

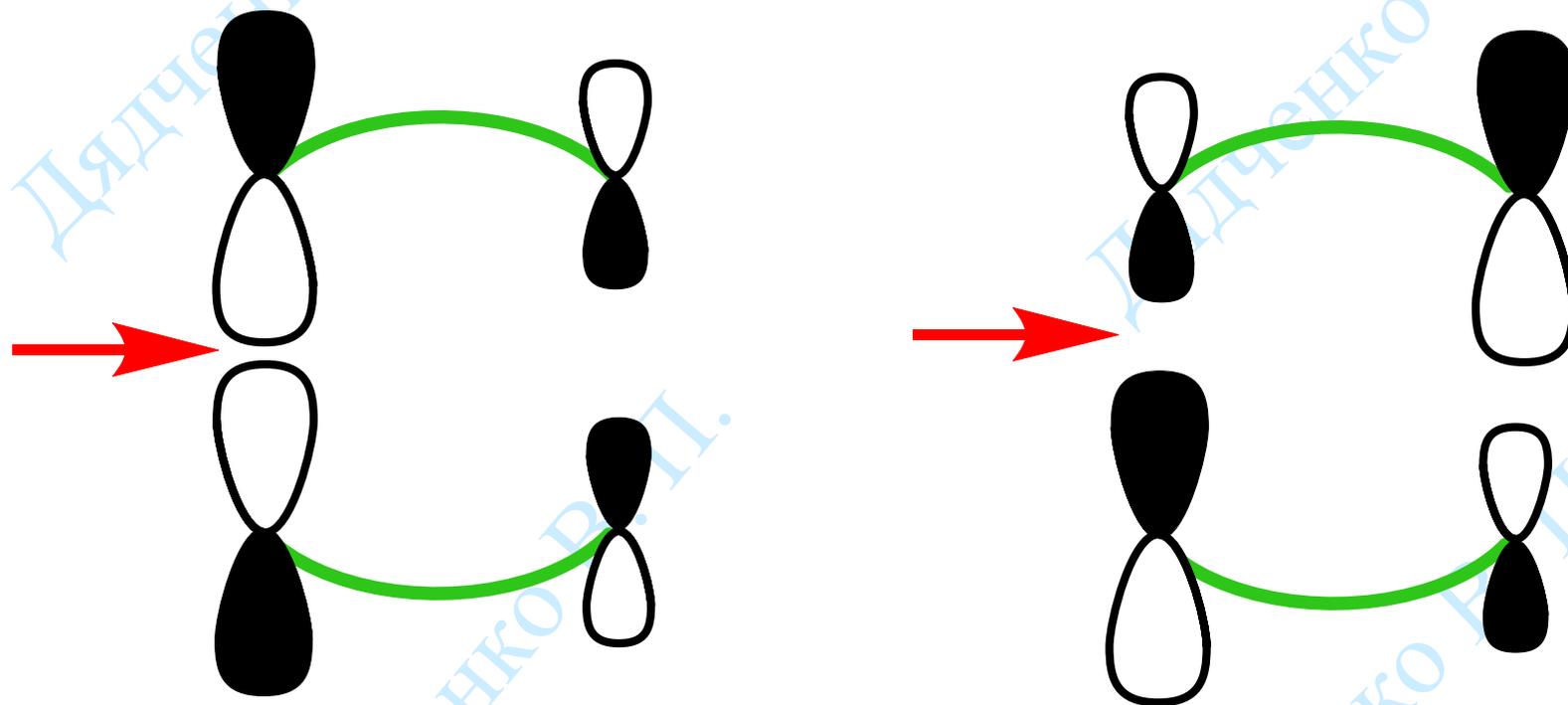
Стратегия органического синтеза

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

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

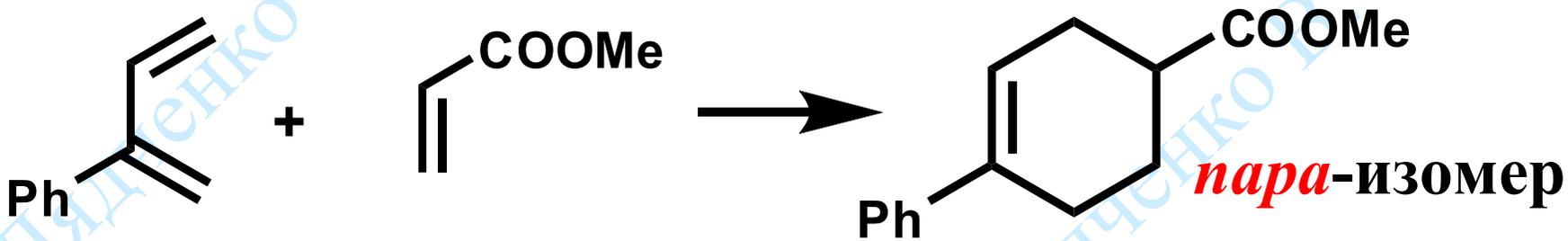
Лекция 14

Правило "большой-большой"

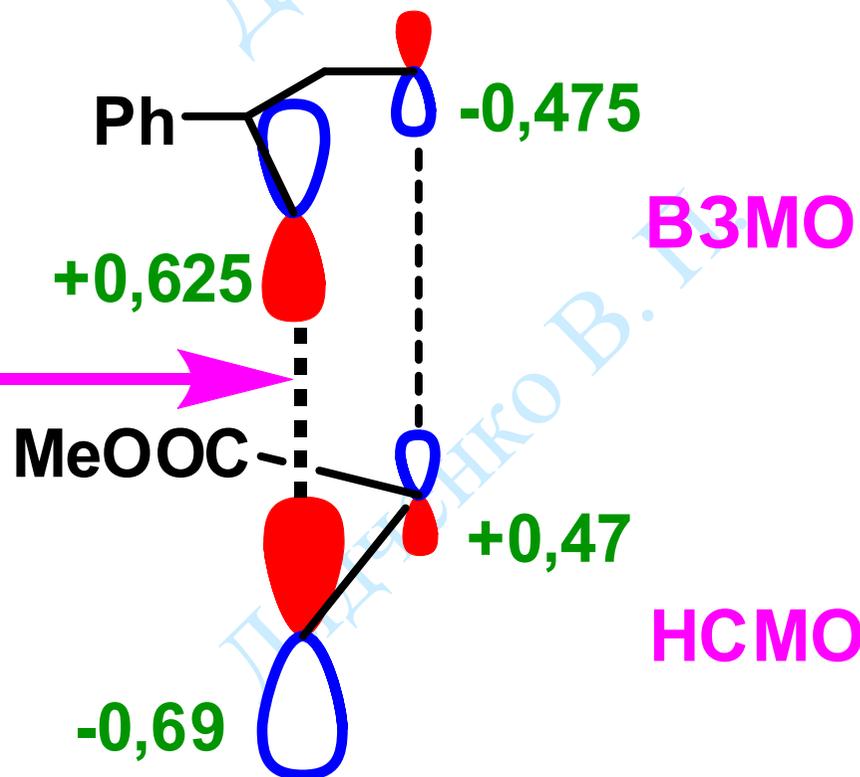


Большой-большой лучше, чем большой-маленький.

Региоселективность в реакции Дильса-Альдера

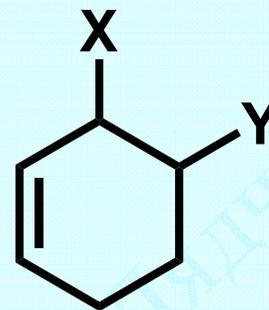
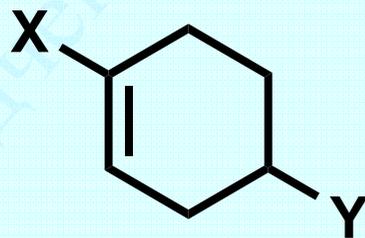


"большой-большой"

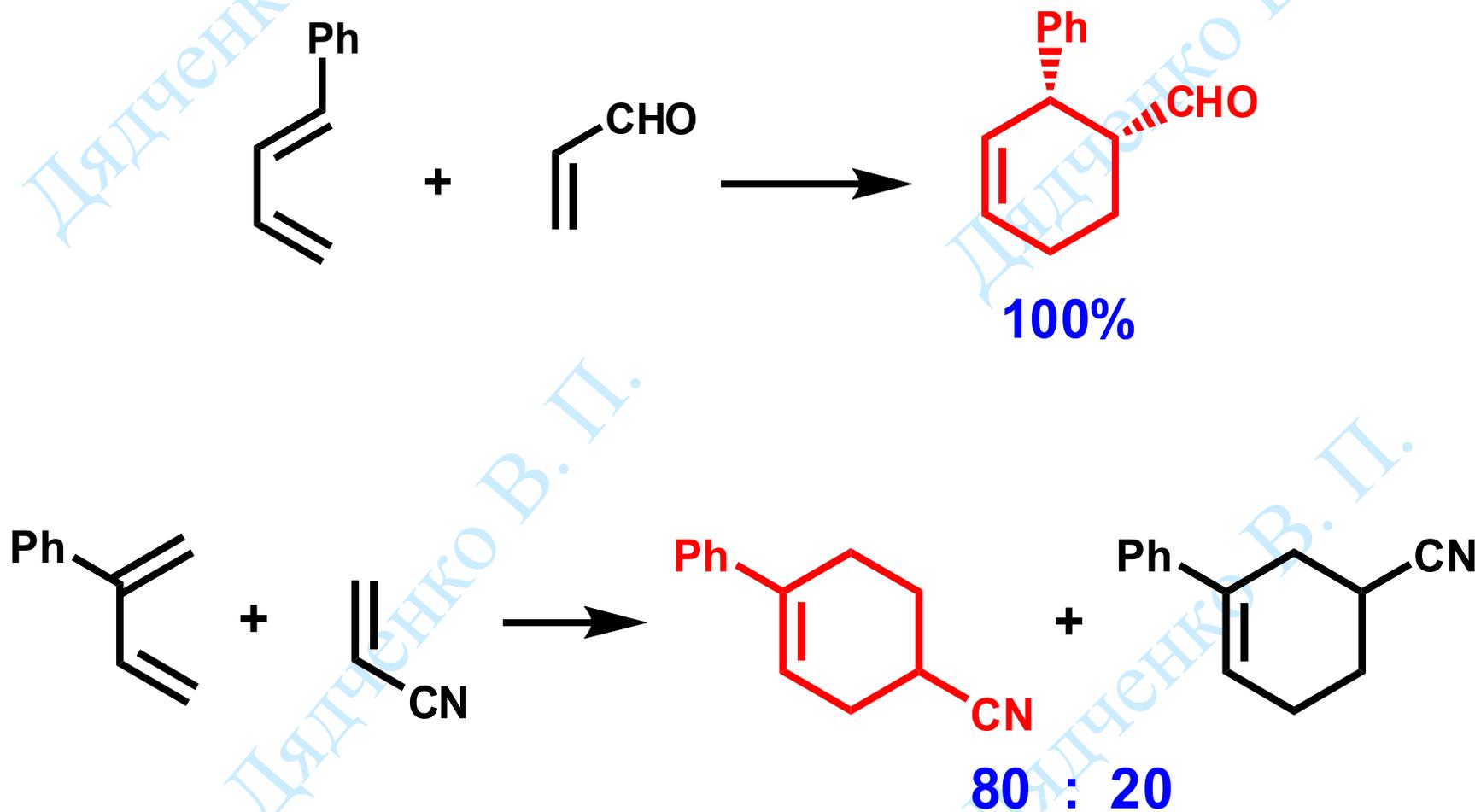


Региоселективность карбо-реакции Дильса-Альдера

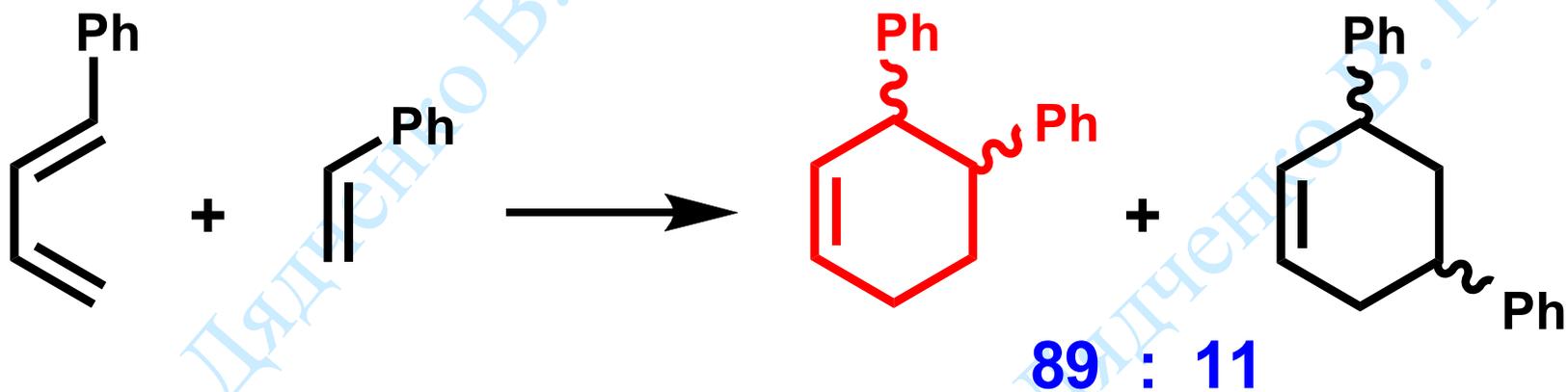
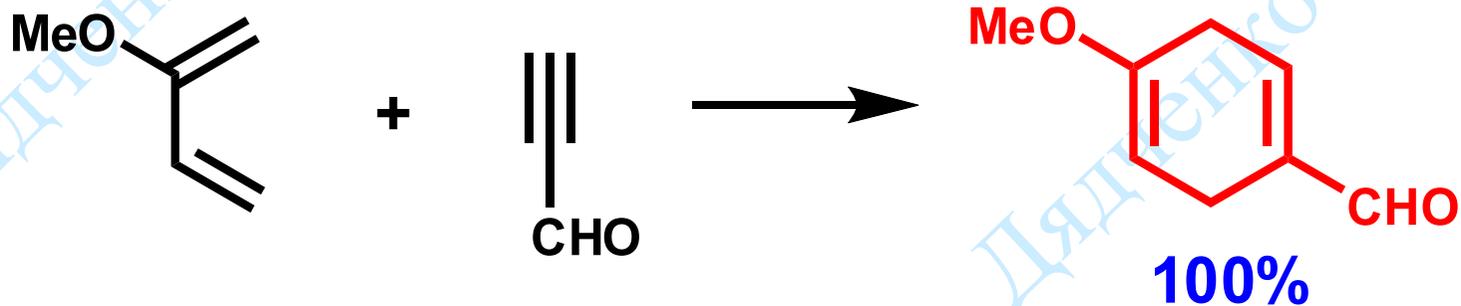
В реакции Дильса-Альдера,
приводящей к карбоциклам,
преимущественно образуются
орто- или **пара-**изомеры



Региоселективность в реакции Дильса-Альдера



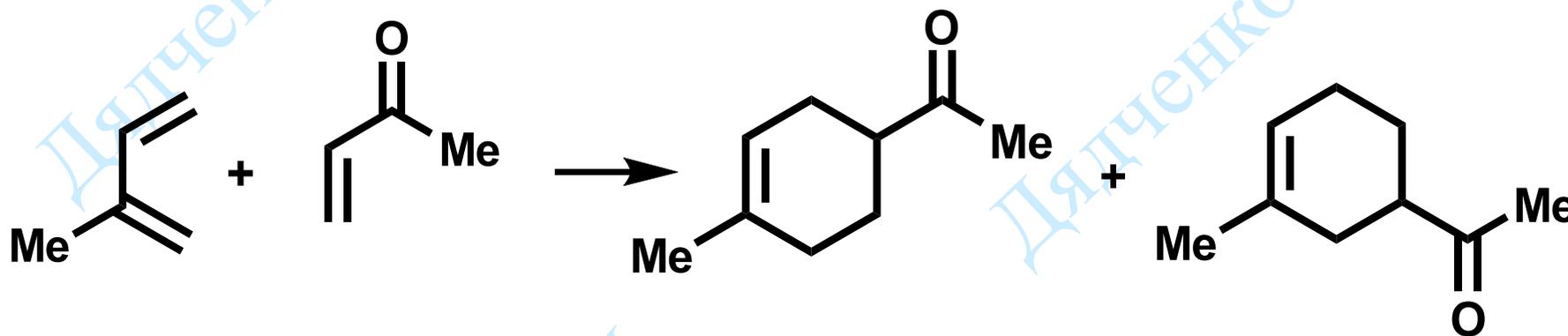
Региоселективность в реакции Дильса-Альдера



Правила для определения региоселективности перциклической реакции

1. Изобразить *граничные* орбитали реагентов, определить их симметрию и энергию.
2. Выбрать такую комбинацию подходящих по симметрии ВЗМО одного реагента и НСМО другого реагента, при которой эти орбитали ближе по энергии.
3. Определить коэффициенты при АО выбранных *граничных* орбиталей.
4. Расположить молекулы так, чтобы **самый большой коэффициент** одной граничной орбитали сочетался **с самым большим коэффициентом** другой граничной орбитали.

Влияние кислоты Льюиса на региоселективность реакции Дильса-Альдера



1) стальная “бомба”, 140°: 75%

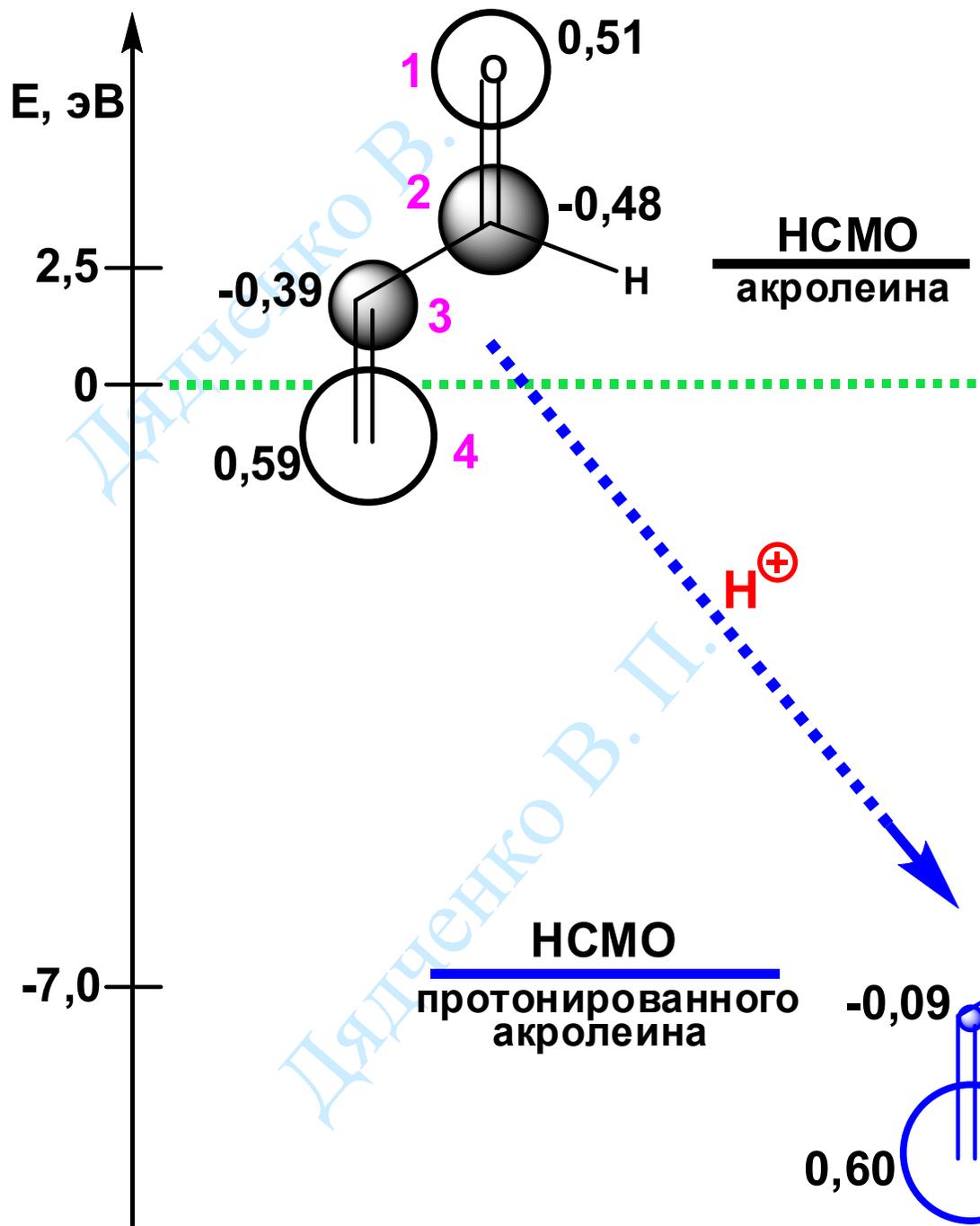
25%

2) толуол, Et_2AlCl , 25°: 90%

-

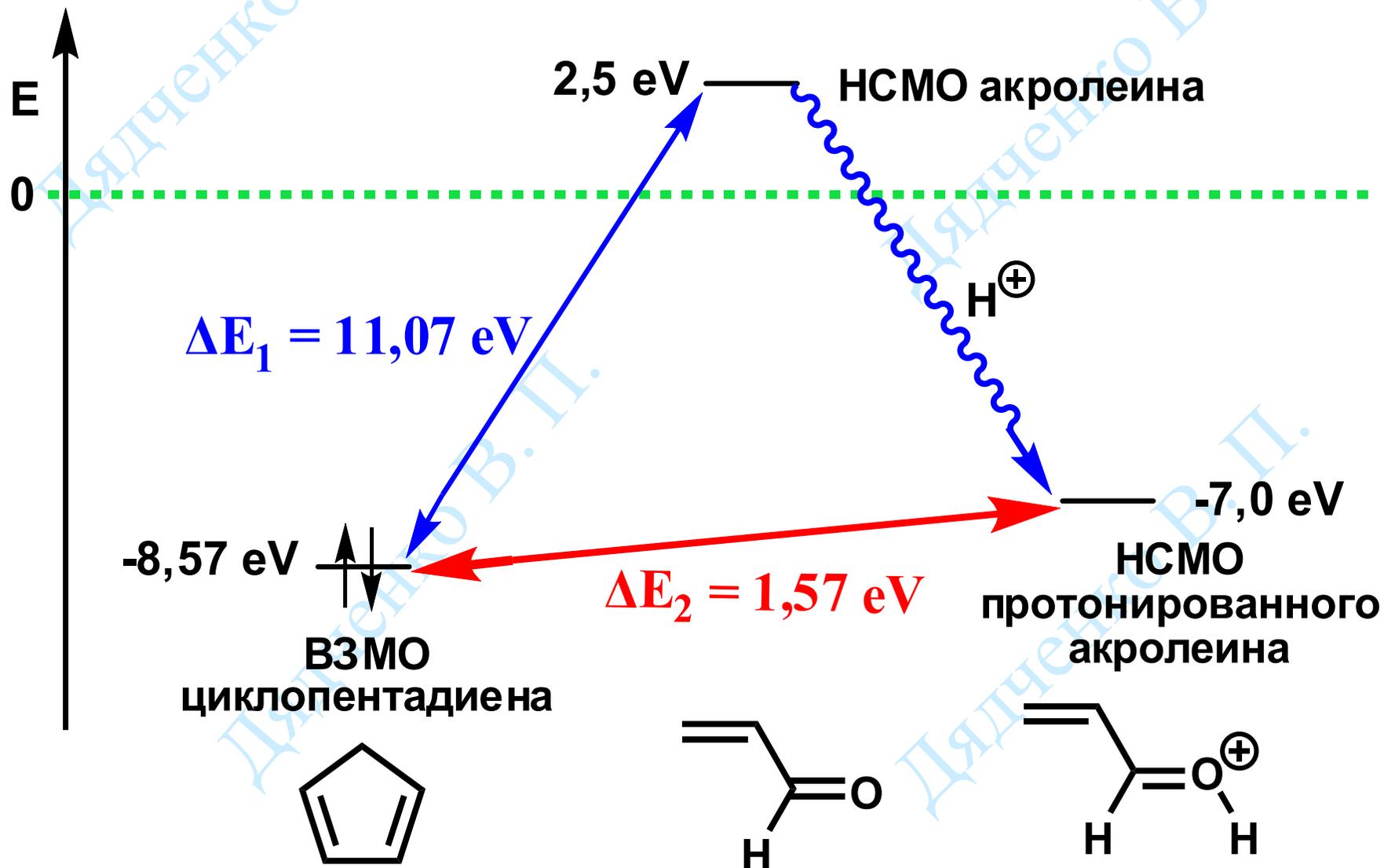
1) G. D. Gutshe, J. R. Maycock, C. T. Chang, *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 859.

2) D. A. Singleton, S. R. Merrigan, B. R. Beno, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.*, 1999, v. 40, p. 5817.

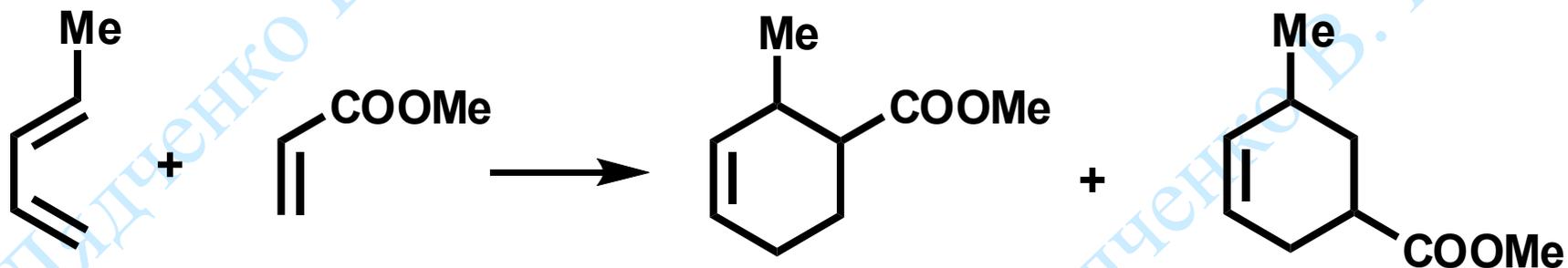


Изменение
энергии НСМО
и орбитальных
коэффициентов
при
протонировании
акролеина

Уменьшение энергетической щели между НСМО и ВЗМО реагентов при протонировании диенофила



Влияние катализатора на регио- и стереоселективность

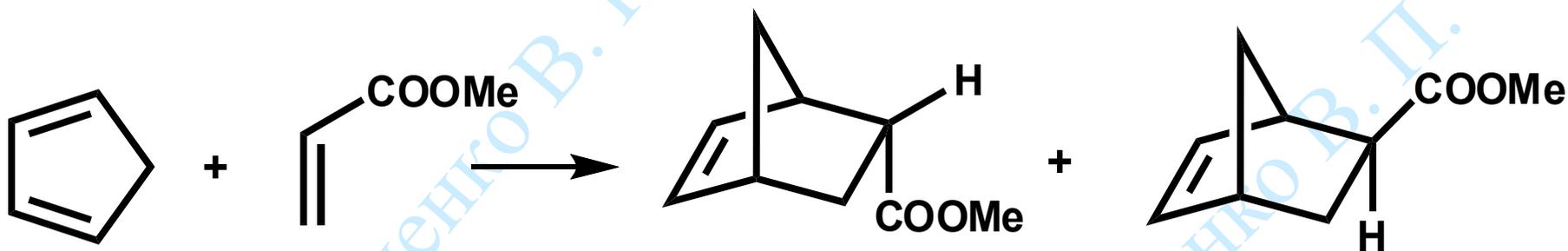


без катализатора

90 : 10

в присутствии AlCl_3

98 : 2



без катализатора, 0°C

88 : 12

в присутствии AlCl_3 , 0°C

96 : 4

в присутствии AlCl_3 , -80°C

99 : 1

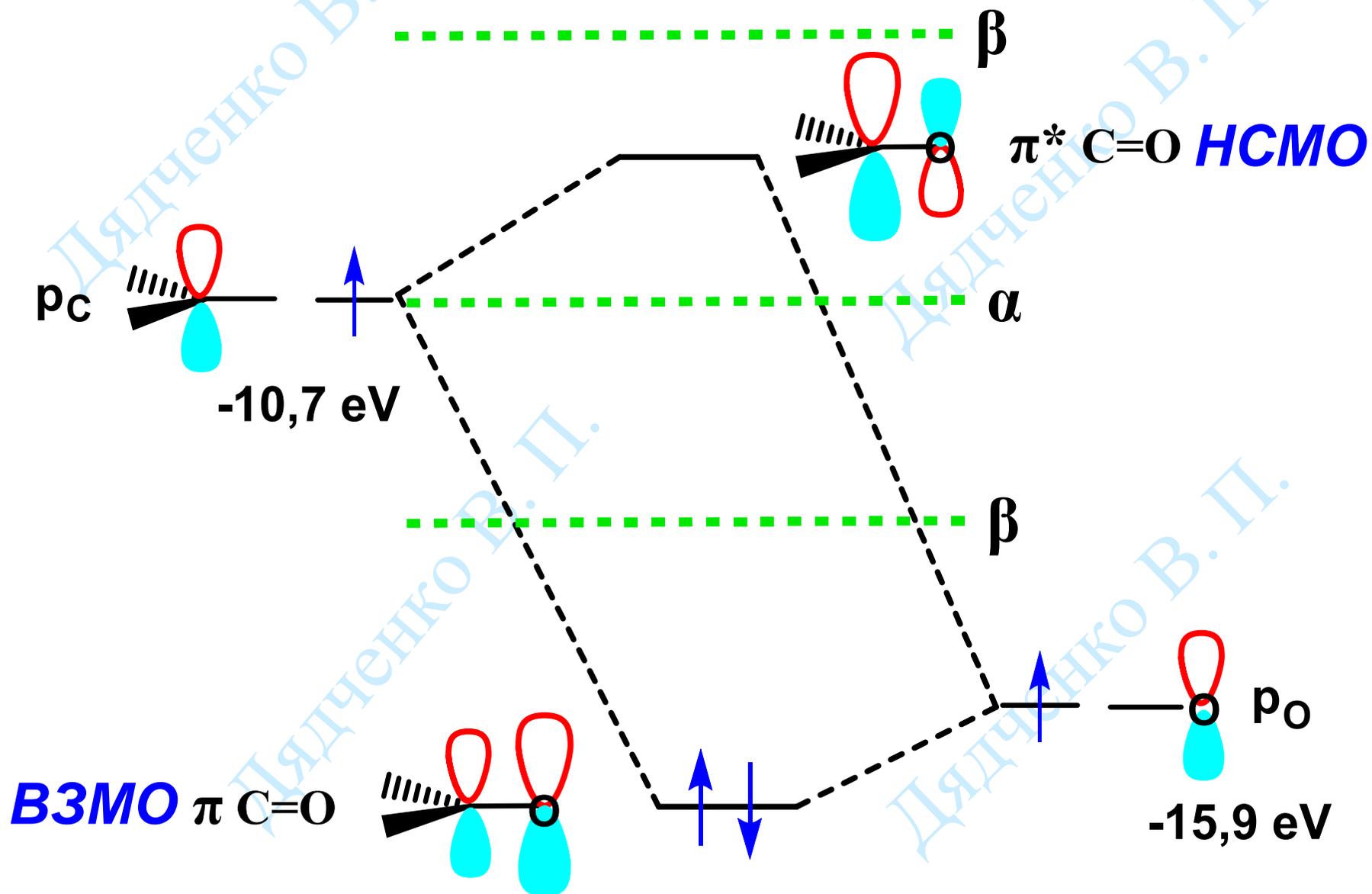
Дядченко В. П.

Гетеро-реакция Дильса-Альдера

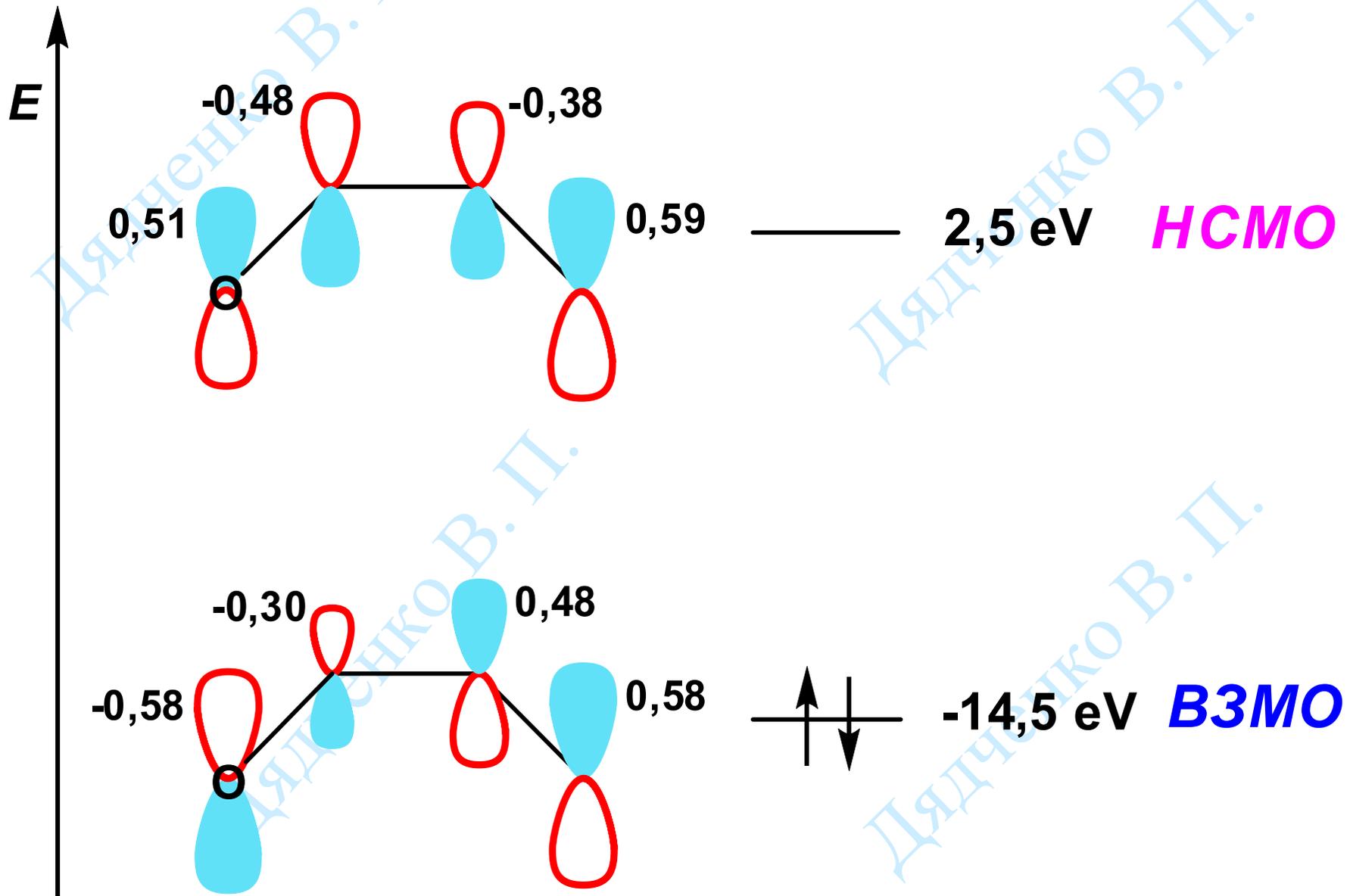
Дядченко В. П.

Дядченко В. П.

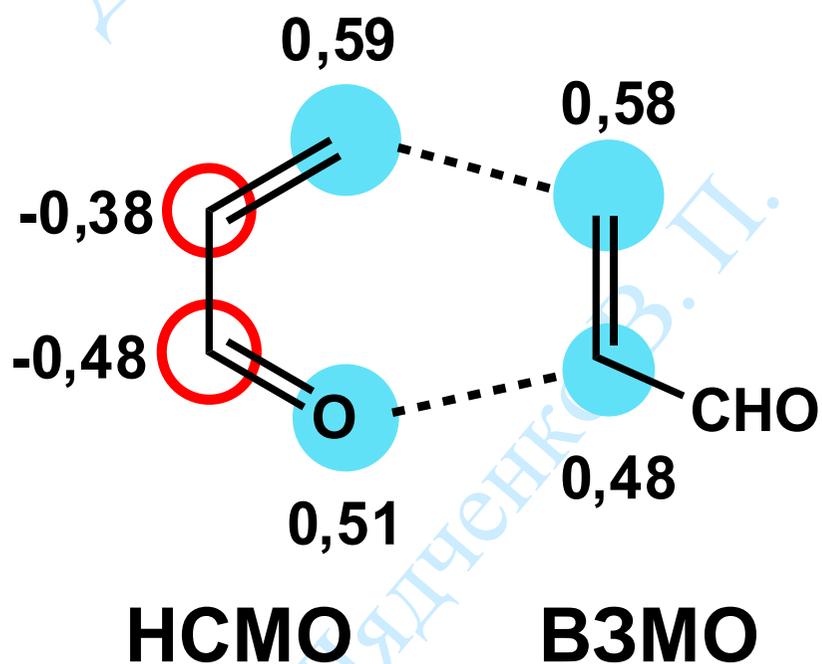
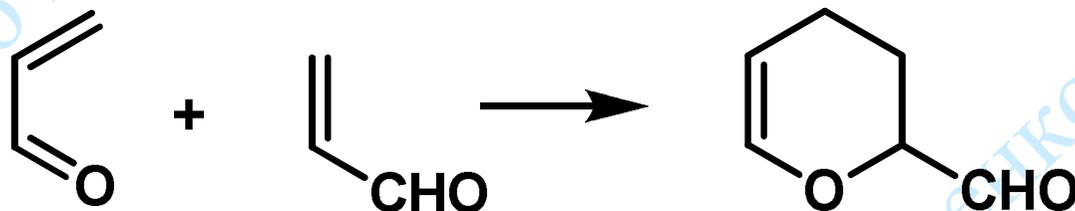
π -МО карбонильной группы



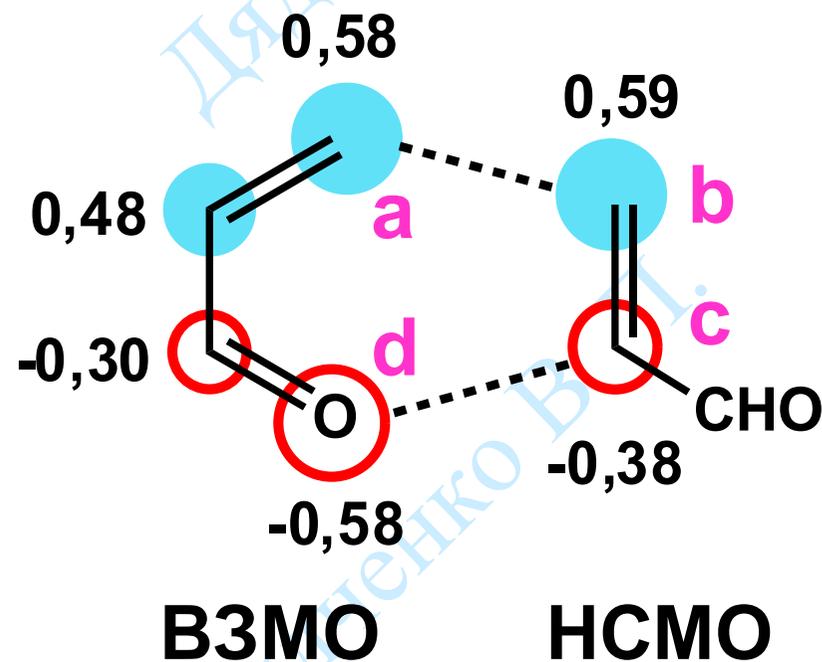
Граничные орбитали акролеина



Регіоселективність гетеро-реакції Дильса-Альдера



A



B

Возмущение второго порядка: случай двух атомов

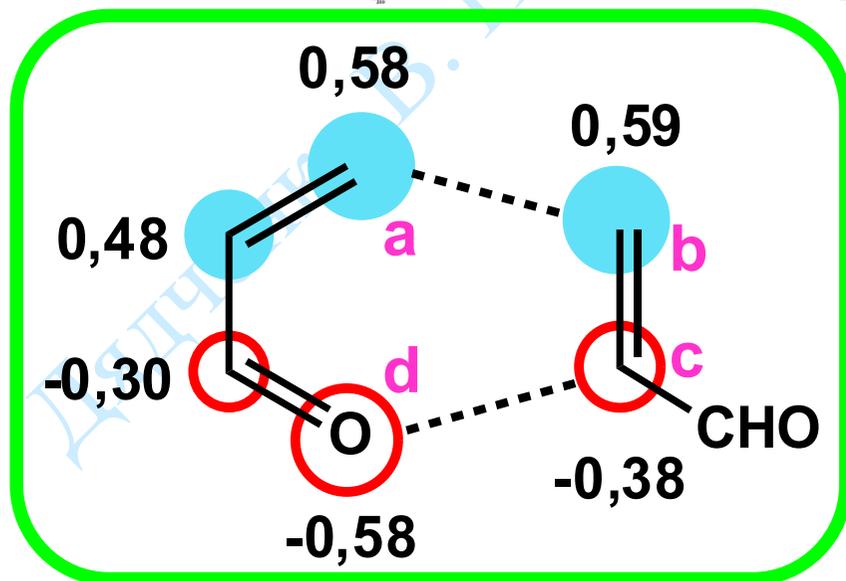
**Выигрыш в энергии системы
при “взаимодействии” орбиталей:**

$$\varepsilon \sim \underbrace{\sum_{\mathbf{r}}^{\text{зан.}} \sum_{\mathbf{s}}^{\text{своб.}} \pm \sum_{\mathbf{s}}^{\text{зан.}} \sum_{\mathbf{r}}^{\text{своб.}} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r \pm E_s}}_{\text{третий терм}} \sim \frac{(c\beta_{ab})^2}{\Delta E}$$

**третий терм
уравнения Клопмана-Салема**

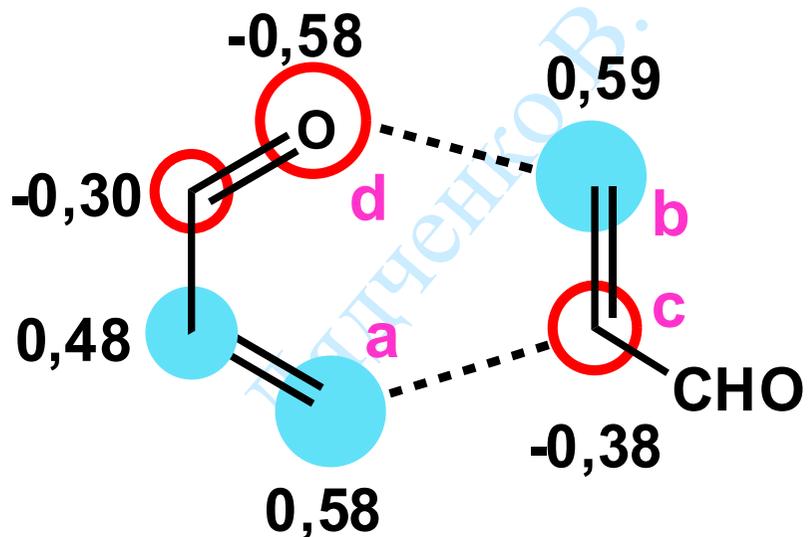
$$\beta_{ab} = \int_{\tau} \varphi_a \hat{H} \varphi_b d\tau - \text{резонансный интеграл}$$

Димеризация акролеина: случай В



ВЗМО

НСМО



**Резонансные
интегралы:**

связь C-C: β_1

связь C-O: β_2

$$\beta_1 > \beta_2$$

$$(c\beta_1)^2 > (c\beta_2)^2$$

Региоселективность гетеро-реакции Дильса-Альдера

В реакции Дильса-Альдера,
приводящей к гетероциклам,
преимущественно образуется

мета-изомер

либо тот региоизомер,

в котором гетероатомы

максимально сближены

(максимальная “плотность кислорода”).

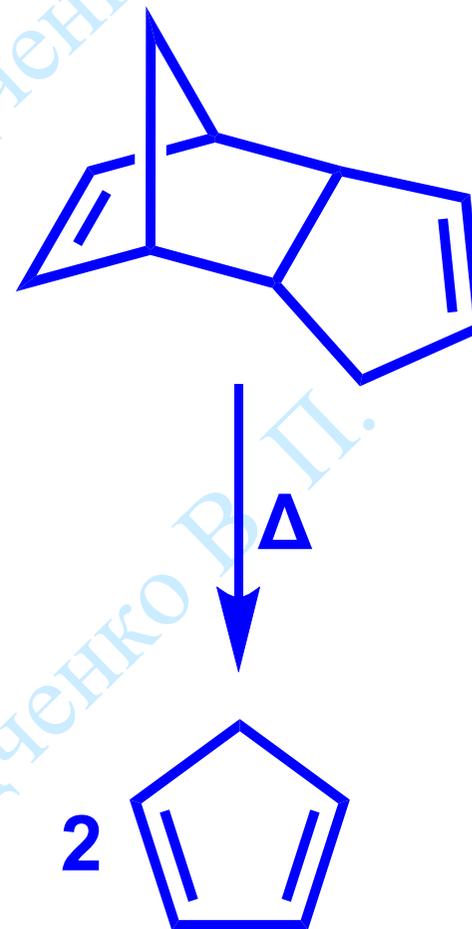
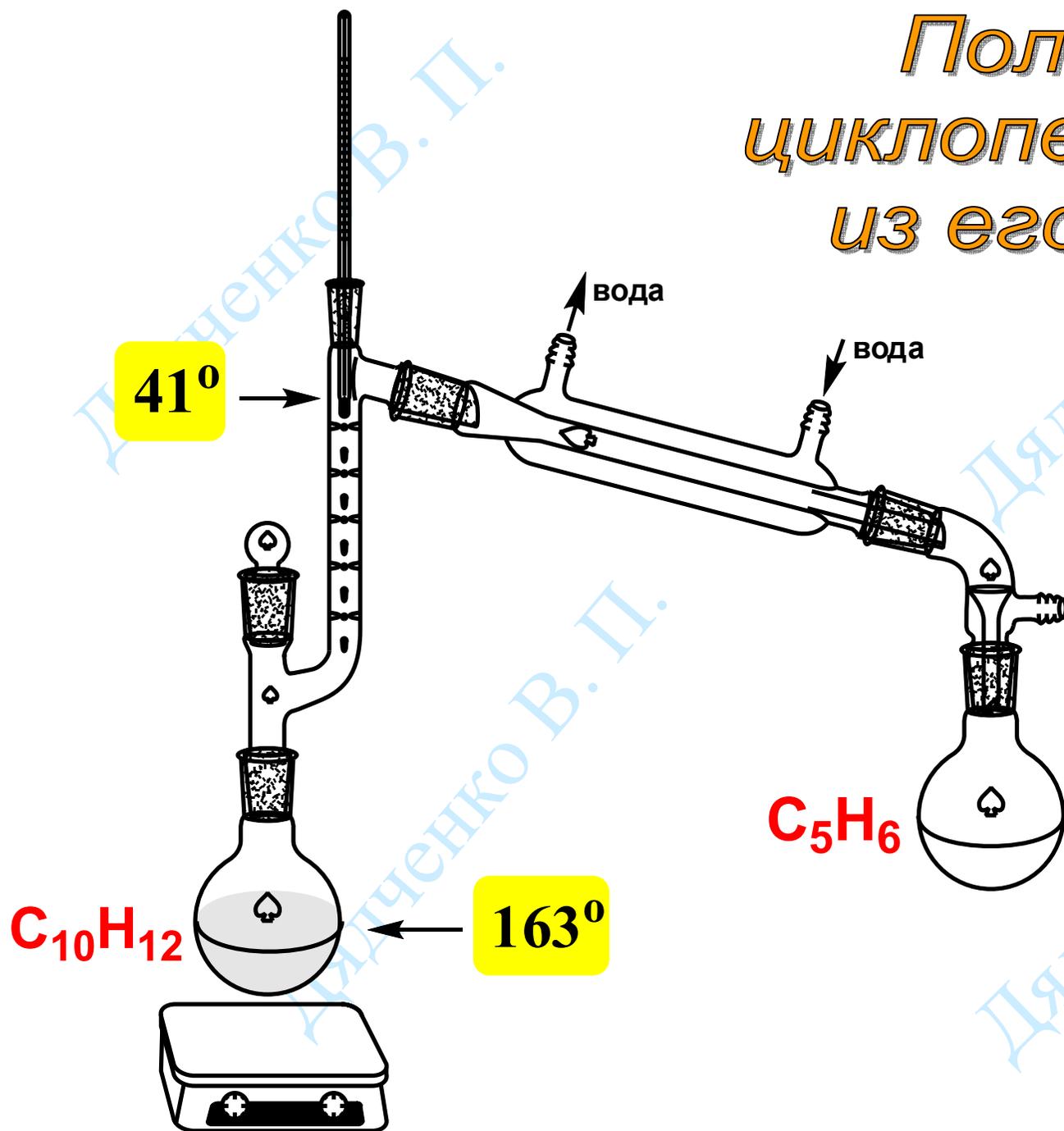
Дядченко В. П.

Все
перициклические реакции
обратимы.

Дядченко В. П.

Дядченко В. П.

Получение циклопентадиена из его димера





Костин Д. Неницеску
(1902 – 1970)

Ароматический комплекс циклобутадиена

G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 131;

J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 3254

