

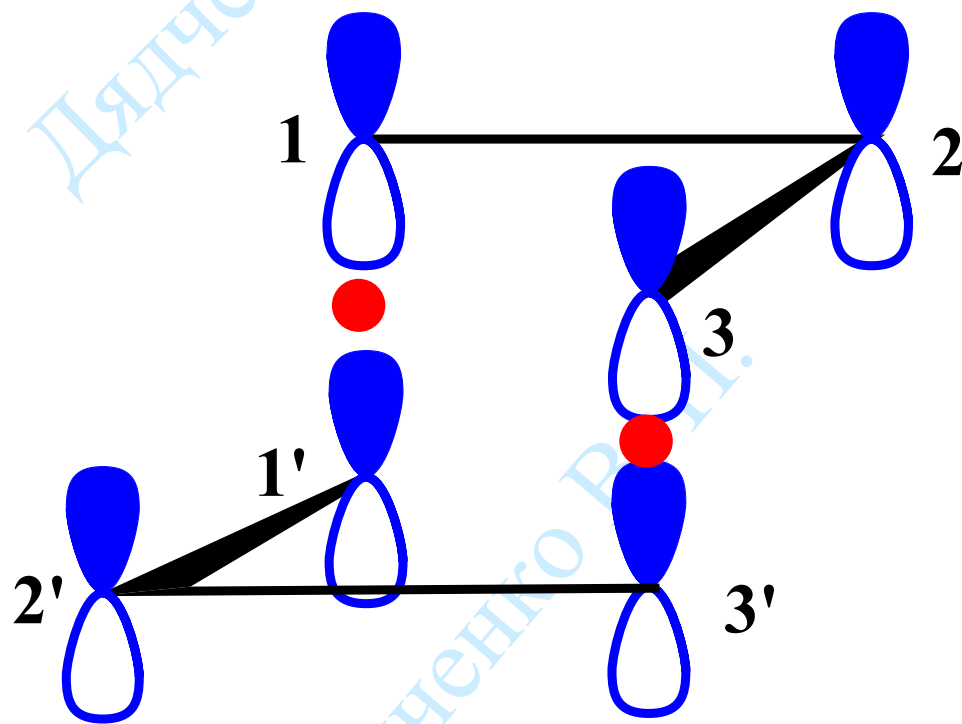
Стратегия органического синтеза

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

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

Лекция 19

Перегруппировка Коупа: топологический подход

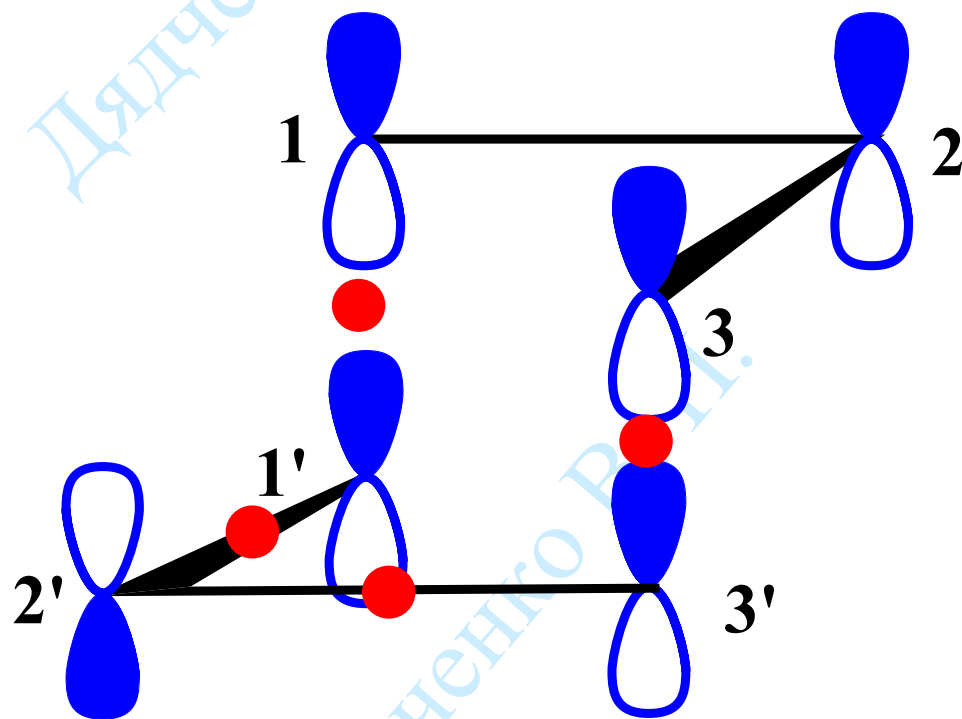


Число узлов четное -
топология Хюккеля

6 π -электронов
ароматическое
переходное состояние

Реакция возможна

Перегруппировка Коупа: топологический подход



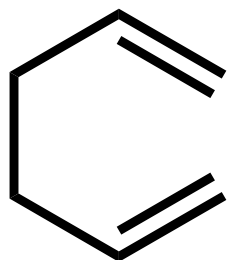
Число узлов четное -
топология Хюккеля

6 π -электронов
ароматическое
переходное состояние

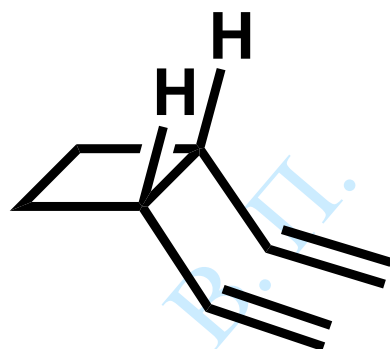
Реакция возможна

Энергия активации перегруппировки Коупа

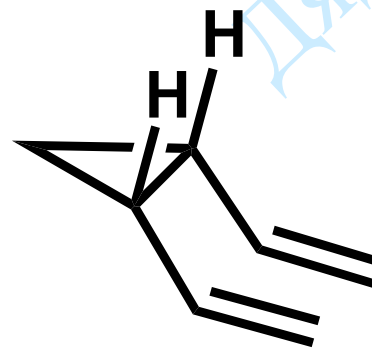
Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 5299; *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 899;
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 319;
J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4765.



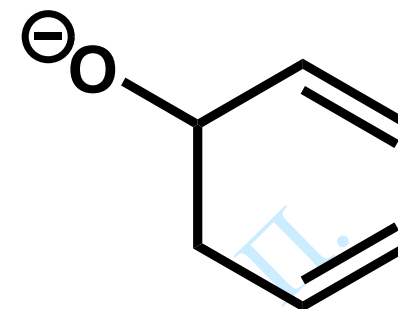
33,5



23,1



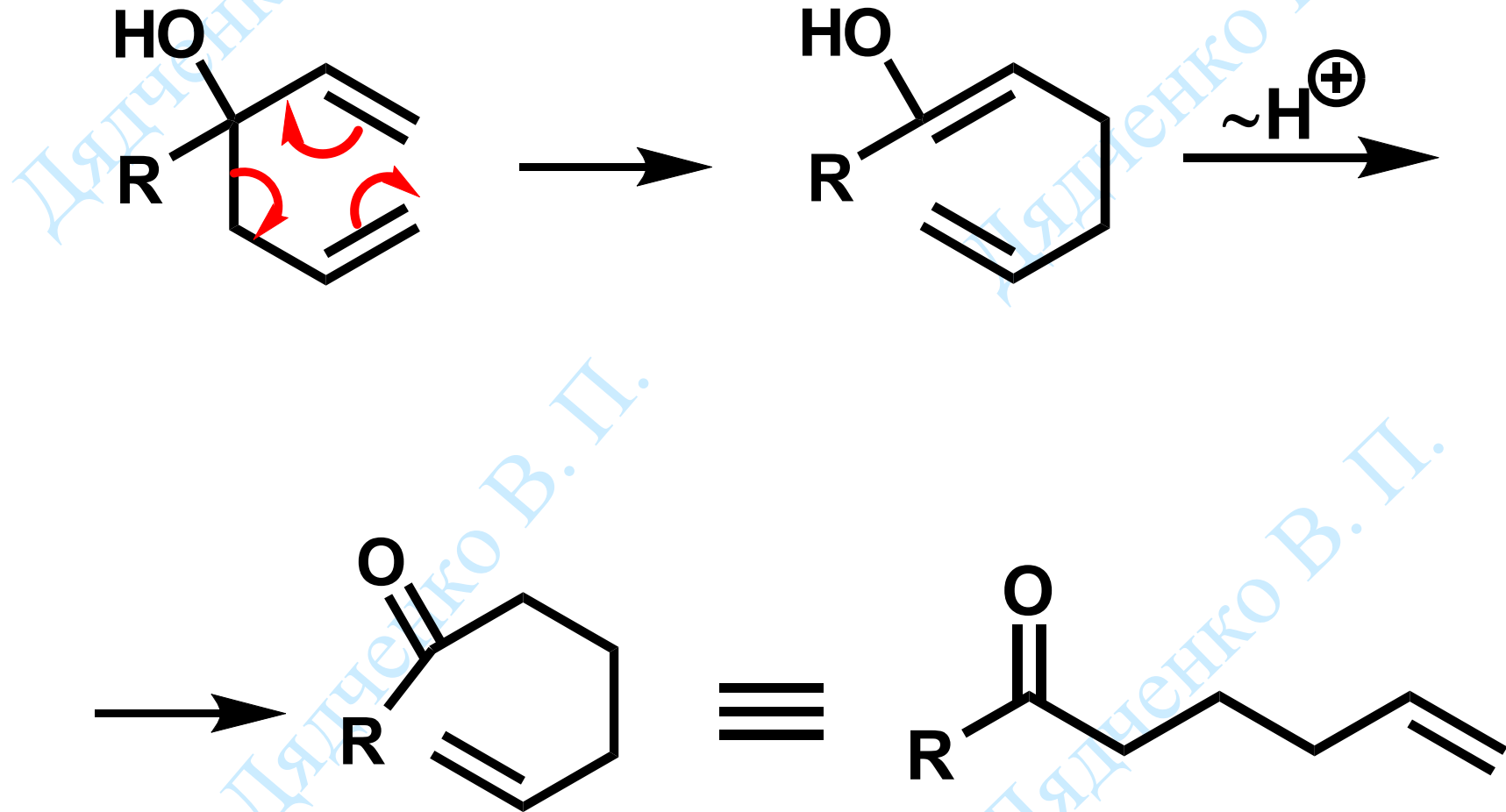
19,4



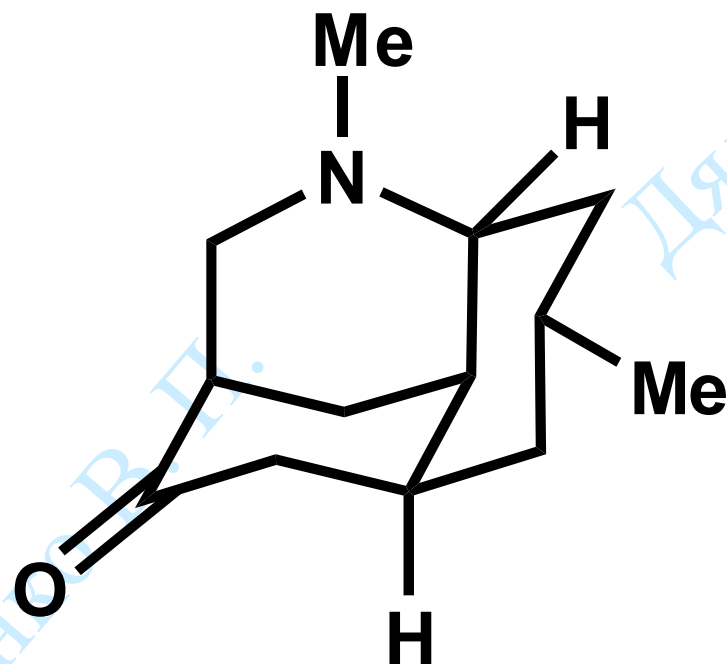
18,2

(ккал/моль)

Окси-перегруппировка Коупа



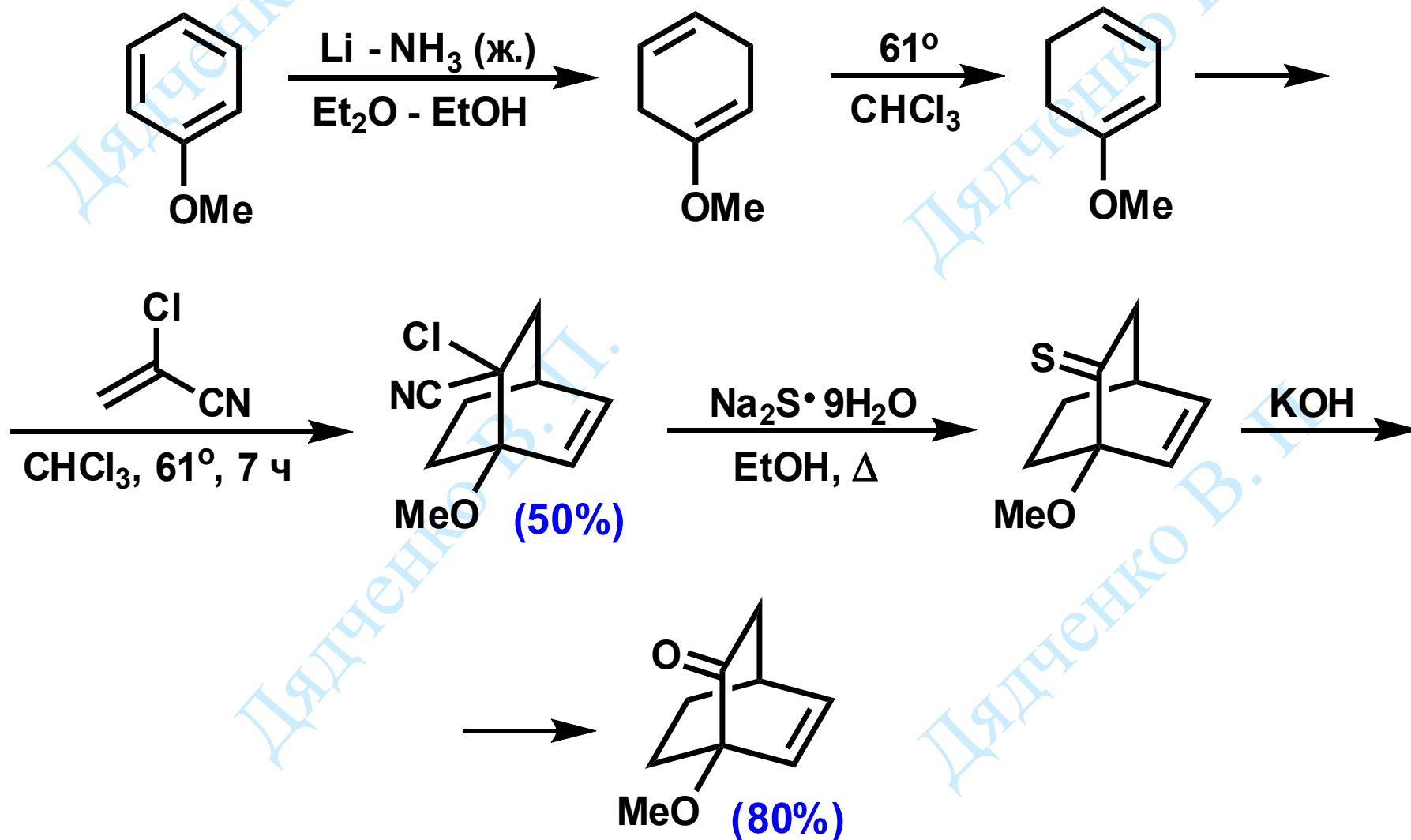
Луцидулин



**Алкалоид,
встречающийся в плаунах**

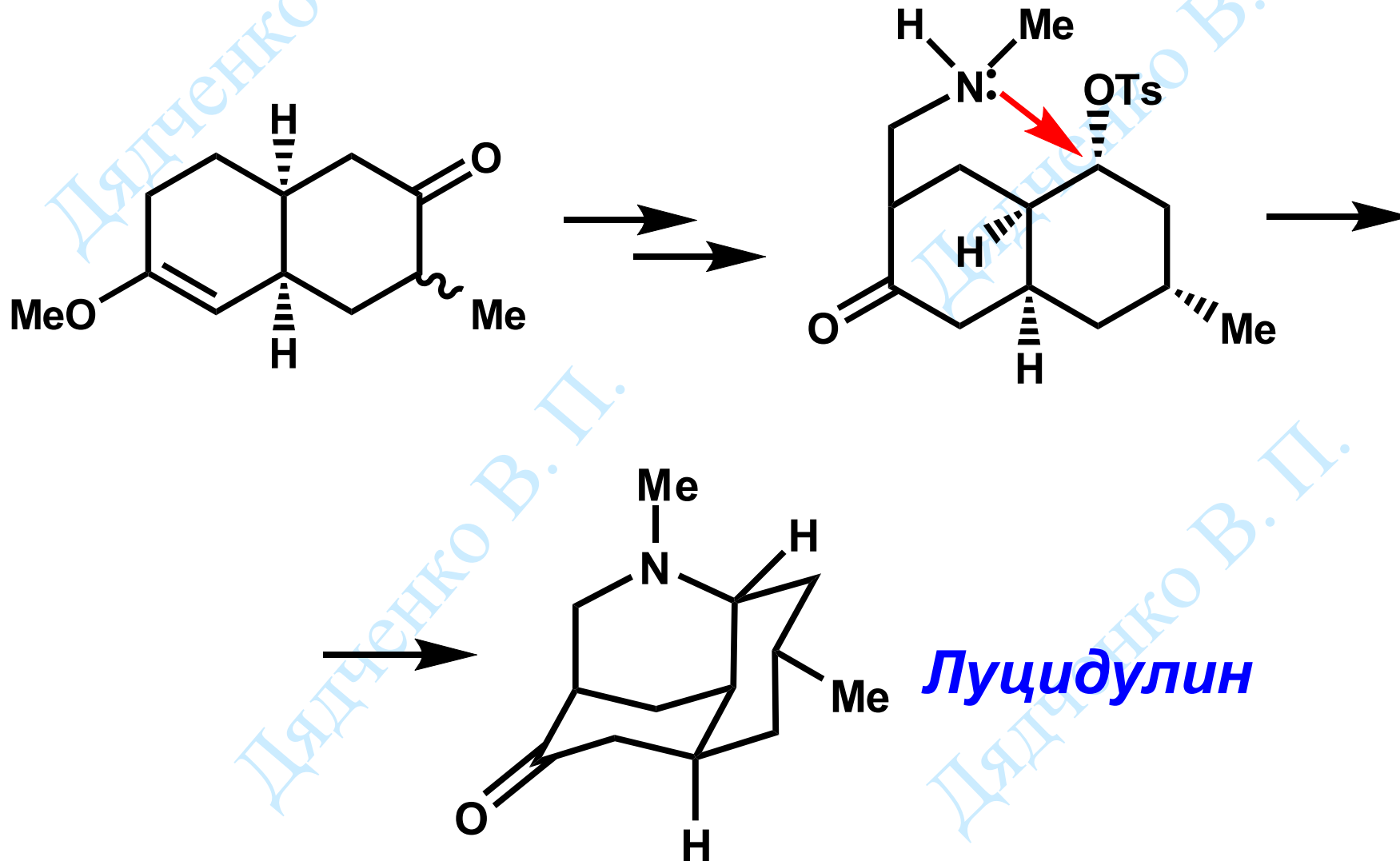
Начальные этапы синтеза луцидулина

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



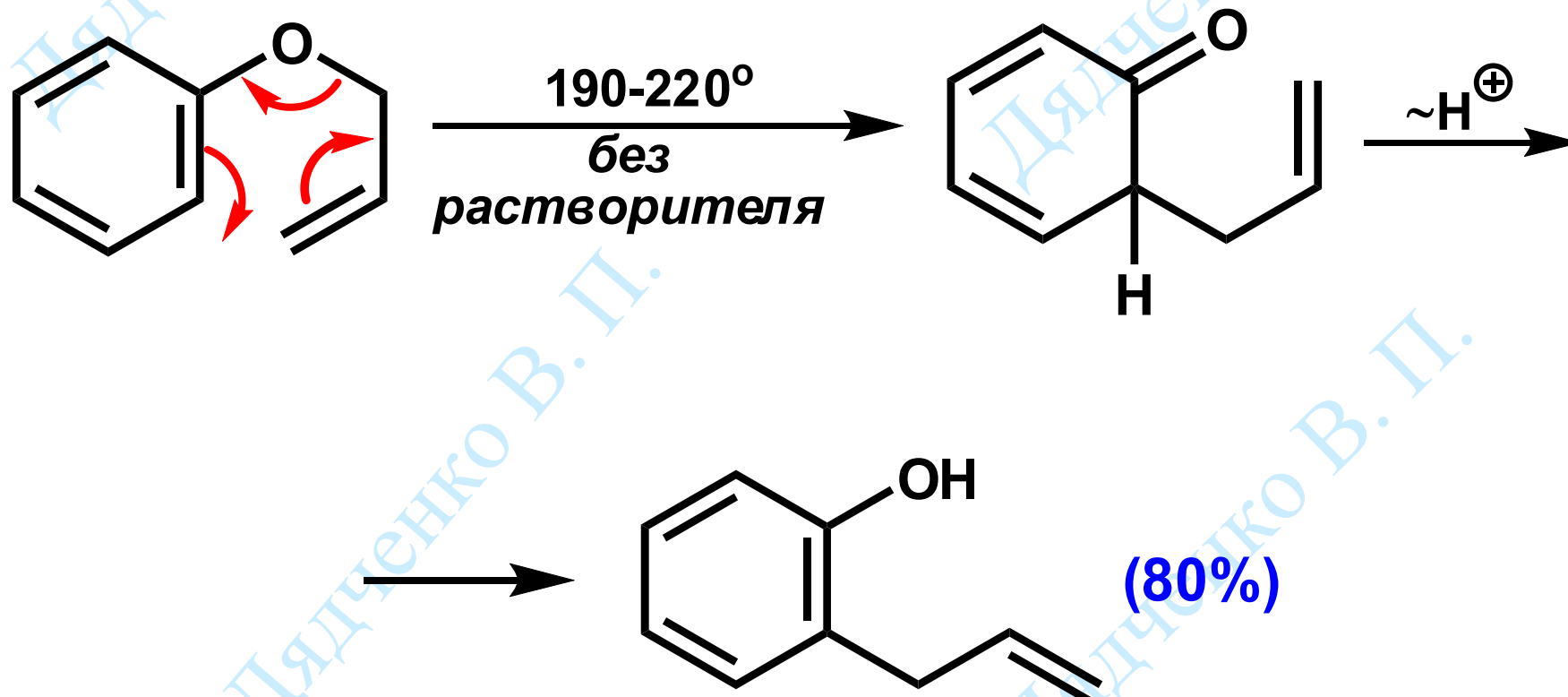


**Universität
Bonn**

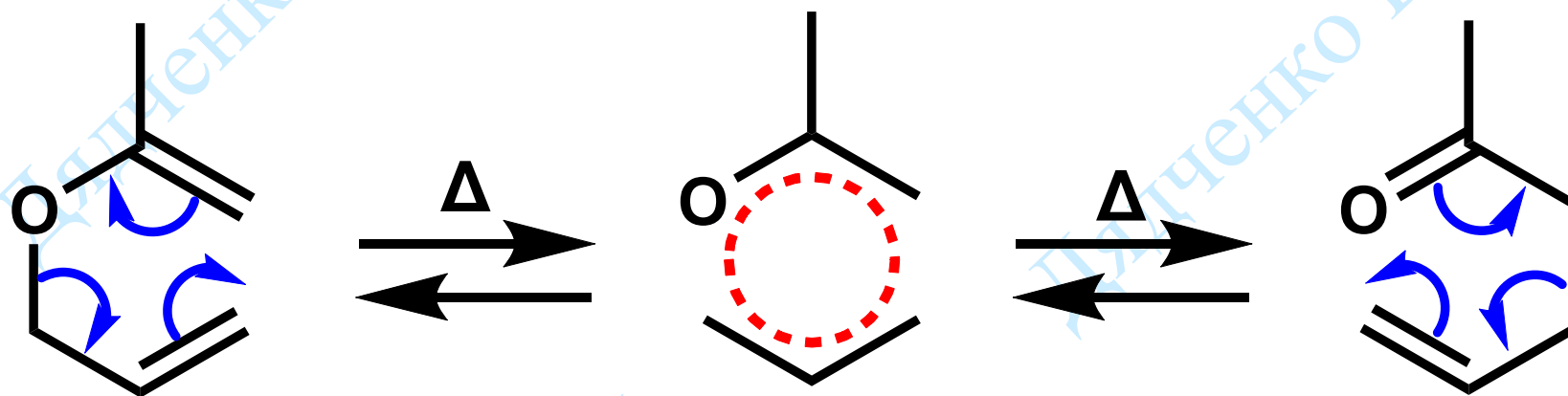
**Rainer Ludwig Claisen
1851 - 1930**

[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

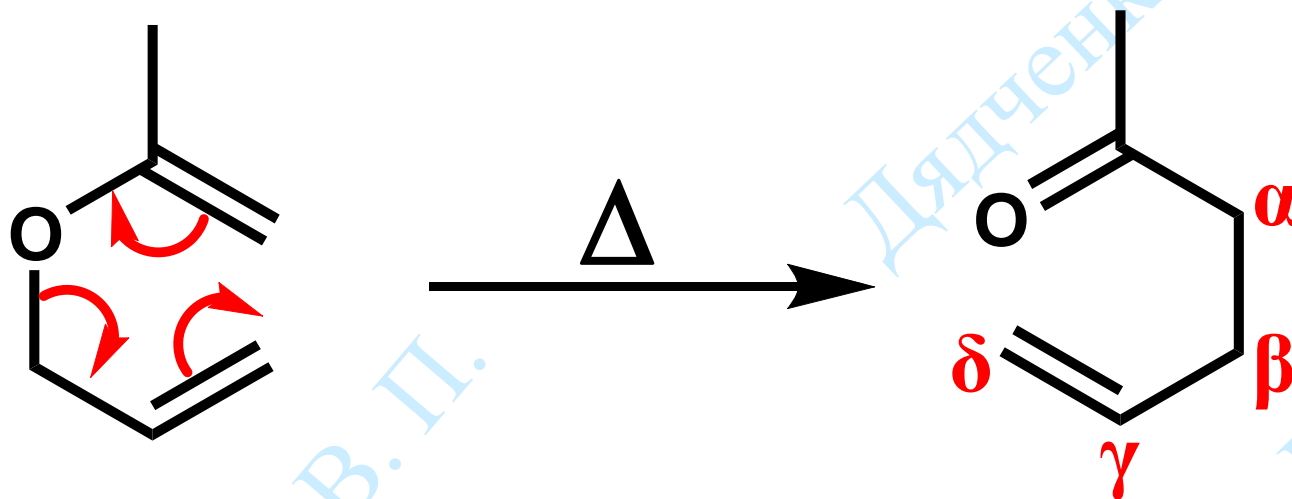
C=O

176 (альдегиды)

C=O

179 (кетоны)

Применение перегруппировки Кляйзена-Коупа в синтезе



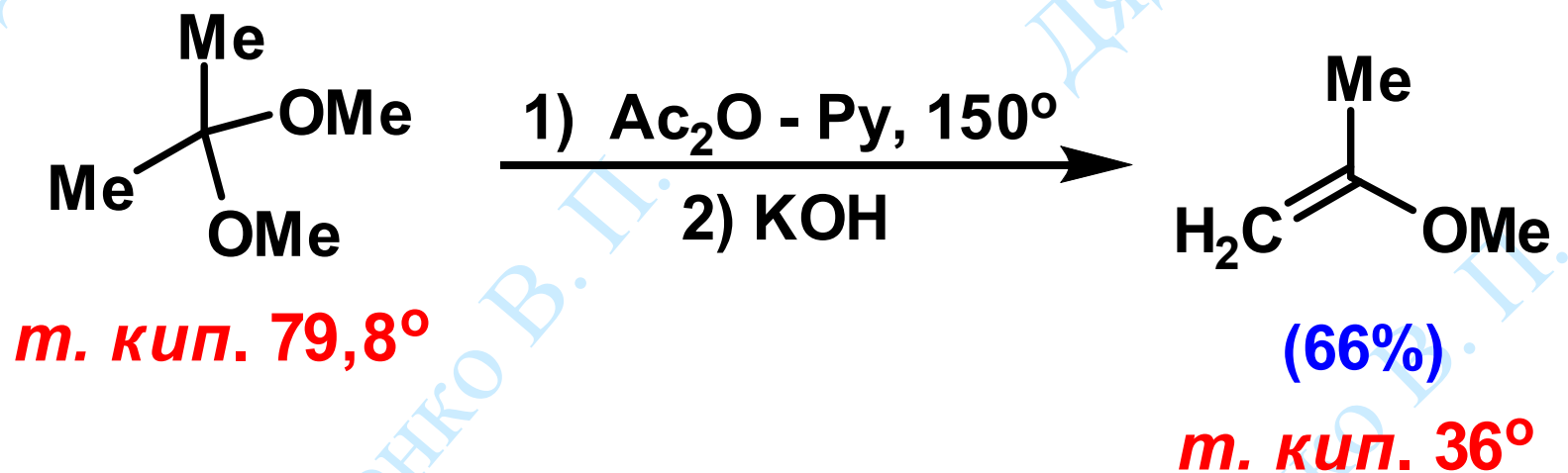
**аллил-виниловый
эфир**



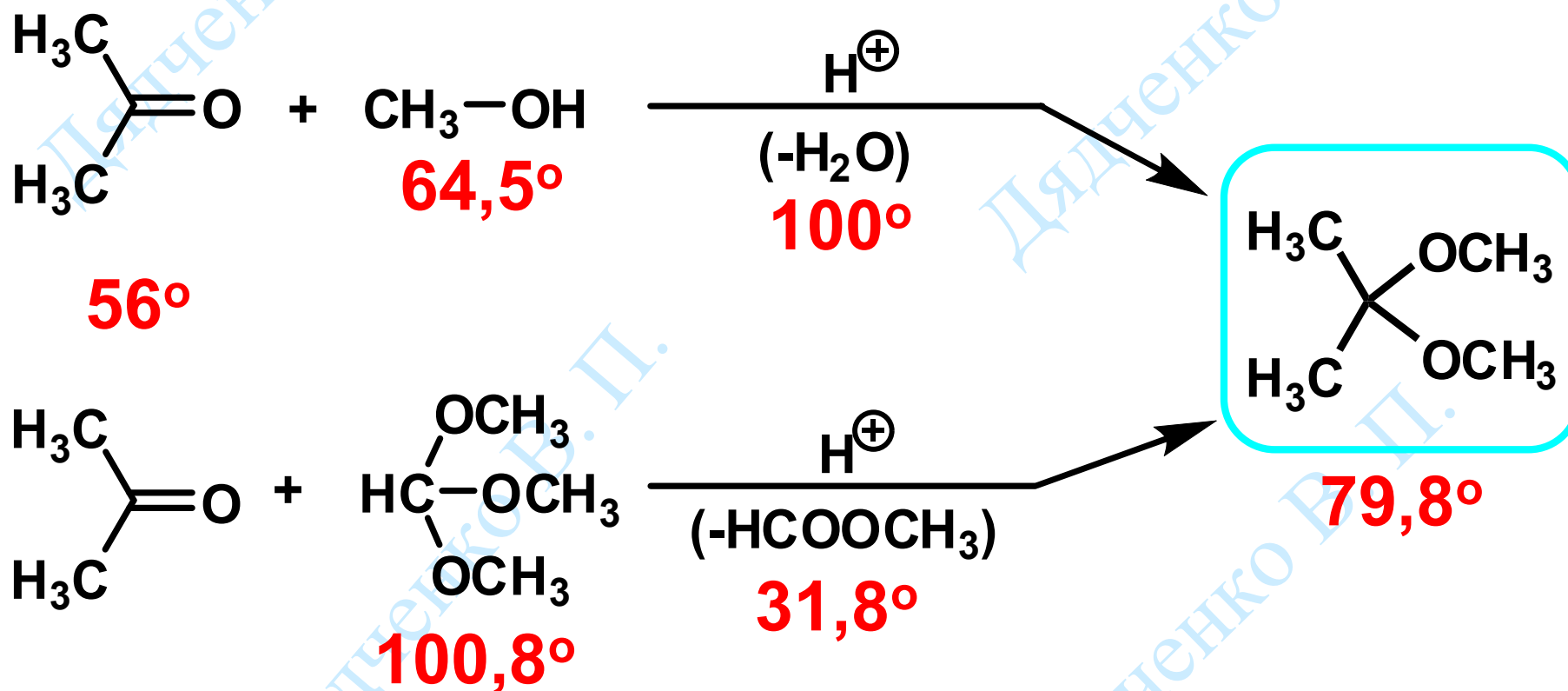
γ,δ -енон

Синтез эфира енола

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



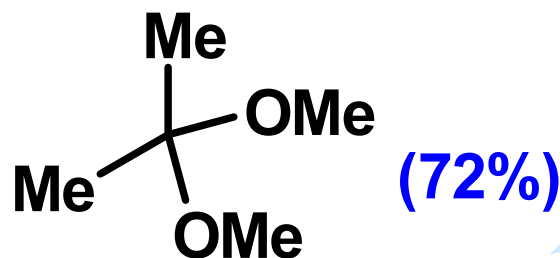
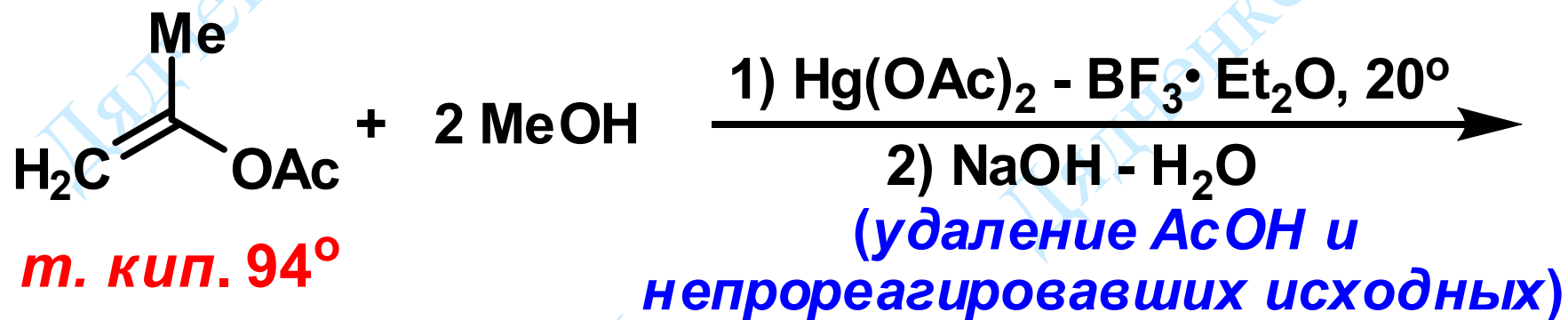
Как получить диметилкеталь ацетона?



Указаны температуры кипения веществ.

Синтез диметилкетала ацетона

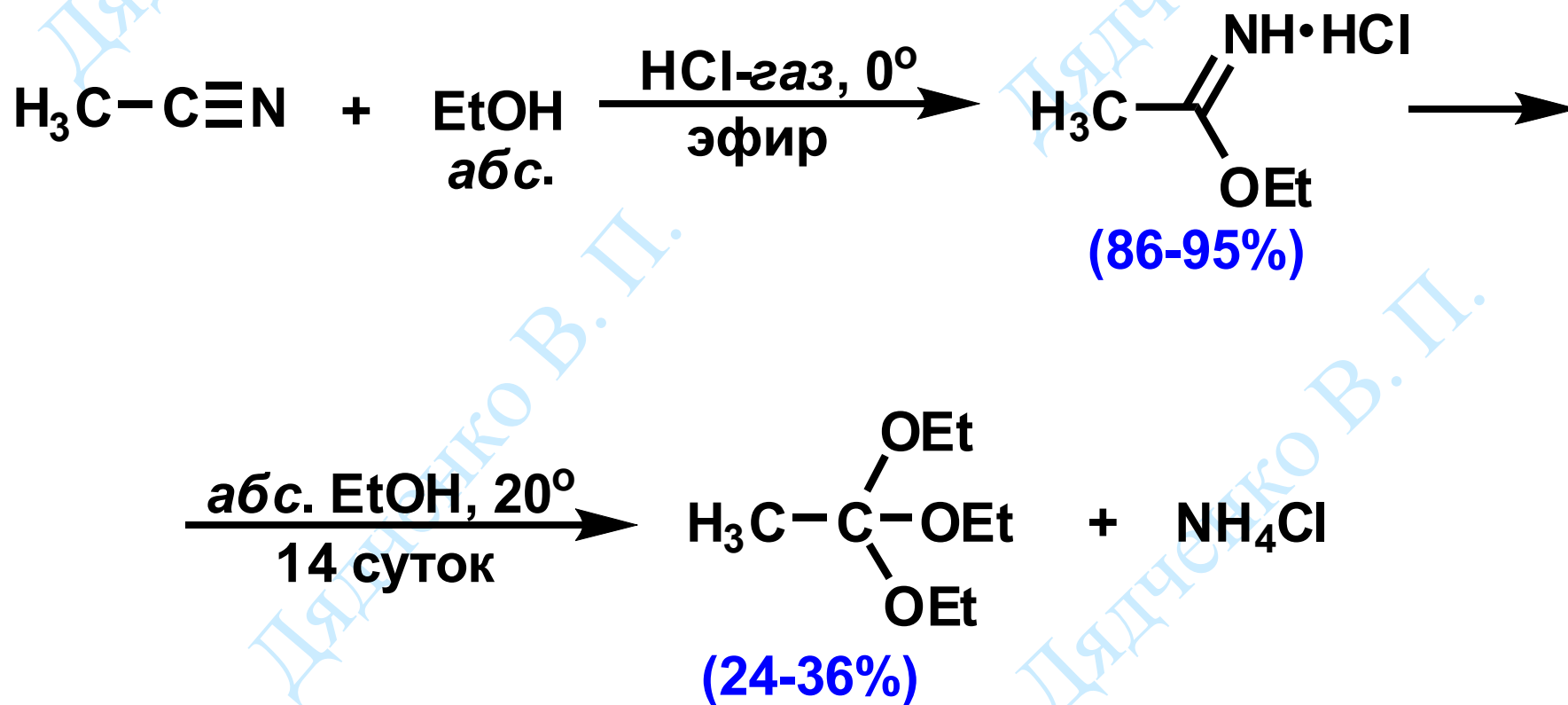
G. Saucy, R. Marbet, *Helv. Chim. Acta*, 1967, v. 50, p. 1158



m. кип. 79,8°

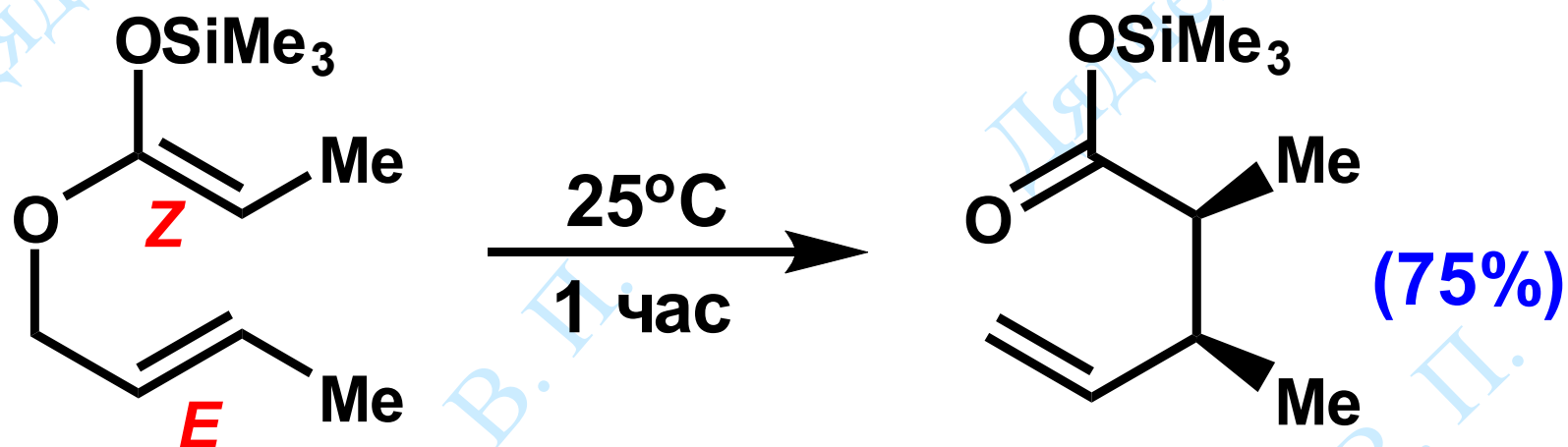
Синтез орто-эфира

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



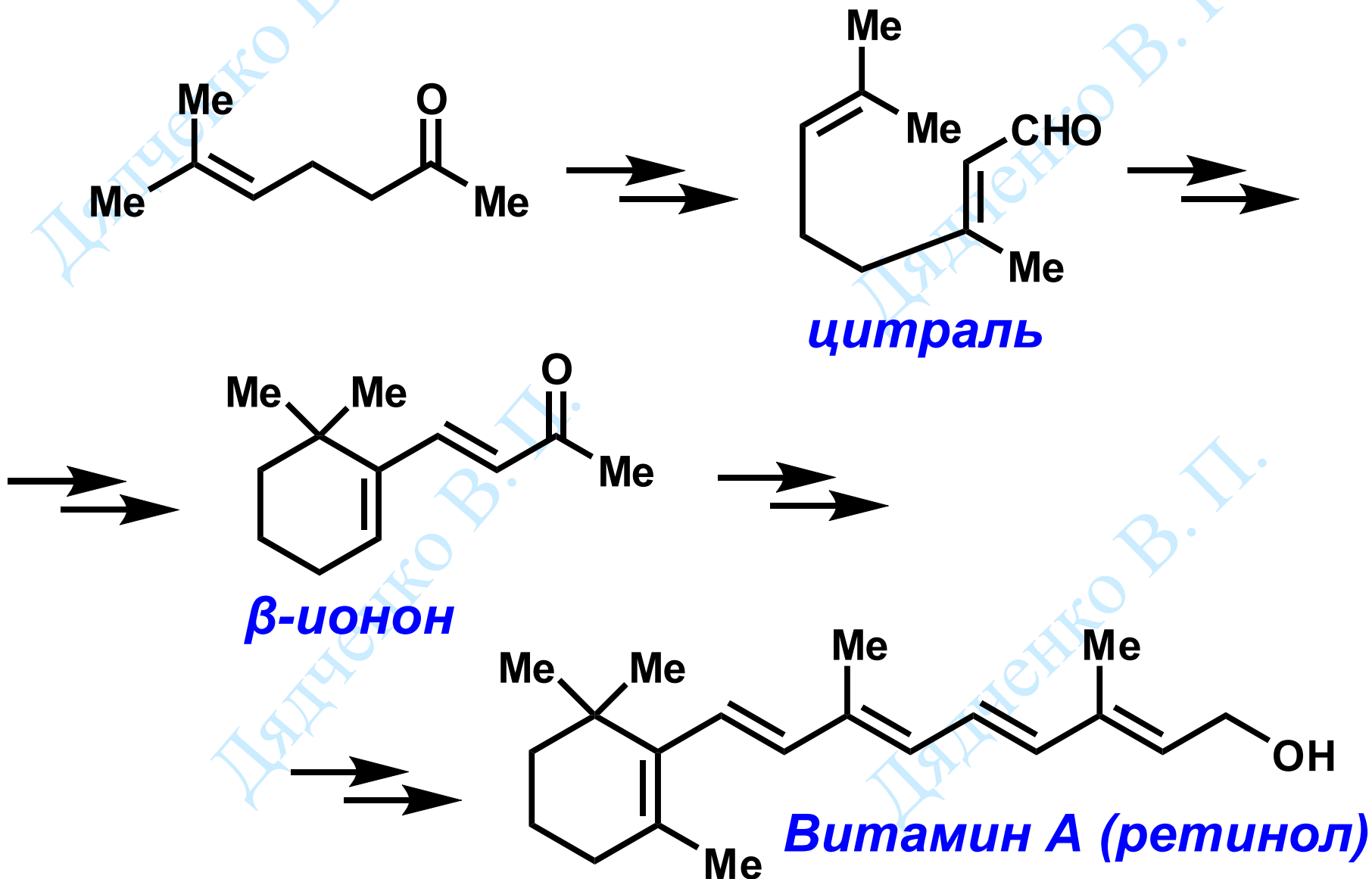
Перегруппировка Айреленда-Кляйзена

R. E. Ireland, P. Wipf, J.-N. Xiang, *J. Org. Chem.*, 1991, v. 56, p. 3572



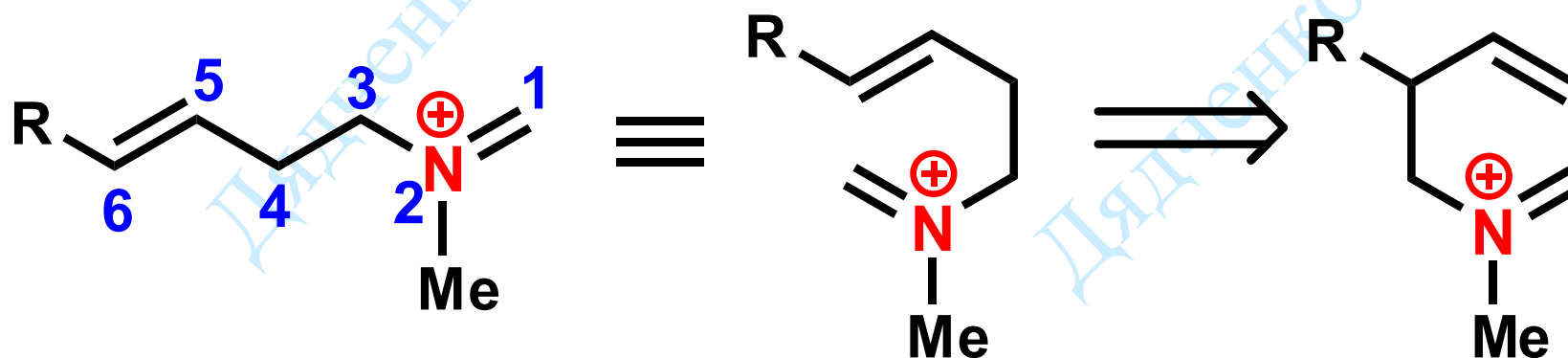
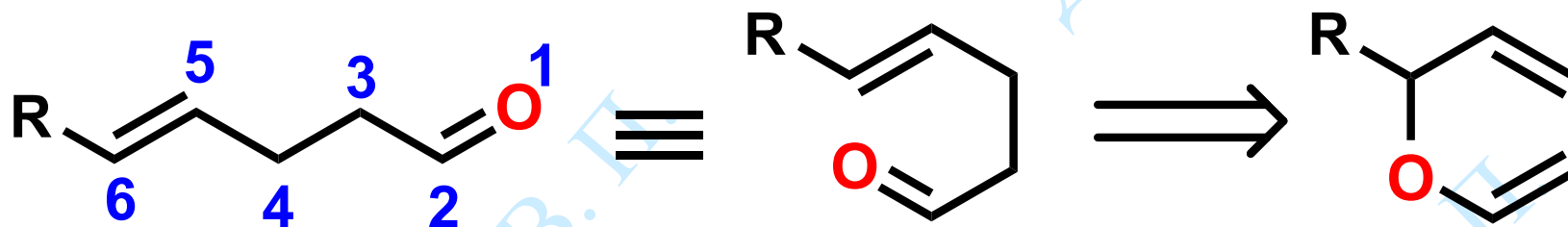
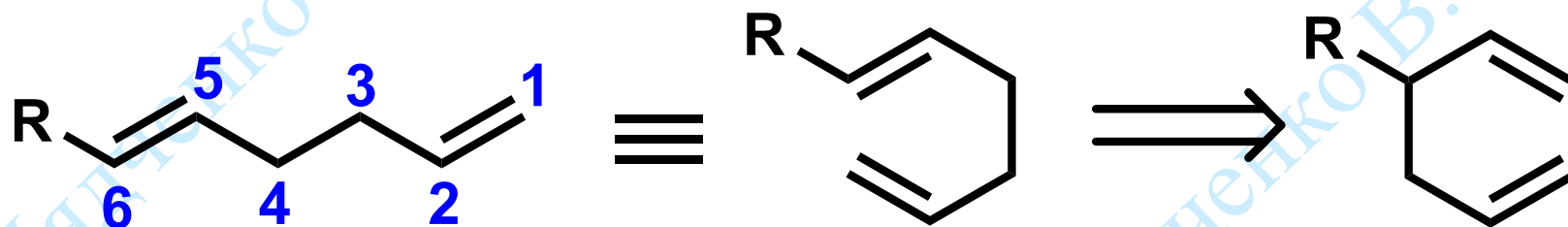
Высокая диастереоселективность

Синтез витамина А

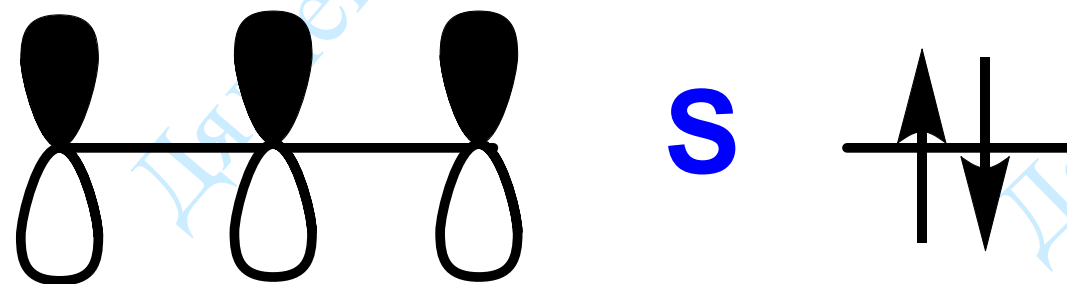
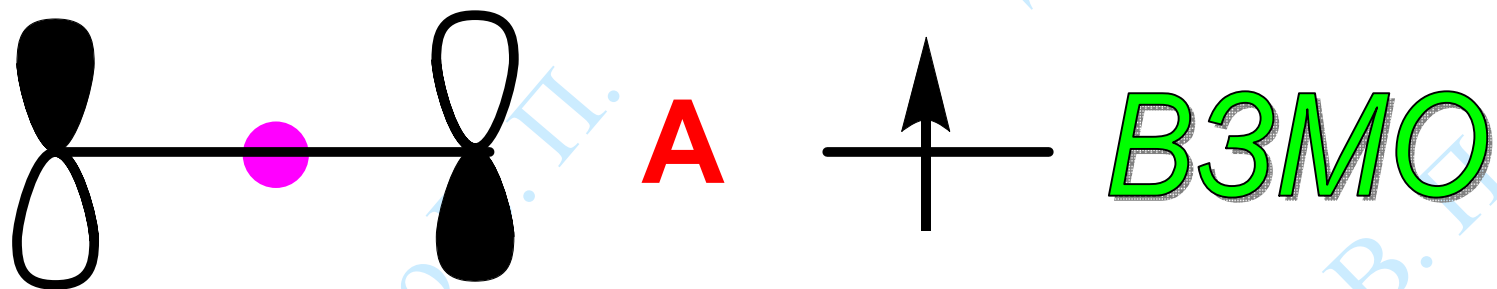
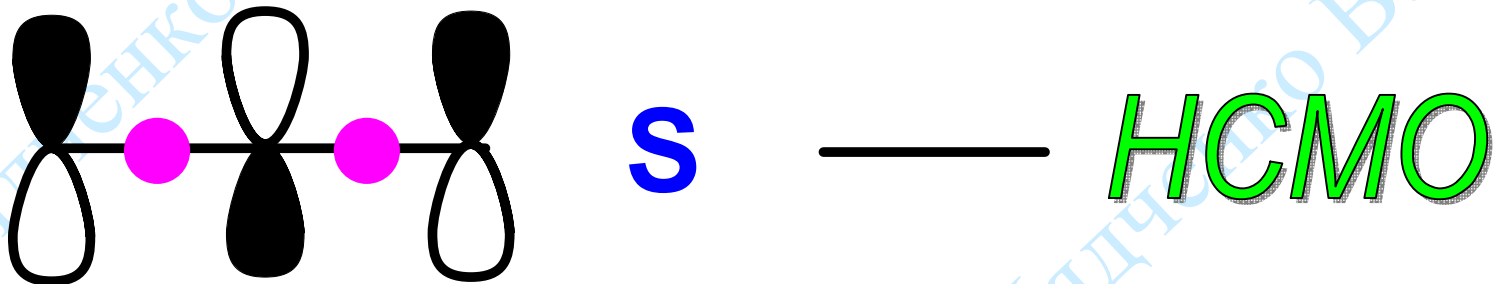


Ретроны

[3,3]-сигматропных перегруппировок



МО аллильного радикала



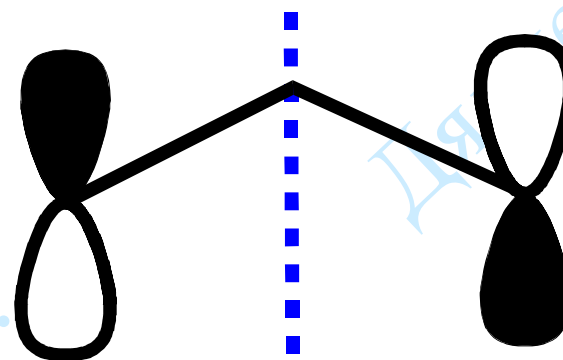
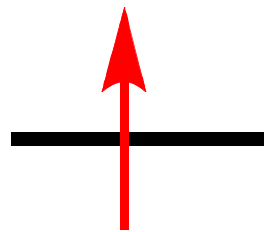
В ходе согласованной
перициклической реакции

свободные радикалы

не образуются

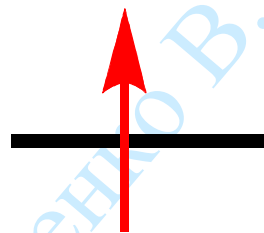
Соответствие симметрии орбиталей

ВЗМО
аллильного
радикала



**Анти-
симметричная**

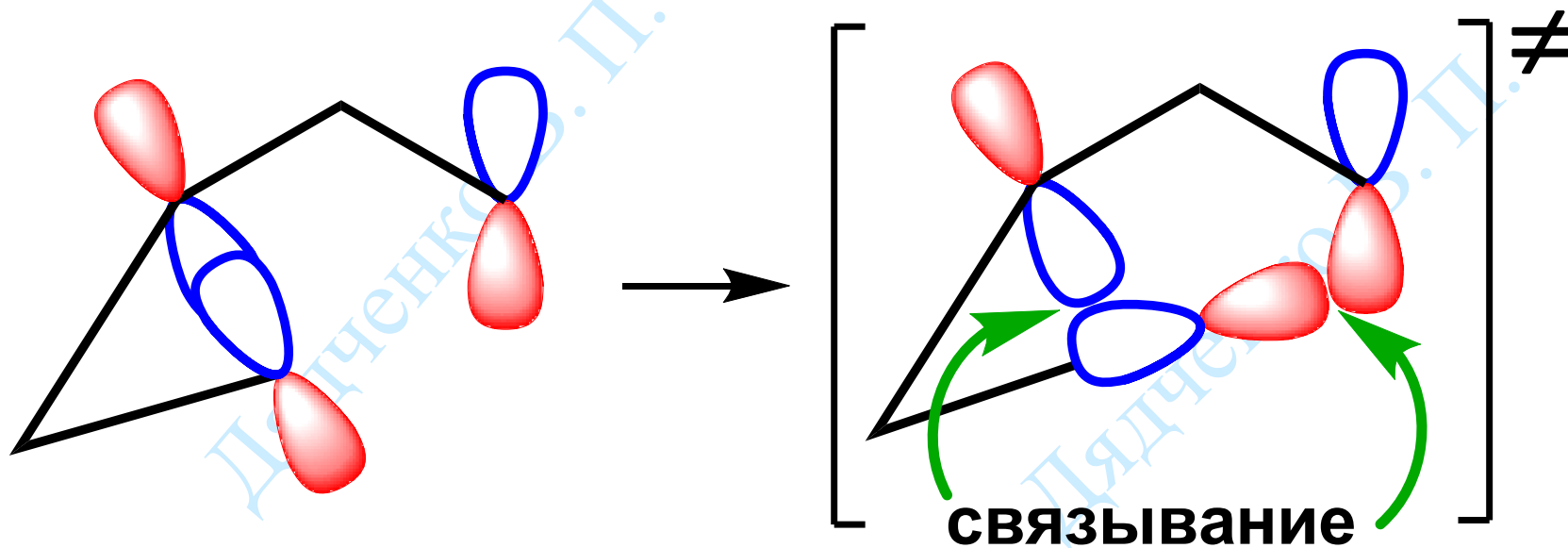
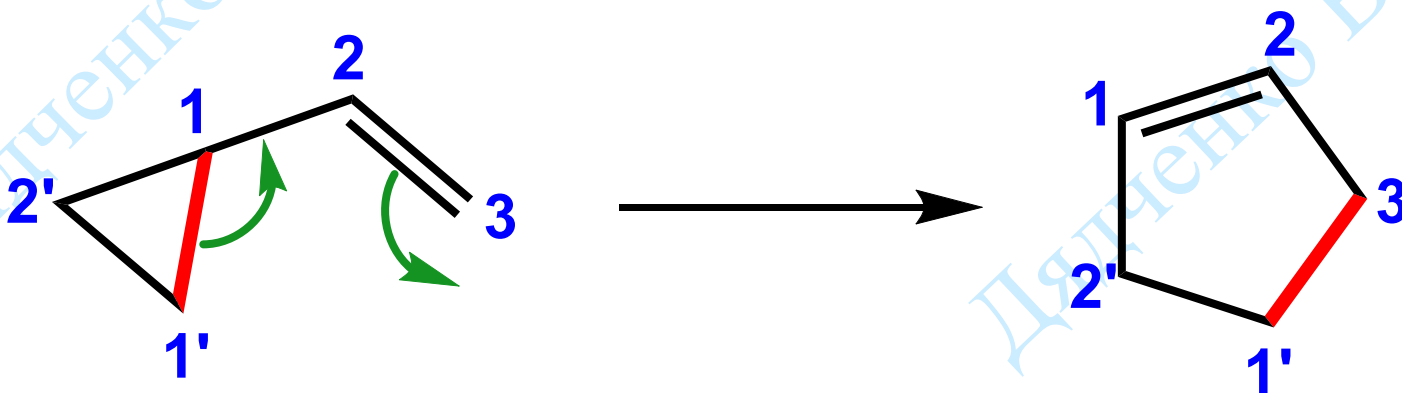
“лежачая”
2p-орбиталь



**Анти-
симметричная**

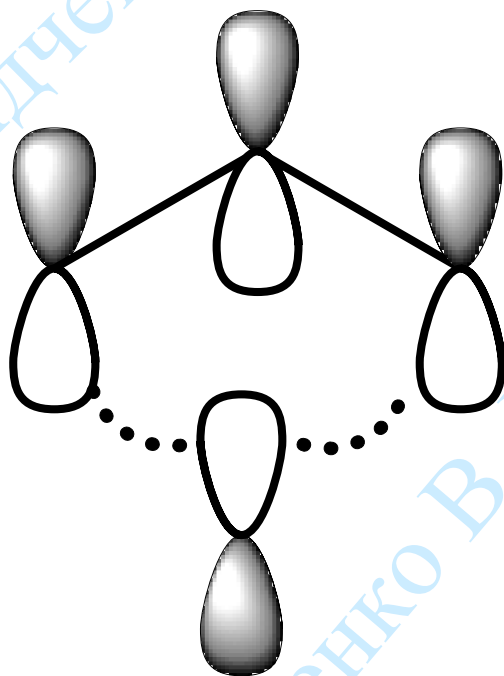
**плоскость
симметрии
аллильного
фрагмента**

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



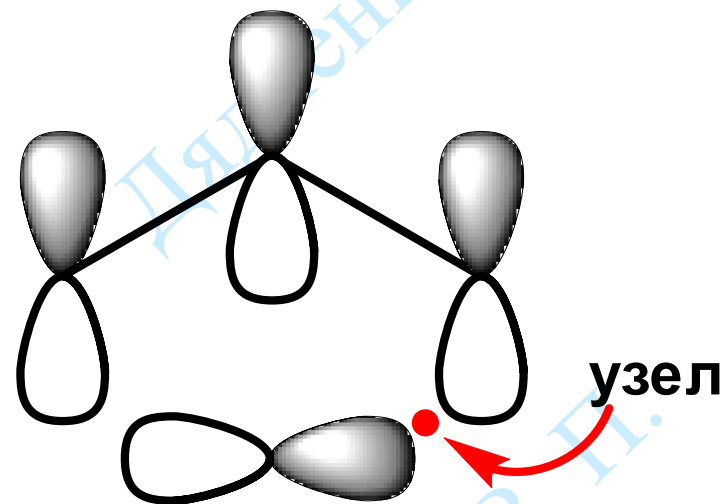
[1,3]-Сигматропный сдвиг связи С-С: анализ базисного набора орбиталей

Число электронов: $4 = 4n$



Число узлов = 0

Топология Хюккеля
Запрещено



Число узлов = 1

Топология Мёбиуса
Разрешено