

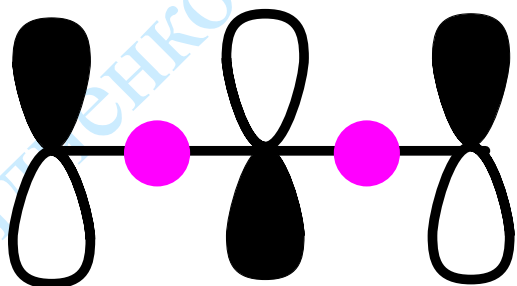
Стратегия органического синтеза

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 18

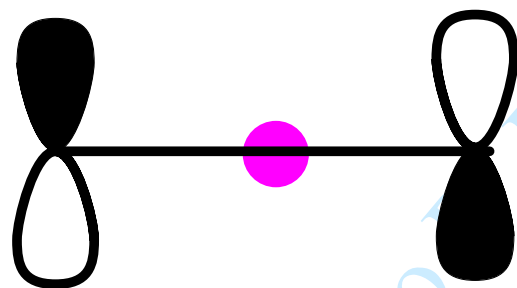
МО аллильного радикала



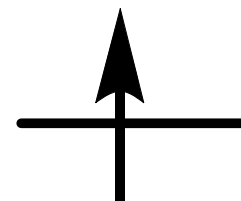
S



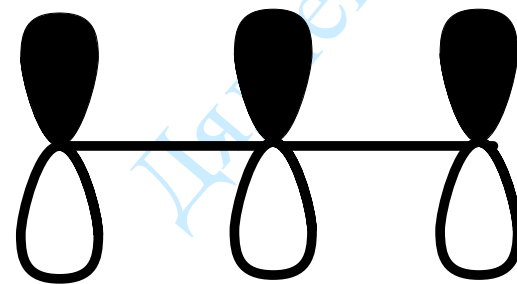
НСМО



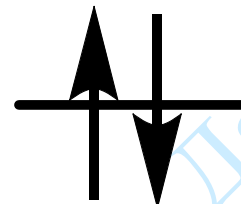
A



ВЗМО

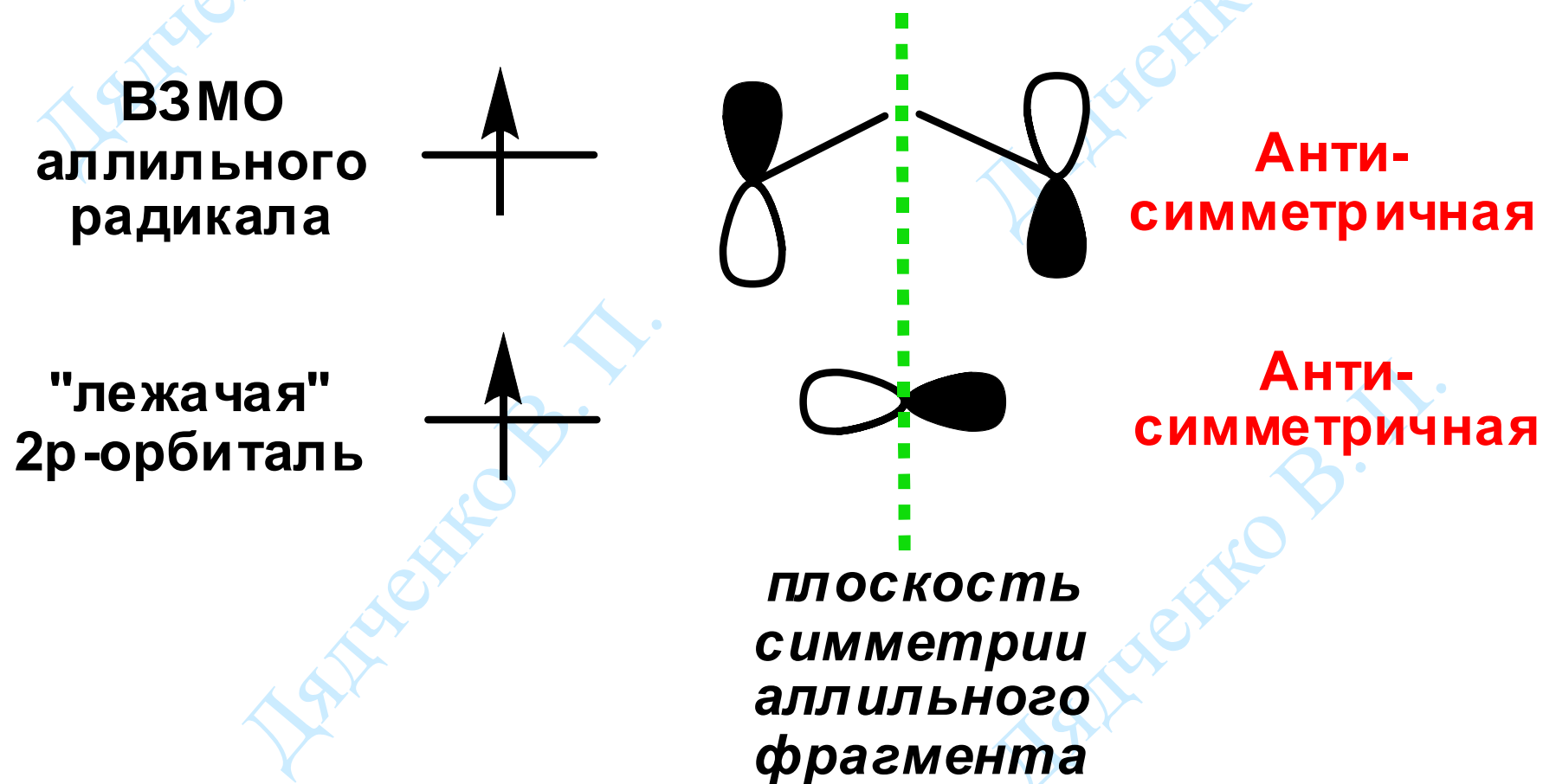


S

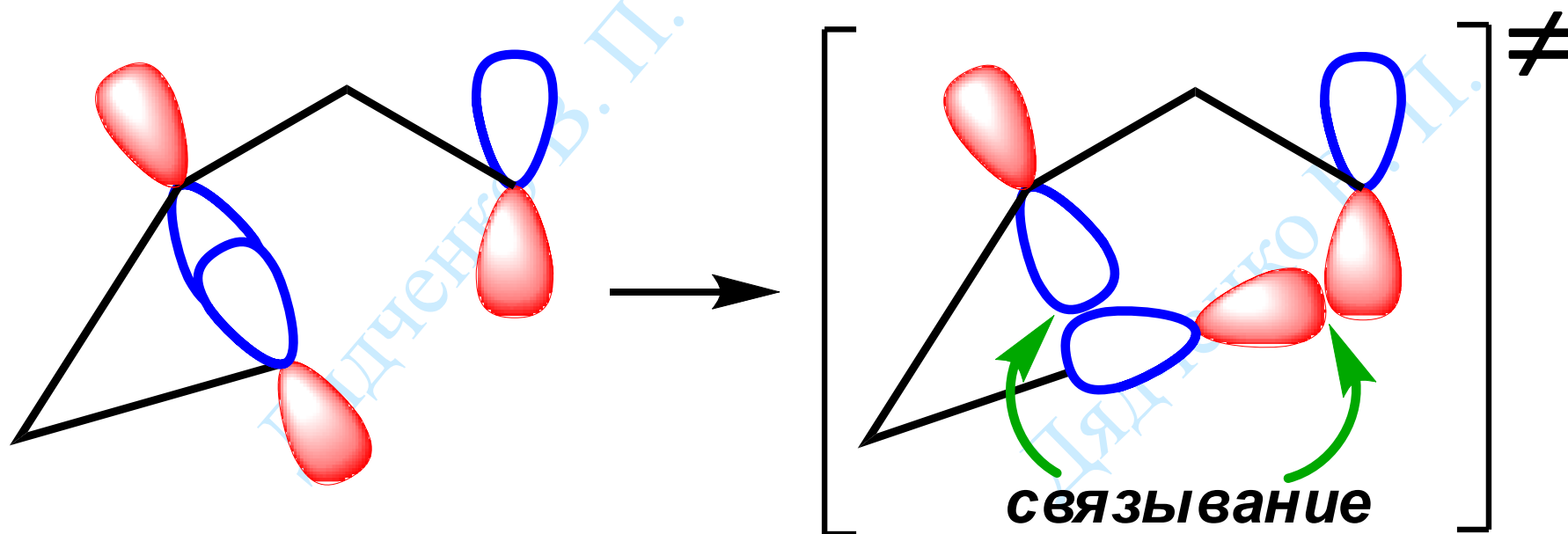
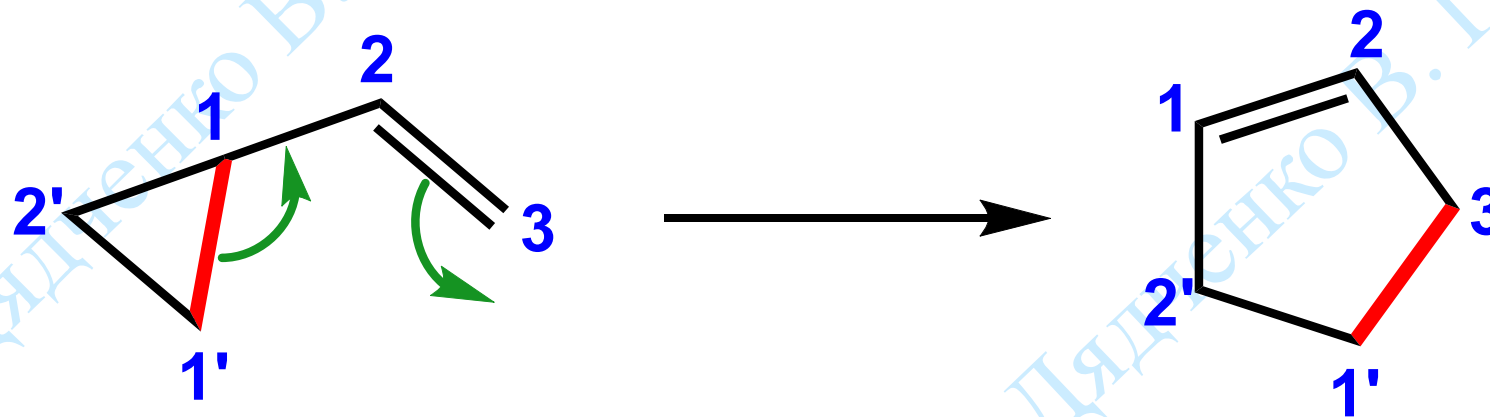


В ходе согласованной
перициклической реакции
свободные радикалы
не образуются

Соответствие симметрии орбиталей

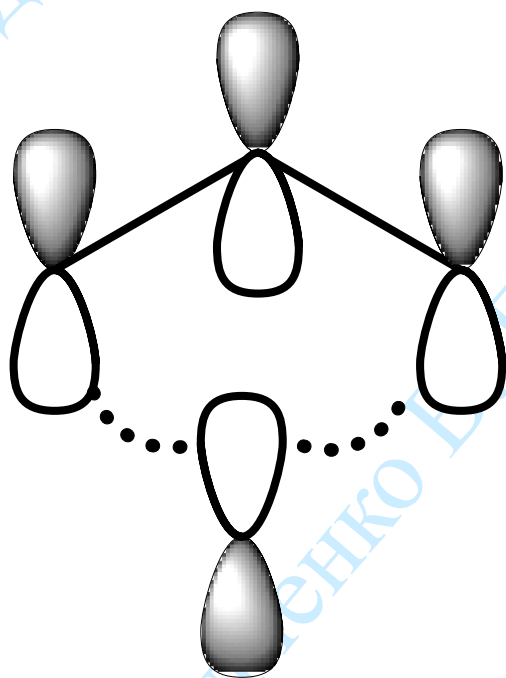


[1,3]-Сигматропный сдвиг связи C-C



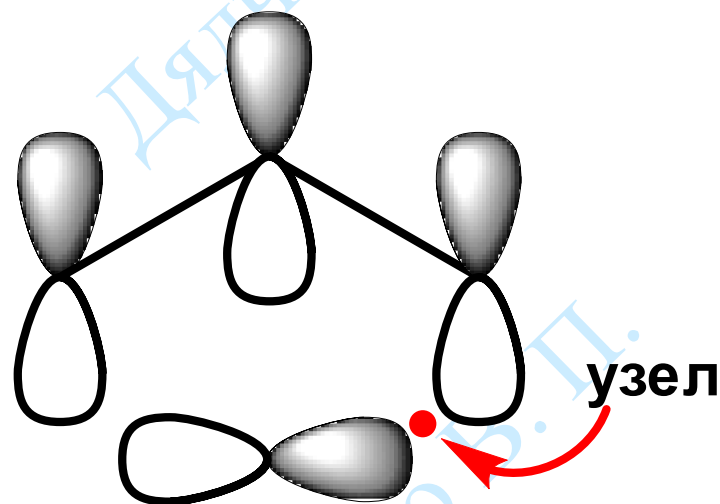
[1,3]-Сигматропный сдвиг связи С-С: анализ базисного набора орбиталей

Число электронов = 4



Число узлов = 0

Топология Хюккеля

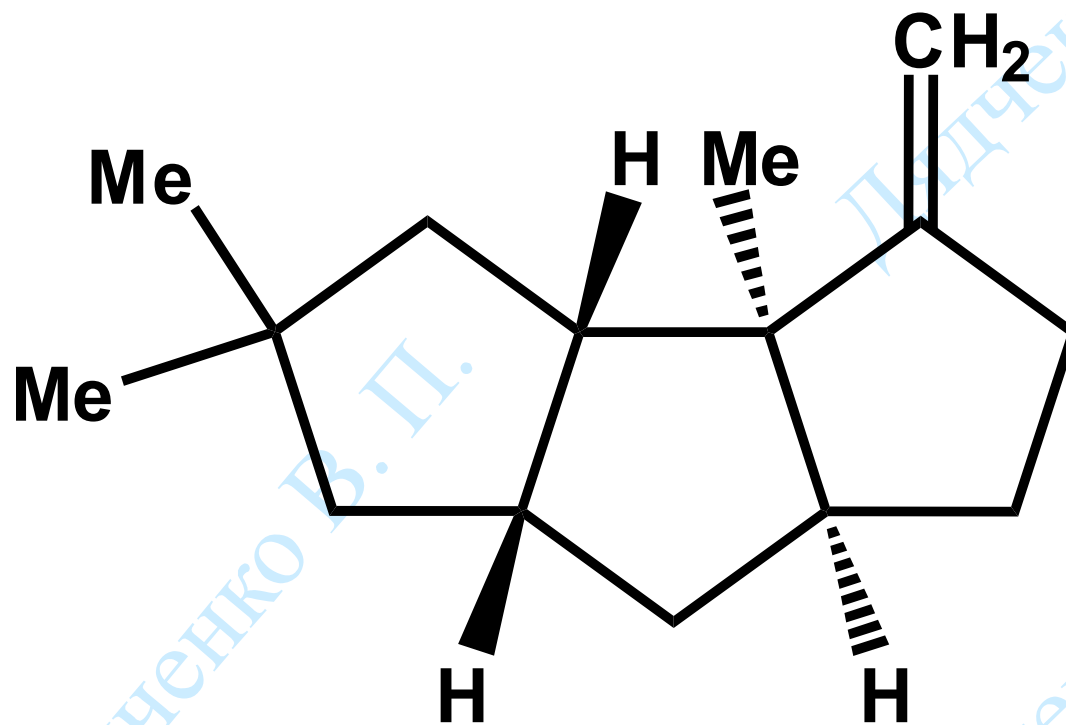


Число узлов = 1

Топология Мёбиуса

Гирсутен

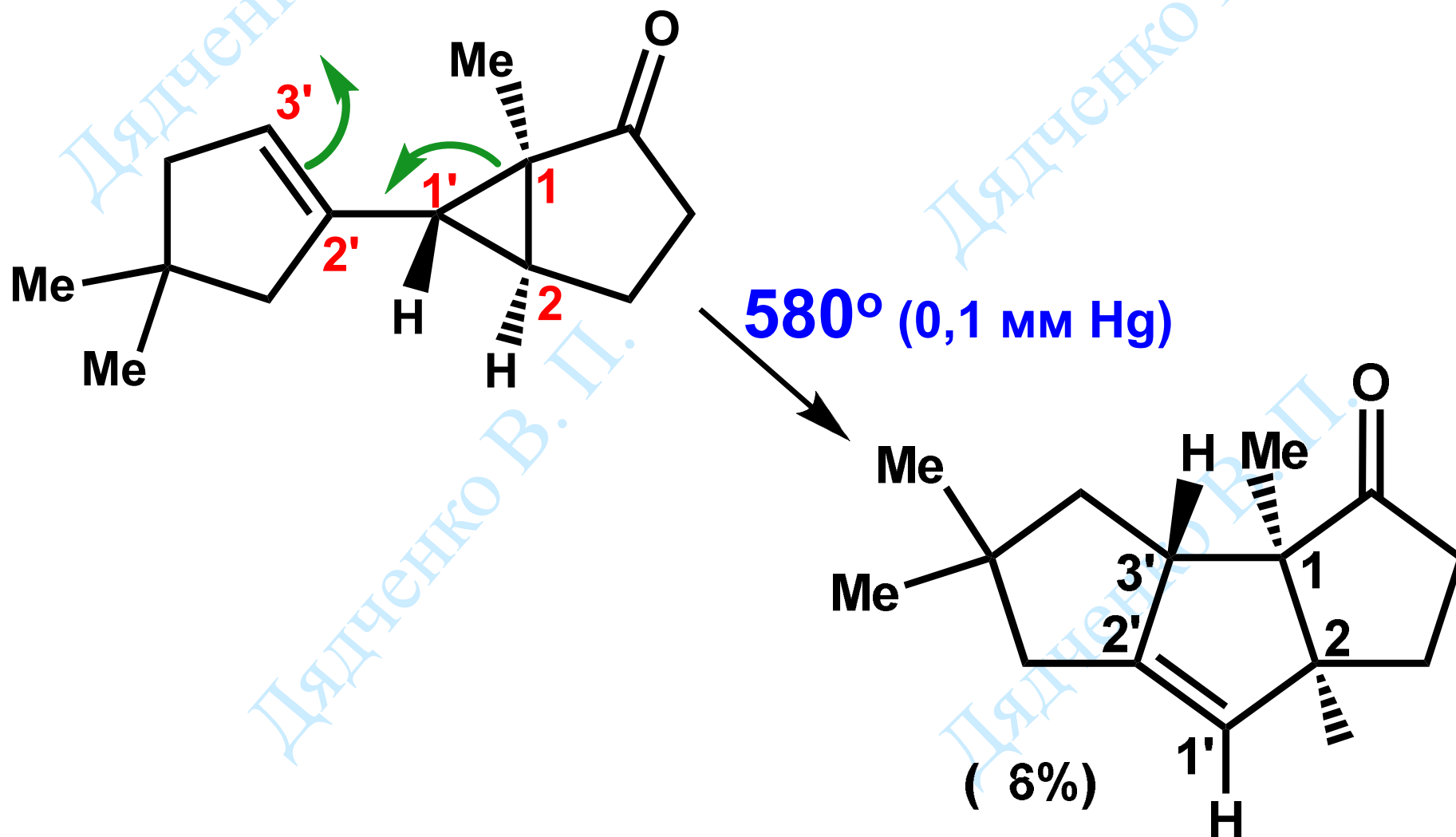
природный трициклопентаноид



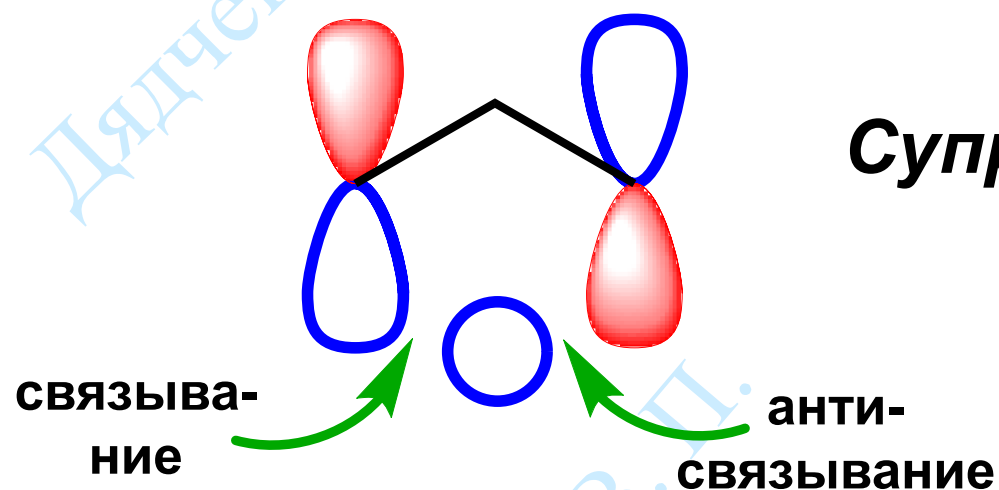
Антибиотическая и противораковая активность

Перегруппировка в синтезе гирсутена

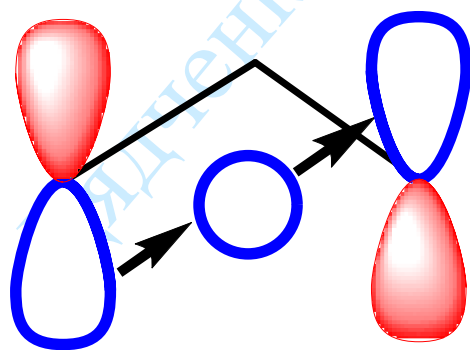
T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. R. Wilson, D. T. Mao,
J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6351



[1,3]-Сигматропный сдвиг водорода невозможен

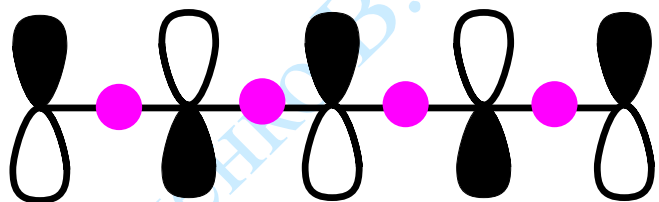


**Супраповерхностный
процесс**

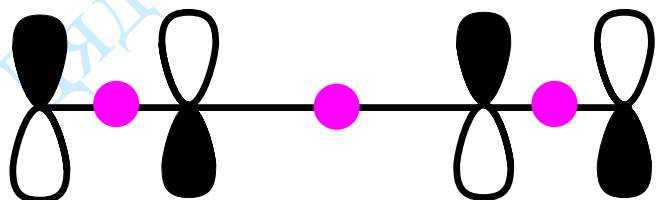


**Антароповерхностный
процесс**

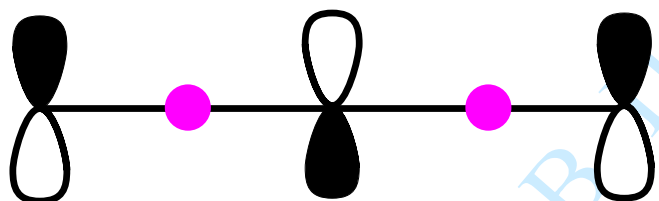
МО пентадиенильного радикала



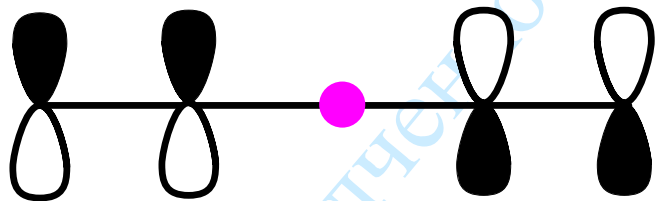
S —



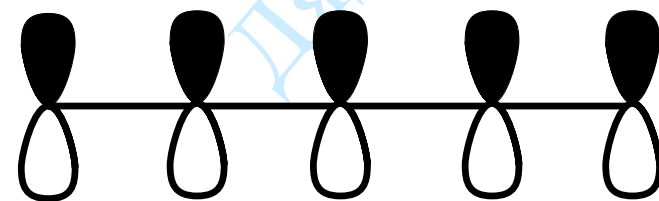
A —



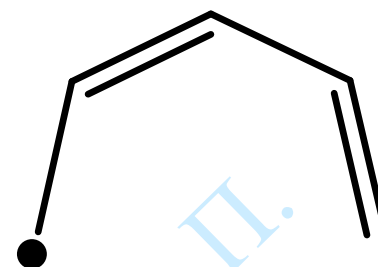
S \uparrow



A $\uparrow\downarrow$

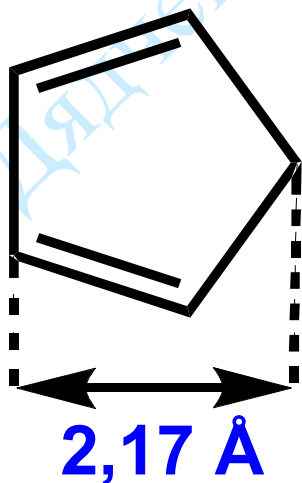


S $\uparrow\downarrow$

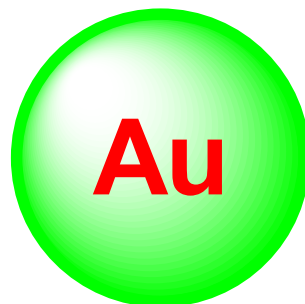


Циклопентадиенильные производные золота и олова

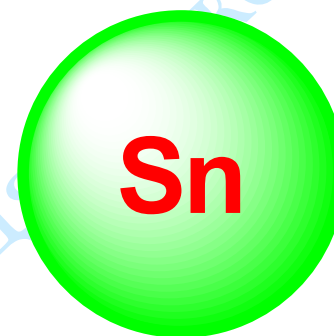
Диаметр атома



2,88 Å



Au



Sn

3,16 Å



Синтезы на основе электроциклических реакций

Электроциклические реакции

**Процессы
замыкания или раскрытия цикла,
сопровождающиеся изменением числа
сопряженных π - и σ -связей.**

*При замыкании цикла
число π -связей уменьшается на одну,
и возникает новая σ -связь.*

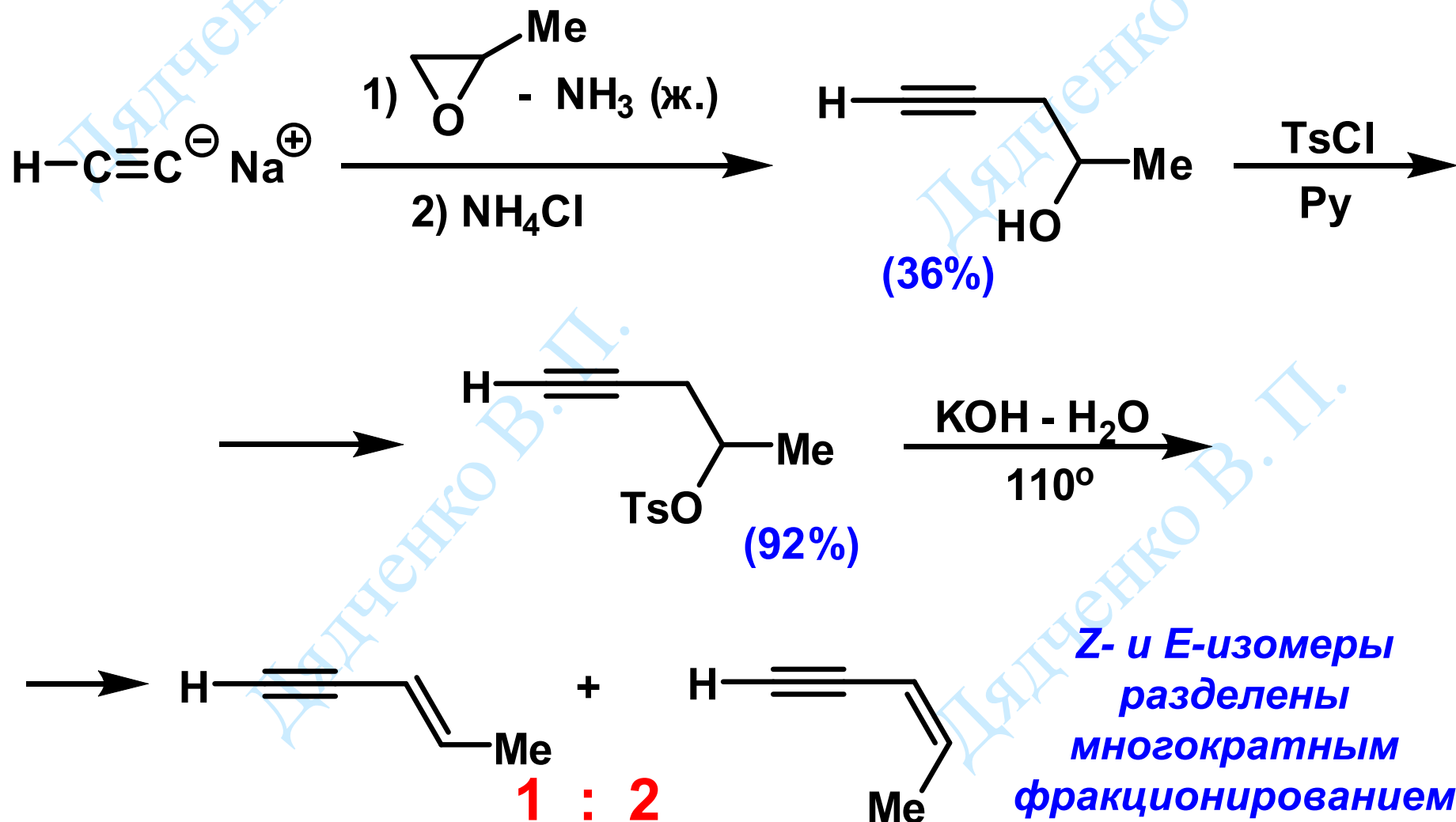
При раскрытии цикла все происходит наоборот.

Синтез Z- и E-енинов

L. J. Haynes, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 954.

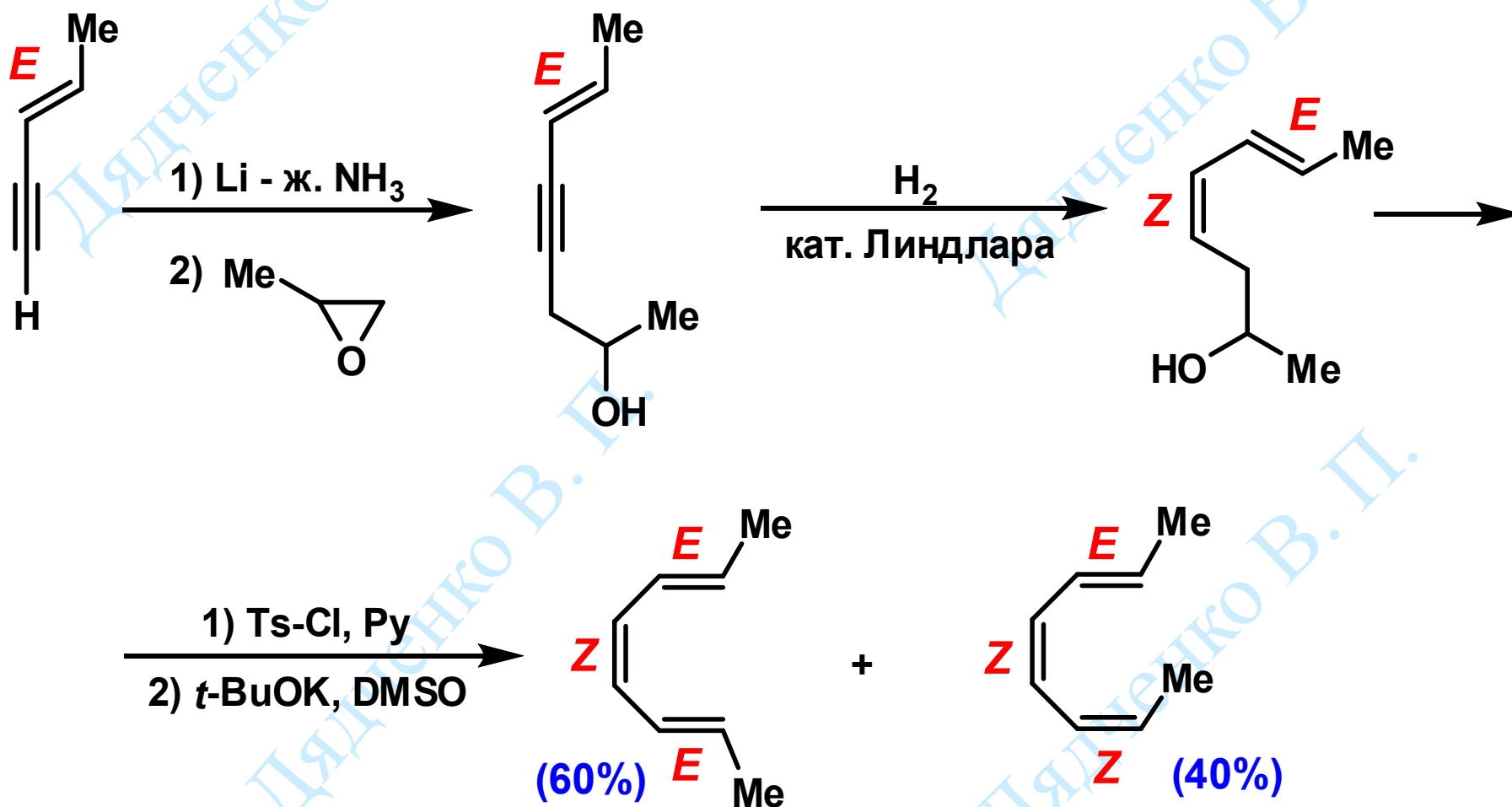
G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3650.

E. N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, W. Pippin, *Tetrahedron*, 1973, v. 29, p. 3781



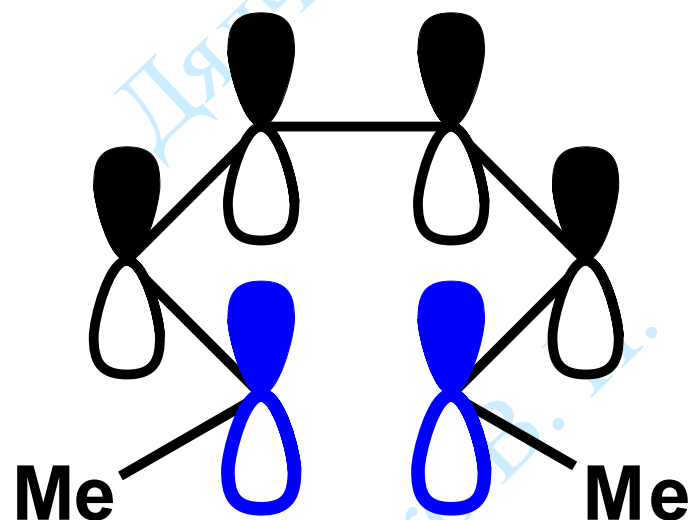
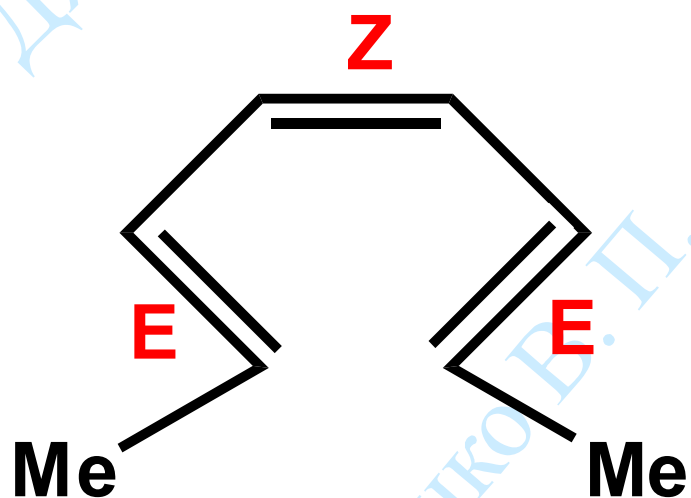
Синтез октатриенов

E. N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, *Tetrahedron Lett.*, 1965, v. 6, p. 385



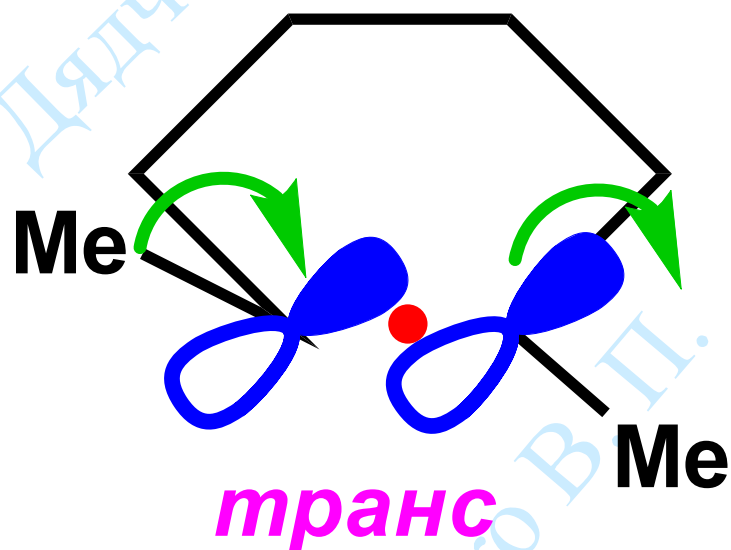
разделены препаративной
газовой хроматографией

Базисный набор р-орбиталей сопряженного октатриена

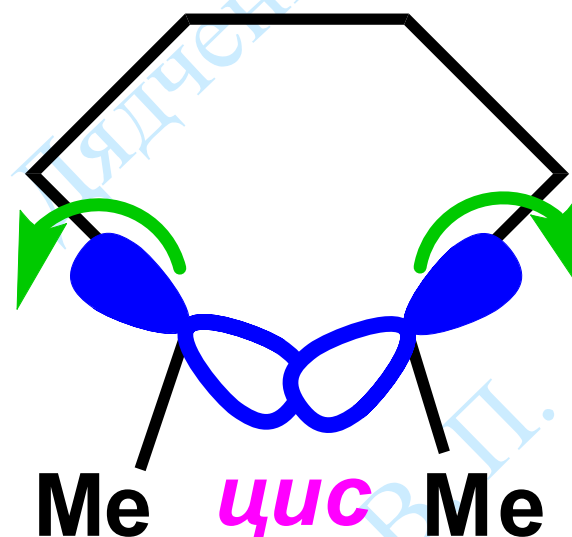


Конротаторное и дисротаторное замыкание цикла

$$\text{Число электронов } 6 = 4n + 2$$



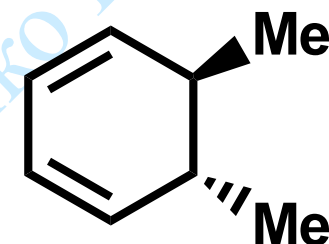
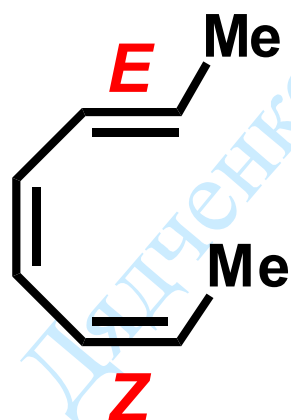
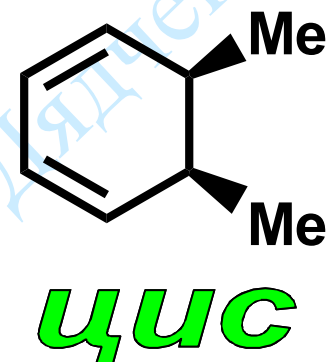
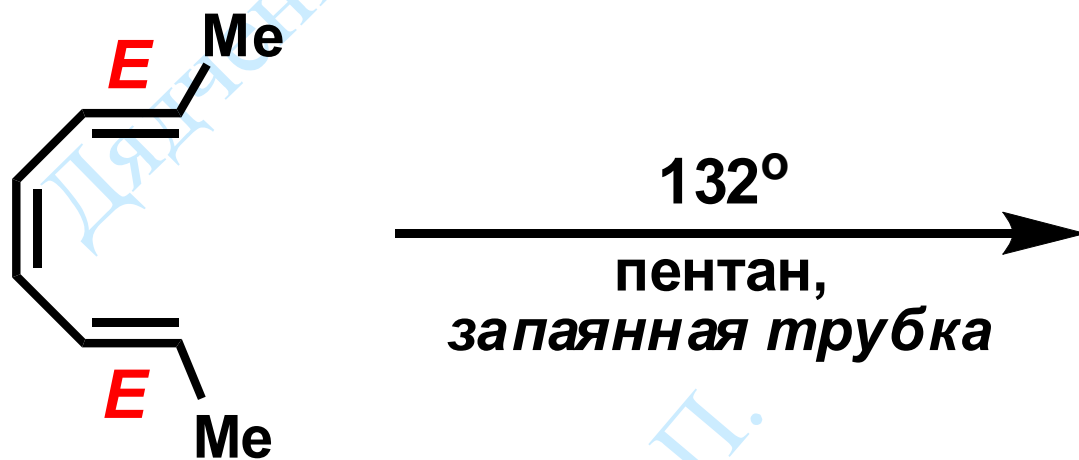
Конротаторно: 1 узел,
топология Мёбиуса.
Антиароматическое
переходное состояние



Дисротаторно: 0 узлов,
топология Хюккеля.
Ароматическое
переходное состояние

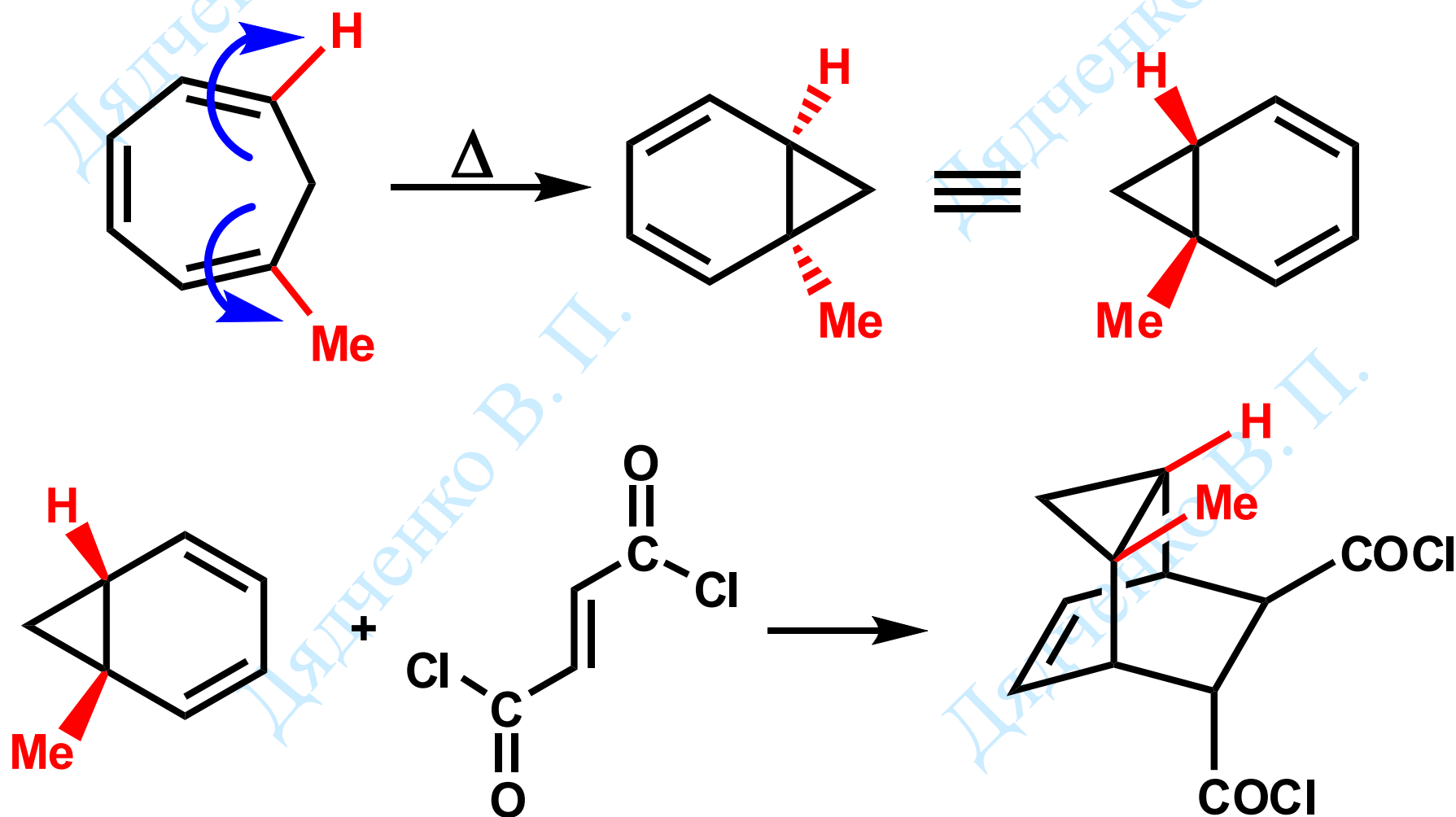
Стереоселективность электроциклической реакции

E. N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, *Tetrahedron Lett.*, 1965, v. 6, p. 385



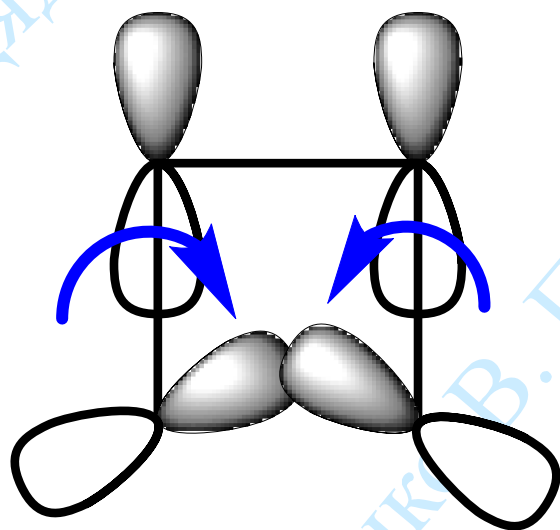
Дисротаторная циклизация в синтезе пенталенолактона

H.-J. Kang, C. S. Ra, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, p. 9384



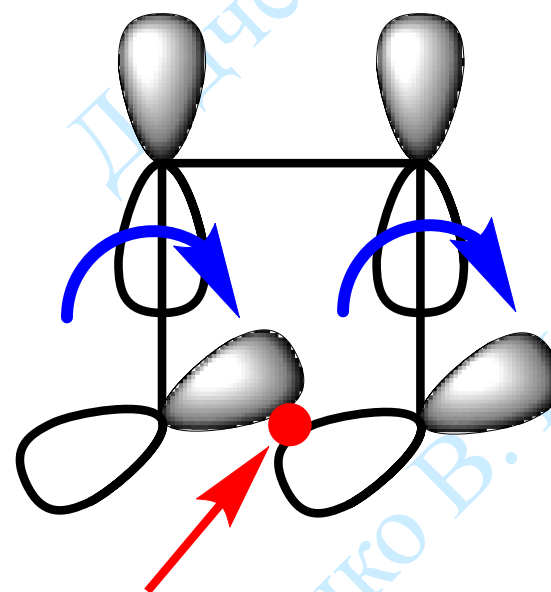
Замыкание четырехчленного цикла: анализ базисного набора орбиталей

Число электронов = 4



Дисротаторно

Топология Хюккеля



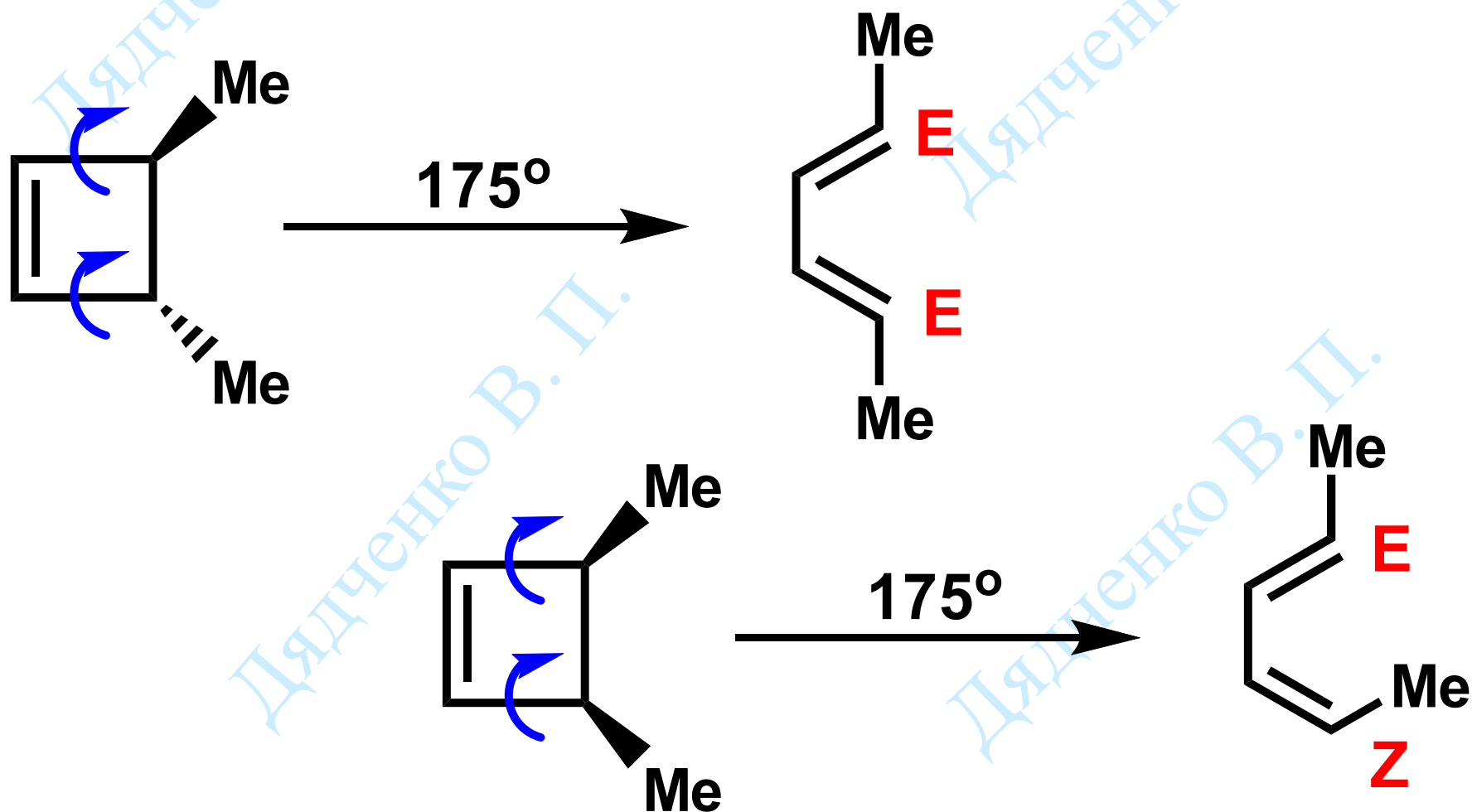
узел

Конротаторно

Топология Мёбиуса

Конротаторное раскрытие четырёхчленного цикла

R. E. K. Winter, *Tetrahedron Lett.*, 1965, v. 6, p. 1207





Иван Никол аевич Назаров

1 96 - 1957

Электроциклическая перегруппировка Назарова

И. Н. Назаров, *Усп. химии*, 1951, т. 20, с. 71;

K. L. Habermas, S. E. Denmark, T. K. Jones, *Org. React.*, 1994, v. 45, p. 1.

