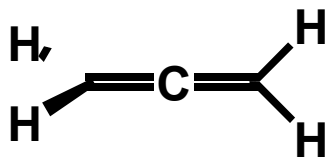


## 8. Диены. [4+2]-циклоприсоединение

- Классификация
- Электронное строение сопряженных диенов
- Электрофильное присоединение –  $Ad_E$ :  
термодинамический/кинетический контроль
- Эпоксидирование, циклопропанирование,  
гидроборирование
- [4+2]-циклоприсоединение
- [2+2]-циклоприсоединение
- Циклоолигомеризация
- Методы синтеза в промышленности и лаборатории
- Аллены

## • Классификация

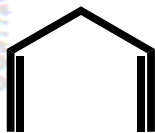
1,2-диены  
(кумулены: 1,2,3...)



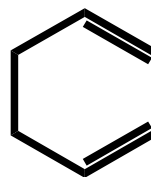
1,3-диены  
(сопряженные: 1,3,5...)



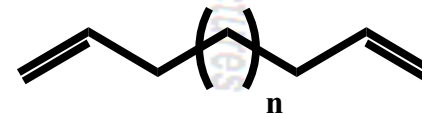
1,4-диены



1,5-диены

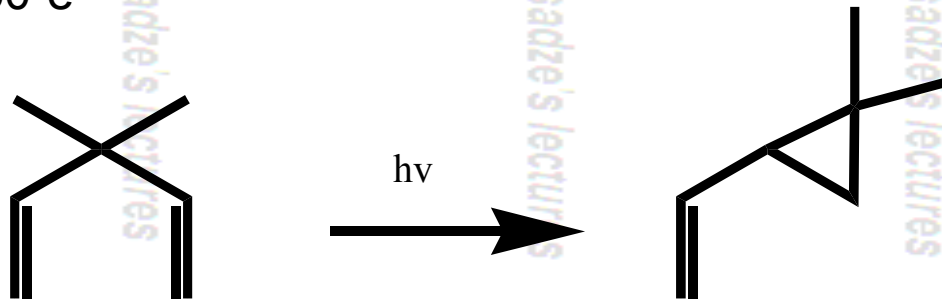


$\alpha,\omega$ -диены



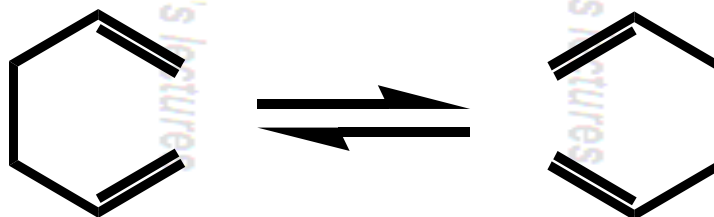
## • Классификация

1,4-диены – ди-π-метановая перегруппировка.  
Ц(3)иммерман, 1960-е



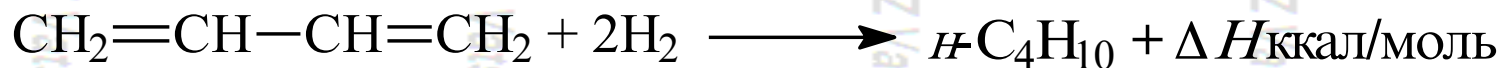
1,5-диены

Коуп. Перегруппировка. 1940



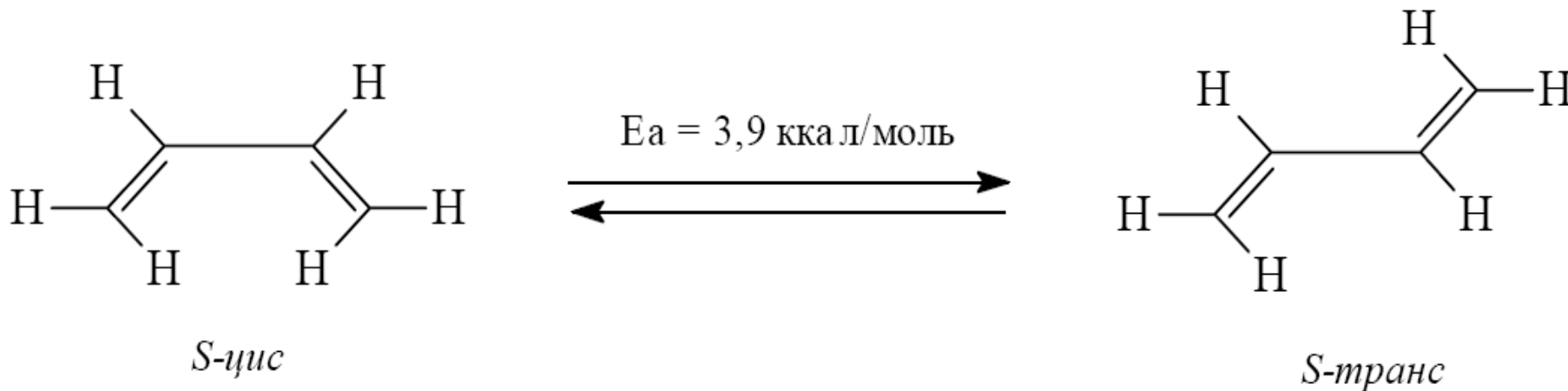
[3+3] – сигматропная перегруппировка

- Электронное строение



$$\Delta H = -57,1 \text{ ккал/моль}$$

Для двух изолированных пи-связей:  
 $2 \times 30.3 = 60.6$

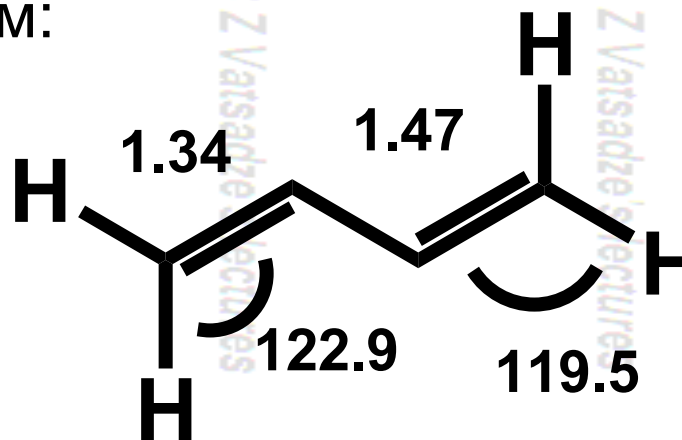


- Электронное строение

Сравните с этиленом и этаном:

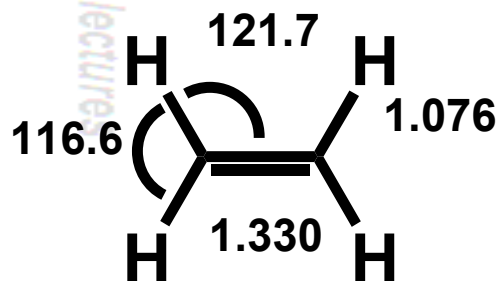
$$I_p = 9.09 \text{ эВ}; 11.55 \text{ эВ}$$

$$A = -0.62 \text{ эВ}; -2.80 \text{ эВ}$$



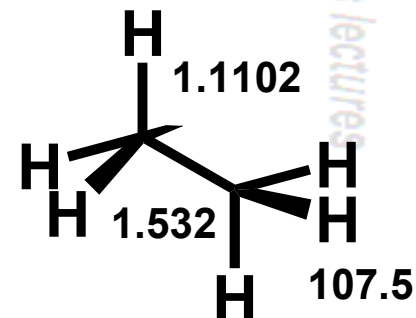
$$I_p = 10.51 \text{ эВ}$$

$$A = -1.78 \text{ эВ}$$



$$I_p = 11.99-12.70 \text{ эВ}$$

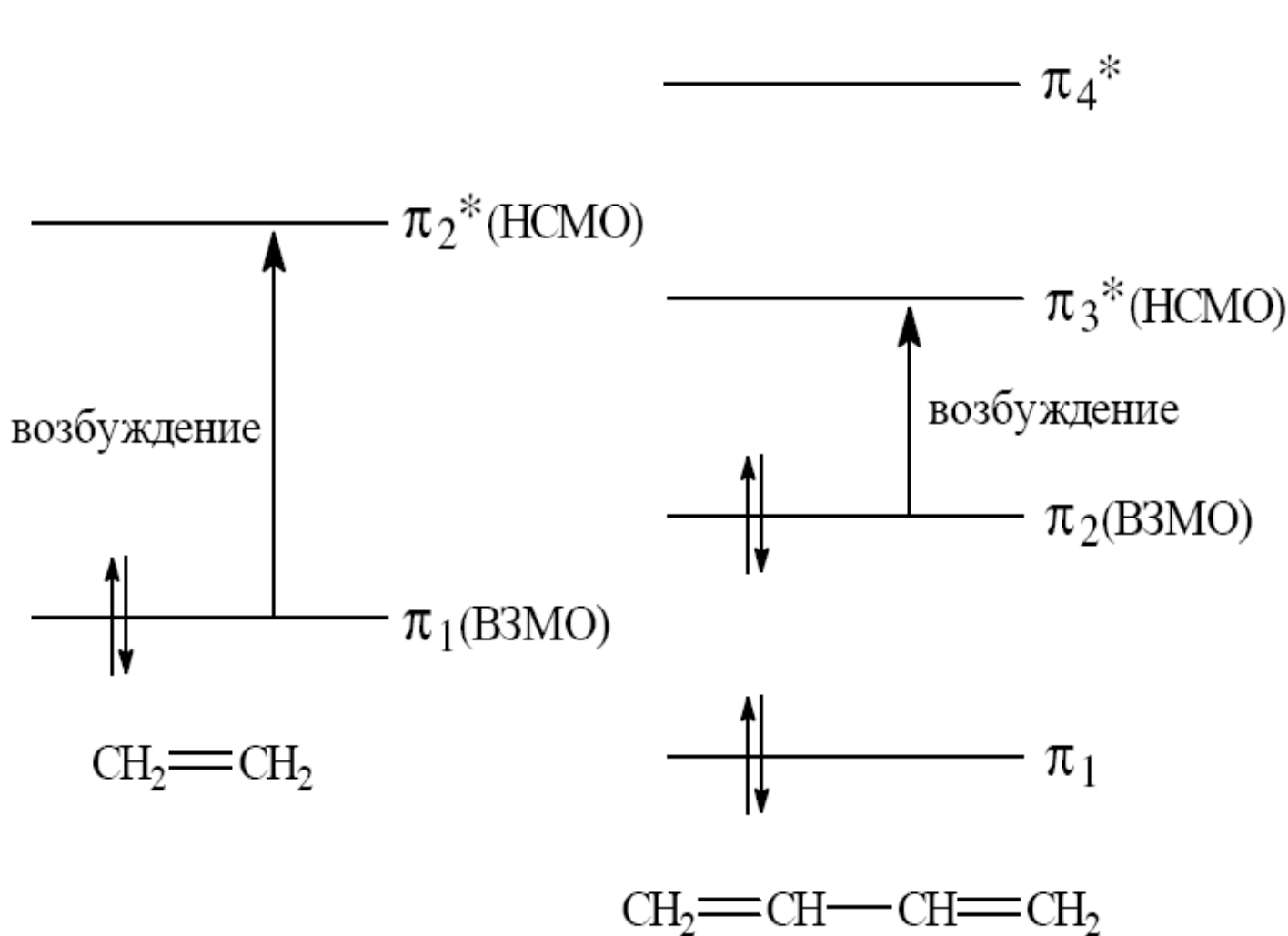
$$A = ???$$



Длины углерод-углеродных связей в зависимости от типа гибридизации

σ-Связь в соединении	Тип гибридизации	Длина связи, Å
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$sp^3 - sp^3$	1,54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$sp^2 - sp^3$	1,50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp^2 - sp^2$	1,47
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$sp - sp^3$	1,46
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp - sp^2$	1,43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp - sp$	1,37

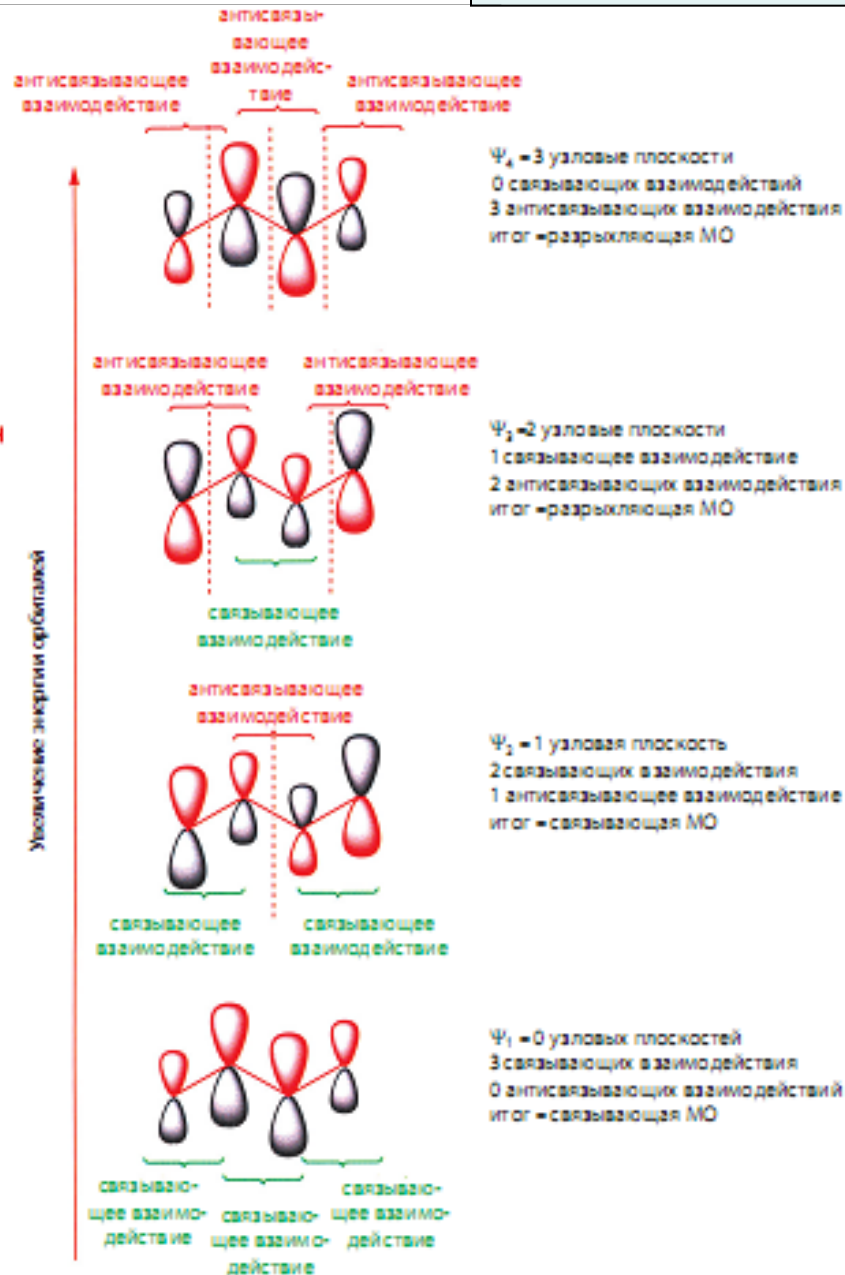
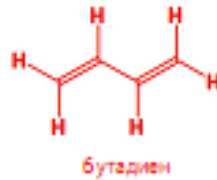
энергия



- Электронное строение

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

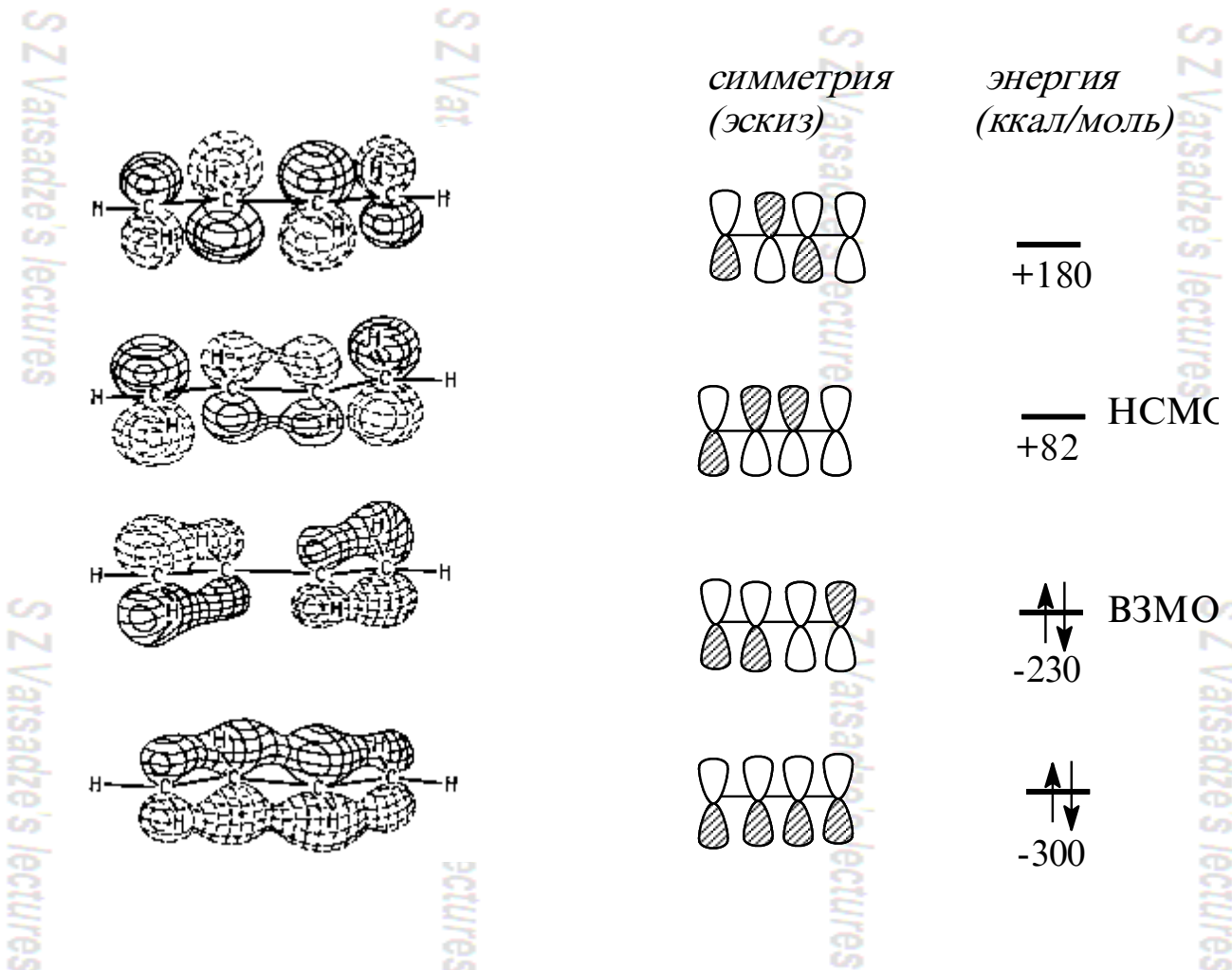


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



- Электронное строение



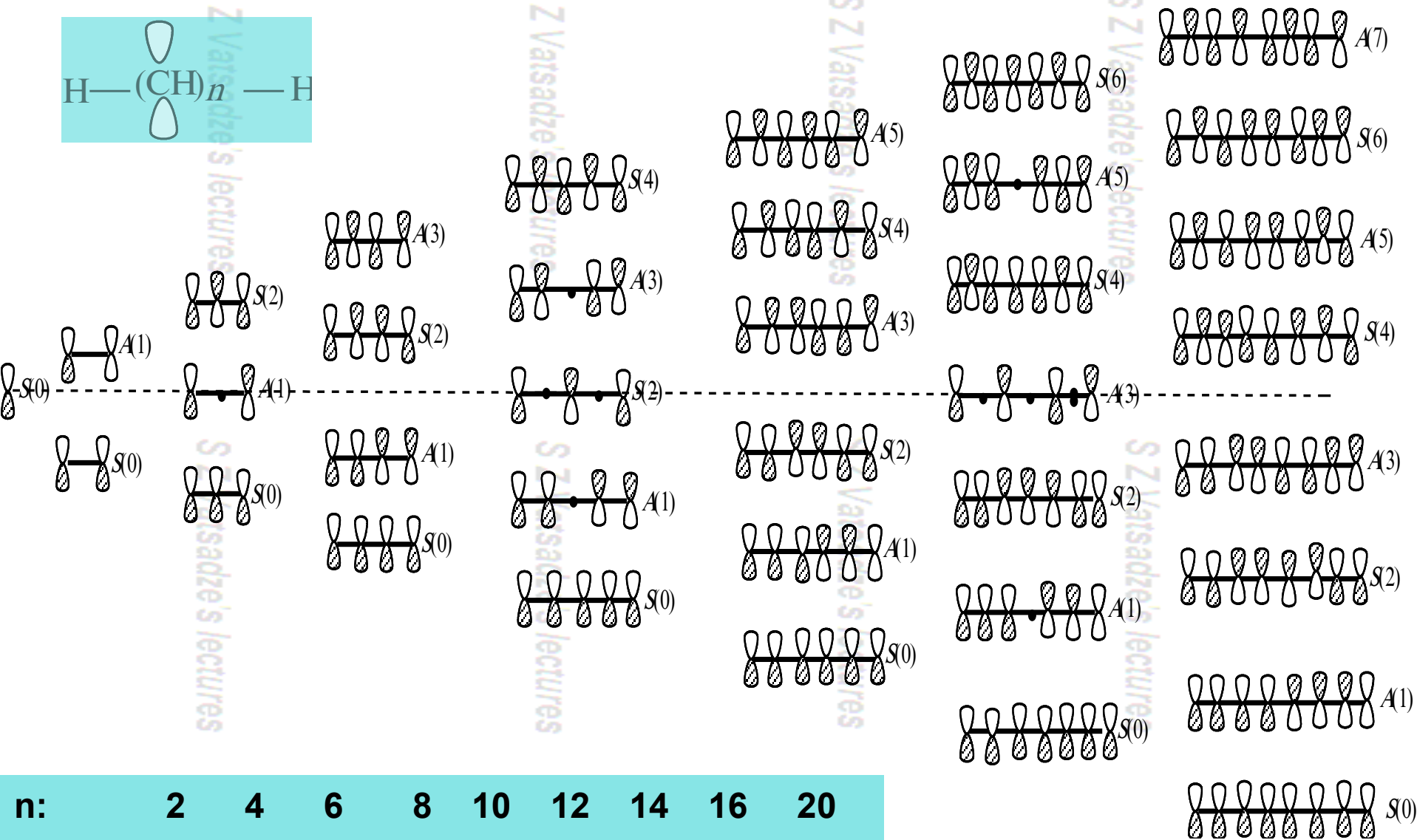
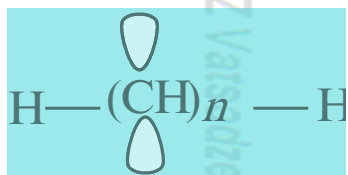
### Потенциалы ионизации бутадиена (эВ)

эксперимент: 9.1, 11.6;

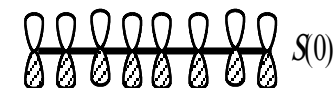
из расчетов: 10.0, 13.0

• Электронное строение: семейство сопряженных полиенов

8. [4+2]. Диены



n:	2	4	6	8	10	12	14	16	20
$\lambda_{\text{max}}$ :	185	215	268	304	334	364	390	410	447

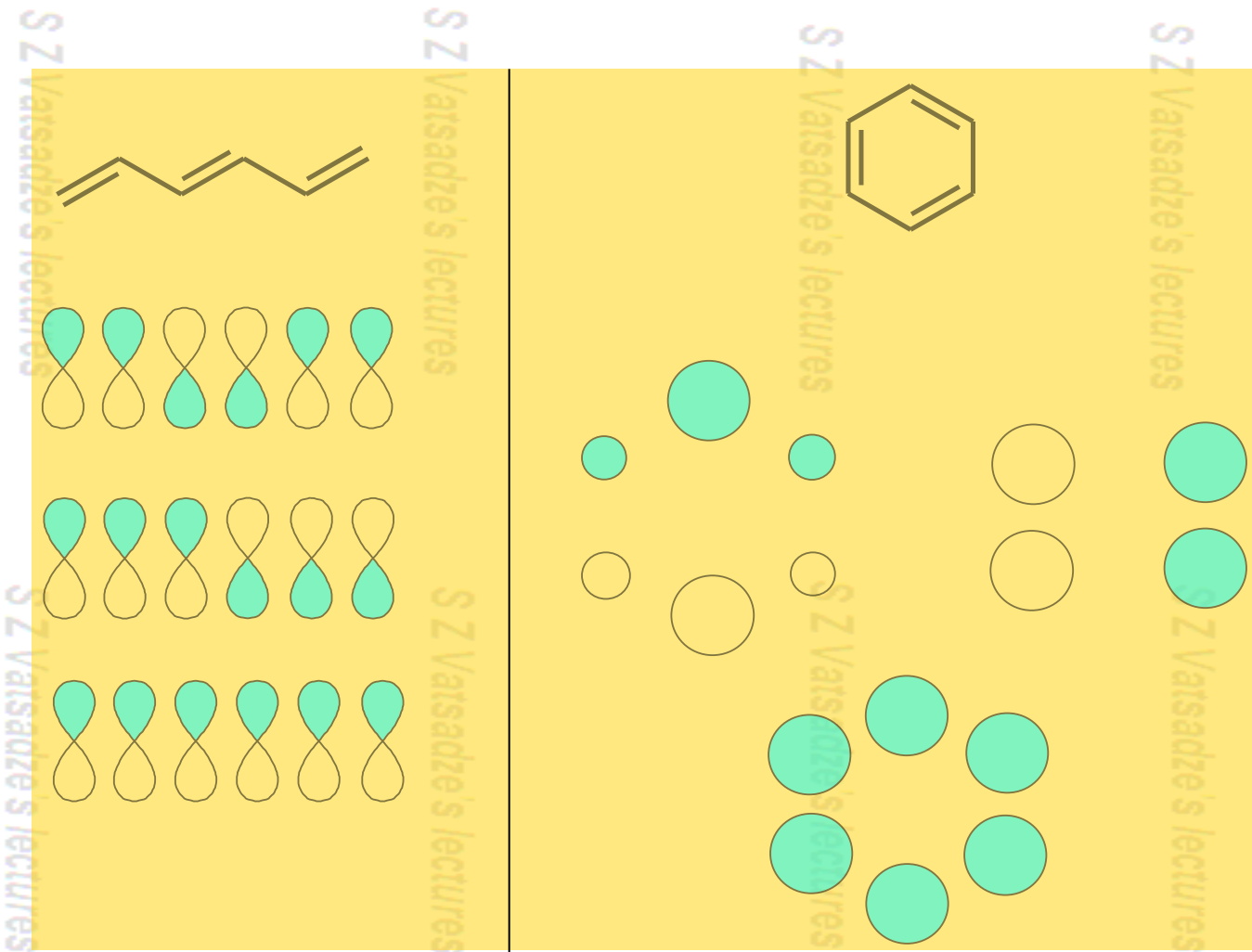


- Электронное строение: семейство сопряженных полиенов

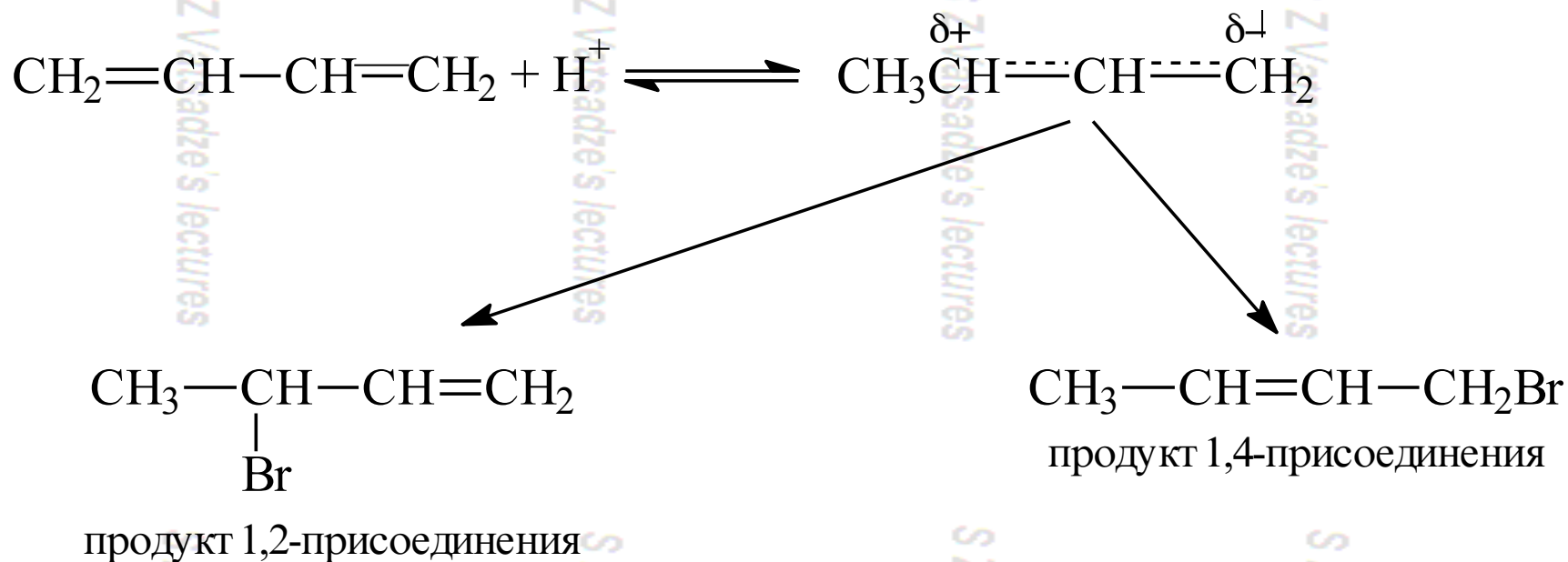
8. [4+2]. Диены

С Z Var	С Z Var	С Z Va	С Z Va
Поглощаемая частота, нм	Цвет поглощаемого света	Цвет пропускаемого света	n в R(CH=CH) <sub>n</sub> R
200–400	Ультрафиолетовая область	–	<8
400	Фиолетовый	Желто-зеленый	8
425	Синий цвета индиго	Желтый	9
450	Голубой	Оранжевый	10
490	Сине-зеленый	Красный	11
510	Зеленый	Пурпурный	
530	Желто-зеленый	Фиолетовый	
550	Желтый	Синий цвета индиго	
590	Оранжевый	Голубой	
640	Красный	Сине-зеленый	
730	Пурпурный	Зеленый	

- Электронное строение: линейный и циклический полиен

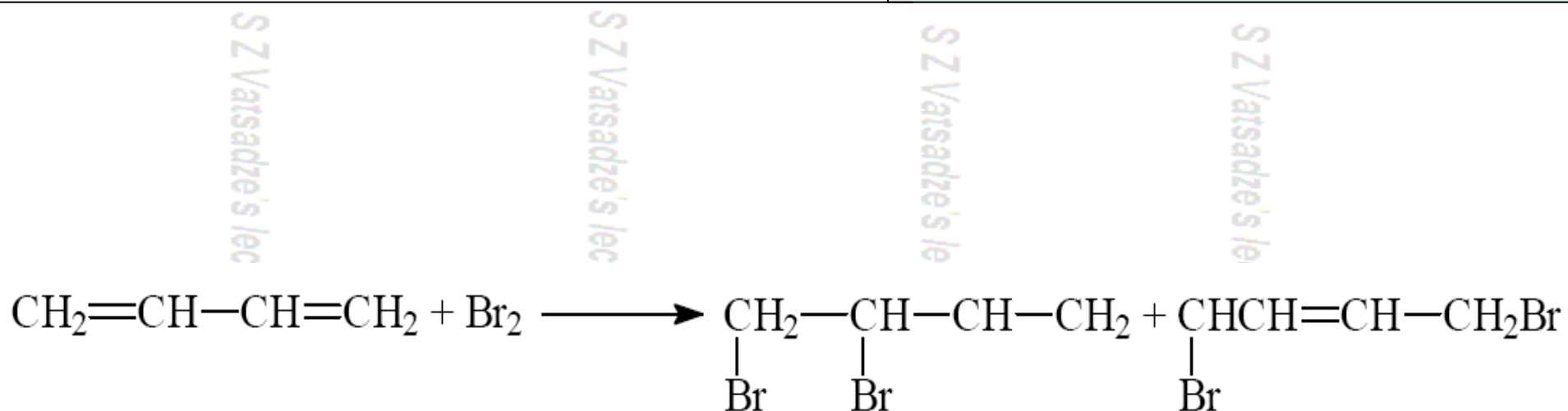


- Электрофильные реакции: HBr, Br<sub>2</sub>



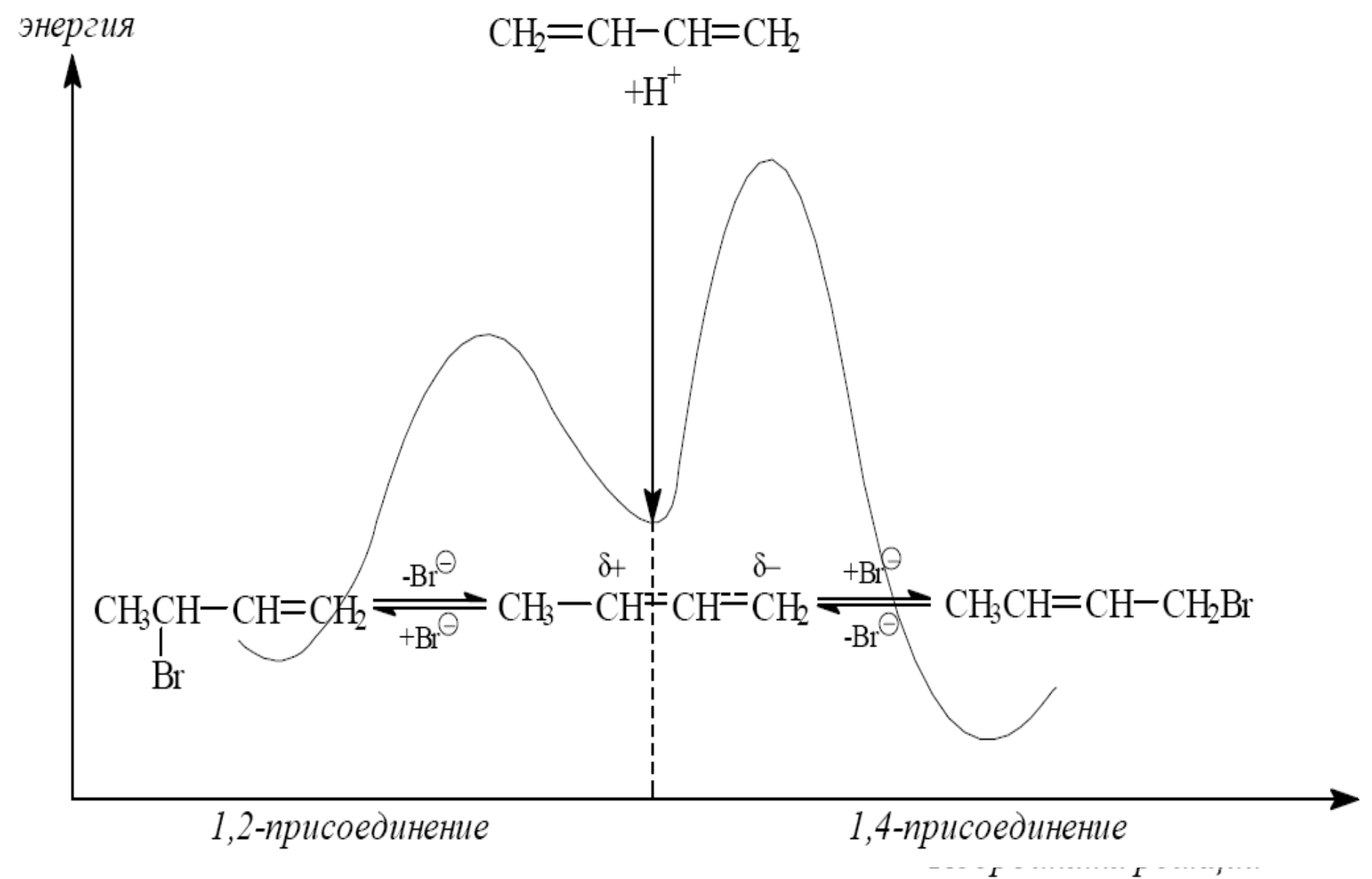
При -80 °С:	80%	20%
При 0 °С:	70%	30%
При +40 °С:	20%	80%

- Электрофильные реакции: HBr, Br<sub>2</sub>

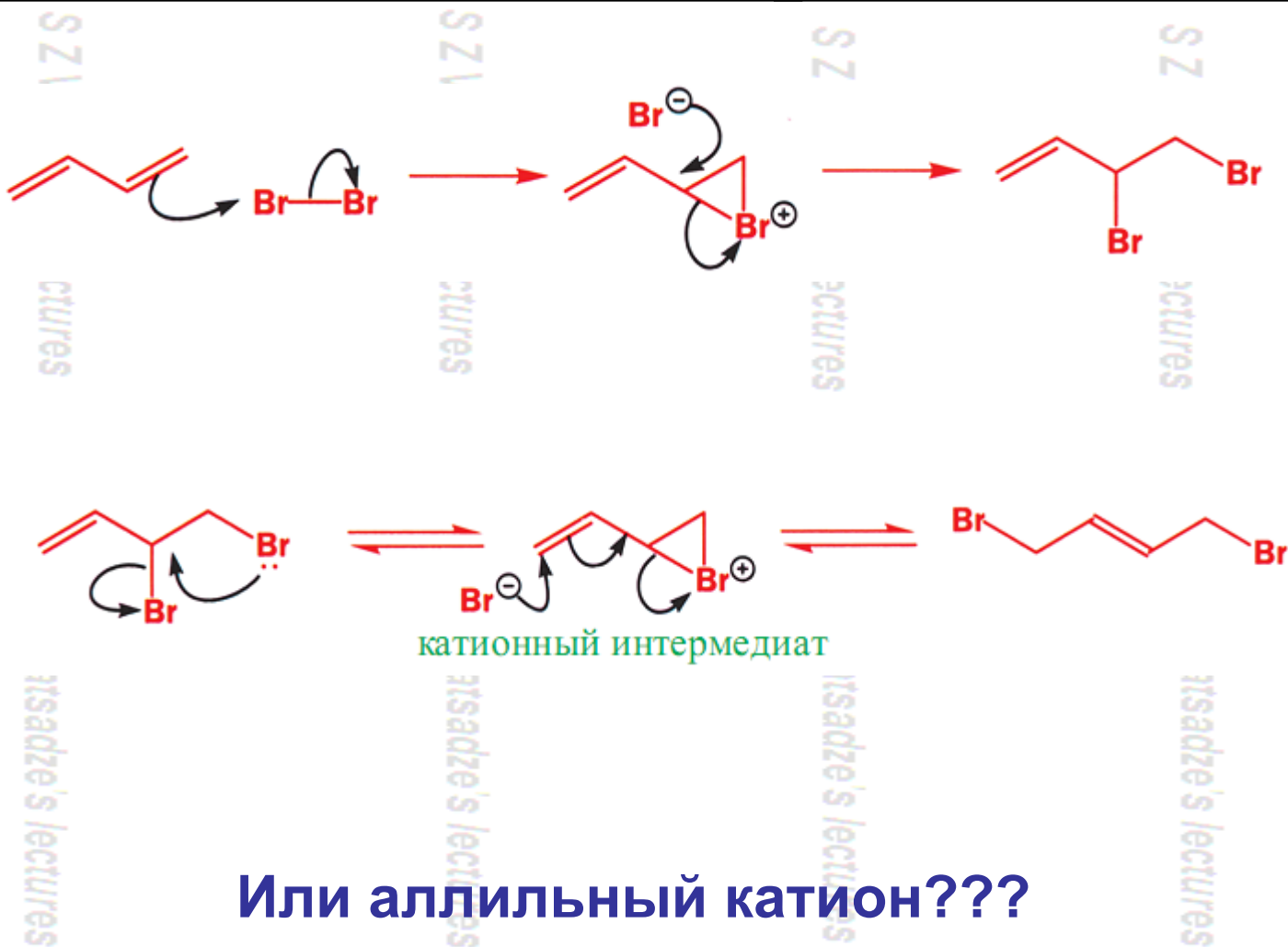


При -80 °C:	80%	20%
При -15 °C:	54%	46%
При +40 °C:	20%	80%
При +60 °C:	10%	90%

- Электрофильные реакции: HBr, Br<sub>2</sub>

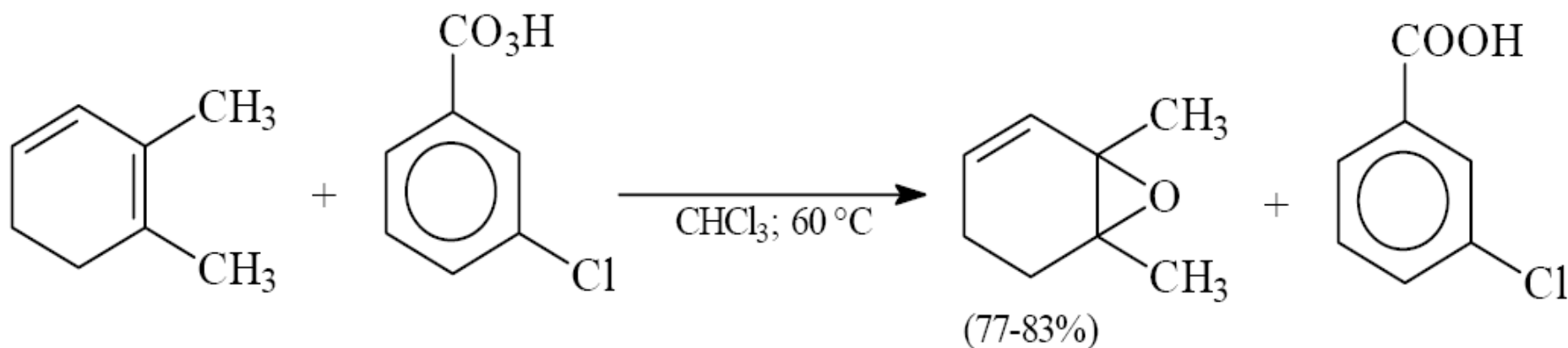


## • Электрофильные реакции



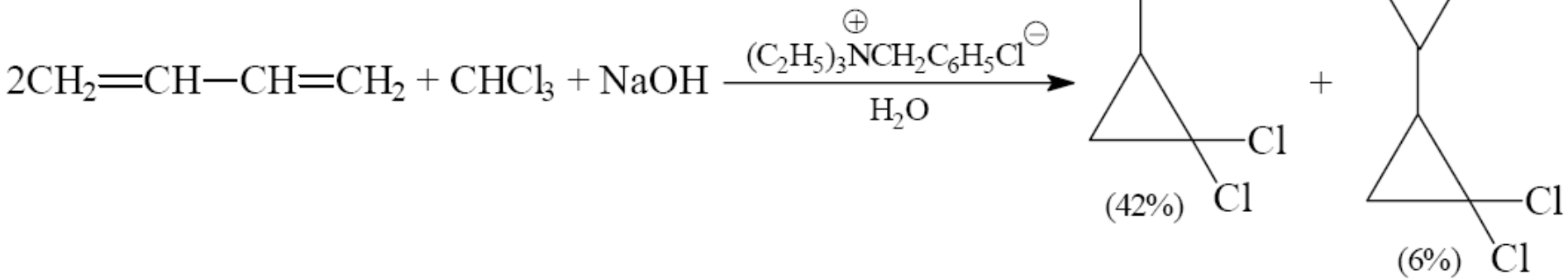


## • Электрофильные реакции

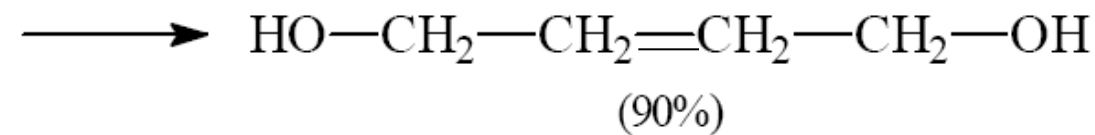
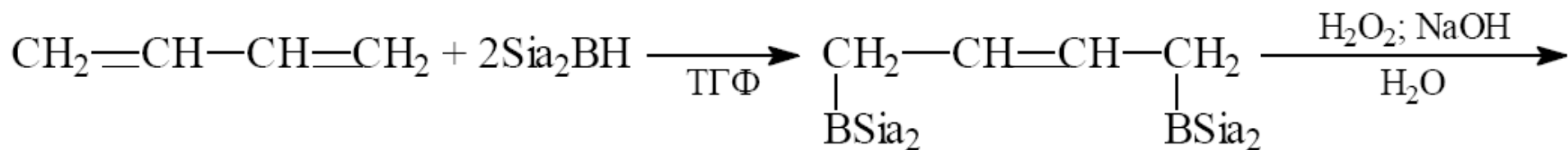
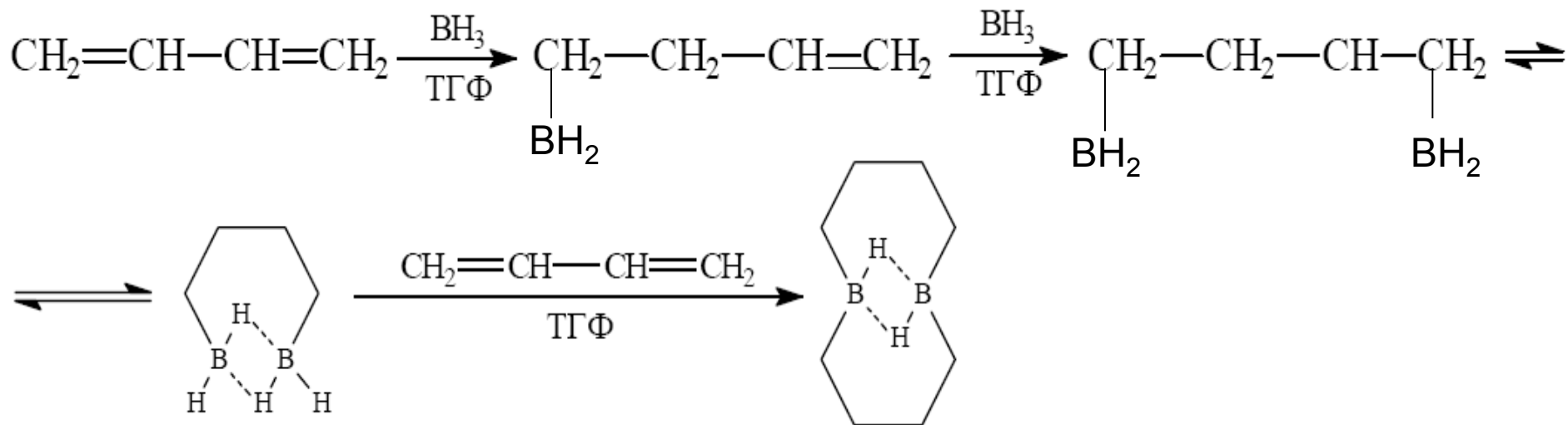


Более реакционноспособна более замещенная связь!

## • Электрофильные реакции



## • Электрофильные реакции

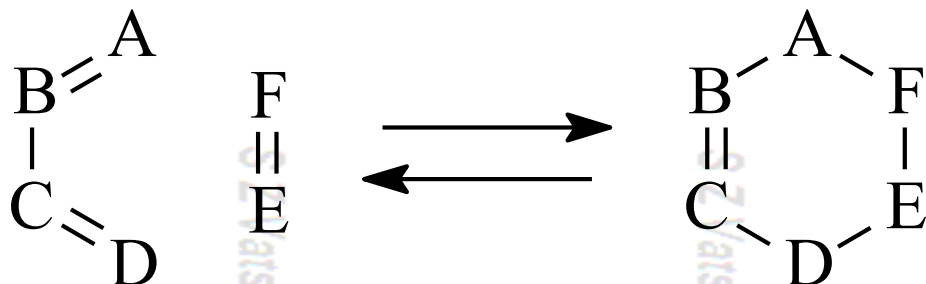


- [4+2]-циклоприсоединение: история (1928)



1950

«За открытие и исследование  
диенового синтеза»



Алициклические и  
гетероциклические  
шестичленным системы

Диеновый синтез

Мостиковые и другие ди- и  
полициклические структуры



*Отто Пауль*  
*Германн Дильс*  
(1876-1954)  
Германия



*Курт Альдер*  
(1902-1958)  
Польша

Физиологически  
активные вещества

Основа многих  
природных соединений

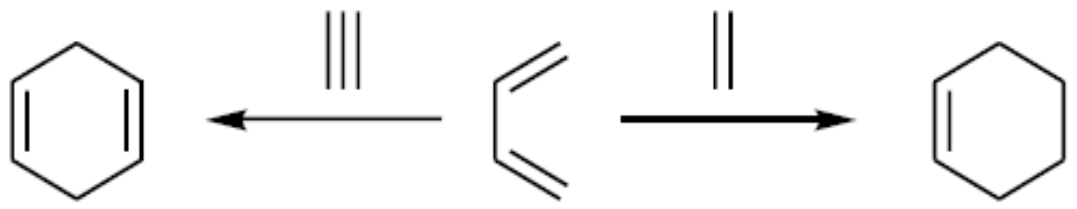
S Z Vatsadze's lectures

Общая схема

S Z Vats

S Z Vats

S Z Vatsadze's lectures



Орбитальная картина

S Z Vatsadze's lectures

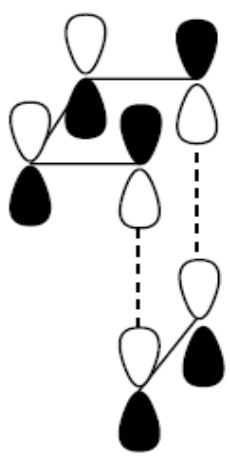
S Z V

S Z V

S Z Vatsadze's lectures

LUMO

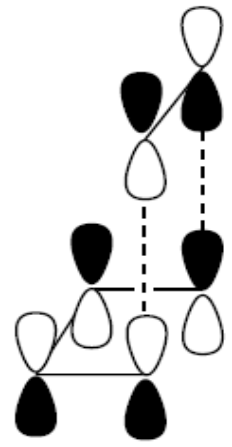
HOMO



inverse

LUMO

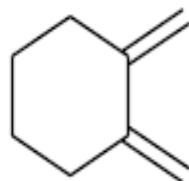
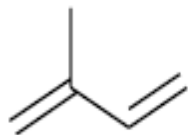
HOMO



normal

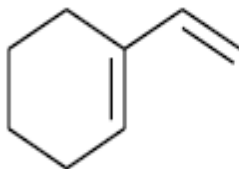
## • [4+2]-циклоприсоединение

S Z Vatsa:

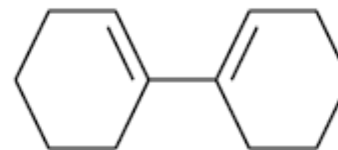


Типичные диены

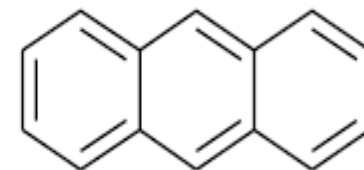
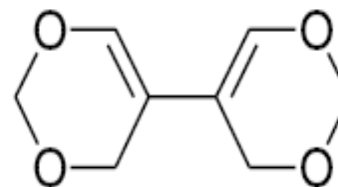
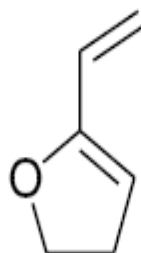
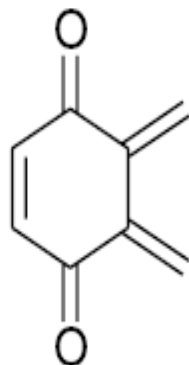
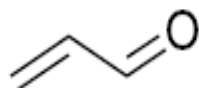
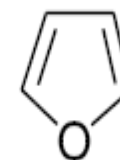
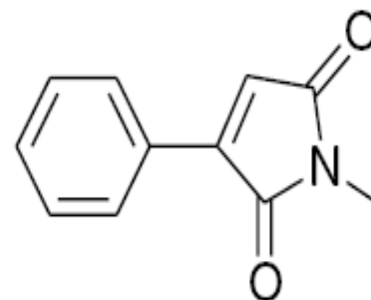
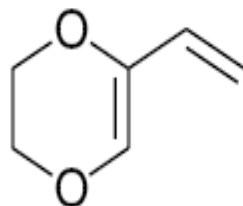
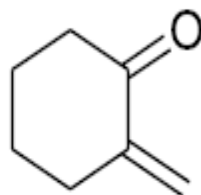
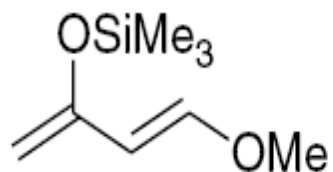
S Vatsa:



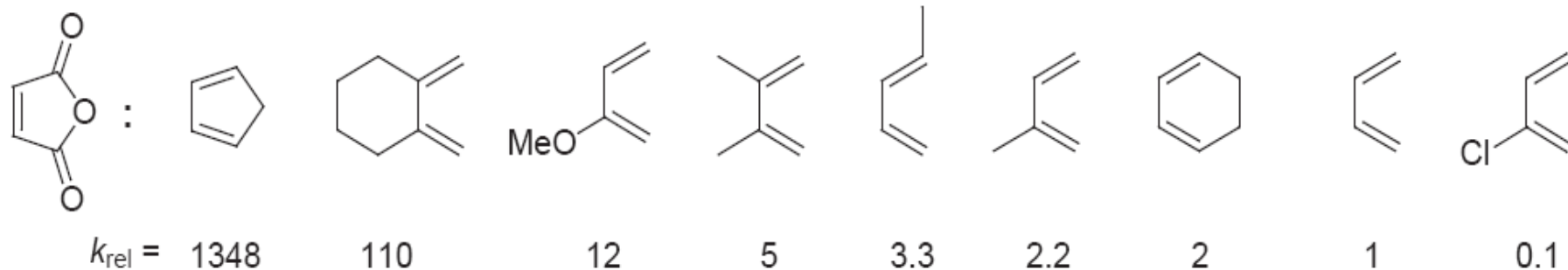
S Z Vatsa:



S Z Vatsa:

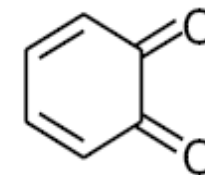
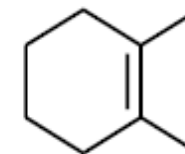
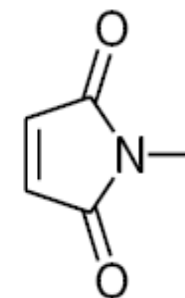
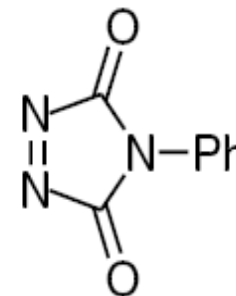
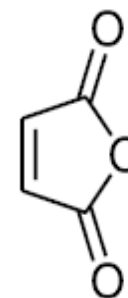
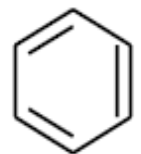
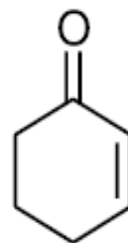
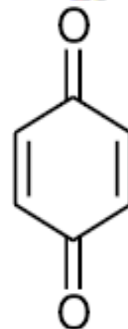
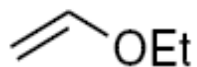
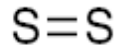
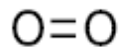
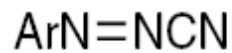
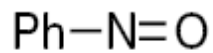
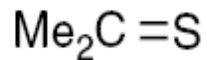
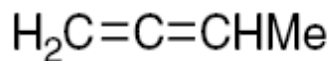
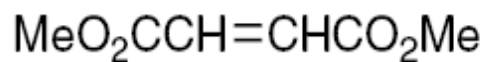
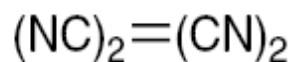
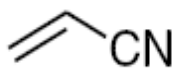
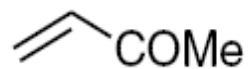
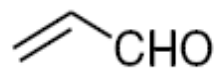


Относительная реакционная способность диенов



## • [4+2]-циклоприсоединение

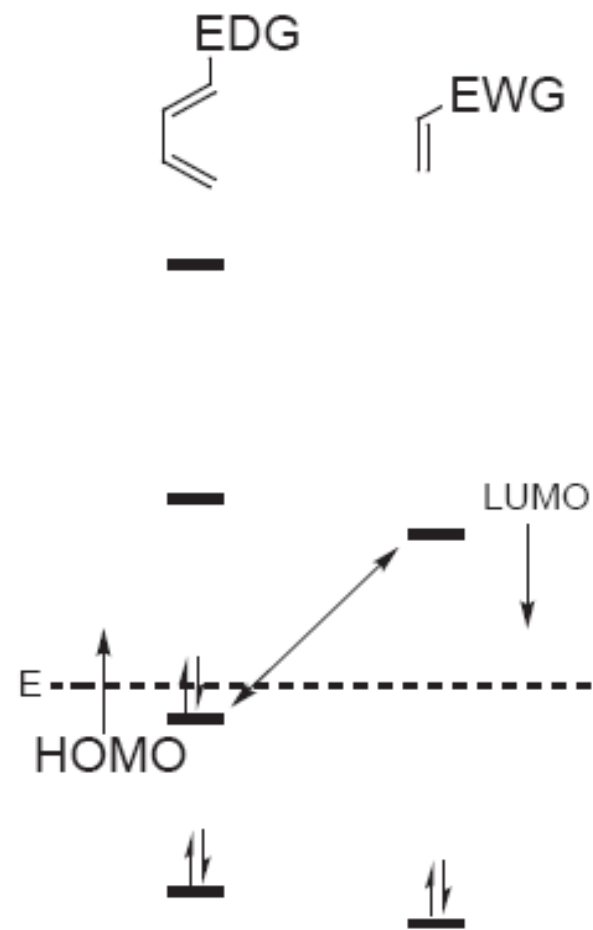
## Типичные диенофилы



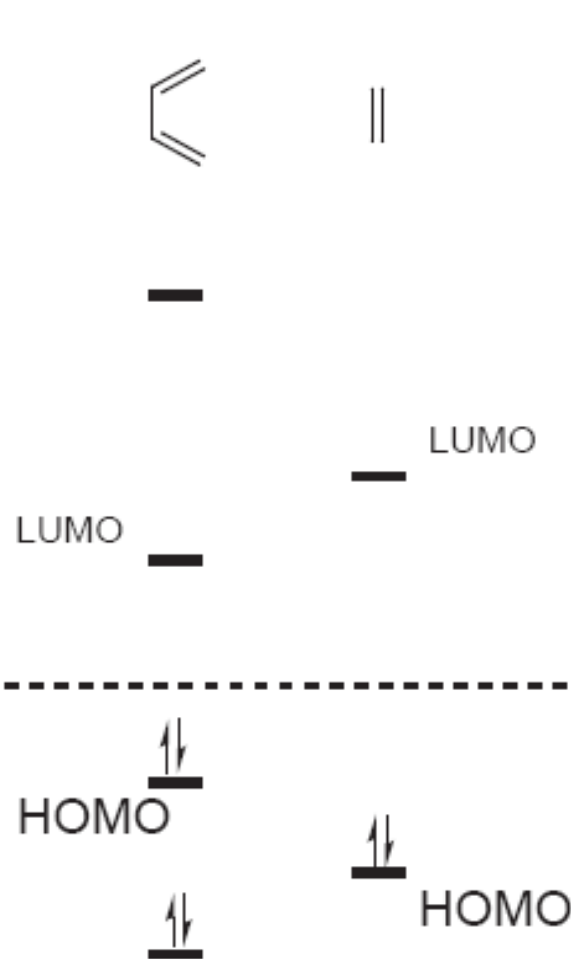


## • [4+2]-циклоприсоединение

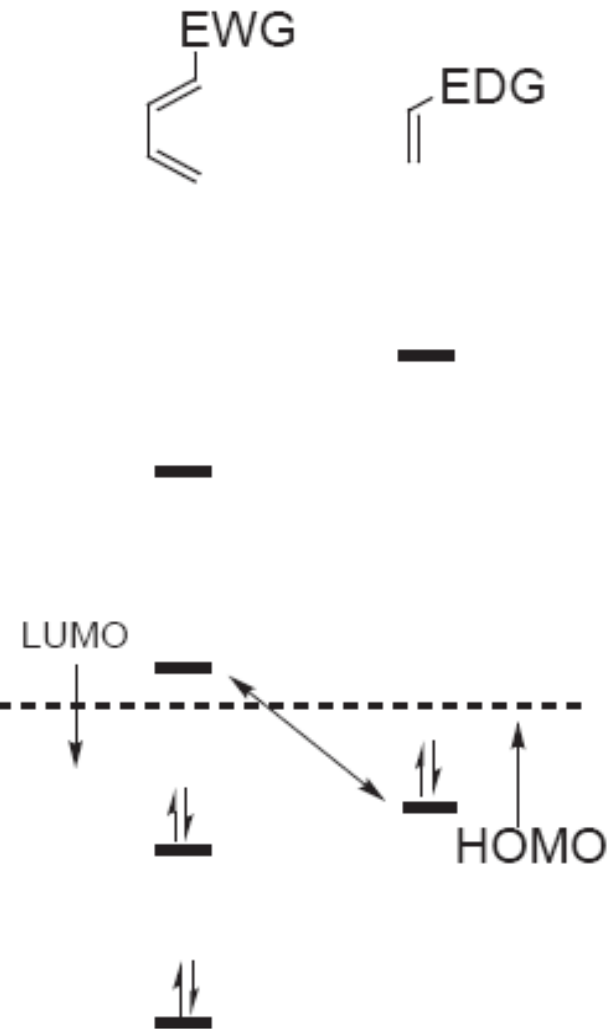
## Контроль ВЗМО диена



## Обычная

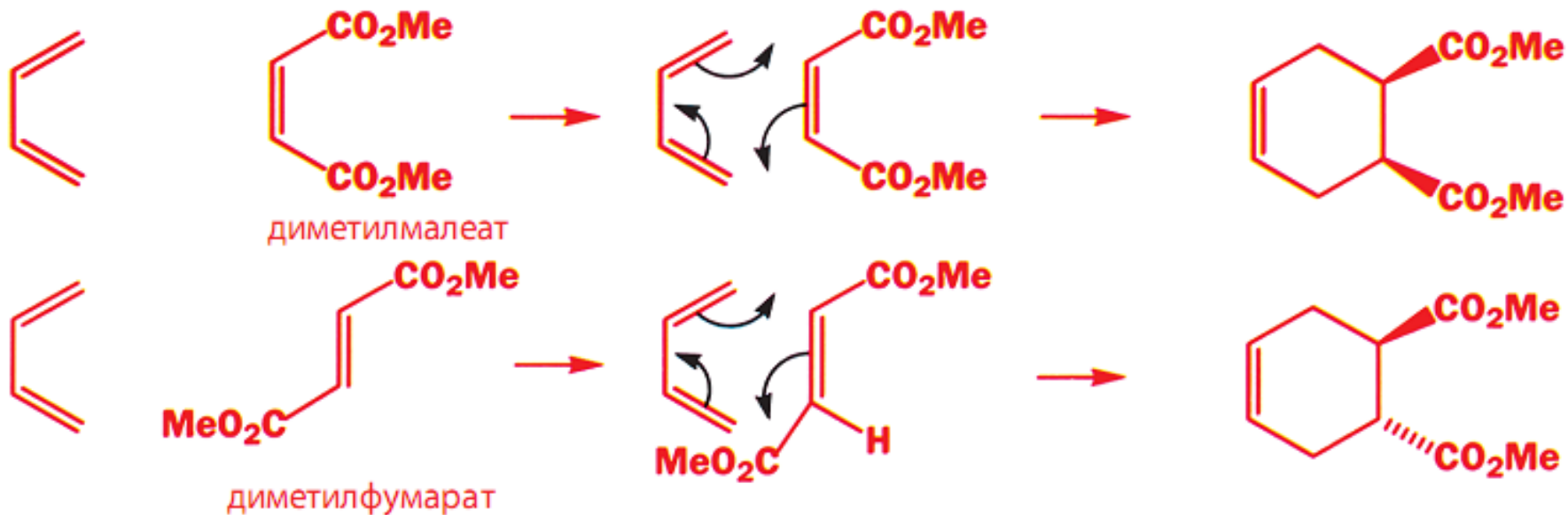


## Обратная полярность



## • [4+2]-циклоприсоединение

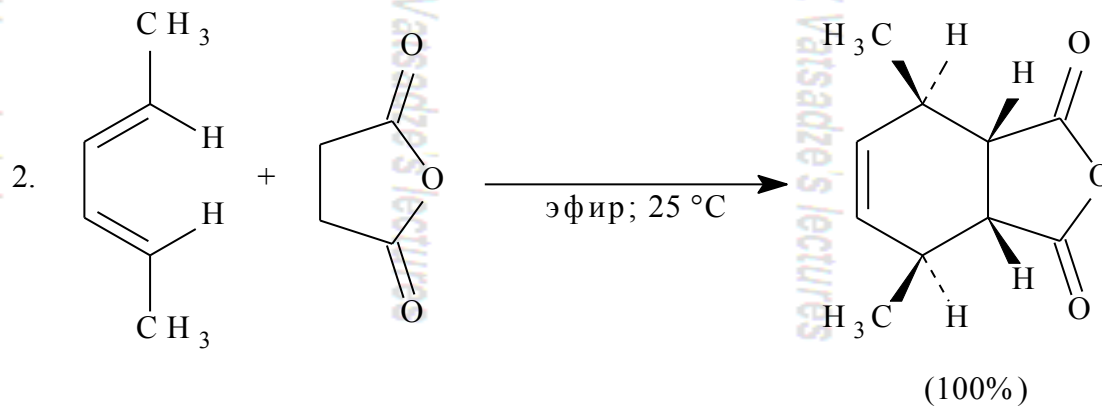
Сtereoхимия: стереоспецифично



Следовательно, синхронно (?)

## • [4+2]-циклоприсоединение

S Z Varsadze's lectures

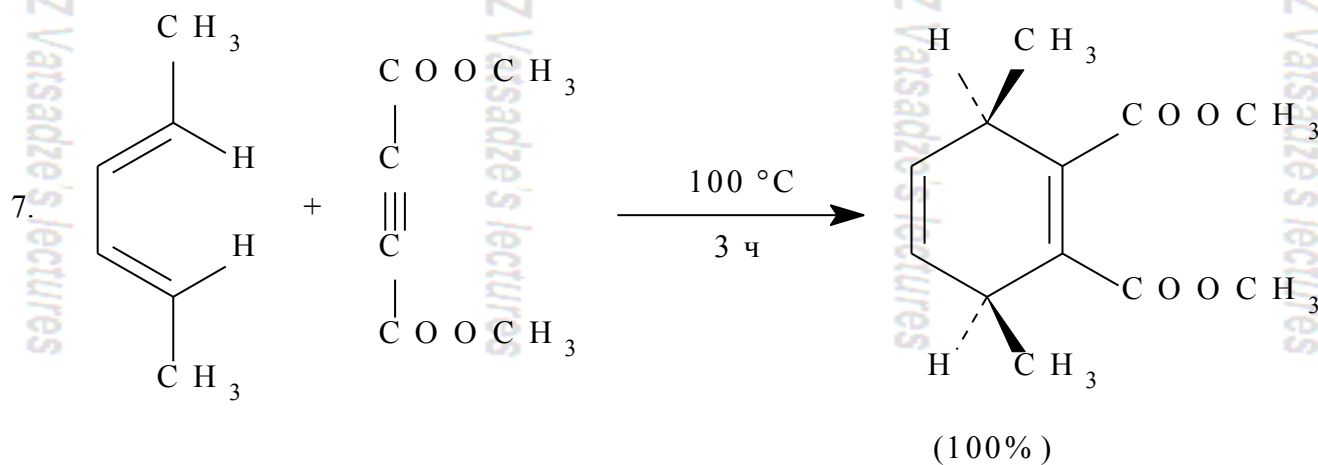


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

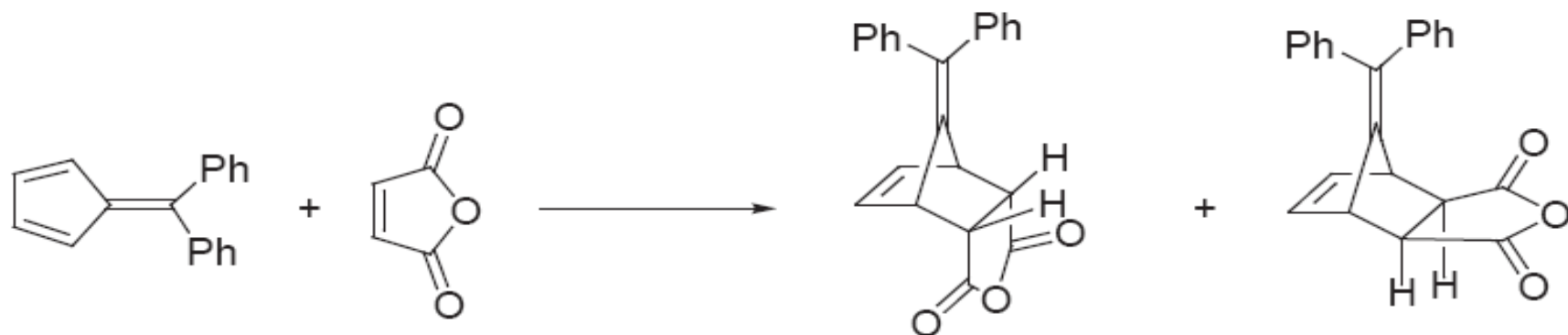
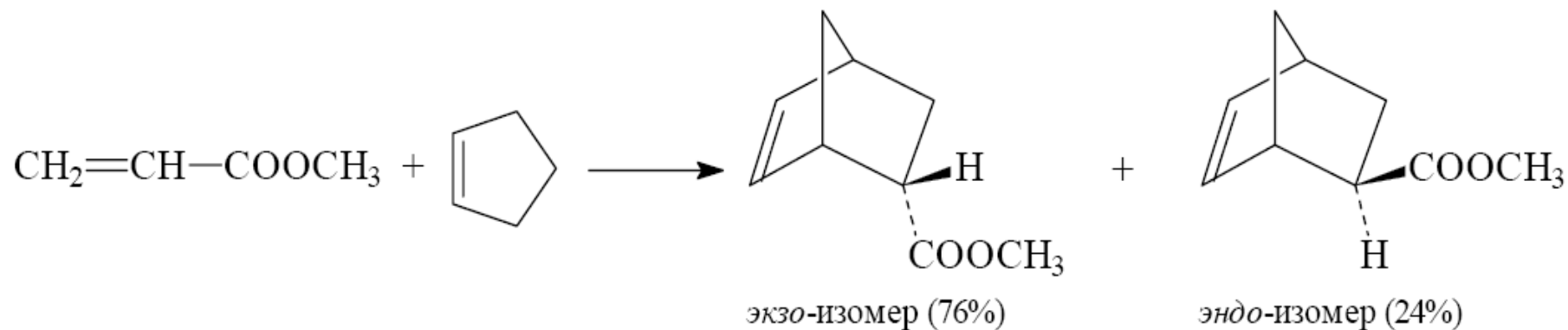


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

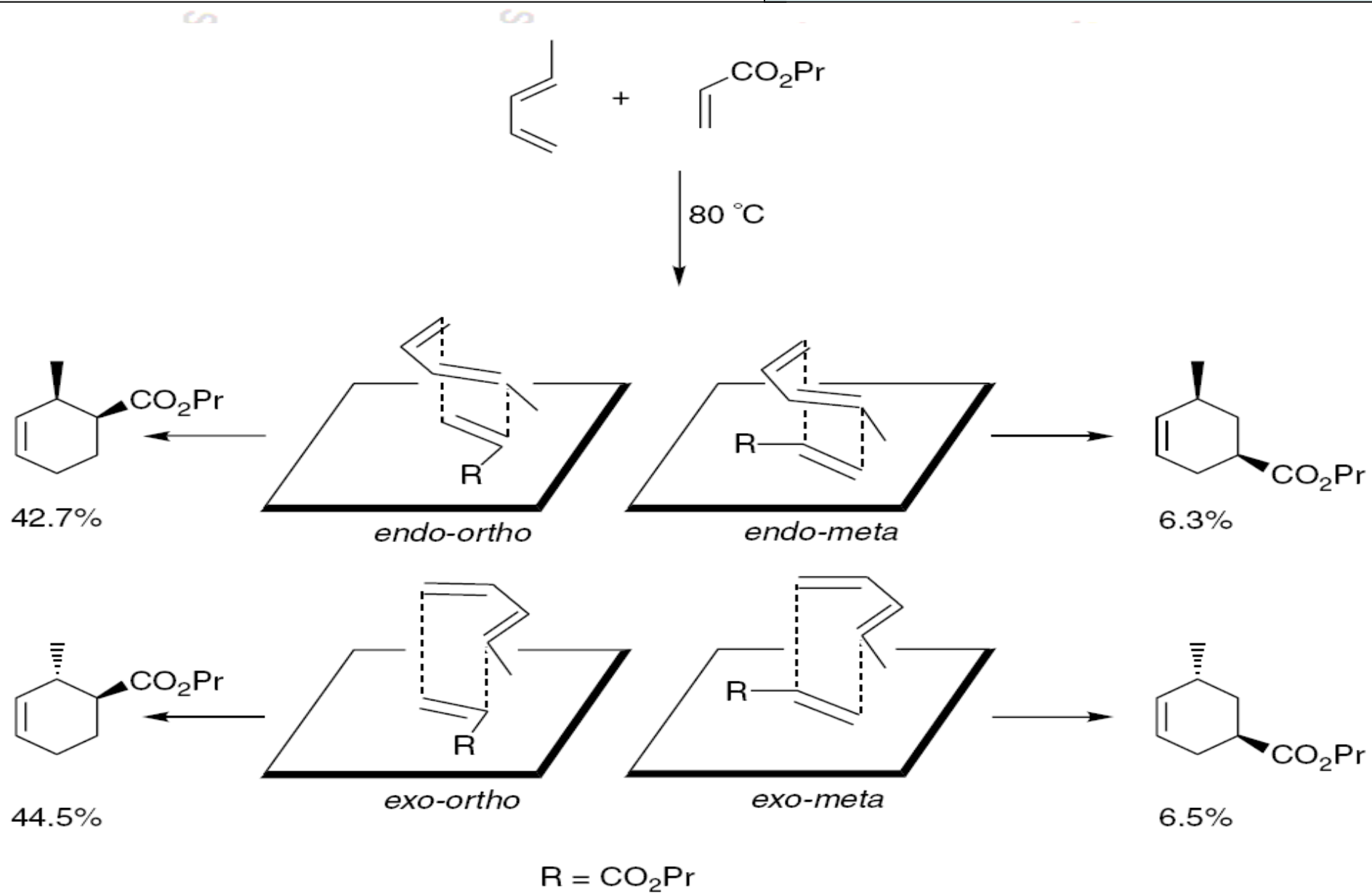
S Z Varsadze's lectures

## • [4+2]-циклоприсоединение

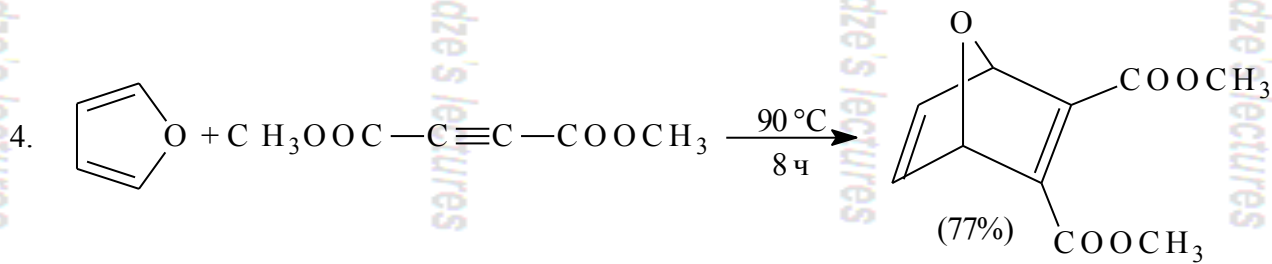
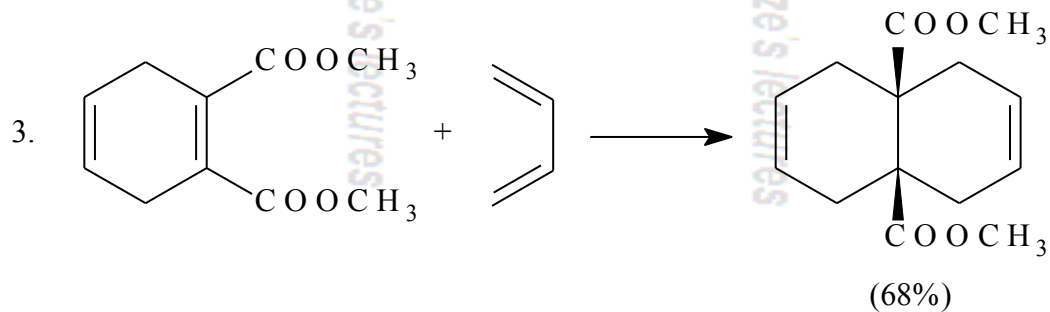


temp.	<i>endo</i>	:	<i>exo</i>
25 °C	100	:	0
140 °C	29	:	71

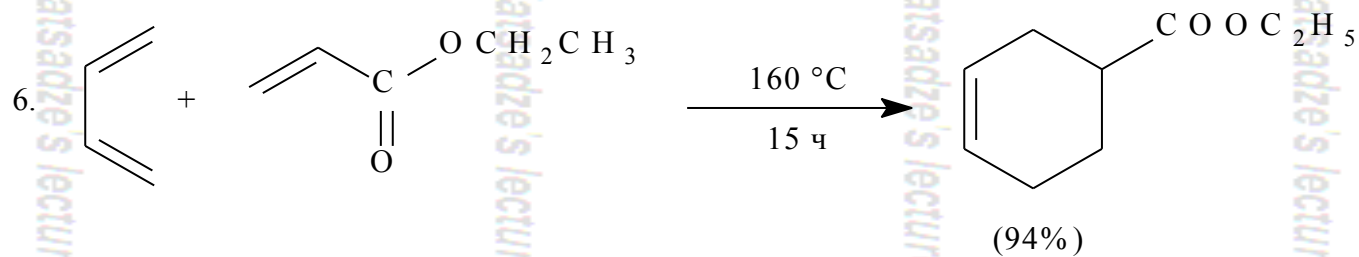
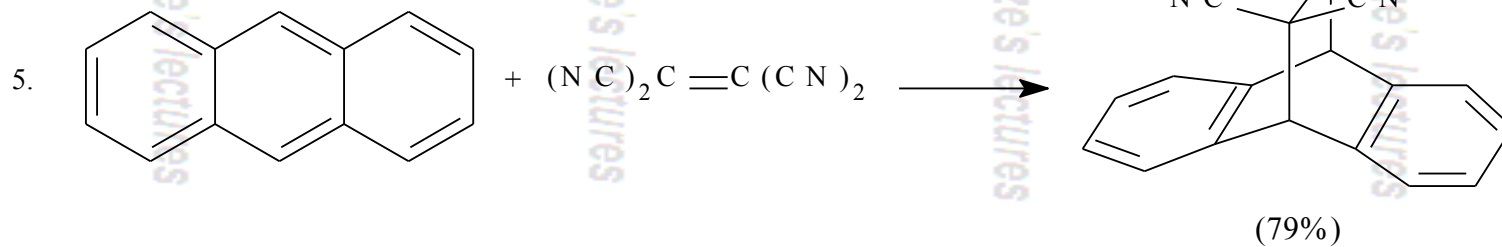
## • [4+2]-циклоприсоединение



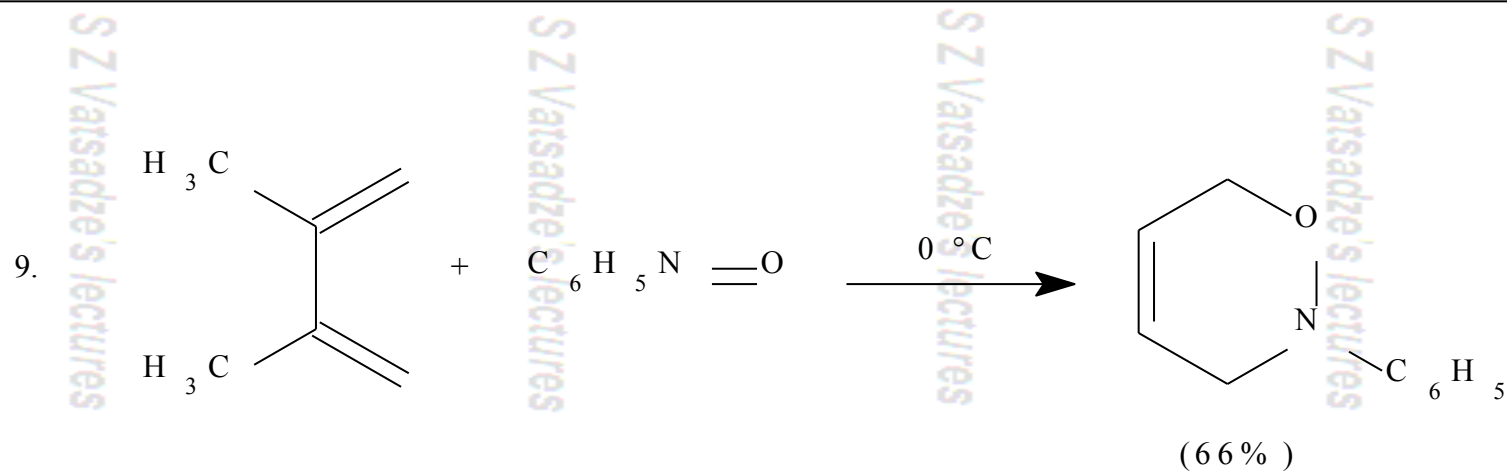
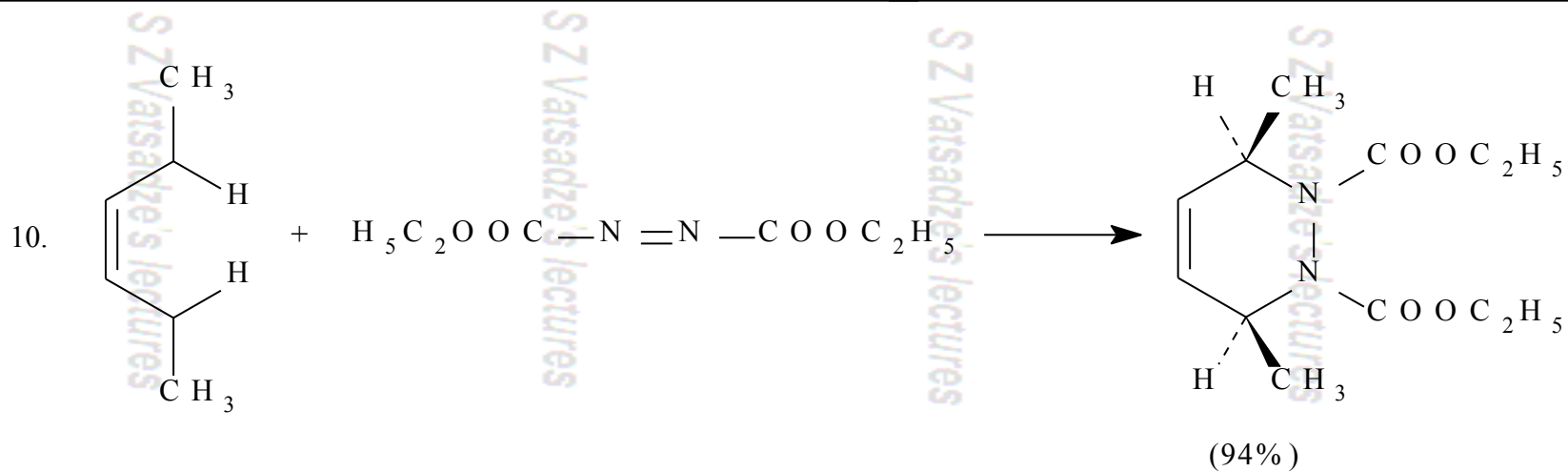
## • [4+2]-циклоприсоединение



## • [4+2]-циклоприсоединение

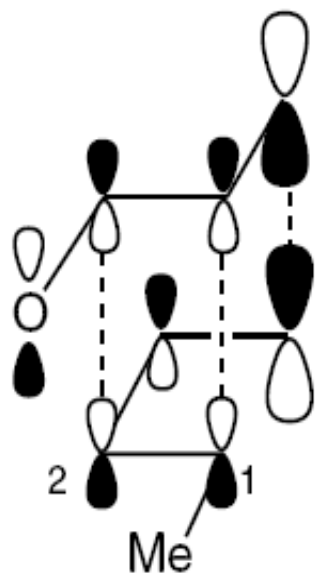


## • [4+2]-циклоприсоединение

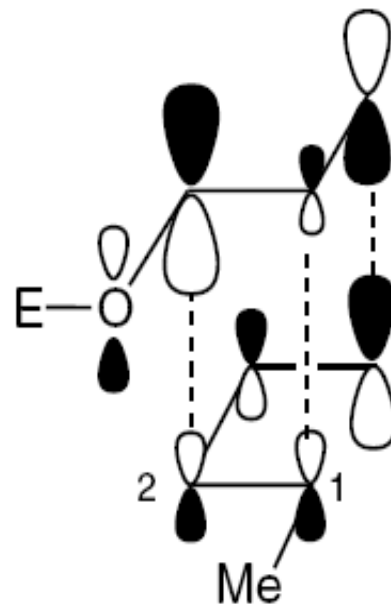




Катализ в реакции ДА (?)



lectures



lectures

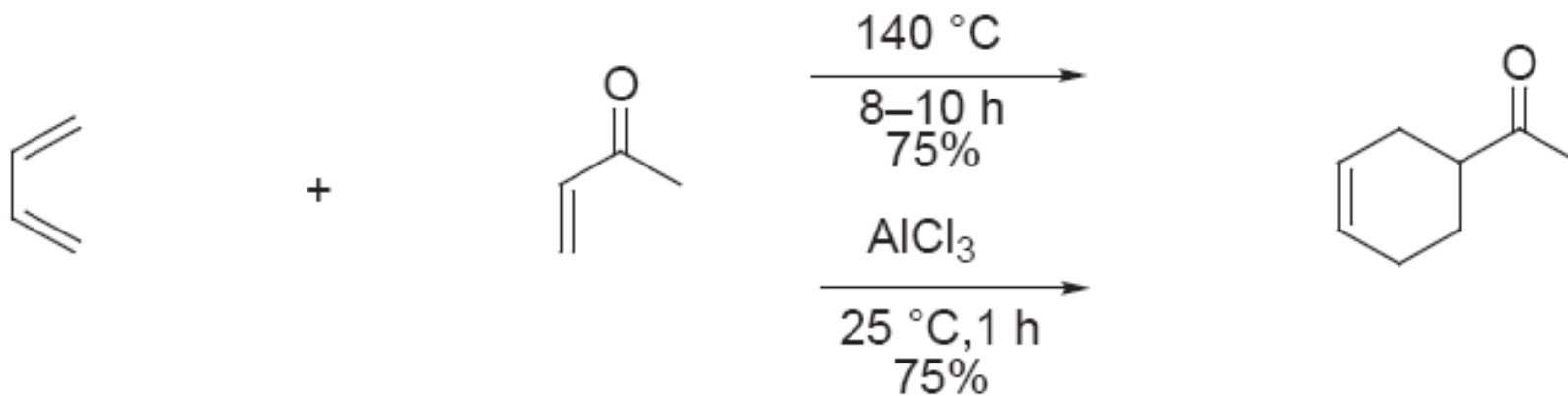
lectures

lectures

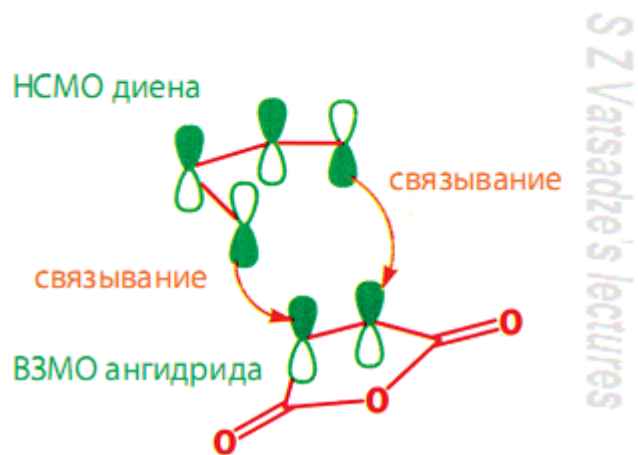
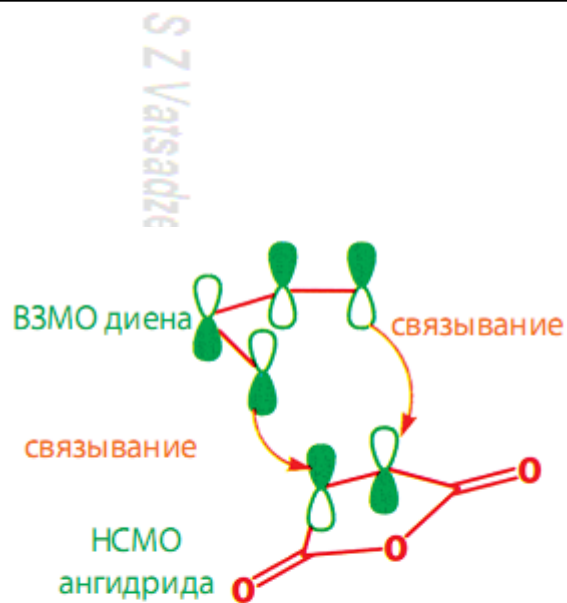
## • [4+2]-циклоприсоединение

## Катализ в реакции ДА (!)

1. Понижение НСМО диенофила – ускорение реакции
2. Увеличение разницы коэффициентов МО диенофила – увеличение региоселективности
3. Изменение коэффициентов МО – изменение вторичных взаимодействий – часто приводит к увеличению *эндо*-селективности



• [2+2]-циклоприсоединение



S Z Vatsadze's lecture

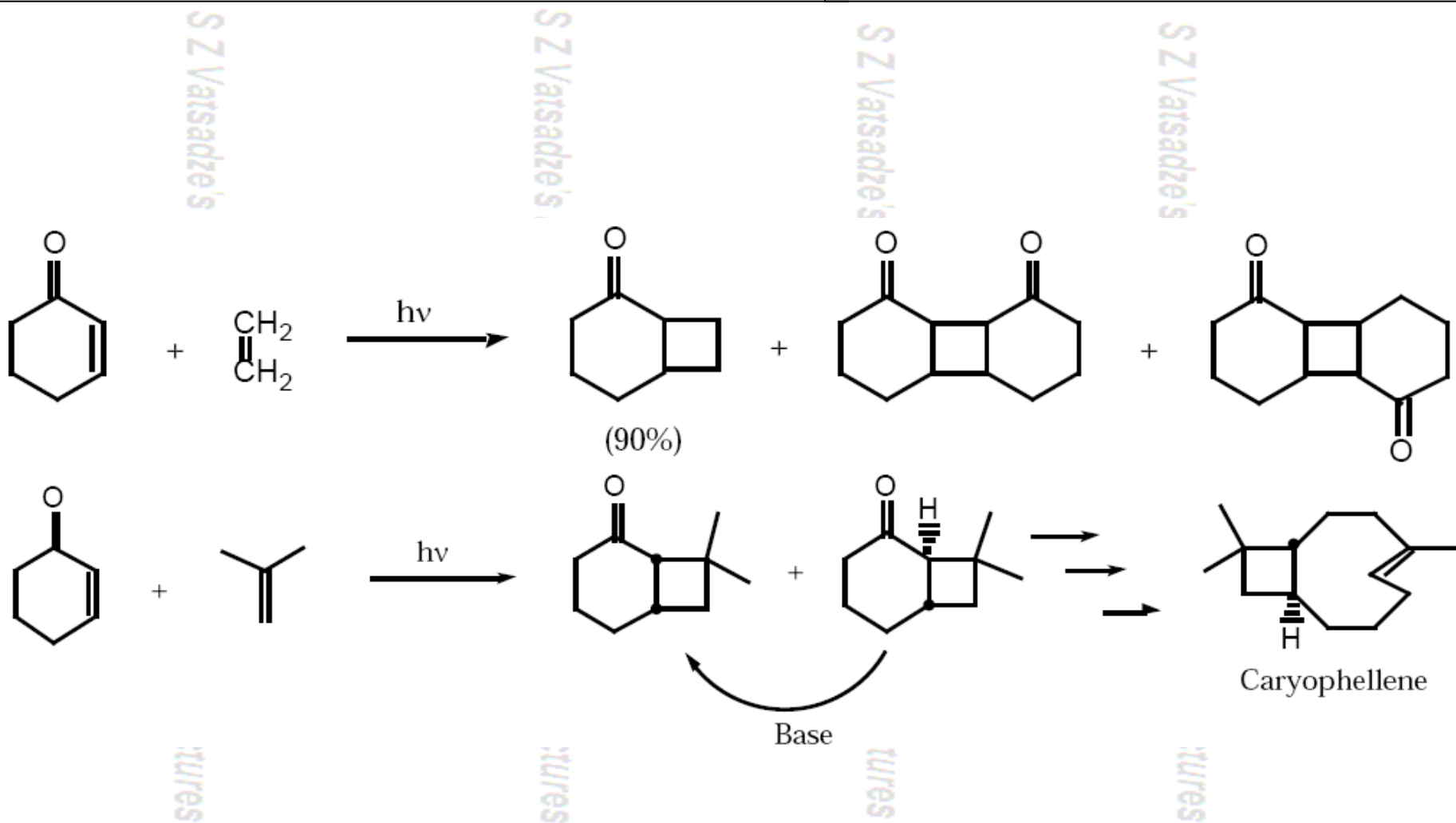


sadzze's lectures

S Z Vatsadze's lecture

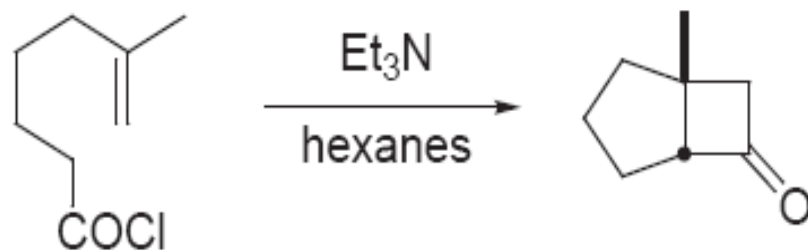
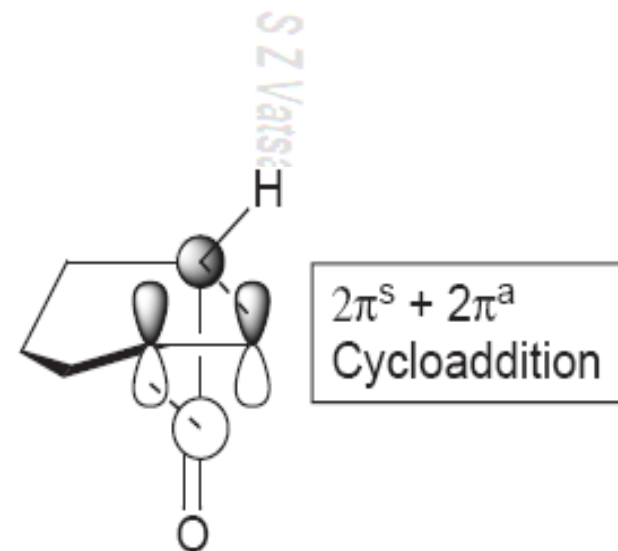
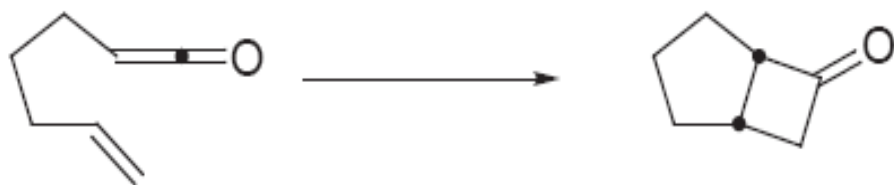
sadzze's lectures

## • [2+2]-циклоприсоединение



## • [2+2]-циклоприсоединение

Org. React. 1995, 45, 159.



Baldwin J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1337.

es

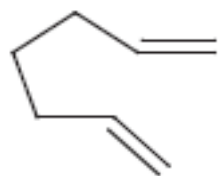
es

es

es

## • [2+2]-циклоприсоединение

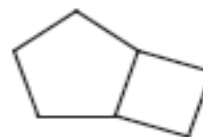
S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's

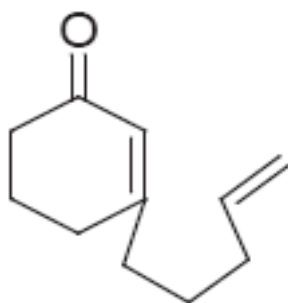


S Z Varsadze

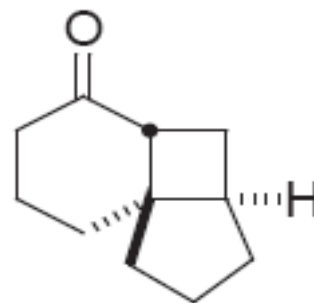


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



ures

 $h\nu$   
92%

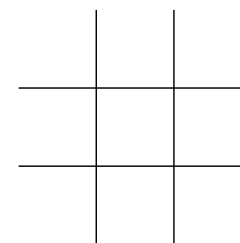
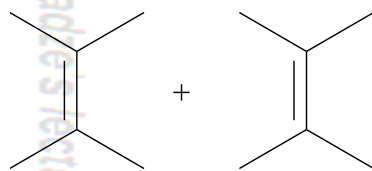
ures

S Z Varsadze's lectures

Cargill *Tetrahedron Lett.* 1978, 4465.

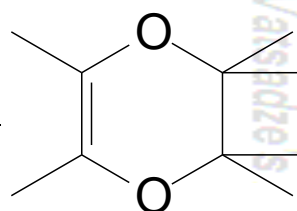
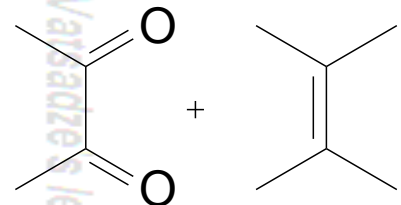
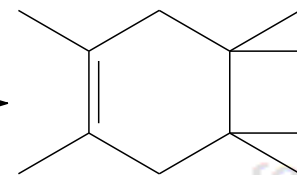
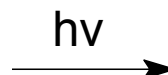
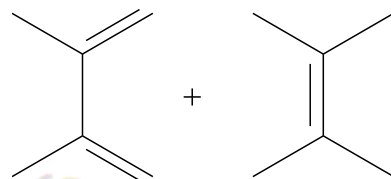
- [2+2]-циклоприсоединение

$\pi + \pi$  ([2+2]-  
присоединение)

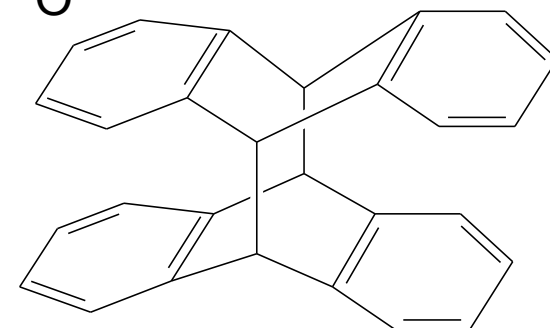
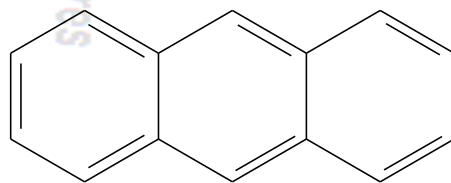


30%

$2\pi + \pi$  ([4+2]-присоединение)



2



## • Циклоолигомеризация (1957)

