

# Електроциклічні реакції

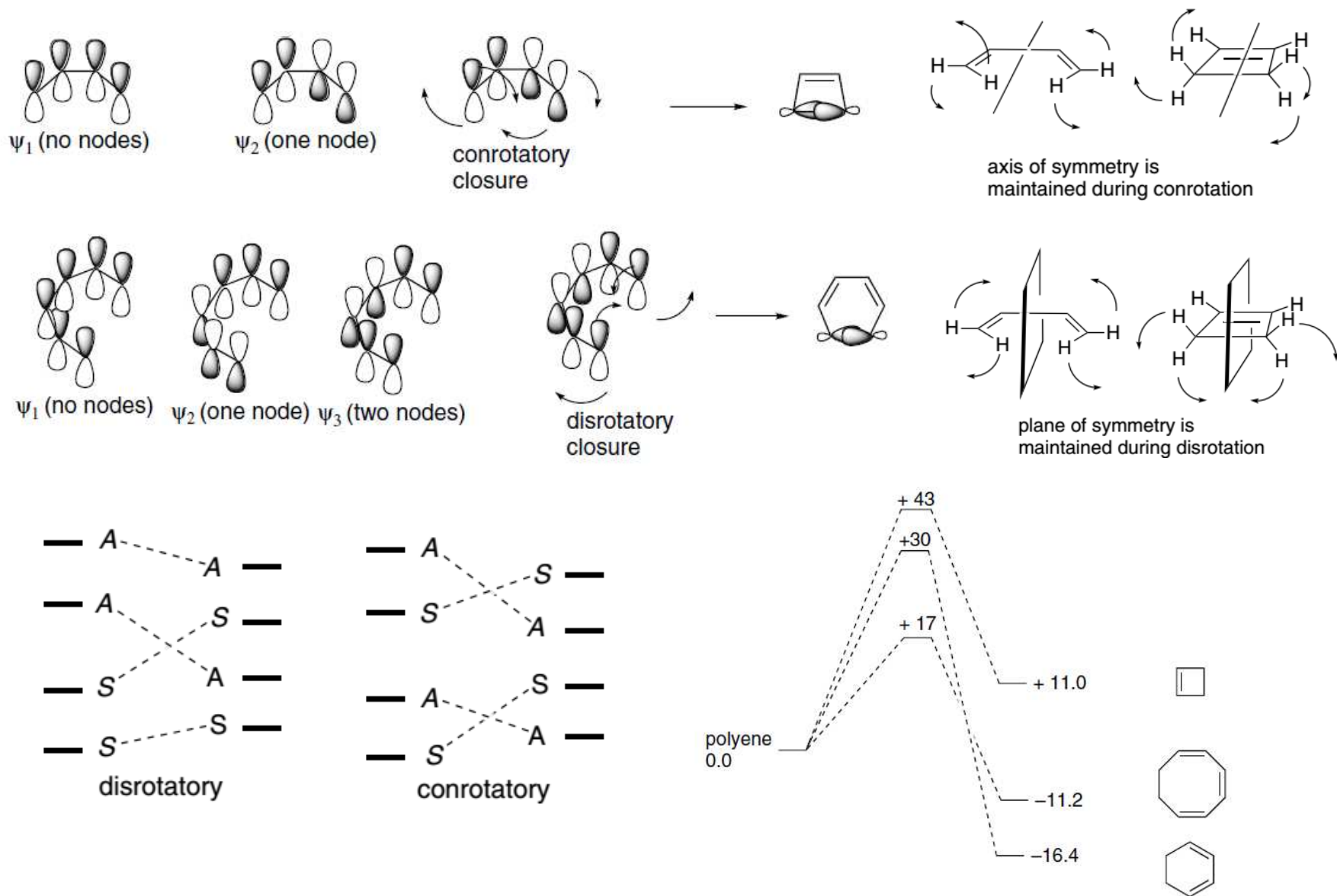


Fig. 10.27. Summary of relative  $E_a$  and  $\Delta H$  relationships in kcal/mol for electrocyclic reactions of conjugated dienes, trienes, and tetraenes.

# Електроциклічні реакції

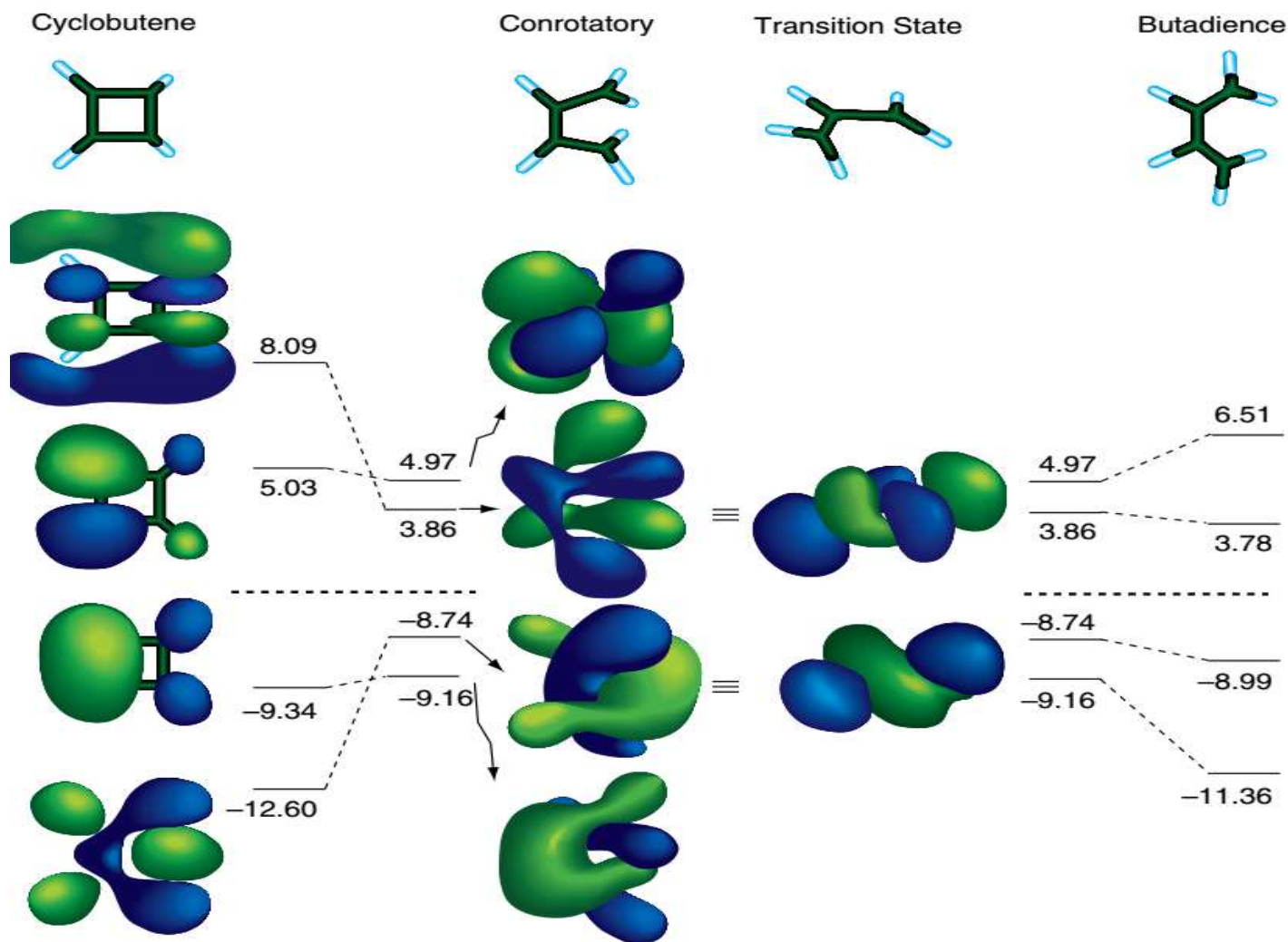
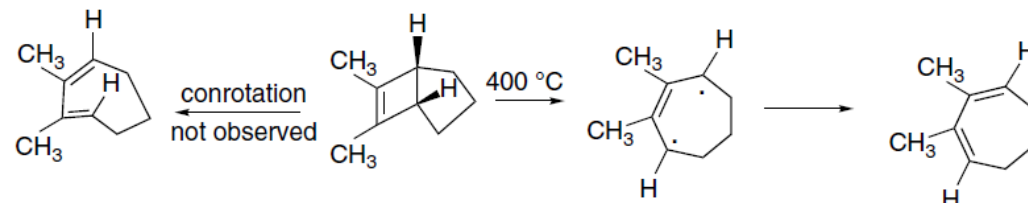
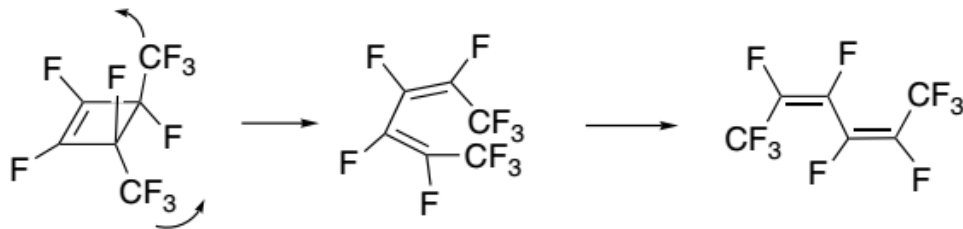
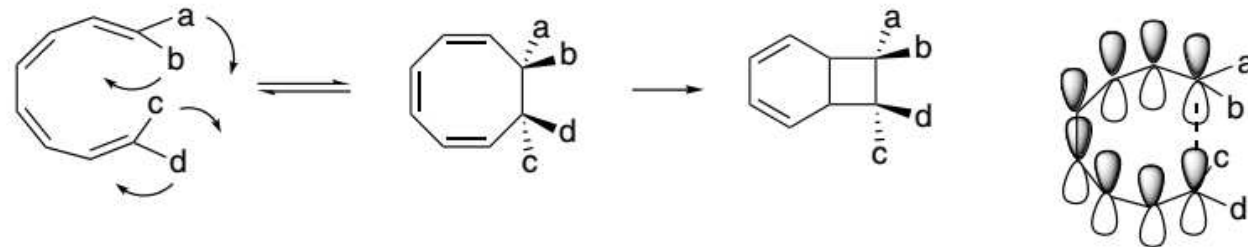
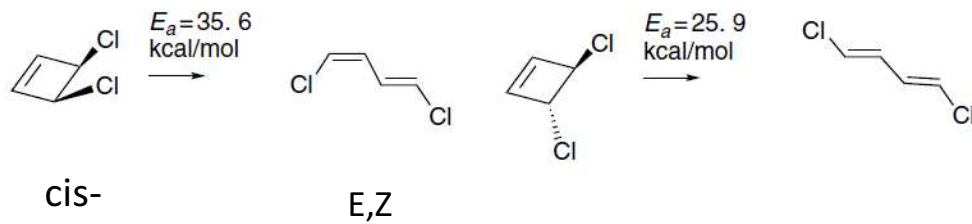
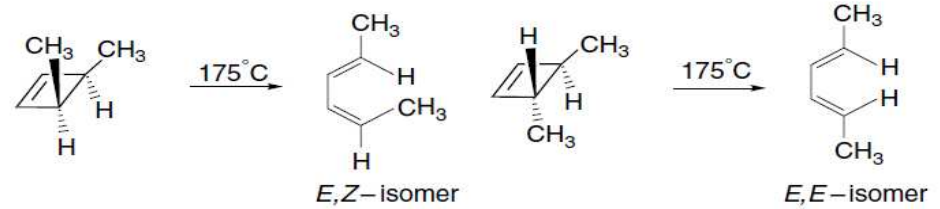


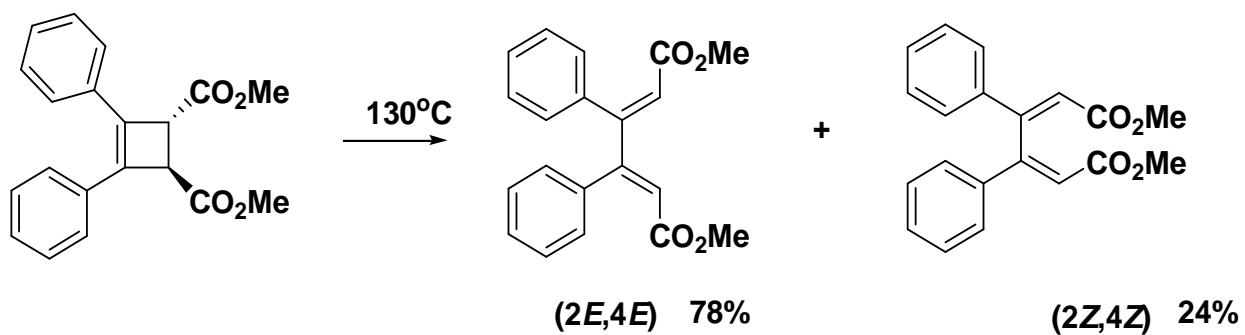
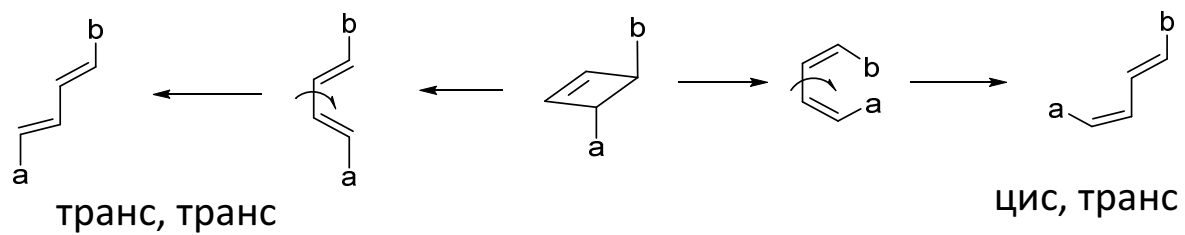
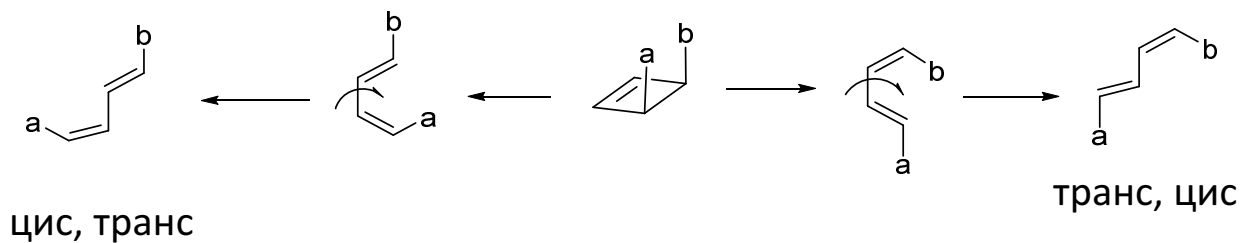
fig. 10.25. Correlation of orbitals of cyclobutene with the conrotatory transition state and the product, 1,3-butadiene. Energies (in eV) are from HF/6-31G(d) computations. Reproduced from *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 5072 (2003), by permission of the American Chemical Society.

# Електроциклічні реакції

Orbital Symmetry Rules for Electrocyclic Reactions		
Electrons	Hückel (disrotatory)	Möbius (conrotatory)
2	Aromatic	Antiaromatic
4	Antiaromatic	Aromatic
6	Aromatic	Antiaromatic
8	Antiaromatic	Aromatic

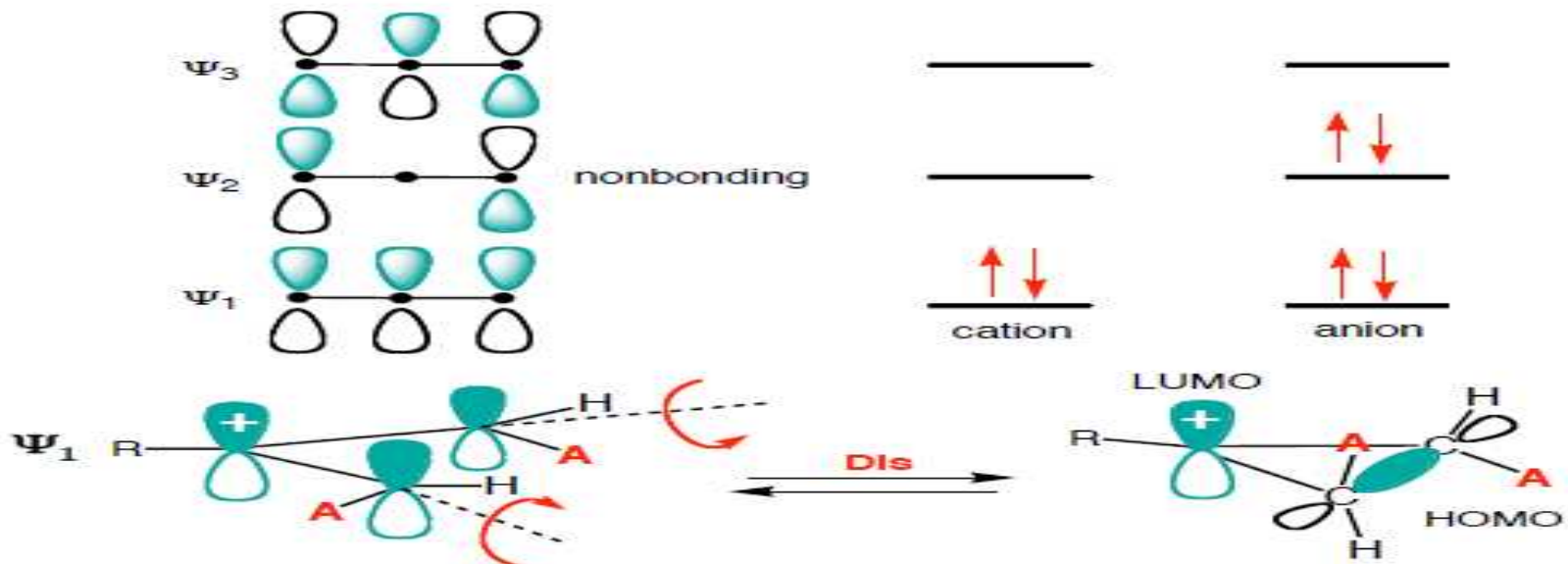
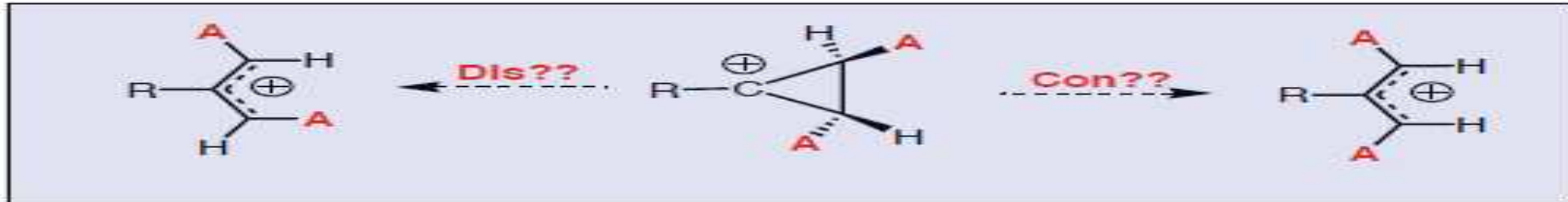


# Електроциклічні реакції



# Електроциклічні реакції

## Three-Atom Electrocyclizations (2 electrons)



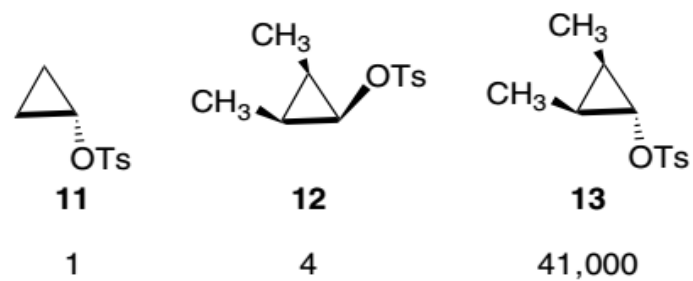
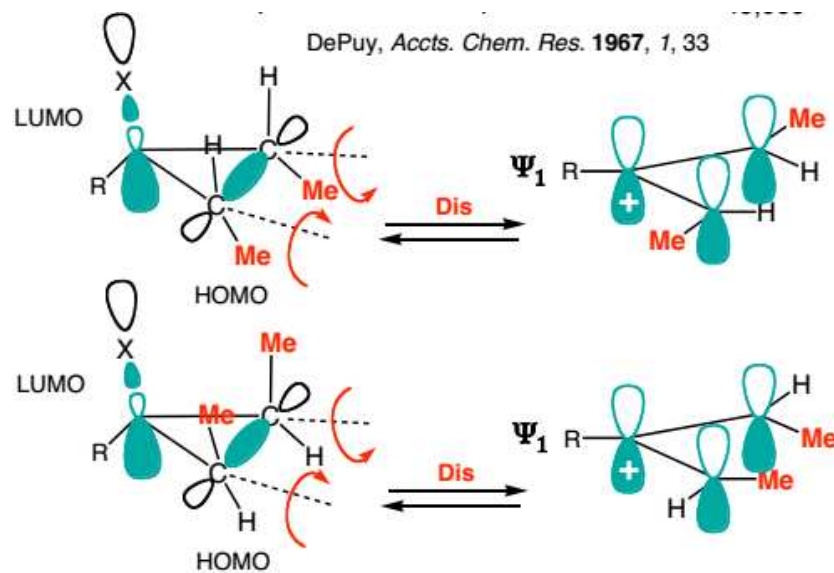
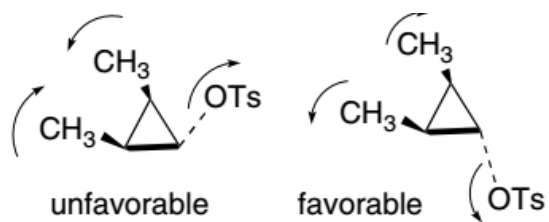
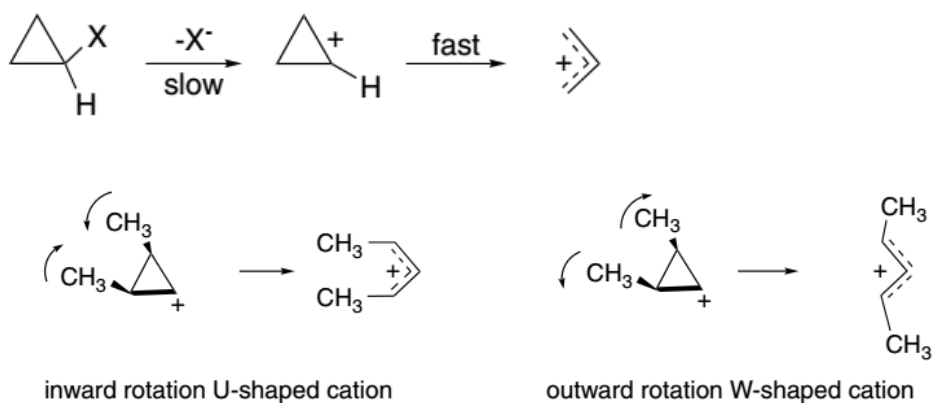
Note that there are two disrotatory modes



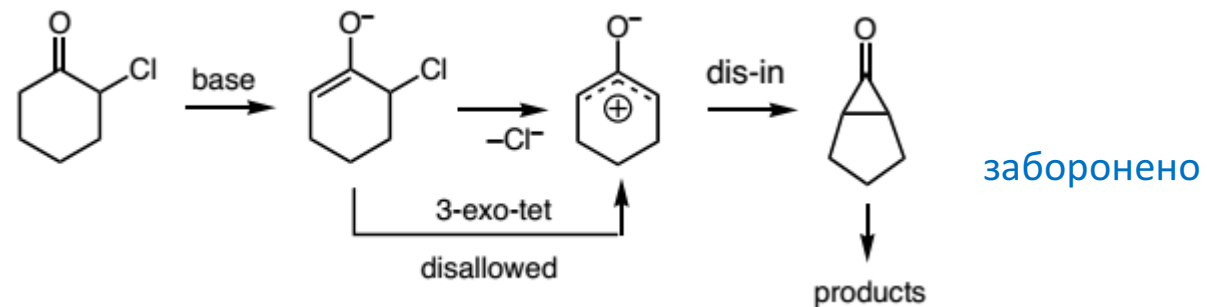
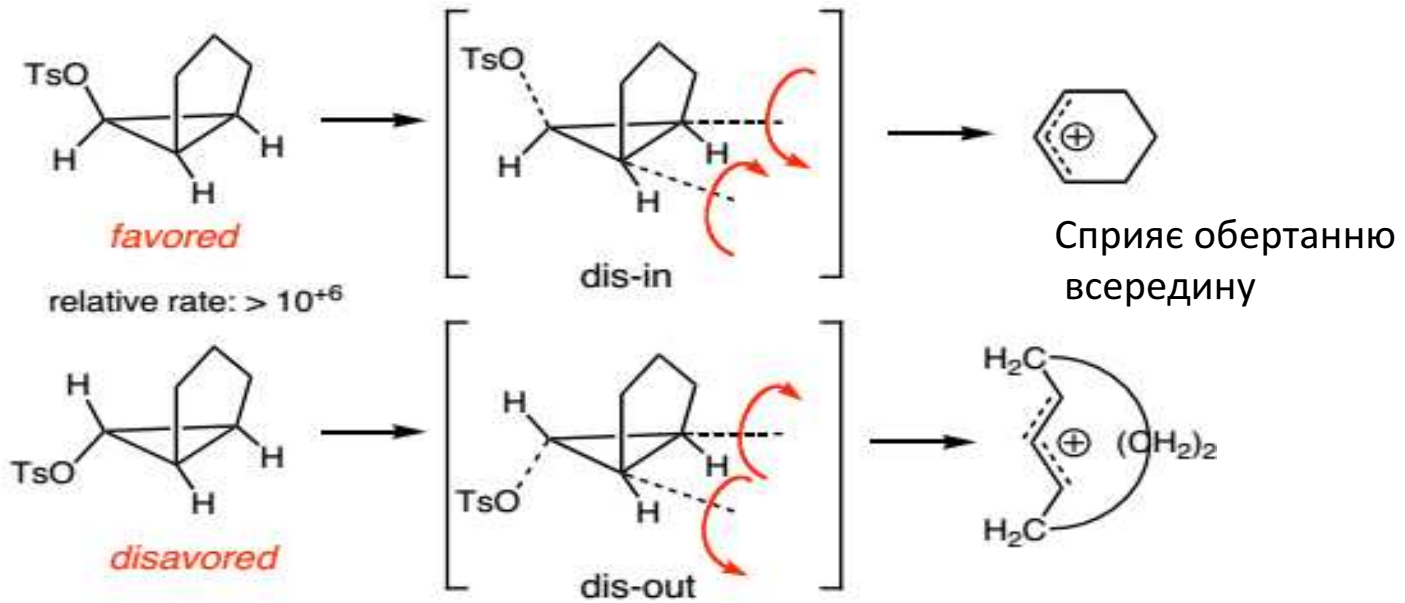
# Електроциклічні реакції

Двоелектронні електроциклічні реакції повинні проходити дисротаторно

Замісники в транс-положенні до відхідної групи обертаються назовні, в цис-положенні – всередину (Де Пюї, 1967)



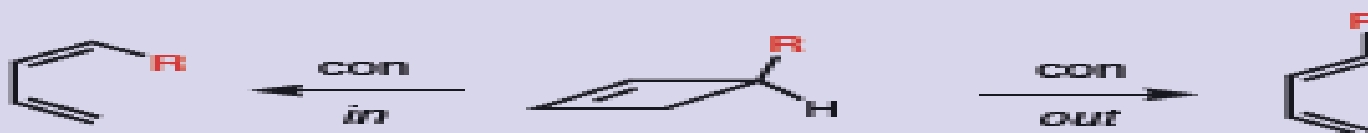
## Сольволіз циклопропільних похідних



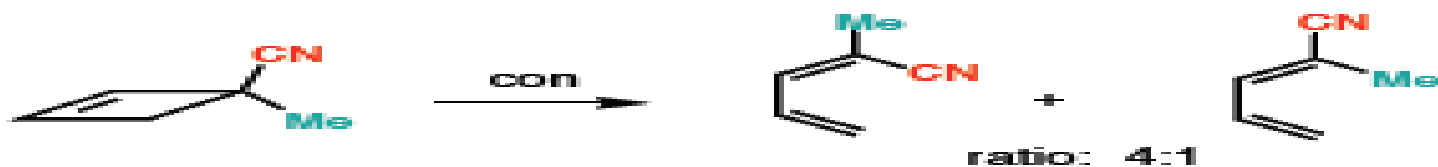
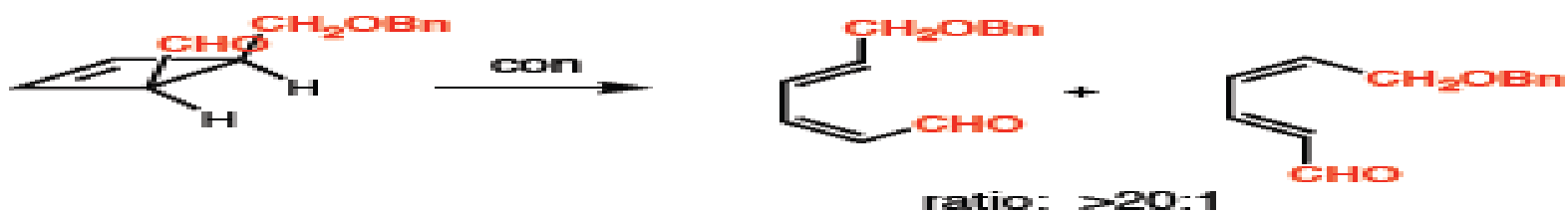
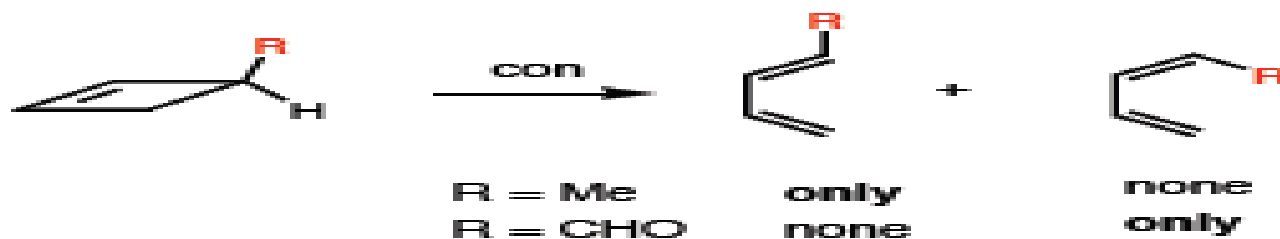
## Електроциклічні реакції

Torquoselectivity is defined as the predisposition of a given R substituent for a given conrotatory motion

Houk et al. *Acc. Chem. Res.* 1996, 29, 471



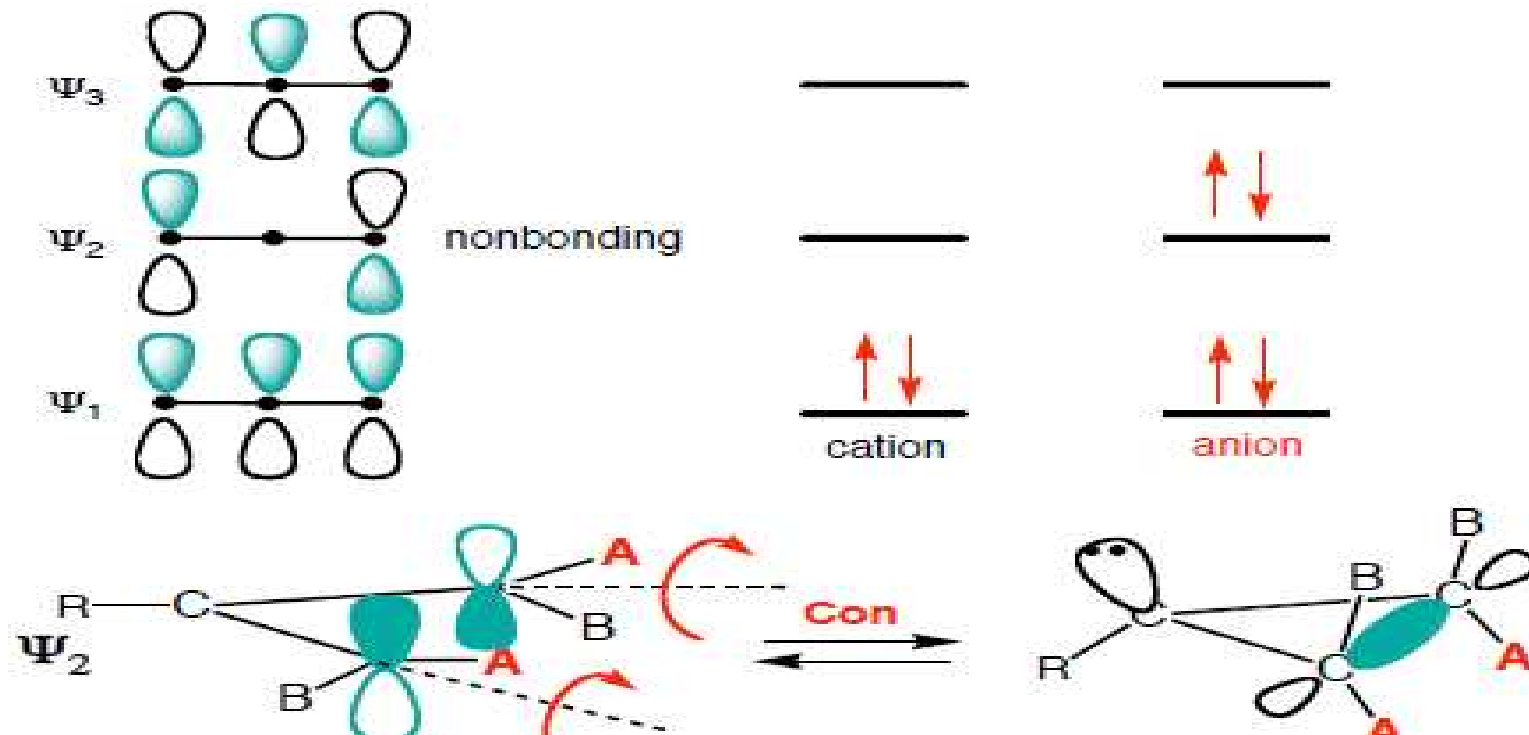
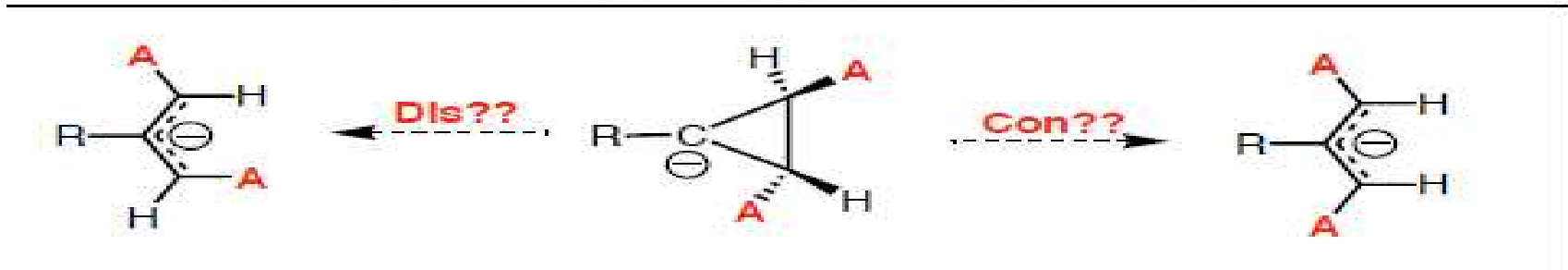
**Examples:** Donor substituents prefer con-out mode  
Pi acceptor substituents prefer con-in mode



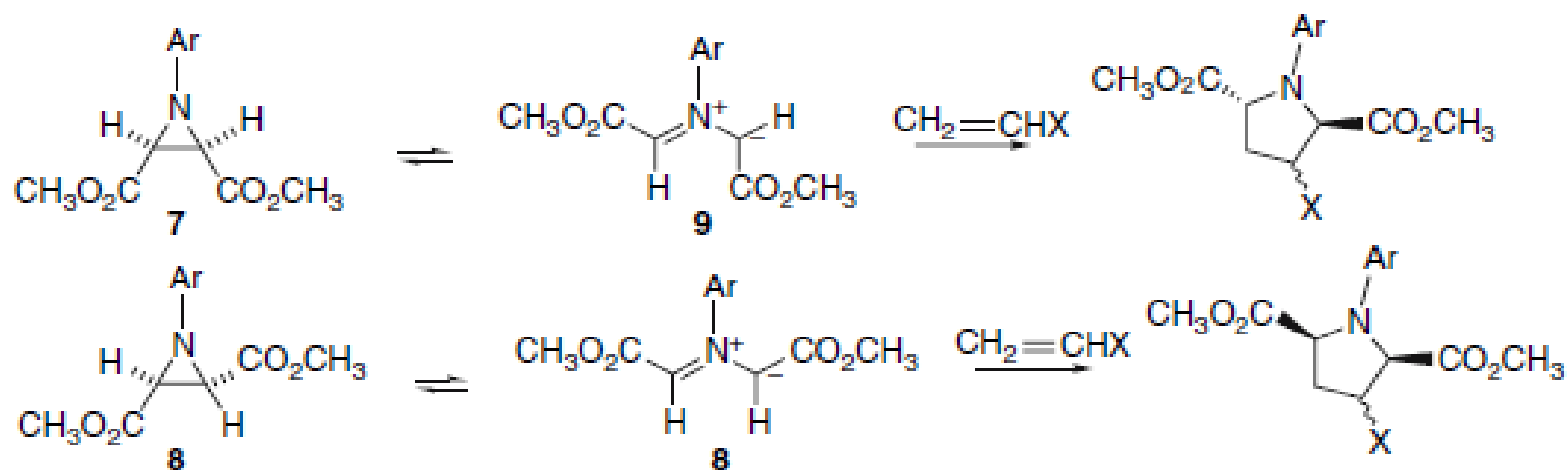
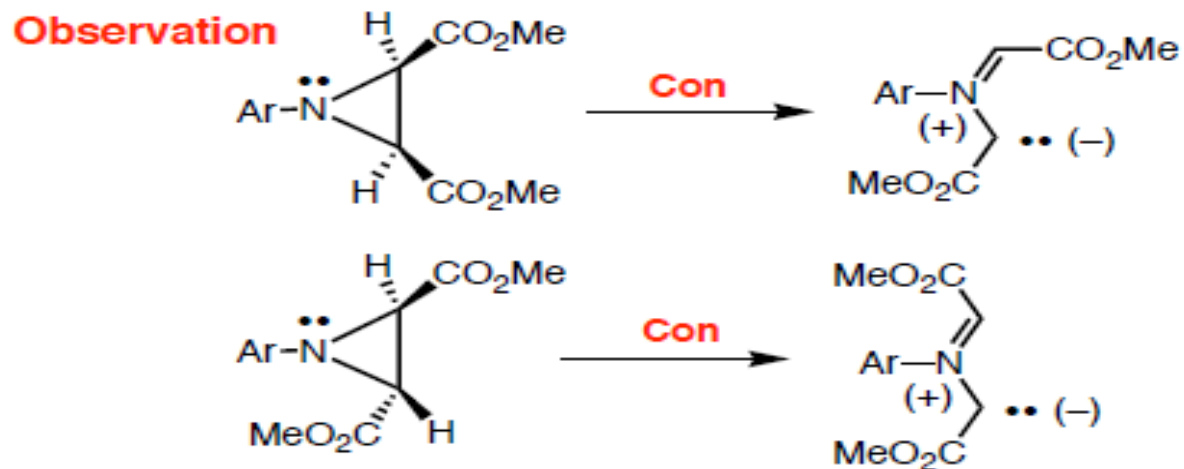


# Електроциклічні реакції

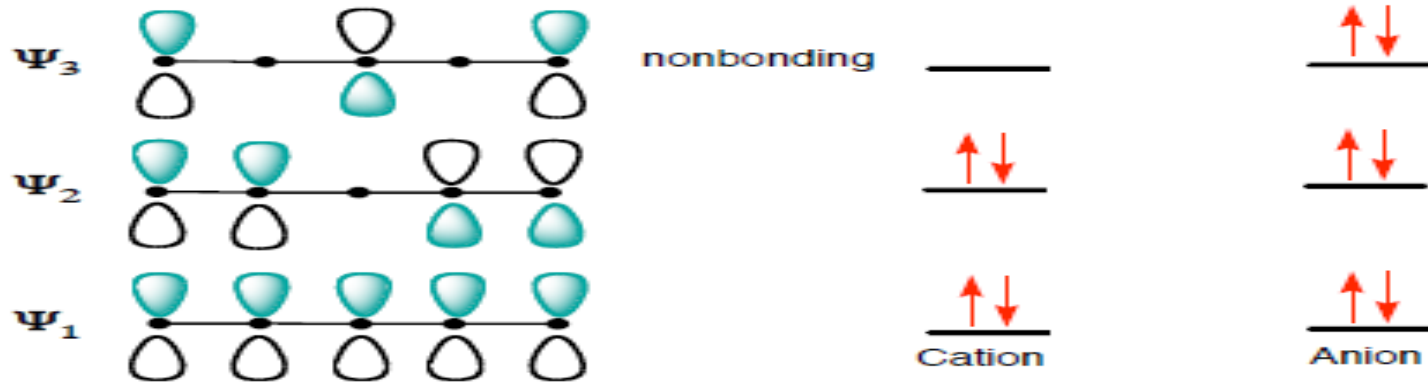
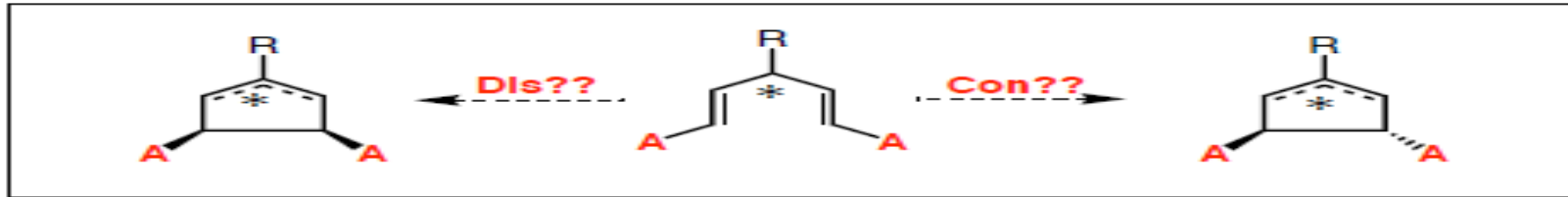
## Three-Atom Electrocyclizations (4 electrons)



## Електроциклічні реакції (4q, конротаторний процес). Розкриття азиридинів (Хьюзген)



# П'ятиатомні 4-х - (6-ти) - електронні процеси



## Pentadienyl Cation

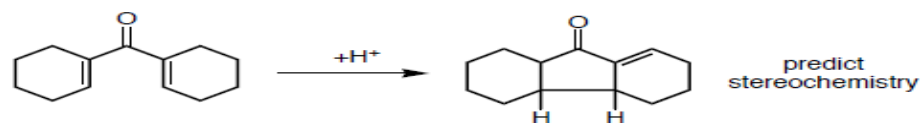
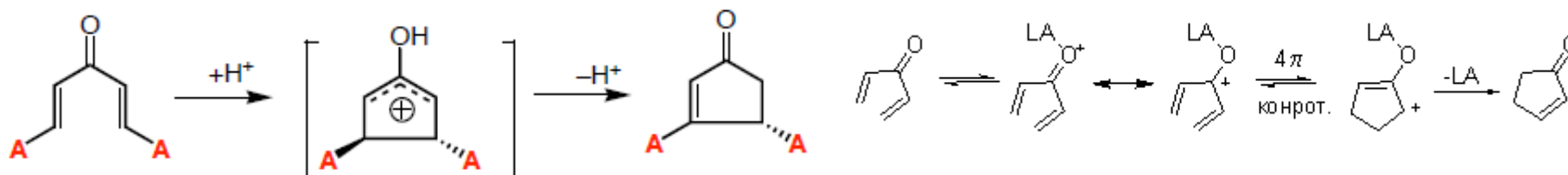


## Pentadienyl Anion

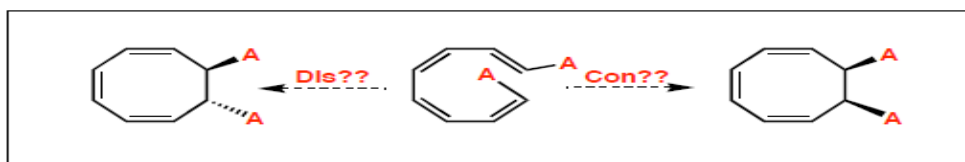


# Електроциклічні реакції

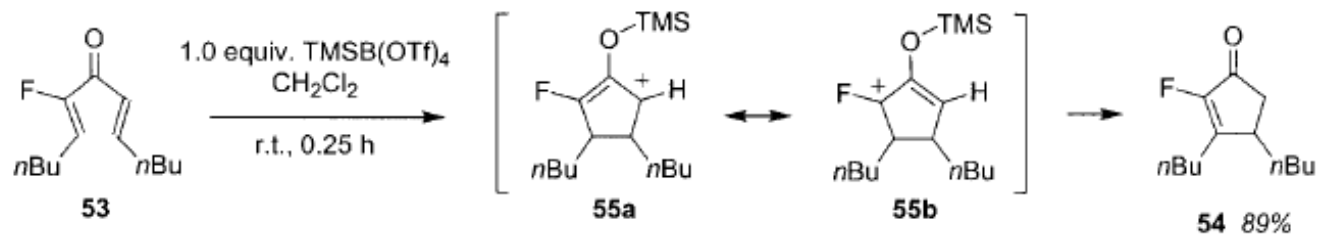
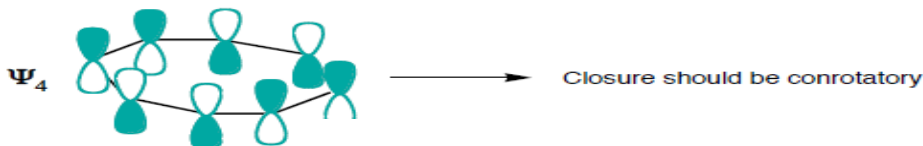
## The Nazarov Reaction



## Eight-Atom Electrocyclizations (8 electrons)

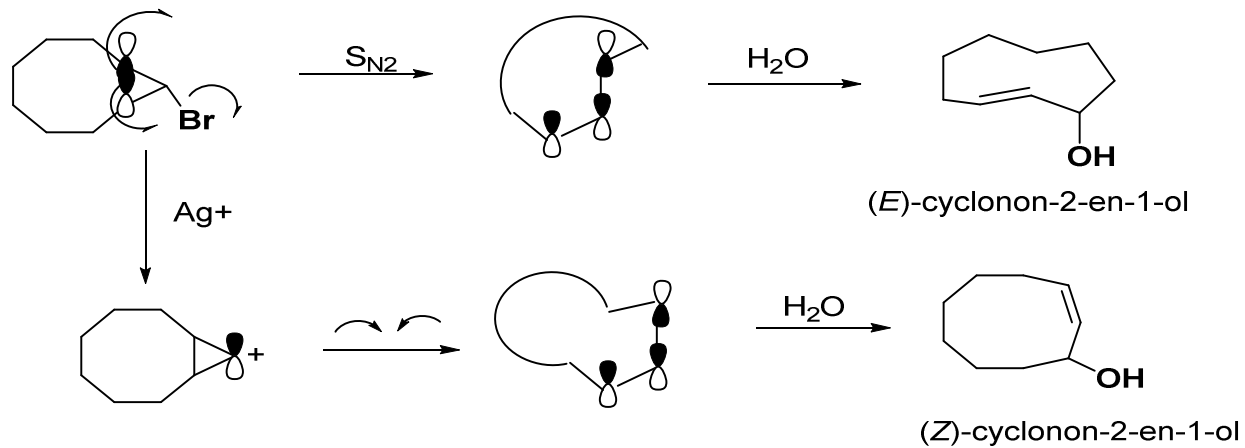
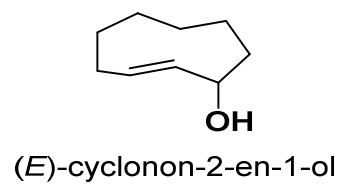
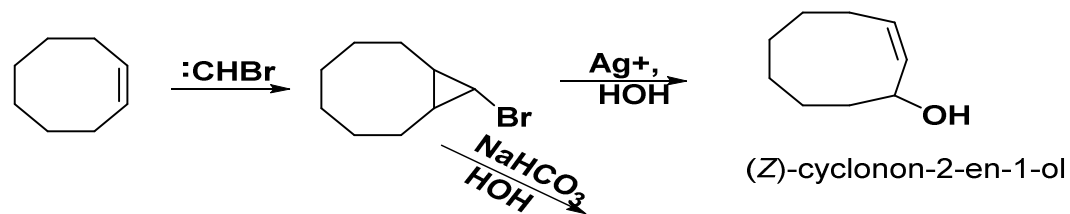


Let's use the "Ready" shortcut to find the homo: Nodes will appear at single bonds

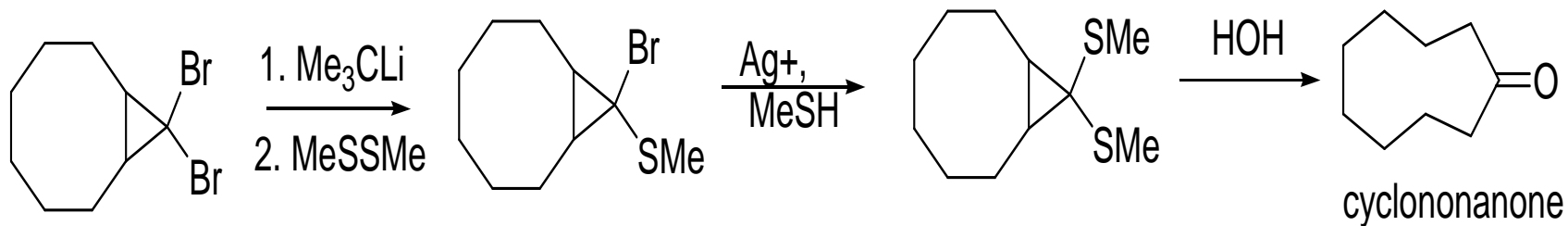
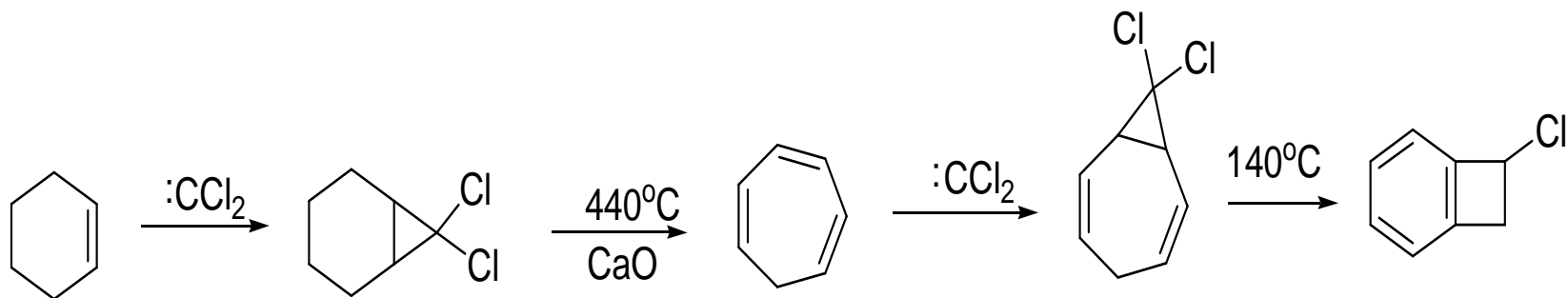
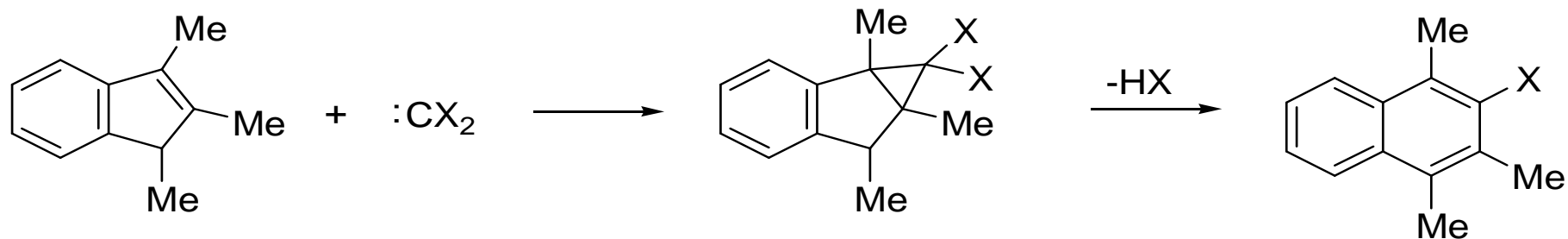
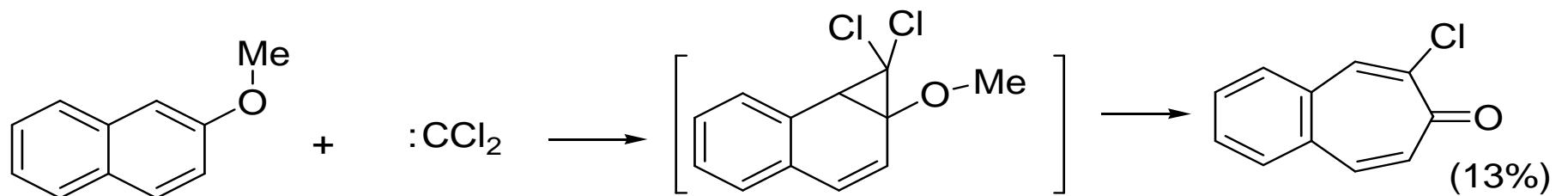


Стереоселективна конротаторна електроциклізація циклопентадієнільного катіона

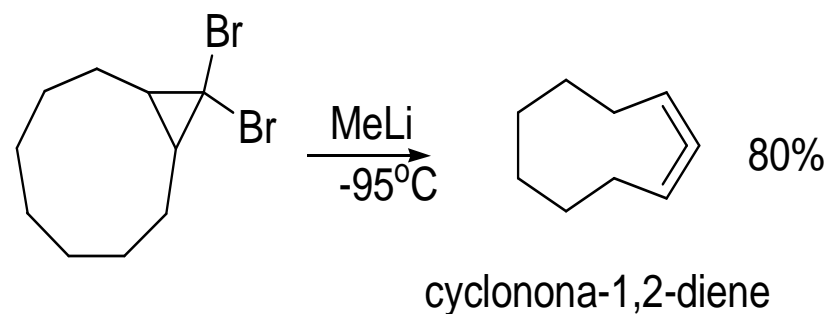
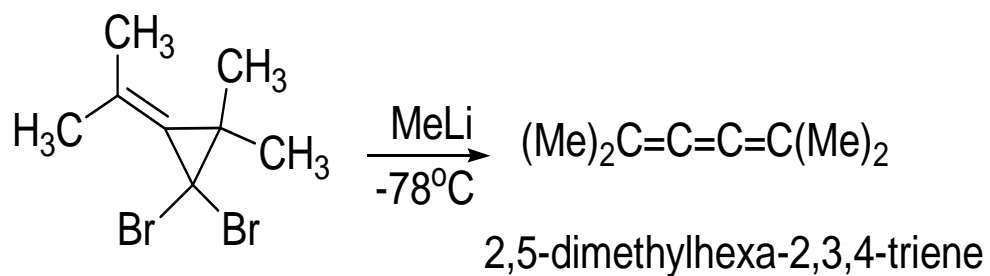
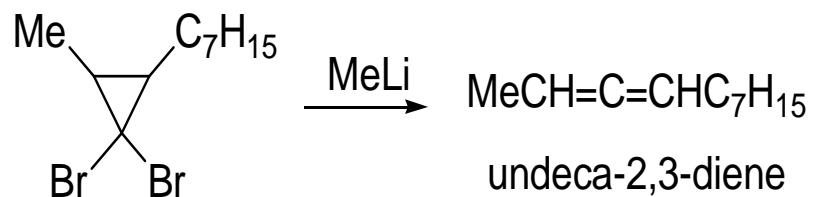
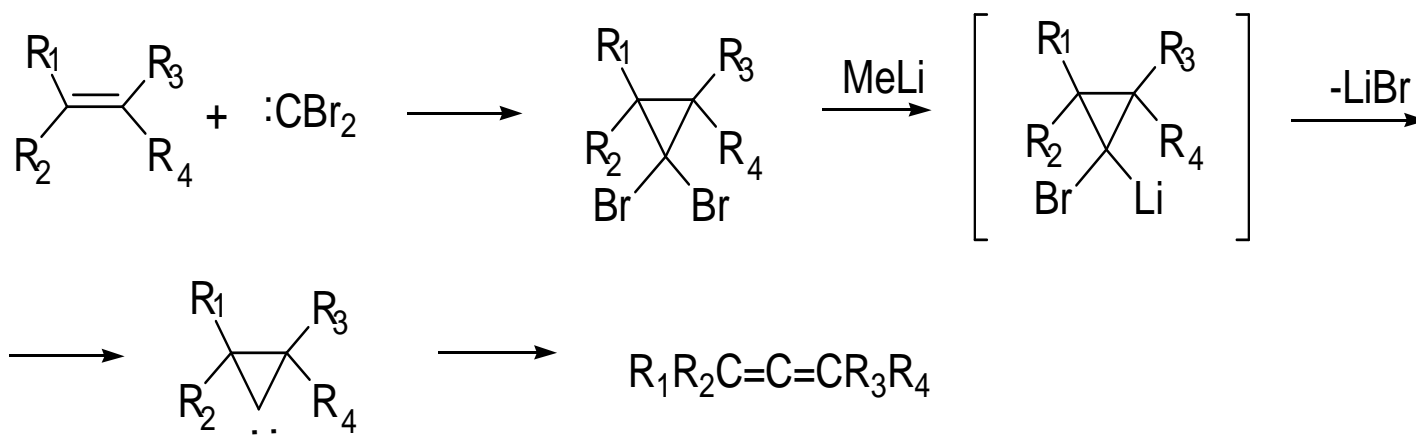
# Електроциклічні реакції



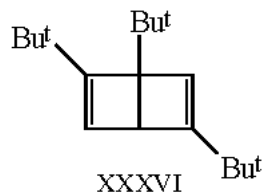
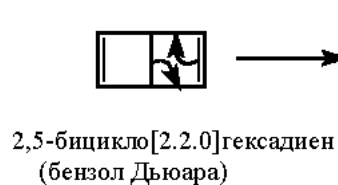
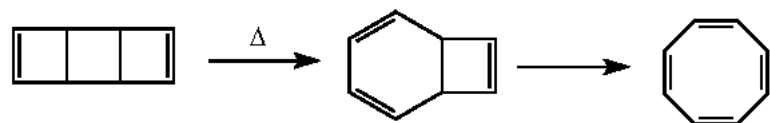
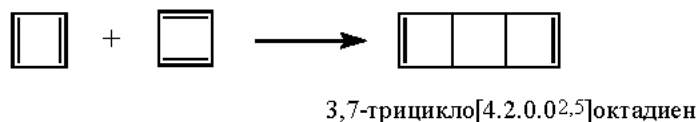
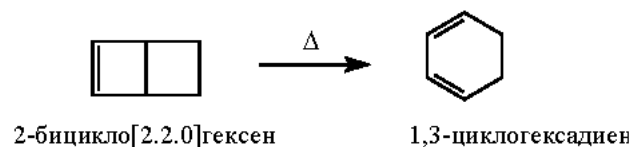
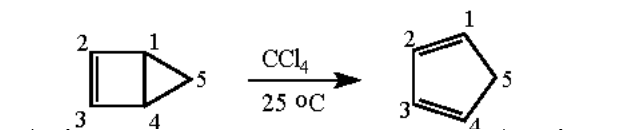
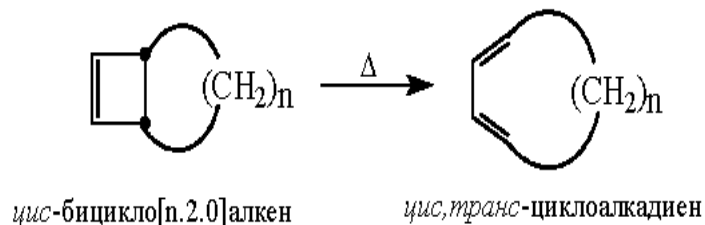
## Електроциклічні реакції в синтезі



## Синтез аленів через розкриття циклопропанового циклу (Дьюрінг, 1958)

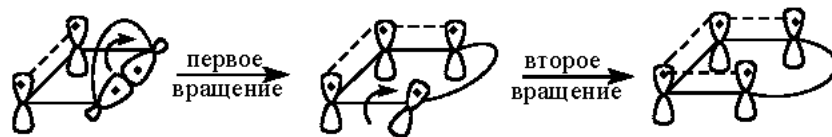


## Електроциклічні реакції – заборонені процеси



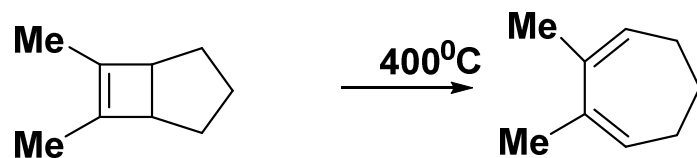
При розкритті 4-членного цикла утворюються дієни з 2-ма цис-зв'язками.

- 1.Процес проходить **Dis**
- 2.Процес проходить **Con**, але напружений транс-зв'язок переходить в цис-зв'язок.
- 3.При розщерленні зв'язку утворюється бірадикал алільного типу, який перетворюється в цис-дієн.



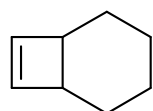


## Електроциклічні реакції – заборонені процеси

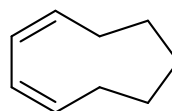
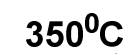


6-біцикло[3.2.0]гептен

17% + izomers diene

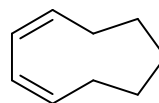
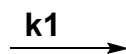
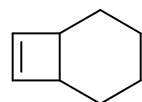


7-біцикло[4.2.0]октен

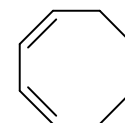
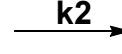


(1Z,3Z)-cyclonona-1,3-diene

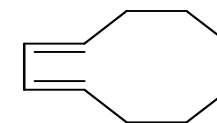
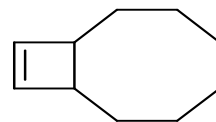
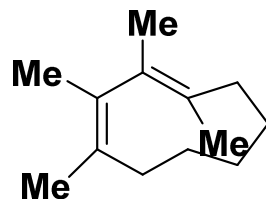
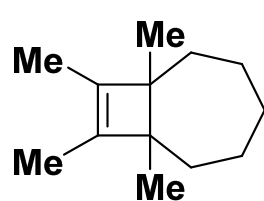
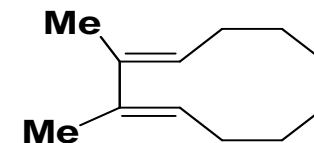
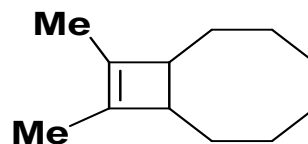
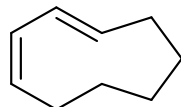
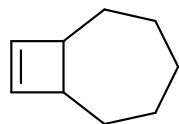
Дозволений конротаторний шлях, так як зменшується Е транс-зв'язку



(1Z,3Z)-cyclonona-1,3-diene



cis,cis



## Циклобутени в органічному синтезі

