

Стратегия органического синтеза

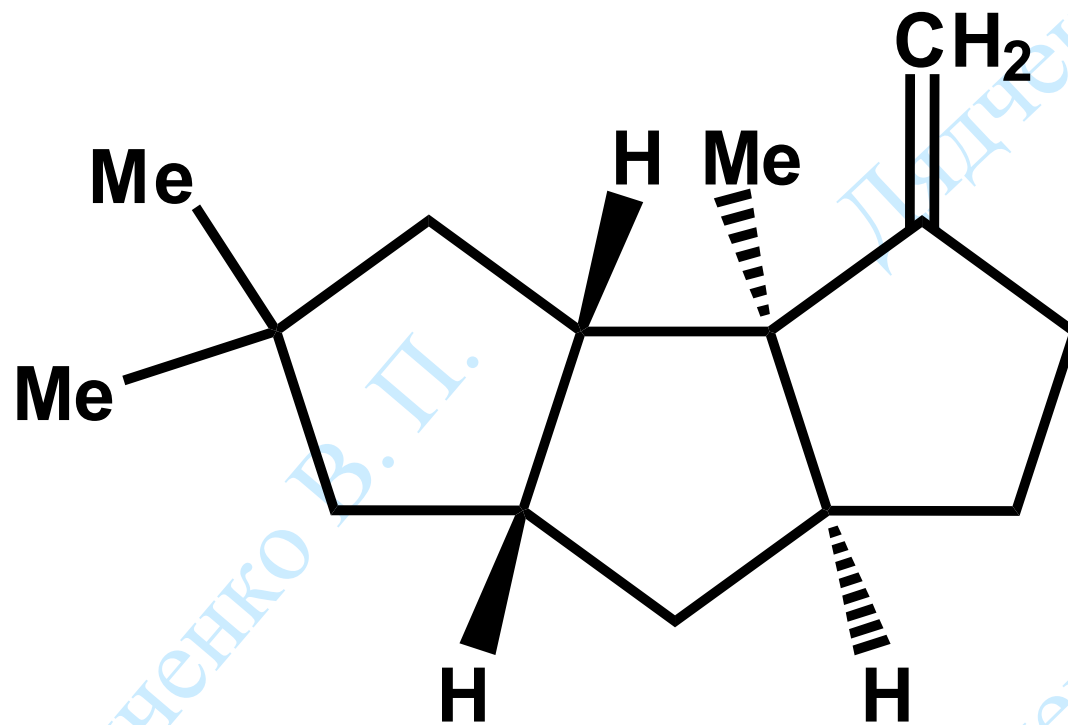
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

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

Лекция 20

Гирсутен

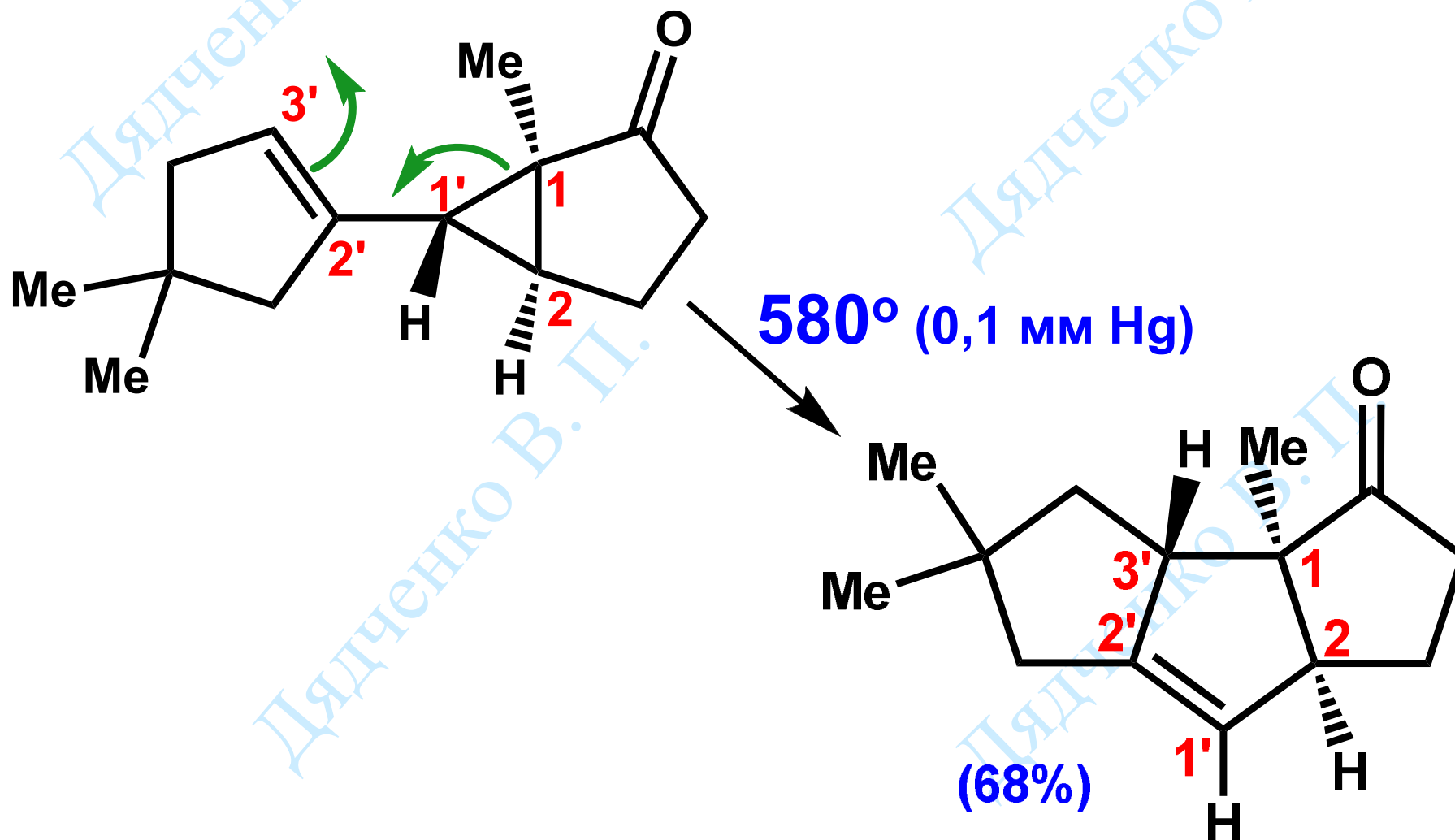
природный трициклопентаноид



Антибиотическая и противораковая активность

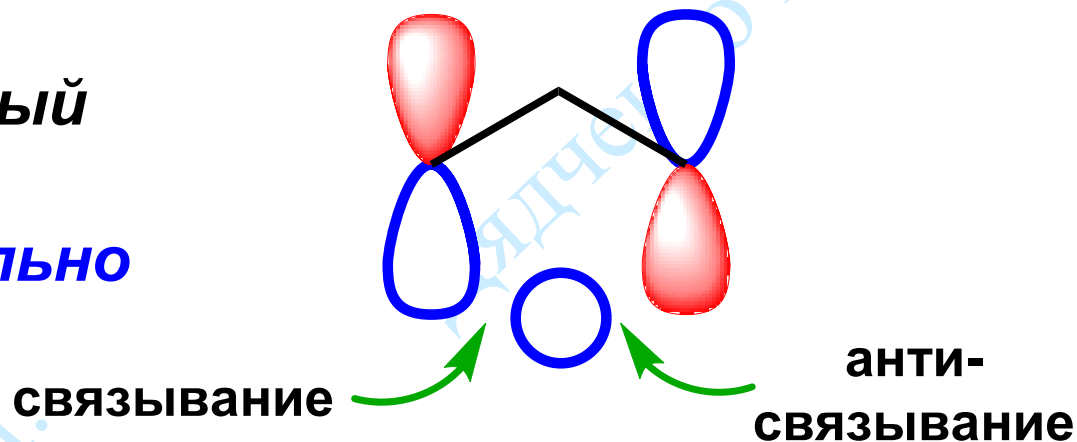
Перегруппировка в синтезе гирсутена

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



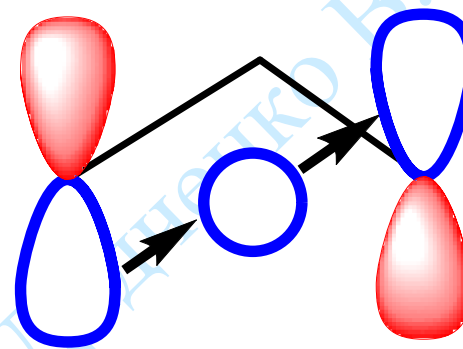
[1,3]-Сигматропный сдвиг водорода НЕВОЗМОЖЕН

Супраповерхностный
процесс
невозможен орбитально



Анализ
граничных орбиталей

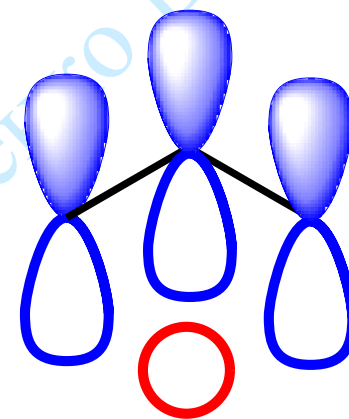
Антароповерхностный
процесс
невозможен пространственно



[1,3]-Сигматропный сдвиг водорода НЕВОЗМОЖЕН

Число узлов = 0 \longrightarrow топология Хюккеля

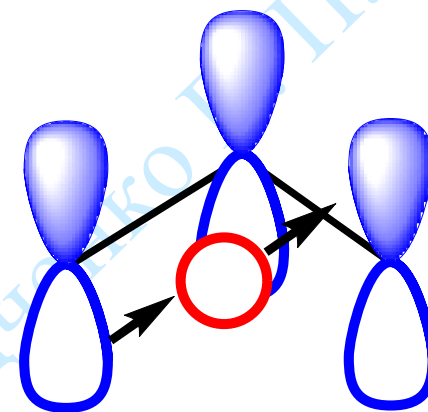
Число электронов = 4:
антиароматическое ПС



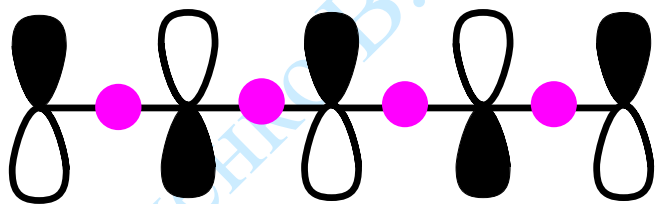
Анализ
базисного набора орбиталей

Число узлов = 1 \longrightarrow топология Мёбиуса

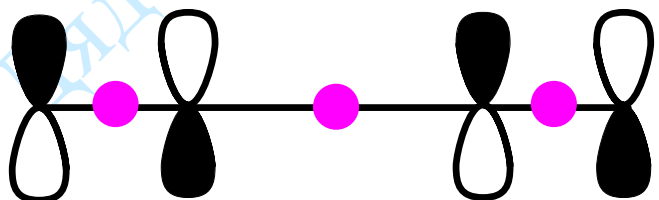
Число электронов = 4, но
ПС недостижимо пространственно



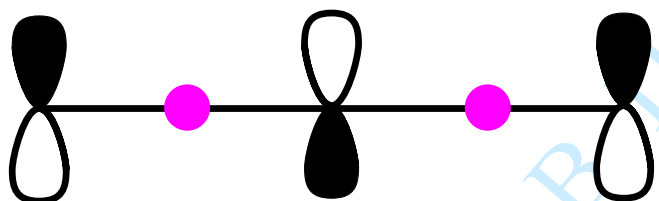
МО пентадиенильного радикала



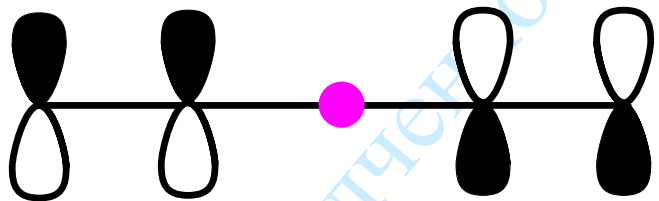
S —



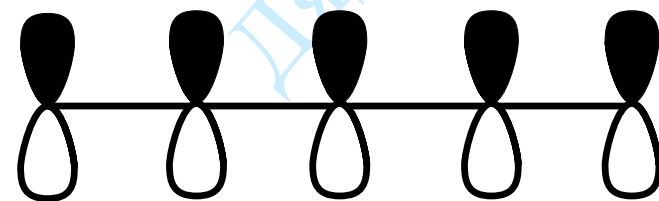
A —



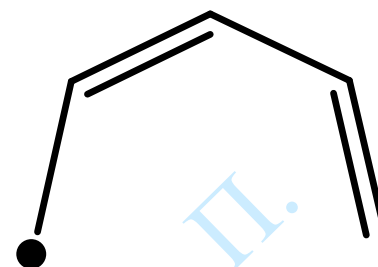
S ↑



A ↑↓

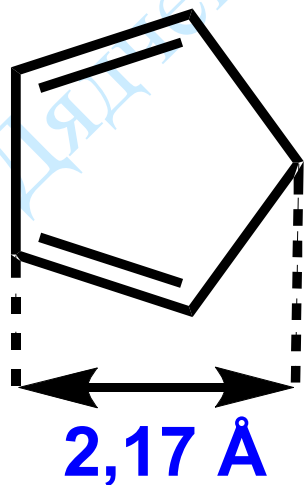


S ↑↓

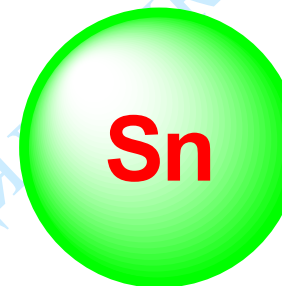
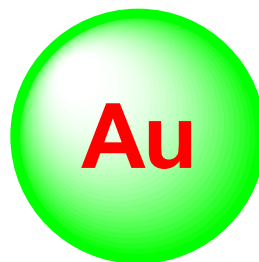


Циклопентадиенильные производные золота и олова

Диаметр атома



2,88 Å



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.*

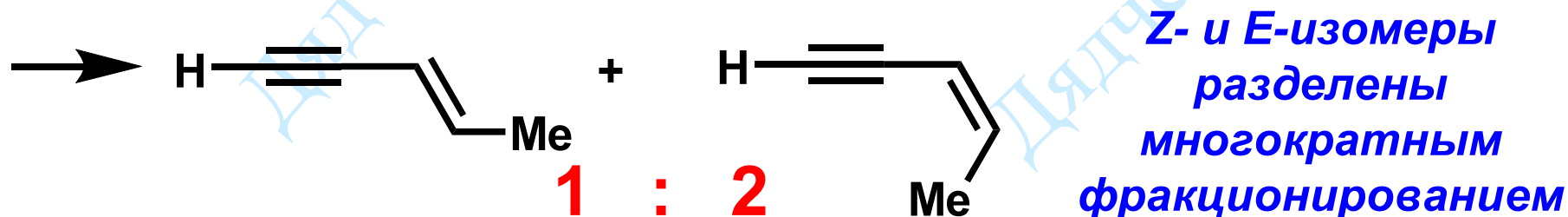
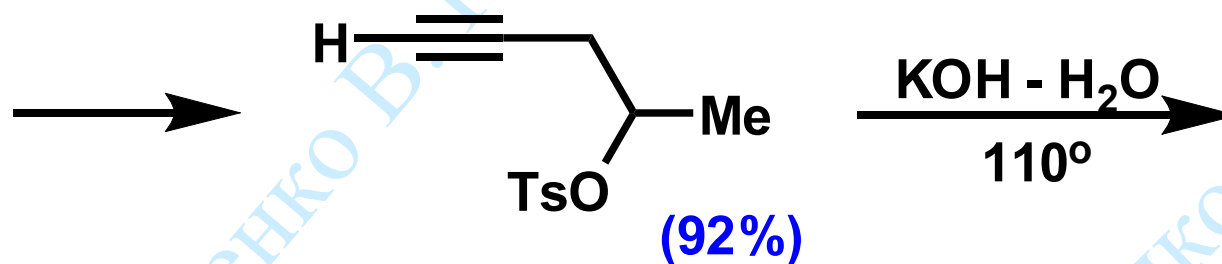
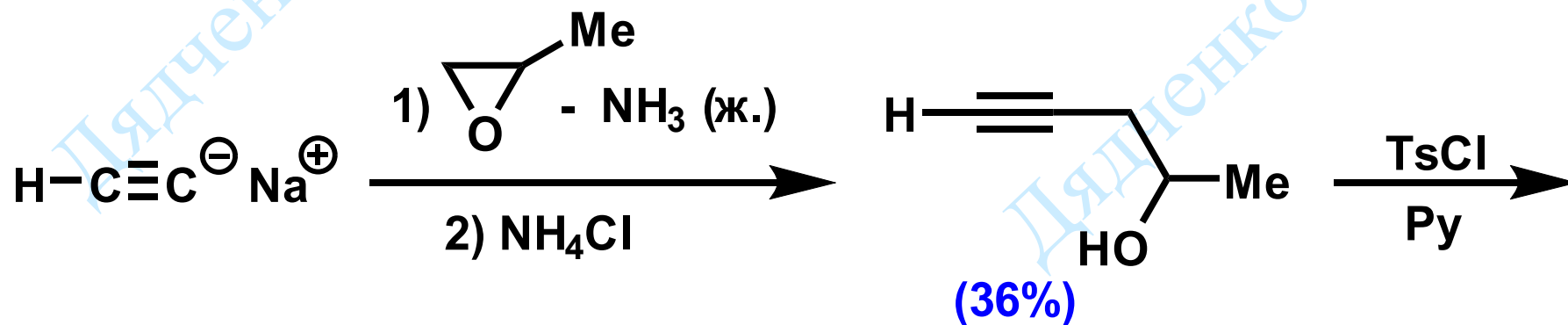
*При раскрытии цикла
все происходит наоборот.*

Синтез Z- и E-енинов

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

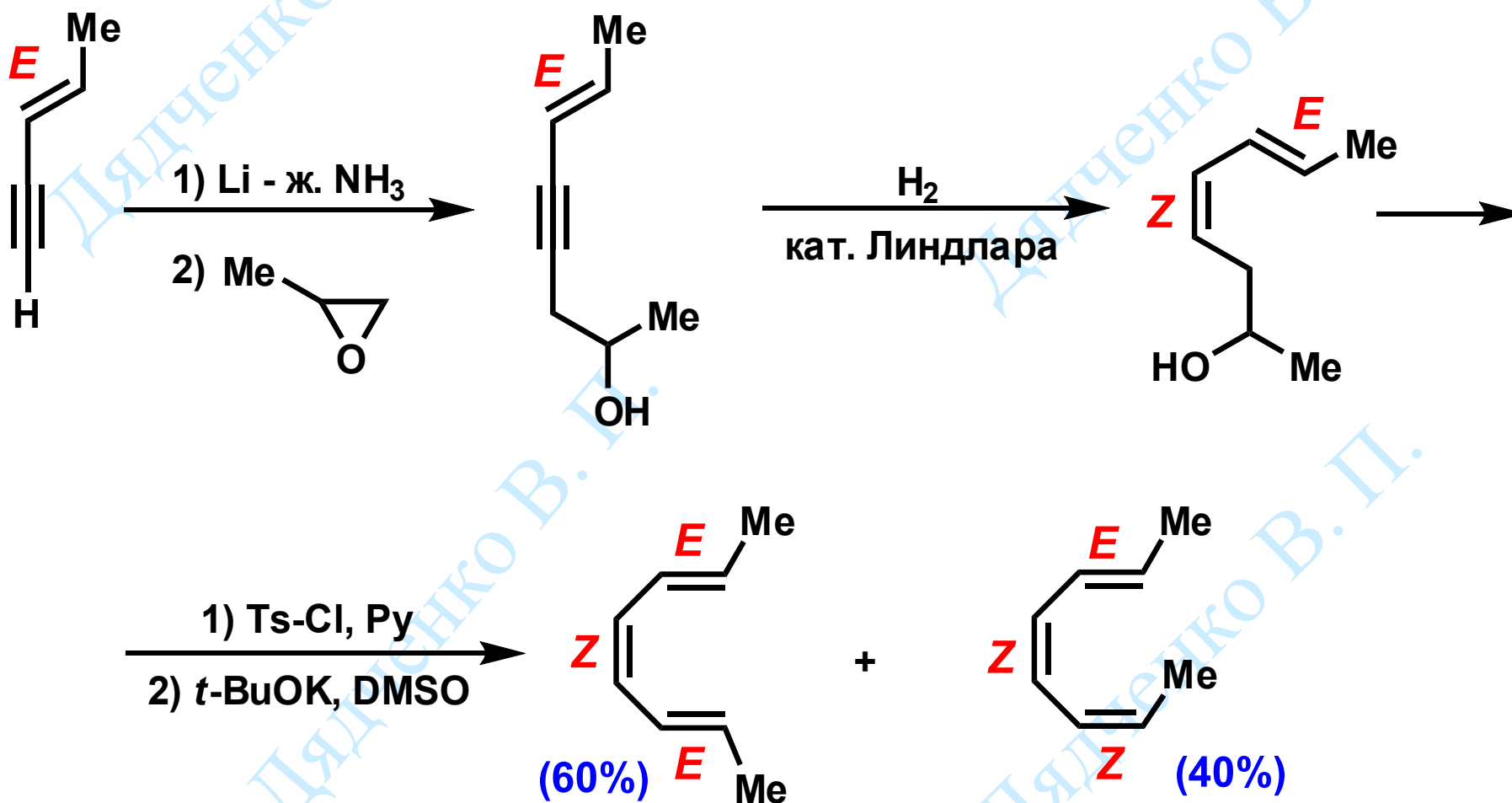
G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3650.

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



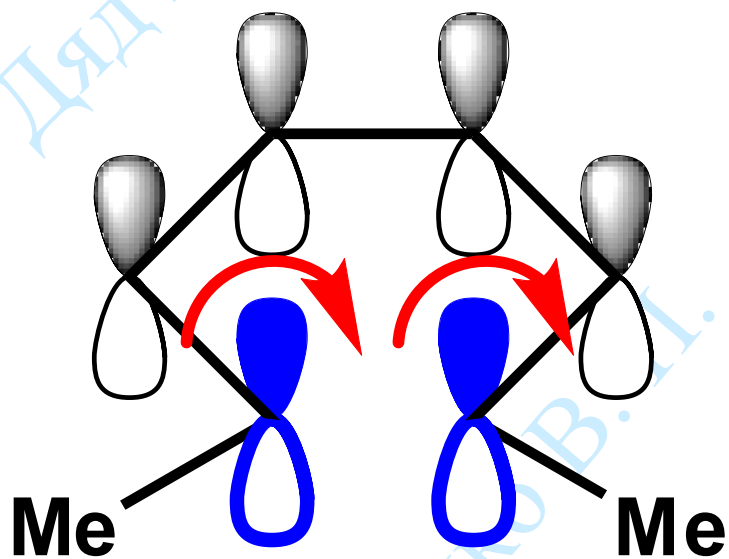
Синтез октатриенов

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

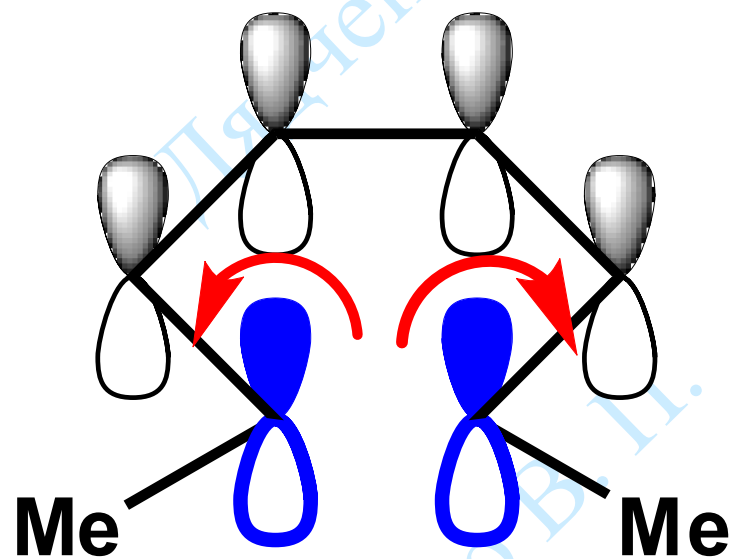


разделены препаративной
газовой хроматографией

2E,4Z,6E-Октатриен: два пути замыкания цикла



Конротаторный

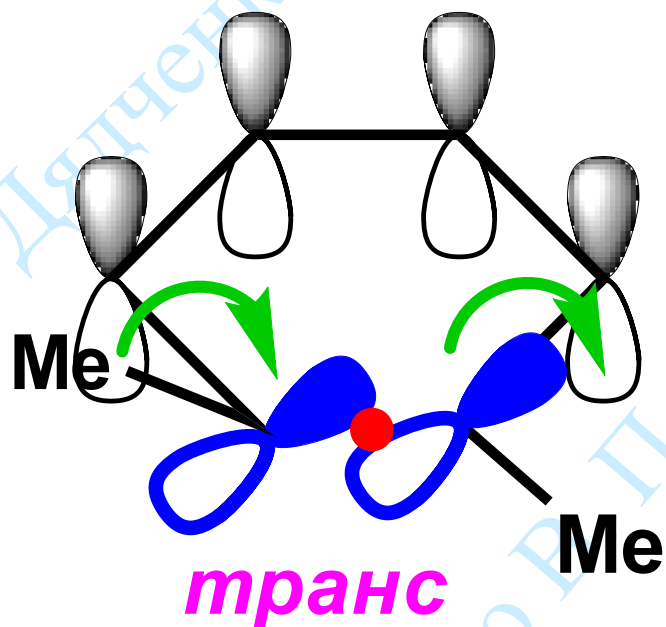


Дисротаторный

2E,4Z,6E-Октатриен: замыкание цикла

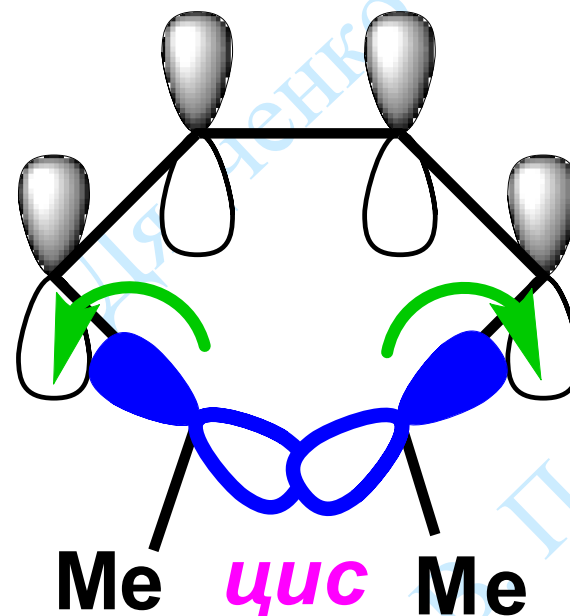
Конротаторно: 1 узел

Дисротаторно: 0 узлов



топология Мёбиуса

Антиароматическое ПС



топология Хюккеля.

Ароматическое ПС

Число π электронов: $6 = 4n + 2$

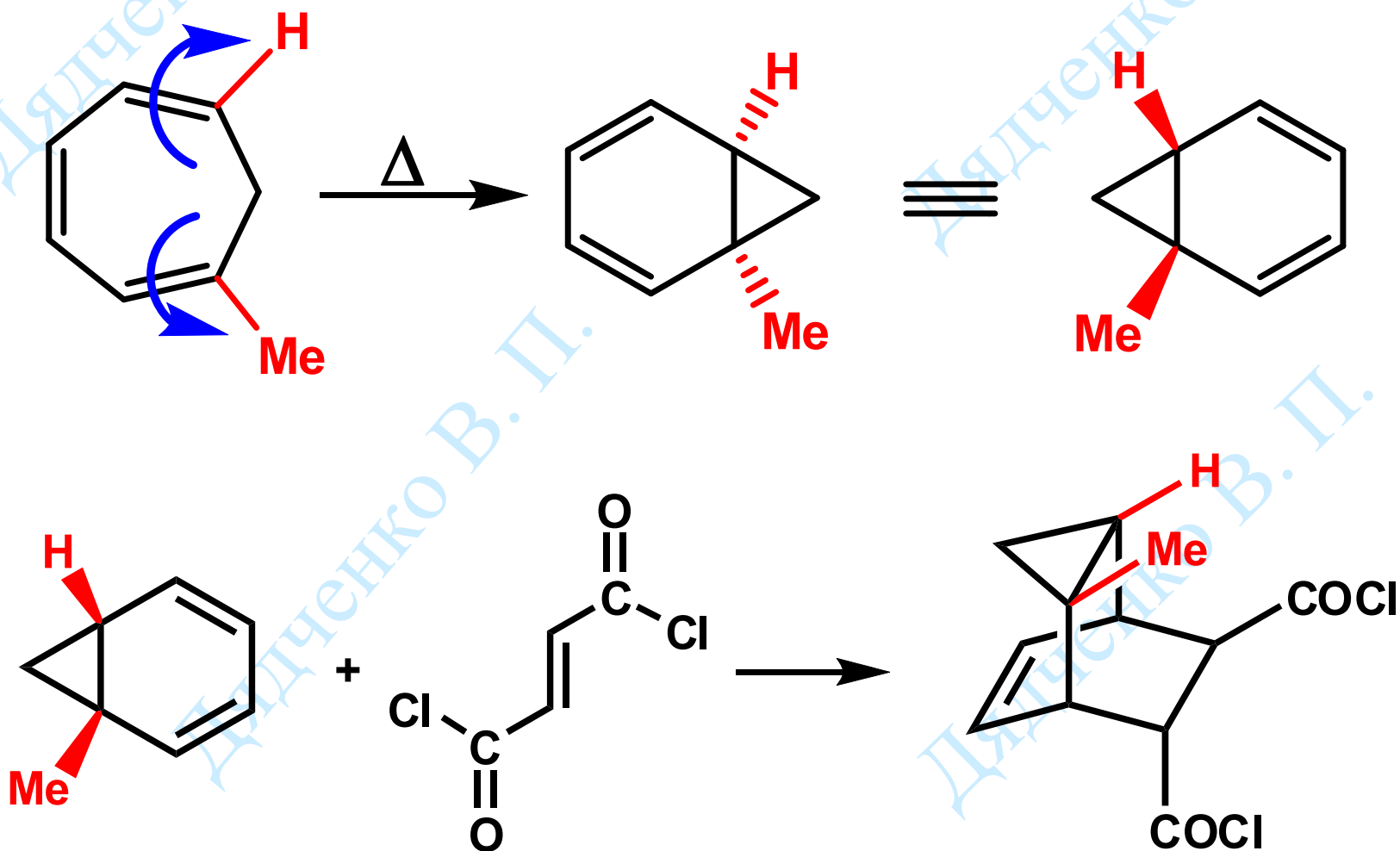
Стереоселективность электроциклической реакции

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



Дисротаторная циклизация В синтезе пенталенолактона

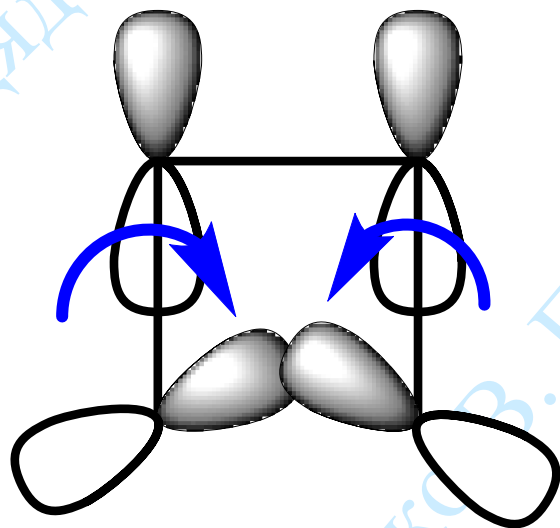
H.-J. Kang, C. S. Ra, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, p. 9384



Замыкание четырехчленного цикла: базисный набор p -орбиталей

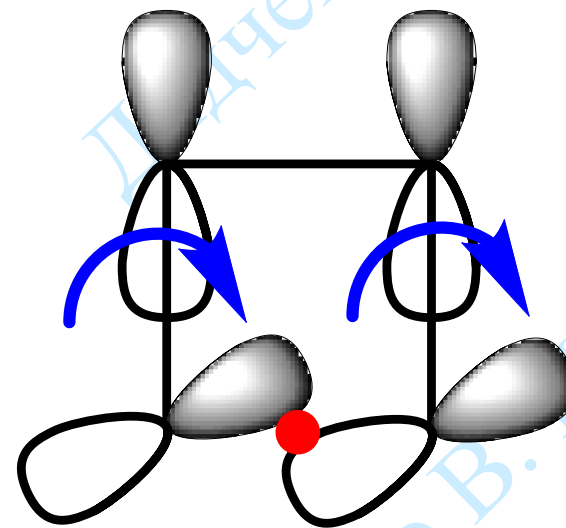
Антиароматическое ПС

Ароматическое ПС



Дисротаторно:
0 узлов

Топология Хюккеля

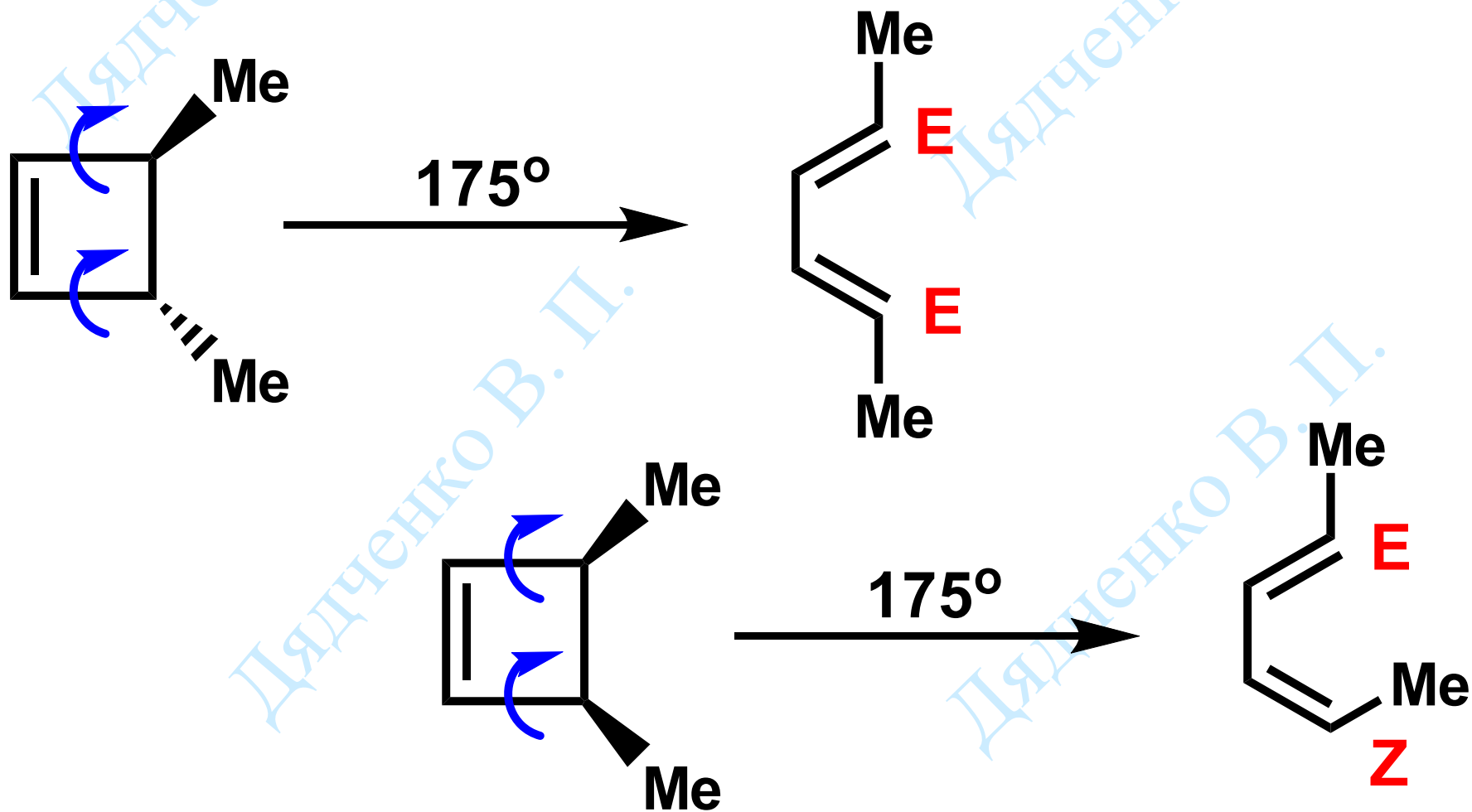


Конротаторно:
1 узел

Топология Мёбиуса

Конротаторное раскрытие четырёхчленного цикла

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





Иван Николаевич Назаров

1906 - 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.

