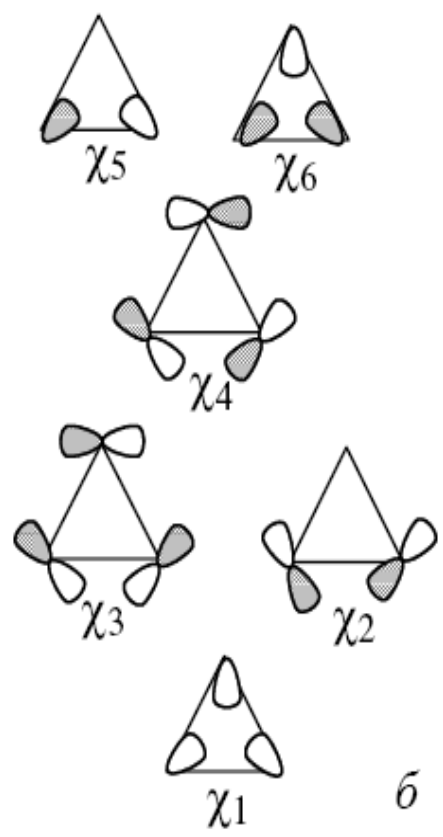
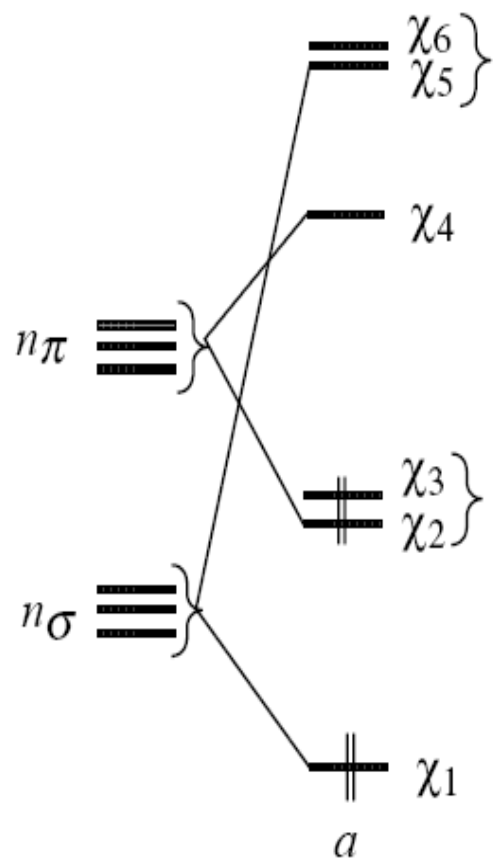
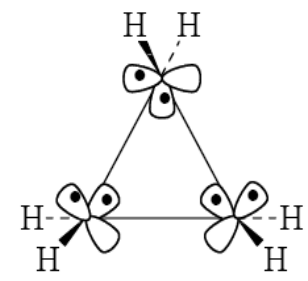


Данные фотоэлектронной спектроскопии (ср. с этиленом!) и ЯМР:

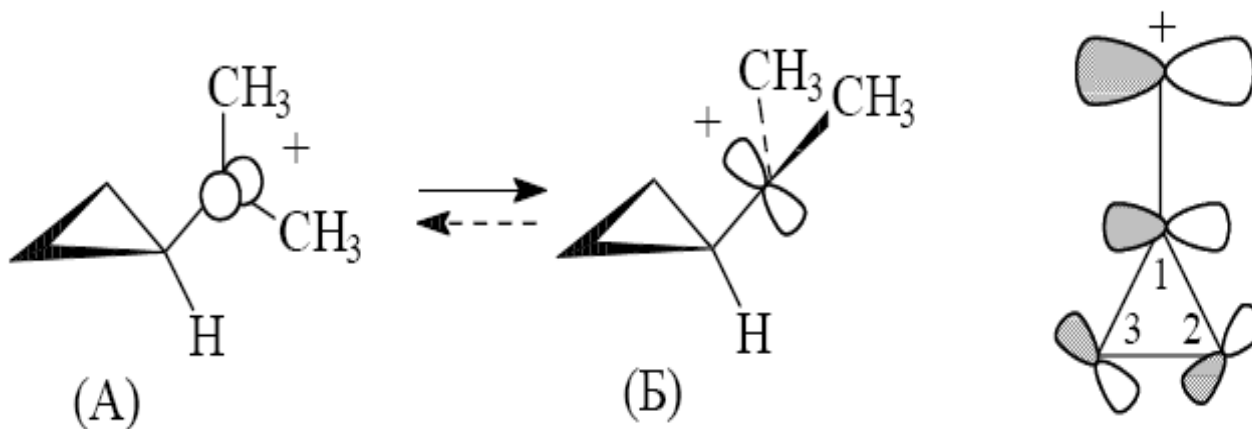
Цикл	I_{p1}	I_{p2}	1H	^{13}C	$^1J_{C-H}$
C3	10.5	11.3	0.22	-2.8	160
C4	10.7	11.3	1.94	22.3	134
C5	11.0	11.4	1.51	25.8	128
C6			1.44	26.9	125
C8			1.54	27.5	
C12			1.34	23.8	
Кубан			4.00	47.3	154

Молекулярные орбитали циклопропана, построенного из трех метиленов (sp^2 -гибриды)

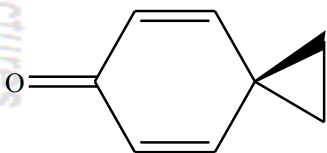


б

Диметилциклопропильный карбокатион более стабилен в конформации (А), чем в конформации (Б), причем барьер вращения между этими двумя формами очень высок (~14 ккал/моль по данным ЯМР). Этот факт очень легко объяснить взаимодействием карбокатионной p -орбитали с циклопропановой орбиталью χ_3 :

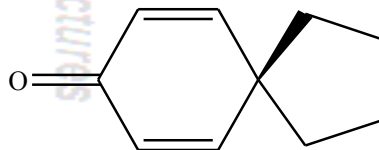


Объясните:



Λ max
E

274
21900

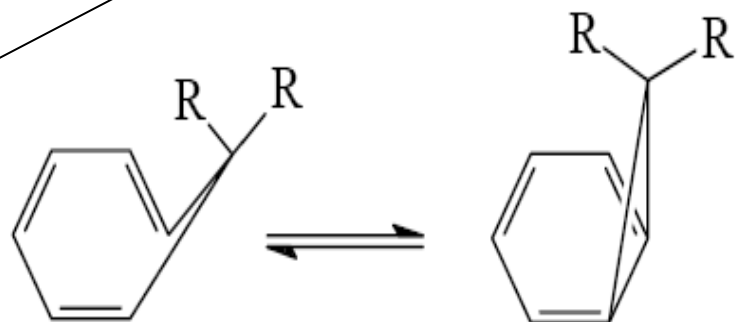
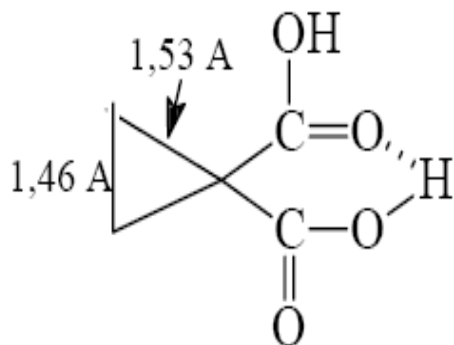


242
15900



242
14800

Результатом такого взаимодействия является ослабление связей C(1)-C(2) и C(1)-C(3) и усиление связи C(2)-C(3) в производных циклопропана, содержащих хорошие электроноакцепторные заместители (CR₂, -C≡N, -COOR), что выражается в удлинении связей C(1)-C(2) и C(1)-C(3) и укорочении связи C(2)-C(3):

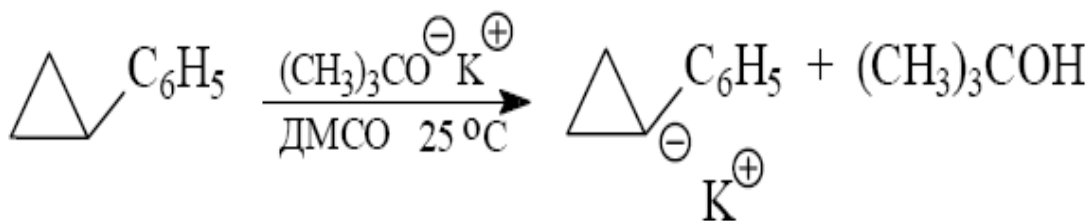


гептатриен

норкарадиен

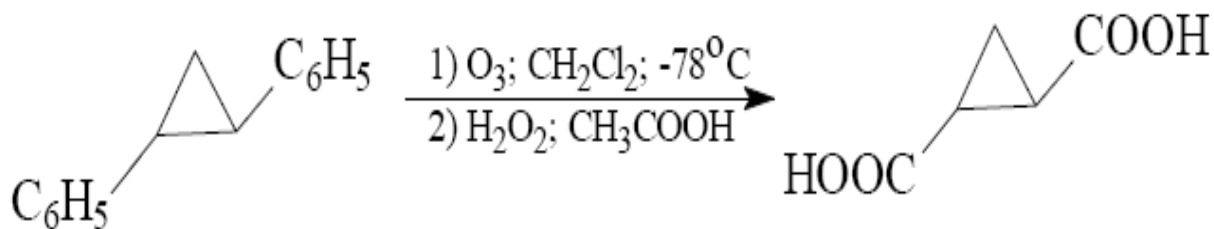
Для каких R равновесие смещено вправо?

Высокая С-Н кислотность: рKa порядка 36-38
(большой s-характер С-Н связи)



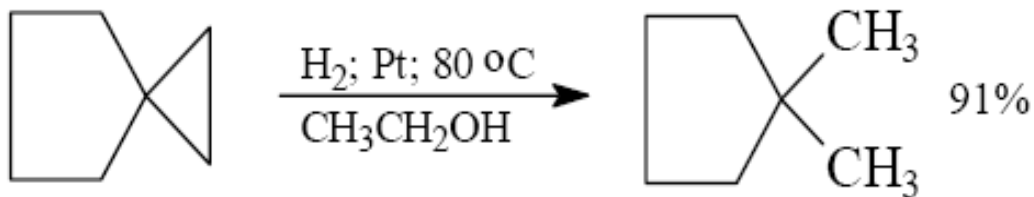
Отличия от алкенов:

Устойчив к действию окислителей, таких, как озон, перманганат и бихромат калия.



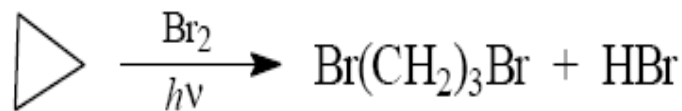
Схожесть с алкенами:

Достаточно легкое гидрирование (ср. с температурой для других), присоединение галогеноводородов и галогенов

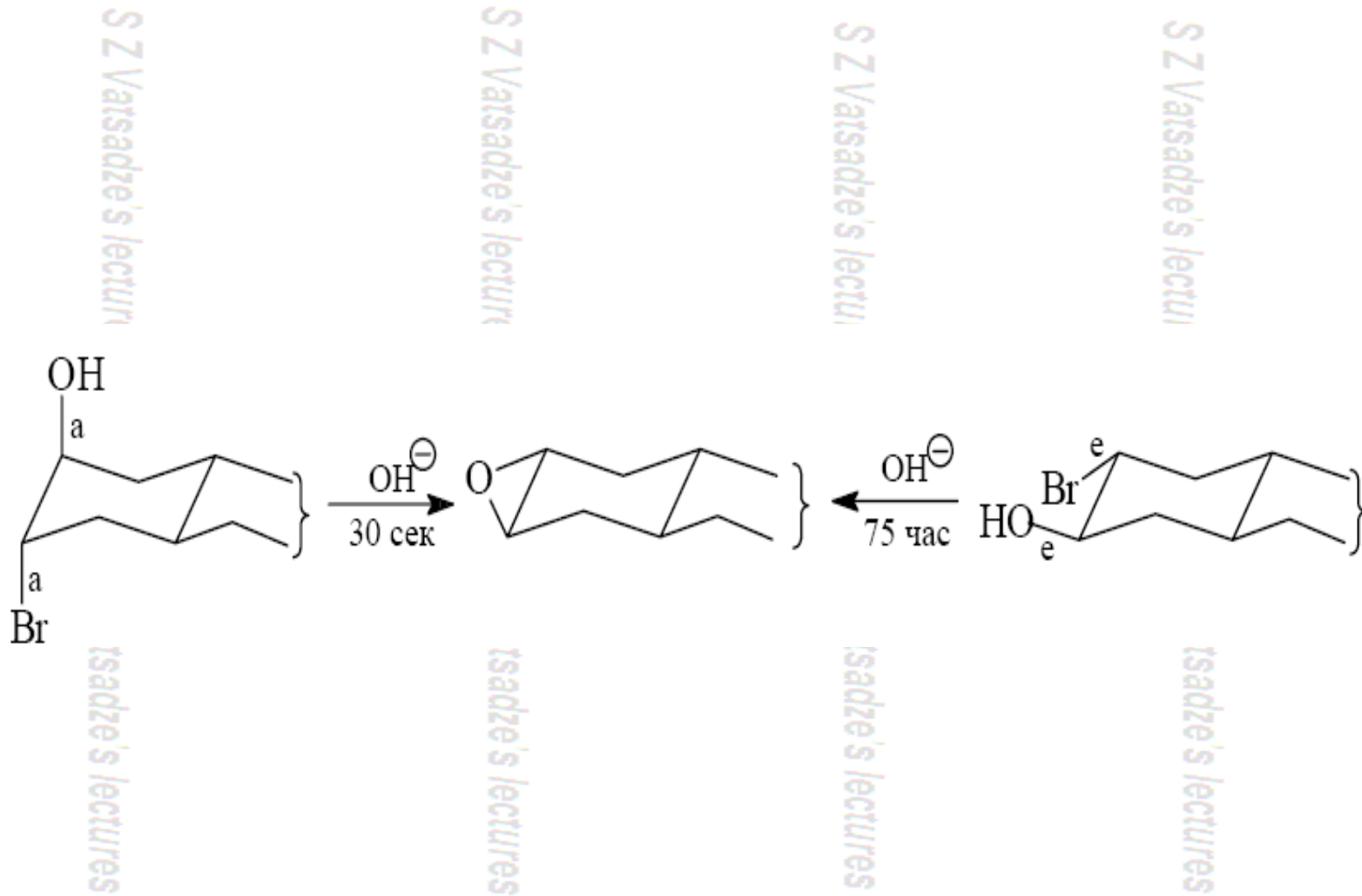


спиро[4,2]гексан

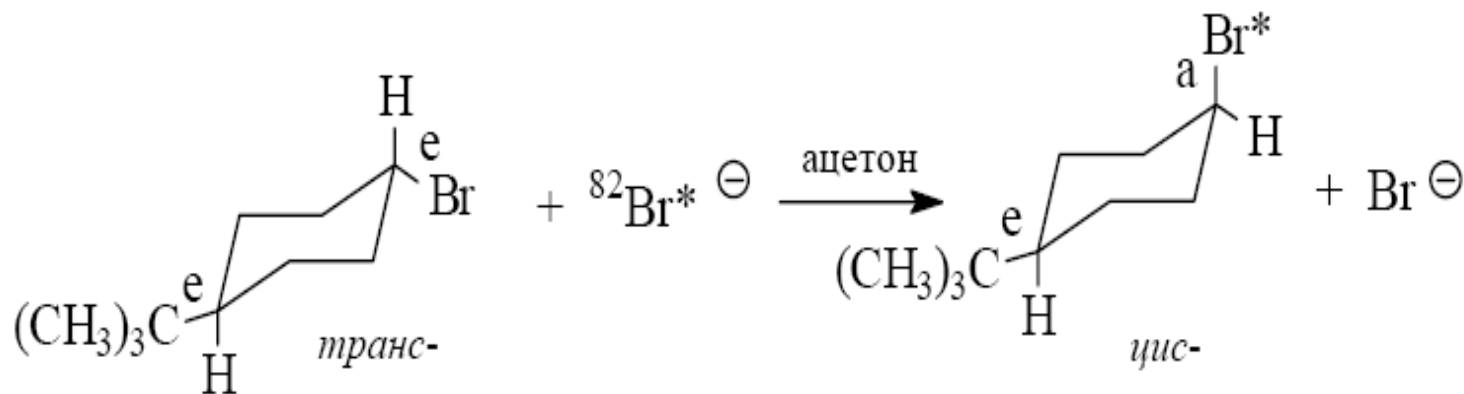
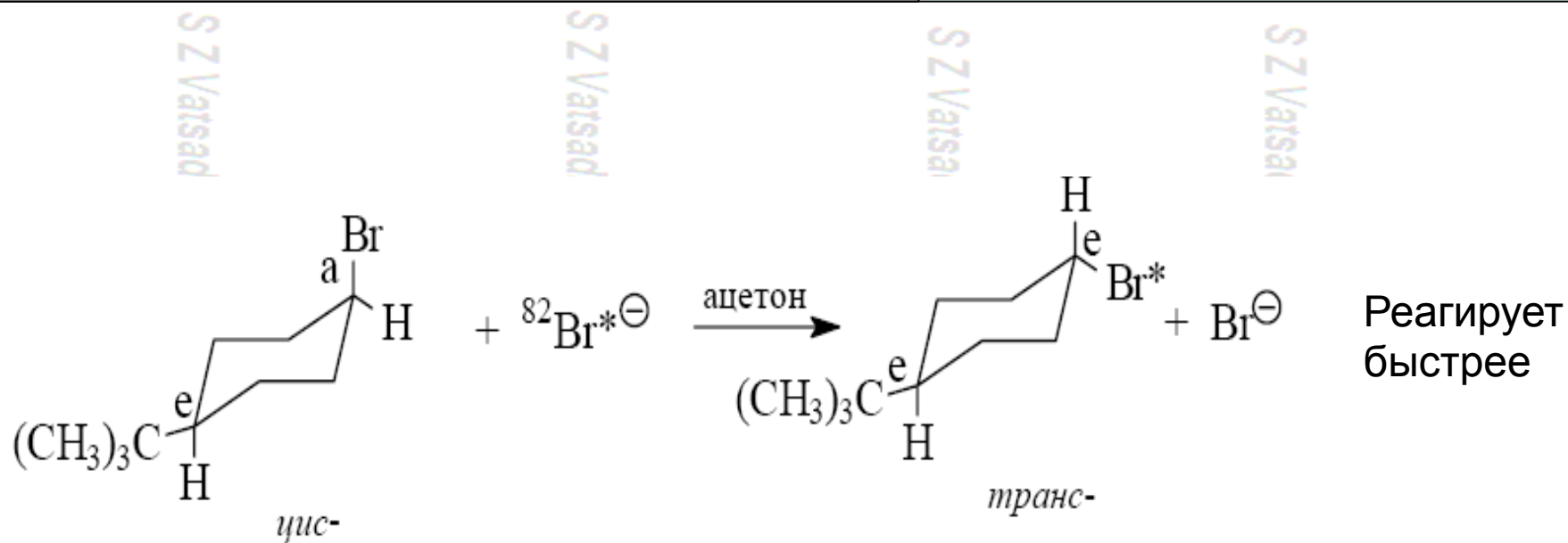
Цикло-4: > 150 град
Цикло-5: > 300 град



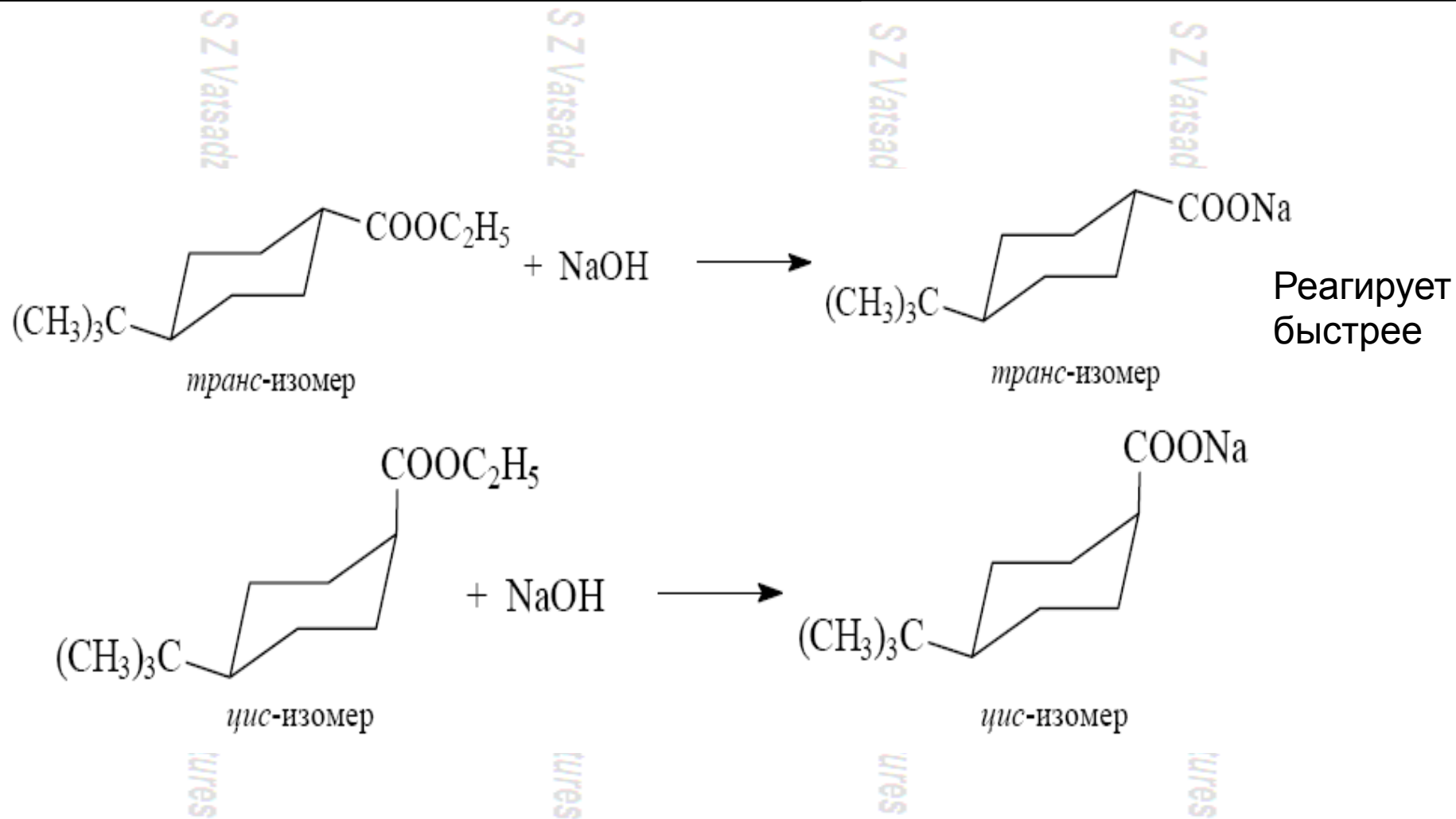
• Конформационнозависимые реакции

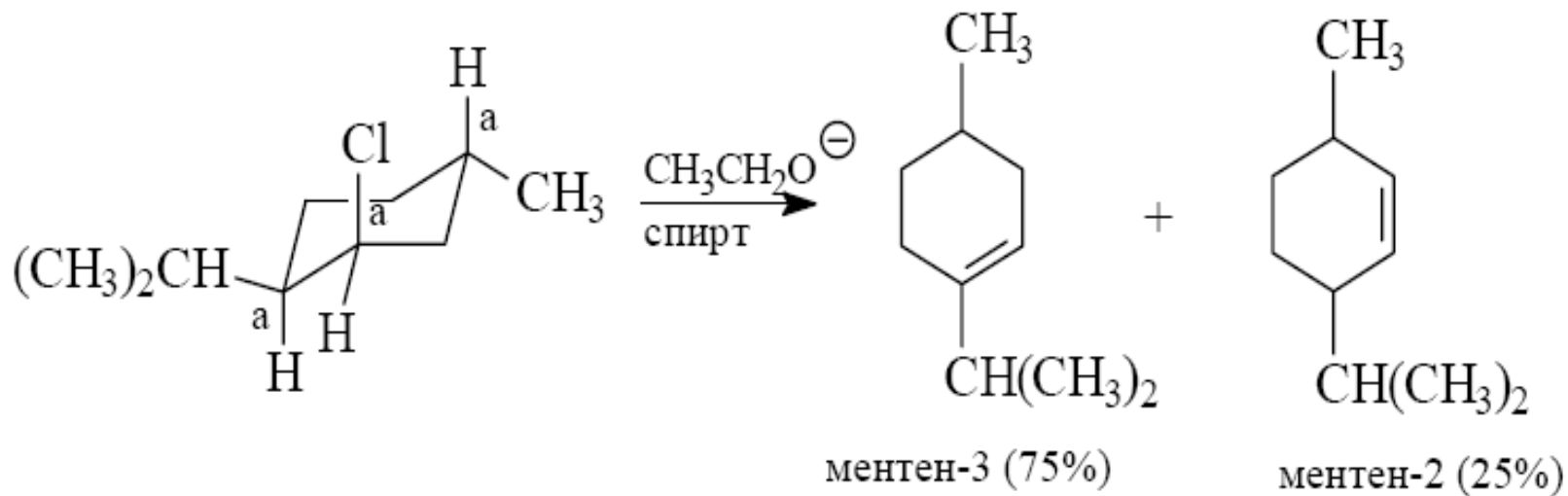
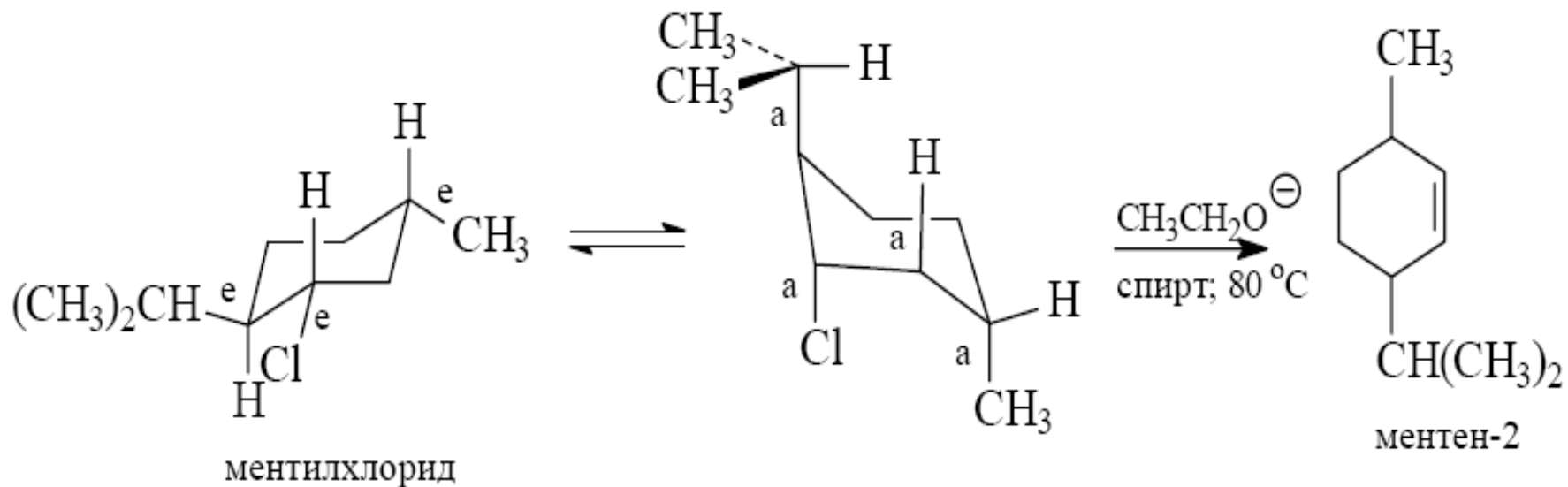


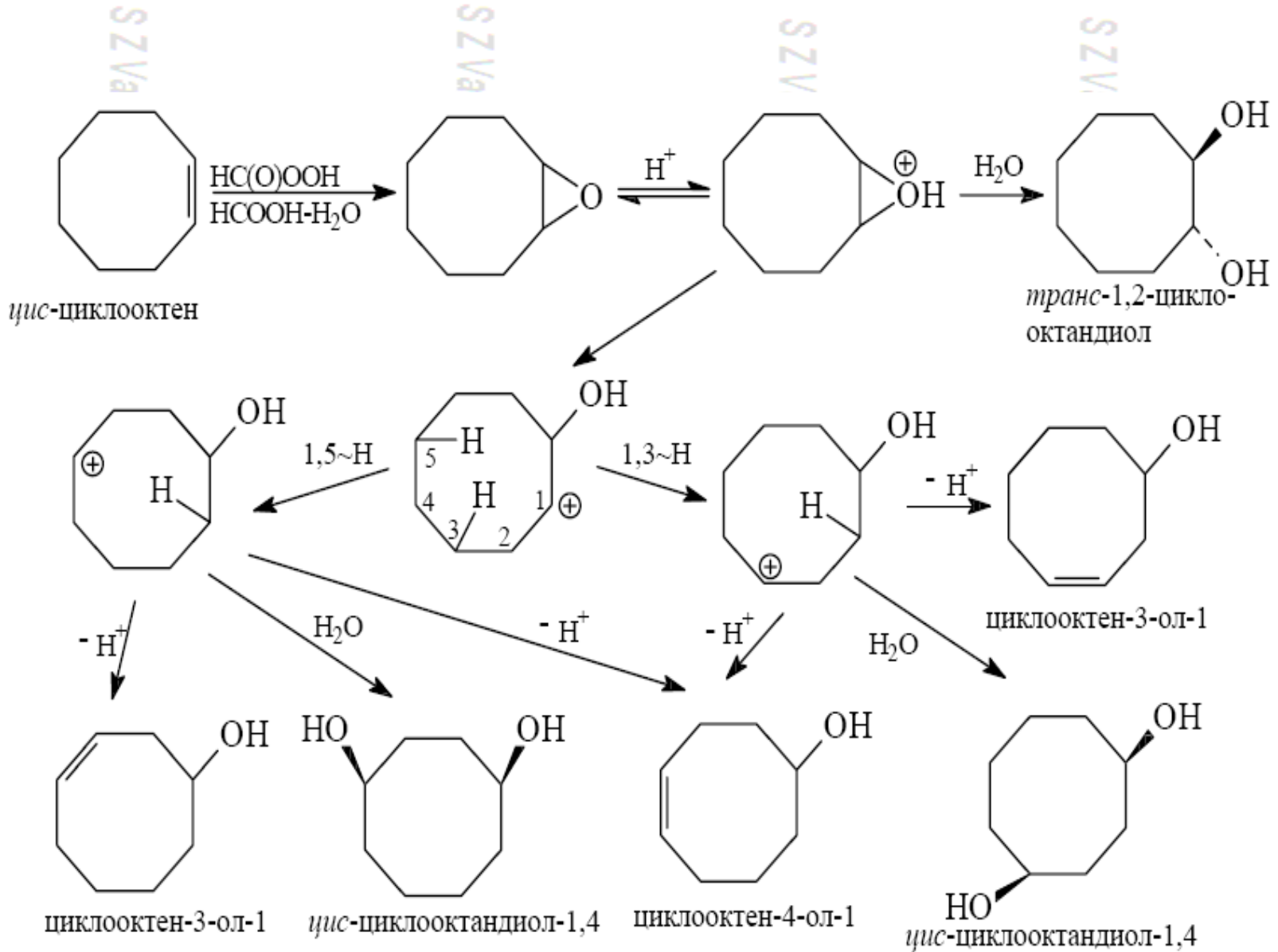
• Конформационнозависимые реакции

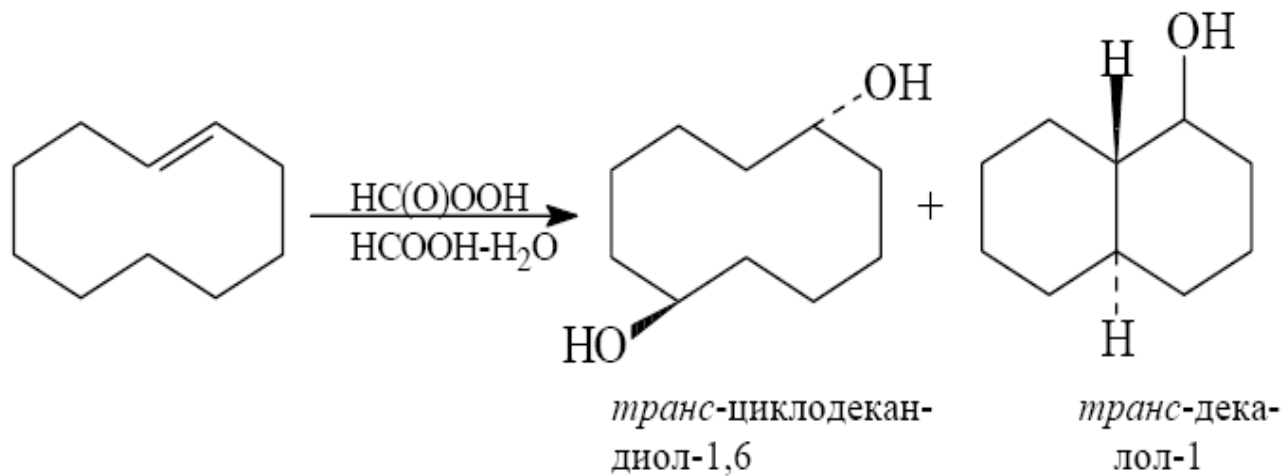


• Конформационнозависимые реакции

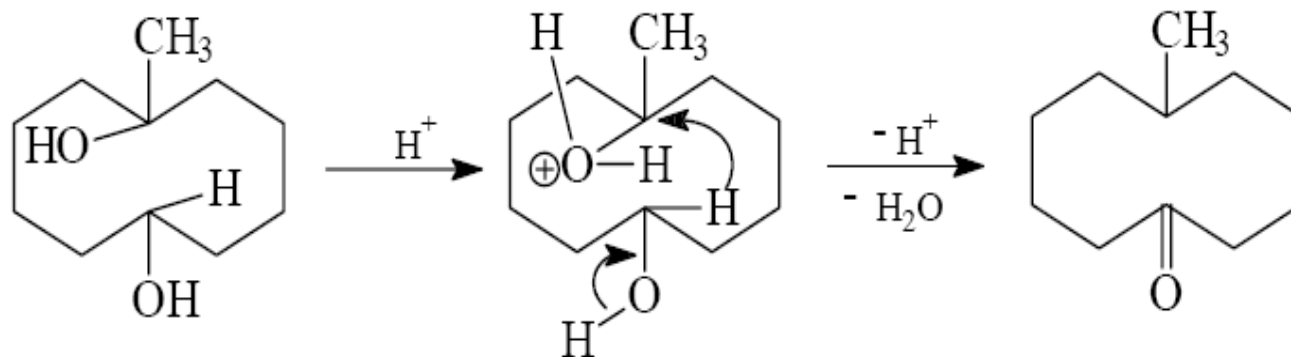






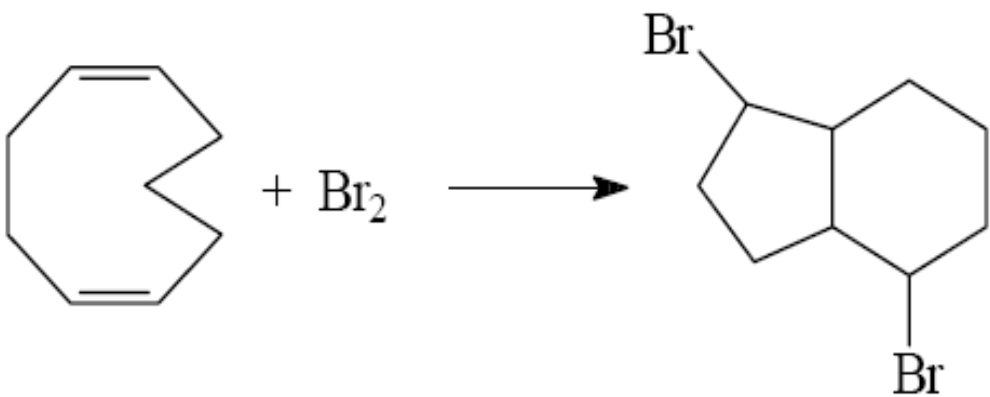


S Z Varsadze's lectures



Ср. с пинаколиновой перегруппировкой!

• Трансаннулярные реакции



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's

sadze's lectures

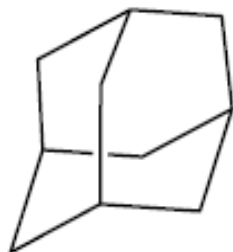
S Z Varsadze's

sadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

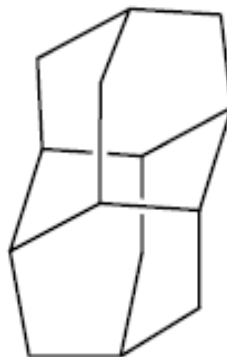
S Z Varsadze's lectures

1Z1



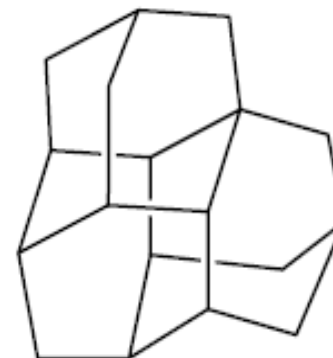
адамантан

1Z1



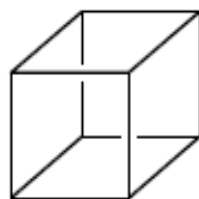
диамантан

SZ

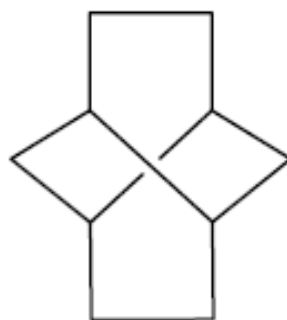


триамантан

SZ



кубан



твистан



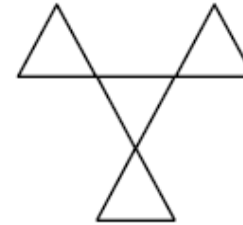
призман



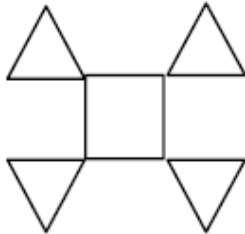
тетраэдр



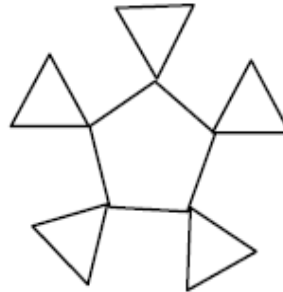
1,1,1 пропеллан



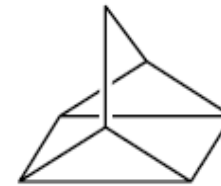
3-ротан



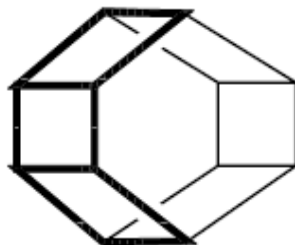
4-ротан



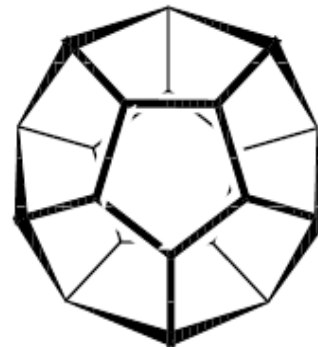
5-ротан



квадрициклан



тетрастиран



додекаэдр; т.пл. 430 °С

• Перегруппировка Фаворского в синтезе кубана

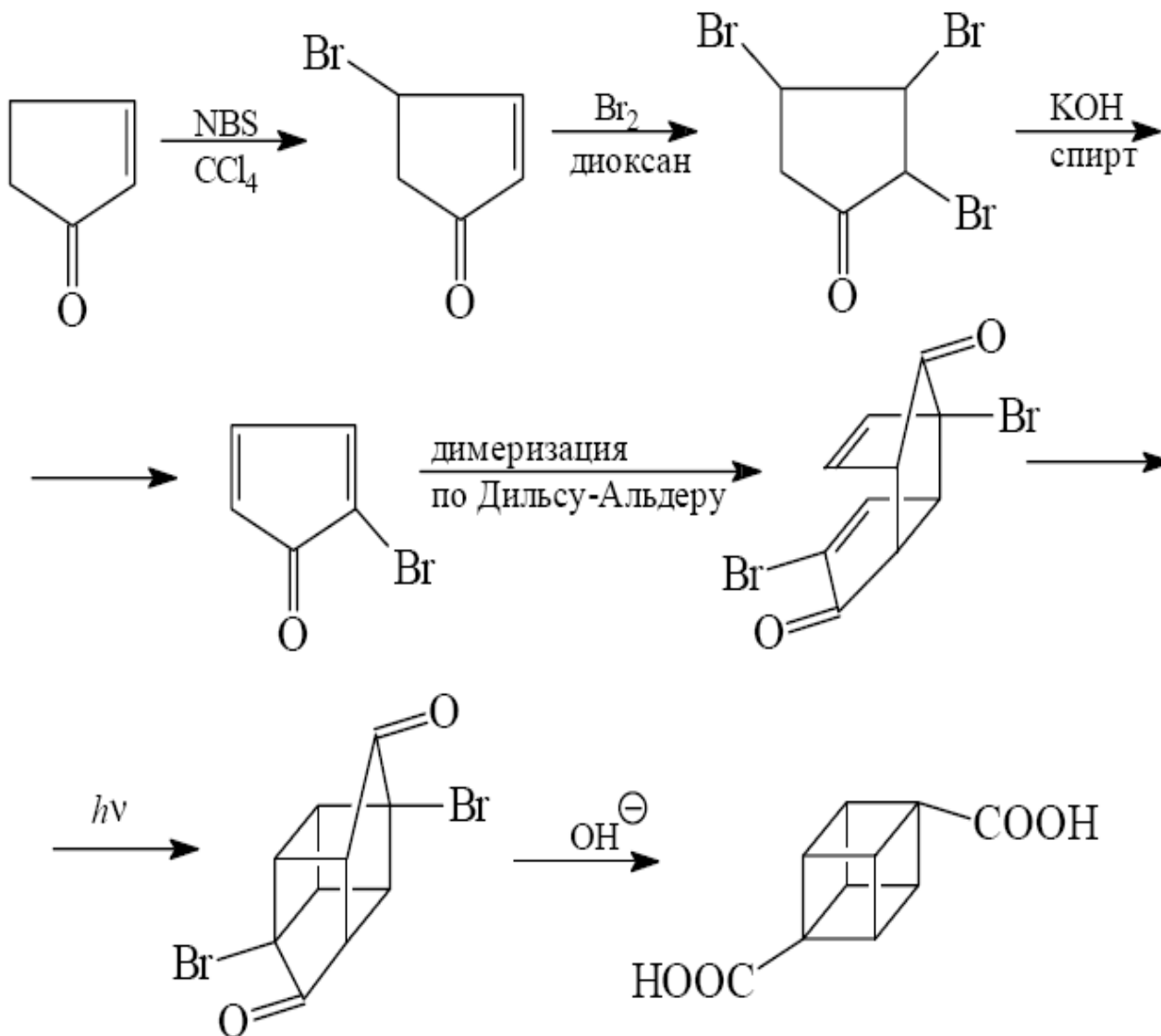
SZ Var

Итон, 1964:

SZ Var

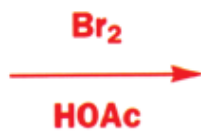
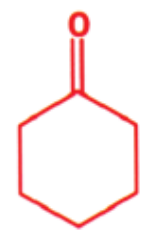
SZ Va

SZ Va

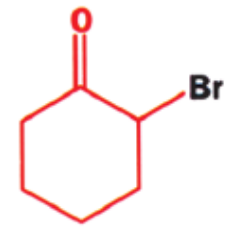


• Перегруппировка Фаворского (1895)

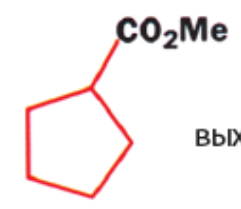
S Z Varsa



S Z Varsa

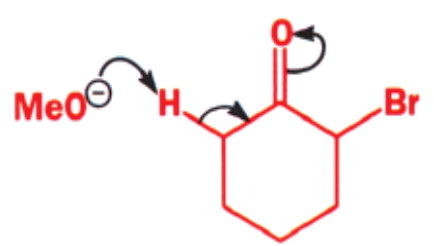


S Z Varsa

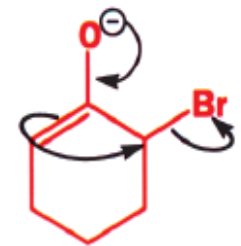


S Z Varsa

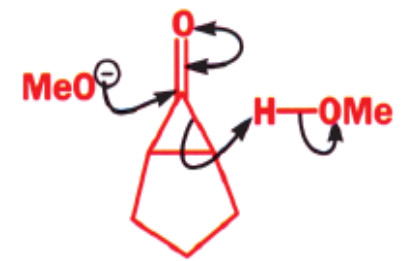
выход 61 %



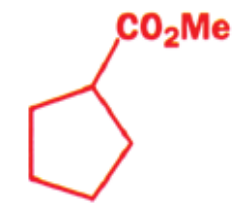
tures



tures

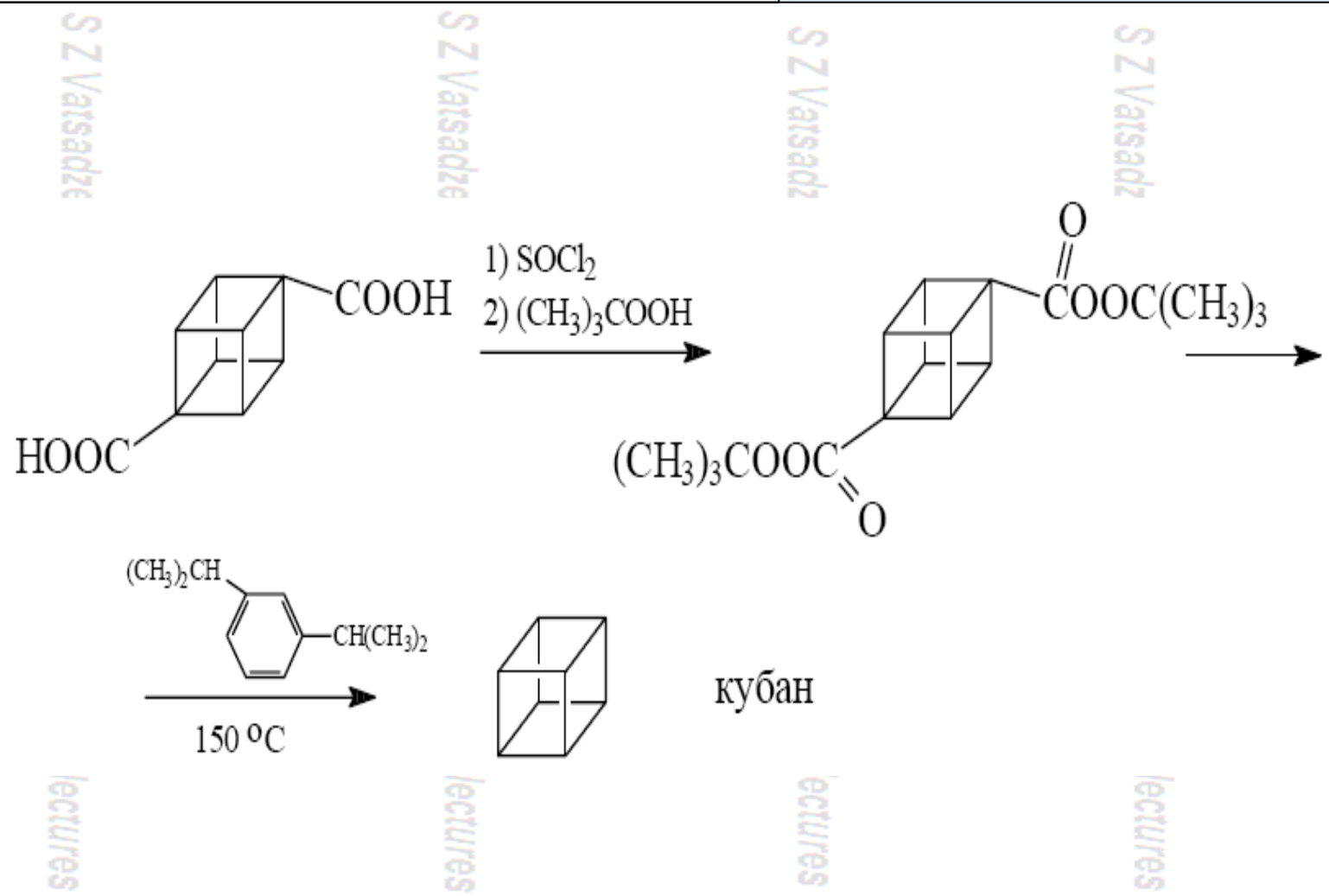


tures

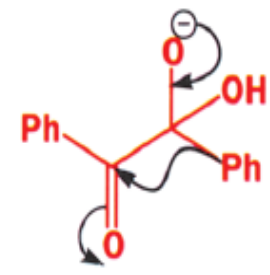
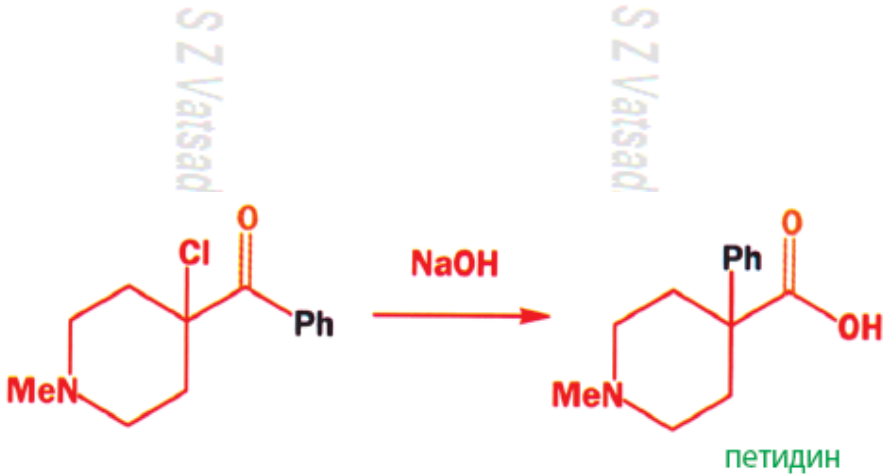


tures

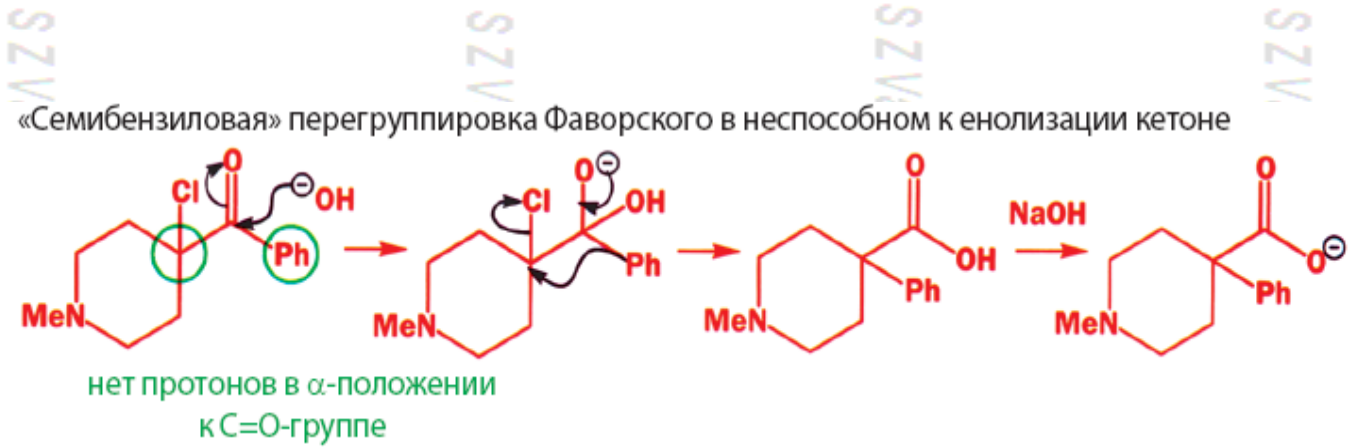
• Перегруппировка Фаворского в синтезе кубана

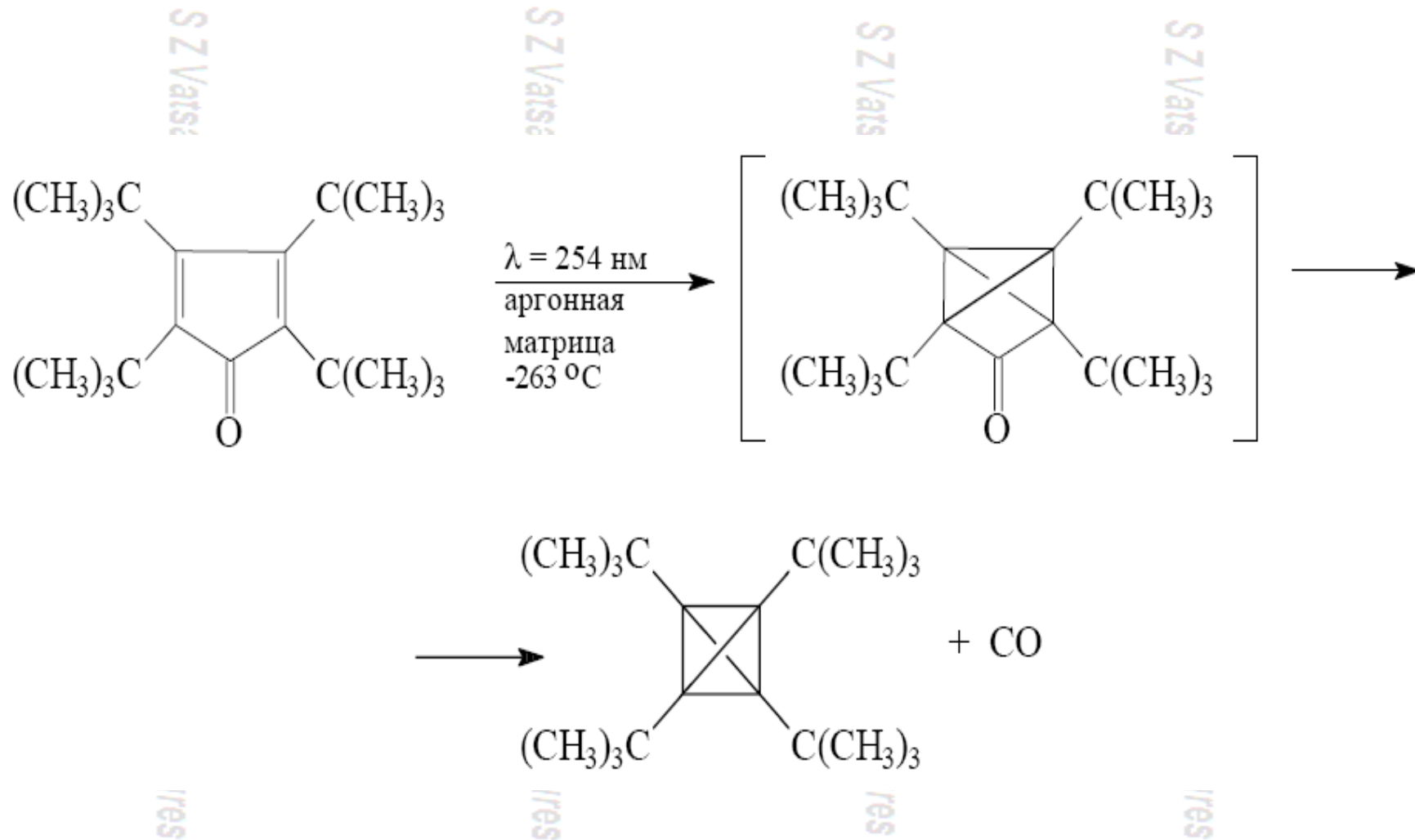


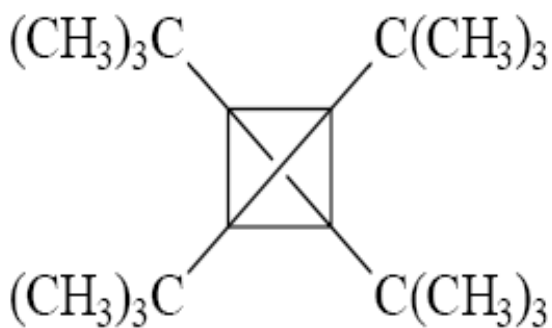
• Квазиперегруппировка Фаворского



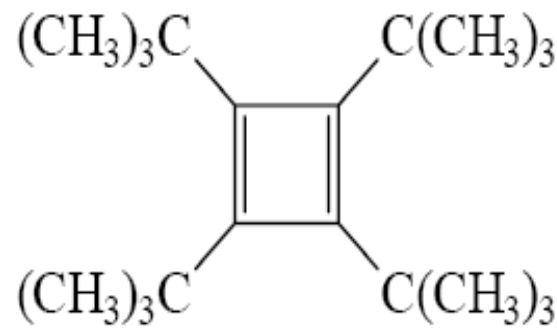
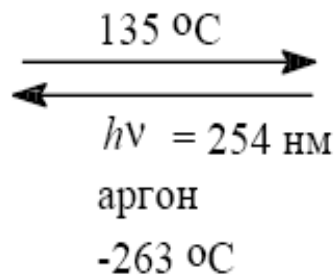
сравните эту стадию миграции с бензильной перегруппировкой







В спектре ЯМР ^{13}C только алифатические сигналы



В спектре ЯМР ^{13}C есть сигнал 152.7 м.д.