{MC}}$	k_2	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	k_{cat}/k
38.	2,5-Дифенилизобензофуран + О,О-дифенил-β-карбо-метоксивинилфосфонат	Нет	–	3.7×10^{-5}	58	121	–
39.		GaCl_3	76; P=O	3.4×10^{-2}	42	121	9.2×10^2
40.	9,10-Диметилантрацен + + О,О-диэтил-β-карбо-метоксивинилфосфонат	Нет	–	8.9×10^{-10}	90	155	–
41.		2GaCl_3	148; P=O, C=O	1.7×10^{-2}	40	140	1.9×10^7
42.	Тетрафенилциклопента-диенон + <i>транс</i> -стильбен	Нет	–	2.8×10^{-8}	70	144	–
43.		GaCl_3	39	5.6×10^{-5}	39	185	2.0×10^3
44.	Тетрафенилциклопента-диенон + норборнадиен	Нет	–	6.0×10^{-7}	64	137	–
45.		GaCl_3	39	5.0×10^{-4}	34	181	8.4×10^2
46.	Тетрафенилциклопента-диенон + <i>N</i> -фенилмале-инимид	Нет	–	3.9×10^{-5}	59	120	–
47.		GaCl_3	55 имид	1.4×10^{-4}	–	–	3.6
48.		AlCl_3	имид	1.1×10^{-3}	45	137	28
49.		2AlCl_3	оба	4.2×10^{-5}	–	–	1.2
50.	Тетрафенилциклопента-диенон + <i>N</i> - <i>p</i> -толилмале-инимид	Нет	–	6.3×10^{-5}	57	121	–
51.		GaCl_3	57 имид	1.5×10^{-4}	–	–	2.4
52.		AlCl_3	имид	7.1×10^{-4}	–	–	11
53.		2AlCl_3	оба	6.5×10^{-5}	–	–	1.0
54.	<i>C</i> -Фенил, <i>N</i> -метилнитрон + + <i>N</i> -фенилмалеинимид	Нет	–	2.0×10^{-4}	–	–	–
55.		GaCl_3	55 имид	50	–	–	2.5×10^5
56.	9,10-Диметилантрацен + + акрилонитрил	Нет	–	2.2×10^{-6}	63	146	–
57.		GaCl_3	51	0.13	36	130	5.9×10^4
58.	9-Метилантрацен + + акрилонитрил	Нет	–	1.1×10^{-7}	74	122	–
59.		GaCl_3	51	1.7×10^{-2}	42	126	1.5×10^5
60.	Антрацен + акрилонитрил	Нет	–	8.6×10^{-9}	76	138	–
61.		GaCl_3	51	5.3×10^{-4}	47	141	6.2×10^4
62.	9-Хлорантрацен + акрило-нитрил	Нет	–	1.9×10^{-9}	79	140	–
63.		GaCl_3	51	1.6×10^{-4}	49	145	8.4×10^4
64.	9-Метилантрацен + метил-акрилат	Нет	–	5.8×10^{-8}	–	–	–
65.		GaCl_3	52	1.3×10^{-2}	–	–	2.2×10^5
66.	9,10-Диметилантрацен + + цианоацетилен	Нет	–	4.0×10^{-6}	–	–	–
67.		GaCl_3	–	1.1	–	–	2.8×10^5
68.	9,10-Диметилантрацен + + метилпропионат	Нет	–	2.0×10^{-8}	–	–	–
69.		GaCl_3	–	6.0×10^{-3}	–	–	3.0×10^5
70.	9,10-Диметилантрацен + + малеиновый ангидрид	Нет	–	1.2×10^{-2}	43	138	–
71.		GaCl_3	41	2.8×10^2	–	–	2.3×10^4
72.		AlCl_3	–	2.0×10^3	–	–	1.7×10^5

Таблица 3. Продолжение

№№	Реакция	MX_3	$-\Delta H_{\text{MC}}$	k_2	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	k_{cat}/k
73.	9-Метилантрацен + малеиновый ангидрид	Нет	—	3.4×10^{-4}	53	134	—
74.		GaCl_3	41	12.8	27	140	3.8×10^4
75.		AlCl_3	—	95.2	—	—	2.8×10^5
76.	9-Хлорантрацен + малеиновый ангидрид	Нет	—	1.4×10^{-6}	67	130	—
77.		GaCl_3	41	5.2×10^{-2}	36	153	3.7×10^4
78.		AlCl_3	—	0.38	—	—	2.8×10^5
79.	Антрацен + цитраконовый ангидрид	Нет	—	1.5×10^{-8}	73	135	—
80.		GaCl_3	49	1.3×10^{-4}	—	—	9.0×10^3
81.		AlCl_3	—	8.3×10^{-3}	32	164	5.7×10^5
82.	9-Хлораантрацен + цитраконовый ангидрид	Нет	—	1.5×10^{-8}	73	135	—
83.		GaCl_3	49	1.3×10^{-4}	—	—	9.0×10^3
84.		AlCl_3	—	8.3×10^{-3}	32	164	5.7×10^5
85.	9-Метилантрацен + цитраконовый ангидрид	Нет	—	8.5×10^{-7}	64	135	—
86.		GaCl_3	49	2.0×10^{-2}	41	129	2.3×10^4
87.		AlCl_3	—	0.14	28	154	1.7×10^5
88.	9,10-Диметилантрацен + цитраконовый ангидрид	Нет	—	2.4×10^{-5}	45	169	—
89.		GaCl_3	49	0.44	31	137	1.9×10^4
90.		AlCl_3	—	2.2	29	128	9.1×10^4
91.	Антрацен + хлормалеиновый ангидрид	Нет	—	3.1×10^{-6}	62	128	—
92.		GaCl_3	40	0.11	—	—	3.6×10^4
93.		AlCl_3	—	2.3	—	—	7.5×10^5
94.	9-Хлорантрацен + хлормалеиновый ангидрид	Нет	—	6.8×10^{-7}	—	—	—
95.		GaCl_3	40	2.3×10^{-2}	—	—	3.4×10^4
96.		AlCl_3	—	0.14	—	—	2.1×10^5
97.	9-Метилантрацен + хлормалеиновый ангидрид	Нет	—	2.3×10^{-4}	49	139	—
98.		GaCl_3	40	11.9	28	118	5.3×10^4
99.		AlCl_3	—	39.7	—	—	1.8×10^5
100.	9,10-Диметилантрацен + хлормалеиновый ангидрид	Нет	—	6.4×10^{-3}	46	118	—
101.		GaCl_3	40	2.4×10^2	—	—	3.8×10^4
102.		AlCl_3	—	1.4×10^3	—	—	2.2×10^5
103.	Тетрациклон + <i>N</i> -п-нитрофенилмалеинимид	Нет	—	4.0×10^{-5}	64	100	—
104.		GaCl_3	48 имид	2.8×10^{-4}	—	—	7.1
105.		AlCl_3	имид	1.2×10^{-3}	57	96	30
106.	Тетрациклон + <i>N</i> -п-бромфенилмалеинимид	Нет	—	3.6×10^{-5}	64	100	—
107.		GaCl_3	53 имид	2.2×10^{-4}	—	—	6.2
108.		AlCl_3	имид	1.1×10^{-3}	53	111	29.1
109.	Фенциклон + <i>N</i> -п-нитрофенилмалеинимид	Нет	—	2.12	31	133	—
110.		GaCl_3	48 имид	36.3	20	135	17.1
111.		AlCl_3	—	83.3	—	—	30.3

Таблица 3. Окончание

№№	Реакция	MX_3	$-\Delta H_{\text{MC}}$	k_2	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	k_{cat}/k
112.	Фенциклон + <i>N</i> - <i>p</i> -бромфенилмалеинимид	Нет	—	1.42	33	137	—
113.		GaCl_3	53 имид	21.0	20	140	14.8
114.		AlCl_3	имид	51.6	—	—	36.3
115.	Фенциклон + <i>N</i> -фенилмалеинимид	Нет	—	0.76	30	146	—
116.		GaCl_3	55 имид	9.4	28	121	12.4
117.		AlCl_3	имид	46.5	14	155	61.2
118.	Фенциклон + <i>N</i> - <i>p</i> -толилмалеинимид	Нет	—	0.75	34	133	—
119.		GaCl_3	57 имид	10.4	24	134	13.9
120.		AlCl_3	имид	40.1	22	127	53.4
121.	Фенциклон + метилакрилат	Нет	—	1.2×10^{-3}	46	133	—
122.		AlCl_3	—	0.63	32	129	5.5×10^2
123.	Фенциклон + метилметакрилат	Нет	—	7.5×10^{-4}	46	139	—
124.		AlCl_3	—	0.22	30	144	2.9×10^2
125.	Фенциклон + диметилфумарат	Нет	—	4.7×10^{-5}	54	136	—
126.		AlCl_3	—	2.3×10^{-2}	41	126	4.9×10^2
127.	<i>Транс, транс</i> -1,4-дифенилбутadiен + <i>N</i> - <i>p</i> -толилмалеинимид	Нет	—	9.3×10^{-7}	54	168	—
128.		AlCl_3	—	5.9×10^{-3}	38	148	6.3×10^2
129.	<i>Транс, транс</i> -1,4-дифенилбутadiен + <i>N</i> -фенилмалеинимид	Нет	—	1.4×10^{-6}	50	177	—
130.		AlCl_3	—	5.6×10^{-3}	39	143	3.9×10^2
131.	<i>Транс, транс</i> -1,4-дифенилбутadiен + <i>N</i> - <i>p</i> -бромфенилмалеинимид	Нет	—	2.1×10^{-6}	48	180	—
132.		AlCl_3	—	7.1×10^{-3}	—	—	3.4×10^2

растворителей на скорость РДА [11–14, 24–27, 52, 87, 88]. Было обнаружено, что в 5 М растворе перхлората лития в диэтиловом эфире многие реакции Дильса–Альдера протекают значительно быстрее [115–118]. Причины ускорения реакций в концентрированных солевых растворах до конца еще не выяснены. Здесь обсуждаются процессы сольватации, координация катиона лития с неподеленной электронной парой в активирующей группе диенофилов, стабилизация зарядов. Возможный механизм активации реакций циклоприсоединения в солевых растворах рассмотрен в работах [117, 118]. Интересно отметить, что для равновесных реакций с участием фурана в присутствии перхлората лития в эфире увеличиваются константы и скорости, и равновесия, а для реакций с *C,N*-дифенилнитроном наблюдается снижение этих характеристик (табл. 4). Это существенно отличает поведение перхлората лития в эфире от реакций в присутствии обычных кислот Льюиса или при проведении при повышенном гидростатическом давлении [117, 118].

Хотя причины влияния растворов перхлората лития на скорость и равновесие реакций до конца еще не выяснены, эти растворы нашли широкое применение в органическом синтезе. Например, ряд циклобутановых продуктов был впервые получен в среде перхлората лития в диэтиловом эфире вследствие благоприятного для реакции изменения скорости и равновесия в этих условиях [116–118]. Калориметрическое определение энтальпий растворения перхлоратов лития и магния показало, что во всех *n*-донорных растворителях процесс растворения экзотермичен, причем в диэтиловом эфире он минимален. Обнаружены огромные изменения парциальных мольных объемов перхлоратов лития и магния вплоть до их отрицательных значений в растворе [119–124]. Поведение 5 М раствора перхлората лития в эфире уже подобно ионной жидкости [125].

Анализ накопленных данных об эффектах ускорения реакции Дильса–Альдера в присутствии галогенидов алюминия, галлия и бора показал, что такие соли более благоприятны для проведения реакций циклоприсоединения с ор-

Таблица 4. Константы скорости k_2 и равновесия K_{eq} для реакции фурана с *N*-фенилмалеимидом (реакция I), *C,N*-дифенилнитрона с *N-n*-бромфенилмалеимидом (реакция II) и *C,N*-дифенилнитрона с *N*-фенилмалеимидом (реакция III) в растворах перхлората лития C_{LiClO_4} при 25°C [115, 118]

Реакция	Растворитель	$C_{LiClO_4}^a$, моль л ⁻¹	k_2 , л моль ⁻¹ с ⁻¹	K_{eq} , л моль ⁻¹
I	Диэтиловый эфир	0	6.6×10^{-6}	3.6
I	Диэтиловый эфир	0.05	5.5×10^{-5}	25
I	Диэтиловый эфир	4.0	5.3×10^{-3}	1180
II	Диэтиловый эфир	0	6.1×10^{-3}	4500
II	Диэтиловый эфир	3.0	—	100
II	Ацетон	0	2.4×10^{-3}	2200
II	Ацетон	1.0	1.5×10^{-3}	530
II	Ацетон	3.0	5.8×10^{-4}	310
III	Диэтиловый эфир	0	5.3×10^{-3}	913
III	Диэтиловый эфир	4.0	5.9×10^{-4}	303

^a C_{LiClO_4} — концентрация перхлората лития.

битальным контролем. В концентрированных растворах перхлората лития в органических растворителях результирующее влияние на скорость и равновесие различных типов реакций определяется предпочтительной координацией соли и различием эффектов сольватации реагентов, продуктов и переходного состояния.

V. СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

Комбинация калориметрических и кинетических измерений оказалась весьма результативной для описания влияния среды на изменение энтальпии сольватации переходного состояния в реакциях и энтальпии сольватации молекулярных комплексов [52, 126–132]. Из термодинамического цикла следует, что различие в энергии сольватации активированного комплекса $\delta H_{solv,TS}$ в растворителе S относительно растворителя сравнения S_0 определяется соотношением (8):

$$\delta H_{solv,TS}(S/S_0) = \delta H^\ddagger(S/S_0) + \delta H_{solv,L}(S/S_0), \quad (8)$$

где $\delta H^\ddagger(S/S_0)$ и $\delta H_{solv,L}(S/S_0)$ соответствуют различию в изменении энтальпии активации и энтальпии сольватации реагентов (L) в этих средах.

Нами было показано, что энергетический уровень переходного состояния в некатализируемых процессах изменяется в ряду растворителей слабо [52, 87, 88, 127]. Различие в энергии активации в изученных средах в большей степени обусловлено изменением энтальпийного уровня реагентов [53, 126–128]. Исключение составляют слабо ассоциированные растворители, способные к образованию Н-связи с диенофилом. Скорость большинства реакций Дильса–Альдера в таких средах, как хлороформ и пентахлорэтан, выше из-за повышенной стабилизации энтальпийного уровня активированного комплекса [87, 88]. Интересно отметить, что изменение энтальпии сольватации переходного состояния в ряду растворителей (уравнение (8)), по данным для прямого процесса, совпадает с результатами измерений для процесса распада аддукта на реагенты [127]. При переходе к реакциям в присутствии кислот Льюиса большое снижение энтальпийного уровня реагентов сопровождается еще большей стабилизацией активированного комплекса [103, 112, 114, 126]. Изменения энтальпии сольватации *N*-фенилмалеинимида, хлорида галлия и *n,v*-комплекса между ними определены на основании данных термодинамических измерений [126]. Влияние среды на энтальпийный уровень самого *n,v*-комплекса оказалось очень слабым. Следует отметить, что надежность данных об энтальпии реакции в серии растворителей $\Delta H_{r-n,S}$, энтальпии растворения реагентов $\Delta H_{sol,L}$ и продуктов $\Delta H_{sol,P}$ проверяется постоянством значения энтальпии реакции в стандартном состоянии $\Delta H_{r-n, st. st.}$:

$$\Delta H_{r-n, st. st.} = \Delta H_{r-n,S} + \Delta H_{sol,L1} + \Delta H_{sol,L2} - \Delta H_{sol,P} \quad (9)$$

VI. ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

Особый интерес в рамках “зеленой химии” представляет изучение скорости РДА без растворителя при перетирании эквимольных долей реагентов в твердой фазе с образованием целевых продуктов реакции (схема 3).

Благодаря высокому коэффициенту поглощения антрацена **6** и 9,10-диметилантрацена **1** можно отслеживать (350–400 нм) их очень малые концентрации в растворе (менее 1×10^{-4} М), при которых скорость реакции в растворе низкая. Отбор проб при равномерном перетирании эквимольных смесей кристаллов диена **6** с тетрацианоэтиленом **2** и диена **1** с *N*-фенилмалеимидом **7** позволил определить скорость этих реакций по уменьшению концентраций диенов (рис. 4) [133].

Поскольку реакция **1** + **2** → **5** (схема 3) в растворе протекает очень быстро [49], ее скорость в твердой фазе определяли по изменению интенсивности полос ИК-спектров в отобранных пробах порошков (рис. 5) [133].

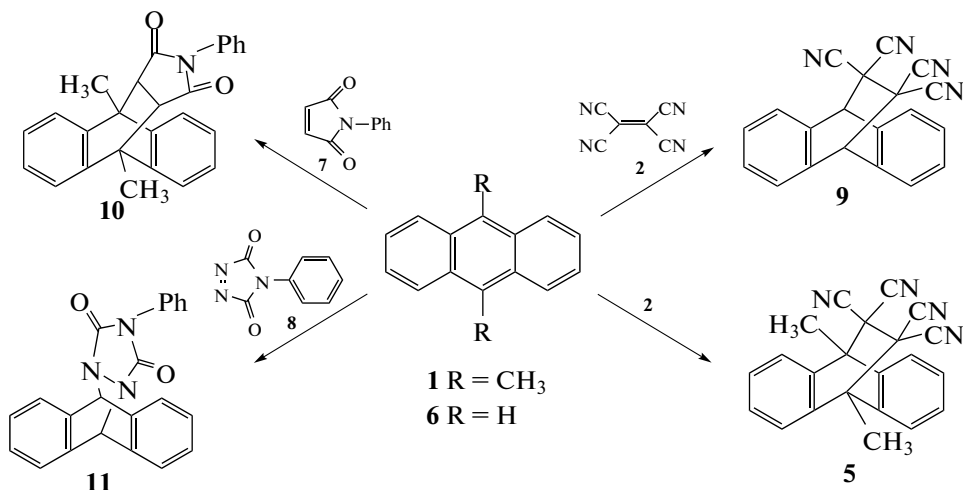


Схема 3. Твердофазные реакции 9,10-диметилантрацена **1** и антрацена **6** с тетрацианоэтиленом **2**, *N*-фенилмалеинимидом **7** и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом **8** с образованием аддуктов **5**, **9**, **10** и **11** [133].

Интересно отметить, что в растворе константа скорости реакции $1 + 2 \rightarrow 5$ (табл. 1, № 2) на 4 порядка больше, чем для реакции $6 + 2 \rightarrow 9$ (табл. 1, № 6) [49], тогда как при перетирании порошков полупериоды этих реакций (рис. 4 и 5) почти одинаковы (~10 мин) [133]. Причины таких различий пока не известны. Протекание реакции эквимольной смеси белых кристаллов антрацена **6** и красных кристаллов 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионона **8** в вибрационной мельнице показано на рис. 6.

Перетирание в агатовой ступке кристаллов нафталина ($IP = 8.15$ эВ) или гексаметилбензола

($IP = 7.85$ эВ) с белыми кристаллами тетрацианоэтилена сразу приводит к образованию ярко окрашенных красных или зеленых твердых молекулярных комплексов. Значения максимумов их полос поглощения в спектрах отражения близки значениям максимумов в растворе [133]. РДА этих π -доноров с тетрацианоэтиленом невозможны из-за полного смещения равновесия в сторону реагентов. Эти же π -доноры образуют окрашенные комплексы при перетирании с тетрахлор-*n*-бензохиноном (хлоранилом). Перетирание антрацена и 9,10-диметилантрацена с хлоранилом также приводит к образованию цветных комплексов. Здесь аддукты не образуются из-за высо-

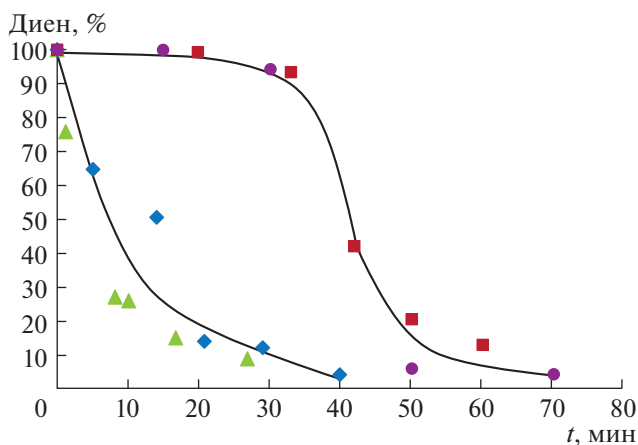


Рис. 4. Изменение содержания диена **6** в реакции $6 + 2 \rightarrow 9$ (схема 3): точки —♦— для первой серии измерений и точки —▲— для повторной серии измерений новой смеси реагентов; и диена **1** в реакции $1 + 7 \rightarrow 10$ (схема 3): точки —■— для серии 1 и точки —●— для серии 2 при перетирании эквимольных смесей [133].

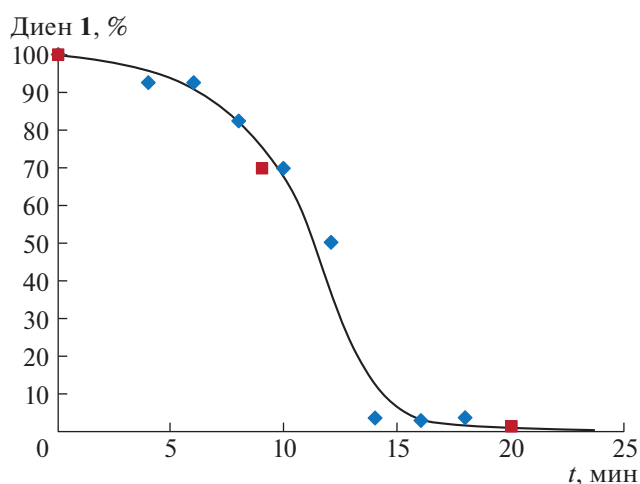


Рис. 5. Изменение доли 9,10-диметилантрацена **1** (—■— серия измерений 1, —♦— серия измерений 2) при перетирании эквимольной смеси кристаллов **1** и **2** [133].



Рис. 6. Изменение окраски 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона в ходе реакции $6 + 8 \rightarrow 11$ (схема 3) в шаровой мельнице после 4, 9 и 14 мин перетирания соответственно [133].

кой энергии сопряжения в реагентах. Неожиданным оказалось отсутствие окраски при перетирании порошков активных диенов **6** ($IP = 7.33$ эВ) и **1** ($IP = 7.04$ эВ) с тетрацианоэтиленом. Следует ожидать, что, если ориентация структур молекулярного комплекса и активированного комплекса в реакциях $6 + 2 \rightarrow 9$ и $1 + 2 \rightarrow 5$ (схема 3) не совпадает (рис. 7а), окраска комплексов должна появляться при перетирании реагентов. При близком же соответствии этих структур (рис. 7б) можно ожидать лишь небольшой энергии активации и быстрого перехода молекулярных комплексов в неокрашенный аддукт [133].

Протекание реакции $1 + 2 \rightarrow 5$ (схема 3) в растворе через промежуточное образование молекулярного комплекса между реагентами было доказано ранее [49].

VII. РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Изучение реакций в растворе при высоком гидростатическом давлении преследует две главные цели: 1) практическое применение для увеличения констант скорости и равновесия, особенно при синтезе труднодоступных соединений, и 2) получение дополнительной информации для уточнения механизма реакций [32, 134, 135]. Применение высокого давления позволило получить недоступные в обычных условиях аддукты РДА с нафталином и тиофеном и РСА данные для этих

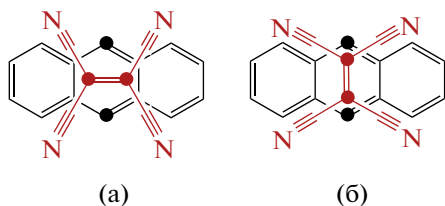


Рис. 7. Неблагоприятная (а) и благоприятная (б) геометрия молекулярного комплекса для реакций между антраценами **6** или **1** и тетрацианоэтиленом **2** [133].

аддуктов [136]. Объемы активации ($\Delta V^\ddagger = V_{AC} - V_L$) и реакции ($\Delta V_{r-n} = V_P - V_L$) можно определить из зависимости констант скорости и равновесия реакции от давления при постоянной температуре T , диэлектрической проницаемости растворителя ϵ , его плотности d и вязкости η :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_{T,\epsilon,d,\eta} = -\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p}\right)_{T,\epsilon,d,\eta}/RT = -\Delta Z^\ddagger/RT \approx -\Delta V^\ddagger/RT \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_{T,\epsilon,d,\eta} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{r-n}}{\partial p}\right)_{T,\epsilon,d,\eta}/RT = -\Delta Z_{r-n}/RT \approx -\Delta V_{r-n}/RT \quad (11)$$

Для подбора практических условий проведения реакций под давлением достаточно знать значения ΔZ и их изменения в зависимости от давления [137]. Однако уточнение природы активированного комплекса по данным объемных параметров сопряжено с рядом проблем. Уравнения (10) и (11) позволяют рассчитать значения объемов ΔV^\ddagger и ΔV_{r-n} , если изменение свободных энергий (ΔG^\ddagger) или (ΔG_{r-n}) обусловлены *только* вкладами $P\Delta V^\ddagger$ или $P\Delta V_{r-n}$. Однако известно, что повышение давления вызывает изменение всех физических свойств растворителя, таких как, например, объем (и концентрация) ($\partial V/\partial P$), диэлектрическая проницаемость ($d\epsilon/dP$), вязкость ($\partial \eta/\partial P$) [36, 138]. То есть, при повышенном давлении изменение этих свойств растворителя может привести к дополнительному изменению скорости, не связанному с величиной $P\Delta V^\ddagger$, что приводит к “фантомным” вкладам (ΔV_2^\ddagger , ΔV_3^\ddagger , ΔV_4^\ddagger) в значение ΔV^\ddagger :

$$\left(\frac{\partial \ln \Sigma k}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial p}\right)_{T,(P\Delta V^\ddagger)} + \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial p}\right)_{T,(\partial C/\partial P)} + \left(\frac{\partial \ln k_3}{\partial p}\right)_{T,(\partial \epsilon/\partial P)} + \left(\frac{\partial \ln k_4}{\partial p}\right)_{T,(\partial \eta/\partial P)} \quad (12)$$

$$\Delta Z^\ddagger = \Delta V_{1(P\Delta V^\ddagger)}^\ddagger + \Delta V_{2(\partial C/\partial P)}^\ddagger + \Delta V_{3(\partial \epsilon/\partial P)}^\ddagger + \Delta V_{4(\partial \eta/\partial P)}^\ddagger \quad (13)$$

Нами было показано [138], что вклад $\Delta V_{2,(dC/dP)}^\ddagger$ ($\sim 2-3 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) можно легко определить из соотношения $(n-1)\beta_T RT$, где n – порядок реакции, а β_T – коэффициент сжимаемости растворителя [139]. Поправка $\Delta V_{3,(d\varepsilon/dP)}^\ddagger$ обычно важна для полярных и ионных процессов [140, 141]. Влияние увеличения вязкости с ростом давления $\Delta V_{4,(d\eta/dP)}^\ddagger$ проявляется только для очень быстрых реакций. Для молекулярных реакций диффузионный контроль наблюдали лишь в очень вязких средах [142, 143]. Следует подчеркнуть еще раз, что наиболее надежные количественные данные о влиянии высокого гидростатического давления на скорость и равновесие можно получить именно для реакции Дильса–Альдера, поскольку вкладом $\Delta V_{3,(d\varepsilon/dP)}^\ddagger$ и $\Delta V_{4,(d\eta/dP)}^\ddagger$ можно пренебречь, а вклад $\Delta V_{2,(dC/dP)}^\ddagger$ можно легко определить [27, 139, 144]. Накоплен большой объем данных о том, что для неполярной РДА с участием реагентов разной структуры наблюдаются большие различия в значении объема активации и объема реакции. Эти результаты были непонятны и не имели объяснения. Для решения этой проблемы было предложено проводить анализ не объемных параметров, а их отношения $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n}$ [33, 34, 37, 38]. Поскольку в переходном состоянии РДА следует ожидать лишь частичное завязывание новых связей по сравнению с аддуктом, то должно выполняться соотношение $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n} < 1$. Однако во многих работах для неполярных РДА обнаружено необъяснимое соотношение объемов активации и реакции в растворе $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n} > 1$ [27–31, 33–39]. Это означает, что мольный объем активированного комплекса по какой-то причине меньше мольного объема аддукта. Важно отметить, что и в процессе распада аддукта на исходные компоненты отмечены как положительные, так и отрицательные значения объемов активации в растворе [15, 144–146]. Такое аномальное соотношение объемных параметров $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n} > 1$ можно было бы объяснить большой электрострикцией растворителя при сольватации зарядов в переходном состоянии РДА. Однако оснований для предположения электрострикции растворителя при сольватации переходного состояния неполярной или изополярной РДА не найдено [144–146].

Значение объема активации можно определить только лишь из зависимости константы скорости реакции от внешнего давления (уравнение (10)). Объем реакции можно определить разными путями. Это дает возможность проверить наличие или отсутствие осложнений при определении объемных параметров из зависимости констант скорости и равновесия реакции от внешнего давления. Установка [147, 148] позволила изу-

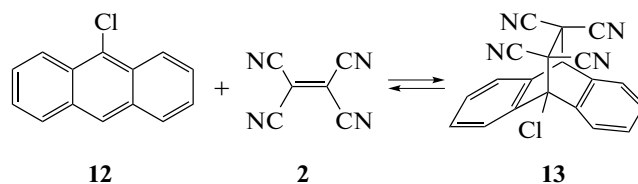


Схема 4. Равновесная реакция 9-хлорантрацена **12** с тетрацианоэтиленом **2** с образованием аддукта **13**.

чить влияние давления на скорость реакции и на равновесие РДА 9-хлорантрацена **12** с тетрацианоэтиленом **2** в 1,2-дихлорэтане (схема 4). Объем этой реакции был определен тремя независимыми способами [149–152]. По данным о влиянии давления на константу равновесия рассчитано значение объема этой реакции $\Delta V_{r-n,s}$, равное $-20.6 \pm 1.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [150, 152]. Согласно второму способу, разность объемов активации для прямого ($-28.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) и обратного процесса ($-6.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) также приводит к довольно близкому значению объема реакции ($-22.0 \pm 1.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) [149, 151]. Наконец, объем реакции был определен при обычном давлении по разности парциальных мольных объемов аддукта **13** ($255.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) и реагентов **12** ($170.7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) и **2** ($107.8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$), что дает близкое значение для $\Delta V_{r-n,s}$, равное $-23.2 \pm 2.0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [149].

Отсюда можно заключить, что объемные параметры активации и реакции Дильса–Альдера по данным о влиянии давления на скорость и равновесие надежно определяются соотношениями (10) и (11).

Даже в отсутствие сильных специфических взаимодействий реагентов с растворителем наблюдается заметное влияние среды на величины объемных параметров РДА [39, 54–56]. Для серии реакций с участием тетрацианоэтилена нами показано, что большой вклад энергии специфического взаимодействия тетрацианоэтилена с растворителем резко уменьшается при переходе к активированному комплексу и полностью исчезает при переходе к аддукту [54–56]. В среде алкилбензолов наблюдаются пропорциональные изменения энтальпии сольватации тетрацианоэтилена, его мольного объема, энтальпии и свободной энергии образования его π, π -комплексов с растворителем и скорости РДА (табл. 5) [54–56].

Для реакций с участием тетрацианоэтилена (схема 5) было показано, что с ростом экзотермичности процесса в ряду растворителей растет отрицательное значение объема активации и объема реакции [54–56, 153]. Поэтому для максимального и благоприятного изменения скорости и равновесия таких реакций в условиях повышен-

Таблица 5. Потенциалы ионизации растворителей IP , парциальные мольные объемы тетрацианоэтилена V , энтальпии растворения ΔH_{sol} и сольватации ΔH_{solv} , свободные энергии ΔG_{MC} , образования комплексов тетрацианоэтилена с алкилбензолами и константы скорости k_2 в реакции Дильса–Альдера тетрацианоэтилена с антраценом при 25°C [54–56]

Растворитель	IP , эВ	V , см ³ моль ⁻¹	ΔH_{sol} , кДж моль ⁻¹	$-\Delta H_{\text{solv}}$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta G_{\text{MC}}$, кДж моль ⁻¹	k_2 , л моль ⁻¹ с ⁻¹
Хлорбензол	9.10	109.23	23.1	58.1	-0.65	1.82
Бензол	9.25	108.40	14.9	66.3	1.72	0.38
Толуол	8.82	104.56	9.7	71.5	3.24	0.13
<i>o</i> -Ксилол	8.58	102.06	1.4	79.8	4.81	0.061
<i>p</i> -Ксилол	8.48	101.46	0	81.2	5.04	–
Мезитилен	8.14	98.07	-2.7	83.9	7.07	0.010
Ацетонитрил	12.12	109.97	15.2	66.0	–	2.18
Этилацетат	9.54	112.09	9.2	72.0	–	0.24
Циклогексанон	9.14	110.42	7.6	73.6	–	0.20
1,4-Диоксан	9.13	105.72	4.3	76.9	–	0.34
1,2-Дихлорэтан	11.12	107.81	21.3	59.9	–	3.82
Дихлорметан	11.35	107.50	23.4	57.8	–	4.28

ного гидростатического давления следует применять наиболее инертный растворитель.

Нормальное соотношение $\Delta V_{\text{W}}^{\ddagger}/\Delta V_{r-n,\text{W}} < 1$ выполняется всегда при сравнении собственных, т.е. ван-дер-ваальсовых объемных параметров.

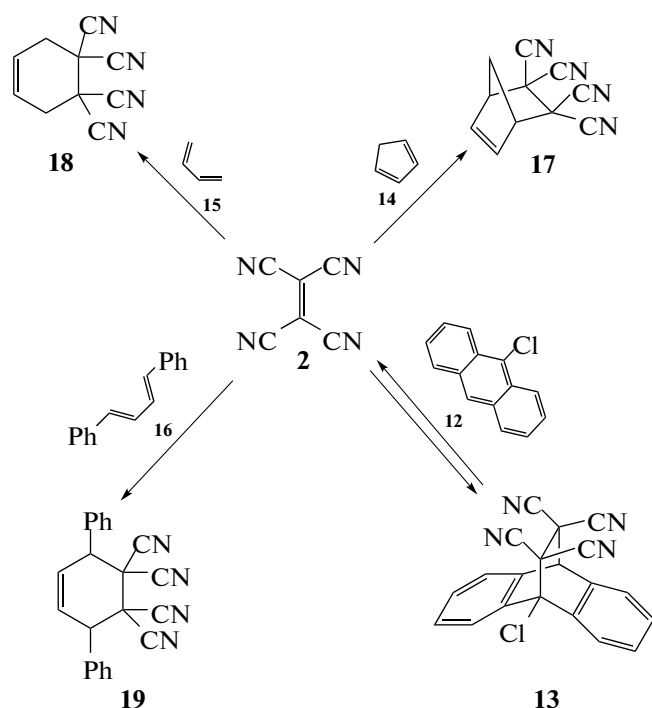


Схема 5. Реакция Дильса–Альдера циклопентадиена **14**, 1,3-бутадиена **15**, *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиена **16** и 9-хлорантрацена **12** с тетрацианоэтиленом **2**.

Мы определили, что значения объемов реакций в твердой фазе $\Delta V_{r-n,\text{cr}}$ тоже малы и близки значениям $\Delta V_{r-n,\text{W}}$ [154, 155]. Но сами значения $\Delta V_{\text{W}}^{\ddagger}$, $\Delta V_{r-n,\text{W}}$ и $\Delta V_{r-n,\text{cr}}$ значительно меньше по величине, чем эти параметры для РДА в растворе [34, 154–156].

Собственные значения $\Delta V_{\text{W}}^{\ddagger}$, $\Delta V_{r-n,\text{W}}$ и $\Delta V_{r-n,\text{cr}}$ малы и не зависят от природы реагентов в РДА.

Из полученных данных [154, 155] установлено, что мольные объемы реагентов и продуктов при переходе из твердой фазы в раствор изменяются непропорционально. Были получены количественные данные об изменении мольных объемов [154–156]. Мольный объем в твердой фазе можно определить, используя данные РСА об их плотности, а в растворе – из зависимости объема раствора от его концентрации dV/dC . Поскольку объем реакции определяется проще и надежнее (уравнения (14) и (15)), чем объем активации, были рассмотрены изменения мольных объемов при переходе продуктов (P) и реагентов (L) из твердой фазы в раствор.

$$\Delta V_{r-n,\text{cr}} = V_{\text{P,cr}} - V_{\text{L,cr}} \quad (14)$$

$$\Delta V_{r-n,\text{S}} = V_{\text{P,S}} - V_{\text{L,S}} \quad (15)$$

Было изучено влияние растворителя на изменение мольного объема 2D-структур реагентов и 3D-структур аддуктов РДА. Можно ожидать, что 2D-структуры молекул реагентов L будут полностью доступны для межмолекулярного взаимодействия в собственном окружении в кристалле L–L и в растворе L–S. С другой стороны, 3D-структуры молекул аддуктов P в собственном окружении в кристалле могут иметь пониженный

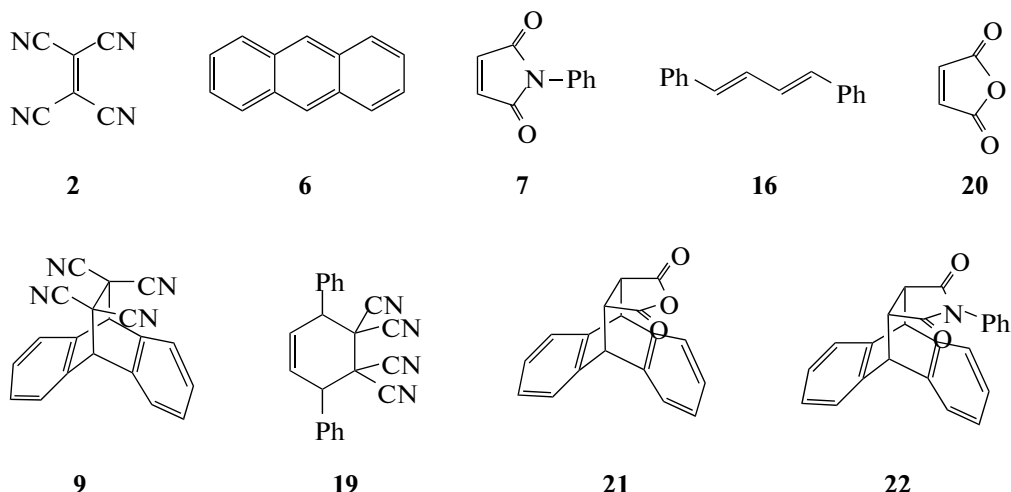


Рис. 8. 2D-реагенты: тетрацианоэтилен **2**, малеиновый ангидрид **20**, *N*-фенилмалеинимид **7**, антрацен **6**, *транс,транс*-1,4-дифенилбутadiен-1,3 **16** и их 3D-аддукты (**9**, **19**, **21**, **22**).

коэффициент упаковки $\eta = V_w/V_{cr}$ из-за стерических затруднений и менее эффективного вовлечения своей поверхности в межмолекулярное взаимодействие Р–Р. В растворе возможно проникновение Р–S молекул растворителя или их фрагментов в “карманы” или “пустоты” таких 3D-молекул. Это может привести к тому, что молекулы растворителя будут полнее перекрывать поверхность 3D-молекул, чем 3D-молекулы в собственном окружении. Если это так, то этот эффект должен проявляться в непропорциональном изменении мольных объемов и, возможно, в заметном различии энтальпии растворения таких 2D- и 3D-молекул в ряду растворителей. Такой анализ был проведен [154, 155] для твердых 2D-молекул реагентов **2**, **6**, **7**, **16**, **20** и 3D-молекул их аддуктов **9**, **19**, **21**, **22** (рис. 8). В табл. 6 для соединений **2**, **6**, **7**, **9**, **16**, **19**–**22** приведены данные их собственных мольных объемов V_w , объемов в твердой фазе V_{cr} , и в растворе V_s , [154, 155]. Надо отметить (табл. 6), что мольные объемы твердых 2D-реагентов **2**, **6**, **7**, **16**, **20** увеличиваются на 10–15% при переходе в раствор. Подобное увеличение объема наблюдается при их плавлении [156, 157]. Напротив, изменение мольного объема 3D-аддуктов **9**, **19**, **21**, **22** при переходе в раствор оказалось небольшим (последняя колонка в табл. 6).

Это означает, что ожидаемое увеличение в межмолекулярном расстоянии и в мольном объеме при переходе твердых 3D-аддуктов **9**, **19**, **21**, **22** в раствор почти полностью компенсируется частичным уменьшением общего объема раствора из-за более эффективного проникновения молекул растворителя ко всей поверхности этих 3D-молекул. Коэффициенты упаковки V_w/V_{cr} кристаллических 3D-аддуктов **9**, **19**, **21**, **22** мало отличаются от значений V_w/V_s в растворе. Вследствие

этого растворение аддукта **9** в 1,4-диоксане и циклогексаноне сопровождалось даже *экзо*-эффектом (табл. 6). Несмотря на отсутствие специфических взаимодействий с растворителем наблюдали неожиданно огромное различие в изменении мольных объемов 2D-реагентов и 3D-аддуктов при их переходе из твердой фазы в раствор. Вновь значения ван-дер-ваальсовых объемов реакции $\Delta V_{r-n,w}$ и объемов реакции в твердой фазе ($\Delta V_{r-n,cr}$) оказались невысокими для всех рассмотренных реакций (табл. 6). Изменения значений объема реакций в этом ряду растворителей не коррелируют с любой шкалой полярности растворителя.

Становится понятным, что большое различие между значениями объемов реакции в растворе $\Delta V_{r-n,s}$ и в твердой фазе $\Delta V_{r-n,cr}$ обусловлено большими и непропорциональными изменениями в упаковке 2D-молекул реагентов и 3D-молекул аддуктов при их переходе из твердой фазы в раствор (табл. 7).

Огромные различия в изменении мольных объемов и энтальпий растворения твердых 2D- и 3D-соединений в РДА (рис. 8) позволяют ожидать подобного поведения и для других 3D-молекул, таких как 1,3,5-трифенилбензол **23**, гексафенилбензол **24** и 9,10-дифенилантрацен **25** (рис. 10, табл. 8).

Плоские 2D-молекулы, такие как антрацен **6**, плотно упакованы в кристалле и их переход в раствор сопровождается увеличением мольного объема и высоким значением *эндо*-эффекта растворения, близким энтальпии плавления. По данным РСА фенильные группы соединений **23**–**25** выведены из плоскости центрального кольца. Здесь увеличение объема при разрушении кристаллов **23**–**25** сопровождается уменьшением

Таблица 6. Ван-дер-ваальсовы молярные объемы V_W соединений **2, 6, 7, 9, 16, 19–22**, их молярные объемы в твердой фазе V_{cr} и в растворе 1,4-диоксана V_{S1} , ацетонитрила V_{S2} , 1,2-дихлорэтана V_{S3} , этилацетата V_{S4} , хлорбензола V_{S5} , циклогексана V_{S6} , коэффициенты упаковки Π , собственные объемы реакций $\Delta V_{r-n,w}$, объемы реакций в твердой фазе $\Delta V_{r-n,cr}$ и в растворе $\Delta V_{r-n,S^i}$, энтальпии растворения ΔH_{sol} при 25°C^a [154, 155]

Соединение	V_W (Π_W)	V_{cr} (Π_{cr})	V_{S1} (Π_{S1}) $\Delta H_{sol,S1}$	V_{S2} (Π_{S2}) $\Delta H_{sol,S2}$	V_{S3} (Π_{S3}) $\Delta H_{sol,S3}$	V_{S4} (Π_{S4}) $\Delta H_{sol,S4}$	V_{S5} (Π_{S5}) $\Delta H_{sol,S5}$	V_{S6} (Π_{S6}) $\Delta H_{sol,S6}$	$(V_S - V_{cr})/V_{cr}$, % S_1 ; S_2 ; S_3 ; S_4 ; S_5 ; S_6
2	62.6 (1)	97.5 (0.642)	105.7 (0.592); 4.3	108.7 (0.576); 15.2	107.8 (0.581); 21.3	112.1 (0.558); 9.2	109.2 (0.573); 23.1	110.4 (0.567); 7.6	8.4; 11.5; 10.6; 15.0; 12.0; 13.2
20	43.9 (1)	65.5 (0.670)	71.3 (0.615); 10.4	70.4 (0.623); 13.1	71.1 (0.617); 15.9	69.2 (0.634); 11.4	73.9 (0.594); 18.3	74.5 (0.589); –	8.8; 7.5; 8.5; 5.6; 12.8; 13.7
7	88.6 (1)	123.2 (0.719)	137.1 (0.646)	133.3 (0.665)	138.1 (0.642)	–	–	–	11.3; 8.2; 12.1; –; –; –
6	101.3 (1)	143.0 (0.708)	159.5 (0.635); 22.7	158.2 (0.640); 28.0	161.9 (0.626); 24.9	153.7 (0.659); 25.1	160.1 (0.633); 24.6	159.8 (0.634); 20.6	11.5; 10.6; 13.2; 7.5; 12.0; 11.7
16	123.8 (1)	179.4 (0.690)	200.4 (0.618); 22.3	200.0 (0.619); 30.1	202.7 (0.611); 24.3	195.2 (0.634); 23.1	–	201.7 (0.614); –	11.7; 11.5; 13.0; 8.8; –; 12.4
9 (2 + 6)	160.5 (1)	235.5 (0.682)	234.6 (0.684); –7.5	237.9 (0.675); 4.4	242.3 (0.662); 8.6	234.3 (0.685);	237.9 (0.675); 13.8	244.8 (0.656); –4.4	–0.4; 0.9; 2.8; –0.5; 1.0; 3.9
21 (20 + 6)	141.2 (1)	198.9 (0.710)	205.2 (0.688)	202.1 (0.699)	207.8 (0.679)	198.9 (0.710)	210.7 (0.670)	207.1 (0.682)	3.2; 1.6; 4.5; 0.0; 5.9; 4.1
22 (7 + 6)	185.6 (1)	256.0 (0.725)	276.9 (0.670)	272.6 (0.681)	279.8 (0.663)	–	–	–	8.1; 6.4; 9.2; –; –; –
19 (2 + 16)	183.2 (1)	267.5 (0.684)	279.8 (0.655)	275.5 (0.665)	278.8 (0.657)	272.8 (0.672)	–	278.1 (0.659)	4.6; 3.0; 4.2; 2.0; –; 4.0
Объем реакции (± 2 см ³ моль ^{–1})									
Реакция	$\Delta V_{r-n,w}$	$\Delta V_{r-n,cr}$	$\Delta V_{r-n,S1}$	$\Delta V_{r-n,S2}$	$\Delta V_{r-n,S3}$	$\Delta V_{r-n,S4}$	$\Delta V_{r-n,S5}$	$\Delta V_{r-n,S6}$	$\Delta V_{r-n,cr} - \Delta V_{r-n,w}$
2 + 6 → 9	–3.3	–5.0	–30.6	–29.0	–27.4	–31.5	–31.4	–25.4	–1.7
20 + 6 → 21	–4.0	–9.6	–25.6	–26.5	–25.2	–24.0	–23.3	–27.2	–5.6
7 + 6 → 22	–4.3	–10.2	–19.7	–18.9	–20.2	–	–	–	–5.9
2 + 16 → 19	–3.2	–9.4	–26.3	–33.2	–31.7	–34.5	–	–34.0	–6.2

^a Значения объемных параметров приведены в см³ моль^{–1}, энтальпии растворения – в кДж моль^{–1}.

Таблица 7. Изменения мольных объемов при переходе твердых 2D-реагентов **2, 6, 7, 16, 20** и 3D-аддуктов **9, 19, 21, 22** в раствор ($V_S - V_{cr}$) при 25°C

Растворитель	$V_S - V_{cr}, \text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$							
	2 + 6	20 + 6	7 + 6	2 + 16	9	21	22	19
1,4-Диоксан	24.7	22.3	30.4	29.2	-0.9	6.3	20.9	12.3
Ацетонитрил	26.4	20.1	25.3	31.8	2.4	3.2	16.6	8.0
1,2-Дихлорэтан	29.2	24.5	33.8	33.6	6.8	8.9	23.8	11.3
Этилацетат	25.3	14.4	—	30.4	-1.2	0	—	5.3
Хлорбензол	28.8	25.5	—	—	2.4	11.8	—	—
Циклогексанон	29.7	25.8	—	35.2	9.3	8.2	—	10.6

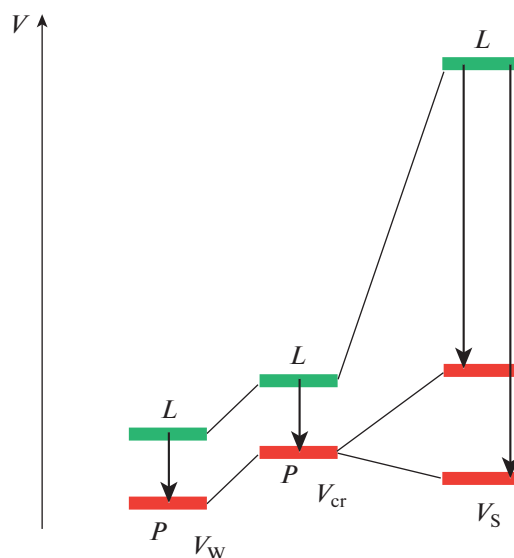
объема раствора за счет доступного проникновения молекул растворителя к поверхности этих 3D-молекул. Особенно резко это проявляется при растворении гексафенилбензола **24**, для которого наблюдается резкое уменьшение мольного объема и даже *экзо*-эффект растворения в 1,4-диоксане. 3D-структура 9,10-дифенилантрацена **25** препятствует приближению любого диенофила к активному 9,10-реакционному центру. Даже очень активный 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дион **8** реагирует не по 9,10-положению диена **25**, как предполагалось ранее [158]. Данные РСА соответствуют протеканию реакции по менее активному, но доступному 1,4-реакционному центру диена **25** [159]. Для этого диена окружение молекулами 1,4-диоксана энергетически более выгодно, чем в кристалле ($V_{12, cr}/V_{12, \text{диоксан}} = 1.064$). Вновь энтальпия растворения **25** в 1,4-диоксане и бензоле резко различается (табл. 8).

Для твердого конгрессана **26** (рис. 11) V_{cr} равен 172, в растворе *n*-гексана V_S равен 160 и в бензоле — 177 $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [157]. Это означает, что *n*-гексан легче проникает к поверхности молекулы **26**, по сравнению с бензолом. Для шарообразной молекулы фуллерена C-60 **27** объемные параметры равны: $V_W = 317$, $V_{cr} = 429 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $V_W/V_{cr} = 0.74$ [157]. В большинстве растворов его мольные объемы $V_{C-60, S}$ значительно меньше, чем в кристалле: 351 в сероуглероде, 365 в толуоле и 400 $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$ в декалине [157]. Важно отметить *экзо*-эффект растворения ΔH_{sol} фуллерена **27** в этом ряду растворителей: -20, -8.6 и -5.0 кДж моль^{-1} соответственно [160].

Изучение скорости и равновесия РДА при высоком гидростатическом давлении позволяет сделать некоторые обобщения. Во-первых, можно определить значения ΔZ^\ddagger и ΔZ_{r-n} (уравнения (10) и (11)) в широком интервале давлений [137], которые необходимы для планирования условий синтеза труднодоступных соединений. Во-вторых, эти данные позволили понять причины больших различий значений ΔV^\ddagger и ΔV_{r-n} РДА в растворе с

участием различных структур реагентов и “аномальное” соотношение $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n} > 1$. Значительные увеличения мольных объемов для 2D-молекул реагентов и малые нерегулярные увеличения или даже уменьшения мольных объемов для 3D-молекул аддуктов при переходе из кристаллов в раствор (рис. 8) формируют реальные значения объемов реакции в растворе. Подобные непропорциональные изменения мольных объемов следует ожидать в растворе для 2D-реагентов и 3D-активированного комплекса.

Полученные результаты позволяют заключить, что значения объемов активации и объемов реакции Дильса–Альдера в растворе и их соотношения $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n}$ формируются, главным образом, различной возможностью упаковки молекул растворителя в сольватной оболочке реагентов, активированного комплекса и аддуктов. Поэтому значения объемов активации и реакции не при-


Рис. 9. Изменения объемов 2D-реагентов L и 3D-продуктов P при переходе от ван-дер-ваальсовых объемов (V_W) в твердую фазу (V_{cr}) и в раствор (V_S).

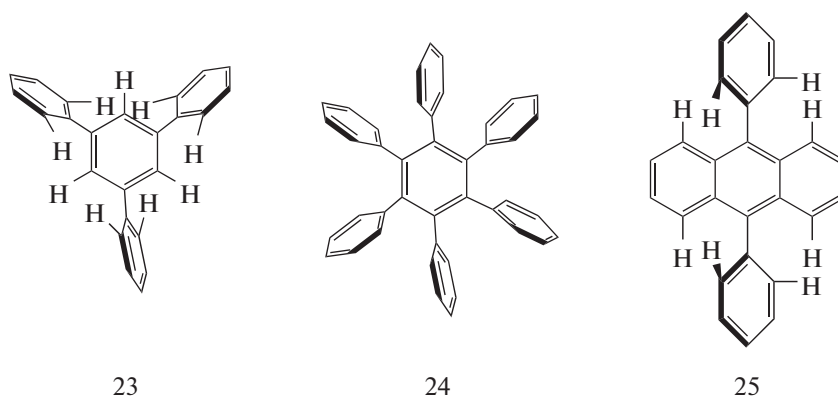


Рис. 10. 3D-молекулы: 1,3,5-трифенилбензол **23**, гексафенилбензол **24** и 9,10-дифенилантрацен **25**.

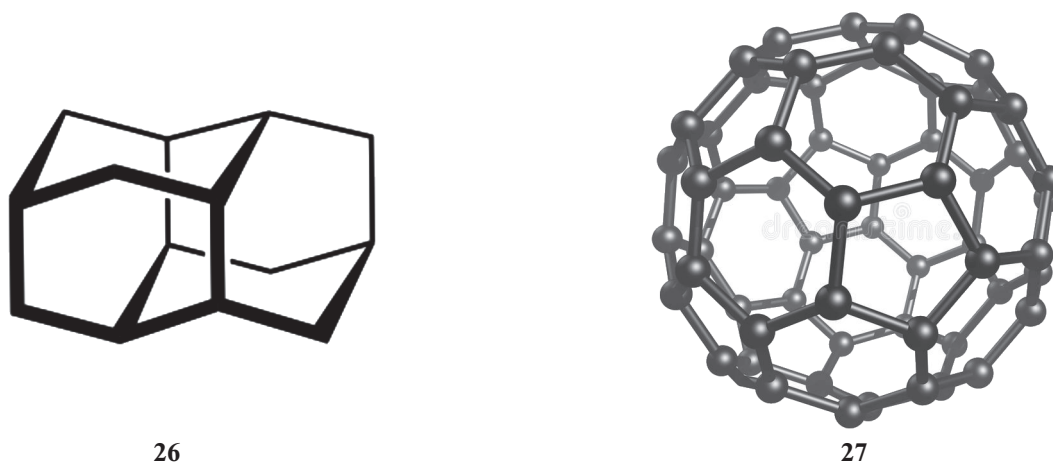


Рис. 11. 3D-молекулы конгрессана **26** и фуллерена C-60 **27**.

Таблица 8. Ван-дер-ваальсовы молярные объемы V_W соединений **23–25**, их молярные объемы в твердой фазе V_{cr} и в растворе V_S и энтальпии растворения (ΔH_{sol}) при 25°C [155]. Молярные объемы даны в $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$

Растворитель	V_S	V_W/V_S	ΔH_{sol} , кДж моль $^{-1}$
Антрацен 6 : $V_W = 101.3$; $V_{cr} = 143.0$; $V_W/V_{cr} = 0.708$			
1,4-Диоксан	159.5 ± 0.5	0.635	22.7 ± 1.0
Бензол	157.2 ± 0.5	0.644	24.7 ± 1.0
23 : $V_W = 176.8$; $V_{cr} = 254.3$; $V_W/V_{cr} = 0.695$			
1,4-Диоксан	254.2 ± 1.0	0.697	17.8 ± 1.0
Бензол	270.1 ± 1.0	0.655	20.1
24 : $V_W = 304.5$; $V_{cr} = 456.2$; $V_W/V_{cr} = 0.667$			
1,4-Диоксан	417 ± 2	0.730	-16 ± 2
Бензол	452 ± 2	0.674	4.0 ± 1.0
Этилацетат	462 ± 4	0.659	–
Толуол	469 ± 3	0.649	5.0 ± 1.0
Циклогексанон	470 ± 3	0.648	0 ± 1.0
25 : $V_W = 186.6$; $V_{cr} = 267.1$; $V_W/V_{cr} = 0.699$			
1,4-Диоксан	251 ± 3	0.743	1.0 ± 1.0
Бензол	282 ± 1	0.662	17.5 ± 1.0

годны для уточнения природы активированного комплекса и его места на координате реакции.

“Дьявол прячется в деталях”. Теплота растворения 2D-кристаллов обычно ожидаемо близка энтальпии их плавления. Большая доля свободной, не вовлеченной в межмолекулярное взаимодействие, поверхности 3D-молекул в твердой фазе становится более доступной в растворе для молекул растворителя. Это объясняет, почему растворение кристаллов больших 3D-молекул может сопровождаться небольшими *эндо*- или даже *экзо*-эффектами в отсутствие специфических взаимодействий. В результате можно отметить, что шкала полярности растворителя E_T и многопараметровые корреляции, пригодные для описания сольватации 2D-молекул, могут оказаться неспособными описать сольватацию 3D-молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание основных факторов, влияющих на реакционную способность реакции Дильса–Альдера, объясняет многие особенности и кажущиеся “аномалии” ее поведения. Обнаруженные зако-

номерности протекания обычной и катализируемой РДА позволяют планировать оптимальные условия ее проведения. Надежные данные об изменении объемов активации и реакции позволили понять, что эти параметры не связаны с механизмом РДА.

Описанные особенности протекания РДА в отсутствие и в присутствии катализаторов, при обычном и повышенном гидростатическом давлении могут быть полезными для понимания поведения и других органических реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны академику РАН Б.А. Арбузову за первоначальный призыв к количественному изучению РДА в рамках физической органической химии.

За несколько дней до принятия рукописи в печать академик РАН А.И. Коновалов скончался. Под руководством академика РАН А.И. Коновалова и при его непосредственном участии впервые установлены причины “аномальной” кинетической селективности реагентов в РДА, экспериментально подтверждена возможность промежуточного “нейтрального” типа РДА, получен огромный объем кинетических и термодинамических данных, составивших основу этого обзора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Правительства РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (грант № 0671-2020-0061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diels O., Alder K.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1926. V. 450. P. 237–254. <https://doi.org/10.1002/jlac.19264500119>
2. *Diels O., Alder K.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1929. V. 470. P. 62–103. <https://doi.org/10.1002/jlac.19294700106>
3. *Diels O., Alder K.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1931. V. 490. P. 236–242. <https://doi.org/10.1002/jlac.19314900109>
4. *Diels O., Alder K.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1928. V. 460. P. 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>
5. *Онищенко А.С.* Диеновый синтез. Москва: АН СССР. 1963. 650 с.
6. *Carruthers W.* Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis. Oxford: Pergamon Press, 1990. 373 p.
7. *Desimoni G., Tacconi G., Barco A., Polloni G.* Natural Product Synthesis Through Pericyclic Reactions. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1983. 443 p.
8. *Fringuelli F., Tatichi A.* Dienes in the Diels–Alder Reactions. Chichester: Wiley, 1990. 348 p.
9. *Kobayashi S., Jorgensen K.A.* Cycloaddition reaction in organic synthesis. Weinheim, Wiley. 2001. 332 p. <https://doi.org/10.1002/3527600256.ch8>
10. *Fringuelli F., Tatichi A.* The Diels–Alder reaction: Selected practical methods. Chichester: Wiley, 2002. 340 p.
11. *Sauer J.* // Angew. Chem. 1966. V. 78. P. 233–252. <https://doi.org/10.1002/ange.19660780403>
12. *Sauer J., Sustmann R.* // Angew. Chem. 1980. V. 92. P. 773–801. <https://doi.org/10.1002/ange.19800921004>
13. *Sauer J., Wiest H., Mielert A.* // Chem. Ber. 1964. V. 97. P. 3183–3207. <https://doi.org/10.1002/cber.19640971129>
14. *Rohr U., Schatz J., Sauer J.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. V. 1998. P. 2875–2883. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199812\)1998:12<2875::AID-EJOC2875>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199812)1998:12<2875::AID-EJOC2875>3.0.CO;2-N)
15. *Klärner F.-G., Breitkopf V.* // Eur. J. Org. Chem. 1999. V. 1999. P. 2757–2762. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199911\)1999:11<2757::AID-EJOC2757>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199911)1999:11<2757::AID-EJOC2757>3.0.CO;2-J)
16. *Deiters U., Klärner F.-G., Krawczyk B., Ruster V.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 7646–7657. <https://doi.org/10.1021/ja00096a023>
17. *Houk K.N.* Perycyclic Reactions. New York: Academic Press, 1977. 181 p.
18. *Houk K.N., Li Y., Evanseck J.D.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1992. V. 31. P. 682–708. <https://doi.org/10.1002/anie.199206821>
19. *Sustmann R., Bohm M., Sauer J.* // Chem. Ber. 1979. V. 112. P. 883–889. <https://doi.org/10.1002/cber.19791120313>
20. *Sustmann R., Schubert R.* // Angew. Chem. 1972. V. 84. P. 888–889. <https://doi.org/10.1002/ange.19720841807>
21. *Jenner G.* // J. Phys. Org. Chem. 2002. V. 15. P. 1–13. <https://doi.org/10.1002/poc.458>
22. *Коновалов А.И.* Дис. докт. хим. наук. Казань: Казанский университет, 1973. 306 с.
23. *Киселев В.Д.* Дис. докт. хим. наук. Казань: Казанский университет, 1986. 373 с.
24. *Коновалов А.И.* // Усп. Хим. 1983. Т. 52. С. 1852–1878.
25. *Киселев В.Д., Коновалов А.И.* // Усп. Хим. 1989. Т. 58. С. 383–416.
26. *Коновалов А.И., Киселев В.Д.* // Изв. АН, Сер. хим. 2003. С. 279–294.
27. *Kiselev V.D., Kononov A.I.* // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 466–483. <https://doi.org/10.1002/poc.1503>
28. *Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Sedov I.A., Kononov A.I.* // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. Article no. e3737. <https://doi.org/10.1002/poc.3737>

29. Киселёв В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Латыпова Л.И., Бермешев М.В., Чапала П.П., Коновалов А.И. // ЖОРХ. 2016. Т. 52. С. 793–795.
30. Аникин О.В., Корнилов Д.А., Никитина Т.В., Киселев В.Д. // Хим. Физ. 2018. Т. 37. С. 3–6. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080022>
31. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Shulyatiev A.A., Kononov A.I. // J. Sol. Chem. 2019. V. 48. P. 31–44. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00846-6>
32. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. Москва: АН СССР, 1969. 426 с.
33. Drljaca A., Hubbard C.D., Van Eldik R., Asano T., Basilevsky M.A., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2167–2290. <https://doi.org/10.1021/cr970461b>
34. Van Eldik R., Klärner F.-G. High pressure chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 458 p.
35. Le Noble W.J. Organic High Pressure Chemistry. Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo: Elsevier, 1988. 489 p.
36. Isaacs N.S. Liquid Phase High Pressure Chemistry. Chichester–New York–Brisbane–Toronto: Wiley, 1981. 414 p.
37. Asano T., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 407–489. <https://doi.org/10.1021/cr60314a004>
38. Van Eldick R., Asano T., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 549–688. <https://doi.org/10.1021/cr00093a005>
39. Grieger R.A., Eckert C.A. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 2579–2584. <https://doi.org/10.1039/TF9706602579>
40. Киселев В.Д., Шакирова И.И., Коновалов А.И. // Изв. АН, Серия хим. 2013. P. 290–307.
41. Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1959. С. 2130–2134.
42. Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1960. С. 68–72.
43. Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1965. С. 1290–1291.
44. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // ЖОРХ. 1966. Т. 2. С. 142–144.
45. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Вигдорович О.А. // ЖОРХ. 1967. Т. 3. С. 2085–2088.
46. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Метелина М.Б. // ЖОРХ. 1970. Т. 6. С. 1548–1552.
47. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // ЖОРХ. 1974. Т. 10. С. 6–10.
48. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Рос. Хим. Журн. 1999. Т. 43. С. 94–104.
49. Kiselev V.D., Miller J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4036–4039. <https://doi.org/10.1021/ja00847a028>
50. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 866–869.
51. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 347–349.
52. Киселев В.Д., Маврин Г.В., Коновалов А.И. // ЖОРХ. 1980. Т. 16. С. 1435–1441.
53. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1982. Т. 52. С. 1474–1477.
54. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Шихаб М.С., Медведева М.Д., Коновалов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. С. 1046–1050.
55. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Shihab M.S., Kononov A.I. // Mendeleev Commun. 2000. V. 10. P. 49–51. <https://doi.org/10.1070/MC2000v010n02ABEH001176>
56. Kiselev V.D., Kononov A.I., Asano T., Iskhakova G.G., Kashaeva E.A., Shihab M.S., Medvedeva M.D. // J. Phys. Org. Chem. 2001. V. 14. P. 636–643. <https://doi.org/10.1002/poc.398>
57. Fujimoto H., Inagaki S., Fukui K. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2670–2671. <https://doi.org/10.1021/ja00425a048>
58. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 1115–1117.
59. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Слепова Л.Ф., Бреус В.А. // ЖОРХ. 1973. Т. 9. С. 2087–2089.
60. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Слепова Л.Ф., Бреус В.А. // ЖОРХ. 1973. Т. 9. С. 2519–2521.
61. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Чертов О.Ю. // ЖОРХ. 1975. Т. 11. С. 106–109.
62. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Чертов О.Ю. // ЖОРХ. 1975. Т. 11. С. 110–112.
63. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Бердников Е.А. // ЖОРХ. 1976. Т. 12. С. 645–648.
64. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОРХ. 1979. Т. 15. С. 977–983.
65. Коновалов А.И., Урядова Л.Ф., Самуилов Я.Д. // ЖОРХ. 1976. Т. 12. С. 2610–2615.
66. Самуилов Я.Д., Коновалов А.И., Урядова Л.Ф. // ЖОРХ. 1974. Т. 10. С. 1934–1936.
67. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // ЖОРХ. 1975. Т. 11. С. 2144–2149.
68. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОРХ. 1976. Т. 12. С. 810–812.
69. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 359–361.
70. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Бердников Е.А., Племенков В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 862–863.
71. Коновалов А.И. // ЖОРХ. 1969. Т. 5. С. 1713–1718.
72. Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 613–616.
73. Киселев В.Д., Устюгов А.Н., Бреус И.П., Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 1089–1092.
74. Киселев В.Д., Коновалов А.И., Вейсман Е.А., Устюгов А.Н. // ЖОРХ. 1978. Т. 14. С. 128–134.

75. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 1331–1333.
76. Киселев В.Д., Адигезалов Н.Р., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. С. 539–542.
77. Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. С. 229–240.
78. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Галиакберова М.Г., Коновалов А.И., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Зверев В.В., Наумов В.А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. С. 1719–1726.
79. Киселев В.Д., Пацановский И.И., Кашаева Е.А., Попова Е.В., Мюллер Хр., Шмутцлер Р., Ишмаева Э.А., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. С. 1853–1856.
80. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Устюгов А.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 102–105.
81. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Устюгов А.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 349–352.
82. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 1917–1921.
83. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Уба В.М. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2084–2086.
84. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. С. 1931–1933.
85. Самуилов Я.Д., Нуруллина Р.Л., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. С. 1858–1863.
86. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Хайруллин З.А. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 229–232.
87. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Устюгов А.Н., Гесс Н.Г. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. С. 2541–2546.
88. Коновалов А.И., Бреус И.П., Шарагин И.А., Киселев В.Д. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. С. 361–367.
89. Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 1334–1338.
90. Коновалов А.И., Верещагин А.Н., Камашева Г.И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 597–599.
91. Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 363–365.
92. Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 103–106.
93. Коновалов А.И., Камашева Г.И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 1446–1448.
94. Коновалов А.И., Камашева Г.И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 1831–1833.
95. Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 2088–2090.
96. Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2048–2056.
97. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1133–1145.
98. Bell R.P. Acid-base catalysis. London: Oxford University Press, 1941. 211 p.
99. Evans M.G., Polanyi M. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 1333–1360. <https://doi.org/10.1039/TF9363201333>
100. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва: АН СССР, 1958, 686 с.
101. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1034–1045.
102. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 1454–1459.
103. Киселев В.Д., Маврин Г.В., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. С. 2505–2509.
104. Киселев В.Д., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 1268–1273.
105. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 2064–2068.
106. Киселев В.Д., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 884–885.
107. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 1454–1459.
108. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 1215–1221.
109. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 665–666.
110. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 311–315.
111. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1034–1045.
112. Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1986. Т. 56. С. 2378–2386.
113. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 1898–1901.
114. Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 1145–1150.
115. Штырлин Ю.Г., Киселев В.Д., Мурзин Д.Г., Садюкова О.Н., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. С. 1713–1718.
116. Мурзин Д.Г., Штырлин Ю.Г., Садюкова О.Н., Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. С. 150–151.
117. Киселев В.Д., Штырлин Ю.Г., Мурзин Д.Г., Коновалов А.И. // Докл. РАН. 1995. Т. 345. С. 64–67.
118. Shtyrlin Yu.G., Murzin D.G., Iskhakova G.G., Luzanova N.A., Kiselev V.D., Konvalov A.I. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 2631–2646. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00025-8)
119. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Лузанова Н.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1997. Т. 67. С. 1449–1454.
120. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Luzanova N.A., Konvalov A.I. // Thermochim. Acta. 1997. V. 303. P. 225–228. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00272-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00272-4)
121. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Iskhakova G.G., Potapova L.N., Konvalov A.I. // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. P. 179–186. <https://doi.org/10.1002/poc.1012>
122. Kiselev V.D. // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 59–61. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.01.022>

123. *Kiselev V.D.* Lithium and magnesium perchlorate solutions and their influence on the rate and equilibrium of some cycloaddition reactions. In: *Matthews L.V.* (ed.) *Perchlorates: Production, Uses and Health Effects* / New York, Nova Science Publishers, 2011. P. 51–82.
124. *Kiselev V.D., Bolotov A.V., Kashaeva H.A., Potapova L.N., Shakirova I.I., Kononov A.I.* // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 312. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.004>
125. *Kiselev V.D., Kashaeva H.A., Shakirova I.I., Potapova L.N., Kononov A.I.* // *J. Sol. Chem.* 2012. V. 41. P. 1375–1387.
<https://doi.org/10.1007/s10953-012-9881-9>
126. *Киселев В.Д., Заботина О.А., Вейсман Е.А., Коновалов А.И.* // *ЖОрХ.* 1983. Т. 19. С. 1617–1621.
127. *Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И.* // *ЖОрХ.* 1990. Т. 26. С. 229–240.
128. *Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Заботина О.А.* // *ЖОХ.* 1982. Т. 52. С. 333–342.
129. *Киселев В.Д., Коновалов А.И., Вейсман Е.А., Соломонов Б.Н.* // *ЖОХ.* 1985. Т. 55. С. 1965–1969.
130. *Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И.* // *ЖОрХ.* 1988. Т. 24. С. 1926–1931.
131. *Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Коновалов А.И.* // *ЖОХ.* 1998. Т. 68. С. 1309–1311.
132. *Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И.* // *ЖОрХ.* 1991. Т. 27. С. 922–928.
133. *Kiselev V.D., Kolesnikova A.O., Dinikaev I.F., Shulyatiev A.A., Klimovitskii A.E., Kornilov D.A.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2021. V. 53. P. 207–212.
<https://doi.org/10.1002/kin.21434>
134. *El'yanov B.S., Gonikberg E.M.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1979. V. 75. P. 172–191.
<https://doi.org/10.1039/F19797500172>
135. *El'yanov B.S., Vasylytskaya E.M.* // *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 1980. V. 50. P. 169–184.
136. *Iskhakova G.G., Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Potapova L.N., Berdnikov E.A., Krivolapov D.B., Litvinov I.A.* // *Arkivoc.* 2004. P. 70–79.
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0005.c07>
137. *Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Коновалов А.И.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. С. 564–566.
138. *Kiselev V.D.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2013. V. 45. P. 613–622.
<https://doi.org/10.1002/kin.20800>
139. *Kiselev V.D., Bolotov A.V., Satonin A.P., Shakirova I.I., Kashaeva H.A., Kononov A.I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 6674–6682.
<https://doi.org/10.1021/jp800513d>
140. *Киселев В.Д., Коновалов А.И.* // *Докл. РАН.* 1998. Т. 363. С. 780–782.
141. *Kiselev V.D., Kornilov D.A., Kononov A.I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 3702–3709.
<https://doi.org/10.1021/jp501344t>
142. *Asano T.* High pressure kinetics and highly viscous media. In: *van Eldik R., Klärner F.G.* (eds.) *High Pressure Chemistry: Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications.* Weinheim: Wiley-VCH, 2002, P. 97–128.
143. *Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Шухаб М.С., Потанова Л.Н., Исхакова Г.Г.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2004. С. 45–50.
144. *Kiselev V.D.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2010. V. 42. P. 117–125.
<https://doi.org/10.1002/kin.20462>
145. *Jenner G., Papadopoulos M., Rimmelin J.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 748–749.
<https://doi.org/10.1021/jo00153a029>
146. *George A.V., Isaacs N.S.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1985. V. 48. P. 1845–1847.
<https://doi.org/10.1039/P29850001845>
147. *Киселев В.Д., Коновалов А.И.* // *Патент РФ № 2161790.* 2001.
148. *Киселев В.Д., Коновалов А.И.* // *Патент РФ № 2188408.* 2002.
149. *Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Дмитриев В.П., Коновалов А.И.* // *ЖОХ.* 1998. Т. 68. С. 1690–1694.
150. *Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Kononov A.I.* // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. P. 192–193.
<https://doi.org/10.1070/MC1998v008n05ABEH000985>
151. *Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Kononov A.I.* // *Tetrahedron.* 1999. V. 55. P. 1153–1162.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)01093-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)01093-X)
152. *Киселев В.Д., Исхакова Г.Г., Шухаб М.С., Коновалов А.И.* // *ЖОХ.* 2001. Т. 71. С. 1652–1657.
153. *Kornilov D.A., Dinikaev I.F., Kiselev V.D.* // *High Press. Res.* 2019. V. 39. P. 640–654.
<https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1672678>
154. *Киселев В.Д., Исхакова Г.Г., Кашаева Е.А., Потанова Л.Н., Коновалов А.И.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2004. С. 2490–2495.
155. *Kiselev V.D., Kolesnikova A.O., Kornilov D.A.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 311. Article Number 113356.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113356>
156. *Lide D.R., Frederikse H.P.R.* *Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed.* Boca Raton—Ann Arbor—London—Tokyo: CRC Press, 1994–1995.
157. *Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 1777–1784.
<https://doi.org/10.1021/ja953467w>
158. *Roy N., Lehn J.-M.* // *Chem. Asian J.* 2011. V. 6. P. 2419–2425.
<https://doi.org/10.1002/asia.201100244>
159. *Kiselev V.D., Shakirova I.I., Kashaeva E.A., Potapova L.N., Kornilov D.A., Krivolapov D.B., Kononov A.I.* // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. P. 235–236.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.07.021>
160. *Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O.L.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 6775–6780.
<https://doi.org/10.1021/jp952873z>

DIELS–ALDER REACTION AS AN INDICATOR OF INTERNAL AND EXTERNAL INFLUENCES ON THE RATE AND EQUILIBRIUM. KINETICS, THERMOCHEMISTRY, CATALYSIS, HIGH PRESSURE. A REVIEW

Academician of the RAS **A. I. Konovalov^a**, **D. A. Kornilov^a**, and **V. D. Kiselev^{a,#}**

^a *A.M. Butlerov' Chemical Institute, Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation*

[#] *E-mail: vkiselev.ksu@gmail.com*

The Diels–Alder reaction (DAR), in addition to its enormous synthetic potential, is the most reliable testing ground for quantitative research of the influence of various internal and external factors on the rate and equilibrium. The influence of the energy of intermolecular orbital interaction is considered, then the influence of the enthalpy of the reaction. It is shown that the rate of the DAR can be described with the combined consideration of these factors. Kinetic and thermochemical data for DAR in the presence of Lewis acids are discussed. New data on the rate of the DAR flow during grinding of reagents in the solid phase generate many problems for further study. Finally, the analysis of extensive data on the high pressure effect on the rate and equilibrium of the DAR led the authors to the conclusion that the values of activation volumes and reaction volumes are not related to the mechanism of the DAR.

Keywords: Diels–Alder reaction, kinetics, catalysis, high pressure, volume parameters