

Стратегия органического синтеза

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

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

Лекция 13

Нормальные электронные требования в реакции Дильса-Альдера

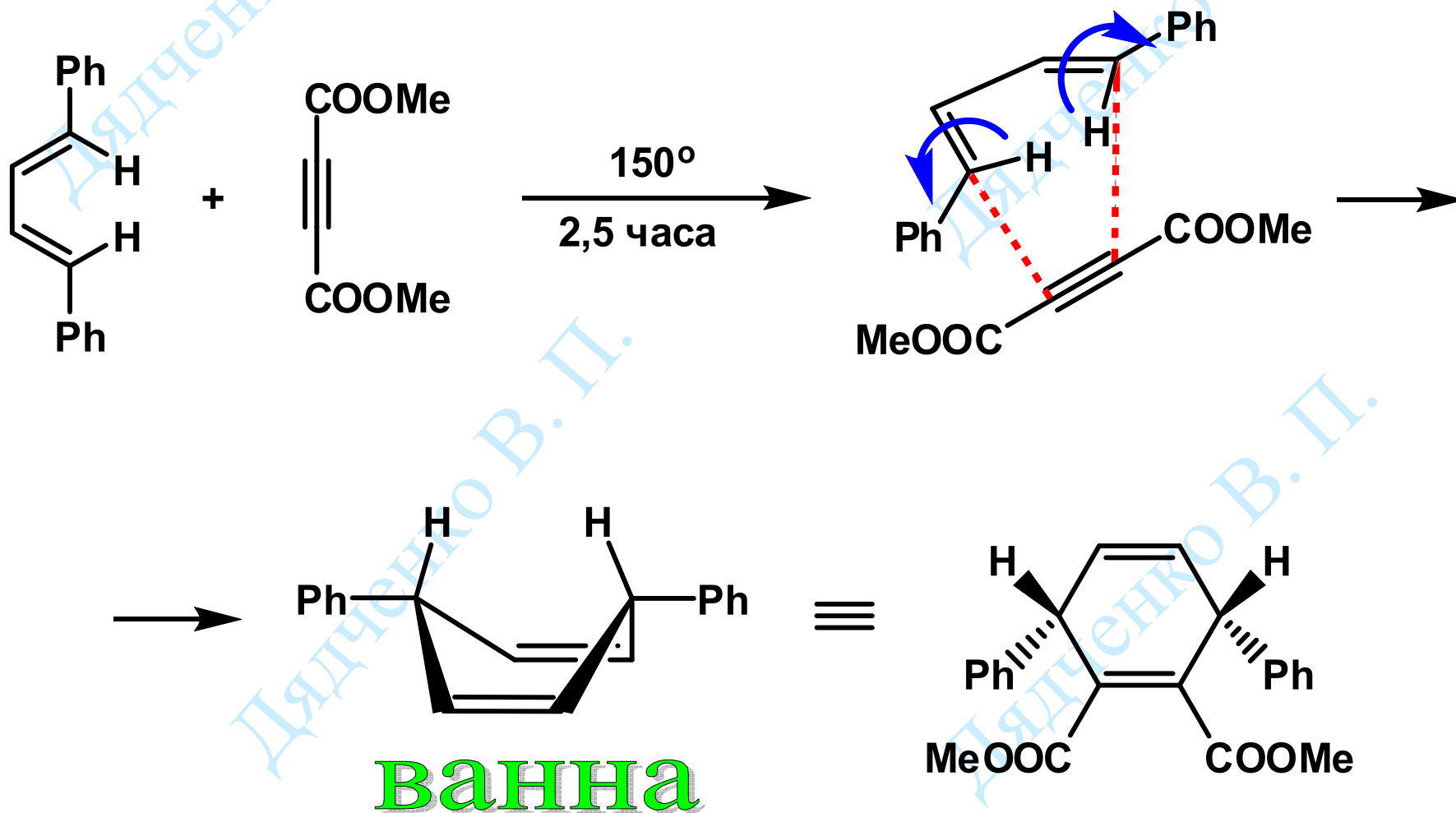
Реакцию облегчают:

донорные заместители **в диене**,

акцепторные заместители

в диенофиле

Дисротация диена в реакции Дильса-Альдера



Эндо-правило Альдера

В переходном состоянии реакции

молекулы реагентов

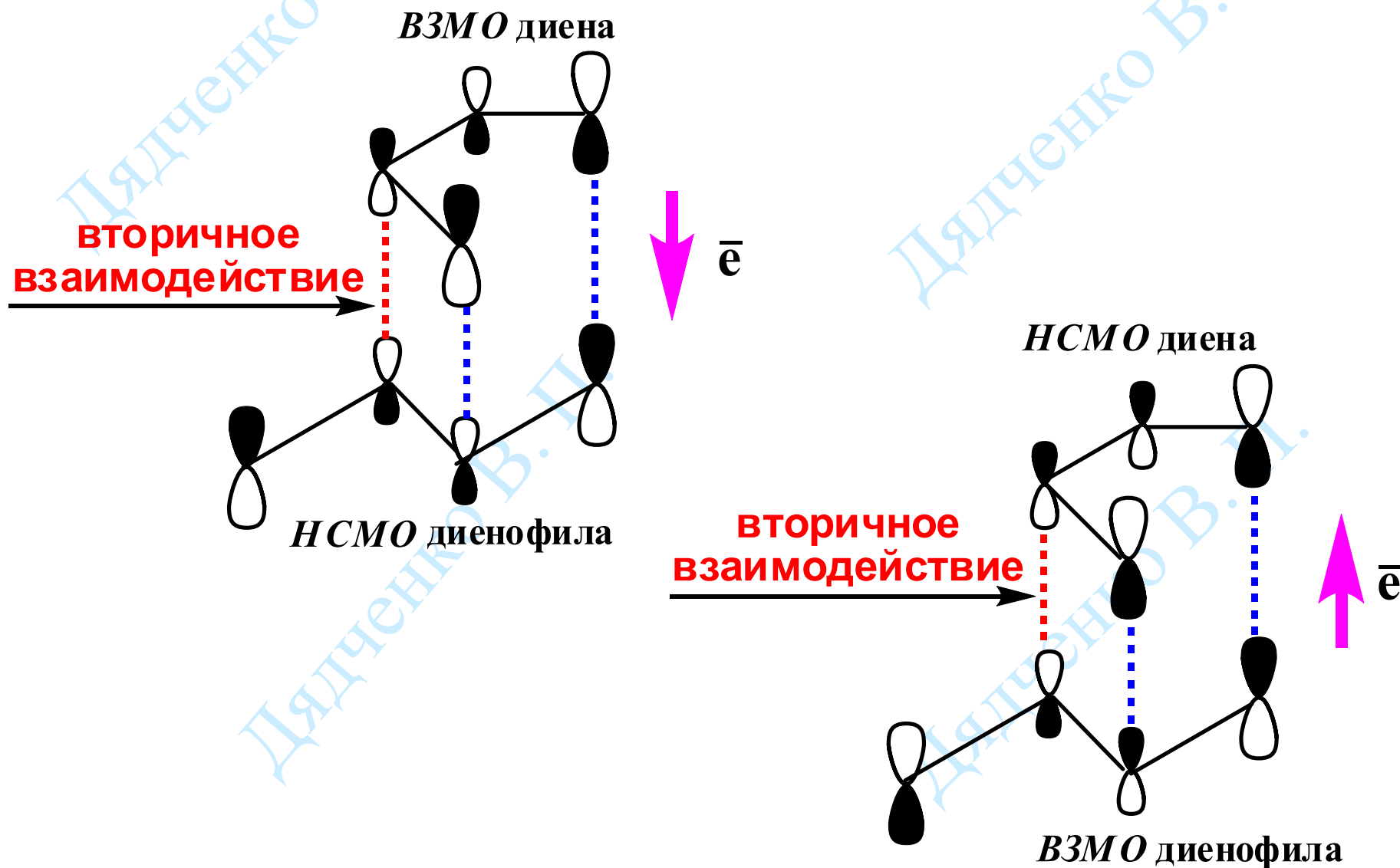
располагаются относительно друг друга так, чтобы

дополнительные π -структуры диенофила

(связи $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$)

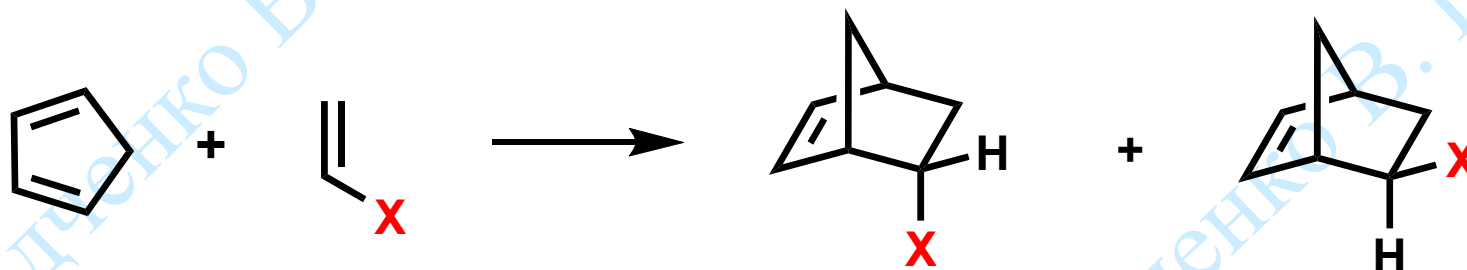
находились “внутри” диеновой системы диена.

Вторичные орбитальные взаимодействия



Эндо-селективность в реакции Дильса-Альдера

J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.*, 1961, v. 61, p. 537

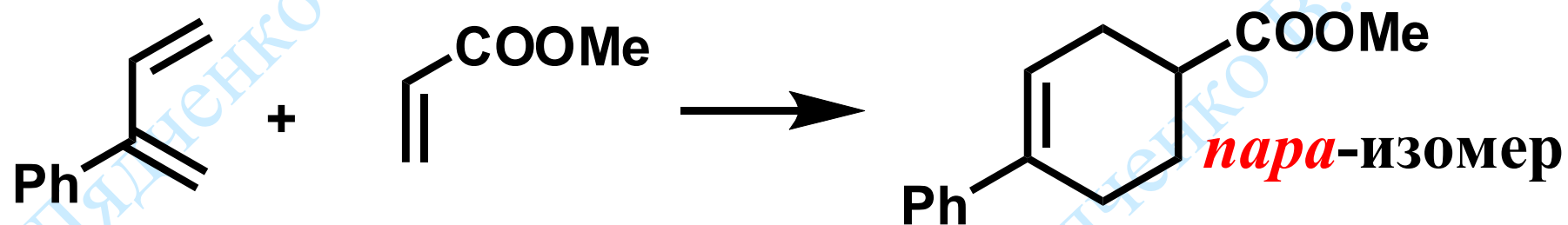


	эндо-	экзо-
X		
—COOMe	76%	24%
—CH=O	100%	-
—C≡N	60%	40%
—CH ₂ OH	80%	20%
—CH ₂ Br	100%	-
—CH ₂ CN	100%	-
—NO ₂	В ОСНОВНОМ	-
—Br	В ОСНОВНОМ	-

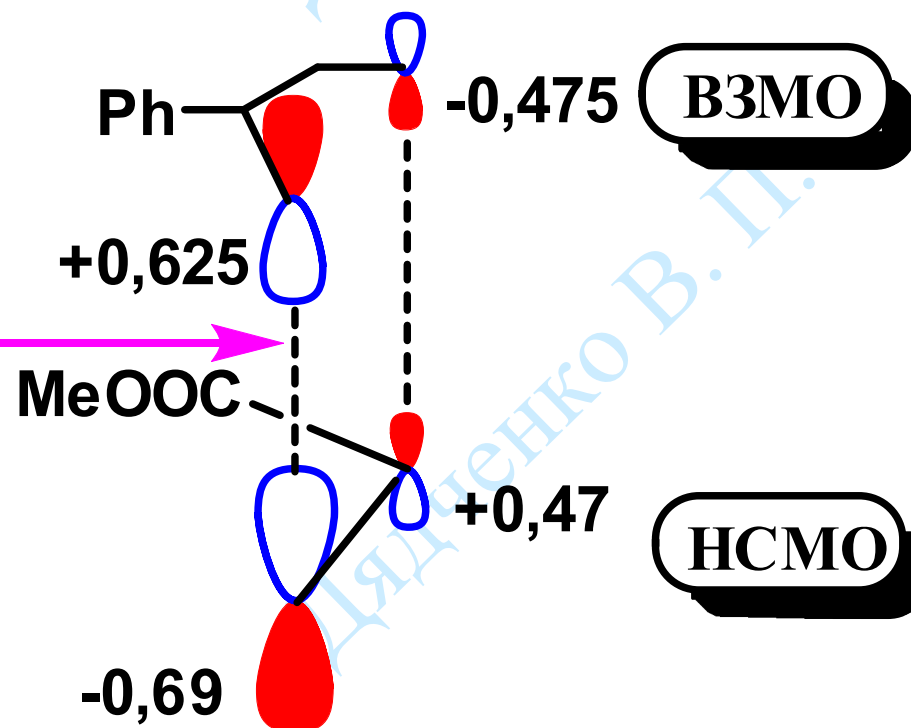
Правило "большой-большой"

**В переходном состоянии
реакции Дильса-Альдера
выгодно перекрывание
участков граничных орбиталей
с бóльшими
орбитальными коэффициентами
с обеих сторон.**

Региоселективность в реакции Дильса-Альдера

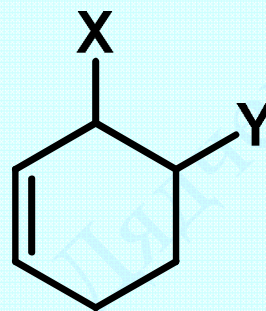
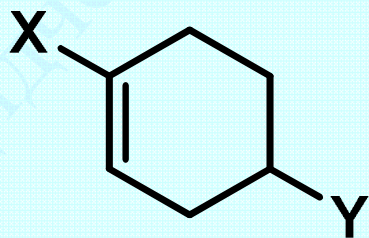


"большой-большой"

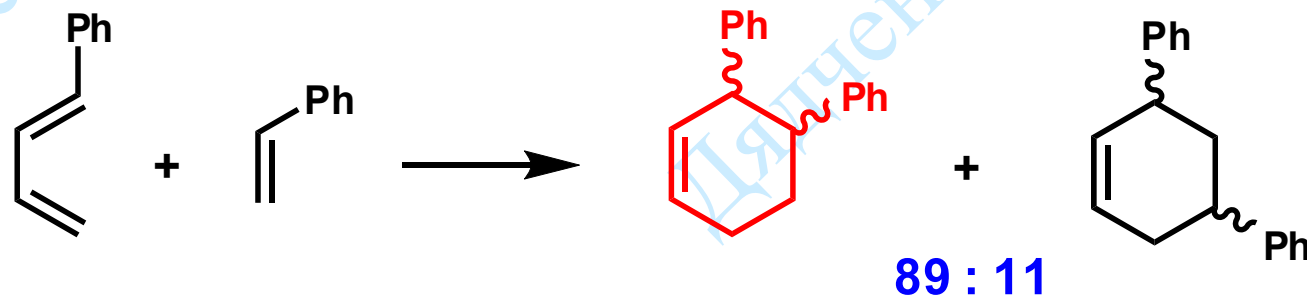
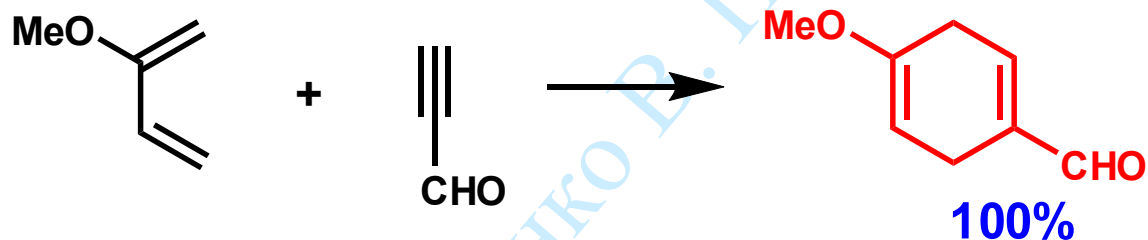
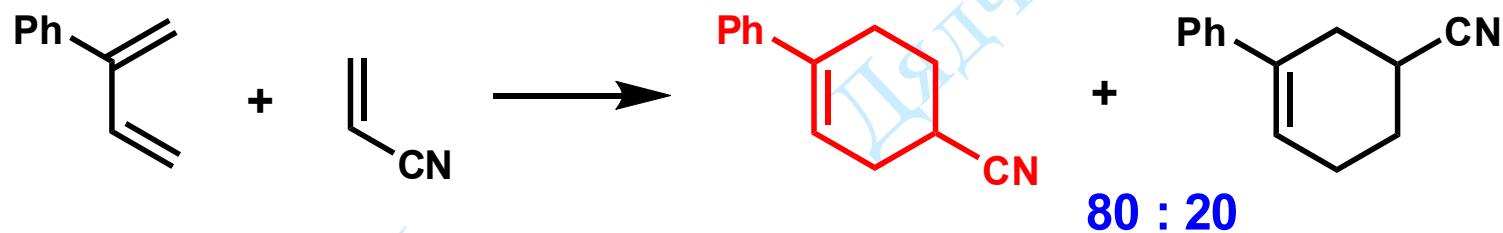
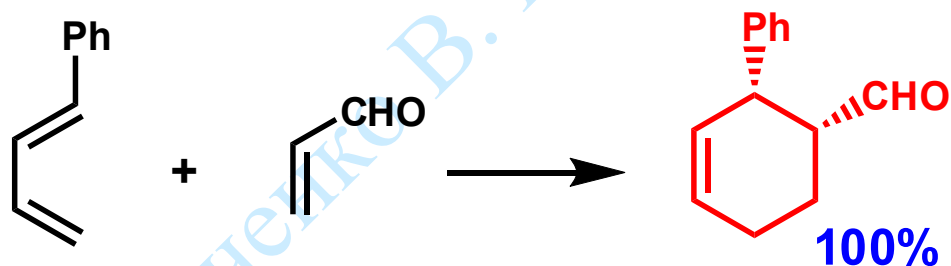


Региоселективность карбо-реакции Дильса-Альдера

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



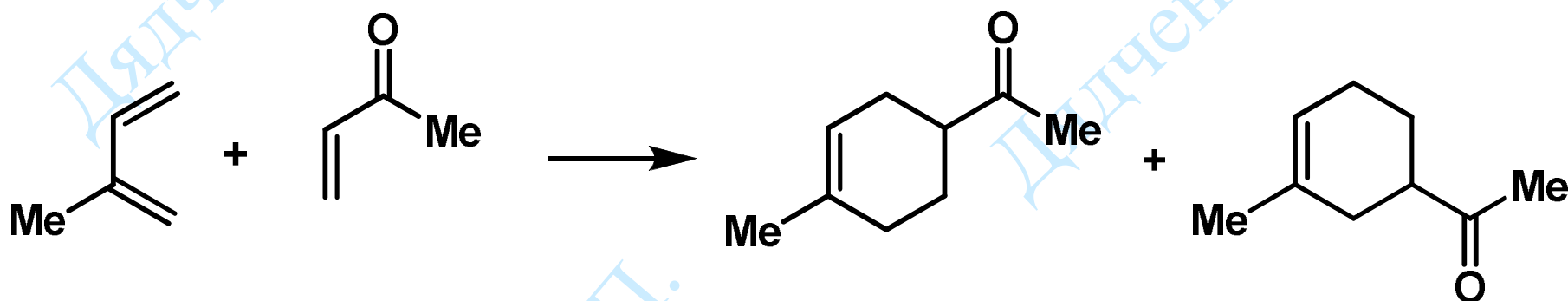
Региоселективность в реакции Дильса-Альдера



Правила для определения региоселективности перициклической реакции

1. Изобразить ВЗМО и НСМО 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 молекулярных орбиталей.
4. Расположить орбитали так, чтобы **самый большой коэффициент** одной орбитали сочетался **с самым большим коэффициентом** другой орбитали.

Влияние кислоты Льюиса на реакцию Дильса-Альдера



1) стальная “бомба”, 140°

75%

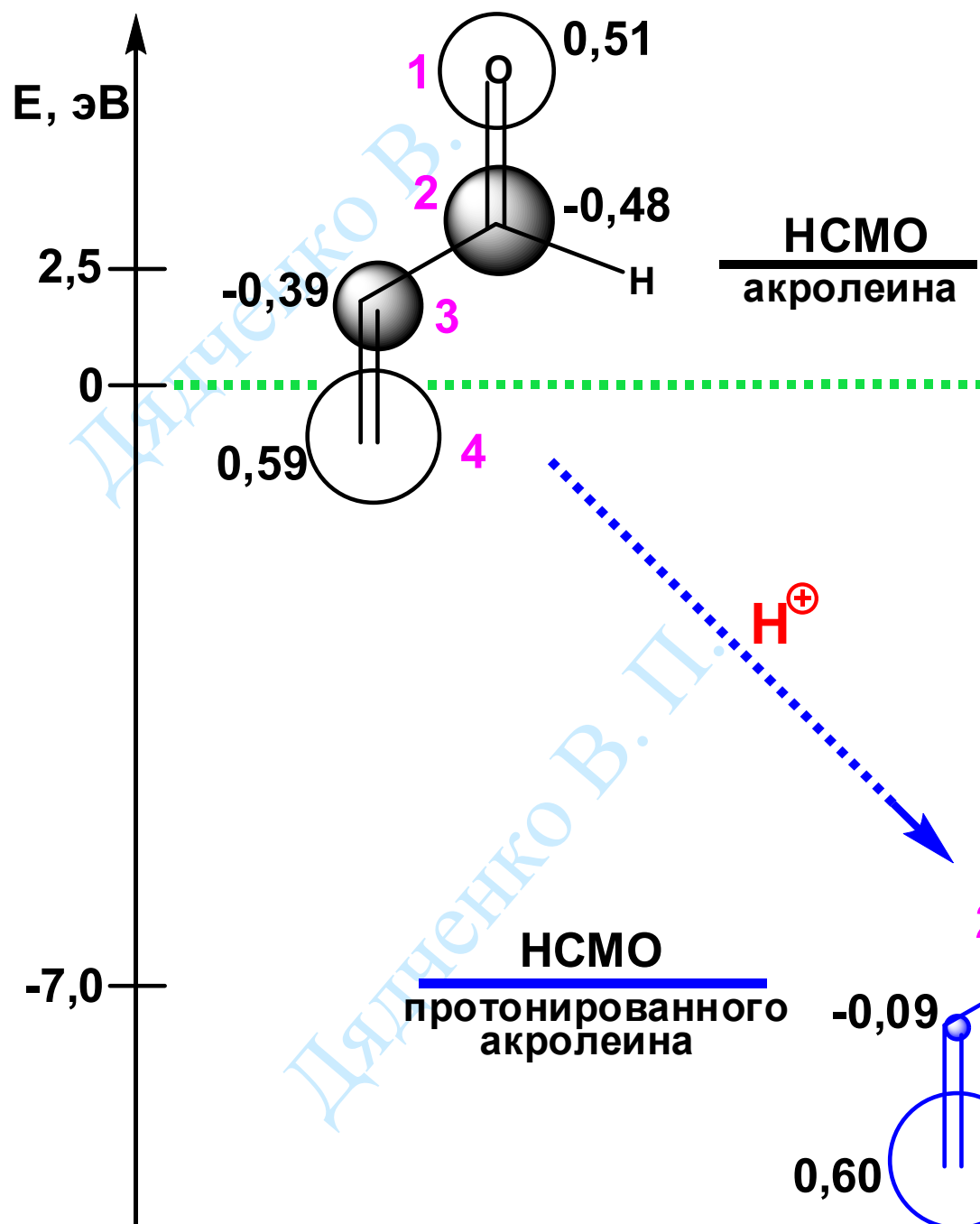
25%

2) толуол, Et_2AlCl , 25°

90%

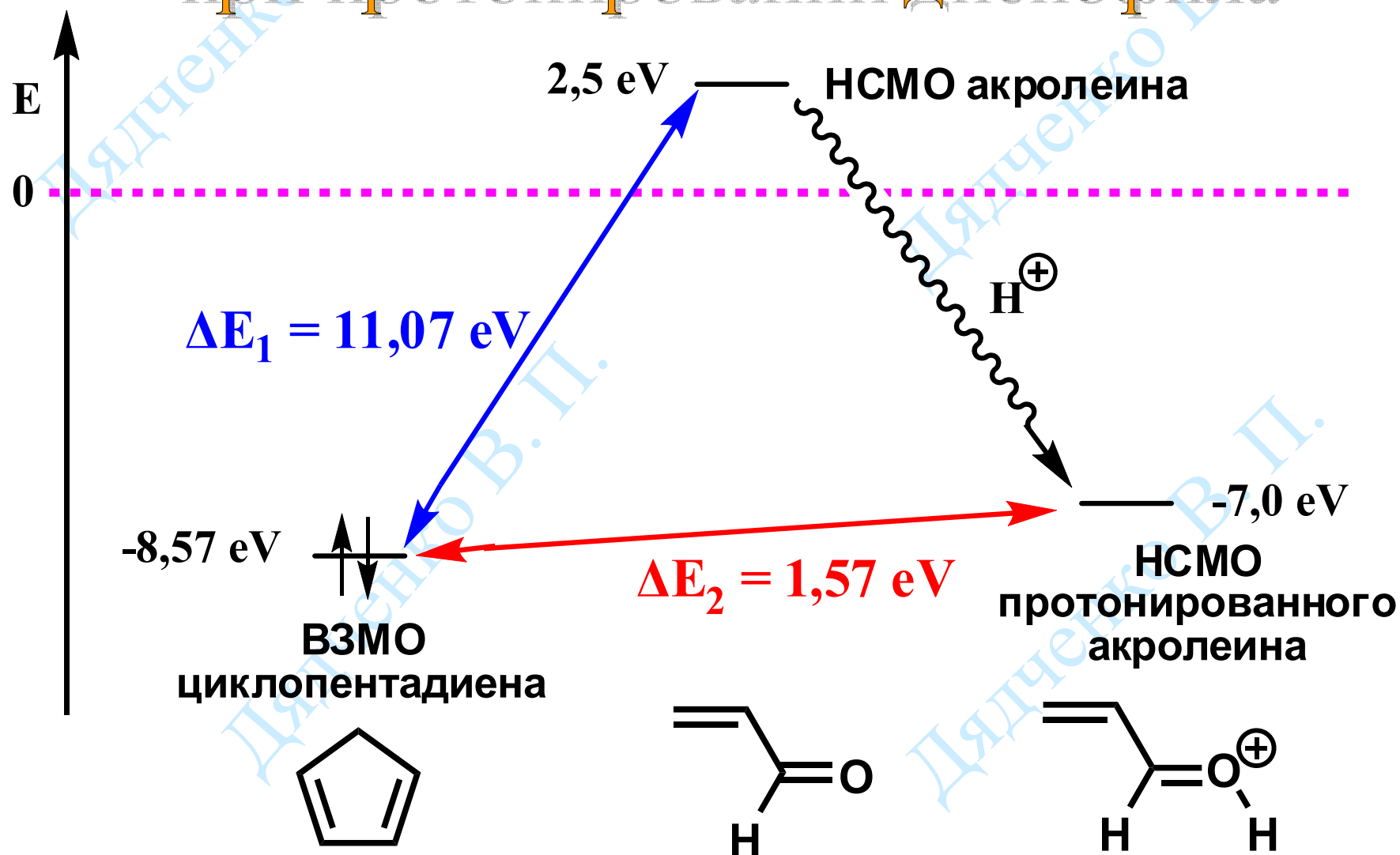
1) G. D. Gutshe, J. R. Maycock, C. T. Chang, *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 859.

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

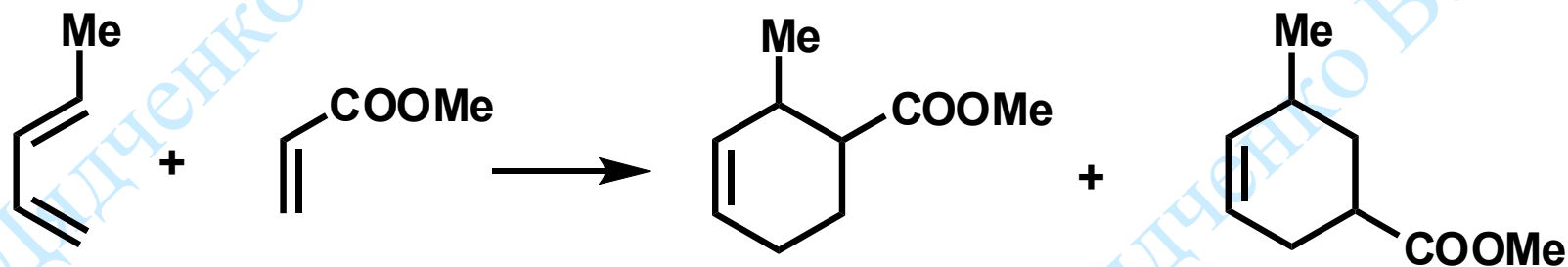


Изменение
энергии НСМО
и орбитальных
коэффициентов
при
протонировании
акролеина

Уменьшение энергетической щели между НСМО и ВЗМО реагентов при протонировании диенофила



Влияние катализатора на регио- и стереоселективность

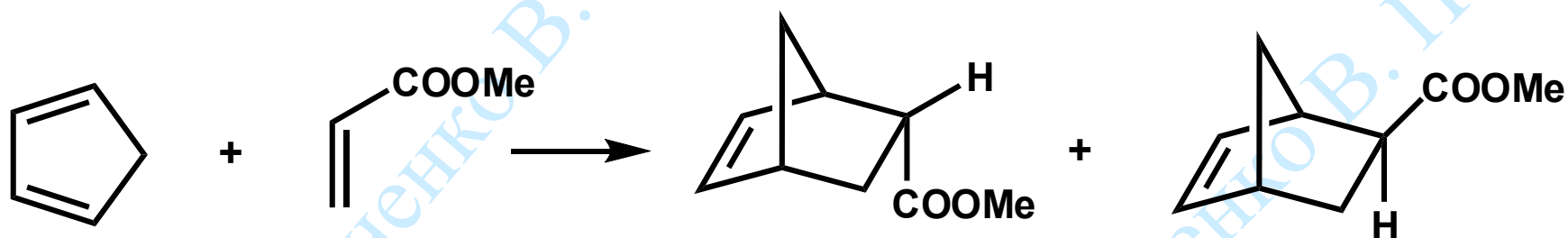


без катализатора

90 : 10

в присутствии AlCl_3

98 : 2



без катализатора, 0°C

88 : 12

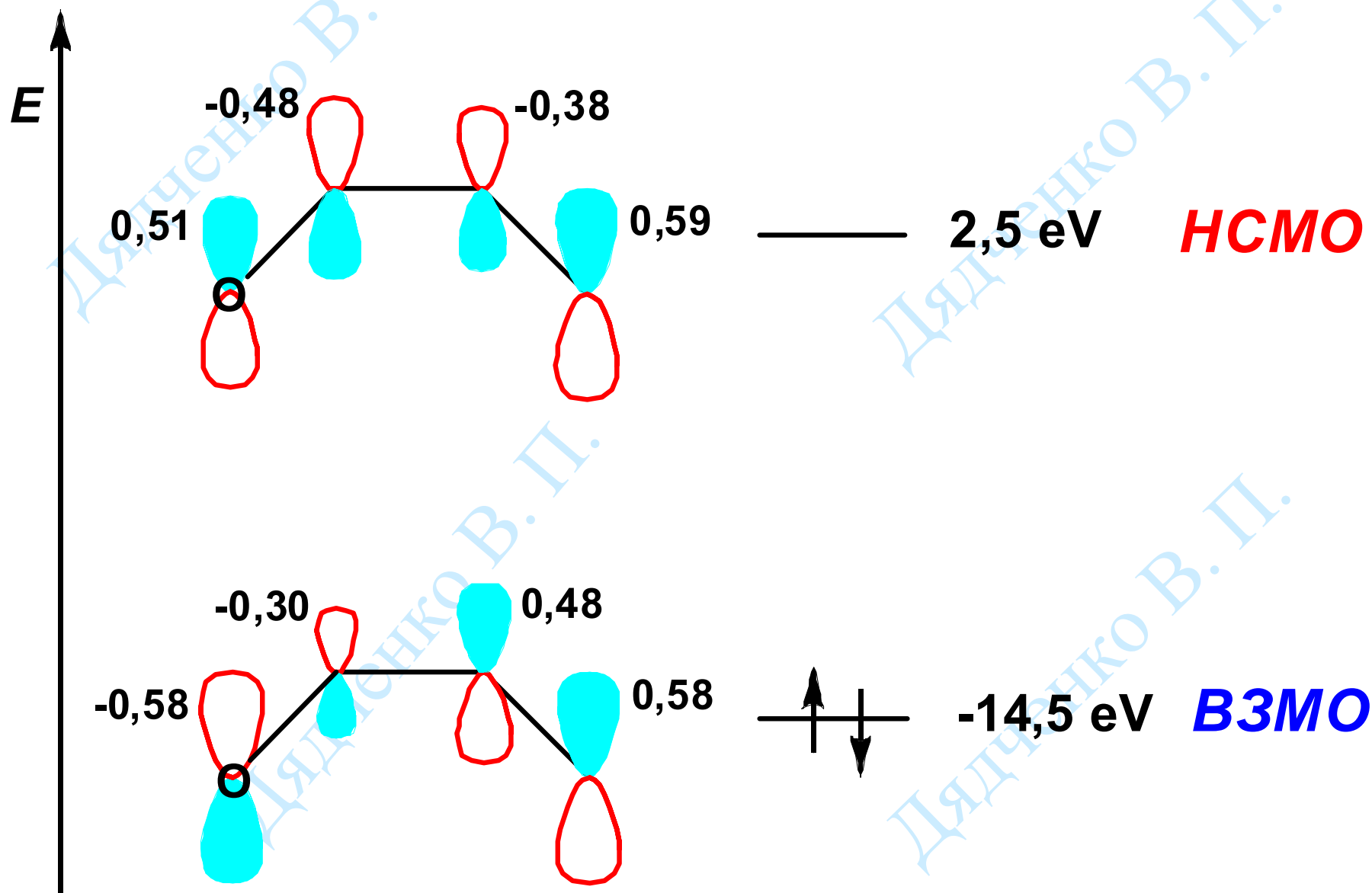
в присутствии AlCl_3 , 0°C

96 : 4

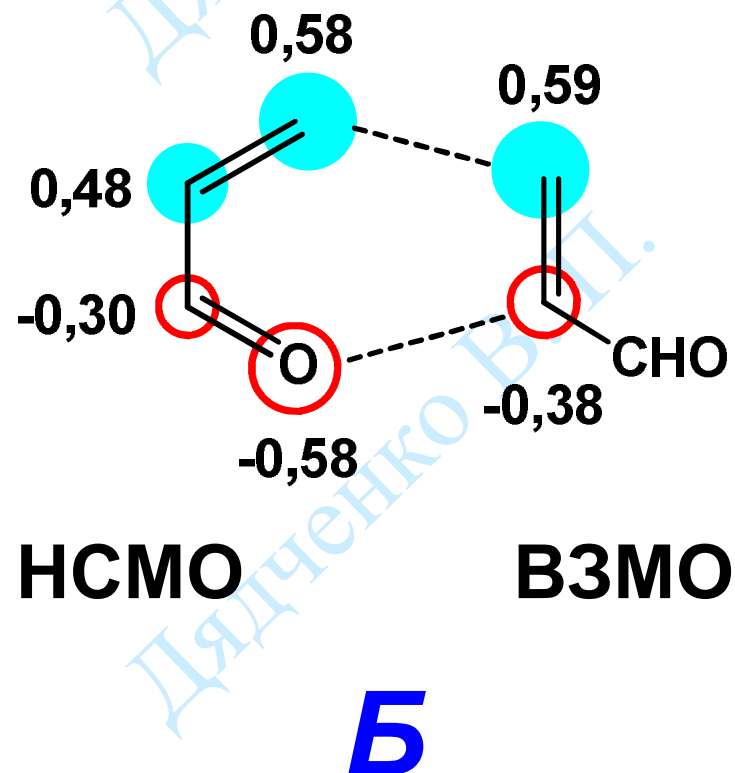
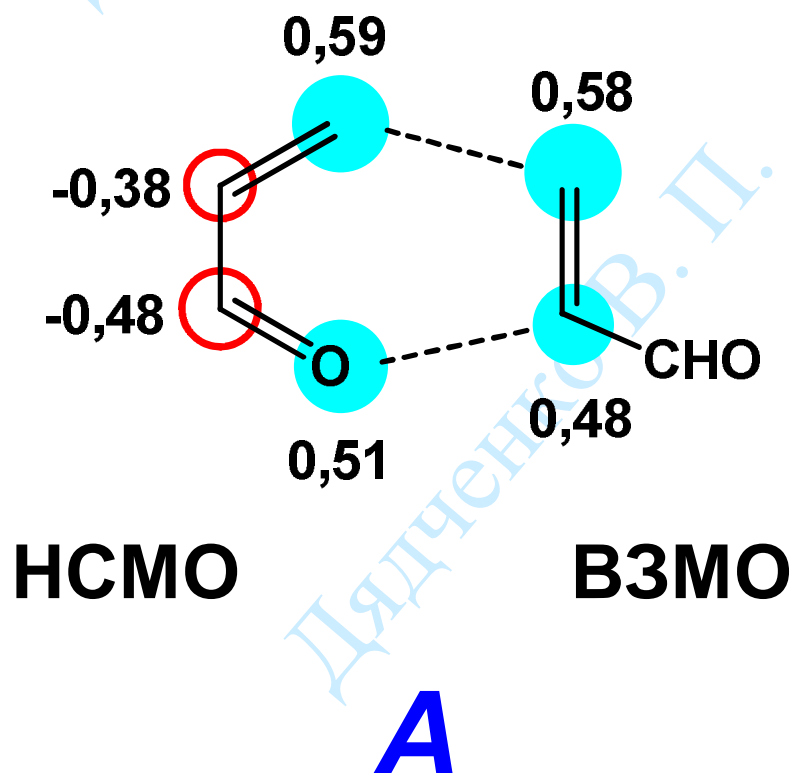
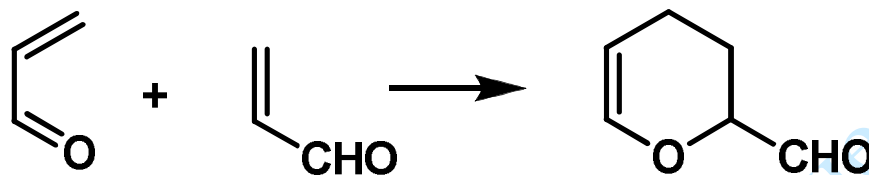
в присутствии AlCl_3 , -80°C

99 : 1

Граничные орбитали акролеина



Региоселективность гетеро-реакции Дильса-Альдера

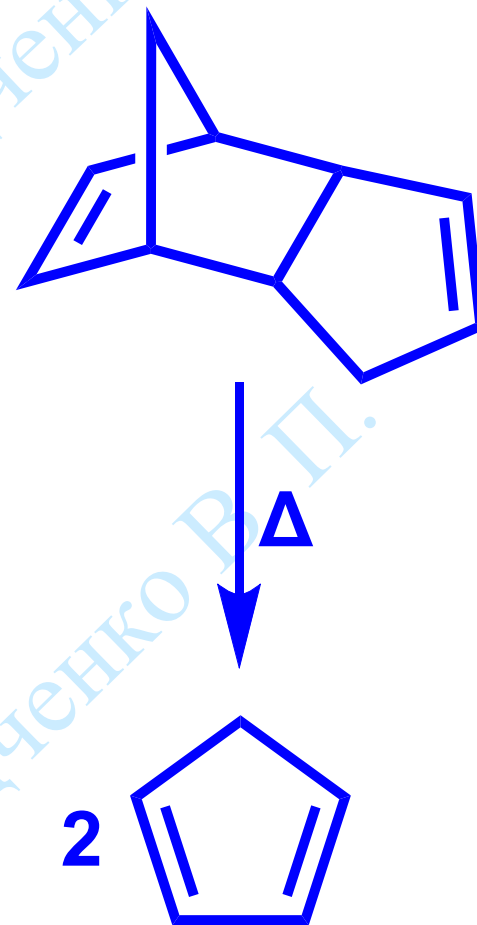
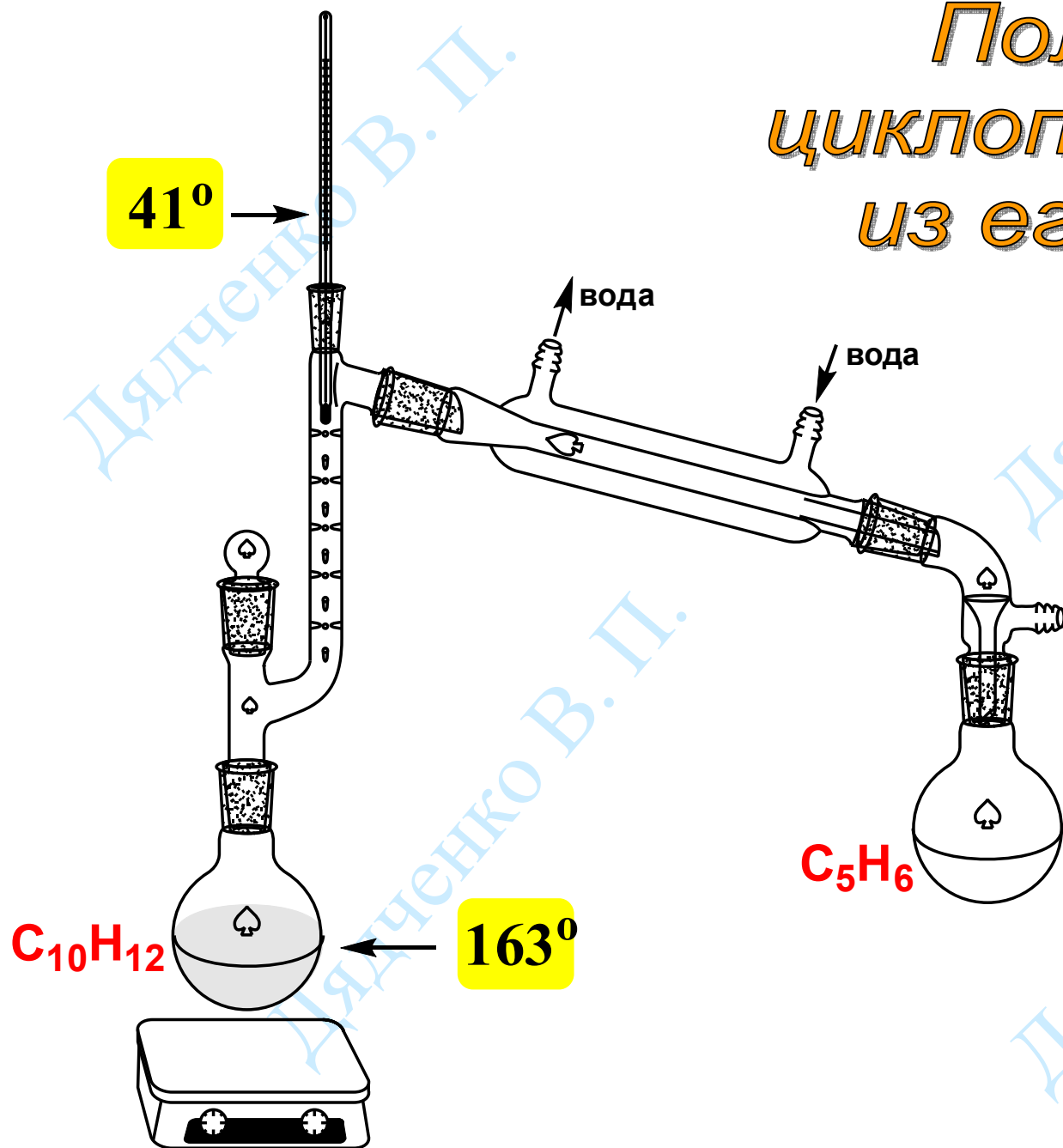


Региоселективность гетеро-реакции Дильса-Альдера

**В реакции Дильса-Альдера,
приводящей к гетероциклам,
преимущественно образуется
тот региоизомер,
*в котором гетероатомы
максимально сближены*
(максимальная “плотность кислорода”).**

Все
перициклические реакции
обратимы

Получение циклопентадиена из его димера



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

