

# **Стратегия органического синтеза**

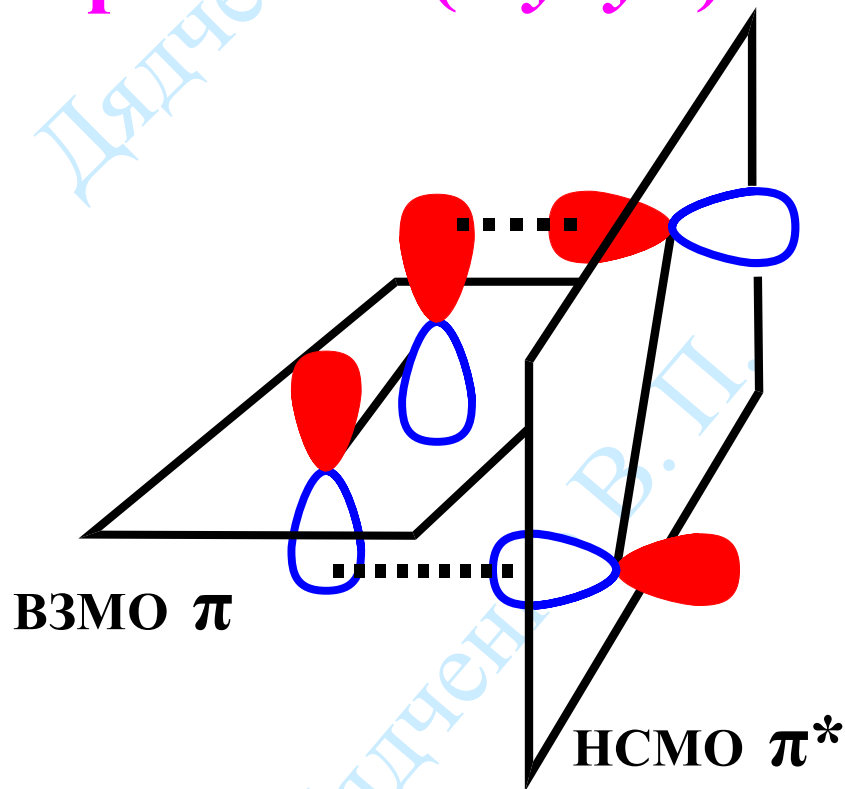
*Курс лекций для студентов  
Химического факультета МГУ  
имени М. В. Ломоносова*

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

# Лекция 18

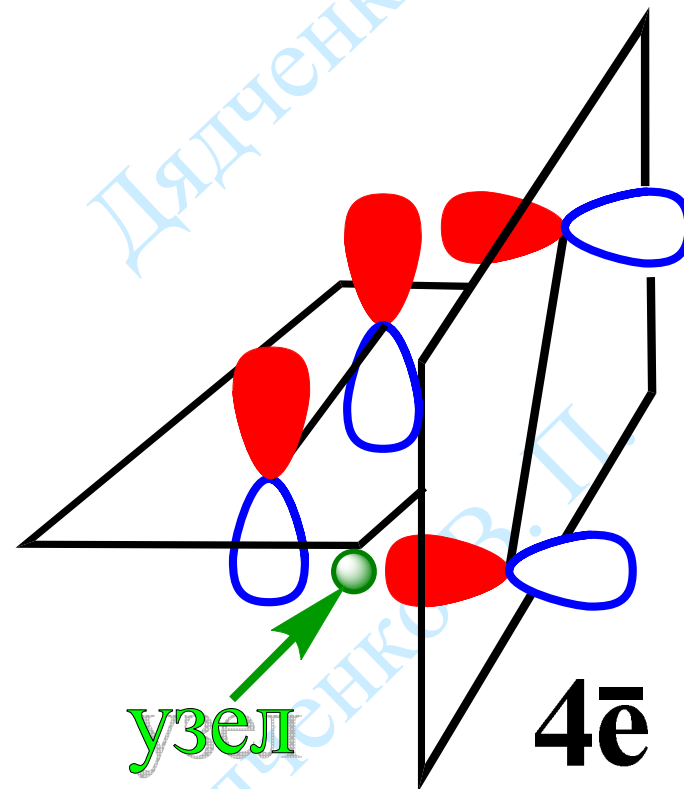
# Два подхода к анализу переходного состояния

Граничные орбитали (Фукуи)



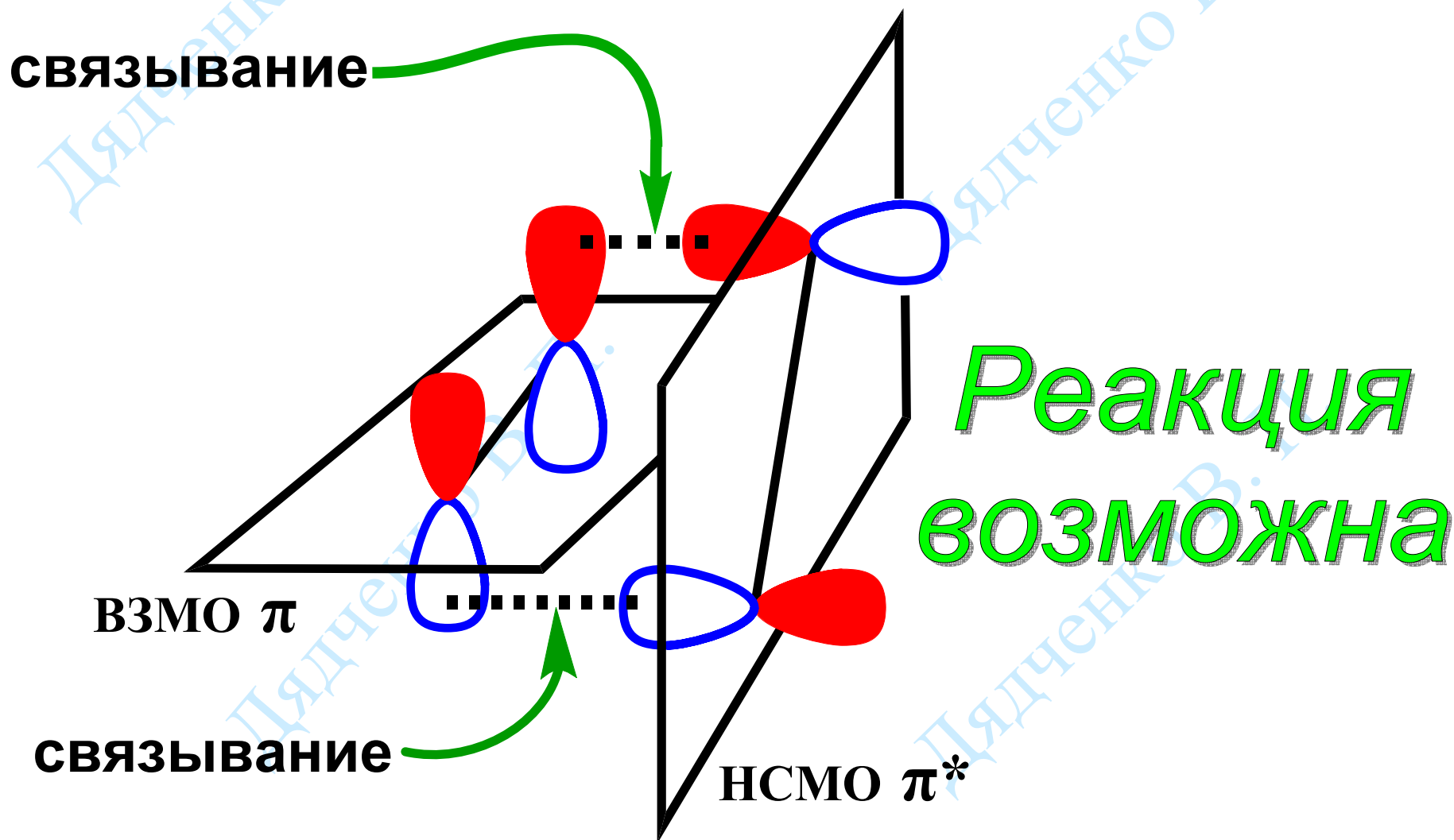
Перекрывание  
в фазе

Базисный набор  
 $p$ -орбиталей (Дьюар)

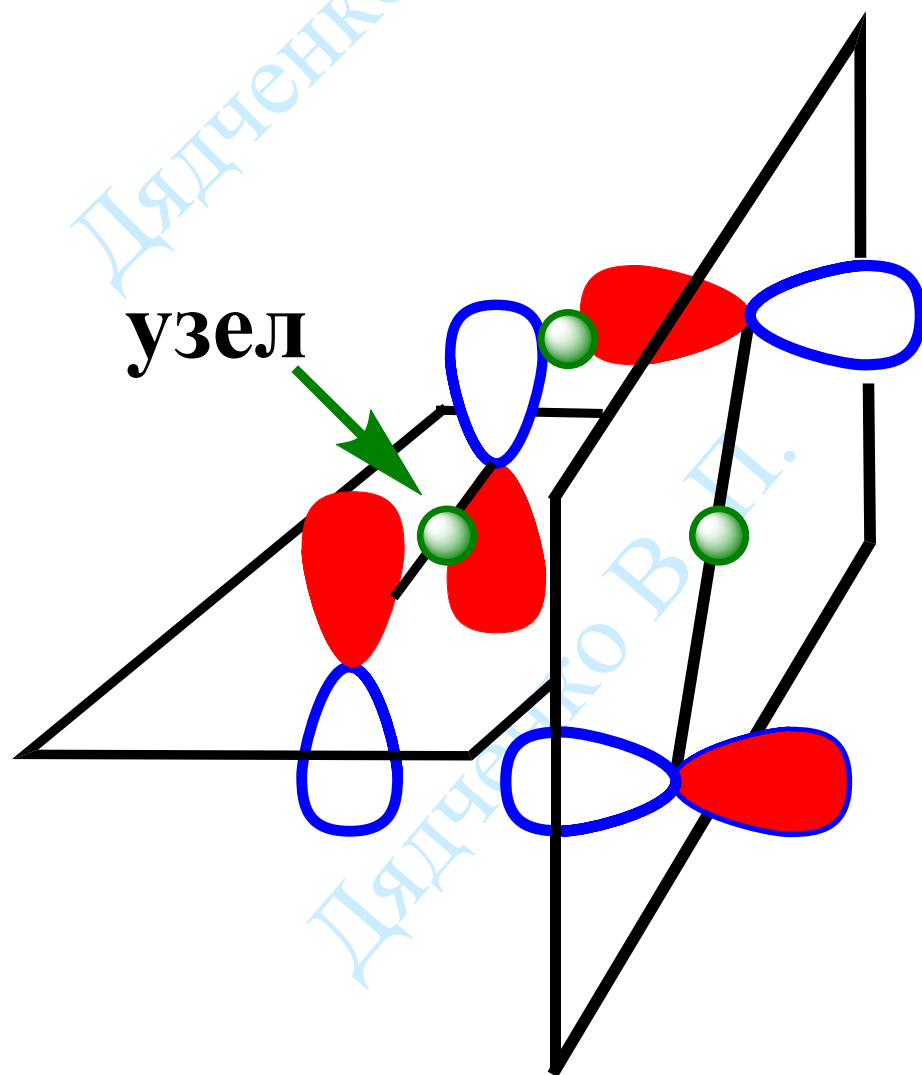


Число узлов  
и  $\pi$ -электронов

# Анализ граничных молекулярных орбиталей (подход Фукуи)



# Анализ топологии базисного набора p-орбиталей (подход Дьюара-Хайльброннера)



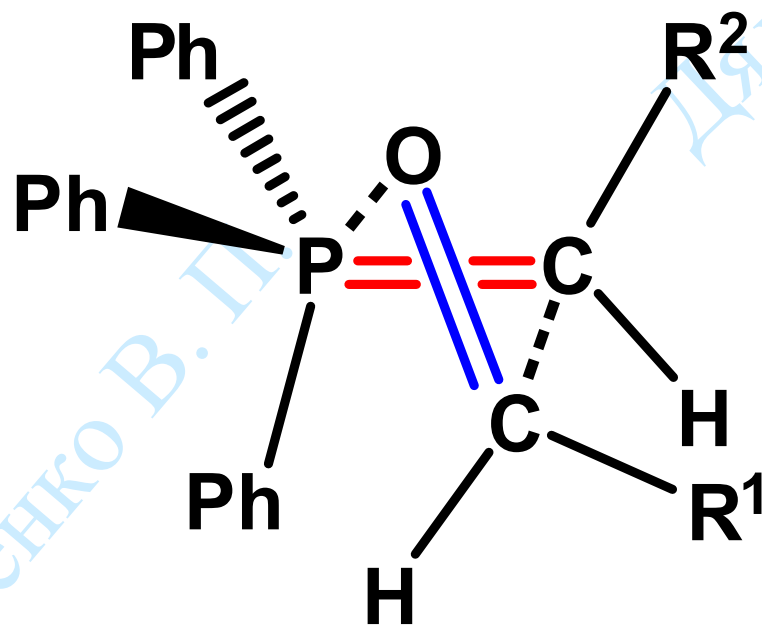
Число узлов нечетное -  
топология Мёбиуса

4  $\pi$ -электрона:  
ароматическое  
переходное  
состояние

Реакция  
возможна

# 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*

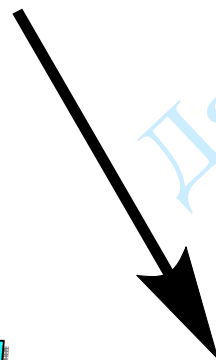
# Подход Дьюара-Хайльброннера

Топология системы р-орбиталей	Число электронов	Характер переходного состояния
Топология Хюккеля	$4n$	<i>антиароматическое</i>
	$4n + 2$	<b>ароматическое</b>
Топология Мёбиуса	$4n$	<b>ароматическое</b>
	$4n + 2$	<i>антиароматическое</i>

# Перициклические реакции



термические



фотохимические



**Подход Фукуи**  
*(анализ взаимодействия  
граничных орбиталей)*

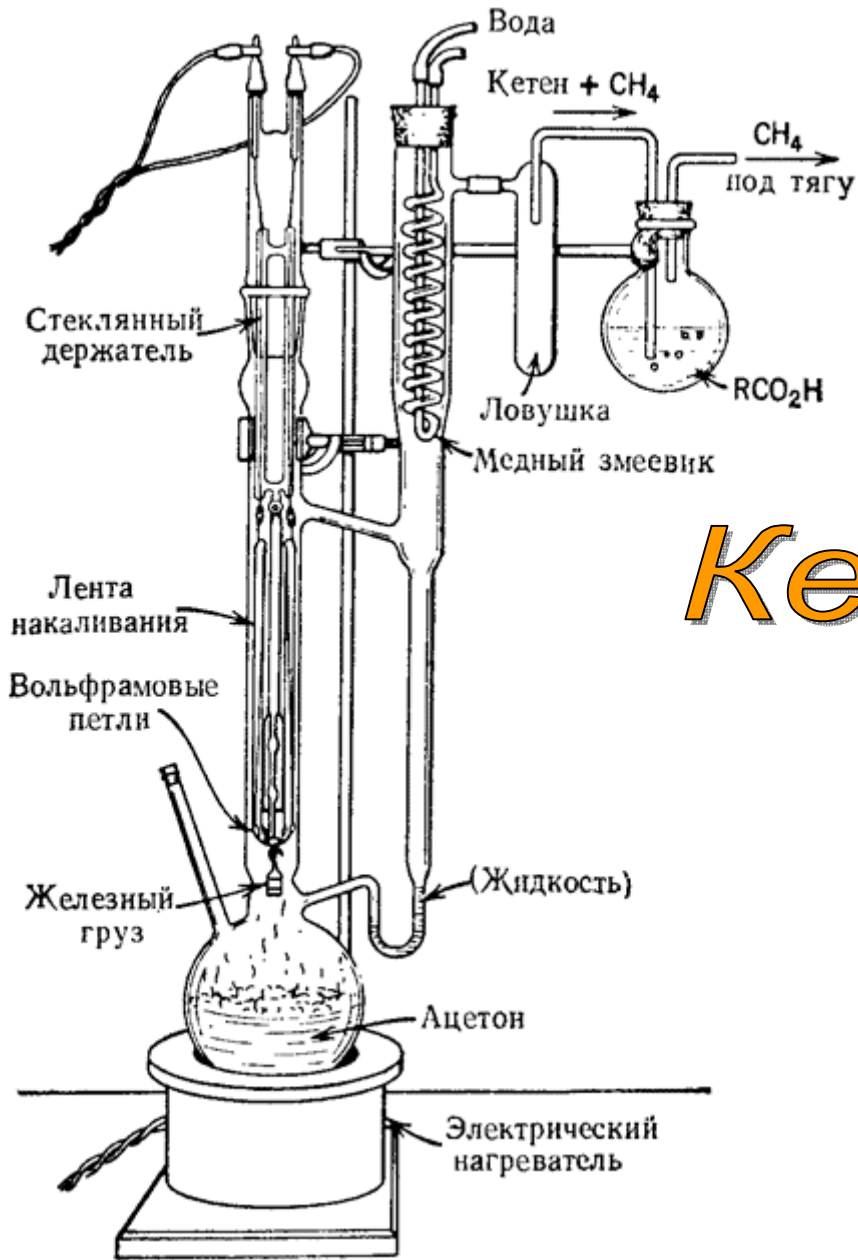
**МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ**  
**как термических,**  
**так и фотохимических**  
**процессов.**

**Подход Дьюара**  
*(анализ топологии*  
*базисного набора p-орбиталей)*

***нельзя использовать***

**для описания**

**фотохимических процессов.**



кетен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ :  
*т. кип.  $-56,1^\circ\text{C}$*

# *Кетеновая лампа*

# Региоселективность термического [2s + 2a]-циклоприсоединения

При термическом  
[2+2]-циклоприсоединении  
продукт образуется в результате  
состыковки **электрофильного**  
**и нуклеофильного** концов  $\pi$ -связей.

# Термические [2 + 2]-процессы

**Термические реакции**

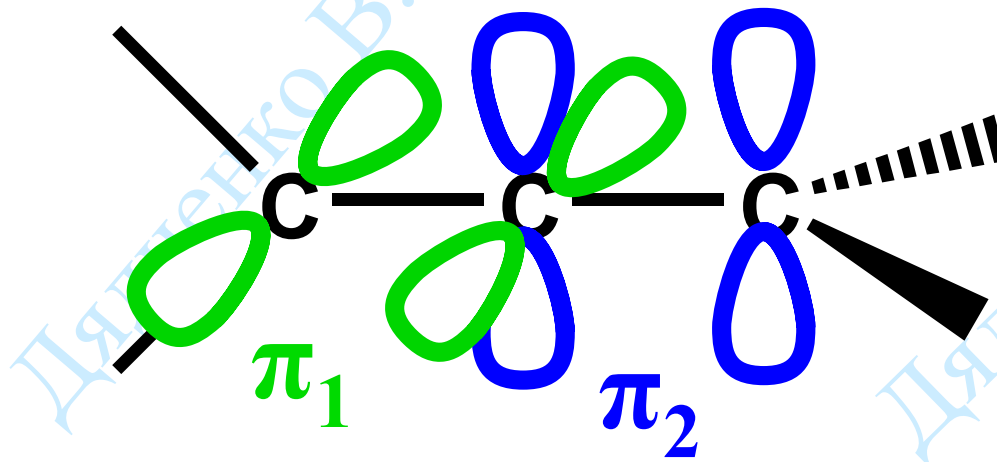
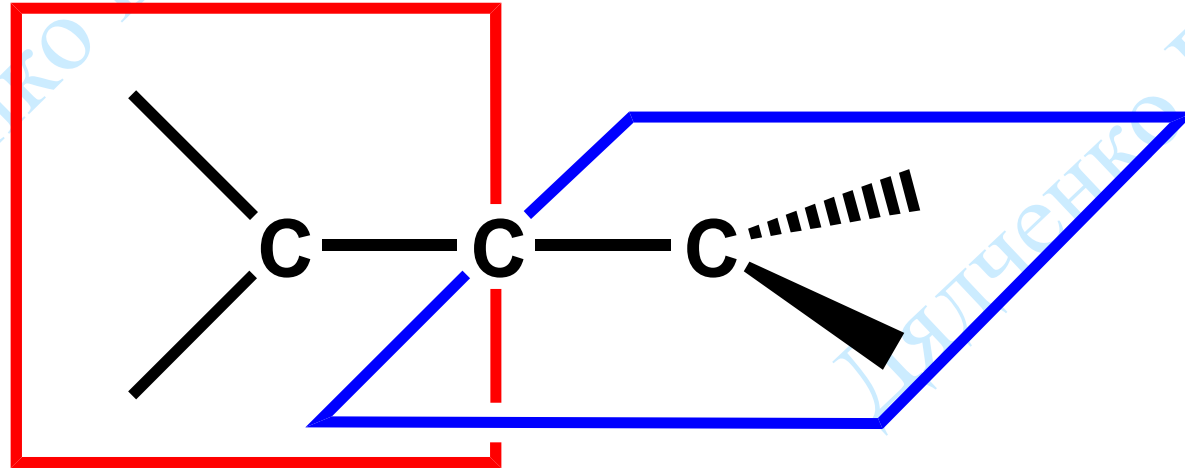
**[2s + 2a]-циклоприсоединения**

**встречаются редко.**

**К таким реакциям склонны**

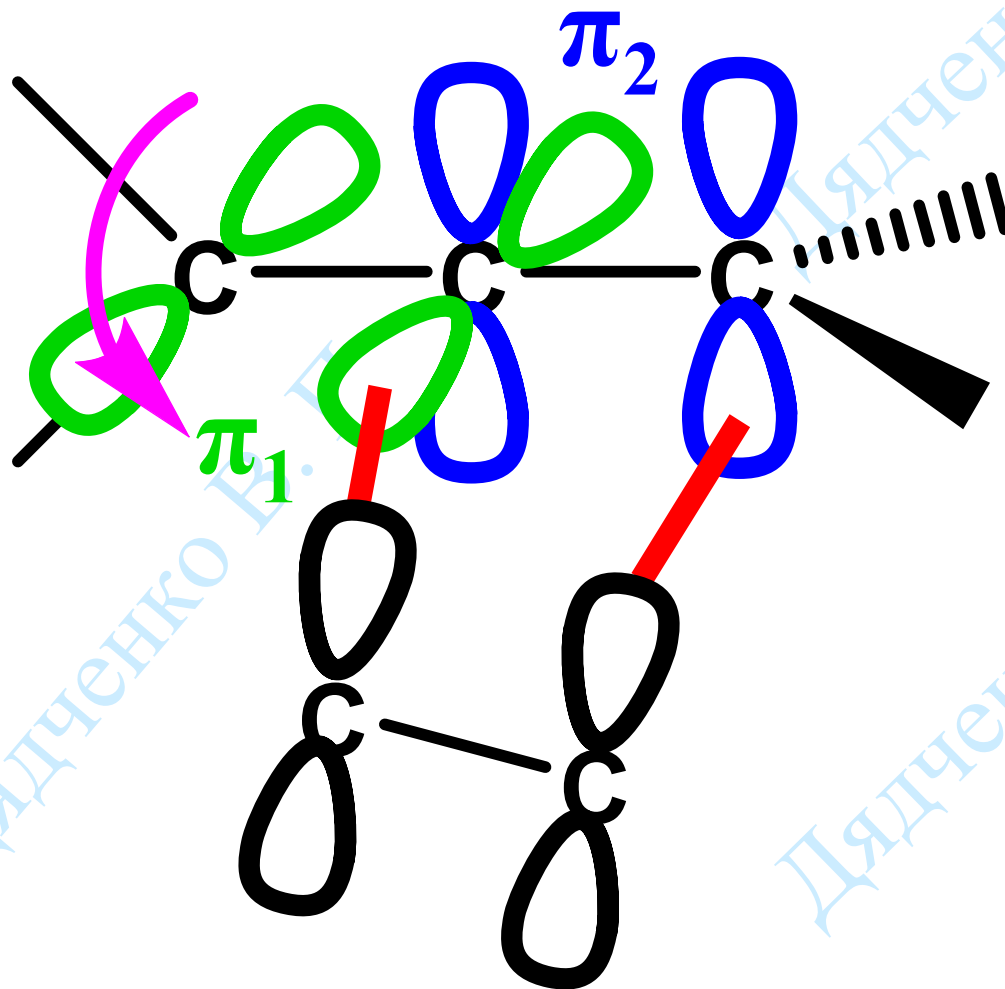
**кетены и аллены.**

# Структура аллена

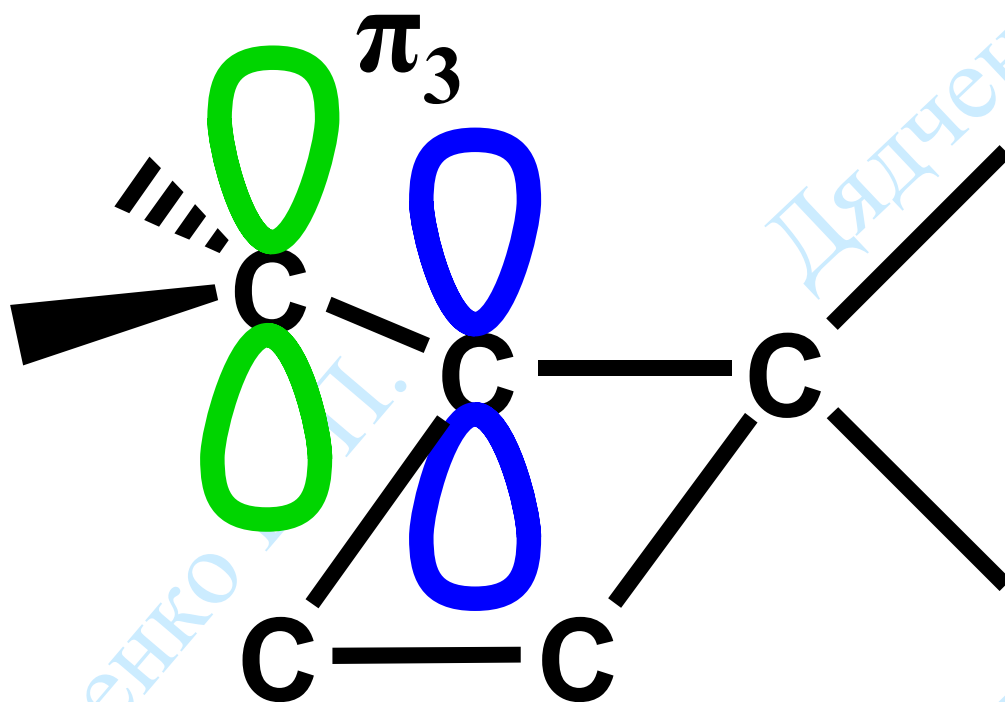


# Термическое [2 + 2]-циклоприсоединение к аллену

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



# Продукт [2 + 2]-циклоприсоединения





# Фотохимические [2 + 2]-процессы

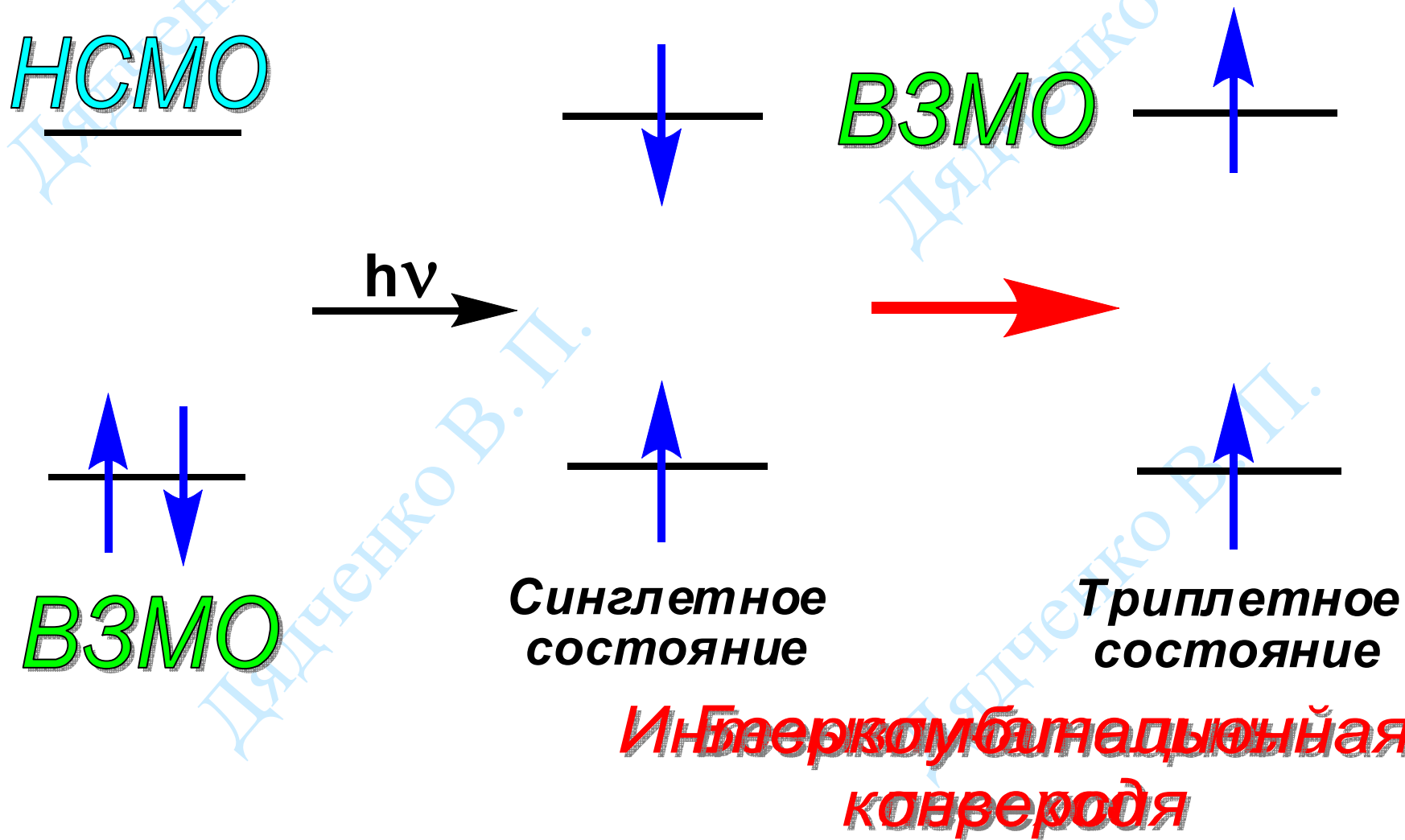
В большинстве случаев  
происходит

**фотохимическое**

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

Для описания  
**фотохимических** процессов  
**нельзя использовать** подход Дьюара  
(*анализ топологии  
базисного набора p-орбиталей*).  
В этом случае  
следует анализировать  
*взаимодействие граничных орбиталей.*

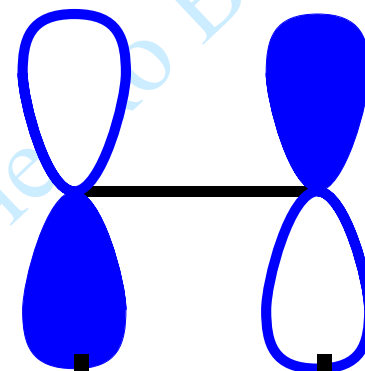
# Возбуждение молекулы этилена при облучении



# Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

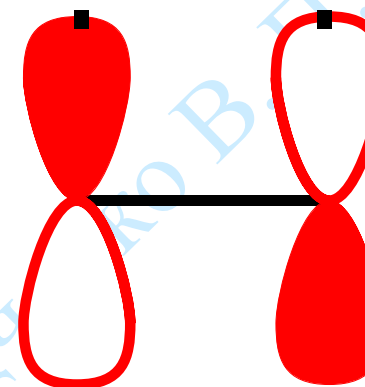
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$   
невозбужденная  
молекула

НСМО



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

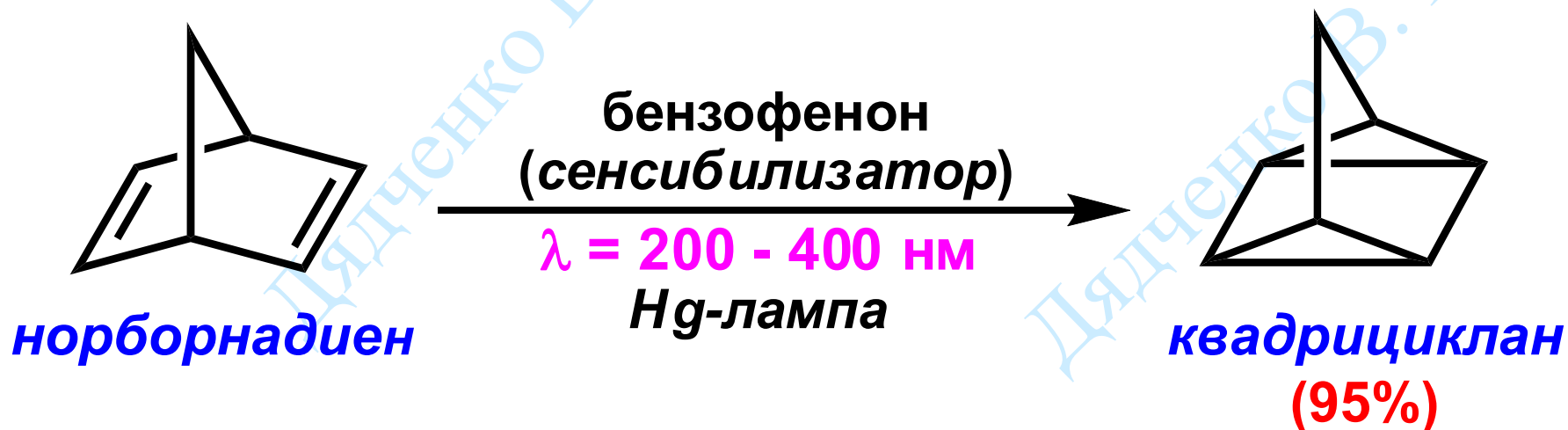
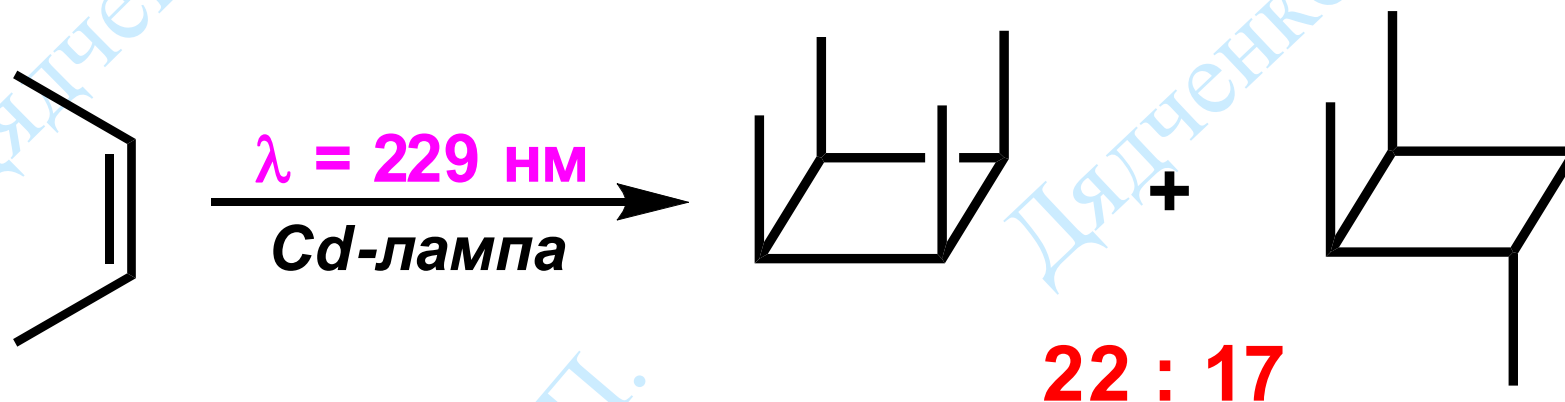
ВЗМО



перекрывание  
в фазе

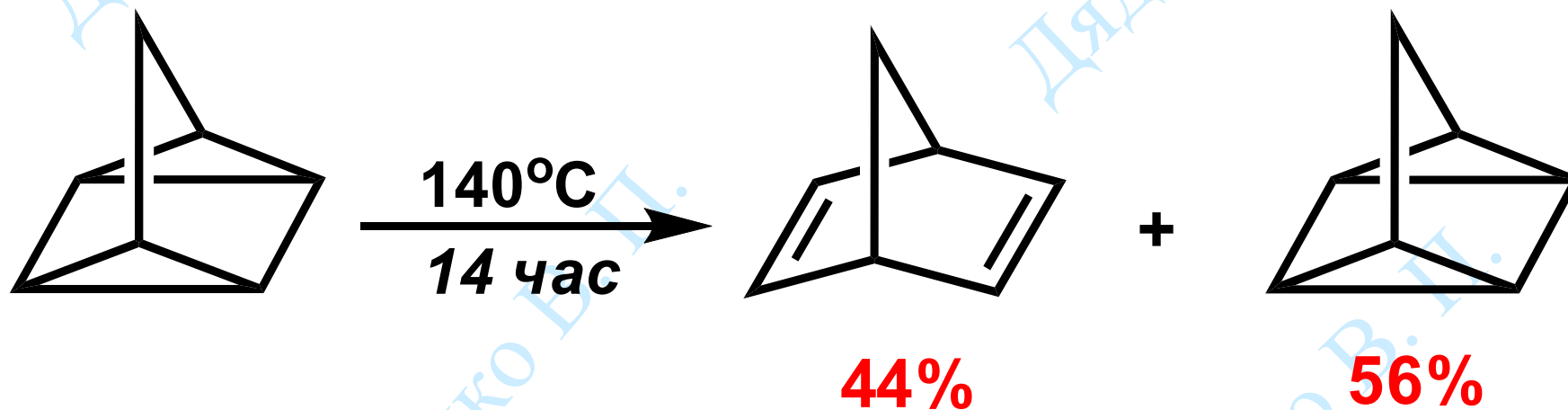
# Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

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



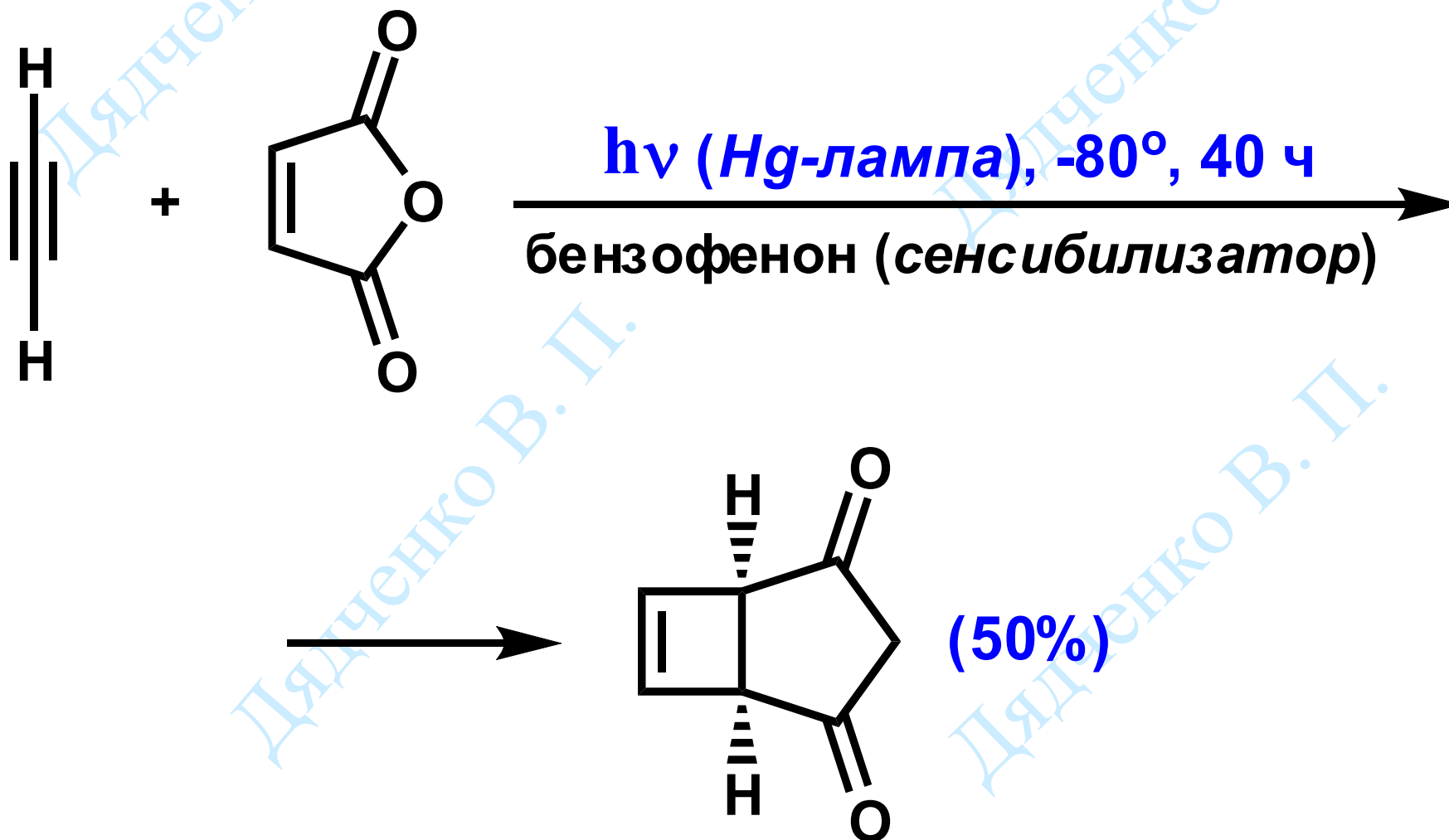
# Термолиз квадрициклана

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



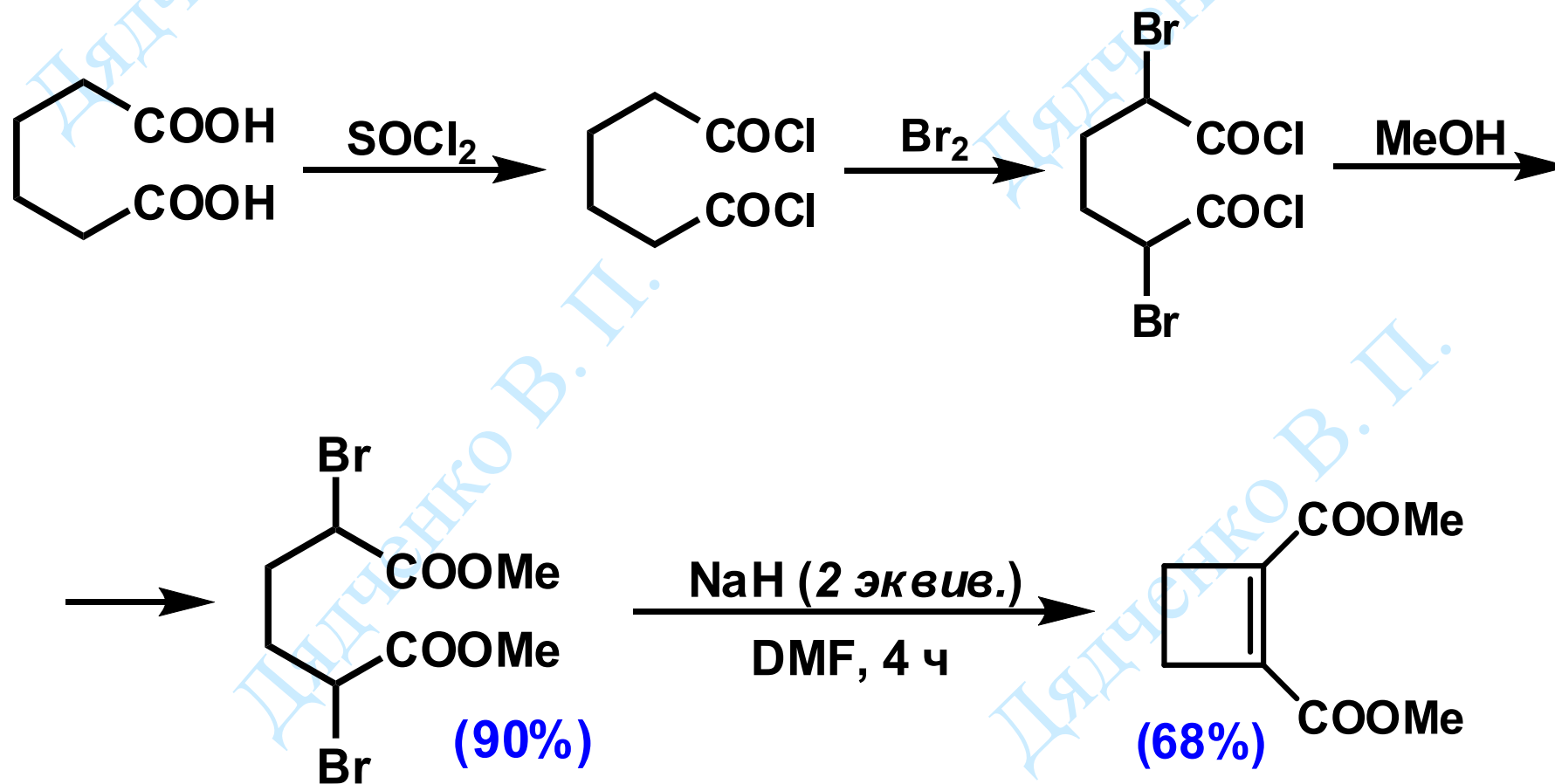
# Фотохимическое [2s + 2s]-циклоприсоединение

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



# 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





# Региоселективность фотохимического [2s + 2s]-циклоприсоединения

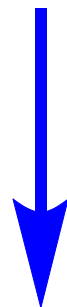
При фотохимическом  
[2+2]-циклоприсоединении  
продукт образуется в результате  
состыковки **двух электрофильных**  
**(двух нуклеофильных) концов**  
 **$\pi$ -связей невозбужденных молекул.**

Синтезы на основе

сигматропных

перегруппировок

***сигма-связь + тропос (место)***



**СИГМАТРОПНЫЙ**

Р. Вудворд, Р. Хоффман, *Сохранение орбитальной симметрии*,  
М., Мир, 1971;

R. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 2511.

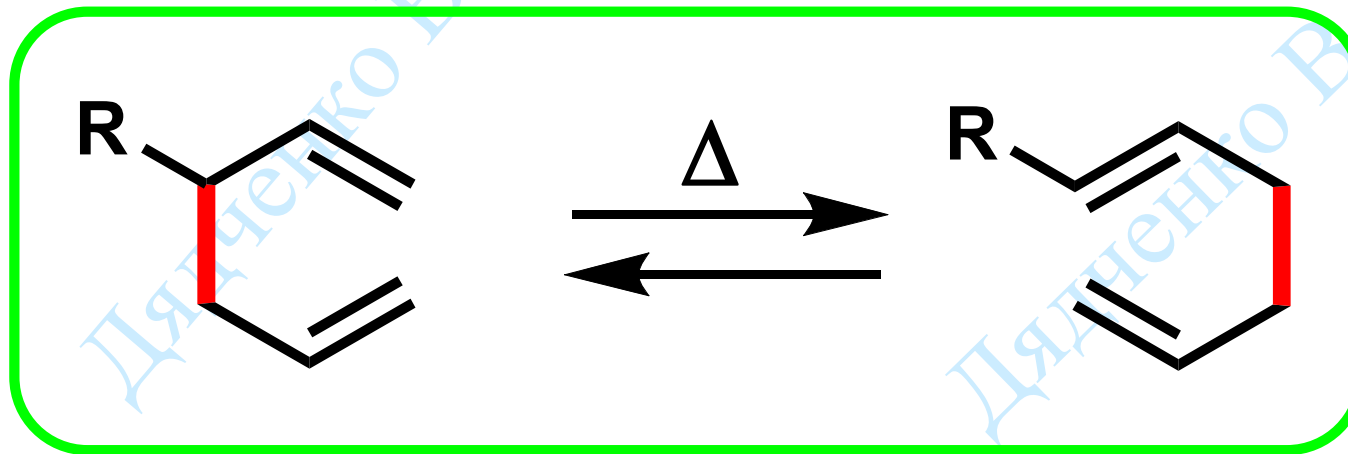
**Сигматропная перегруппировка  
порядка  $[i,j]$  – это**

**“некатализируемое внутримолекулярное  
перемещение  $\sigma$ -связи,  
к которой присоединены  
одна или несколько  $\pi$ -электронных систем,  
в новое положение, где  
концевые атомы отделены  
от своего первоначального положения,  
соответственно,  $(i-1)$  и  $(j-1)$  атомами”.**

# Сигматропная перегруппировка -

**это некатализируемое  
внутримолекулярное перемещение**

**σ-связи.**



## [3,3]-Сигматропные перегруппировки:

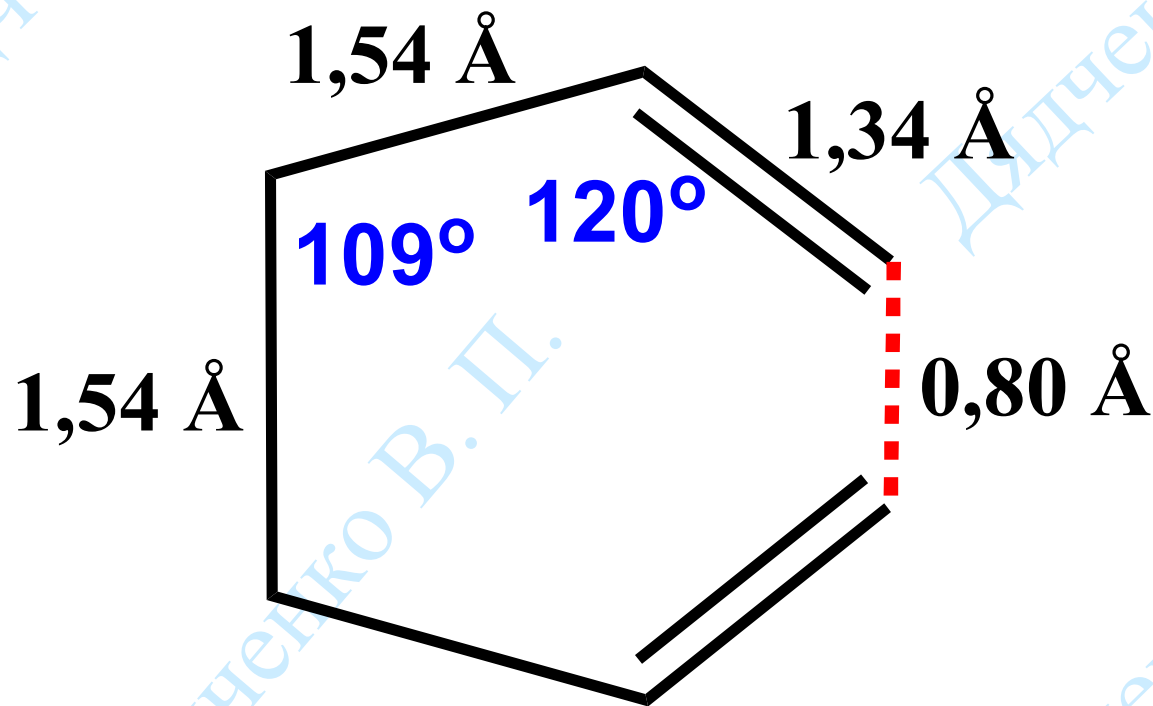
- 1) перегруппировка *Кляйзена*;
- 2) перегруппировка *Коупа*;
- 3) перегруппировка *Кляйзена-Коупа*;
- 4) **окси**-перегруппировка *Коупа*;
- 5) **аза**-перегруппировка *Коупа*;
- 6) перегруппировка *Кэрролла*;
- 7) перегруппировка *Айреленда-Кляйзена*.



Massachusetts  
Institute  
of Technology

**Arthur C. Cope**  
**1909 - 1966**

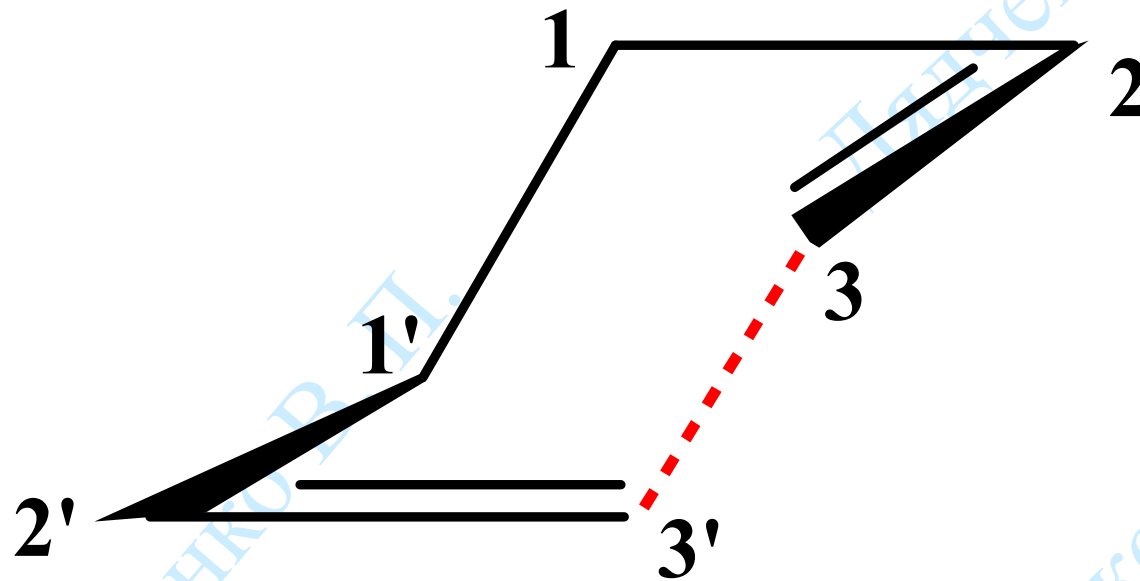
# Плоское переходное состояние перегруппировки Коупа



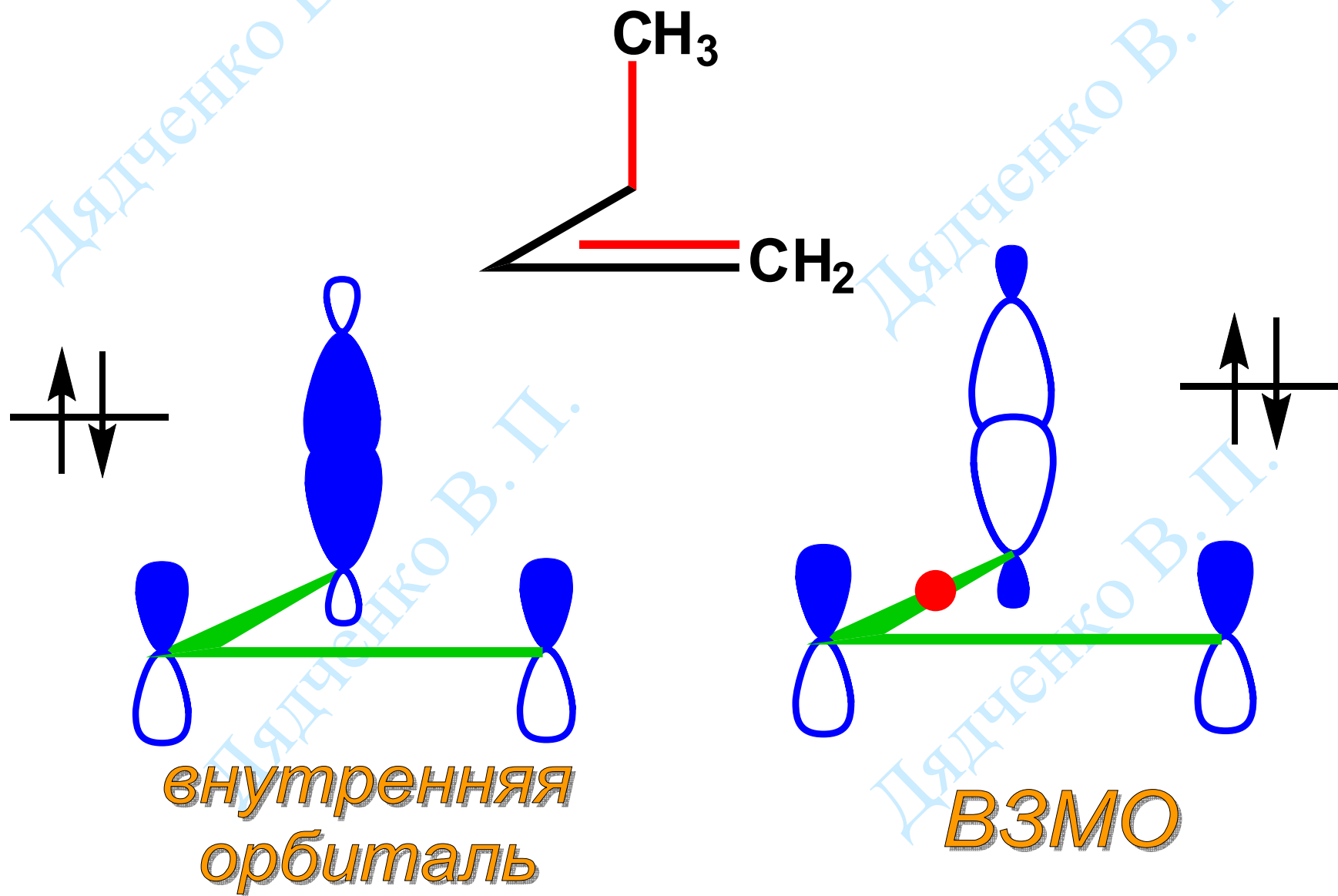
Не реализуется



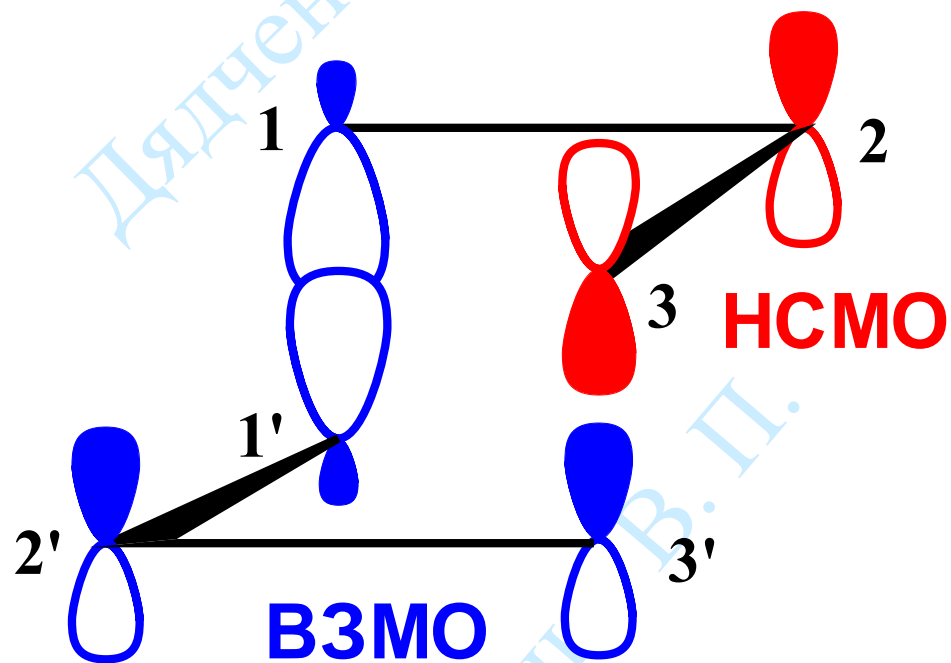
# Кресловидное переходное состояние перегруппировки Коупа



# *σ,π-Сопряжение в бутене-1*

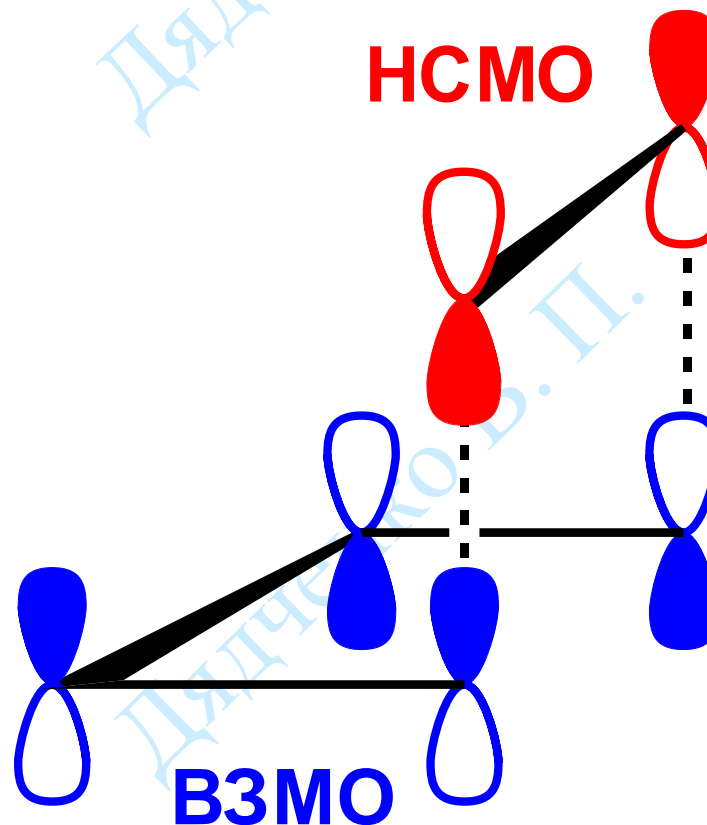


# Переходные состояния двух перициклических реакций



перегруппировка  
Коупа

реакция  
Дильса-Альдера



# Граничные орбитали в перегруппировке Коупа

