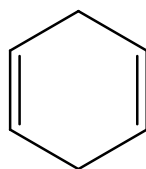
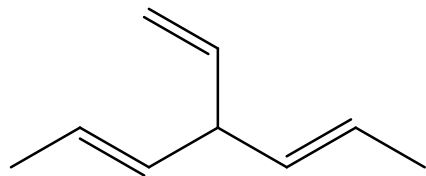
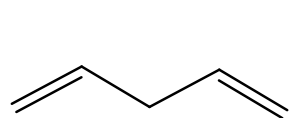


Алкадиены  
Перициклические реакции

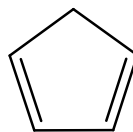
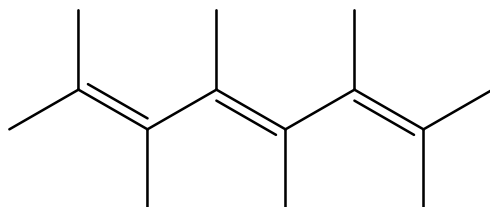
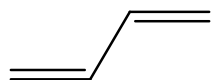
Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

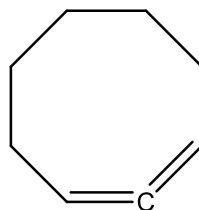
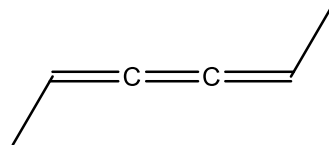
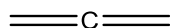
# Полиены



Изолированные двойные связи разделены, как минимум, двумя одинарными связями.

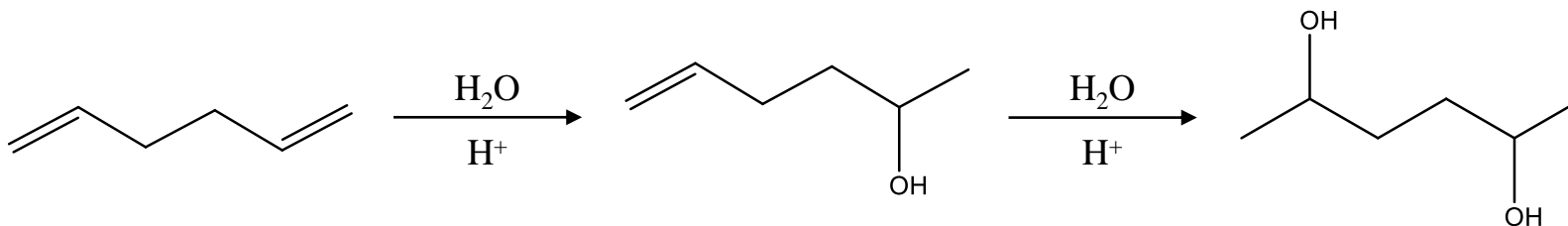
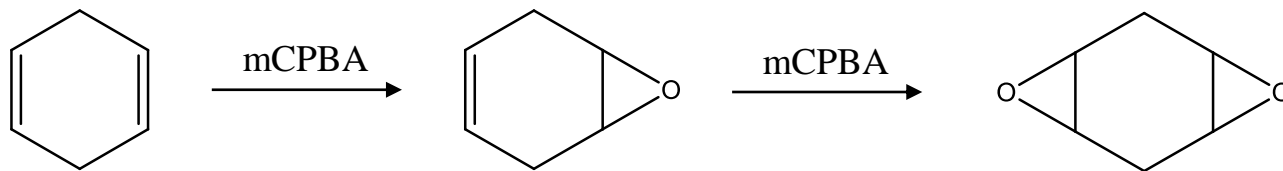
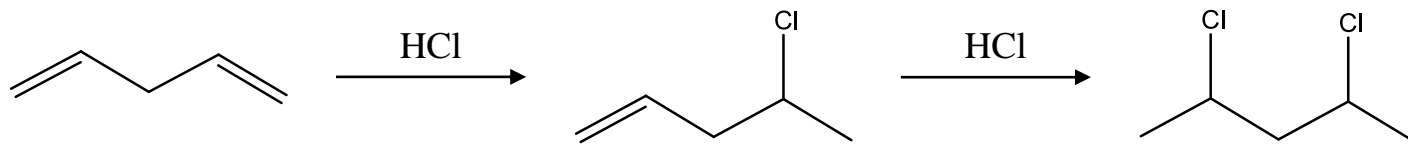


Сопряженные двойные связи разделены ровно одной одинарной связью. Сопряженные двойные связи образуют единое электронное облако.



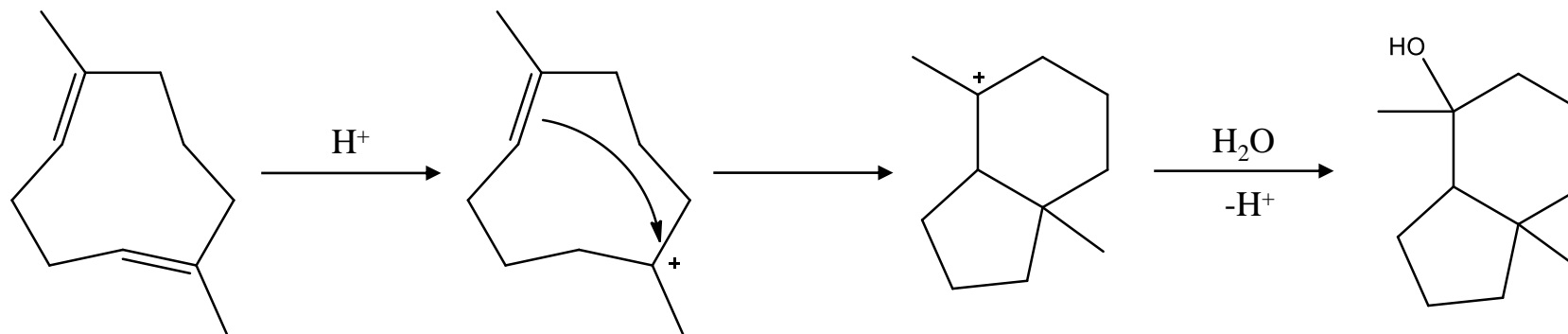
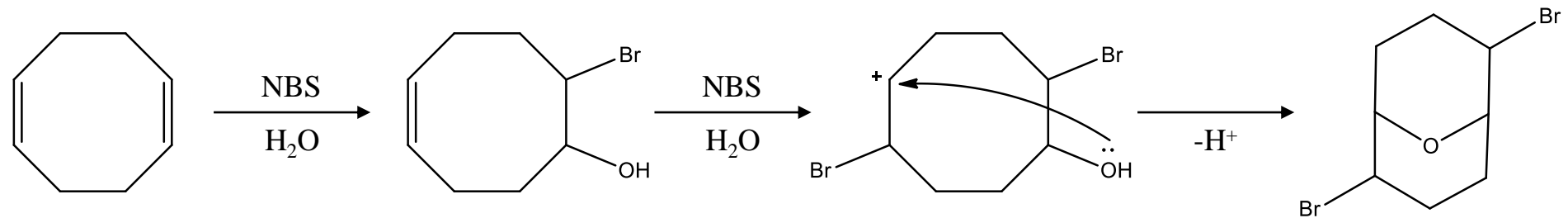
Кумулированные двойные связи не разделены одинарными связями. Соответствующие  $\pi$ -орбитали перпендикулярны друг другу.

# Изолированные двойные связи



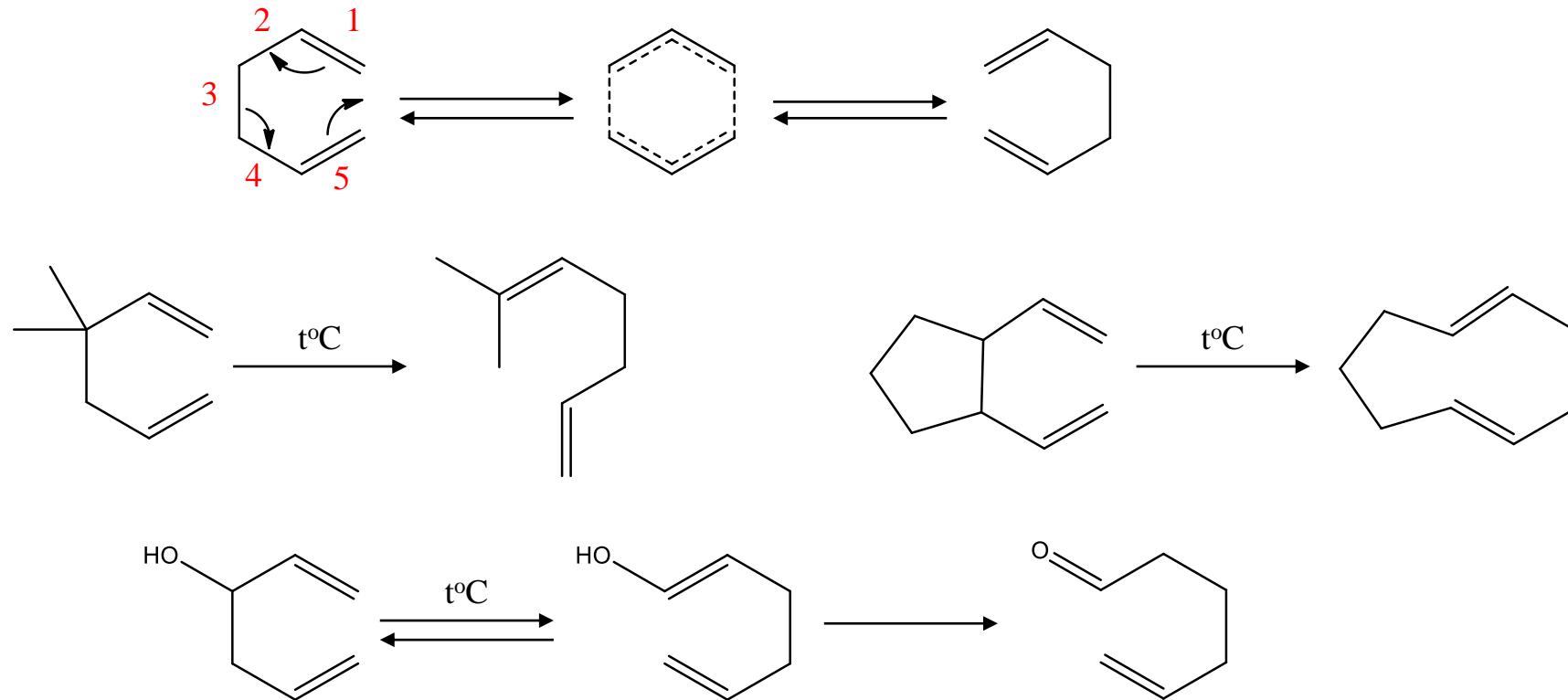
Обычно изолированные связи никак не влияют друг на друга и вступают в реакции независимо.

# Изолированные двойные связи



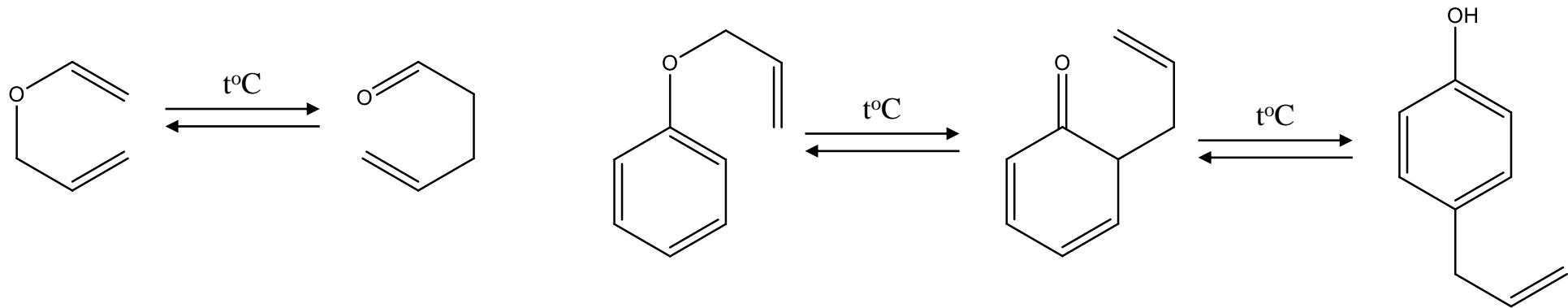
В некоторых случаях возможны каскадные реакции электрофильного присоединения, приводящие к образованию устойчивых циклов.

# Перегруппировка Коупа

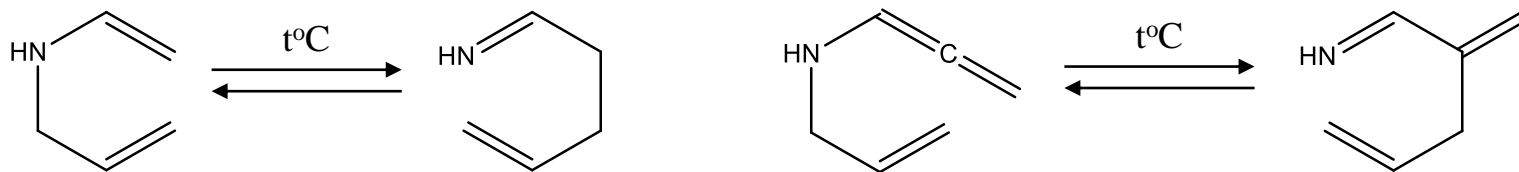


Если двойные связи находятся в 1,5-положении относительно друг друга, при нагревании может произойти перегруппировка Коупа или [3,3]-сигматропный сдвиг. В ходе реакции устанавливается равновесие между двумя изомерами и в образующейся смеси доминирует более термодинамически устойчивый продукт.

# Перегруппировка Коупа

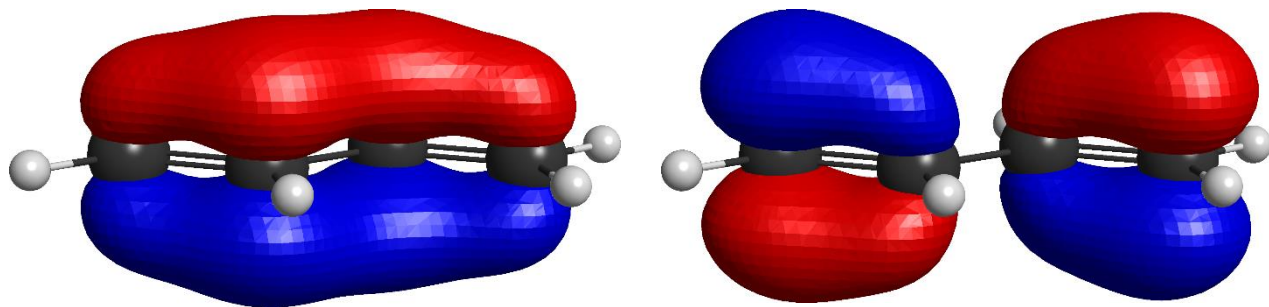


Перегруппировка Коупа с участием кислородсодержащих соединений называется оксо-перегруппировка Коупа или перегруппировка Кляйзена.



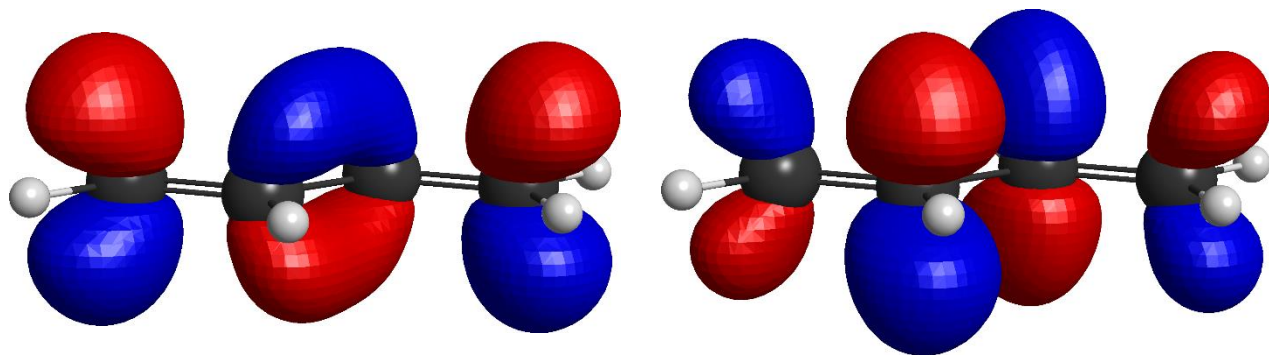
Так же возможна аза-перегруппировка Коупа.

# Сопряженные двойные связи



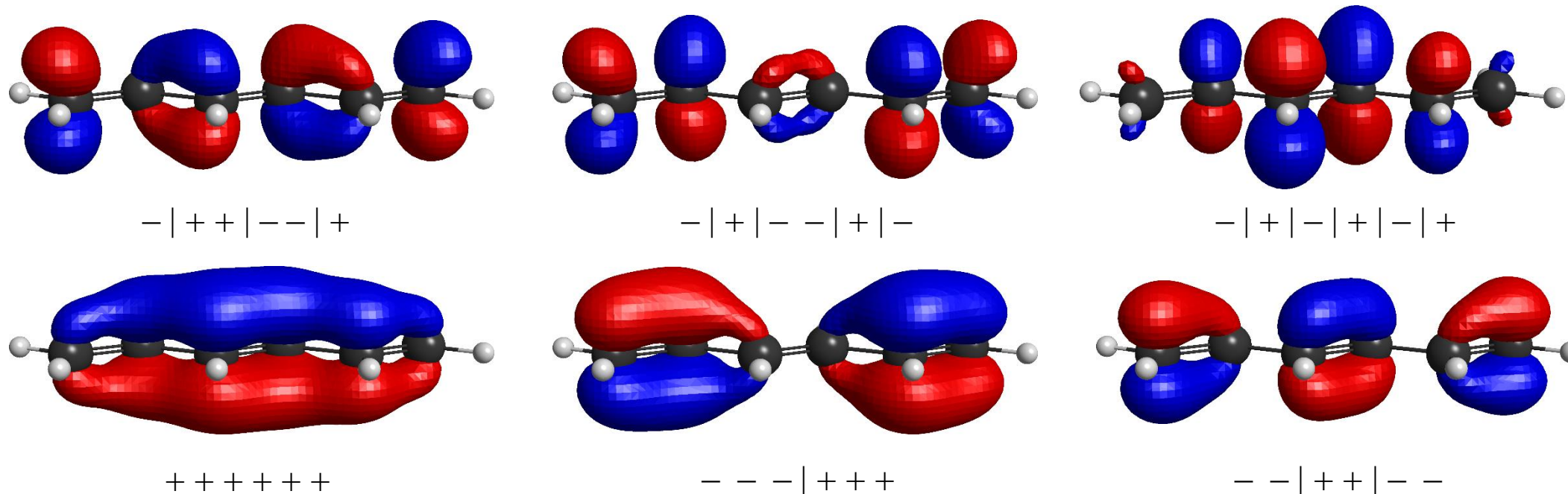
При наличии сопряжения образуется единое электронное облако  $\pi$ -электронов.

Для эффективного сопряжения p-орбитали должны быть параллельны, поэтому вся система сопряженных двойных связей стремится быть плоской.



В сопряженных системах электроны взаимодействуют сразу с несколькими углеродами, поэтому сопряженные двойные связи энергетически выгоднее, чем изолированные.

# Сопряженные двойные связи



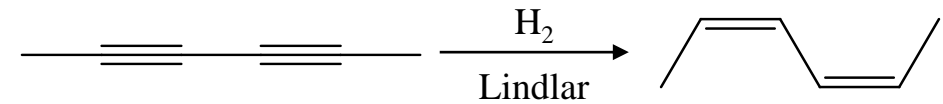
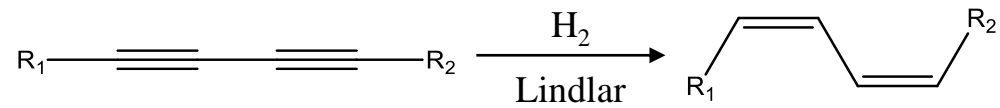
Количество  $\pi$ -орбиталей равно количеству исходных  $p$ -орбиталей, участвующих в их образовании. Наиболее выгодна  $\pi$ -орбиталь, в которой исходные атомные орбитали взяты с одним знаком и электроны свободно перемещаются по всей цепи сопряжения.

Если в  $\pi$ -орбиталь входят атомные орбитали с разными знаками, между ними проходит узловая плоскость – такая плоскость, где электронная плотность равна нулю; электронная плотность оказывается локализована между узловыми плоскостями. Чем больше у орбитали узловых плоскостей, тем выше её энергия.

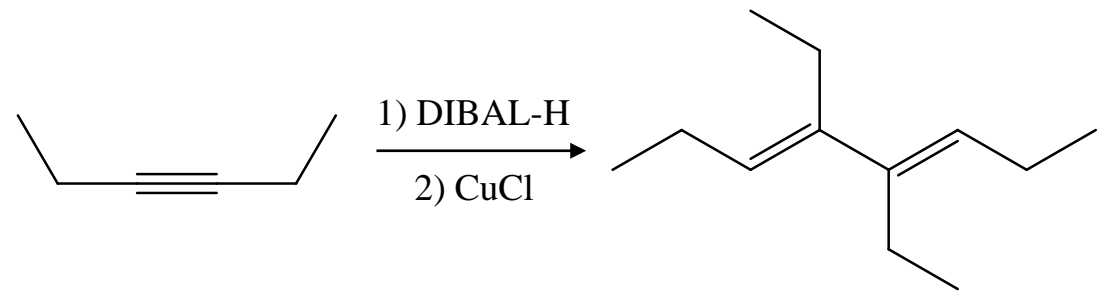
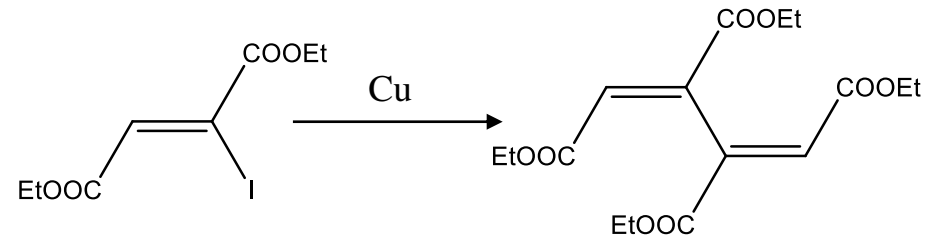
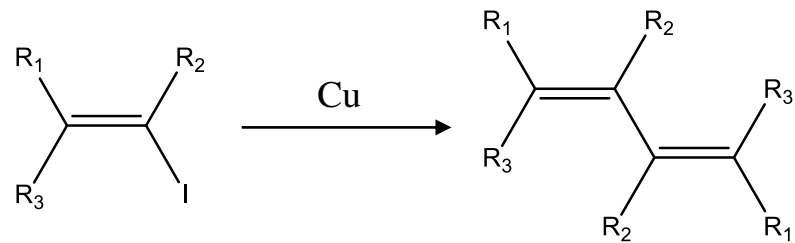


# Получение сопряженных диенов

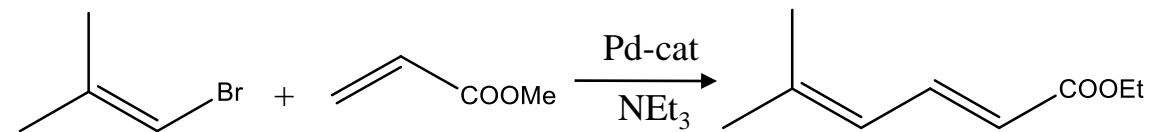
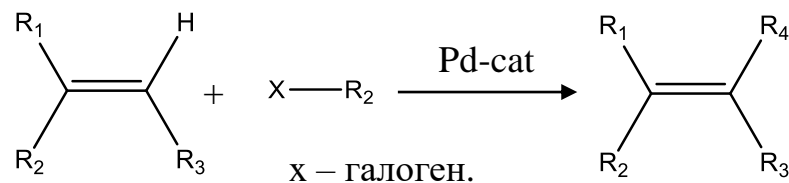
## Восстановление диенов



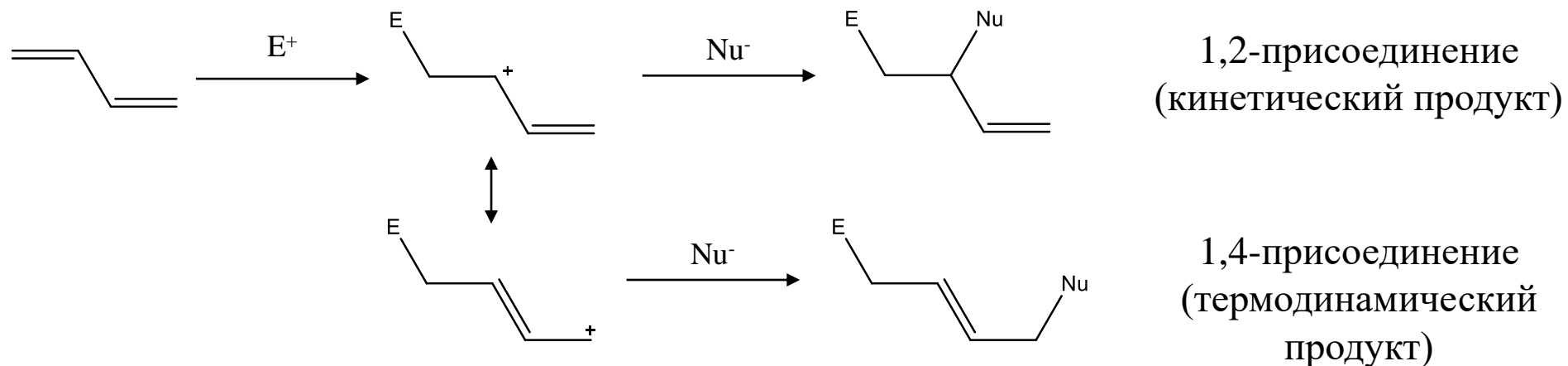
## Димеризация винилкупратов



## Реакция Хека



# Электрофильное присоединение

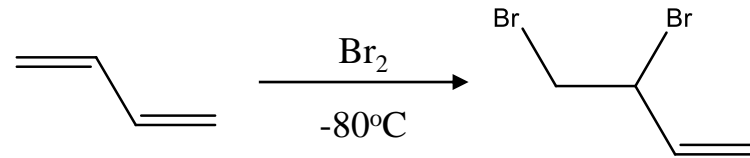


Соотношение продуктов 1,4- и 1,2-присоединения зависит от температуры, при которой проводится реакция.

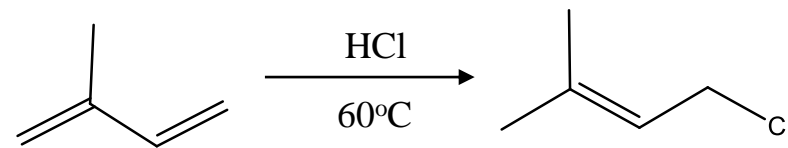
Продукт 1,4-присоединения предпочтителен термодинамически, поскольку в нём двойная связь имеет больше заместителей. С другой стороны, энергетический барьер при 1,2-присоединении ниже, так как в этом случае не образуется неустойчивый открытый карбокатион, поэтому этот вариант предпочтителен кинетически.

При низких температурах образуется преимущественно продукт 1,2-присоединения, так как частицам не хватает энергии, чтобы преодолеть активационный барьер (кинетический контроль). При высоких температурах частицы могут преодолеть оба барьера и образуется равновесная смесь, в которой доминирует продукт 1,4-присоединения (термодинамический контроль).

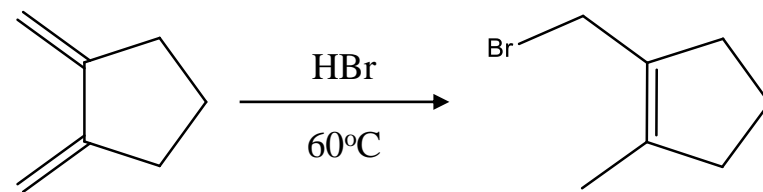
# Электрофильное присоединение



1,2-присоединение  
(кинетический продукт)

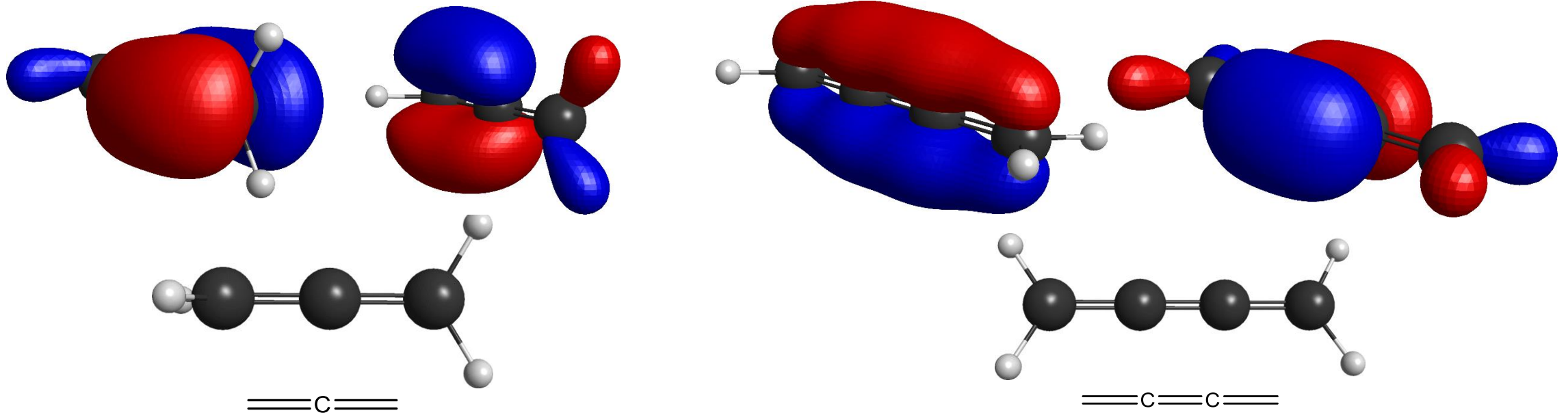


1,4-присоединение  
(термодинамический  
продукт)



1,4-присоединение  
(термодинамический  
продукт)

# Кумулированные двойные связи

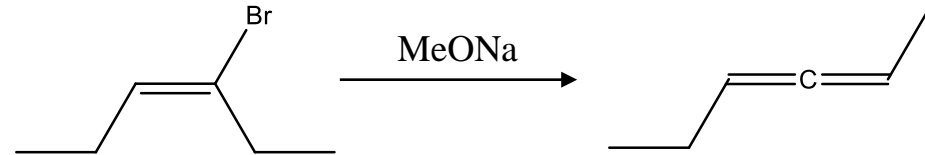
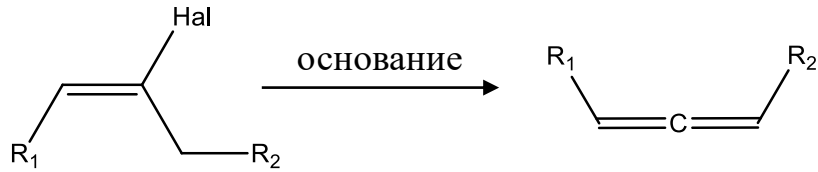


Поскольку центральный углерод в кумулированных диенах имеет два заместителя, то весь фрагмент должен быть линеен. Минимальный цикл, содержащий кумулированные двойные связи – циклооктадиен-1,2.

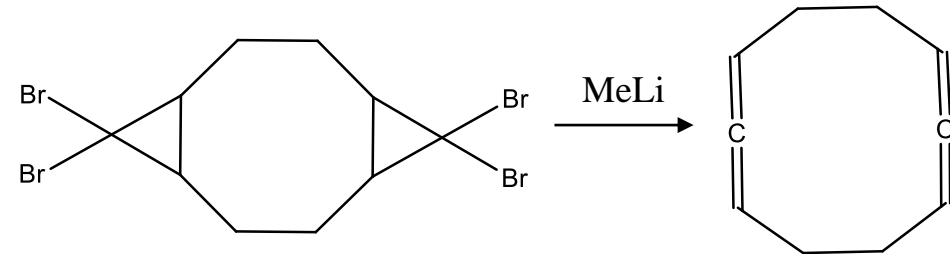
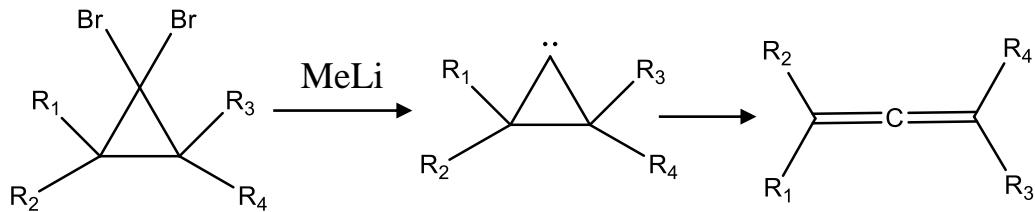
В кумулированных полиенах соседние  $\pi$ -связи перпендикулярны друг другу. Если связей чётное число, то заместители концевых углеродов будут лежать в перпендикулярных плоскостях, как в простейшем аллене  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Если связей нечётное количество, то этот фрагмент будет плоским, а при наличии заместителей возможно существование цис-/транс-изомеров.

# Получение кумулированных диенов

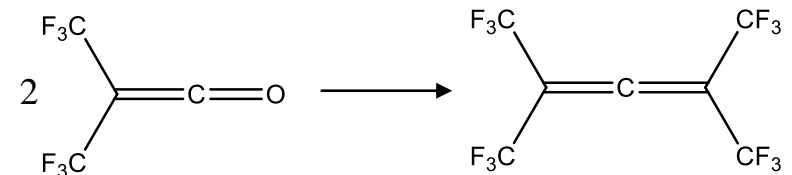
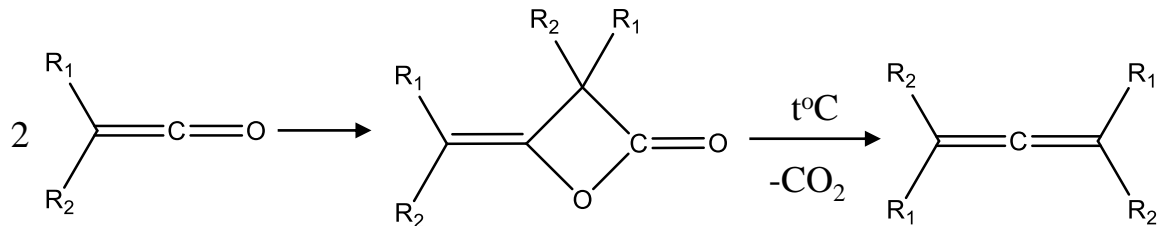
Элиминирование галогеноводородов из цис-алкенов



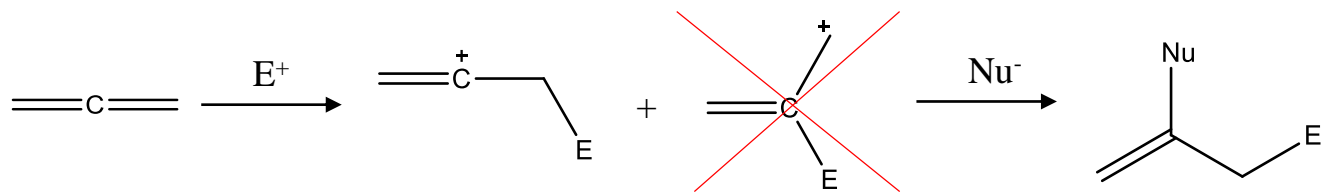
Реакция Дёринга



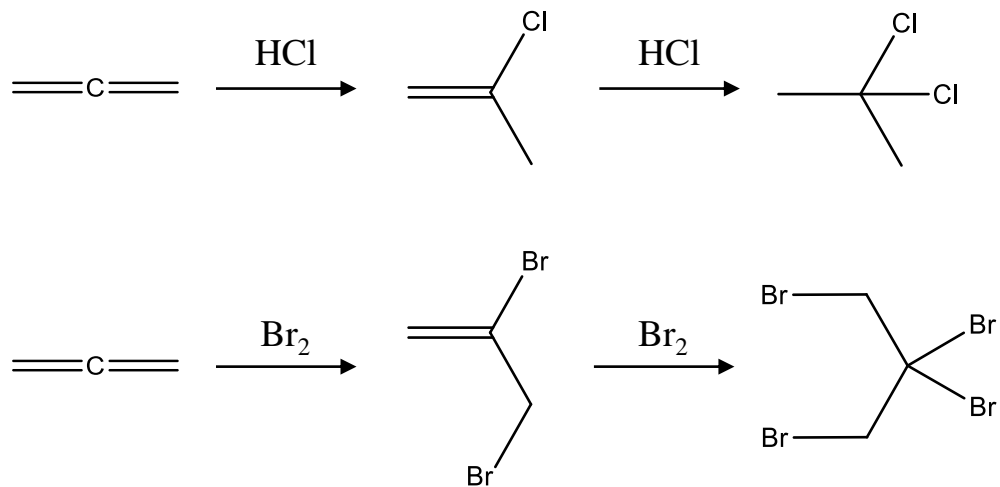
Разложение димеров кетенов



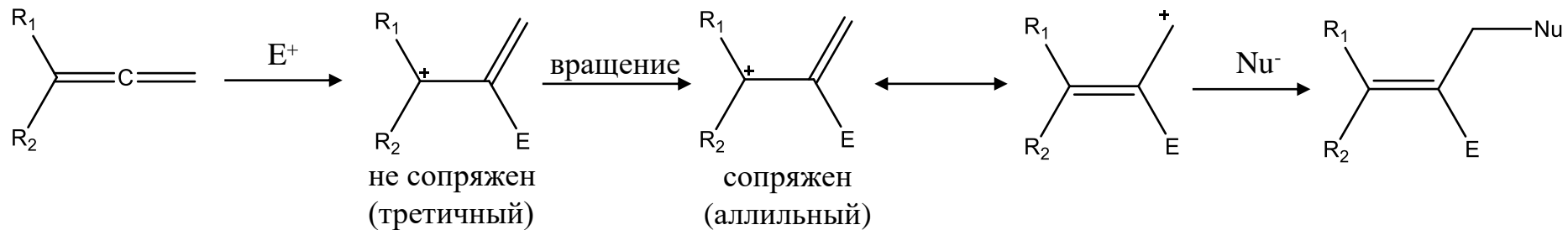
# Электрофильное присоединение



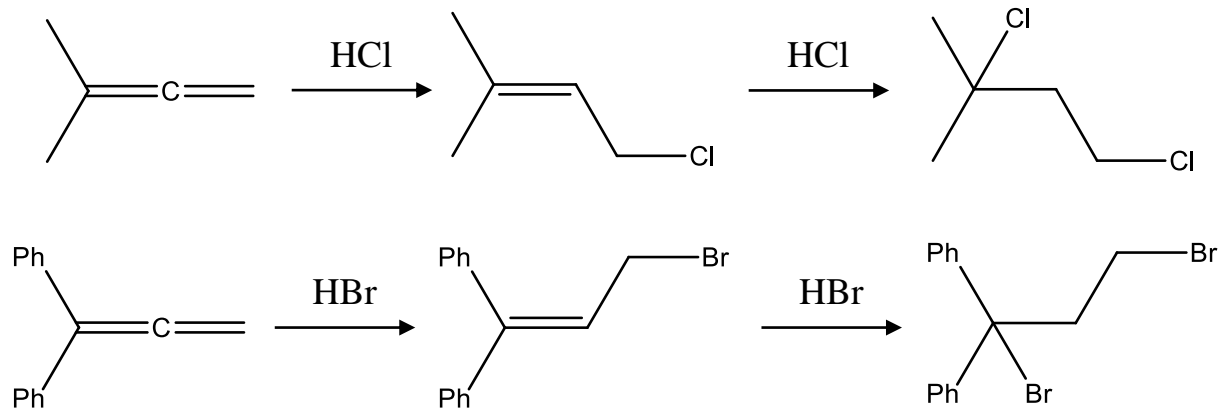
При реакции аллена без заместителей с электрофилом происходит атака по концевому углероду, приводящая к образованию винильного катиона. Если электрофил атакует центральный атом, то карбокатион оказывается по соседству с двойной связью, однако положительный заряд находится на р-орбитали, перпендикулярной двойной связи, поэтому не происходит стабилизации за счёт взаимодействия с двойной связью. Такой карбокатион менее устойчив, чем винильный.



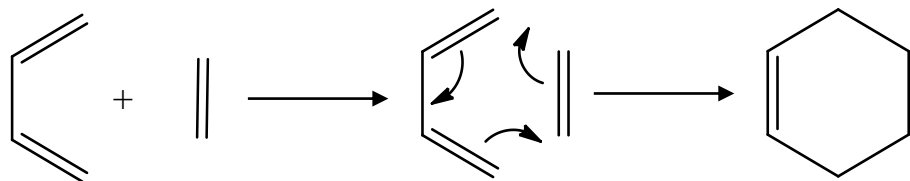
# Электрофильное присоединение



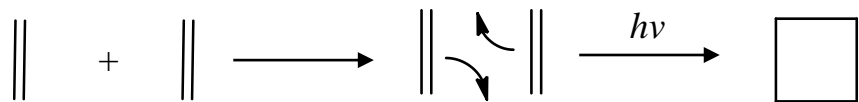
При наличии у аллена заместителей атака электрофила происходит по центральному углероду, при этом образуется катион, стабилизированный заместителями, более устойчивый, чем винильный. Происходит вращение вокруг  $C-C$  связи, которое приводит к образованию аллильного карбокатиона. И в конце нуклеофил атакует таким образом, чтобы образовалась более устойчивая двойная связь.



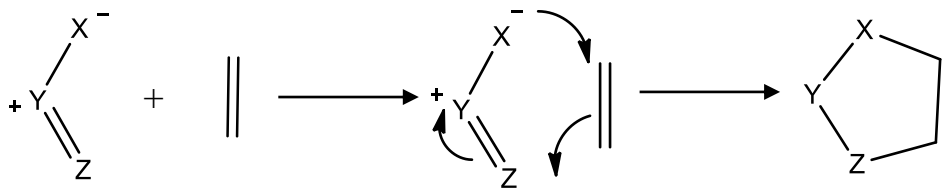
# Перициклические реакции



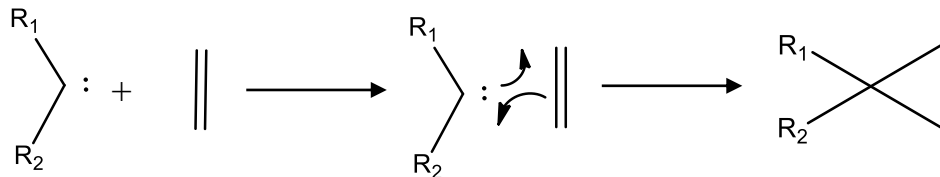
[4+2]-циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера)



[2+2]-циклоприсоединение



1,3-диполярное присоединение

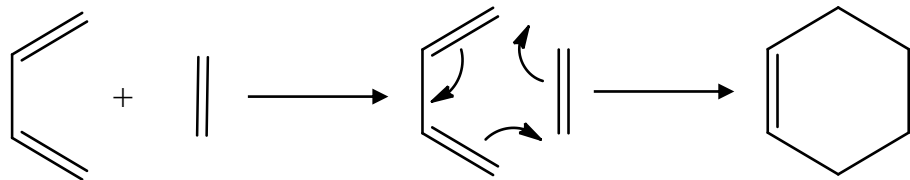


Присоединение карбенов

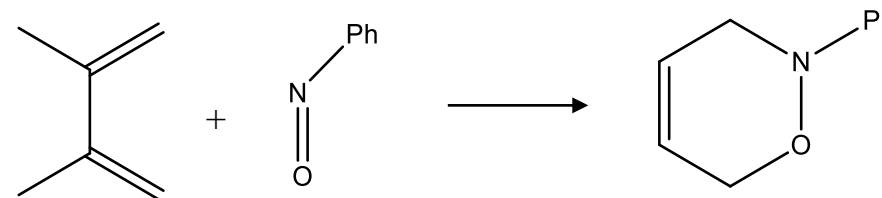
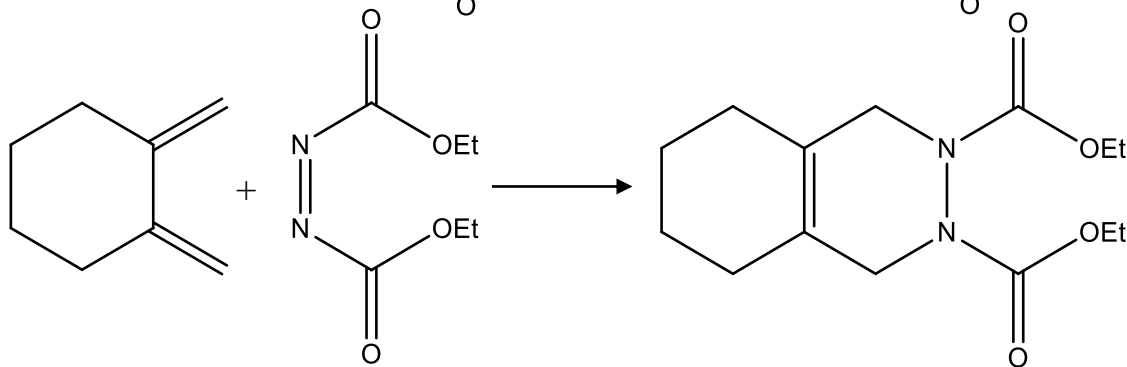
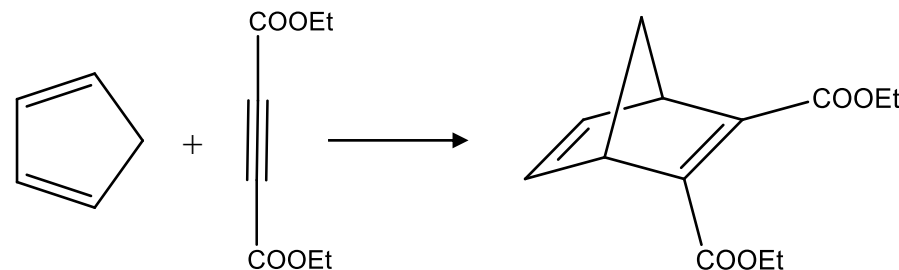
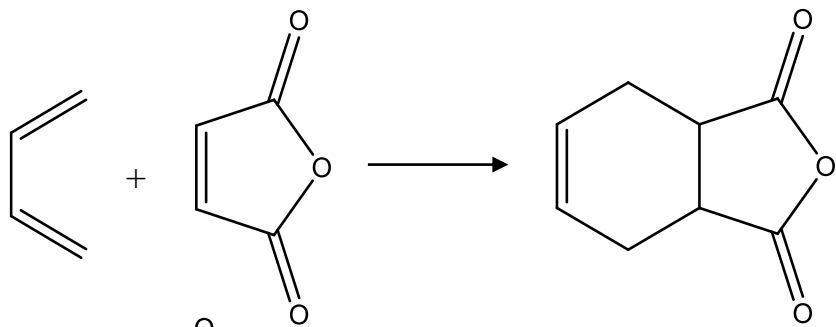
Перициклические реакции - реакции, протекающие через циклическое переходное состояние с согласованным передвижением электронов и одновременным образованием и разрывом связей



# Реакция Дильса-Альдера

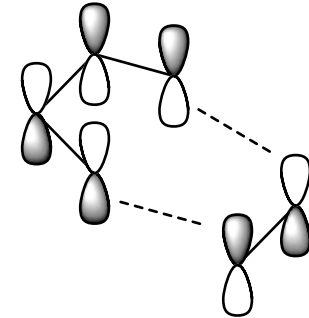
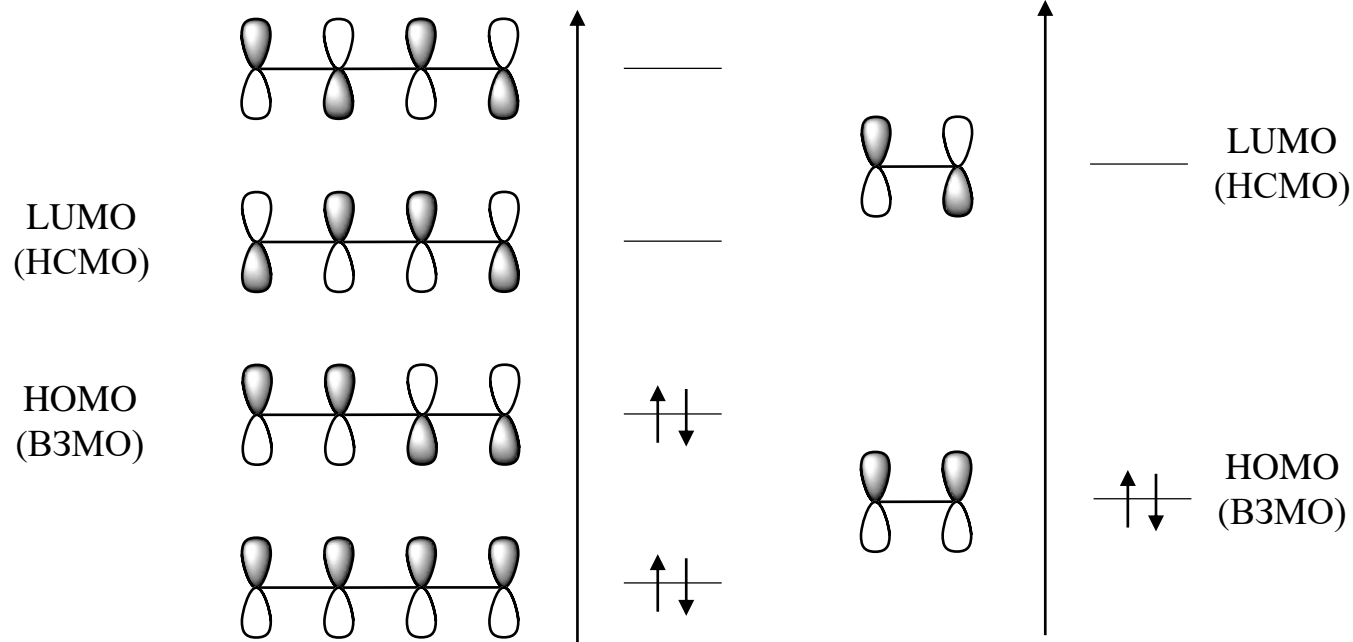
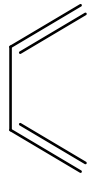


[4+2]-циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера)

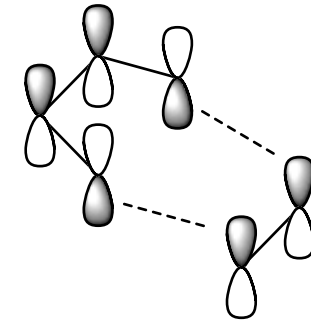


В реакцию Дильса-Альдера в качестве диенофила вступают так же алкины и некоторые гетероатомные аналоги.

# Реакция Дильса-Альдера

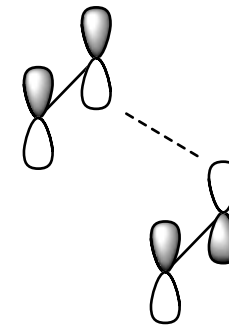
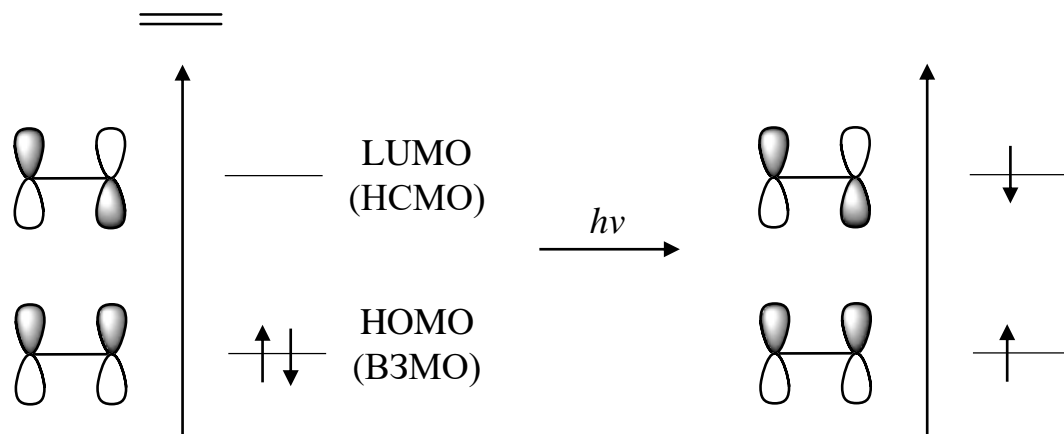


Нормальная реакция – HOMO диена взаимодействует с LUMO диенофила, происходит в случае донорного диена и акцепторного диенофила.

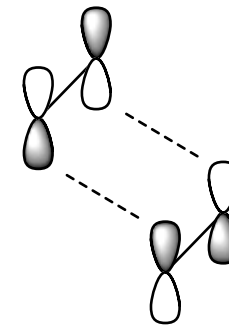
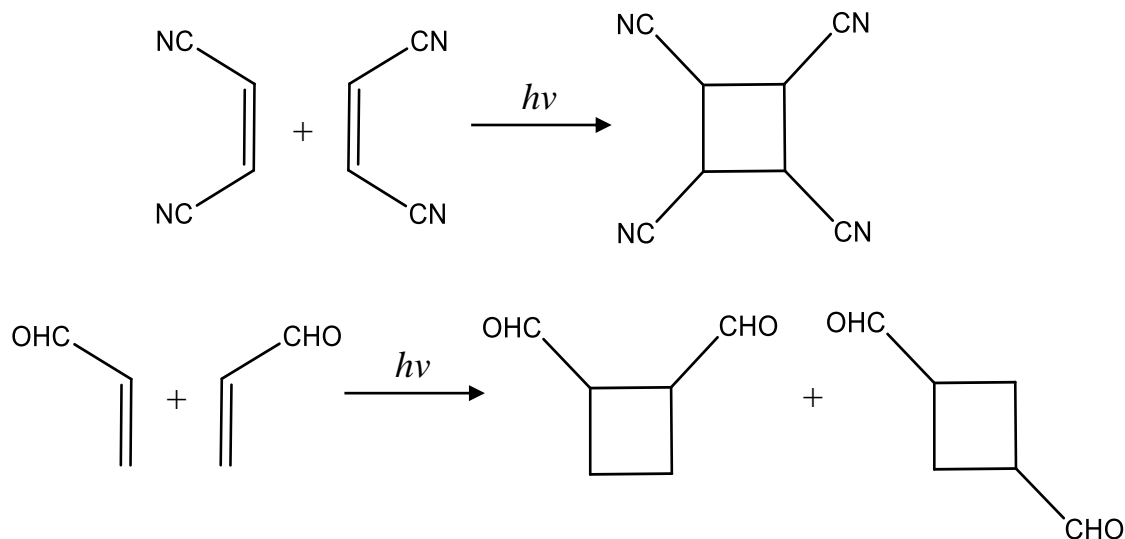


Обращенная реакция – LUMO диена взаимодействует с HOMO диенофила, происходит в случае акцепторного диена и донорного диенофила.

# [2+2]-циклоприсоединение

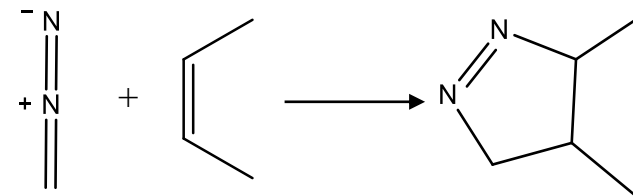
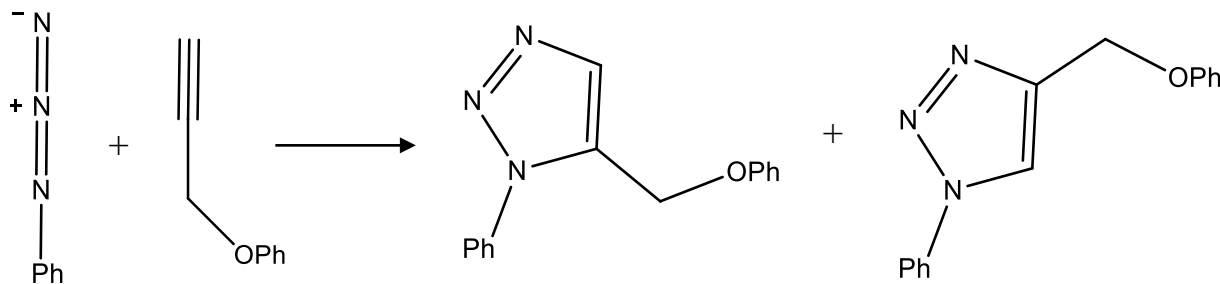
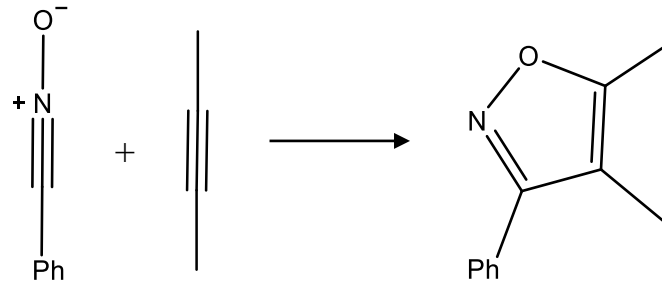
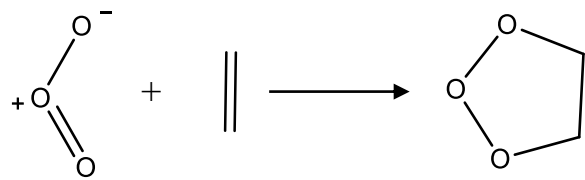
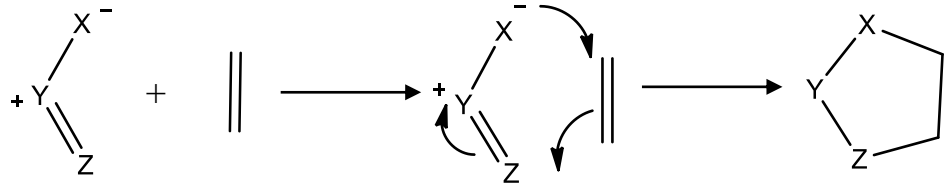


Орбитали этиленов имеют разную симметрию, поэтому в нормальных условиях реакция не идёт.



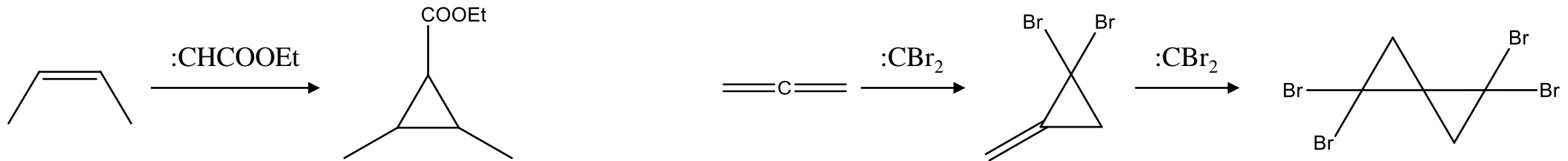
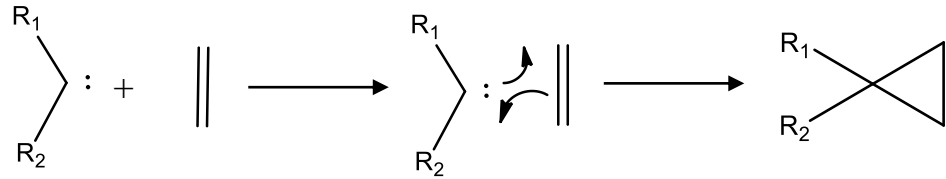
Если один из этиленов в возбужденном состоянии, то он может прореагировать с LUMO орбиталью другого этилена.

# 1,3-диполярное присоединение

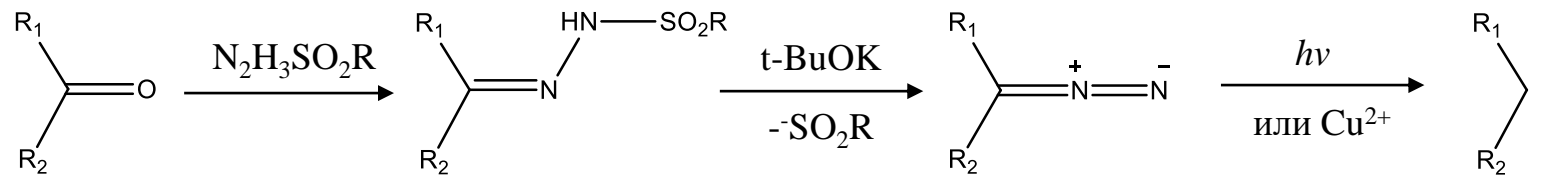
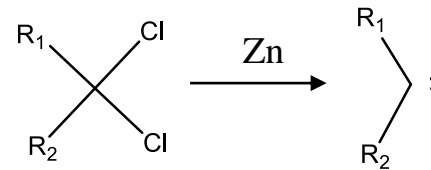
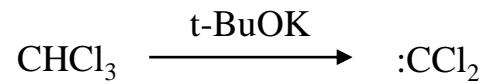


В реакцию 1,3-диполярного присоединения вступают озон, азиды, изонитрилы, диазосоединения.

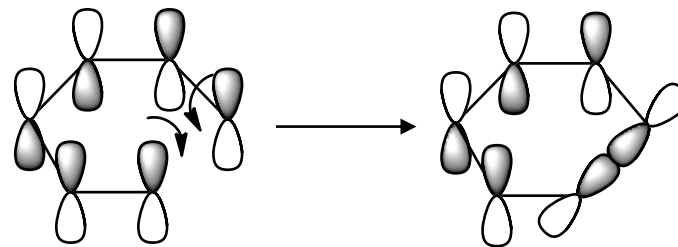
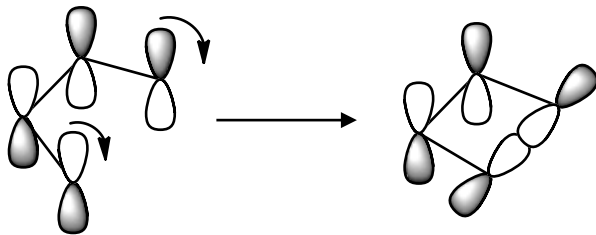
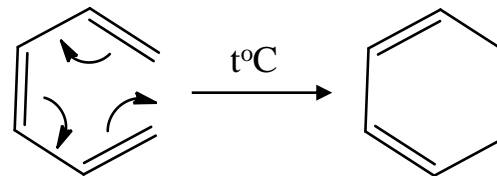
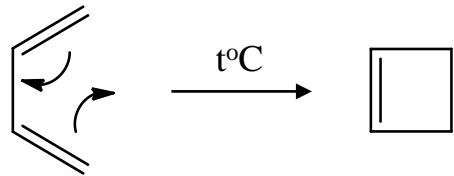
# Присоединение карбенов



Получение карбенов:

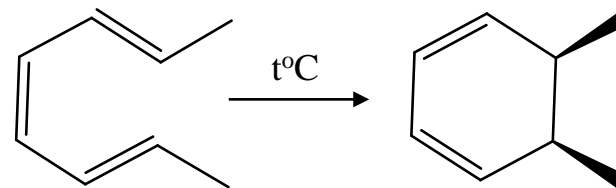
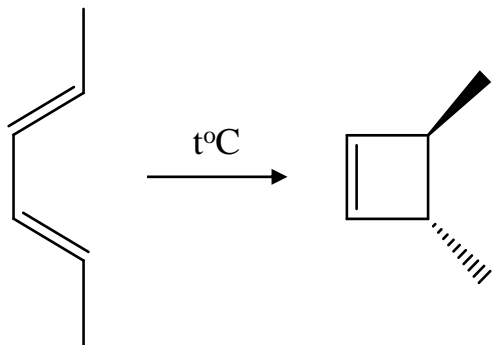


# Электроциклические реакции



Конротаторный механизм

Дисротаторный механизм



В электроциклических реакциях концевые углероды должны повернуться таким образом, чтобы их p-орбитали смогли образовать  $\sigma$ -связь. Поэтому молекулы, содержащие  $4n$   $\pi$ -электронов, при нагревании претерпевают конротаторное вращение, а  $4n+2$  – дисротаторное. Если проводить реакцию при облучении, то наблюдается обратная картина.