

Стратегия органического синтеза

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

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

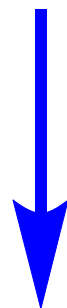
Лекция 17

Региоселективность фотохимического [2s + 2s]-циклоприсоединения

**При фотохимическом
[2+2]-циклоприсоединении
продукт образуется в результате состыковки
двух электрофильных (двух нуклеофильных)
концов π -связей.**

Синтезы на основе сигматропных перегруппировок

сигма-связь + тропос (место)

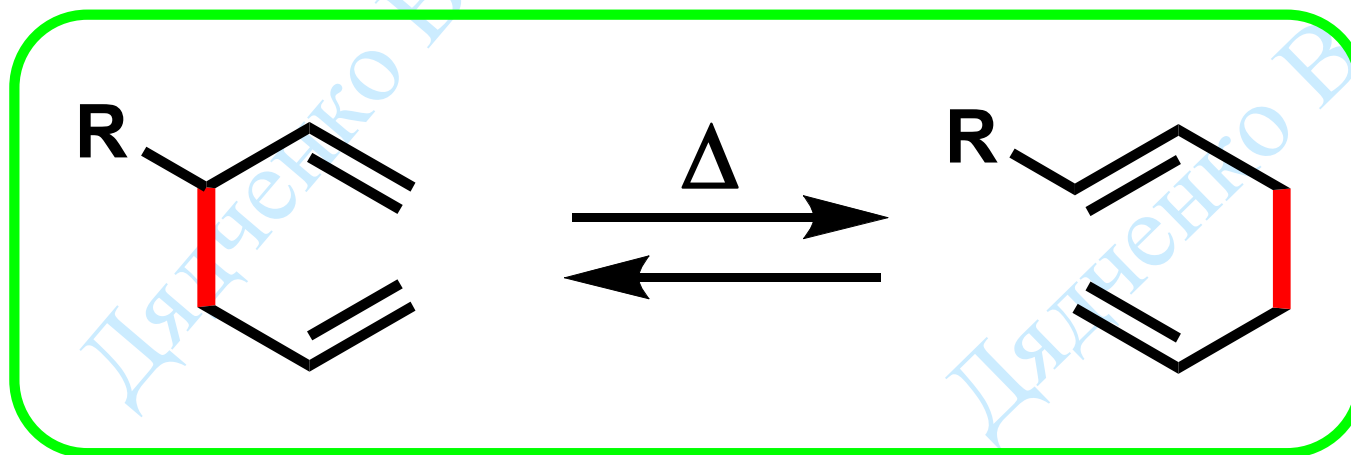


сигматропный

Сигматропная перегруппировка -

**это некатализируемое
внутримолекулярное перемещение**

σ-связи.

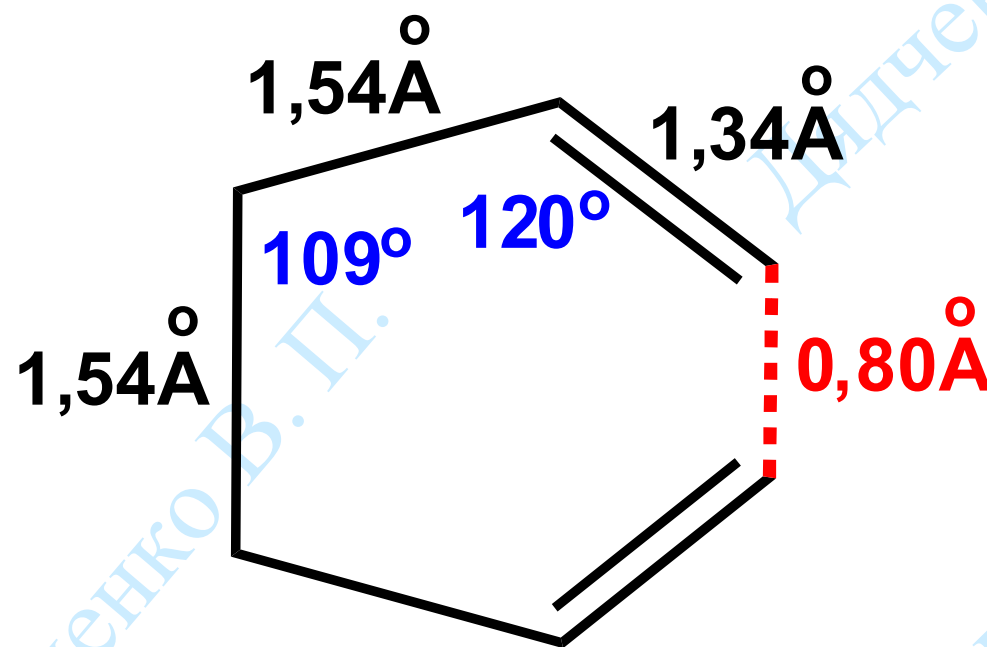




Massachusetts
Institute
of Technology

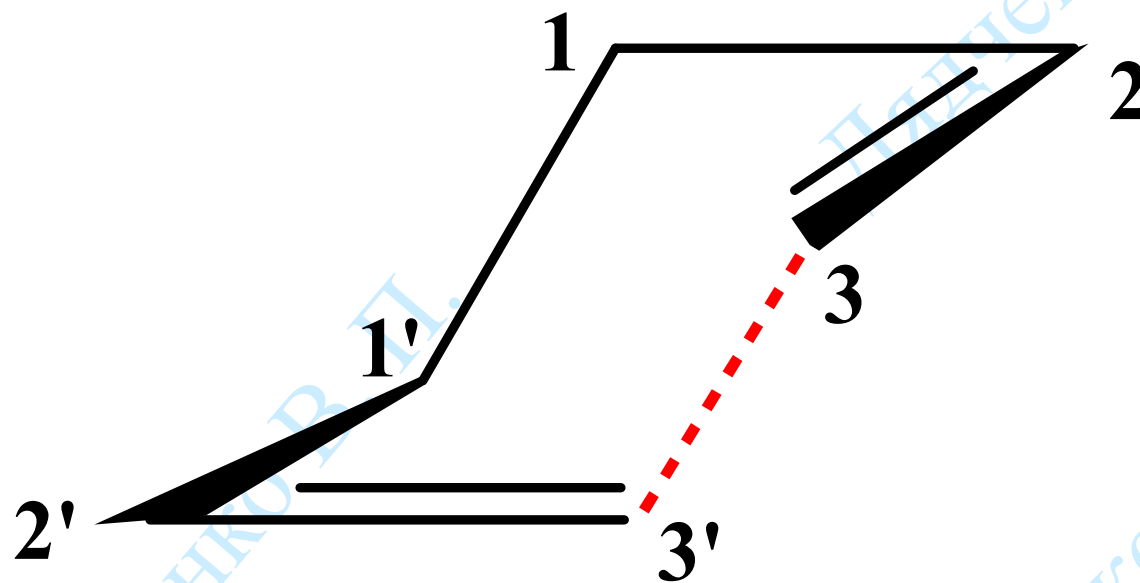
Arthur C. Cope
1909 - 1966

Плоское переходное состояние перегруппировки Коупа

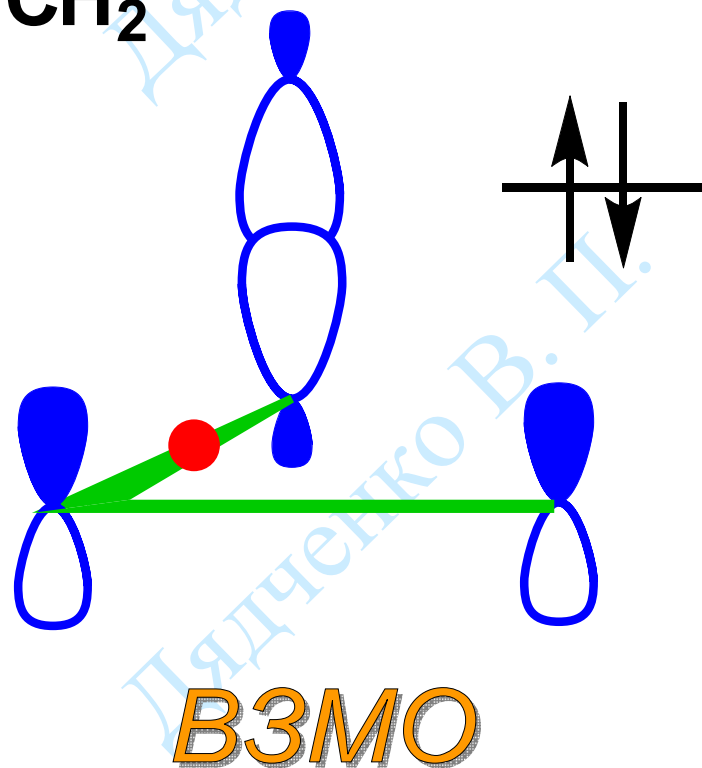
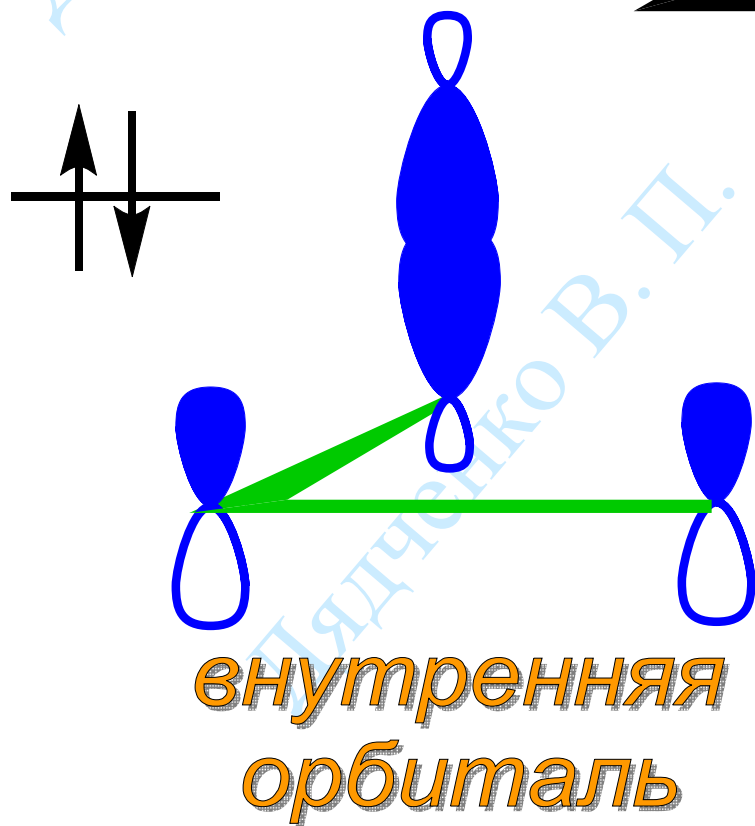
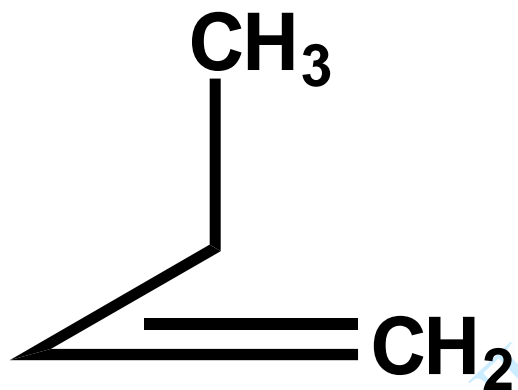


Не реализуется

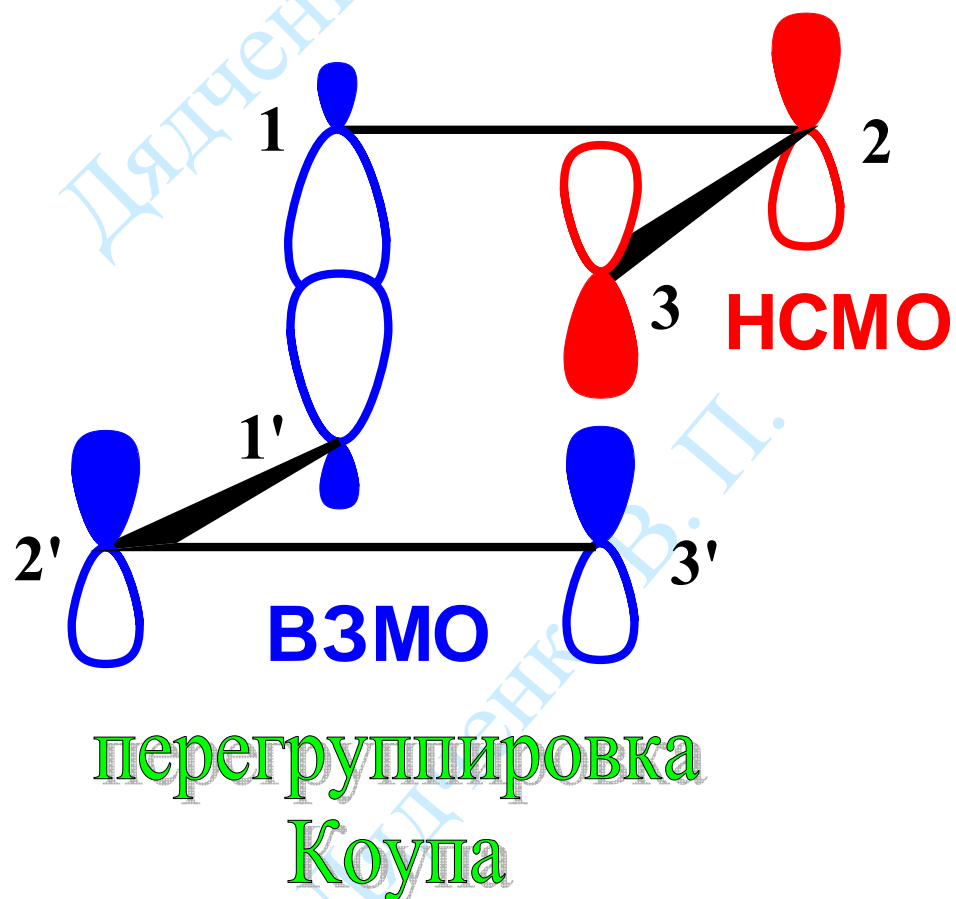
Кресловидное переходное состояние перегруппировки Коупа



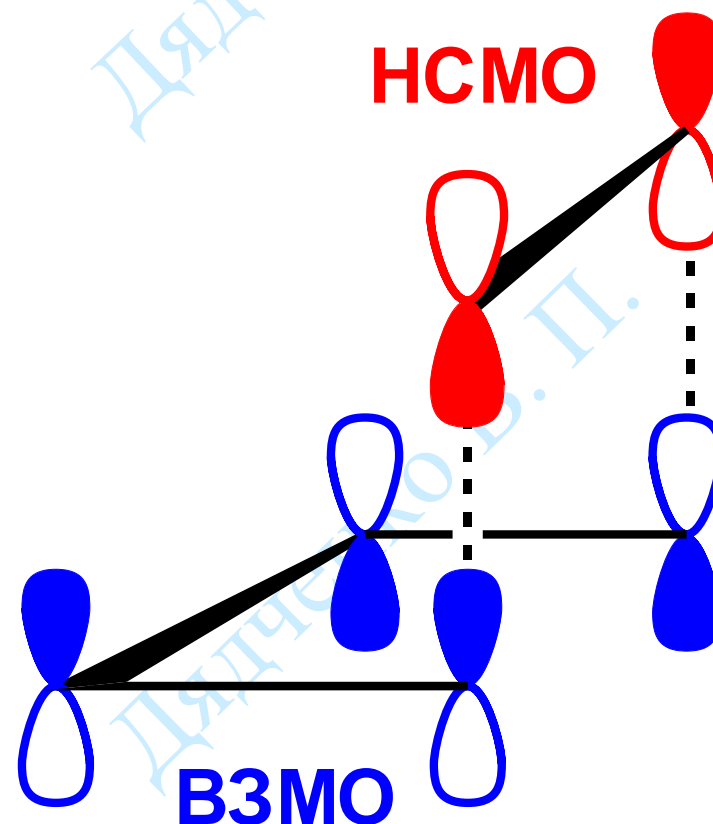
σ,π-Сопряжение в бутене-1



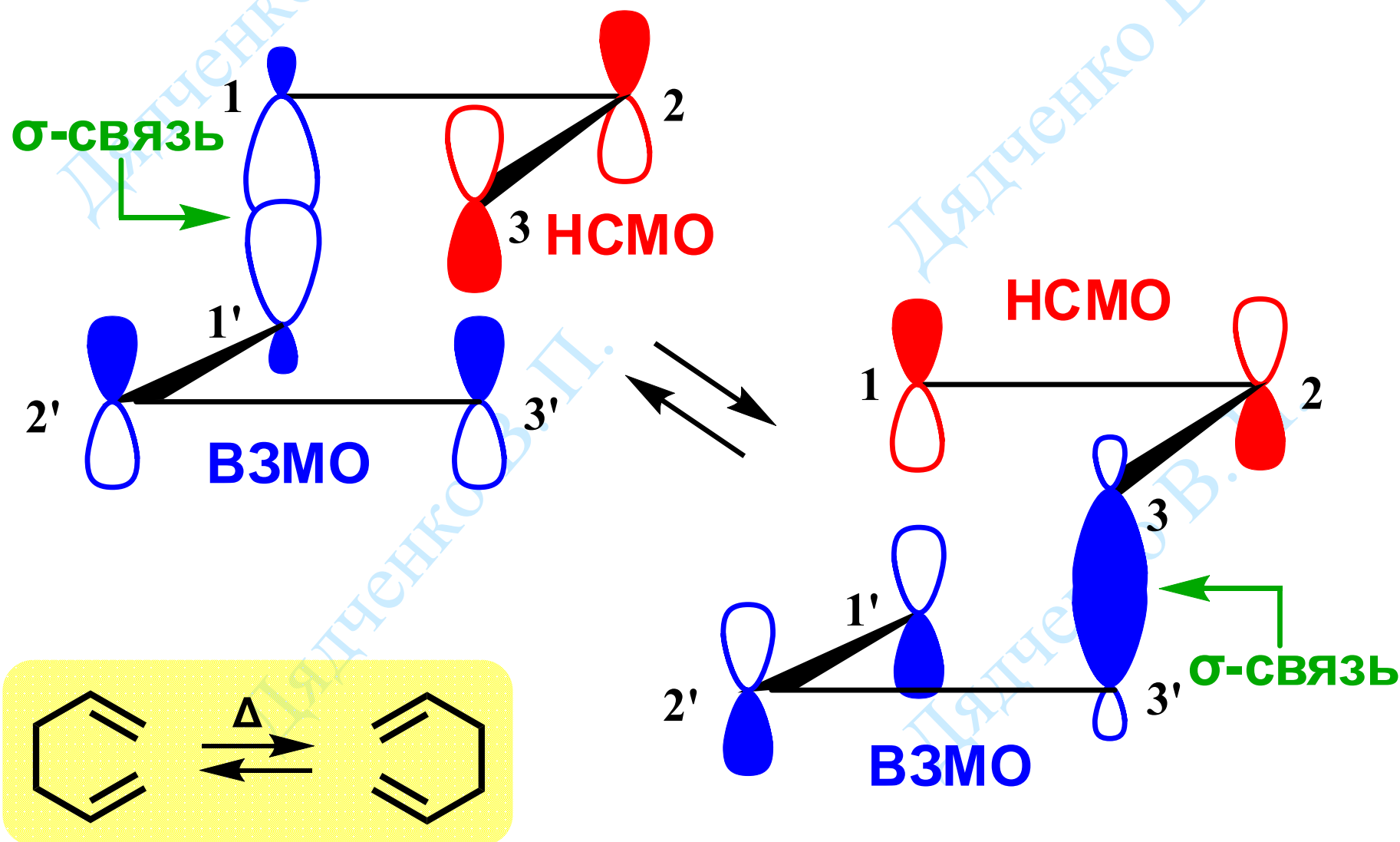
Переходные состояния двух перициклических реакций



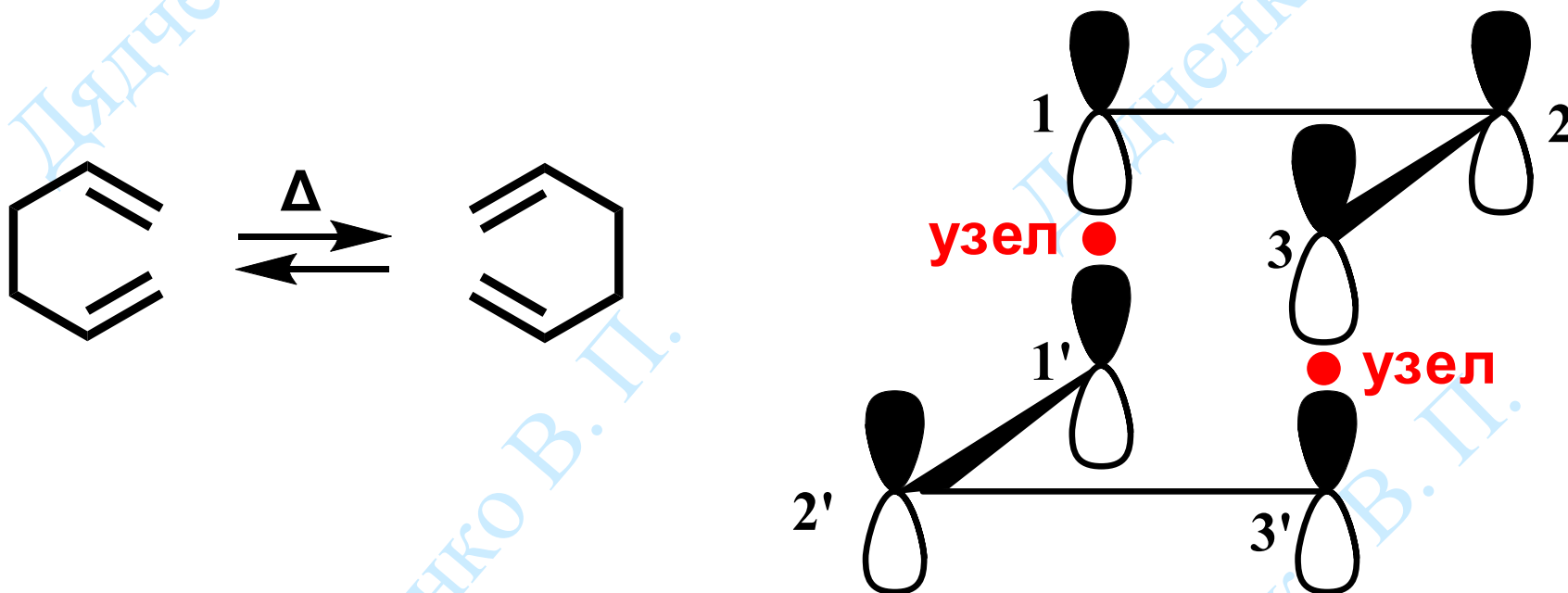
реакция
Дильса-Альдера



Граничные орбитали в перегруппировке Коупа



Перегруппировка Коупа: подход Дьюара-Хайльброннера



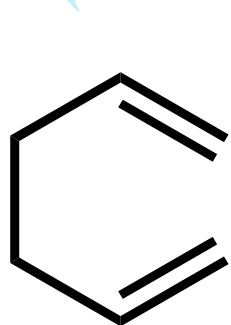
Число узлов: 2 - **топология Хюккеля**

Число электронов $6 = 4n + 2$

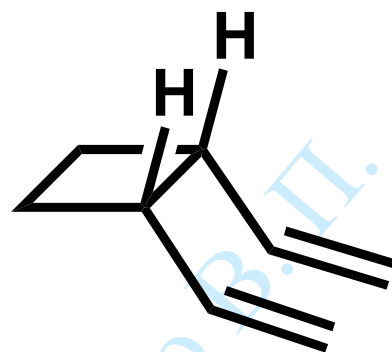
ароматическое переходное состояние

Энергия активации перегруппировки Коупа

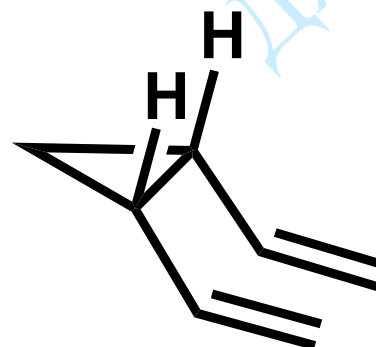
Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 5299; *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 899;
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 319;
J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4765.



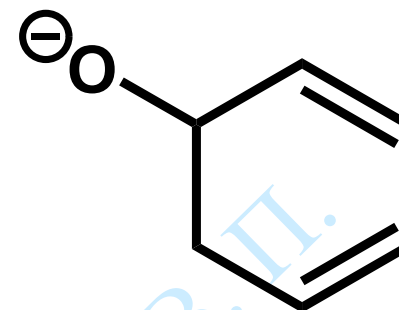
33,5



23,1



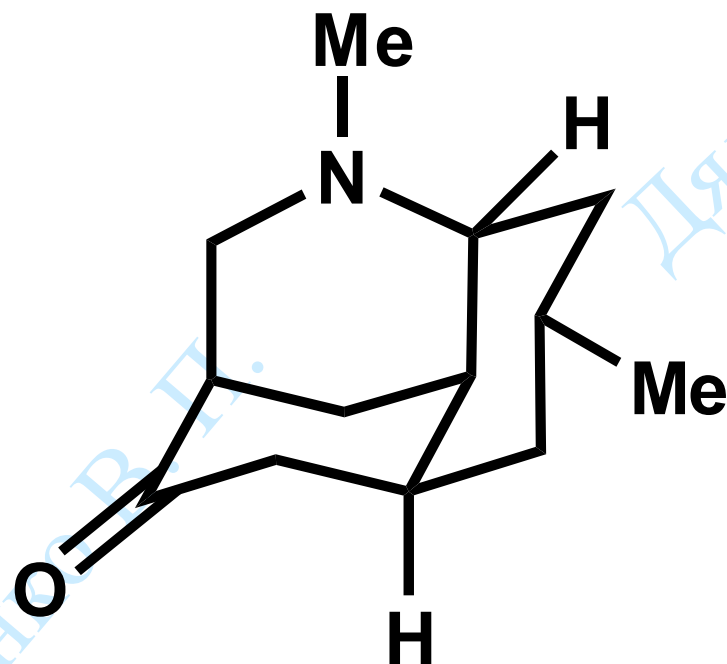
19,4



18,2

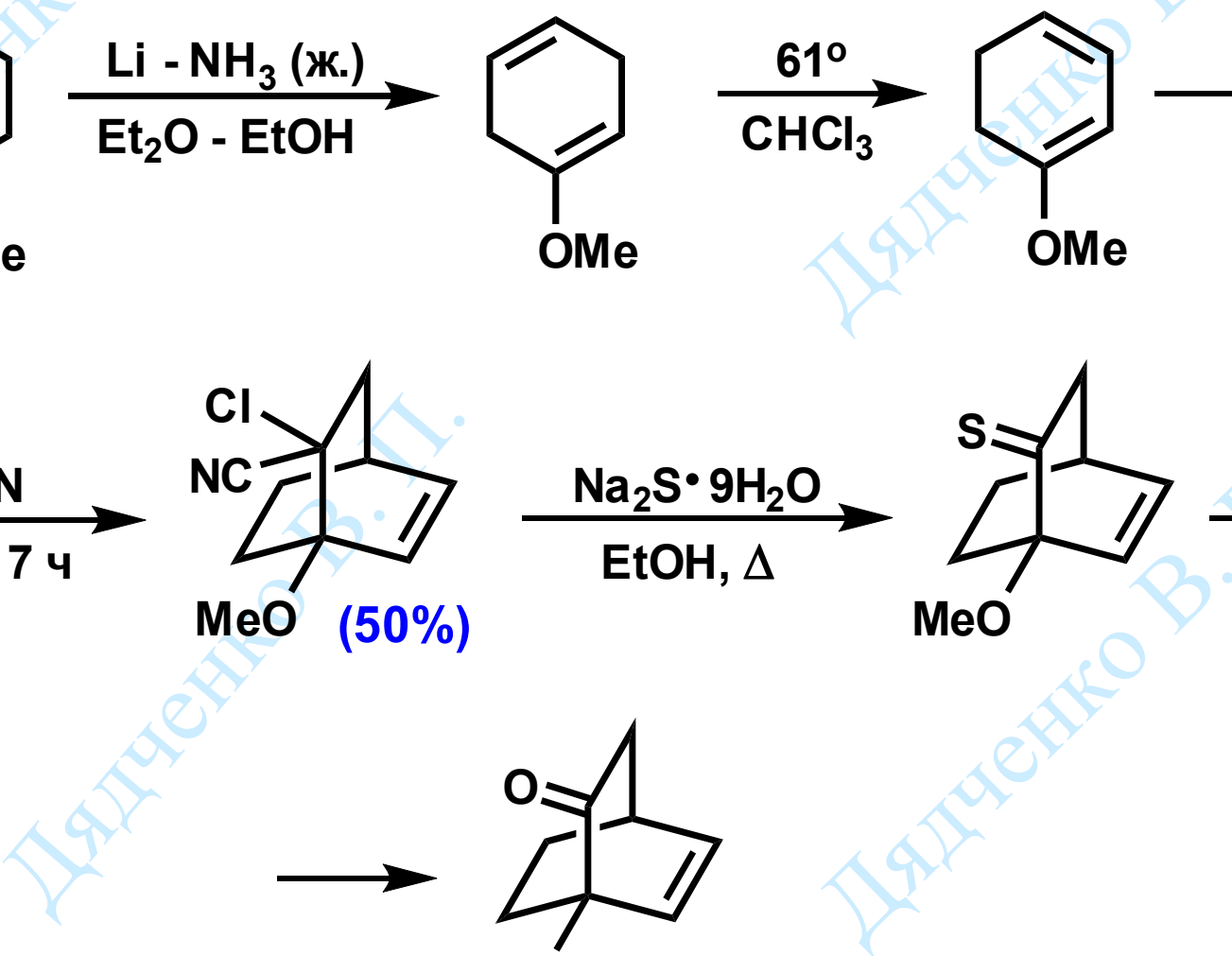
(ккал/моль)

Луцидулин



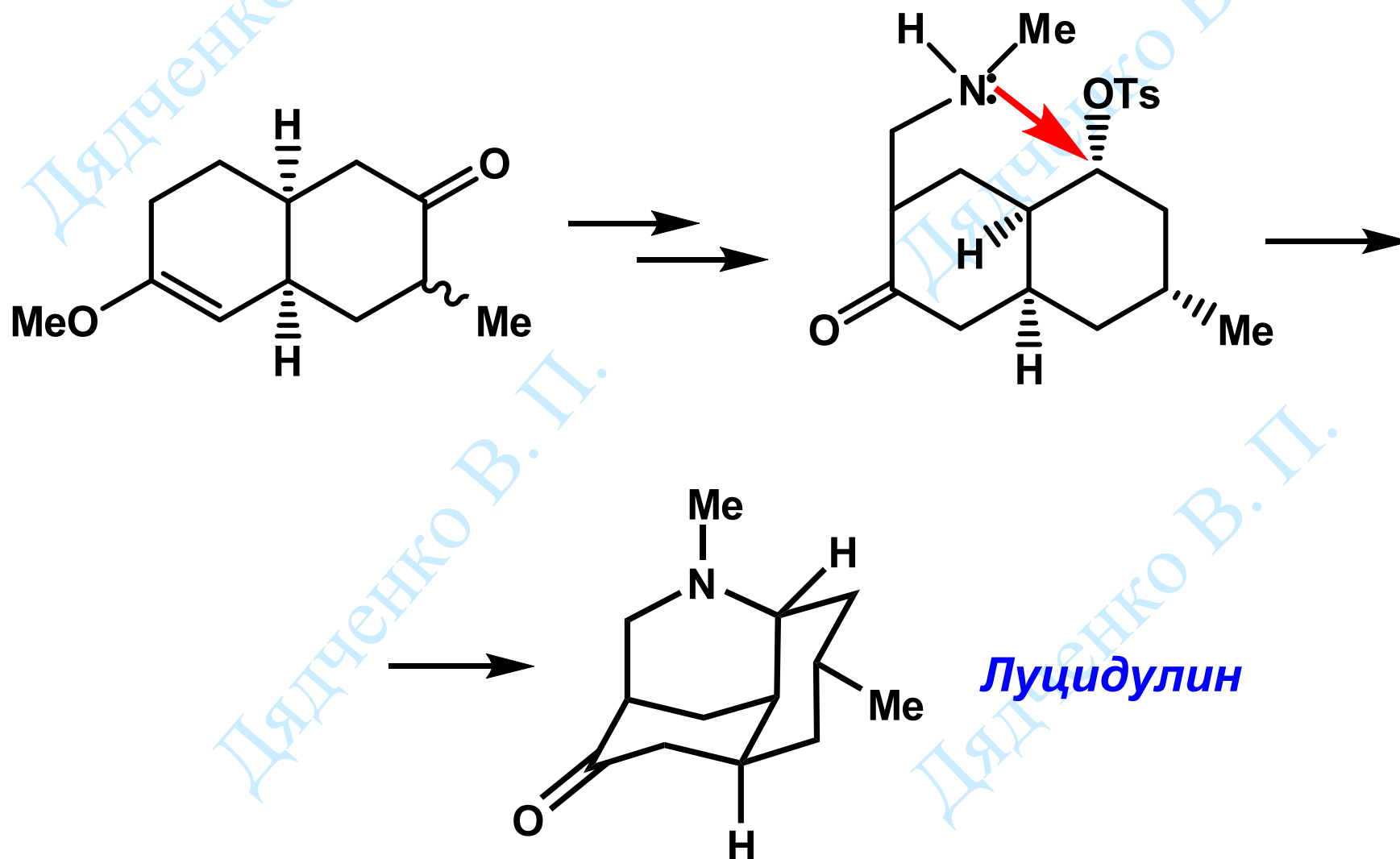
**Алкалоид,
встречающийся в плаунах**

D. A. Evans, W. L. Scott, L. K. Truesdale, *Tetrahedron Lett*, 1972, v. 13, p. 121



Синтез луцидулина

W. L. Scott, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 4779



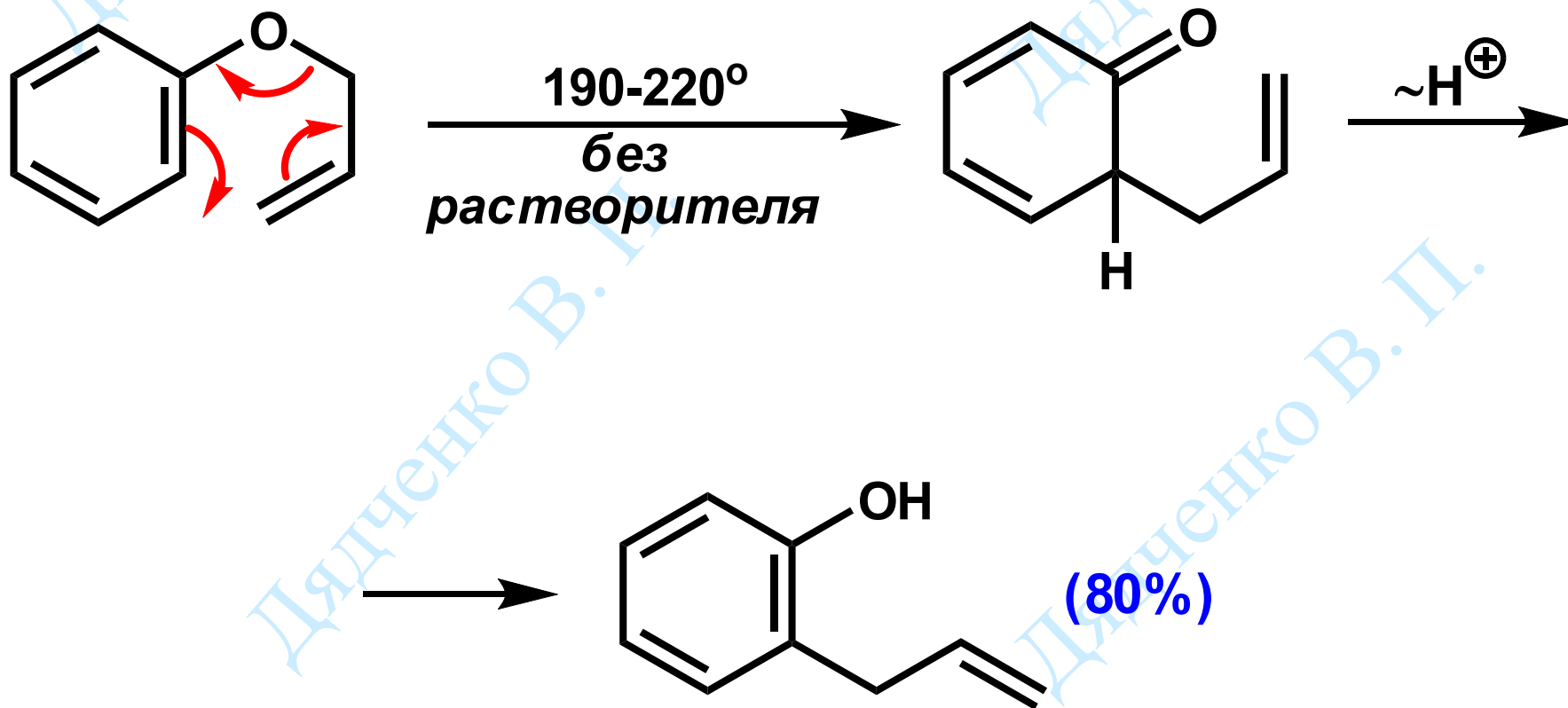


**Universität
Bonn**

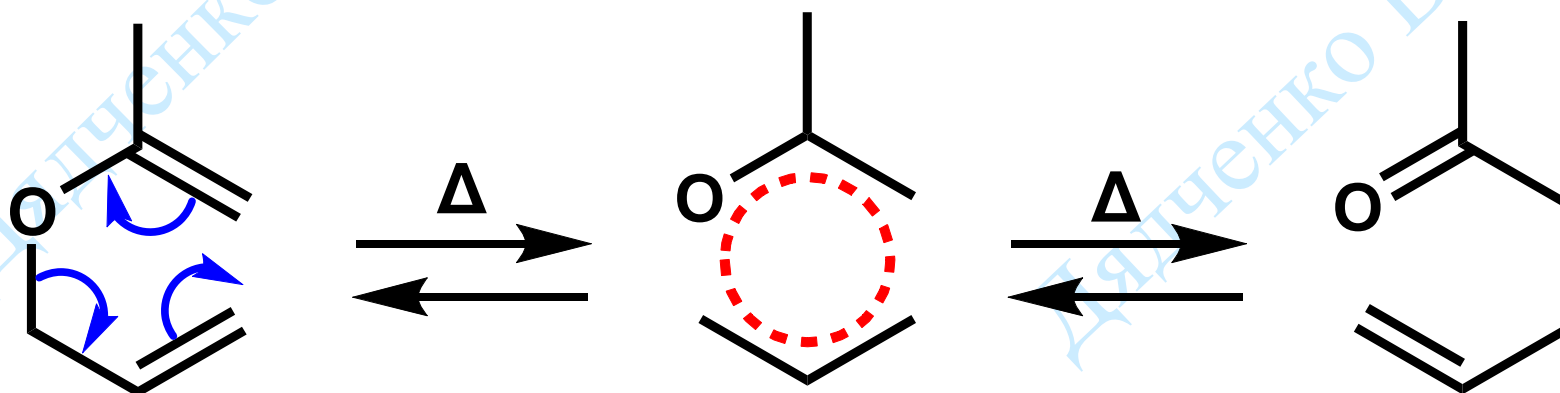
**Rainer Ludwig Claisen
1851 - 1930**

[3,3]-Сигматропная перегруппировка Кляйзена

L. Claisen, *Lieb. Ann.*, 1919, v. 418, p. 69



Перегруппировка Кляйзена-Коупа



Связь

**Энергия связи,
ккал/моль**

C—O

85,5

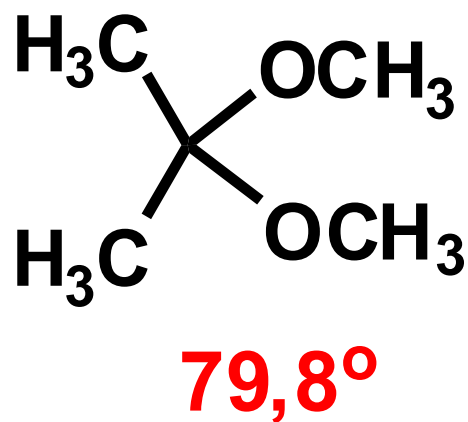
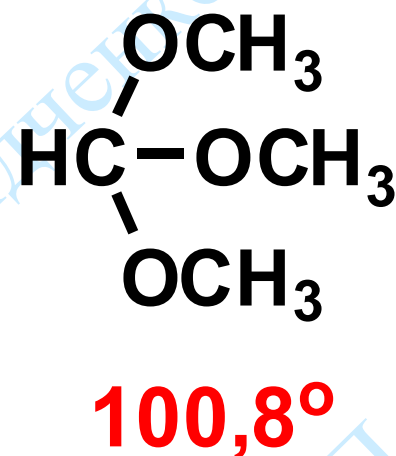
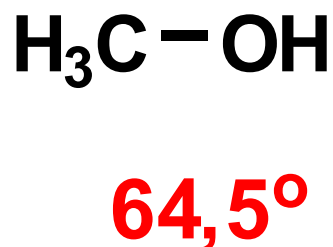
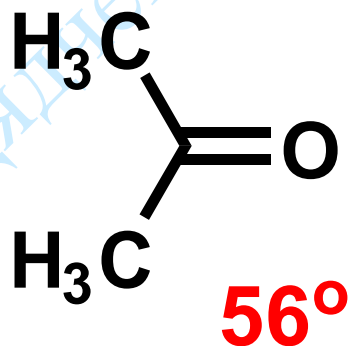
C=O

176 (альдегиды)

C=O

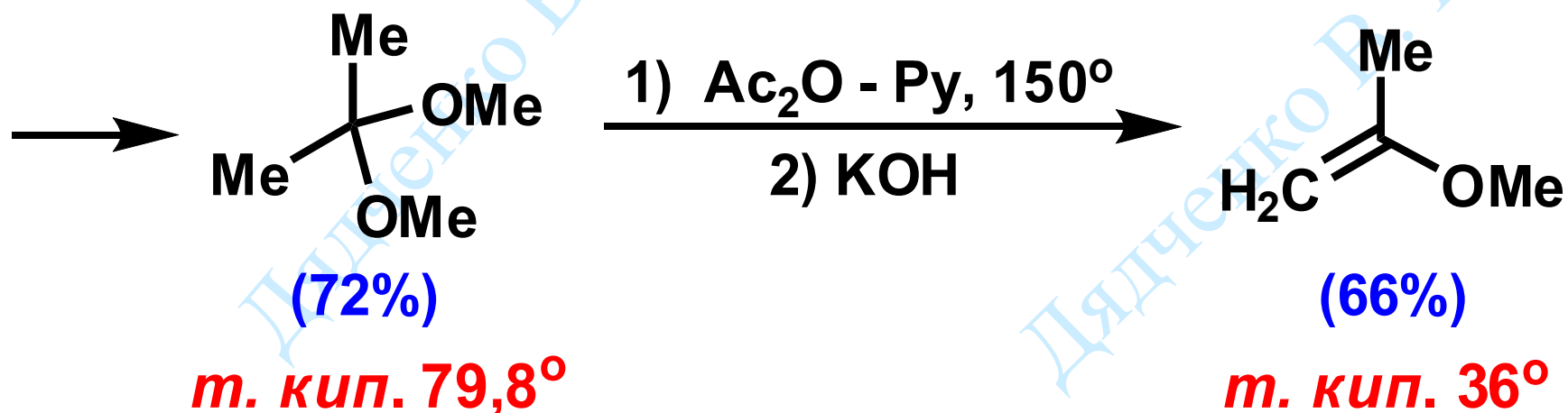
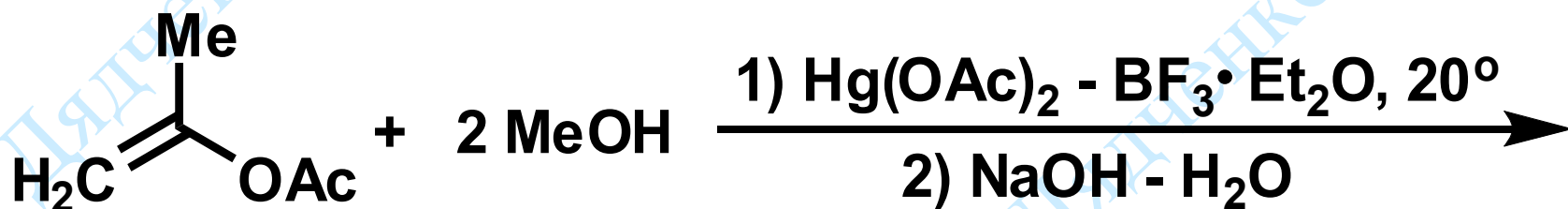
179 (кетоны)

Температура кипения



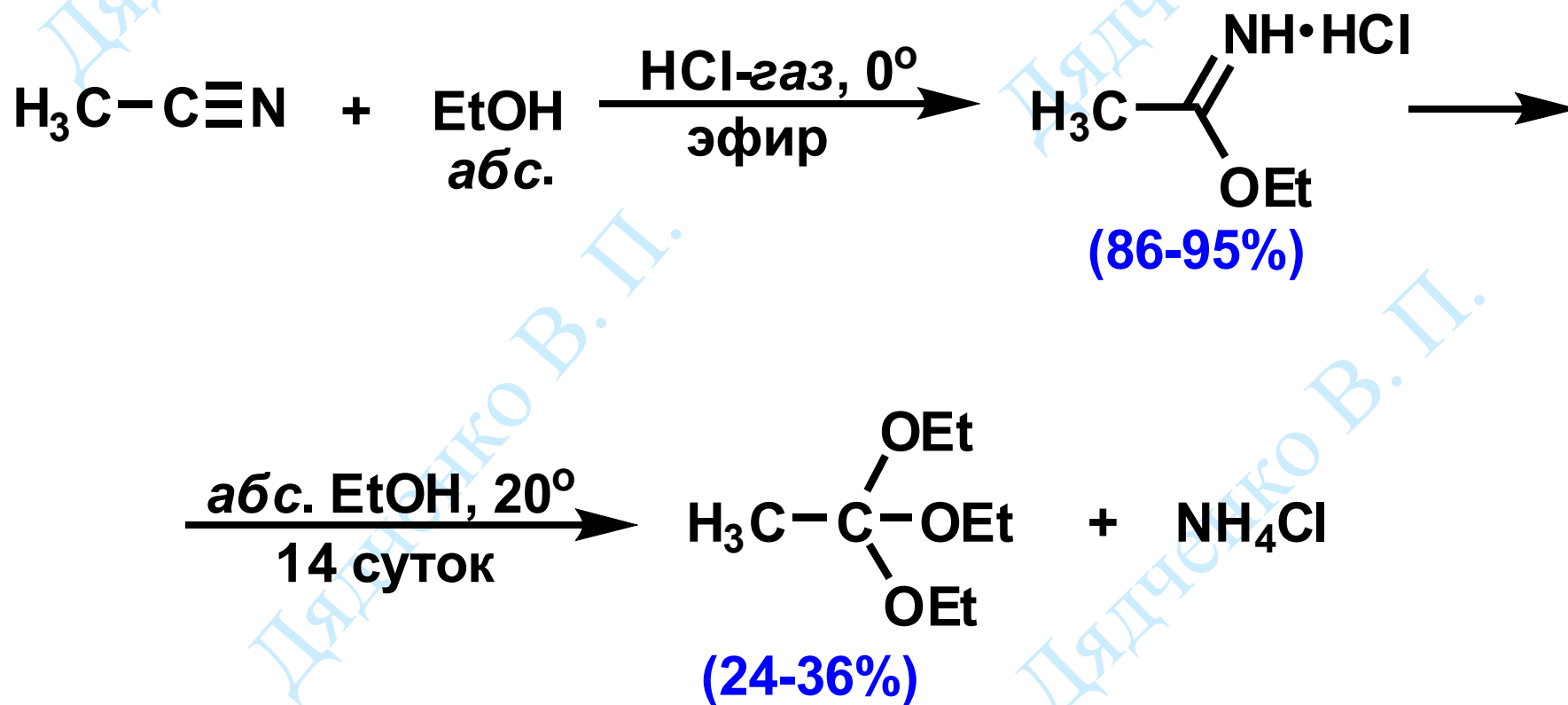
Синтез эфира енола

G. Saucy, R. Marbet, *Helv. Chim. Acta*, 1967, v. 50, p. 1158



Синтез орто-эфира

P. P. T. Sah, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, v. 50, p. 516



Синтез витамина А

