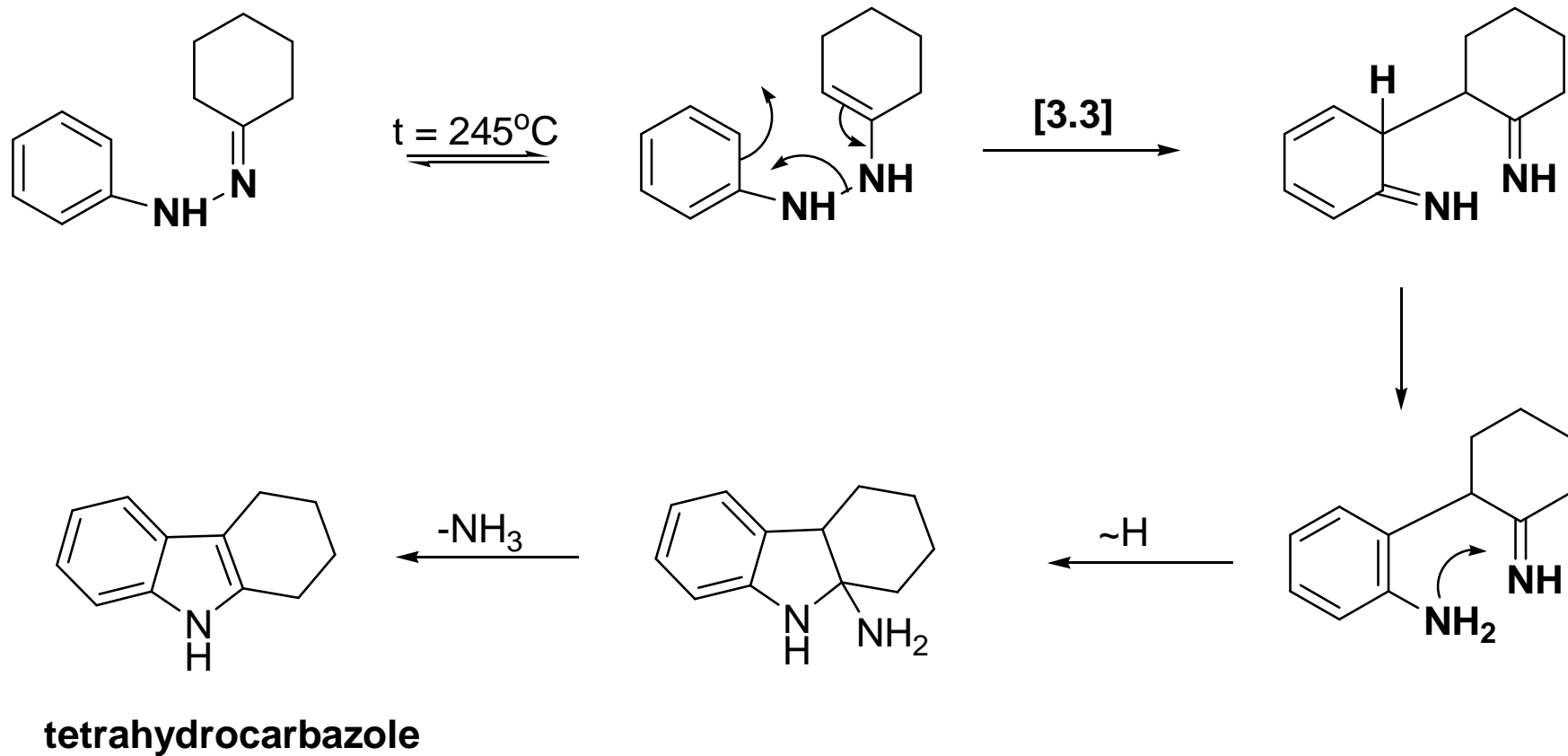
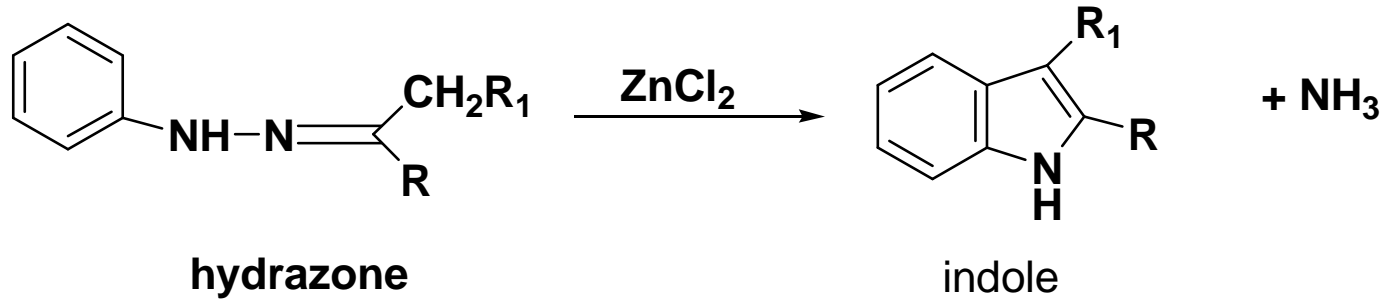
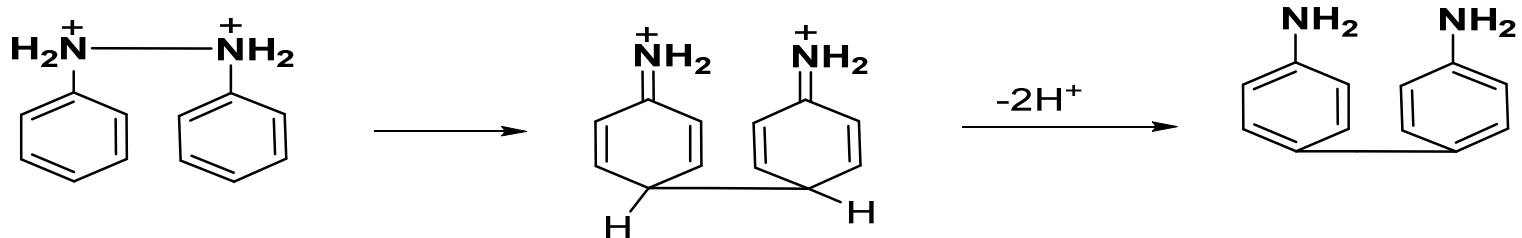
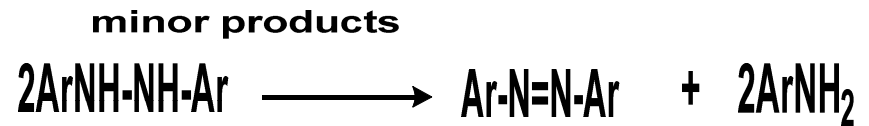
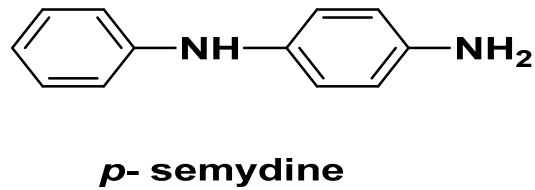
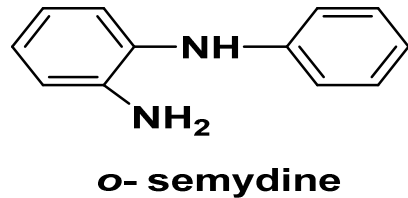
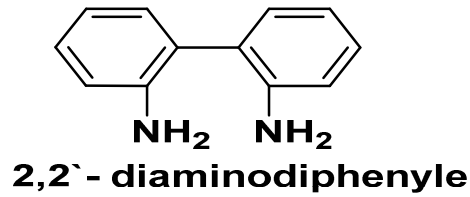
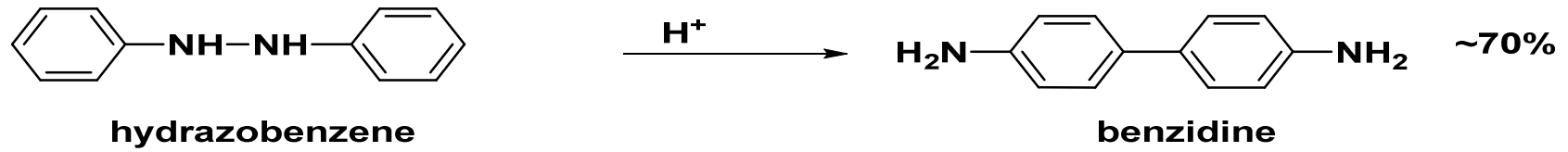


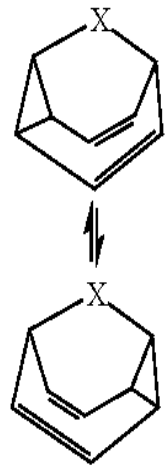
Синтез індолів по Фішеру



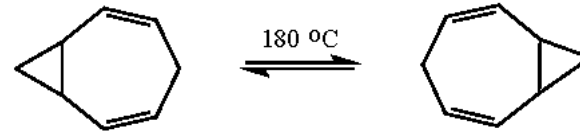
Бензидинове перегрупування



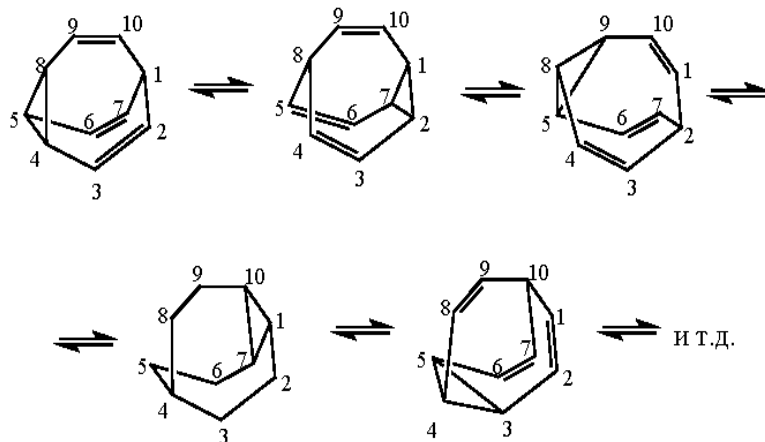
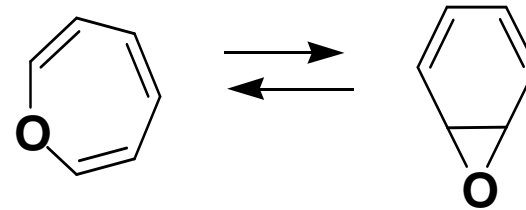
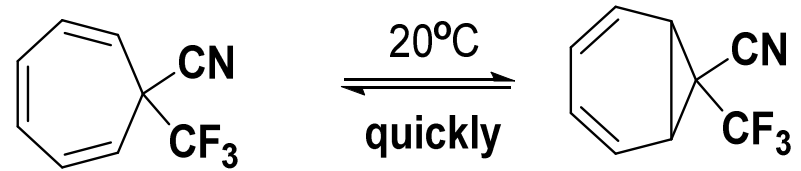
Валентна таутомерія



X	Тривиальное название	ΔG^\ddagger ккал/моль
<u>для перегруппировки</u>		
CH=CH	Бульвален	11,7
CH ₂ CH ₂	Дигидробульвален	9,4
CH ₂	Барбарален	7,8
C=O	Барбаралон	9,6
Прямая связь	Семибульвален	5,5

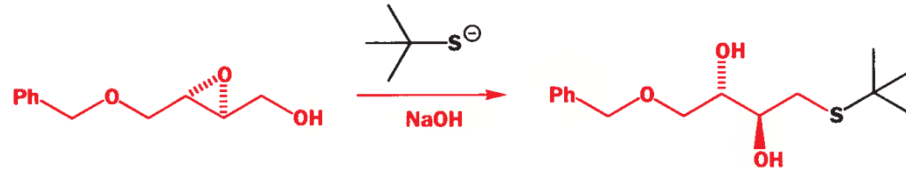


біцкло[5.1.0]октадієн

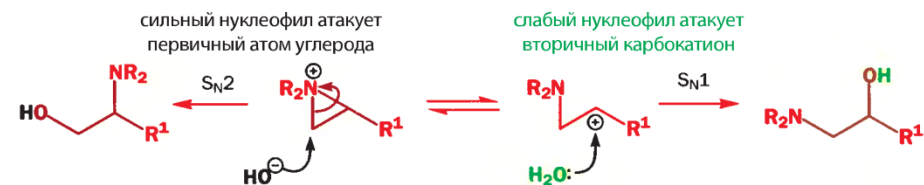
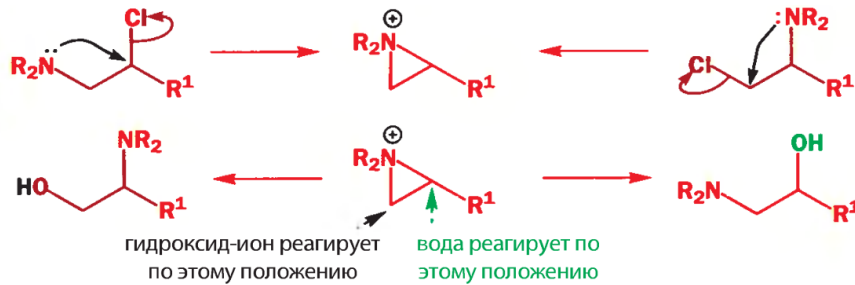
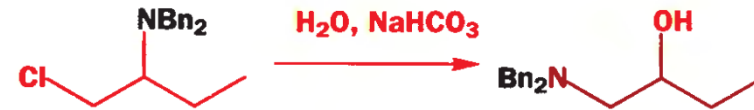
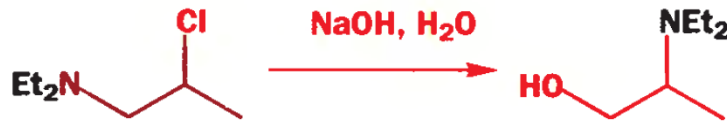
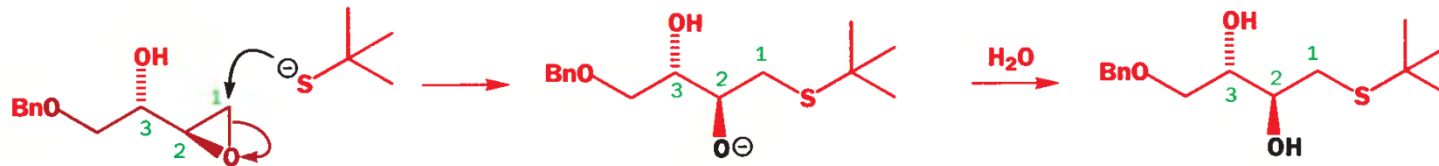
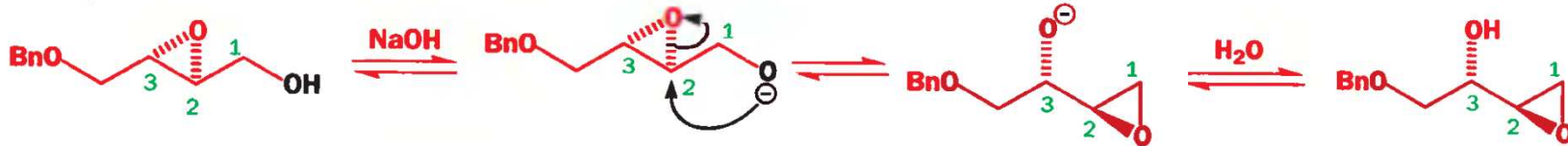


и т.д.

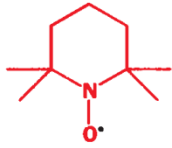
Перегрупування Пайна



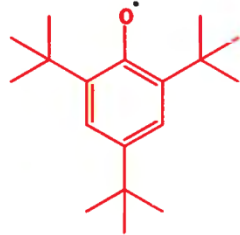
Транс-діоли



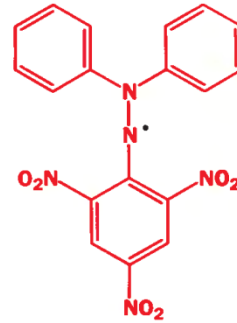
Термічні радикальні перегрупування



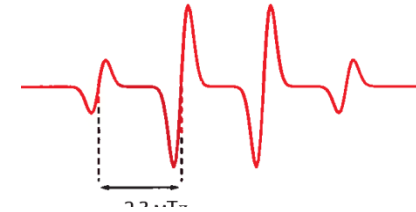
TEMPO
ТЕтраМетилПиперидин-
N-Оксид, т. пл. 36 – 38 °С



темно-синее вещество, т. пл. 97 °С

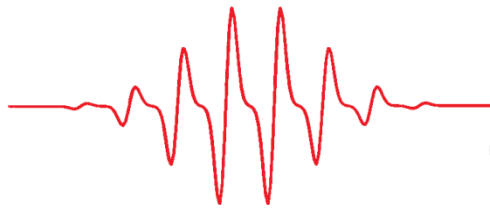


фиолетовые кристаллы

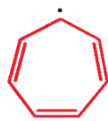


ЭПР спектр метильного радикала

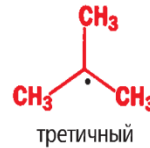
Найбільш стабільні радикали



Спектр ЭПР циклогептатриенильного
радикала

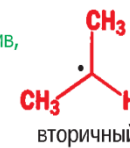


циклогептатриенильный радикал



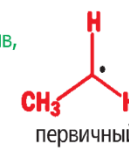
третичный

более устойчив,
чем



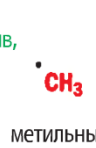
вторичный

более устойчив,
чем

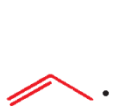


первичный

более устойчив,
чем

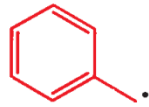


метильный



аллил

более стабильны, чем алкильные радикалы



бензил



винил

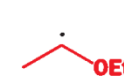
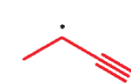


алкинил

менее стабильны, чем алкильные радикалы



фенил

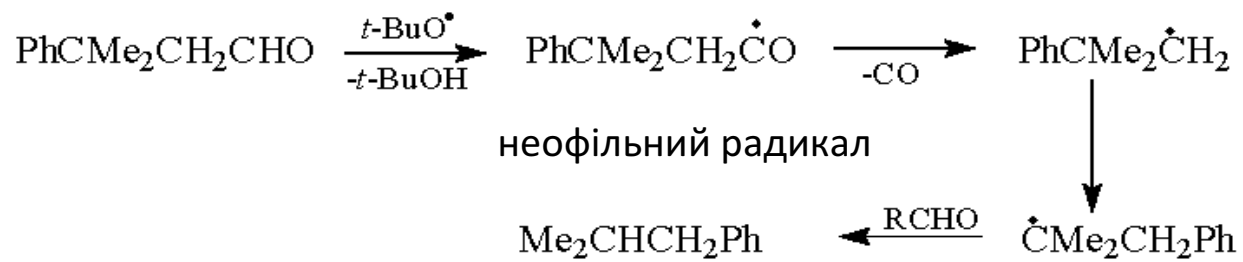
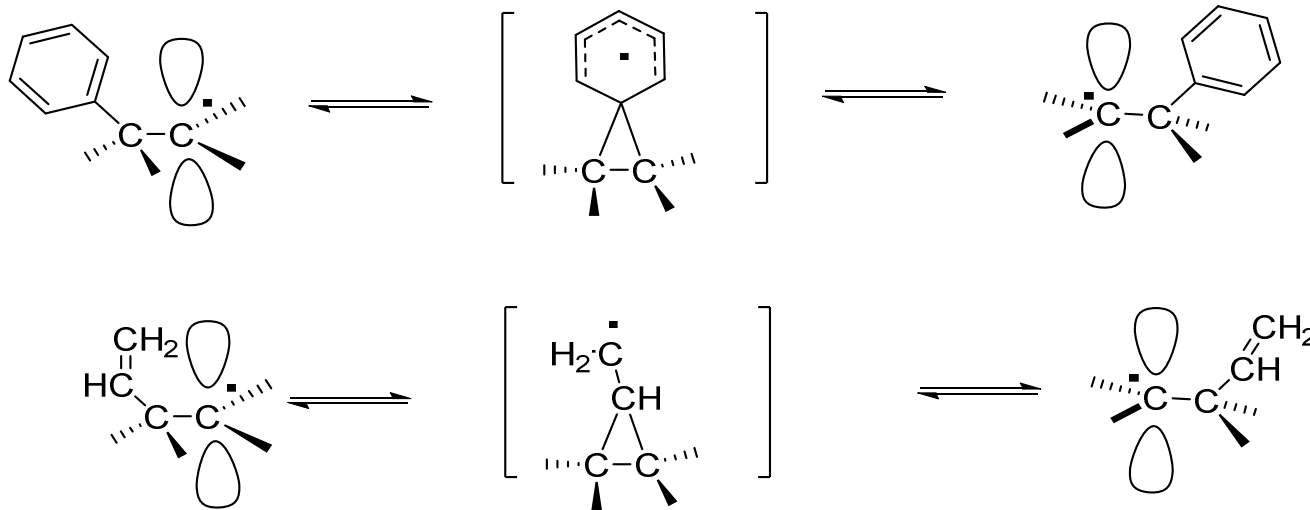
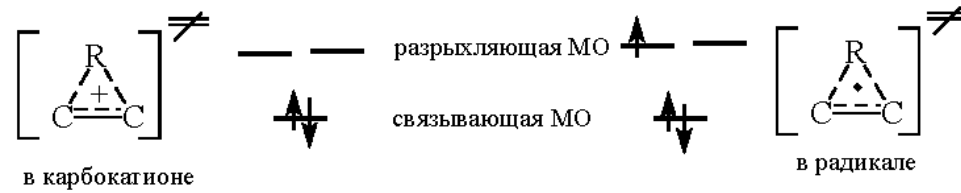


радикалы, стабилизированные
функциональными группами

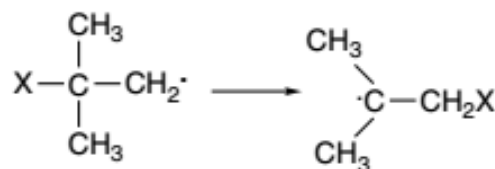
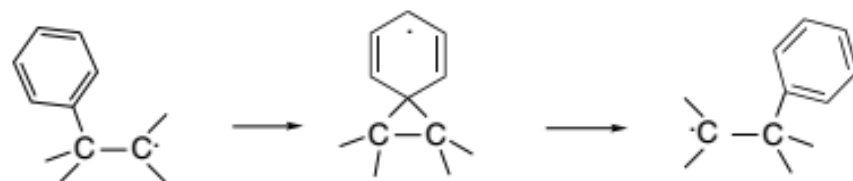
Радикалы стабілізують:

- електроноакцепторні групи;
- електронодонорні групи;
- спряжені групи

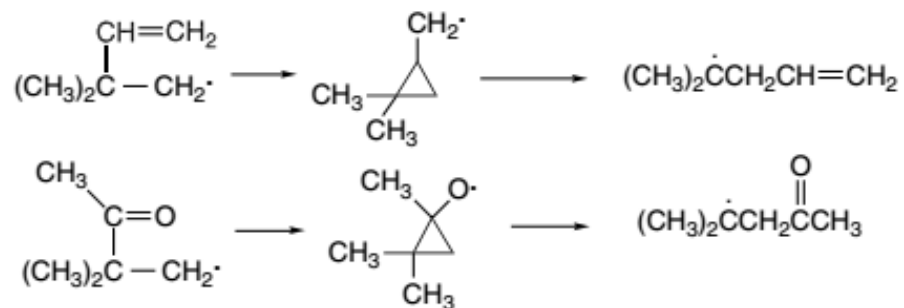
Термічні радикальні перегрупування



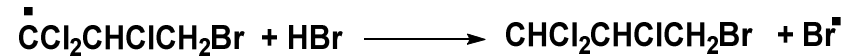
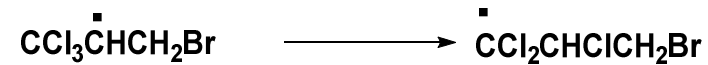
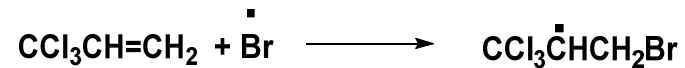
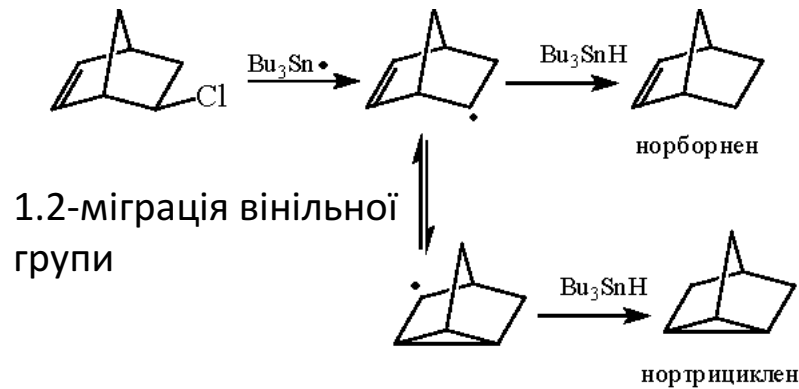
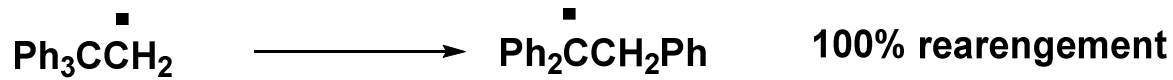
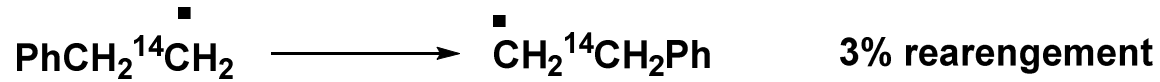
Термічні радикальні перегрупування



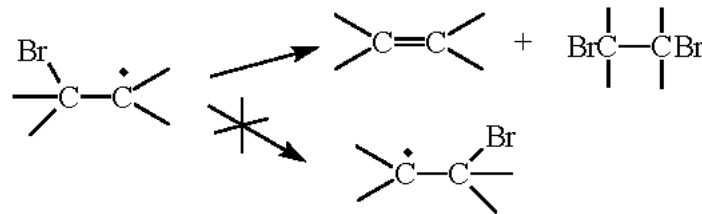
X	k (s^{-1})	E_a (kcal/mol)
Ph	7.6×10^2	11.8
$\text{CH}_2=\text{CH}$	10^7	5.7
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{C}$	9.3	12.8
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}=\text{O}$	1.5×10^5	7.8
$\text{N}\equiv\text{C}$	9.0	16.4



Термічні радикальні перегрупування

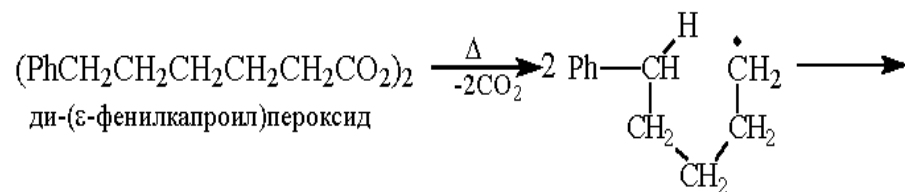


міграція атома Cl
атом F не мігрує

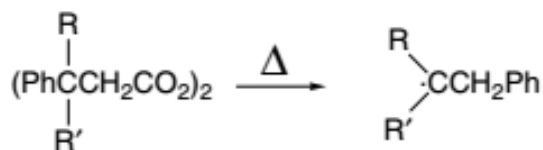
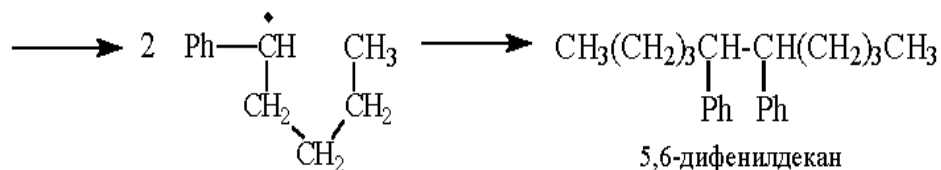


Для Br характерно
елімінування

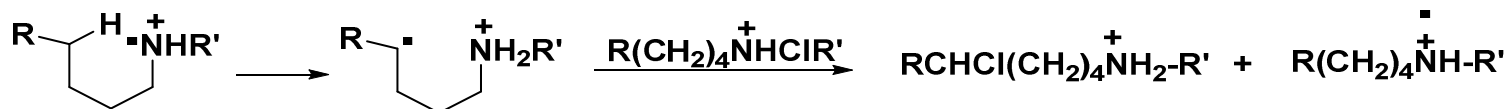
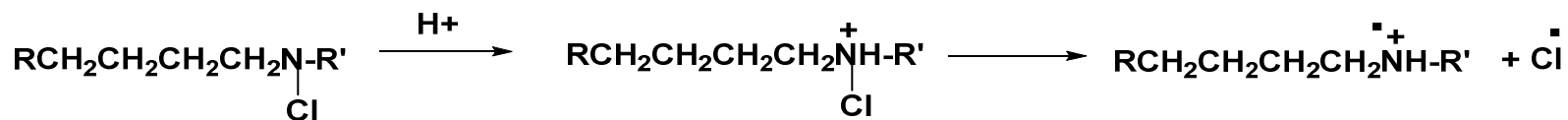
1,5-міграції радикала водню і радикалів в пероксидах



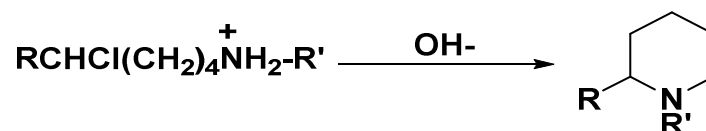
1,5-міграція Н від
С до С



R	R'	Rearrangement
CH ₃	H	39%
Ph	H	63%
Ph	Ph	100%

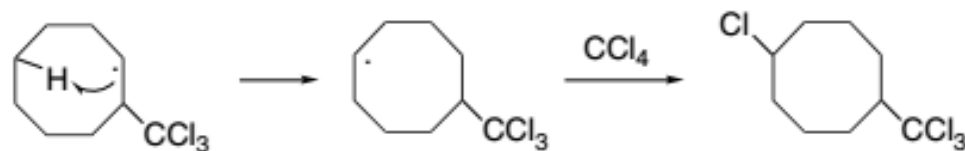
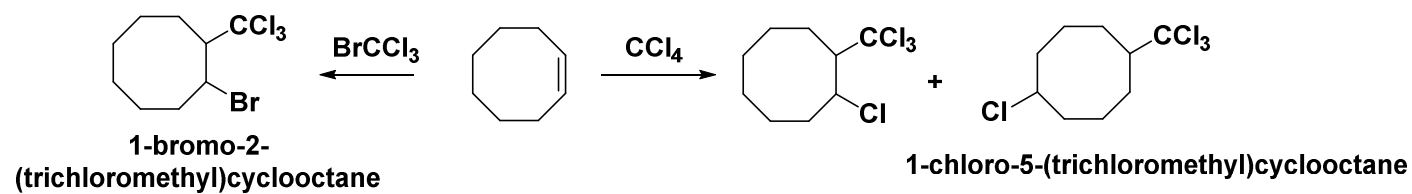
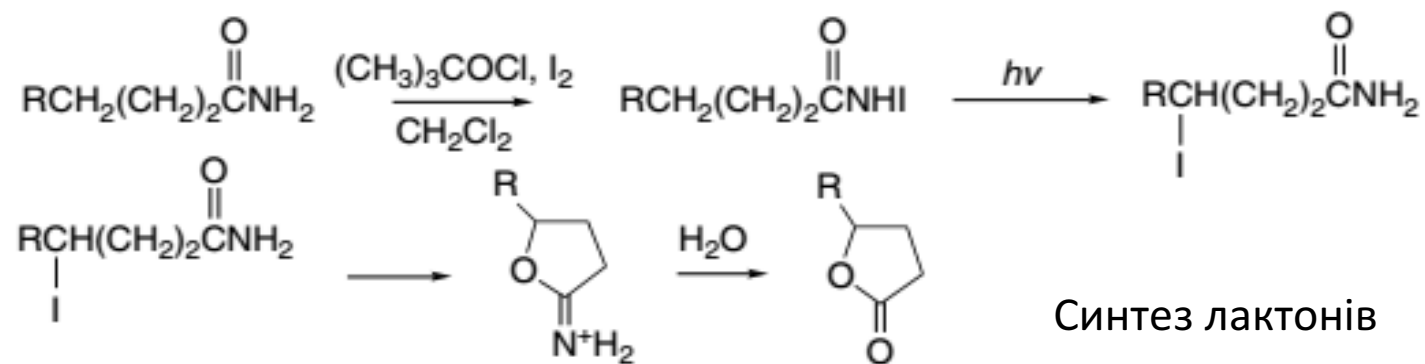


1,5-міграція Н від
С до N.

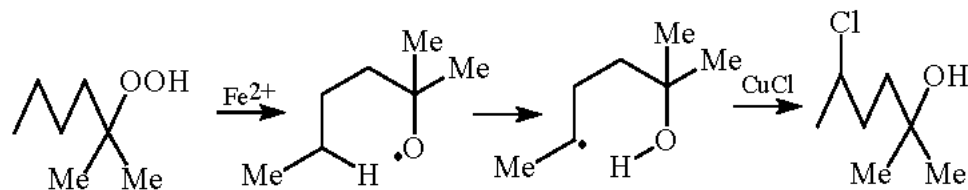


Реакція Гофмана-Леффлера

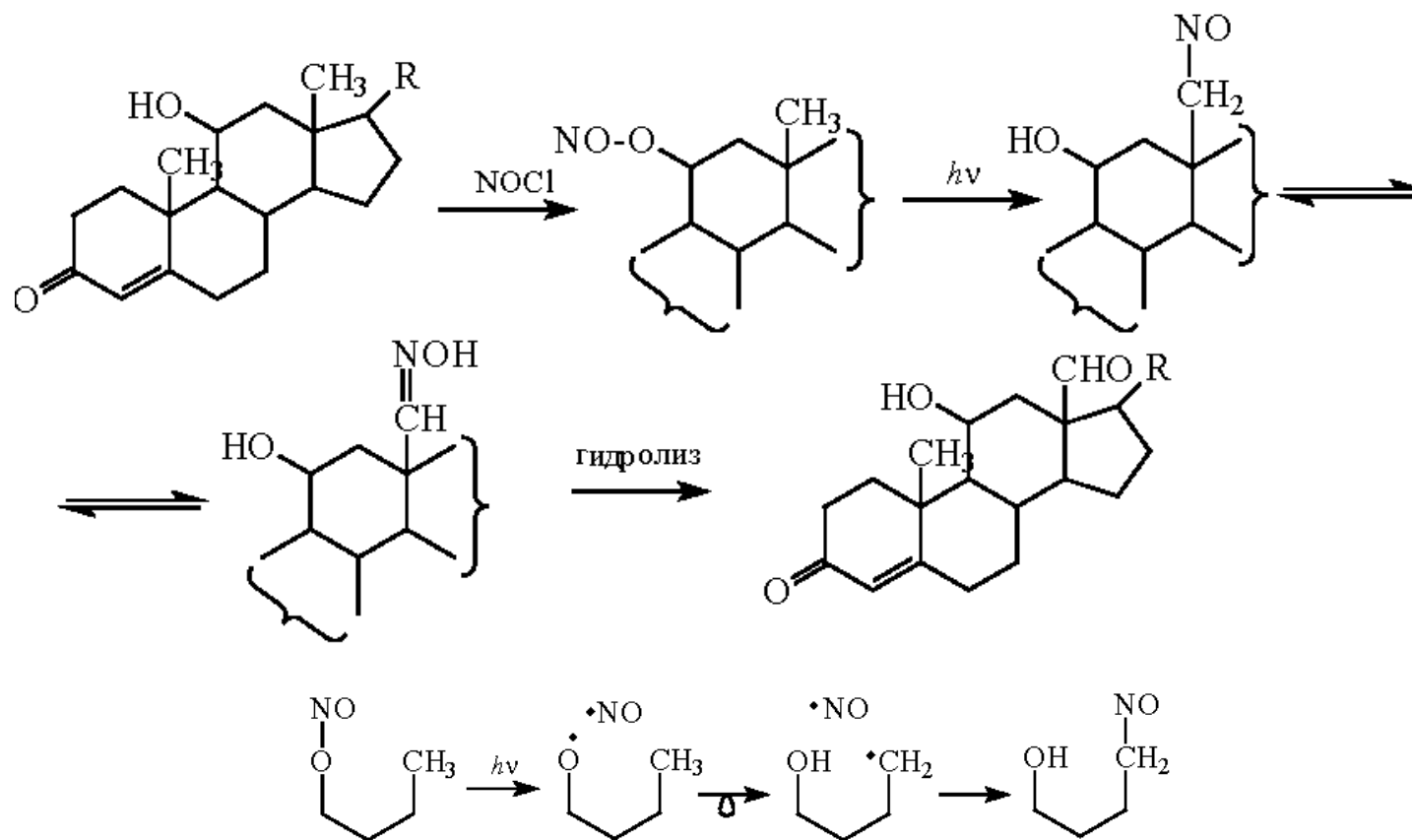
1,5-міграції радикала водню



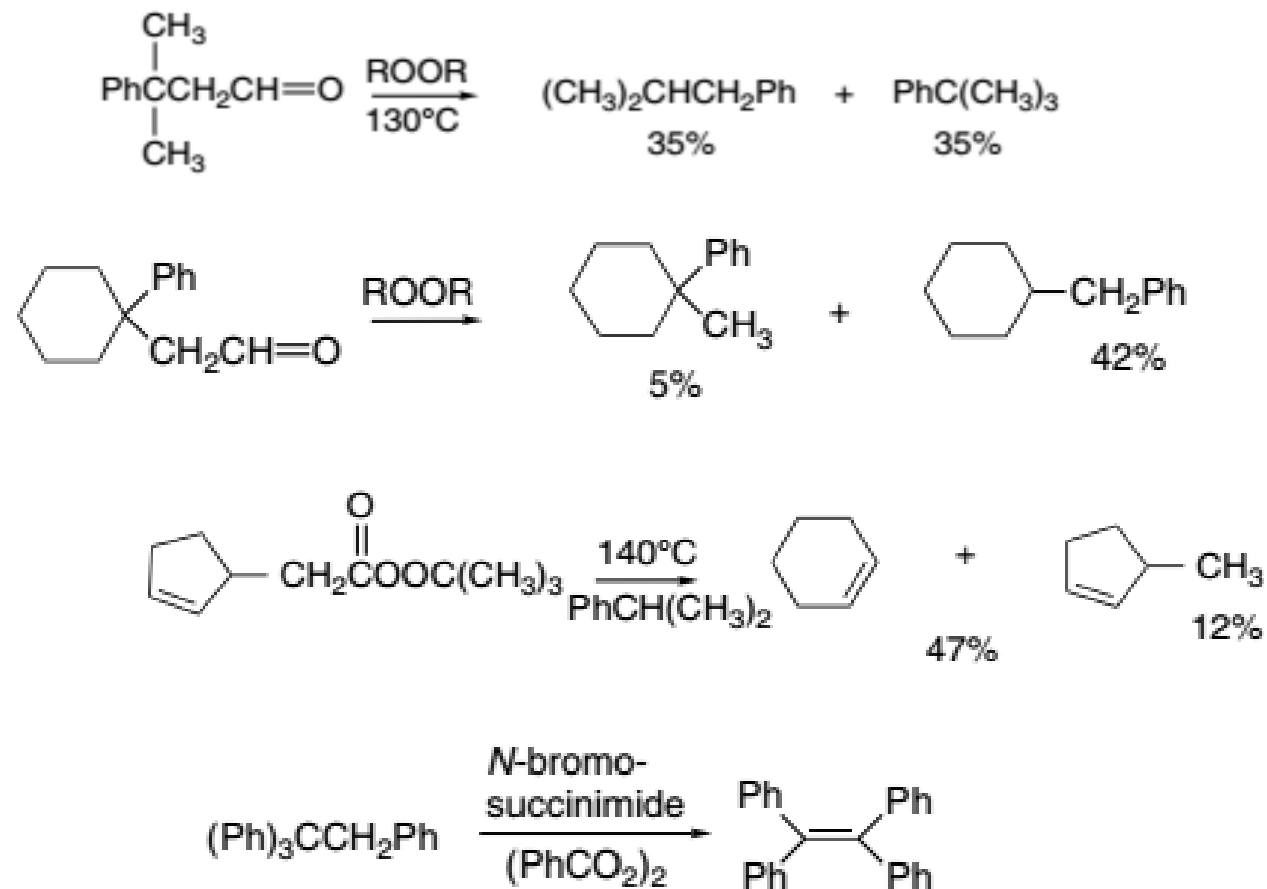
1,5-міграції радикала водню. Реакція Бартона



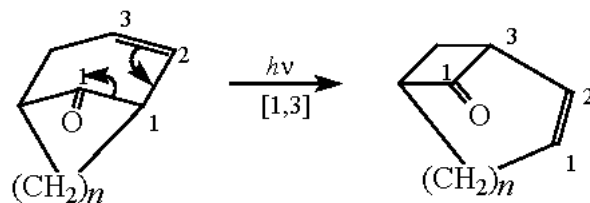
1,5 міграції атома Н
від С до О



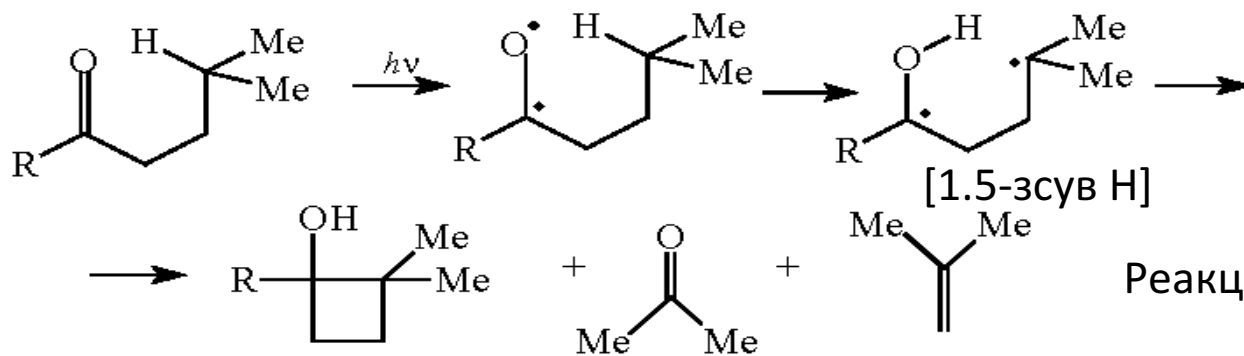
Термічні радикальні перегрупування



Фотохімічні перегрупування

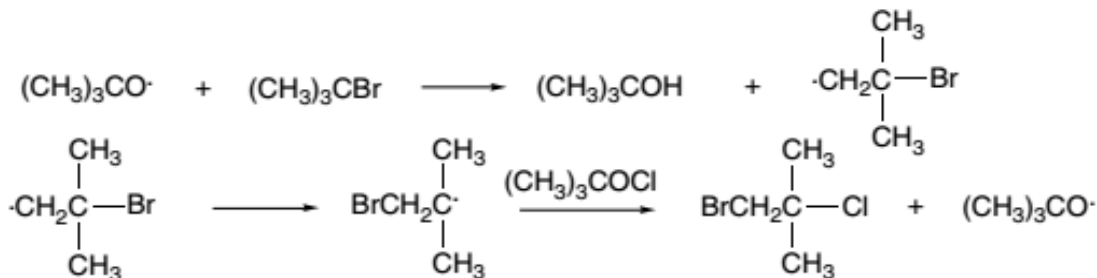
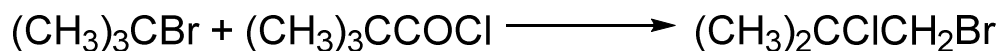


4n-топология Хюккеля,
супраповерхнева реакція,
збереження конфігурації
мігруючої групи

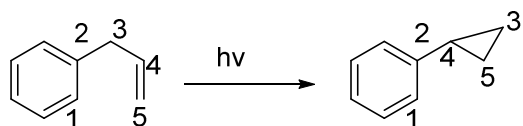
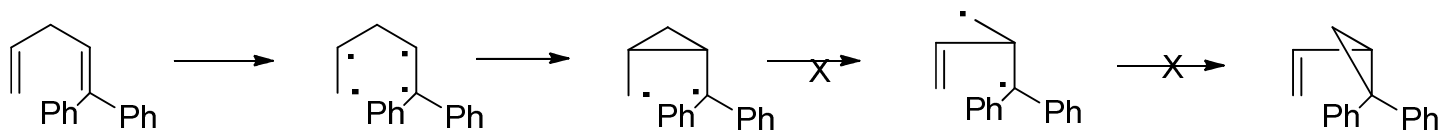


Реакція Норріша II типу

R=Me

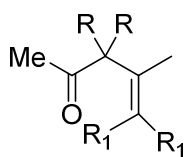


Приклади π-диметанових перегрупувань

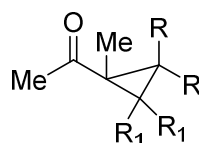
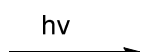


алілбензол

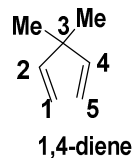
фенілциклопропан



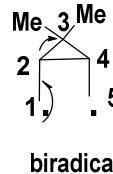
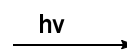
3-єнони



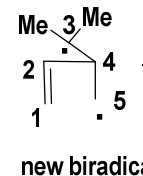
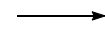
ацилциклопропани



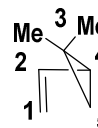
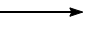
1,4-diene



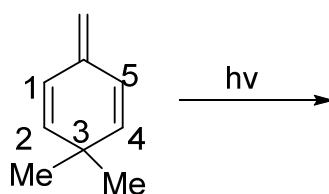
biradical



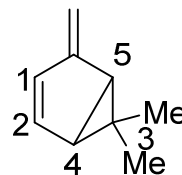
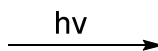
new biradical



vinylcyclopropane

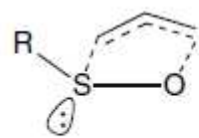
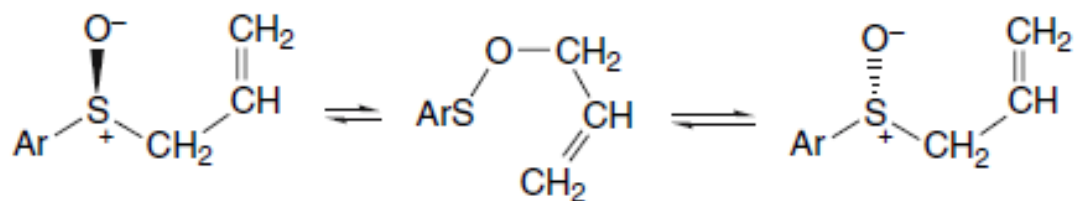
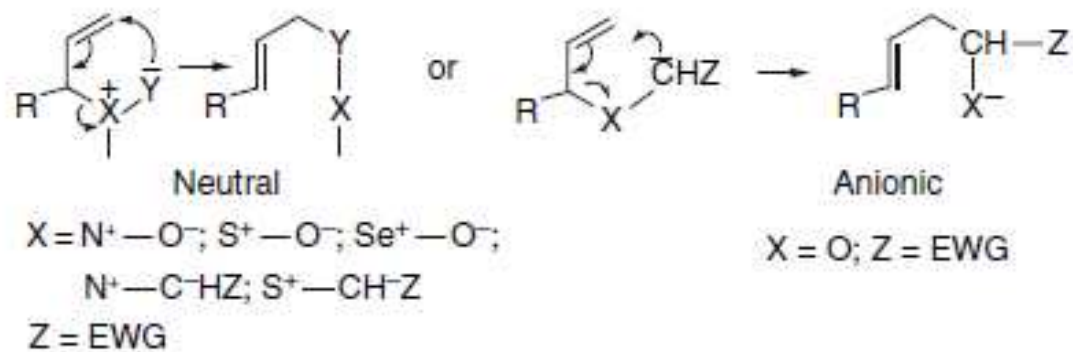


3,3-dimethyl-6-methylenecyclohexa-1,4-diene

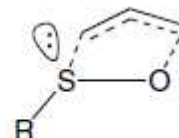


6,6-dimethyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hex-2-ene

[2,3]-сигматропні зсуви

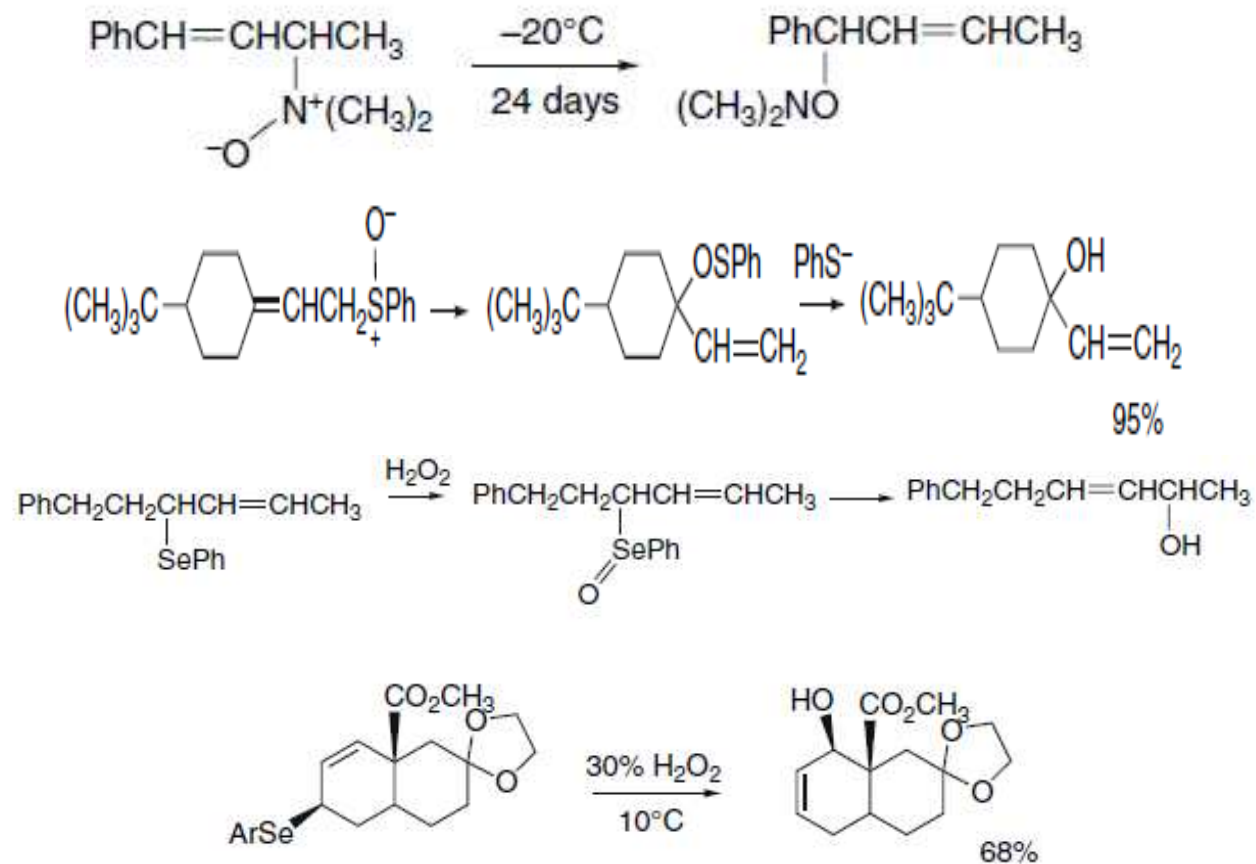


endo TS



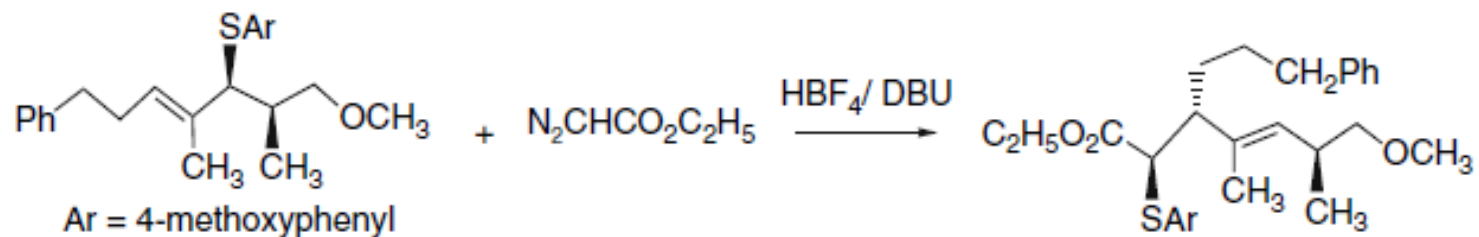
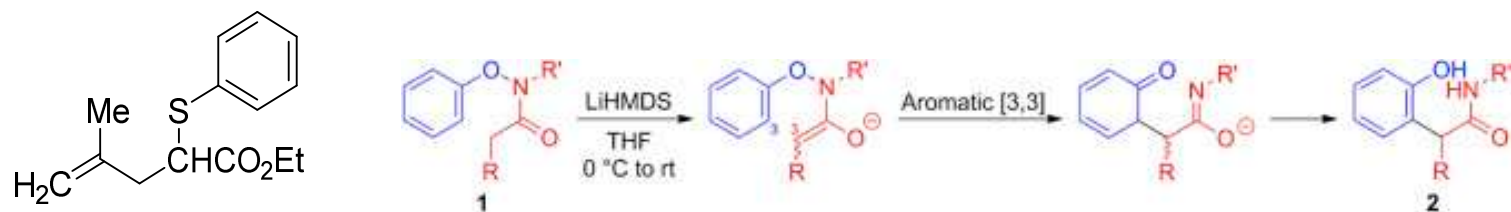
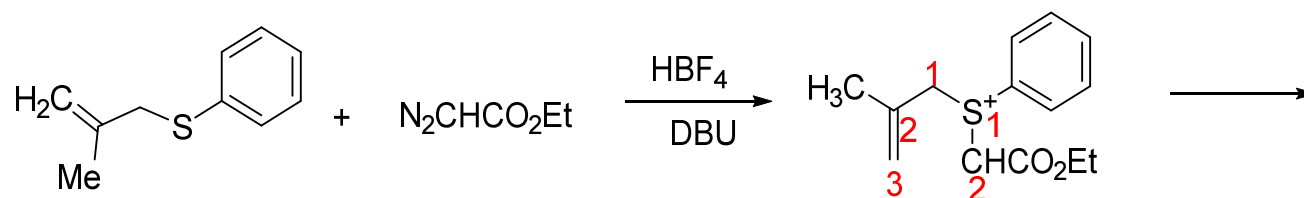
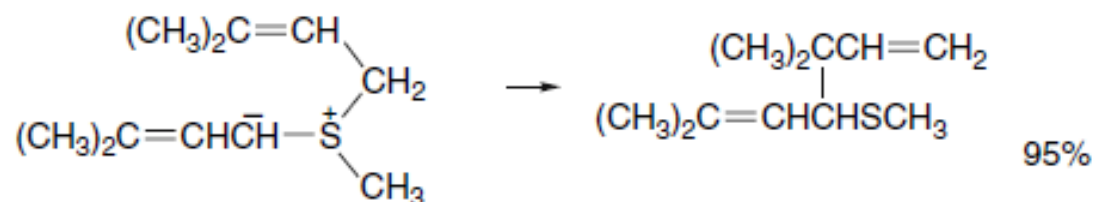
exo TS

Перегрупування алілсульфоксидів, селеноксидів і аміноксидів

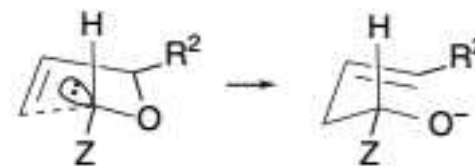
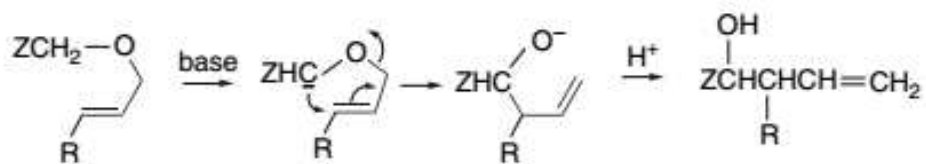


Ref. 278

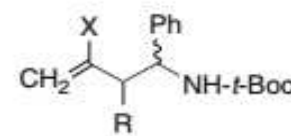
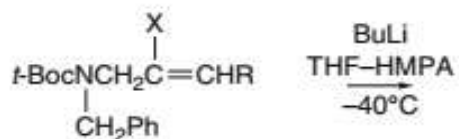
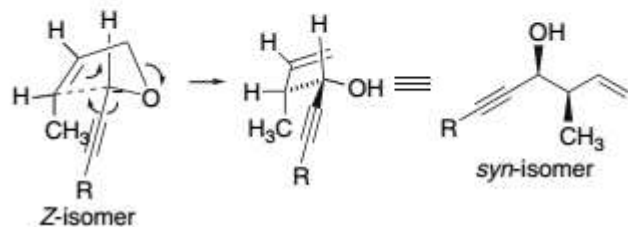
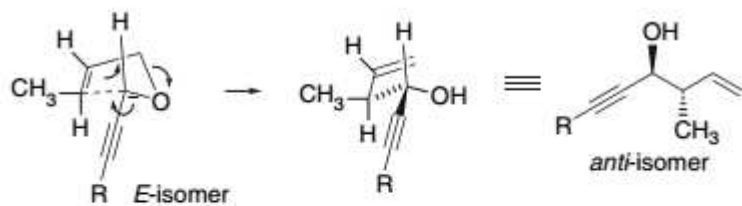
[2,3]-сигматропні зсуви – алілсульфоній іліди



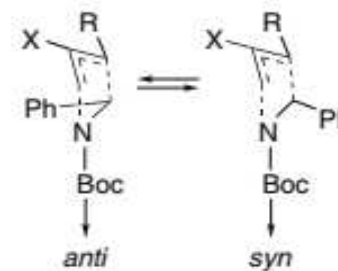
Аніонне перегрупування Віттіга, аза-Віттіг,



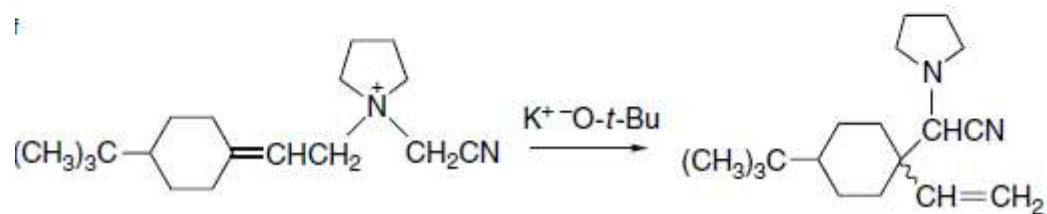
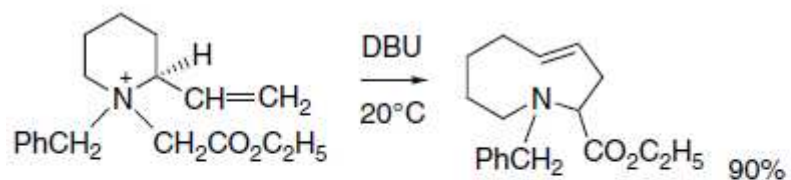
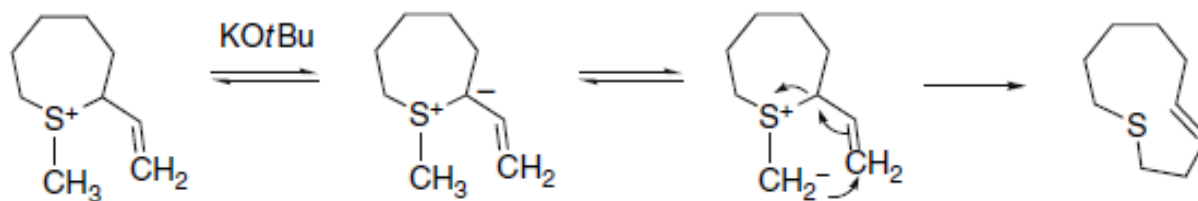
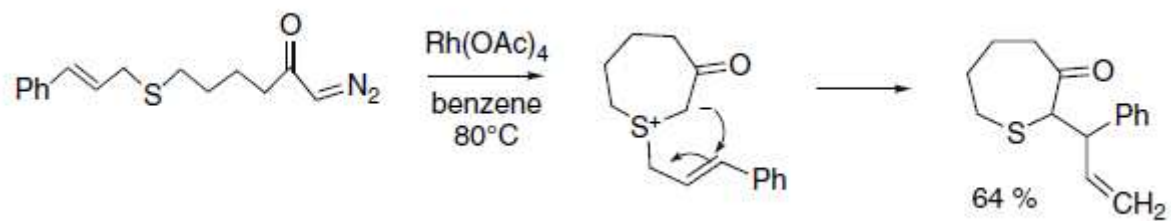
Перехідний стан перегрупування



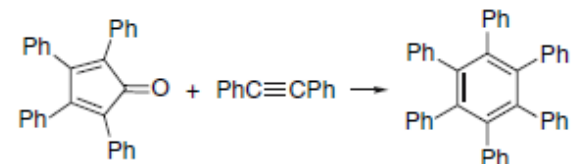
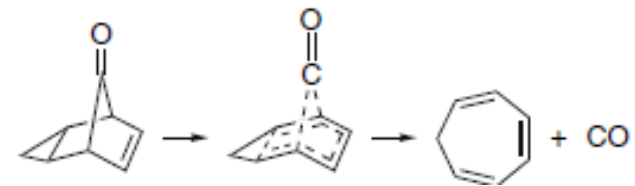
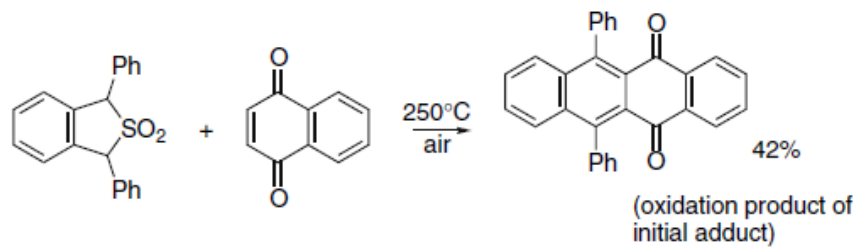
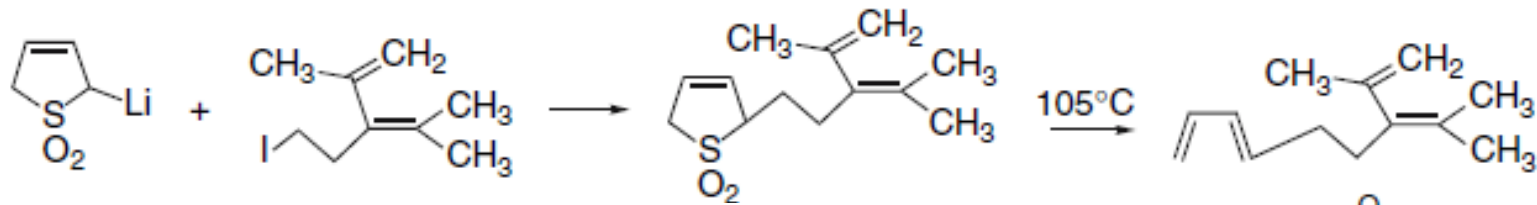
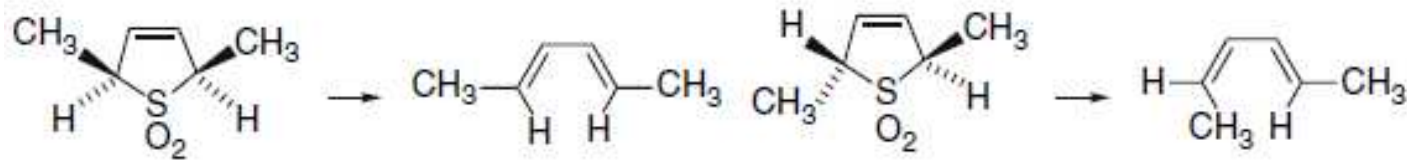
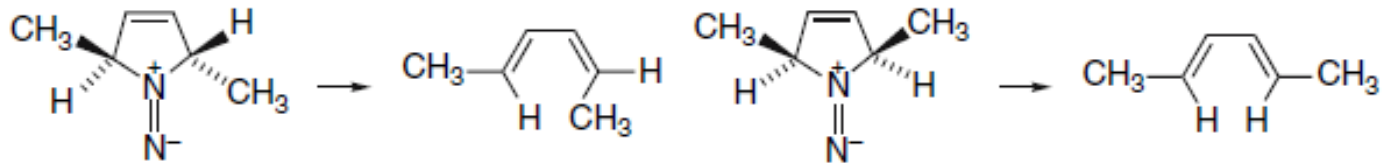
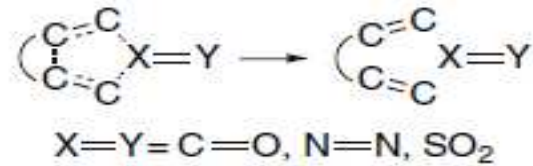
R	X	<i>anti</i> : <i>syn</i>
CH_3	H	3:2
C_2H_5	H	1:1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H	4:3
CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	<1:20
C_2H_5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1:18
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1:11



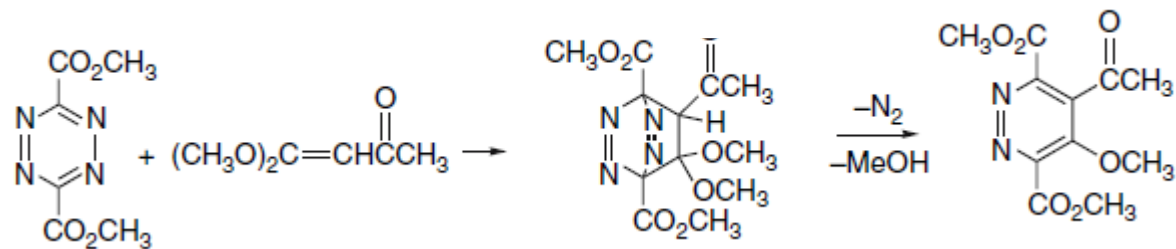
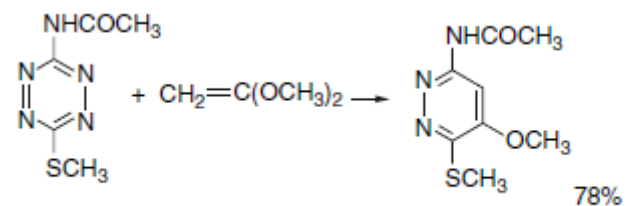
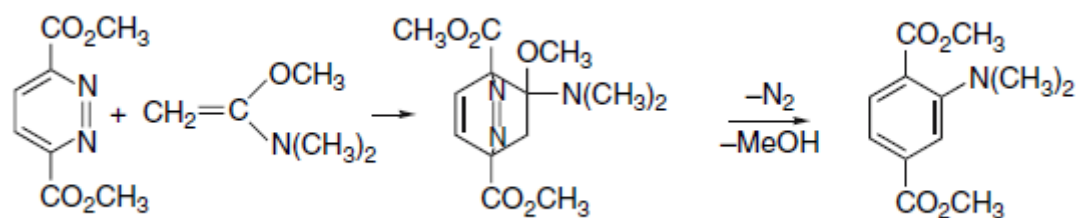
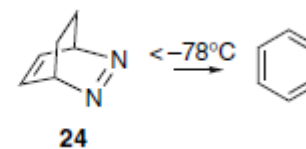
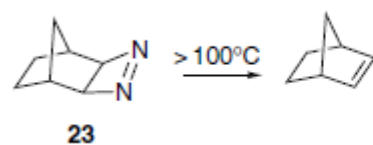
[2,3]-сигматропні зсуви



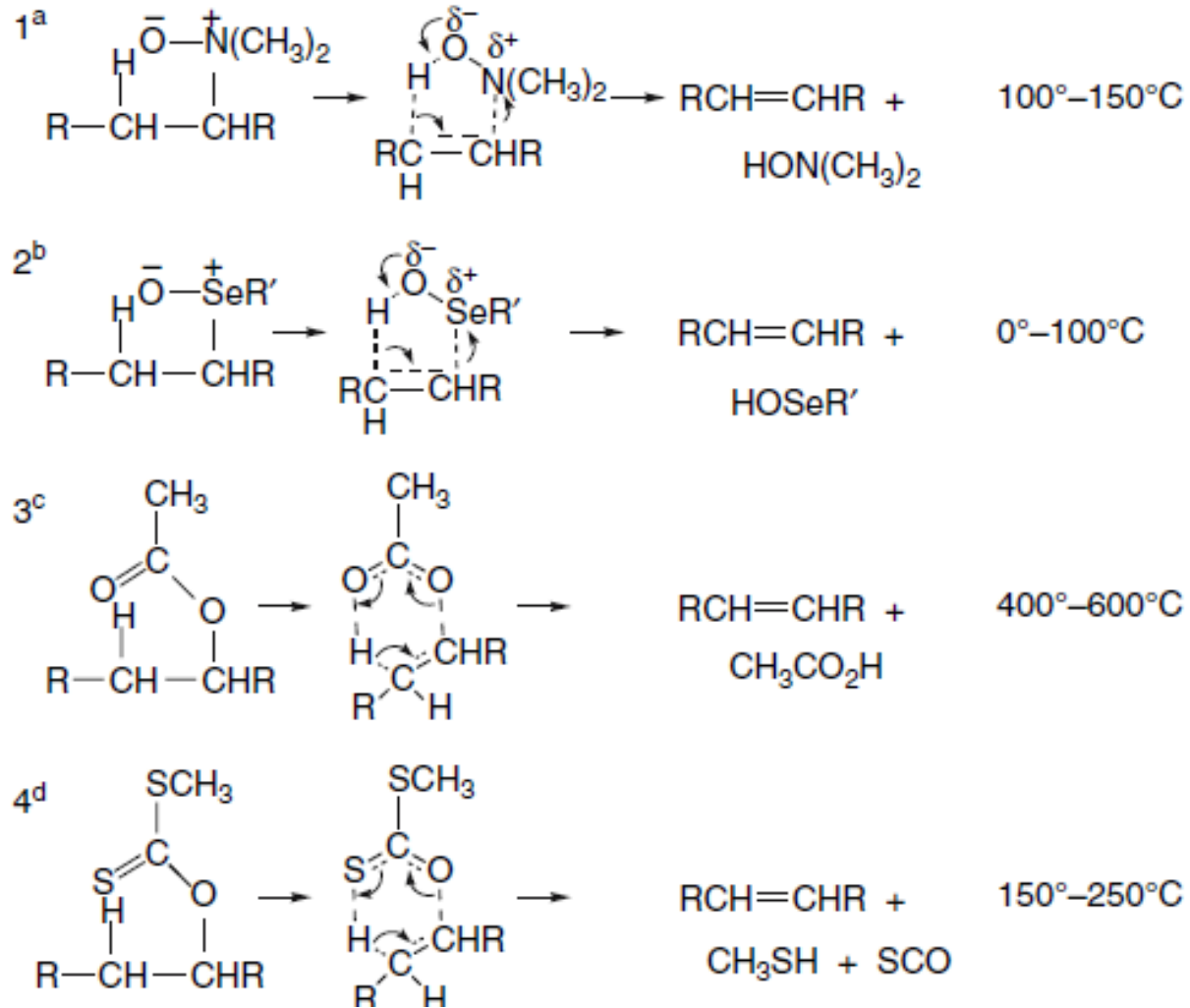
Термічні хелетропні реакції



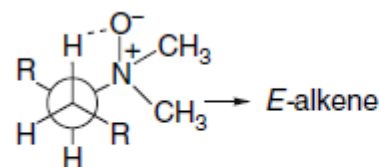
Розклад циклічних азосполук



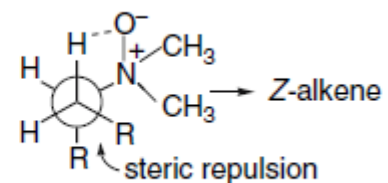
Термічне син-β-елімінування (ЦПС)



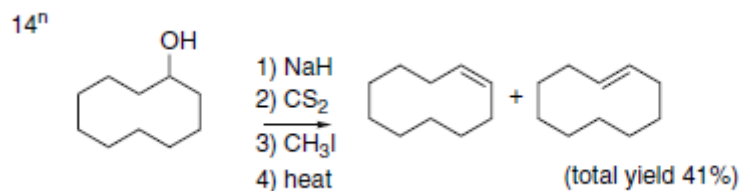
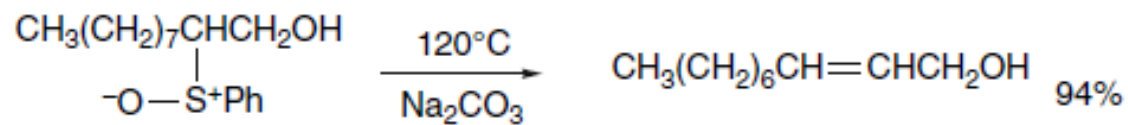
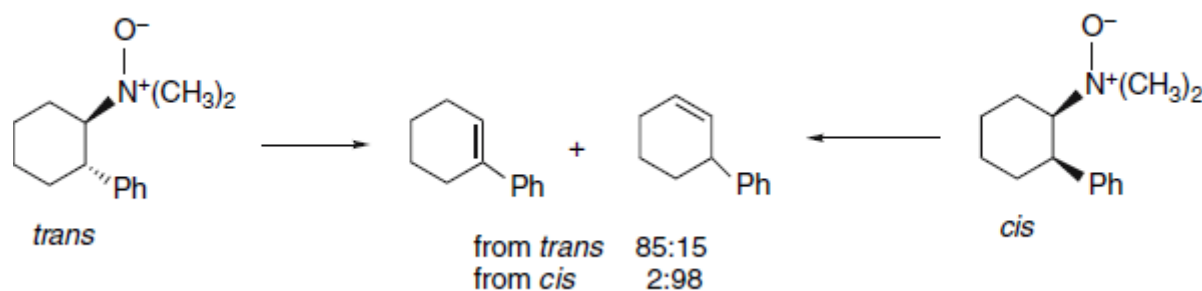
Термічне β-елімінування



more favorable



less favorable



Піроліз ацетатів і ксантантних ефірів

