

Стратегия органического синтеза

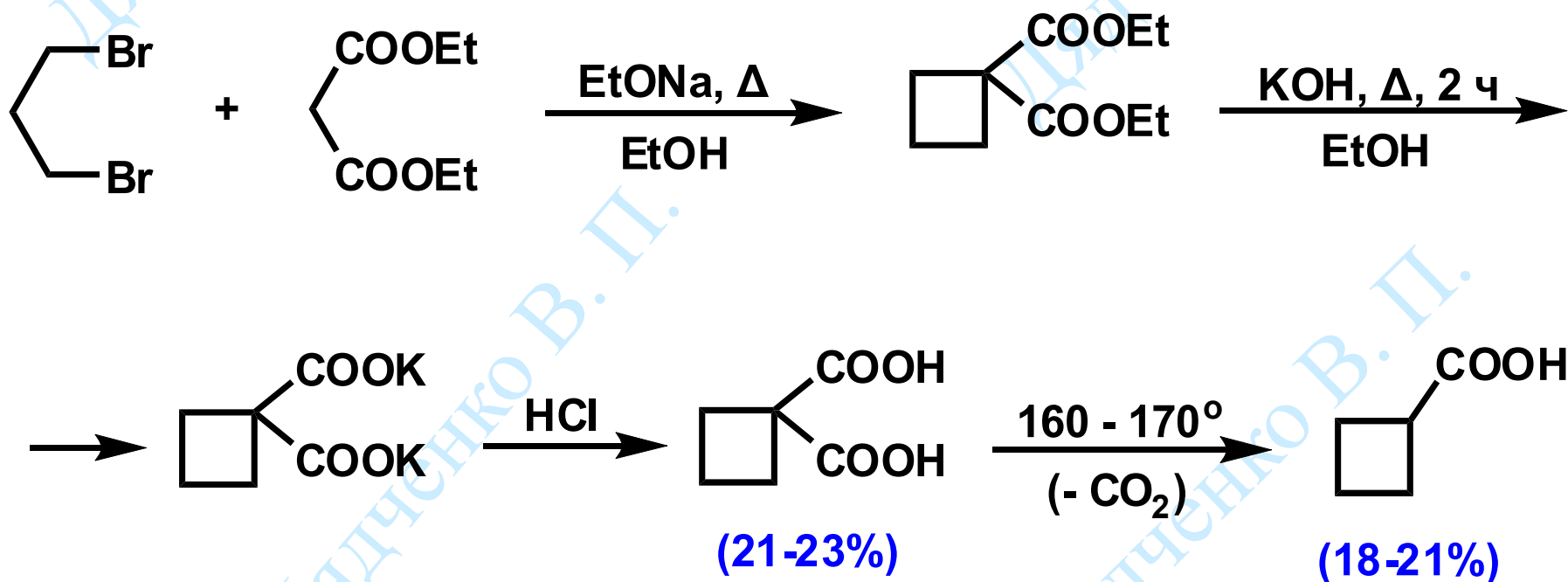
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

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

Лекция 16

Создание четырехчленного цикла малоновым синтезом

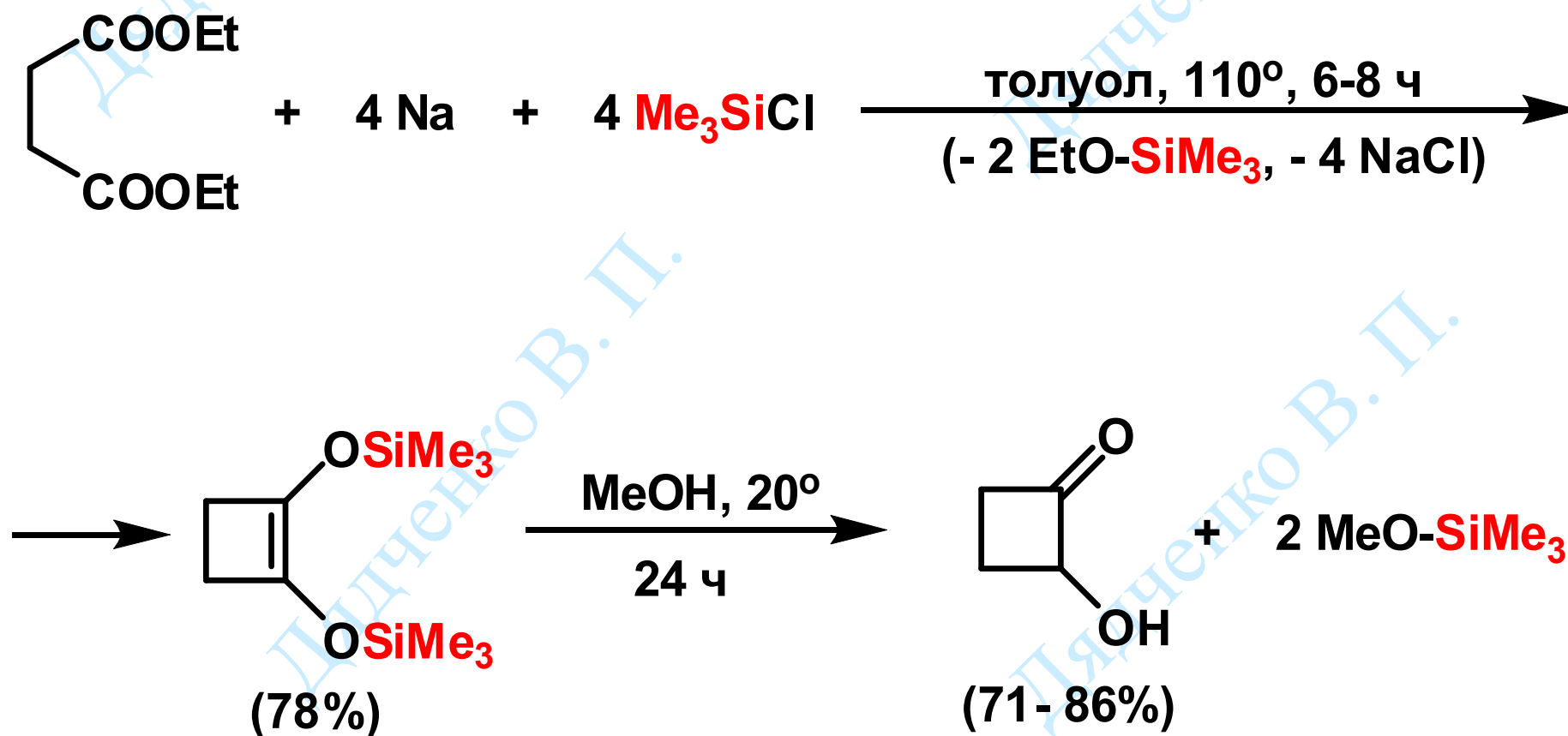
Г. Хейсинг, Ф. Стодола,
Синтезы органических препаратов, сб. 3, 1952, с. 490



Суммарный выход 4-5%

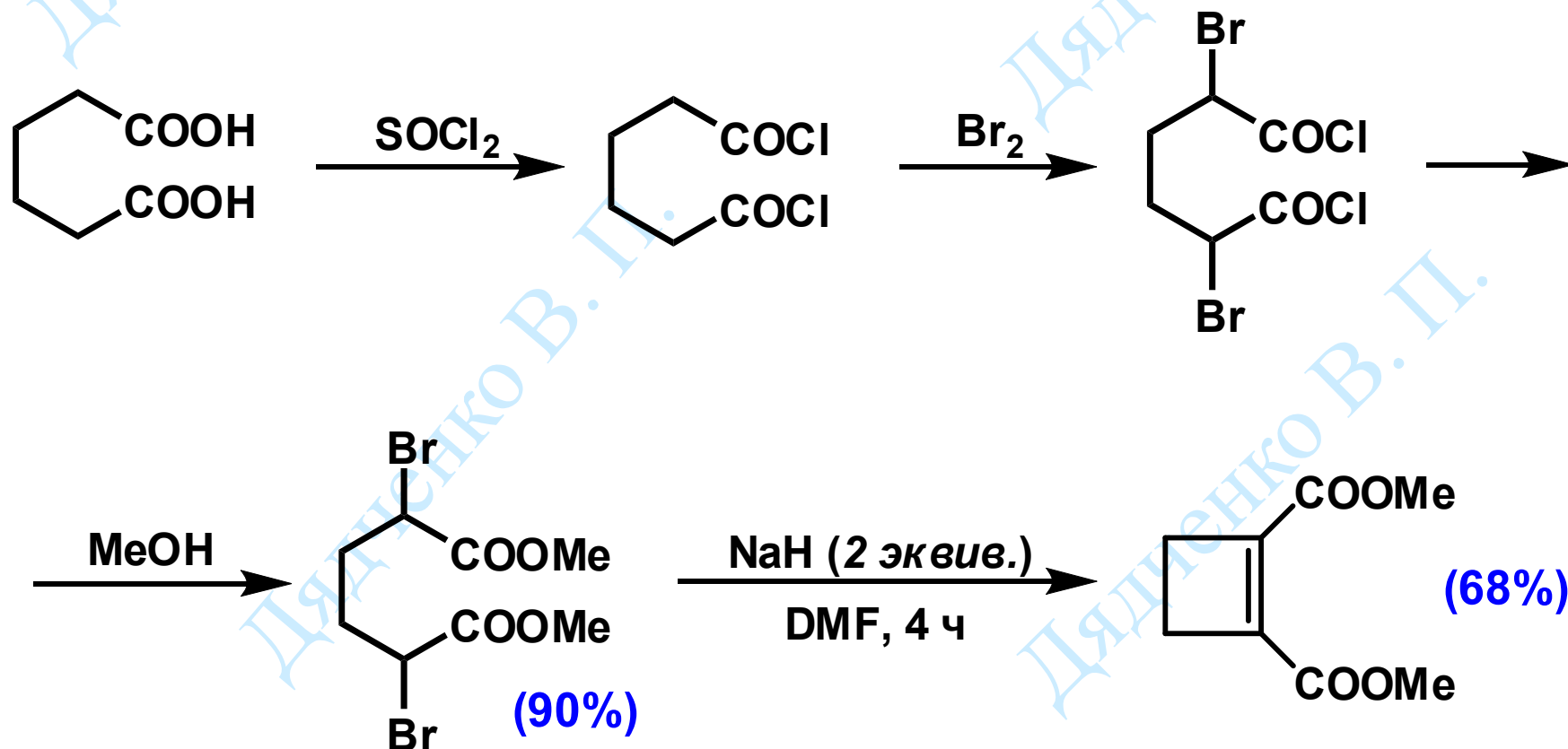
Создание четырехчленного цикла ацилоиновой конденсацией

J. J. Bloomfield, J. M. Nelke, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 167



Общий метод создания 4-, 5-, 6- и 7-членных циклов

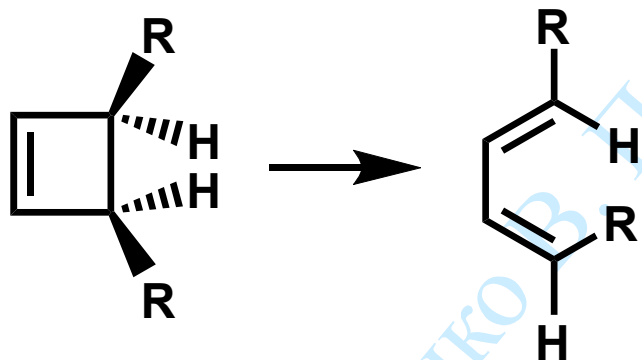
П. Гуа, Д. Санаран, *Синтезы органических препаратов*, сб. 4, 1953, с. 342;
R. N. McDonald, R. R. Reitz, *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 2418



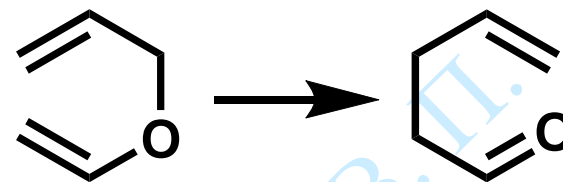
Перициклические реакции в синтезе

Перициклические реакции

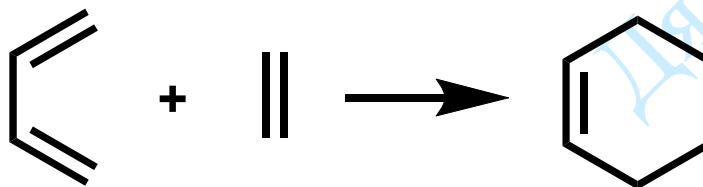
ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
РЕАКЦИИ



СИГМАТРОПНЫЕ
ПЕРЕГРУППИРОВКИ



РЕАКЦИИ
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ



**Руководства
по перициклическим реакциям**

Ian Fleming

***Molecular Orbitals and
Organic Chemical Reactions.***

Reference Edition,

Wiley, Chichester, 2010, 515 pp.

S. Sankararaman

Pericyclic Reactions - a Textbook

Wiley, Weinheim, 2005, 418 pp.

*Все
перициклические реакции
обратимы*

Обозначение реакций циклоприсоединения

[m + k]-циклоприсоединение (**m** > **k**),

где

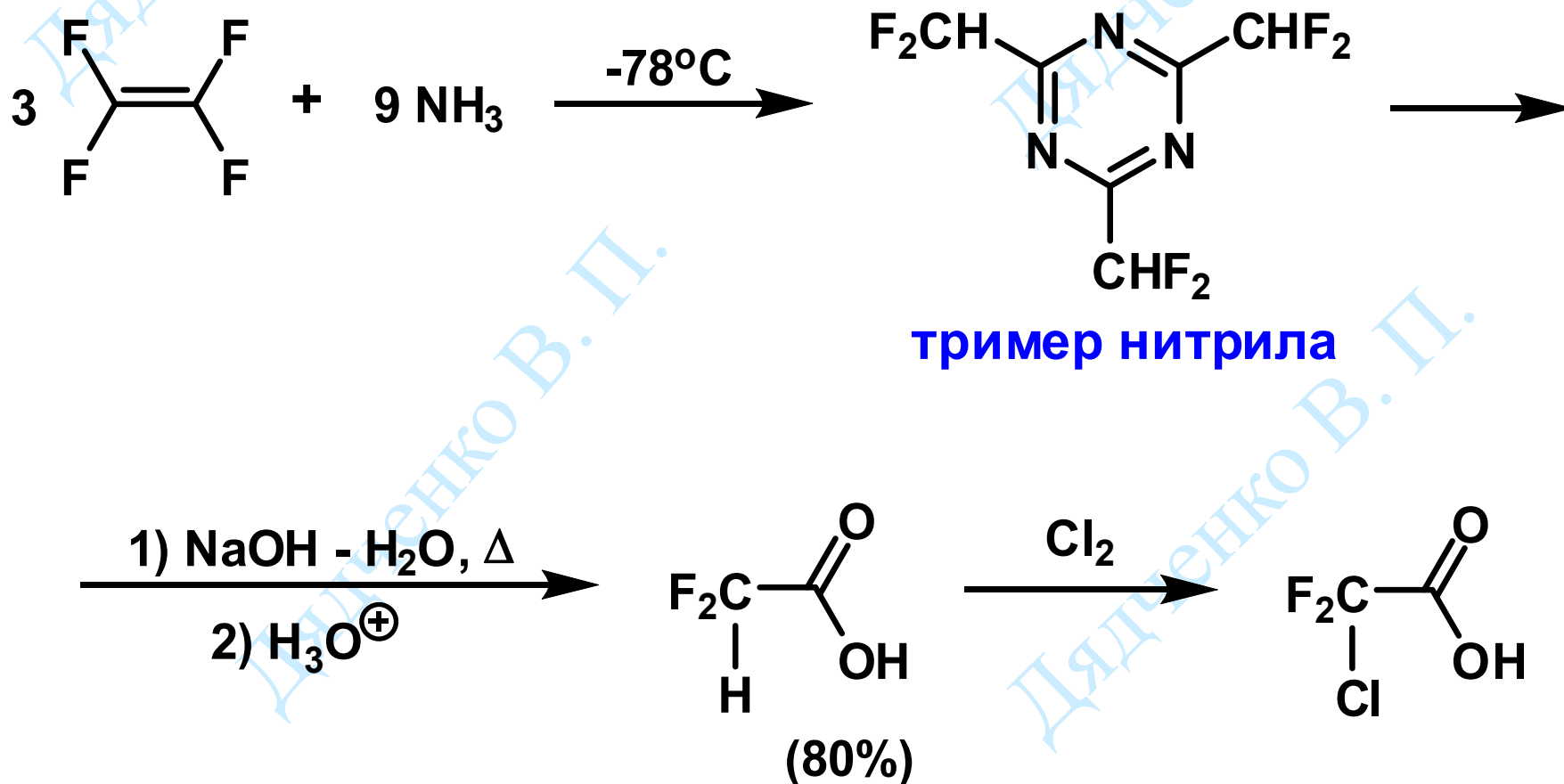
1) **m** и **k** – число π -электронов
каждого реагента, участвующих в процессе

либо

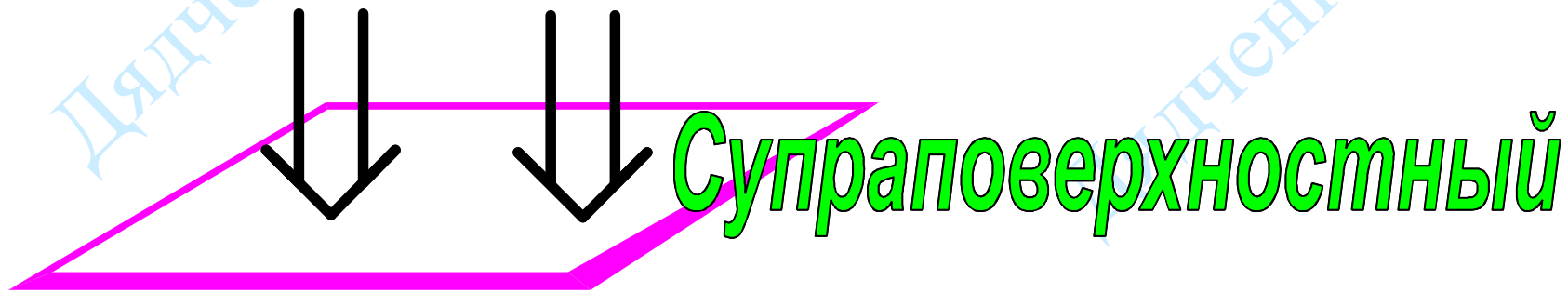
2) **m** и **k** – число атомов каждого реагента,
принимающих участие в образовании цикла

Синтез дифтор-хлоруксусной кислоты

A. Henne, R. L. Pelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 1426



Супраповерхностные и антараповерхностные процессы



Три подхода к описанию перициклических реакций

1) Построение корреляционных диаграмм

Вудворд - Хоффман

2) Метод возмущения граничных орбиталей

Флеминг - Фукуи

3) Анализ топологии базисного набора атомных орбиталей

Дьюар - Хайльброннер

Дядченко В. П.

[2+2]-Циклоприсоединение:

анализ топологии

базисного набора орбиталей

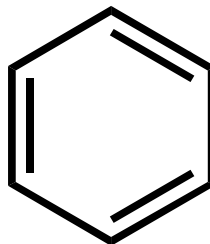
Дядченко В. П.

Дядченко В. П.

Аннулены



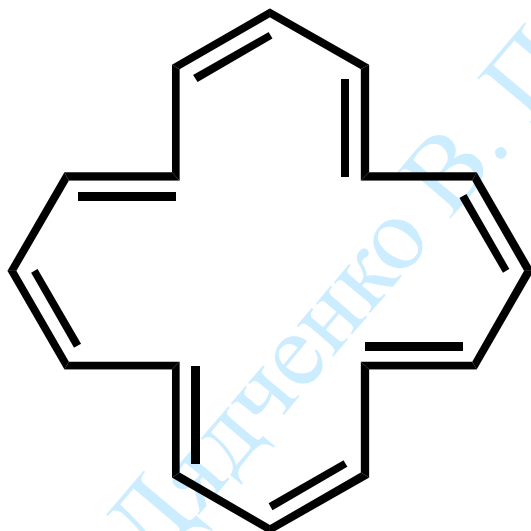
[4]-аннулен



[6]-аннулен



[8]-аннулен

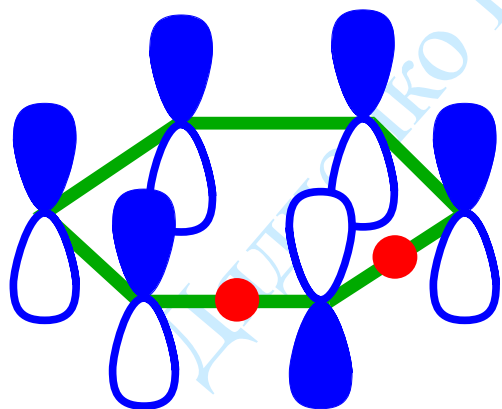
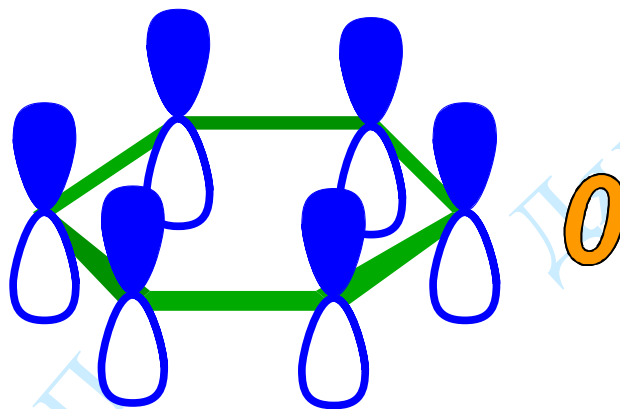


[16]-аннулен

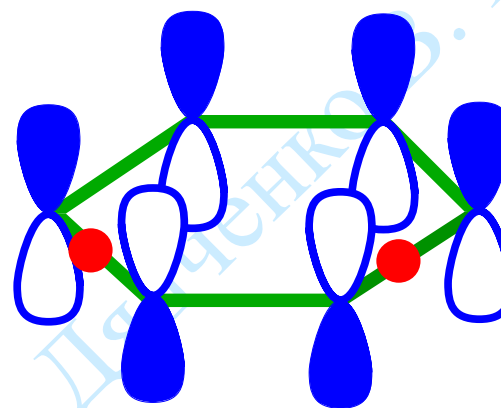


[18]-аннулен

Топология Хюккеля: *четное число узлов*

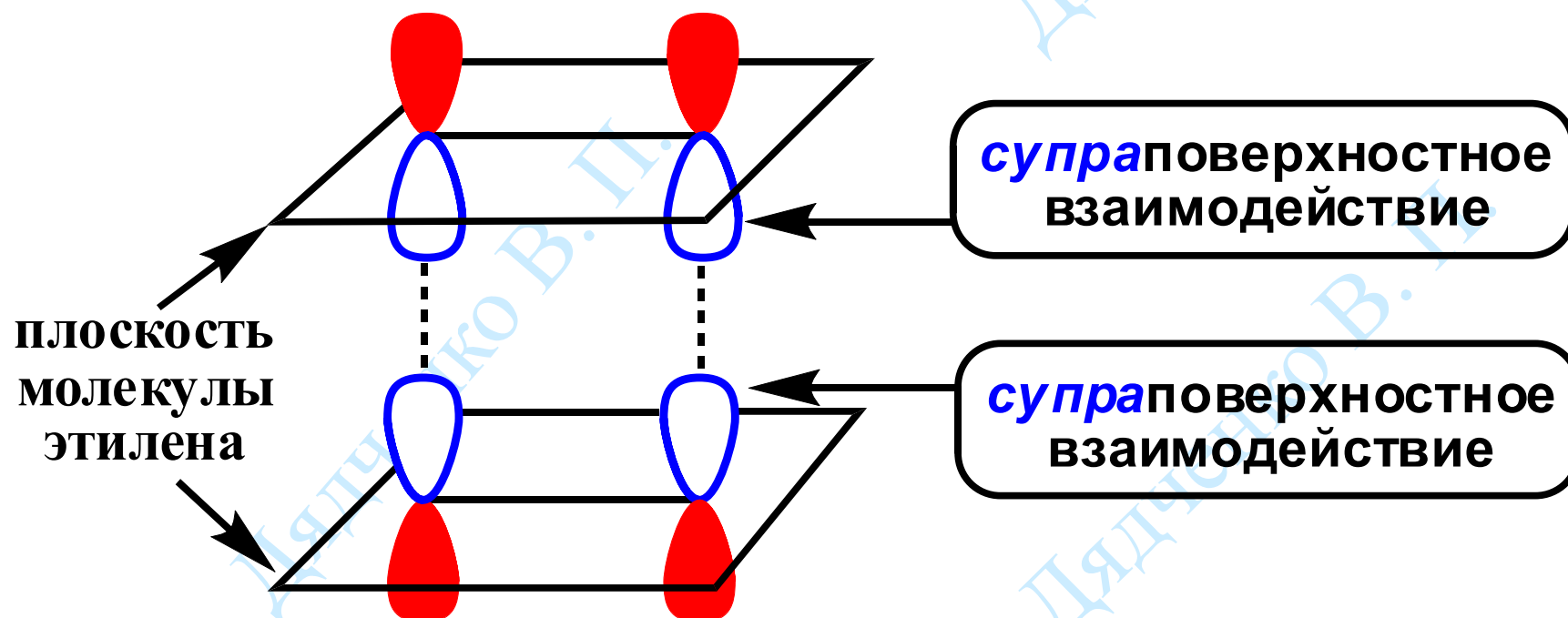


2

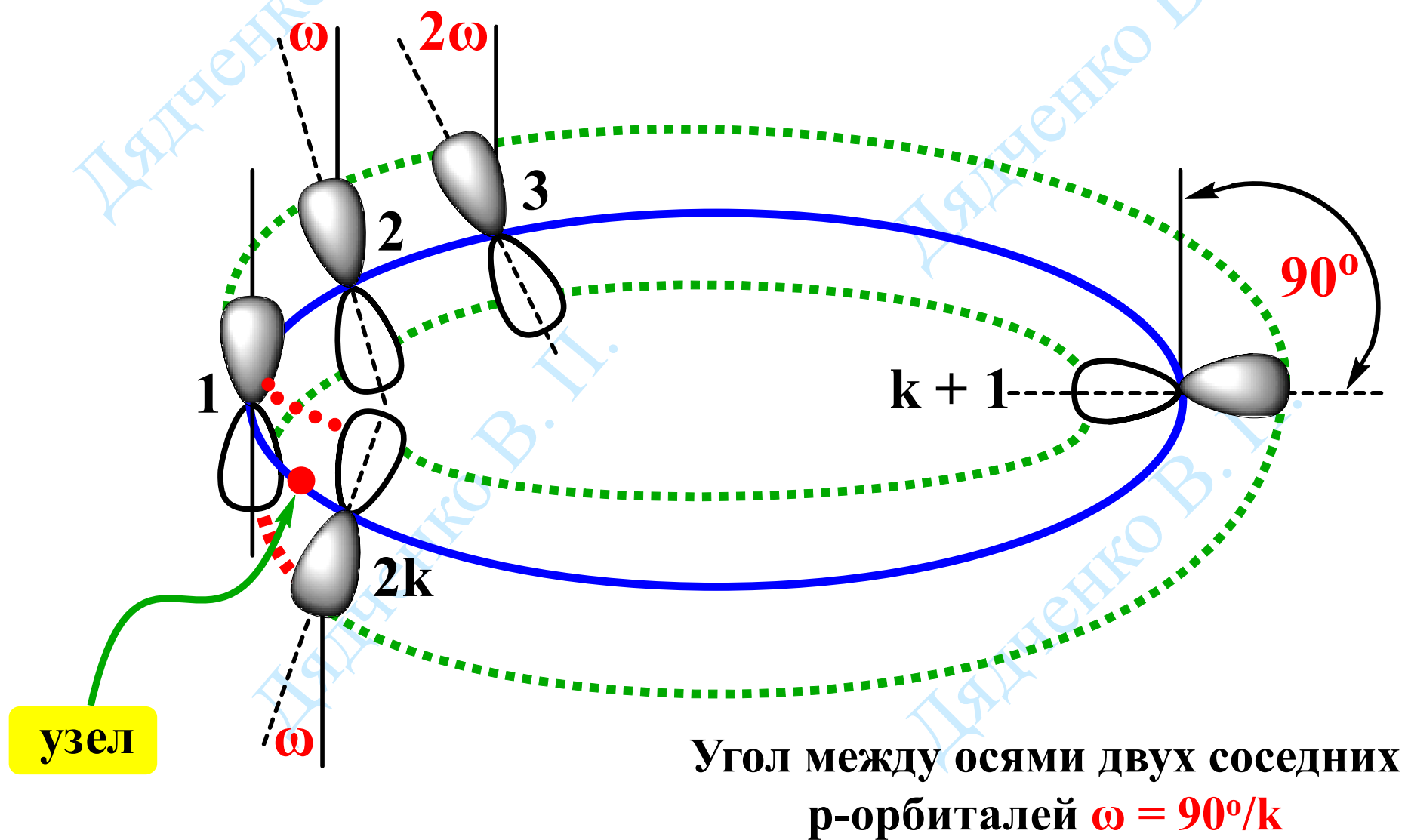


Анализ базисного набора орбиталей (топологический подход)

Супра-супраповерхностное взаимодействие:
0 узлов – **топология Хюккеля**, 4 π -электрона,
антиароматическое переходное состояние



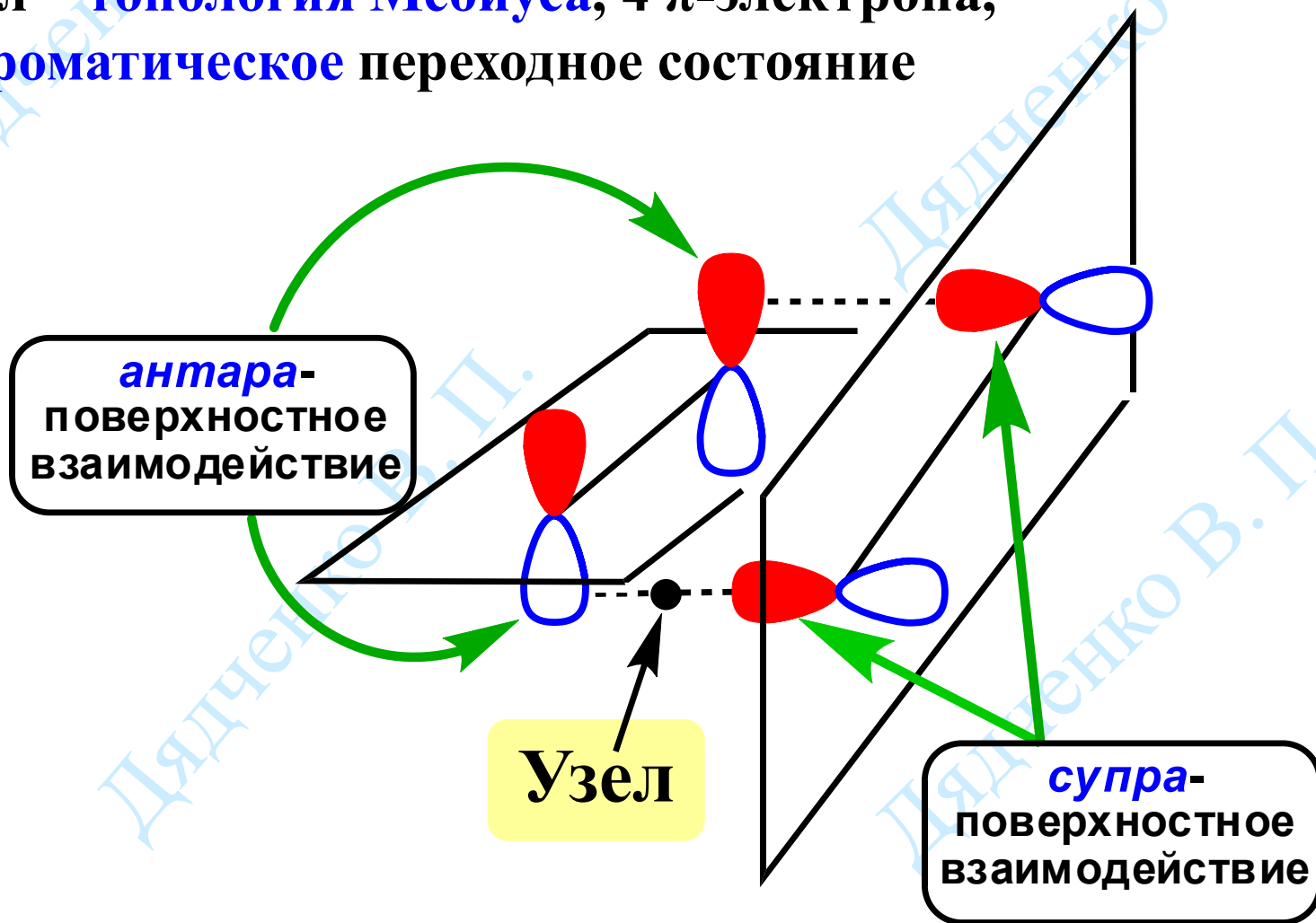
[2k]-Аннулен с нечетным числом узлов: топология Мёбиуса



Анализ базисного набора орбиталей (топологический подход)

Супра-антараповерхностное взаимодействие:

1 узел – топология Мёбиуса, 4 π -электрона,
ароматическое переходное состояние



Подход Дьюара-Хайльброннера

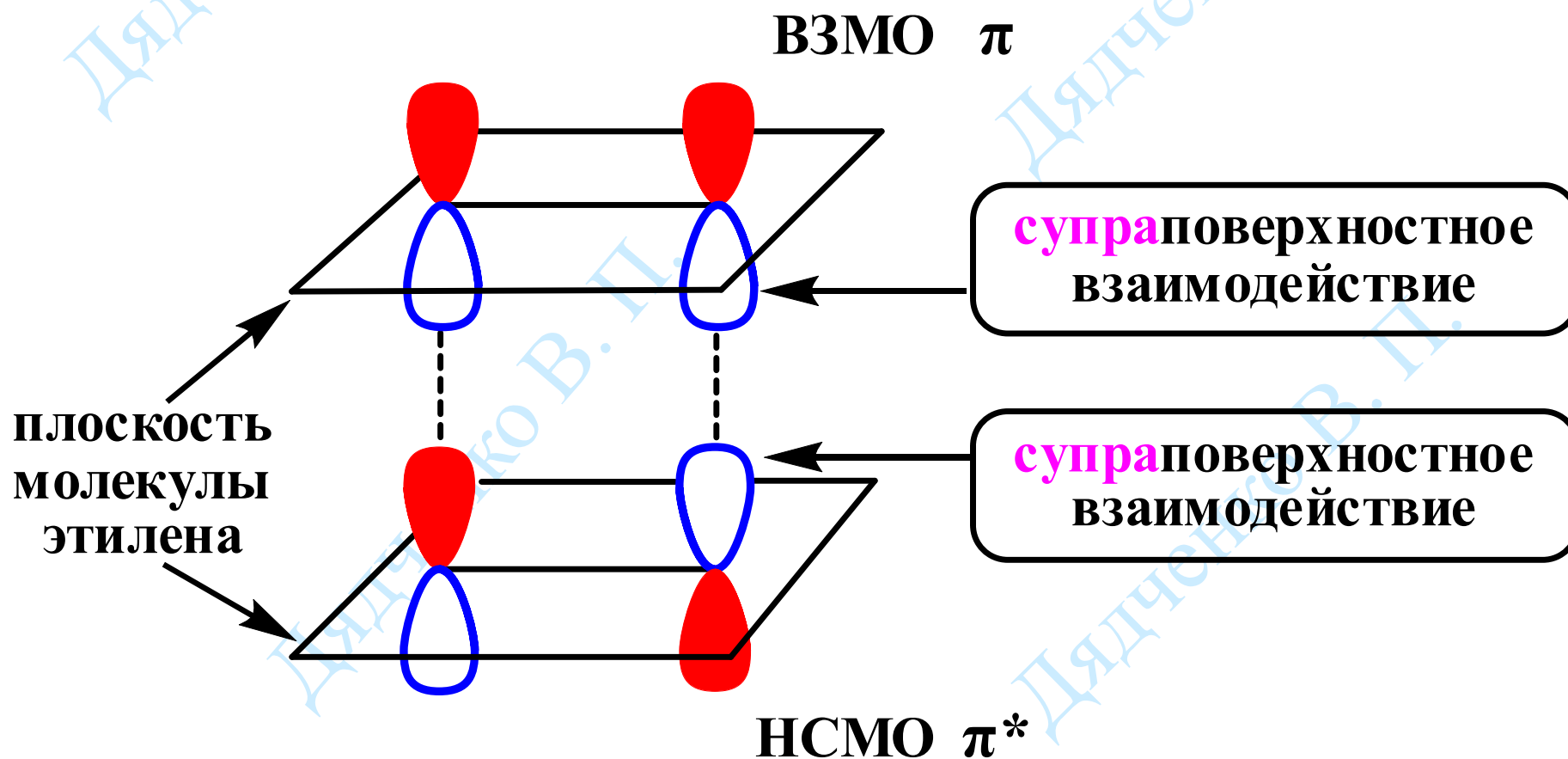
Топология системы р-орбиталей	Число электронов	Характер переходного состояния
Топология Хюккеля	$4n$	антиароматическое
	$4n + 2$	ароматическое
Топология Мёбиуса	$4n$	ароматическое
	$4n + 2$	антиароматическое

[2+2]-Циклоприсоединение:
возмущение
граничных орбиталей

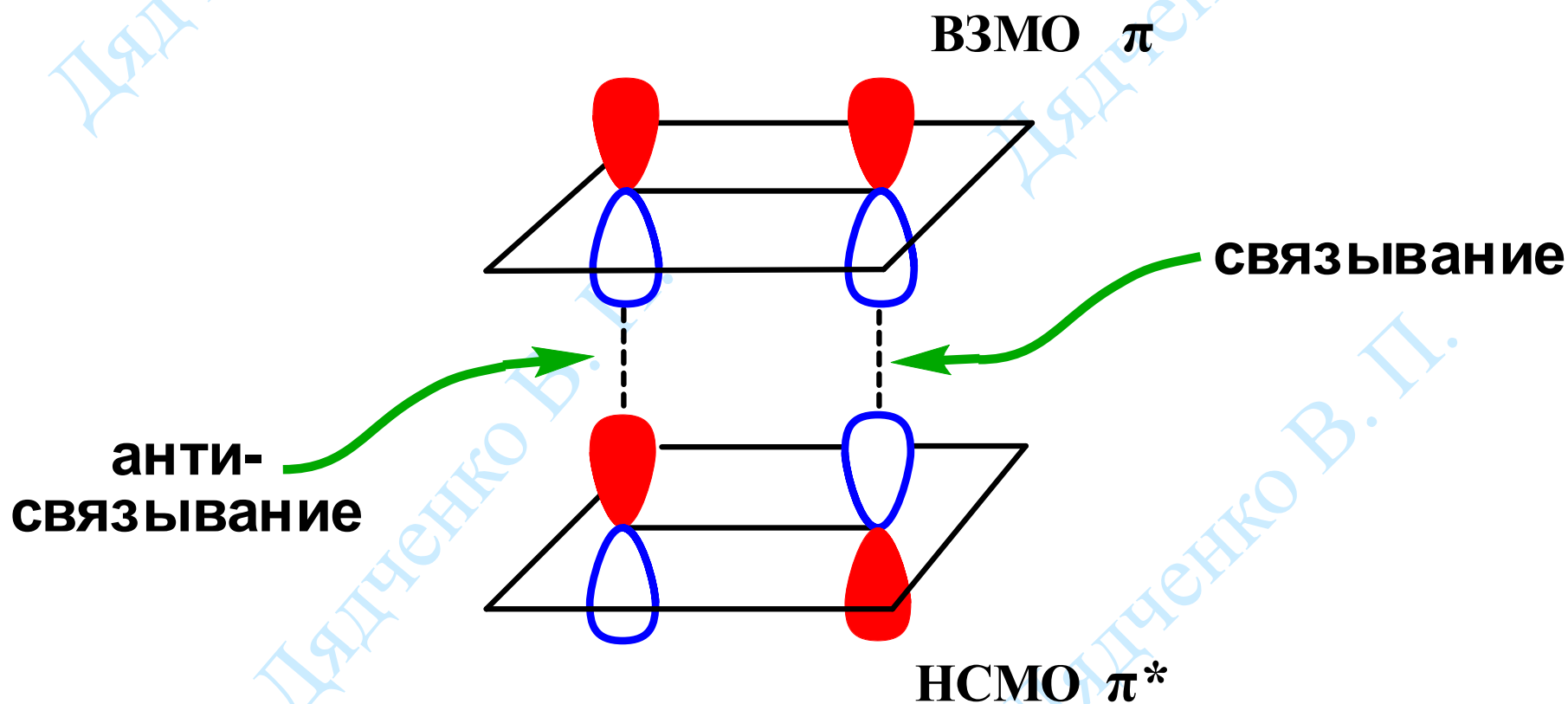
"Взаимодействие" граничных орбиталей

**Стабилизировать
переходное состояние
могут лишь
комбинации граничных орбиталей,
*соответствующих друг другу
по симметрии.***

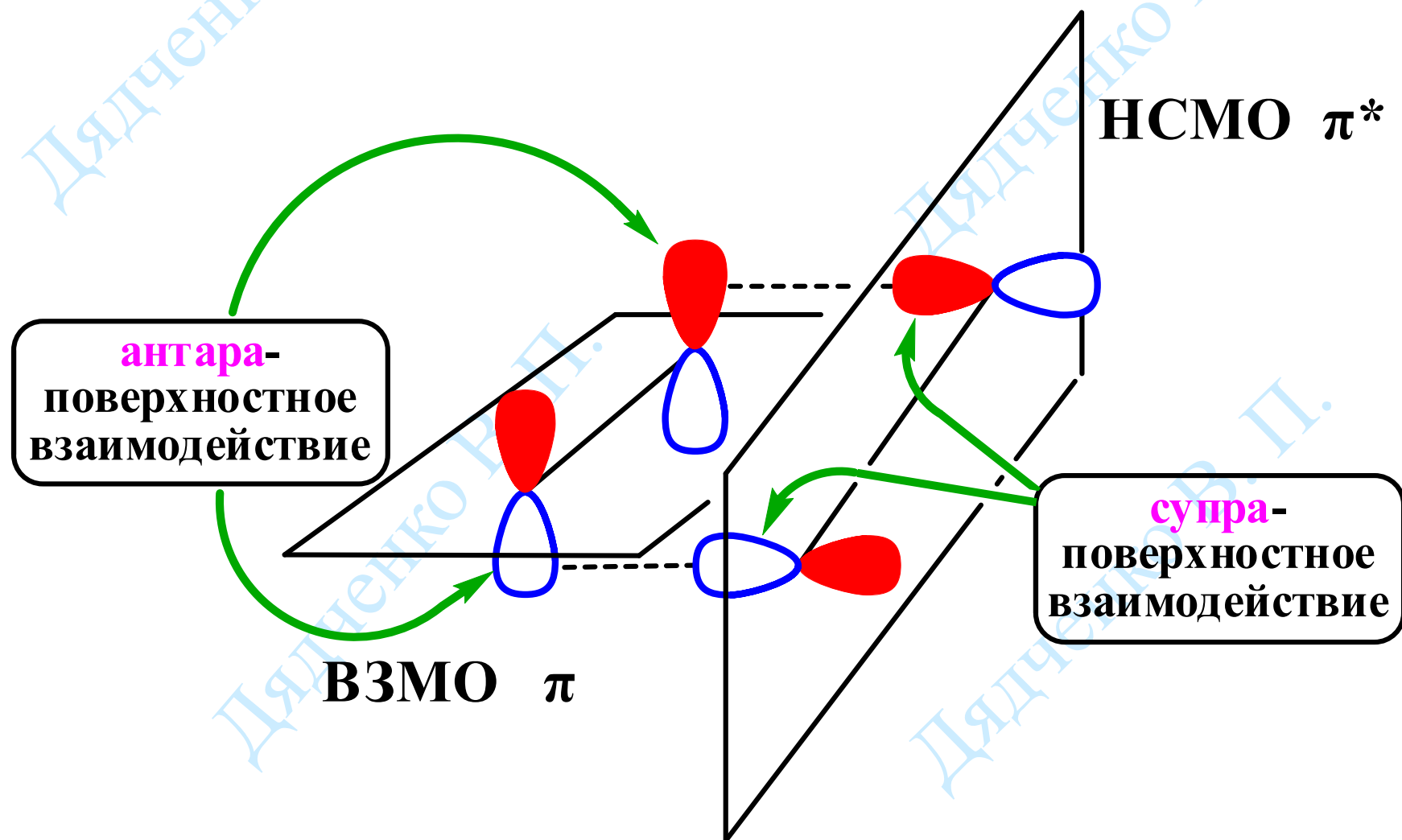
Супра-супраповерхностное взаимодействие граничных орбиталей молекул этилена



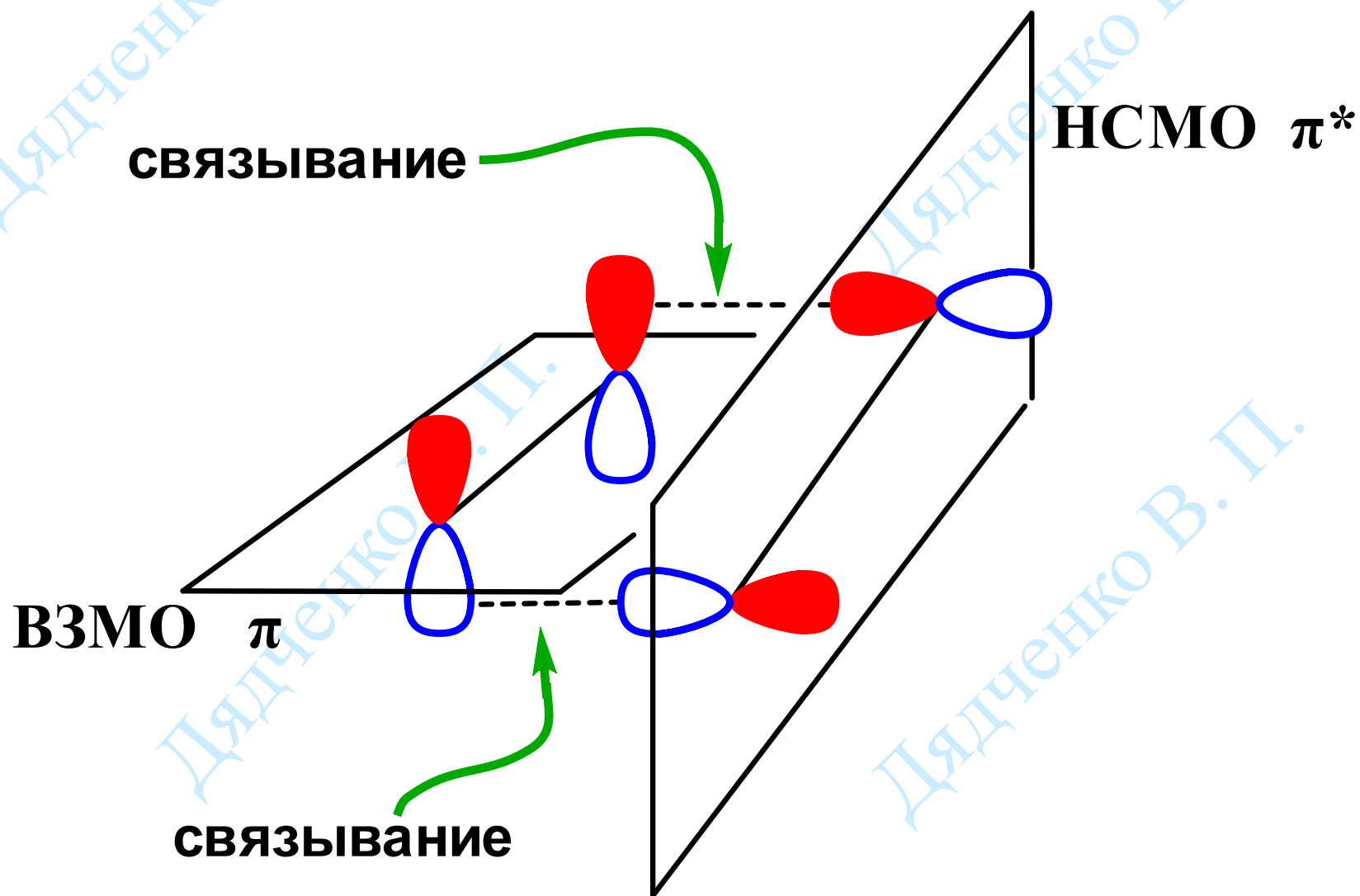
Супра-супраповерхностное взаимодействие граничных орбиталей молекул этилена



Супра-антараповерхностное взаимодействие граничных орбиталей молекул этилена



Супра-антараповерхностное взаимодействие граничных орбиталей молекул этилена

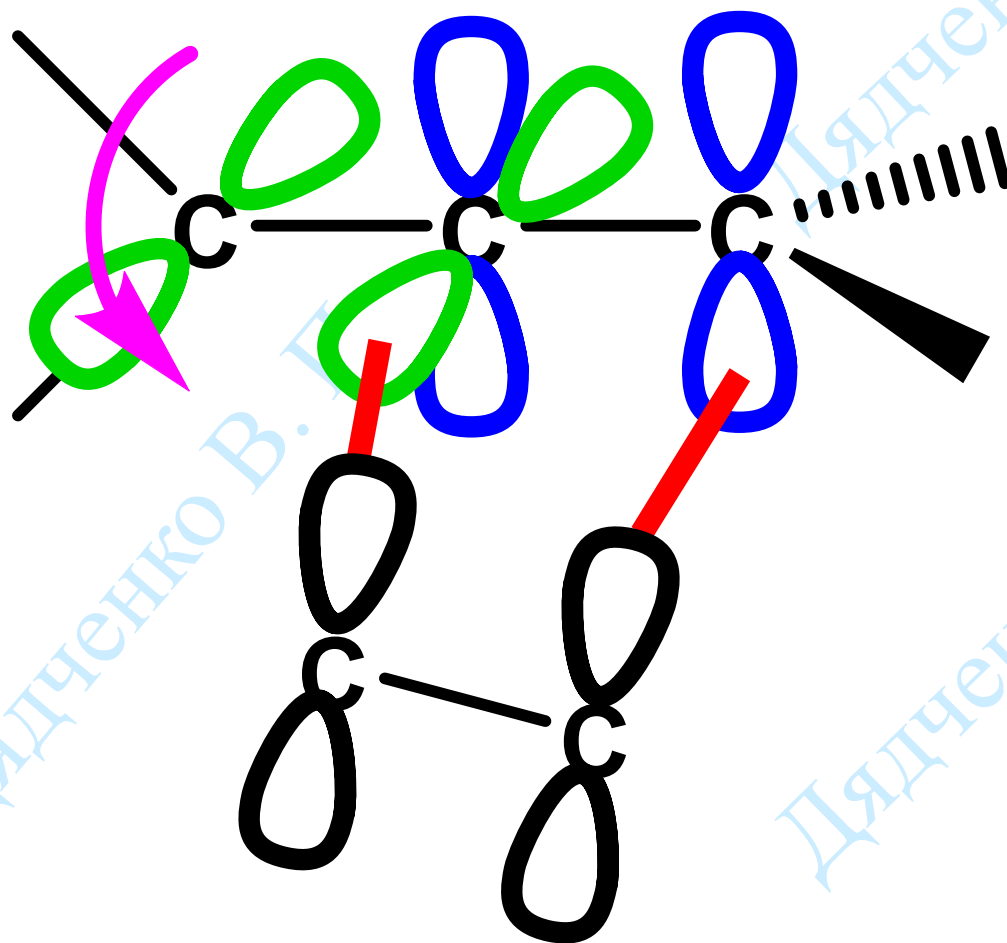


Термические $[2 + 2]$ -процессы

Термические реакции
 $[2s + 2a]$ -циклоприсоединения
встречаются редко.
К таким реакциям склонны
кетены и аллены.

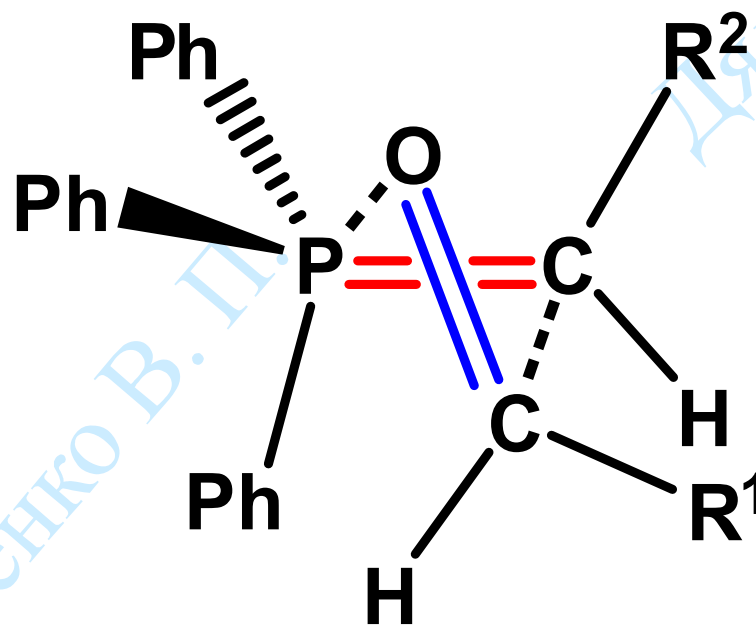
Термическое [2 + 2]-циклоприсоединение аллена

D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 37



Реакция Виттига: [2s + 2a]-циклоприсоединение

P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 9225



*Переходное состояние:
случай нестабилизированных илидов*

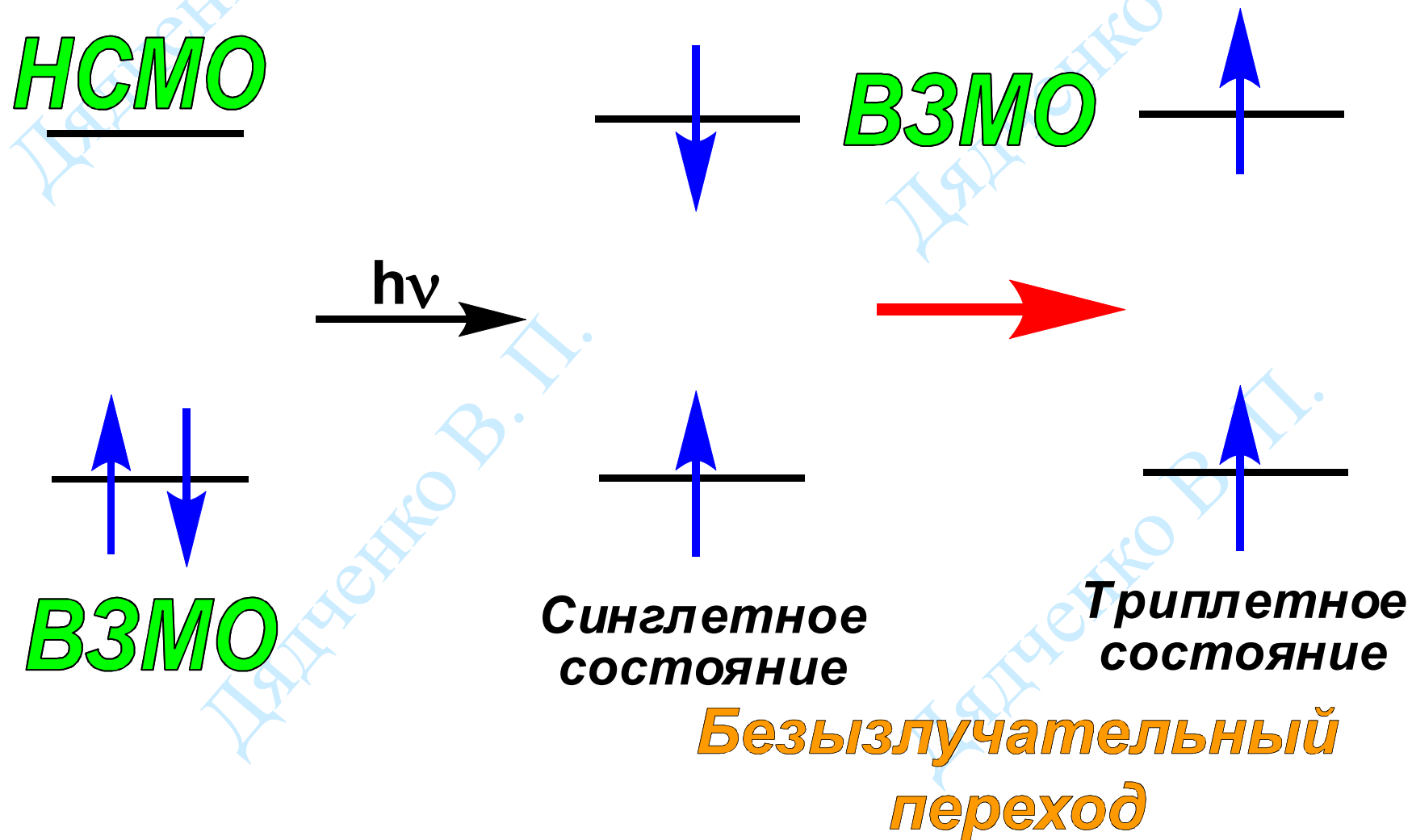
Фотохимические $[2 + 2]$ -процессы

В большинстве случаев
происходит

фотохимическое

$[2s + 2s]$ -циклоприсоединение
под действием УФ-облучения.

Возбуждение молекулы этилена при облучении



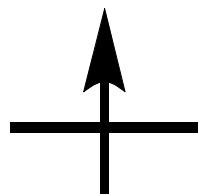
Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
невозбужденная
молекула

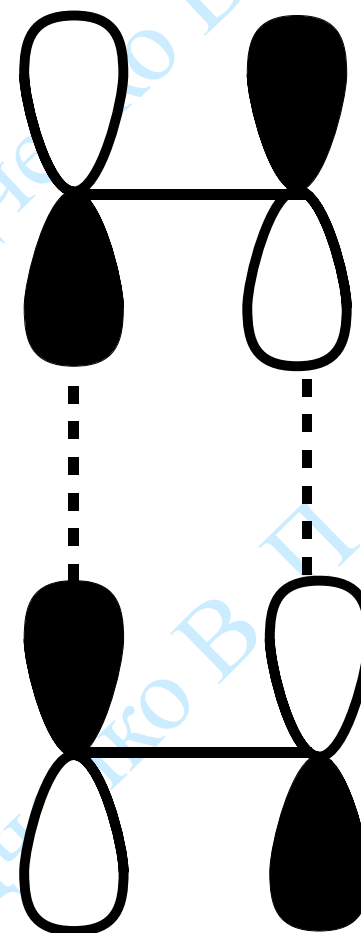
$[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]^*$
возбужденная
молекула



НСМО



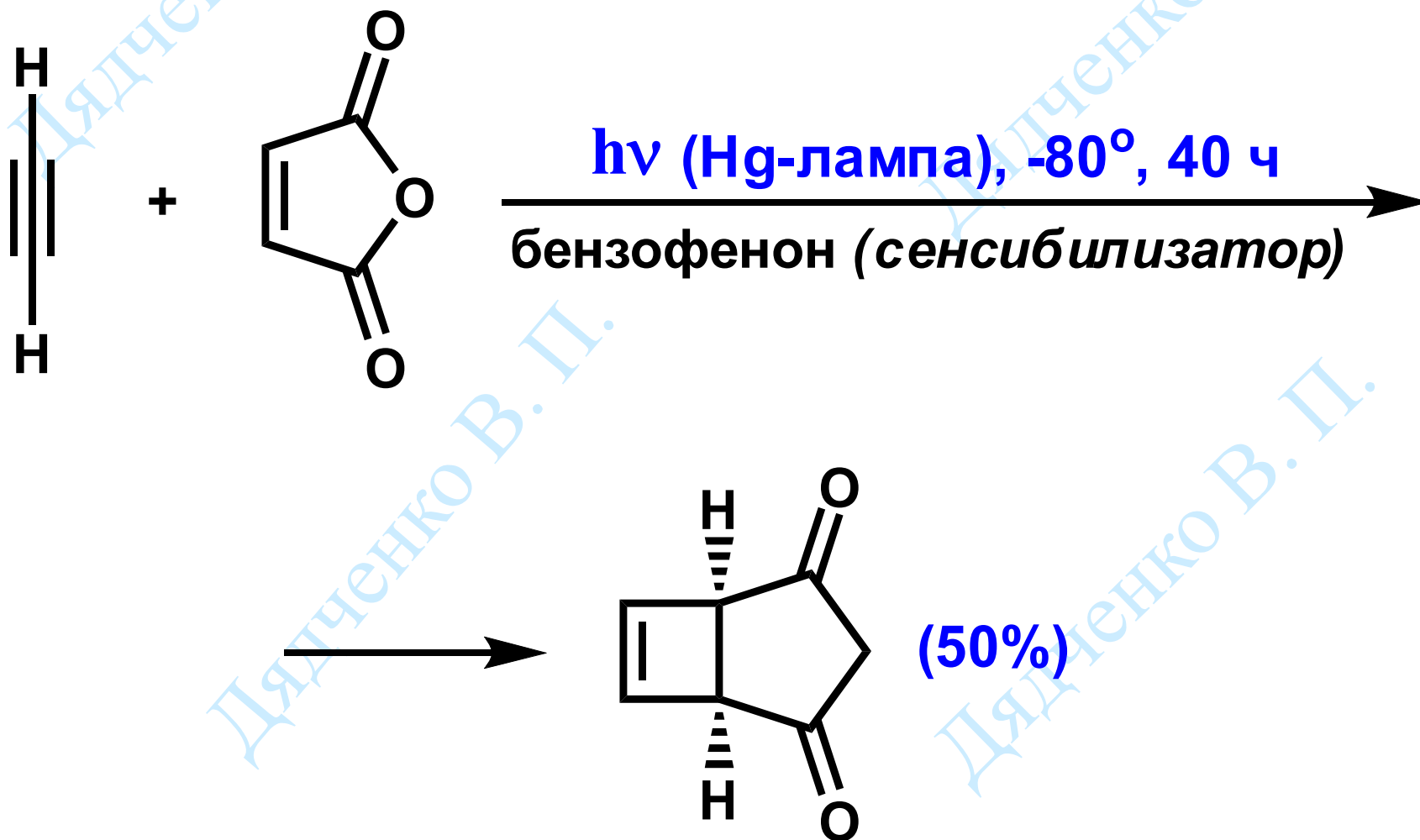
ВЗМО



перекрывание
в фазе

Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

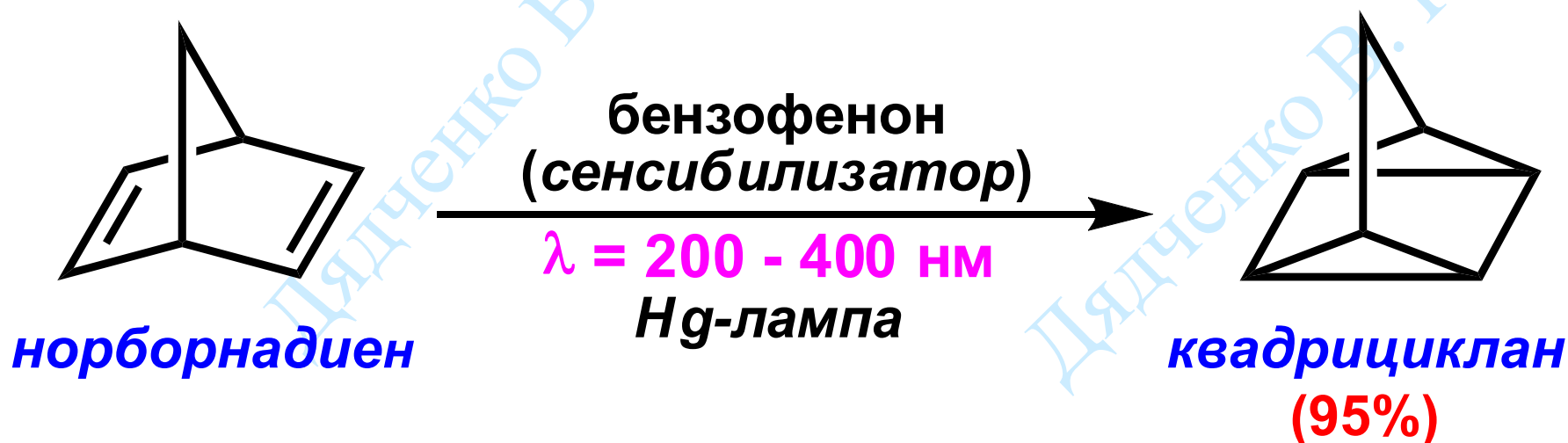
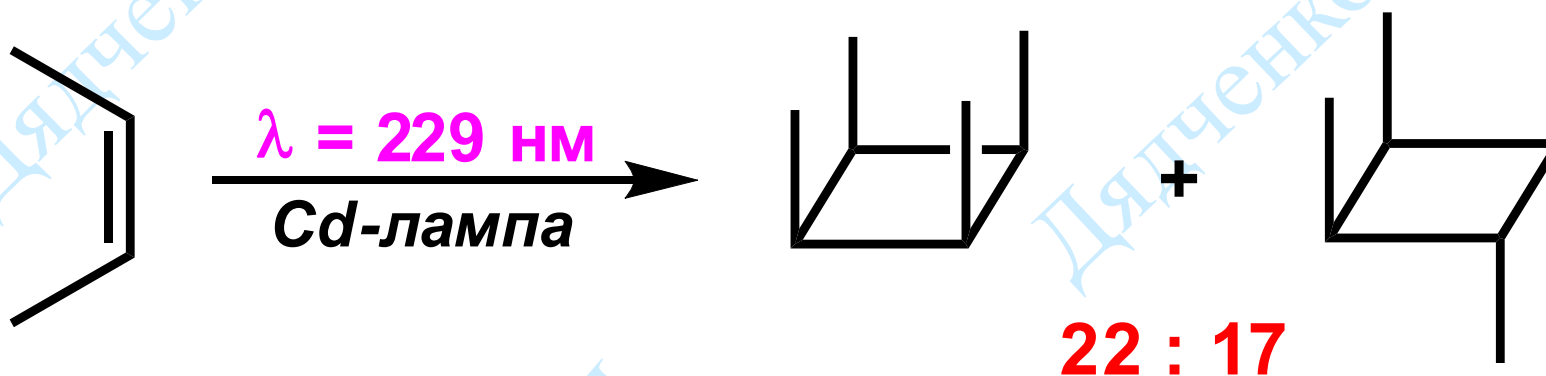
J. I. Brauman, W. C. Archie, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 4262



Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

H. Yamazaki, R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 520.

G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 4674



Термоліз квадрициклана

G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer,
J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4674

