

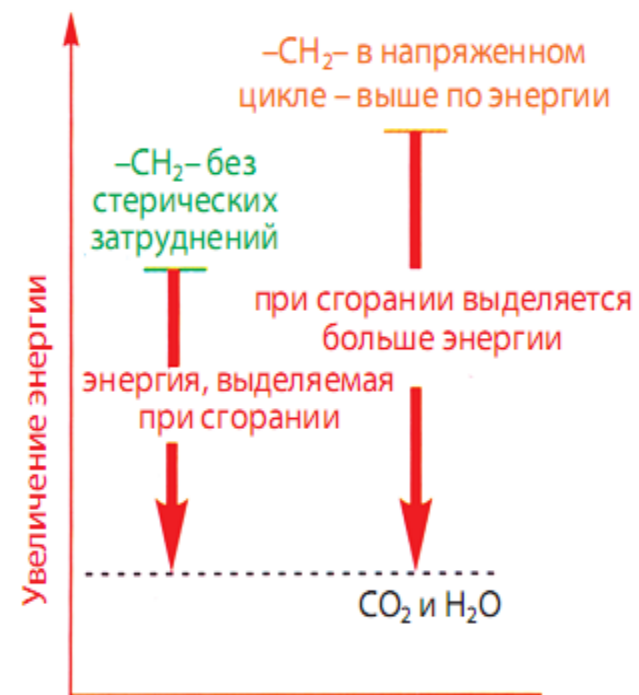
все внутренние углы равны $109,5^\circ$

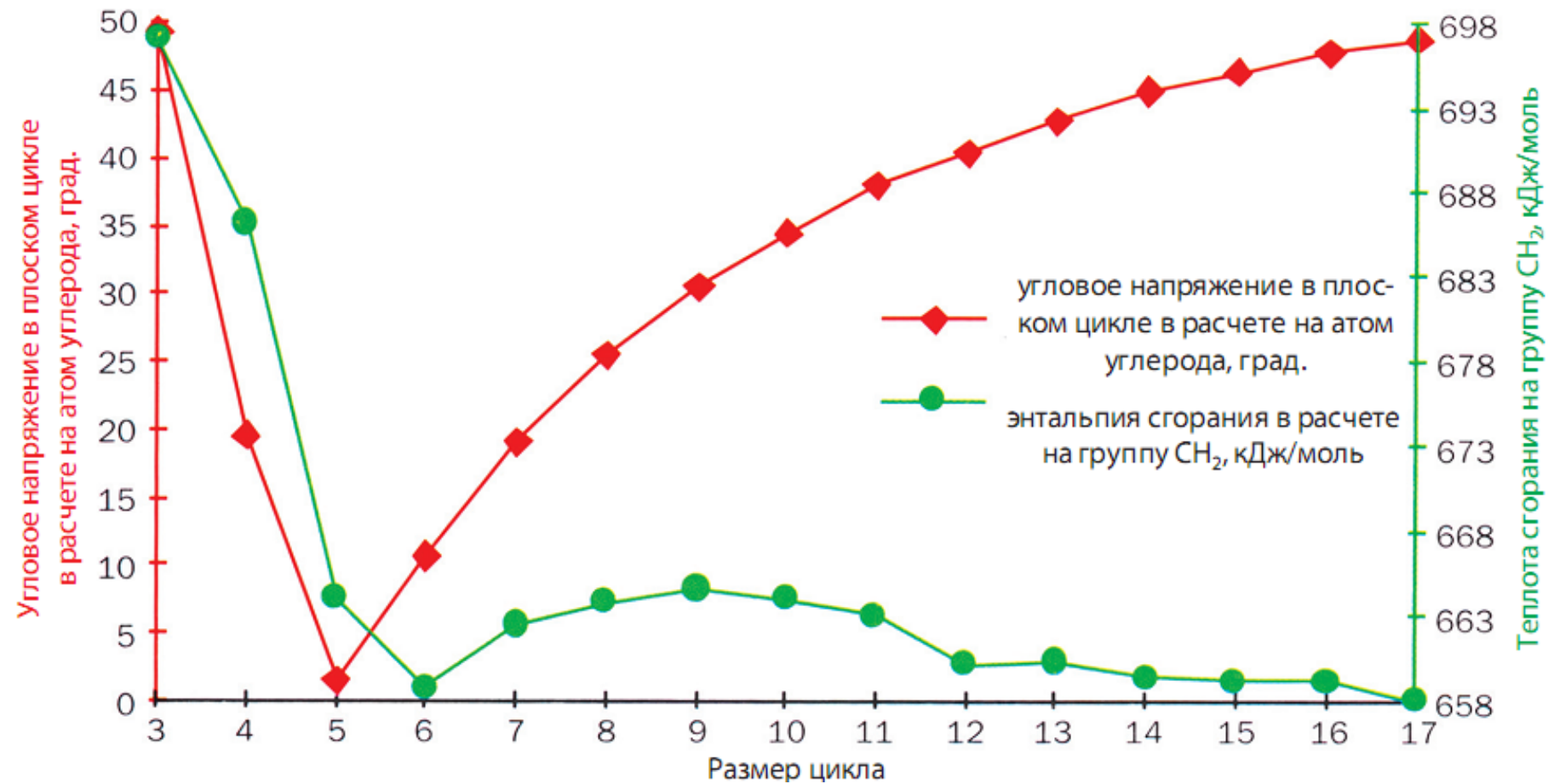
Число атомов в цикле	Внутренний угол в плоском многоугольнике, град.	Отклонение величины угла от $109,5^\circ$, град.
3	60	49,5
4	90	19,5
5	108	1,5
6	120	-10,5
7	128,5	-19
8	135	-25,5

Напряжение по Байеру

Таблица 18.2. Теплоты сгорания некоторых линейных алканов

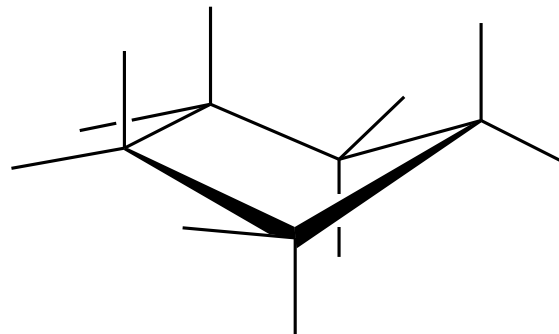
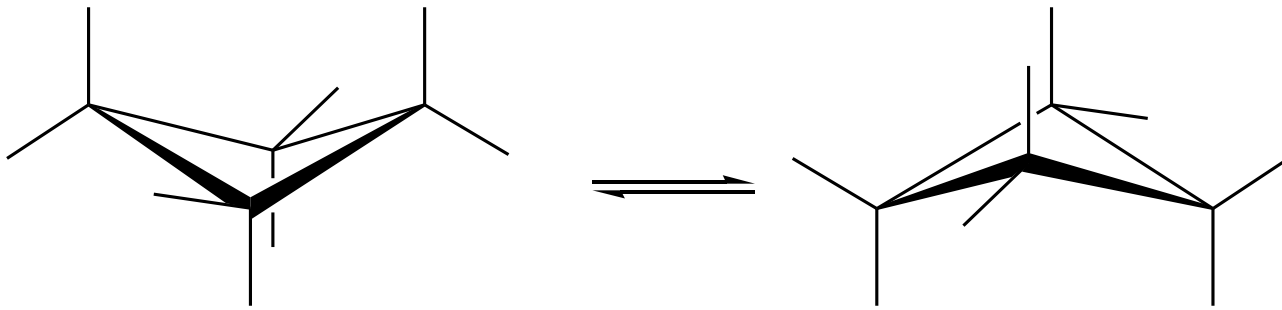
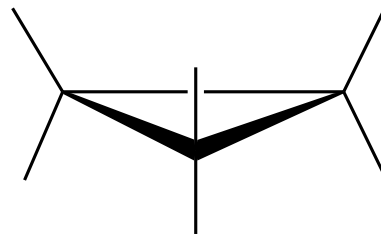
Линейный алкан	n в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$-\Delta H_{\text{сгорания}}$, кДж/моль
Этан	0	1560
Пропан	1	2220
Бутан	2	2877
Пентан	3	3536
Гексан	4	4194
Гептан	5	4853
Октан	6	5511
Нонан	7	6171
Декан	8	6829
Ундекан	9	7487
Додекан	10	8148





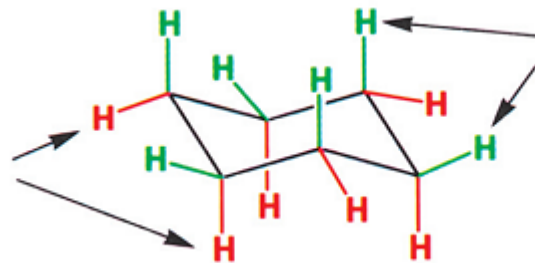
Напряжение по Питцеру и Прелогу

Общая энергия напряжения является суммой трех основных составляющих: углового напряжения, напряжения заслоненных, противостоящих С-Н связей и так называемого трансаннулярного напряжения. Угловое напряжение (синонимы напряжение углерод-углеродных связей или напряжение Байера) вызвано растяжением или сжатием валентных углов и отклонением их от тетраэдрического $109^{\circ}28'$. Напряжение заслоненных С-Н связей (синонимы торсионное напряжение или напряжение Питцера) по своей природе аналогично отталкиванию атомов водорода в заслоненной конформации этана и других предельных углеводородов для двух соседних заслоненных С-Н связей; энергии этого взаимодействия оценивается приблизительно в 1 ккал/моль. Трансаннулярное напряжение или напряжение Прелога обусловлено взаимодействием в пространстве двух или большего числа атомов водорода при атомах углерода на противоположных концах цикла. Его следует принимать во внимание, главным образом, для средних циклов C_8-C_{11} .



• Циклогексан.

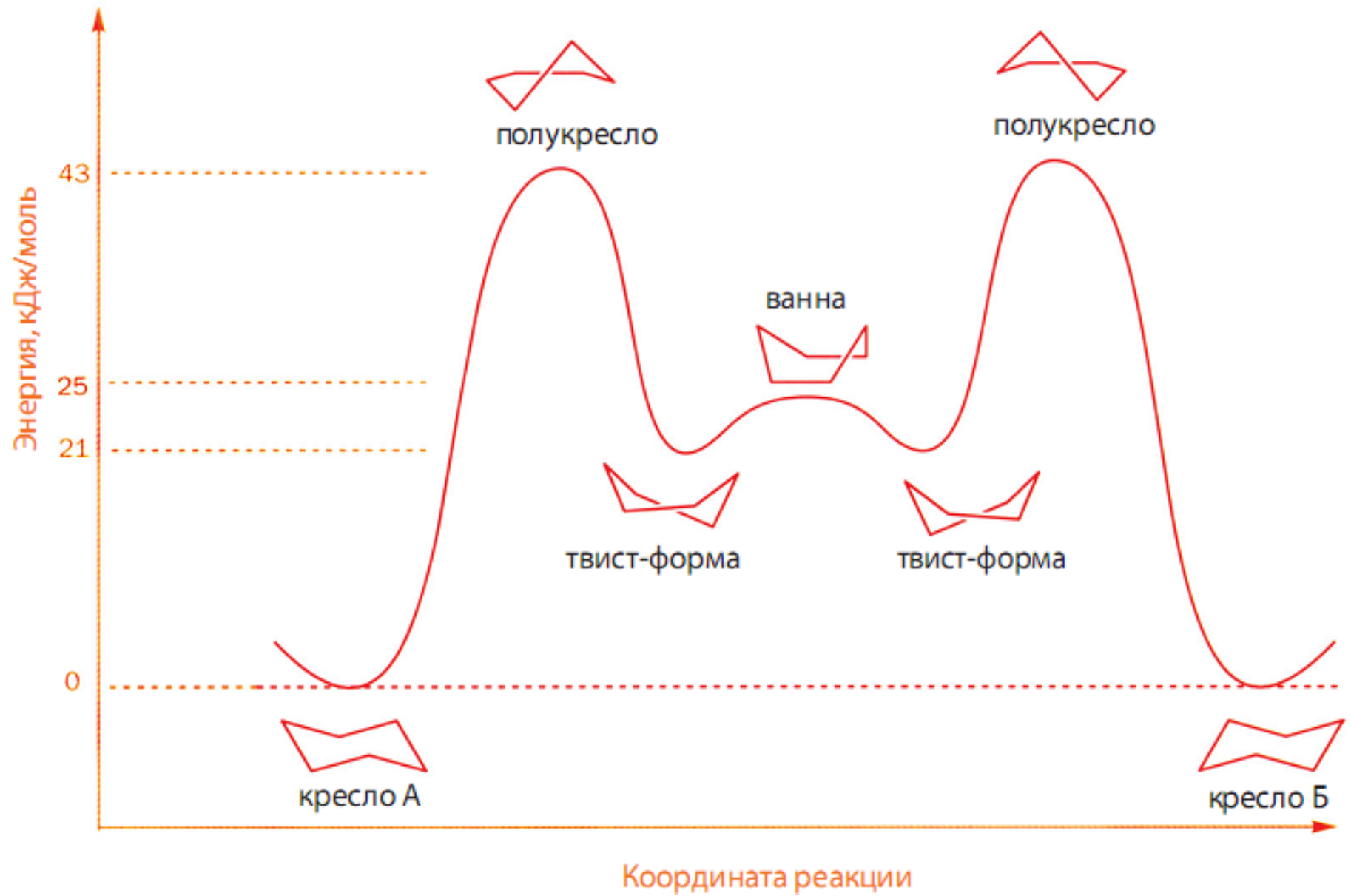
эти атомы водорода направлены «вниз» относительно своих соседей, связанных с тем же атомом углерода



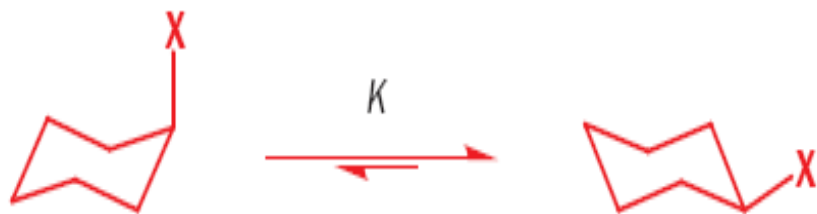
эти атомы водорода направлены «вверх» относительно своих соседей, связанных с тем же атомом углерода



инверсия кольца для монозамещенного циклогексана;
обратите внимание, что атом водорода, который первоначально был аксиальным, стал экваториальным



- От одного до шести заместителей в циклогексане.

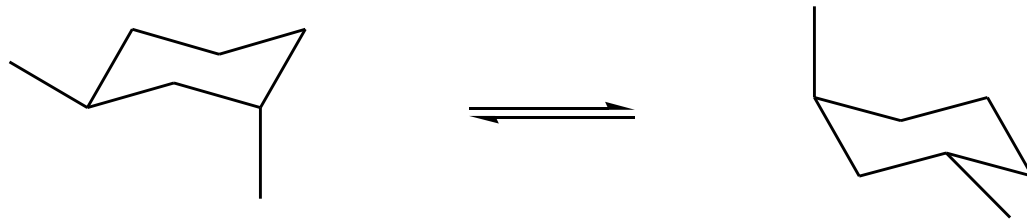
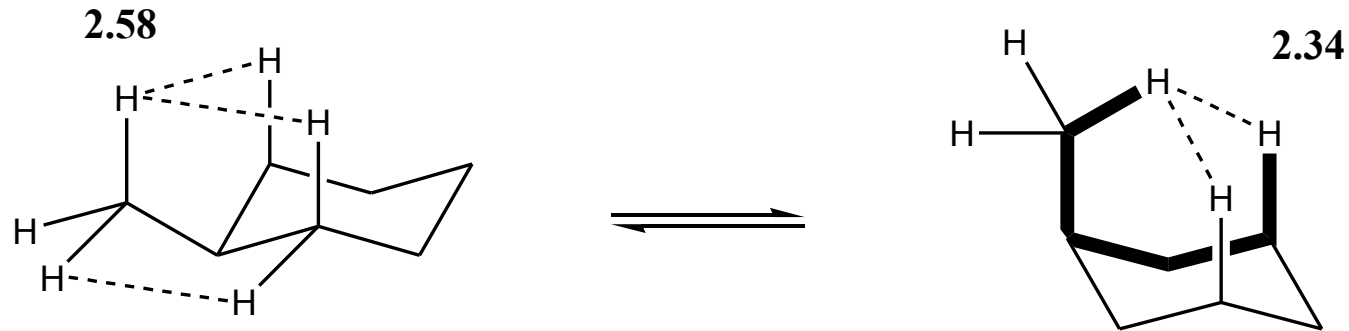


$$K = \frac{\text{concentration of equatorial conformer}}{\text{concentration of axial conformer}}$$

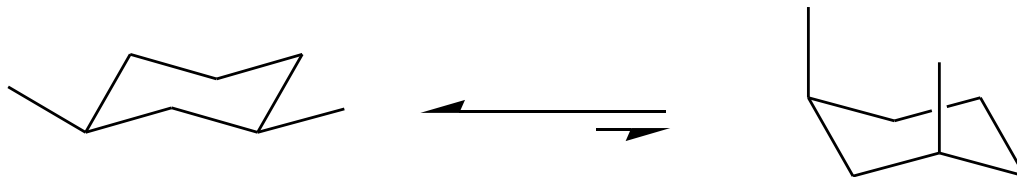
X	Equilibrium constant, K	Energy difference between axial and equatorial conformers, kJ mol^{-1}	% with substituent equatorial
H	1	0	50
Me	19	7.3	95
Et	20	7.5	95
<i>i</i> Pr	42	9.3	98
<i>t</i> -Bu	>3000	>20	>99.9
OMe	2.7	2.5	73
Ph	110	11.7	99

Note the following points.

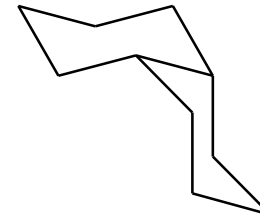
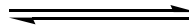
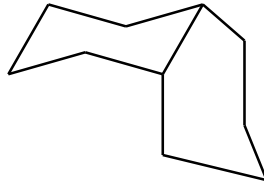
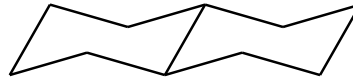
- От одного до шести заместителей в циклогексане.



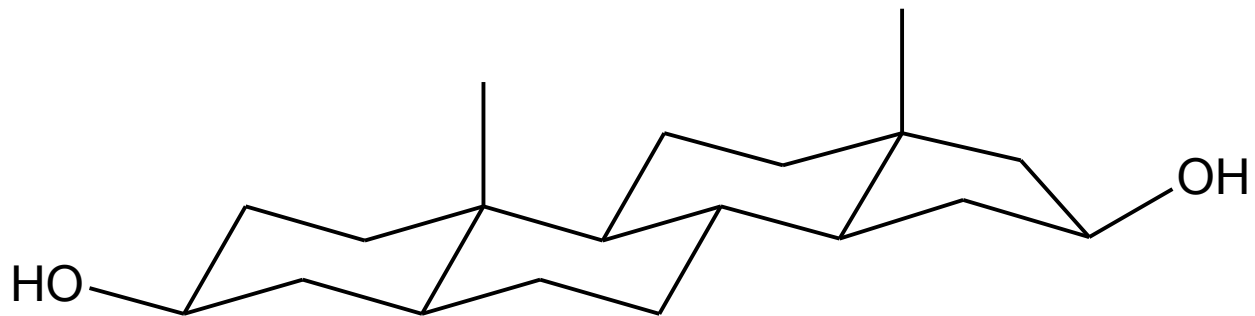
Вырожденный процесс



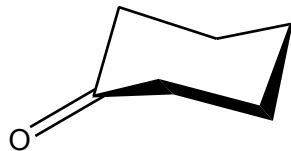
$K \sim 0.001$



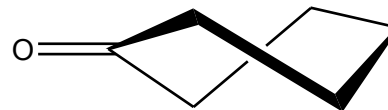
$\Delta G = 51$ кДж/моль



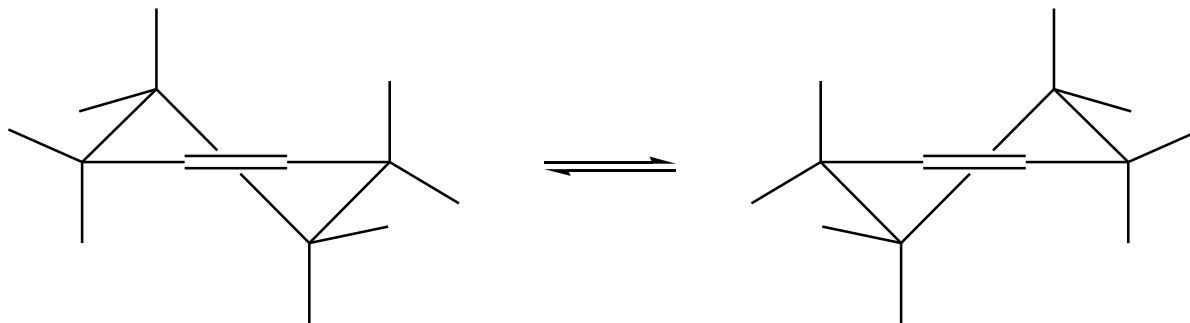
• Циклогексанон и циклогексен.



0

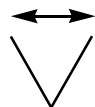
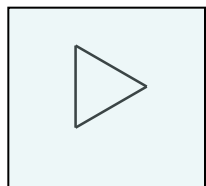


13 кДж/моль (ЦГ - 22)

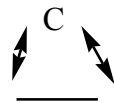
 $\Delta G = 22$ кДж/моль (ЦГ - 43)

- Общие принципы образования циклов

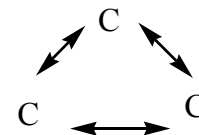
Образование карбоциклов



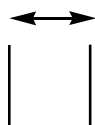
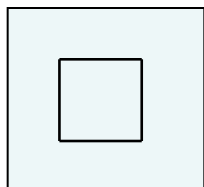
Циклизация



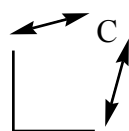
[1+2]



[1+1+1]



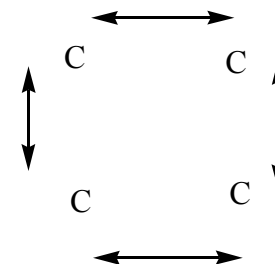
Циклизация



[1+3]



[2+2]

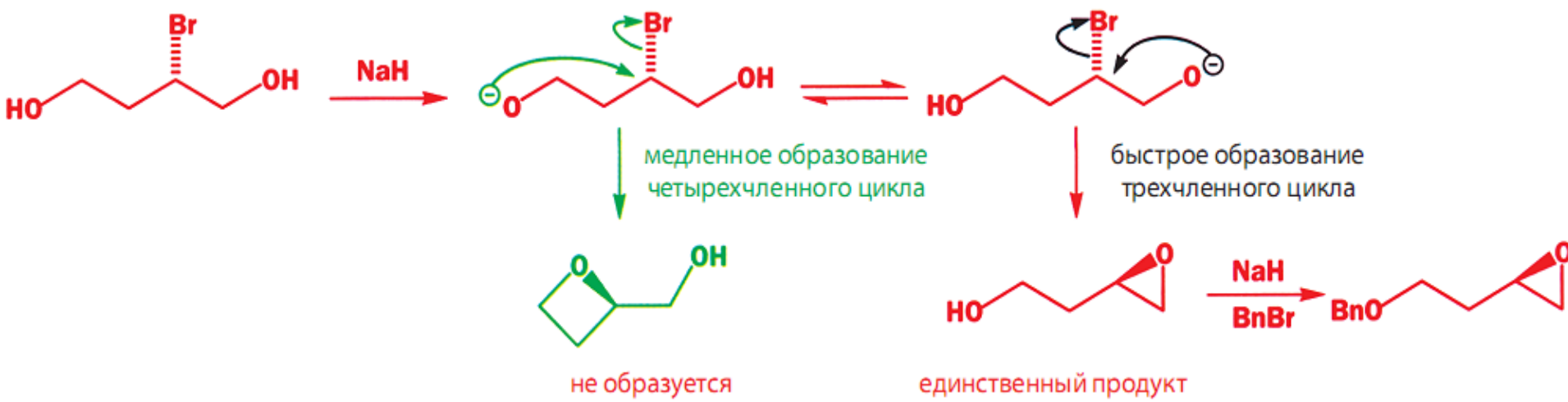


[1+1+1+1]

На дом – рассмотреть аналогично C5 и C6.

Затем анализировать, какие из схем мы с вами будем применять...

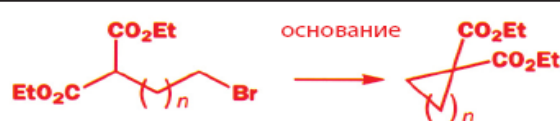
• S_N2 замыкание цикла



• S_N2 замыкание цикла

Таблица 42.3. Скорости реакций замыкания циклов

Размер цикла	Продукт	Относительная скорость ^a	Продукт реакции ^b	Относительная скорость ^a	Оценка реакции
3		0,07			С умеренной скоростью
4		0,001		0,58	Медленная
5		100		833	Очень быстрая
6		1		1	Быстрая
7		0,002		0,0087	Медленная
8				0,00015	Очень медленная





1. Циклопропаны:

- реакция Симмонса-Смита
- диазосоединения
- илиды серы
- S_N2 -реакции

2. Эпоксиды:

- надкислоты, гидропероксиды, диоксираны
- галогенгидрины
- конденсация Дарзана
- илиды серы

- эпоксидирование, катализ. переходными металлами

3. Азиридины:

- нитрены
- S_N2 -реакции

• Циклопропанирование

[2+1]-Циклоприсоединение



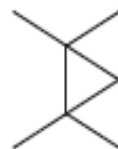
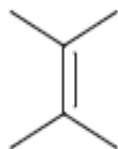
Parman, Schweizer *Org. React.* **1963**, 13, 55.

Moss *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 15.

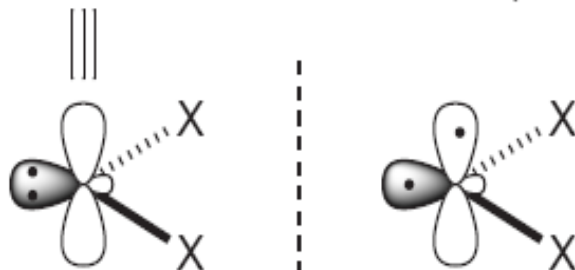
Acc. Chem. Res. **1980**, 13, 58.

Kostikov, Molchanov, Khlebnikov *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 654.

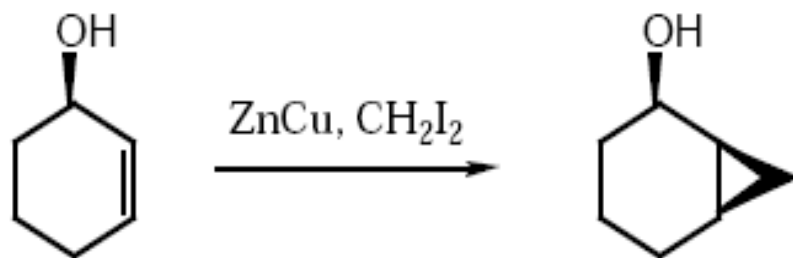
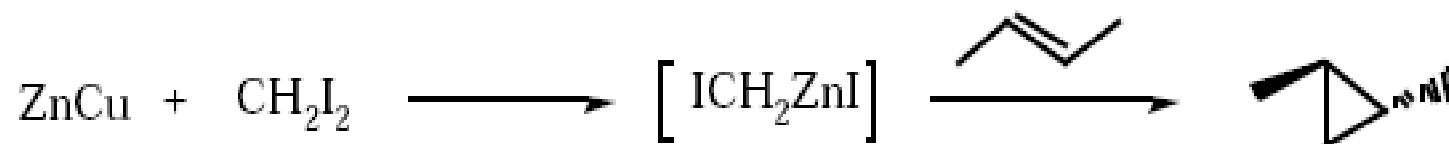
$2\pi^s + 2\omega^a$
cycloaddition



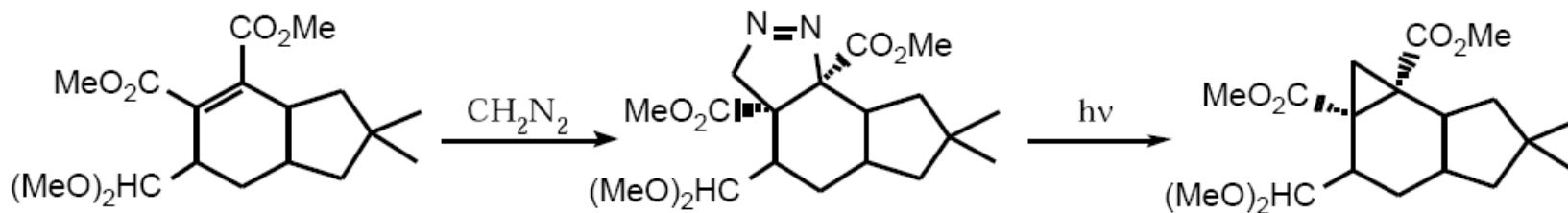
Addition of a singlet carbene proceeds by a concerted process in a *syn* fashion.



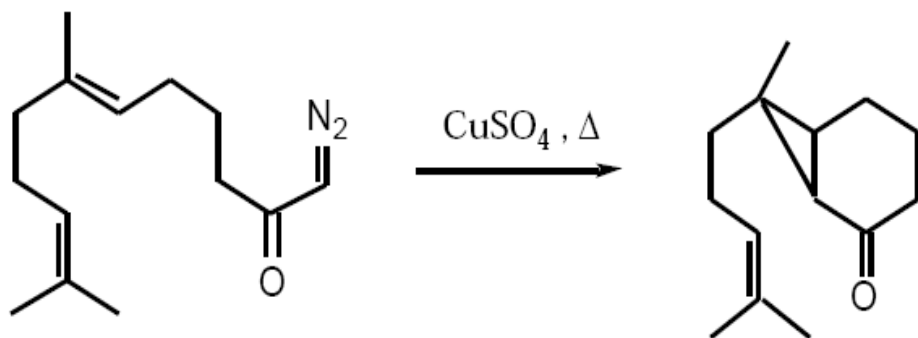
Triplet carbene behaves as a diradical.



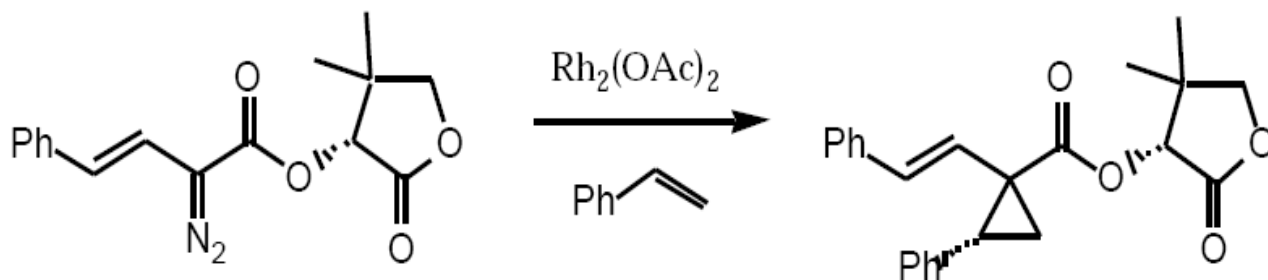
JACS 1979, 101, 2139



JACS 1975,
97, 6075

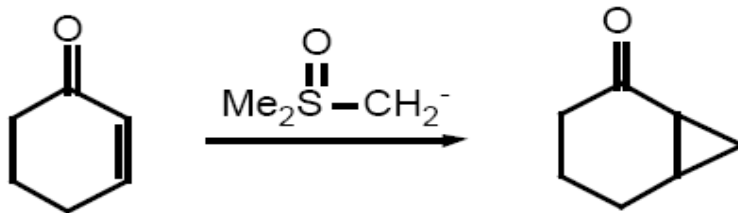


JACS 1970, 92, 3429
JACS 1969, 91, 4318

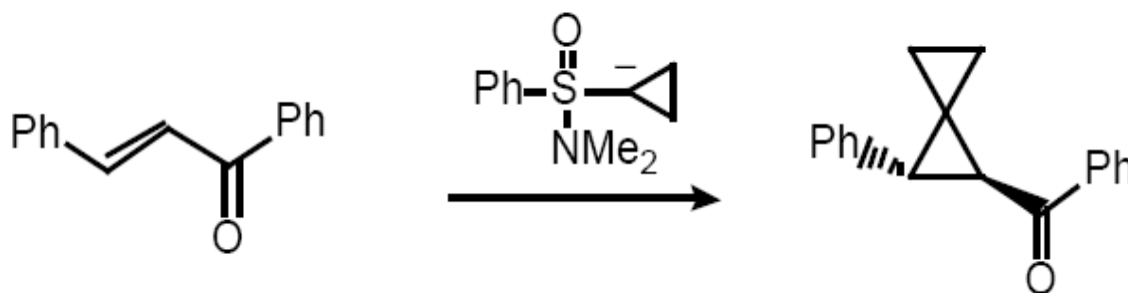


JACS 1993, 115, 9468

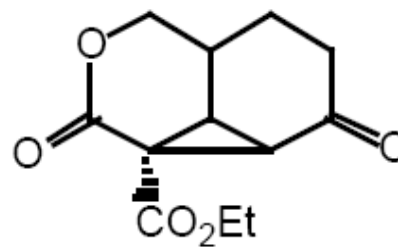
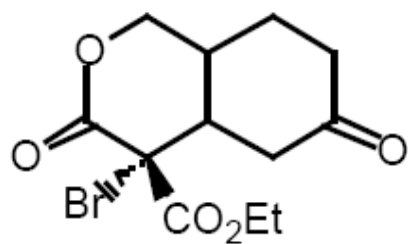
91 % yield
89 % de



Tetrahedron
1987, 43, 2609



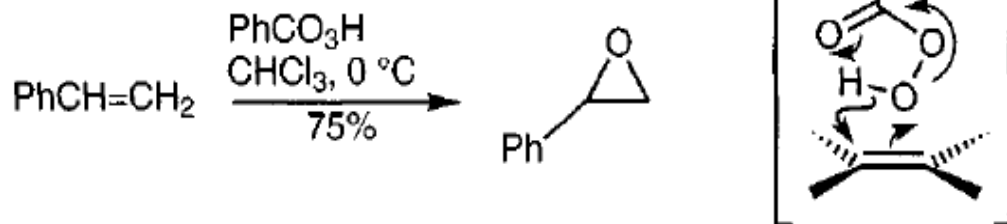
ACR 1973,
6, 341



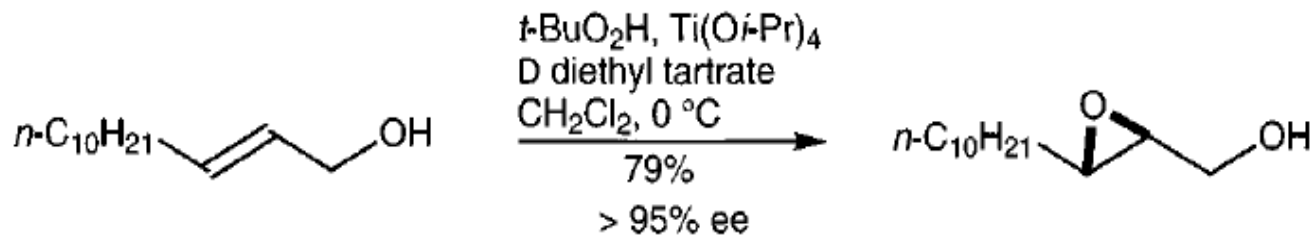
JACS 1978,
99, 1940



-надкислоты, гидропероксиды, диоксираны

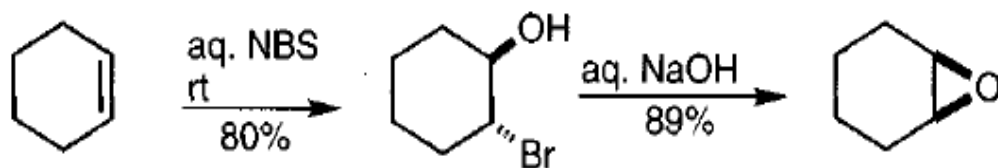


-эпоксидование, катализируемое переходными металлами
(Шарплесс, Якобсен)

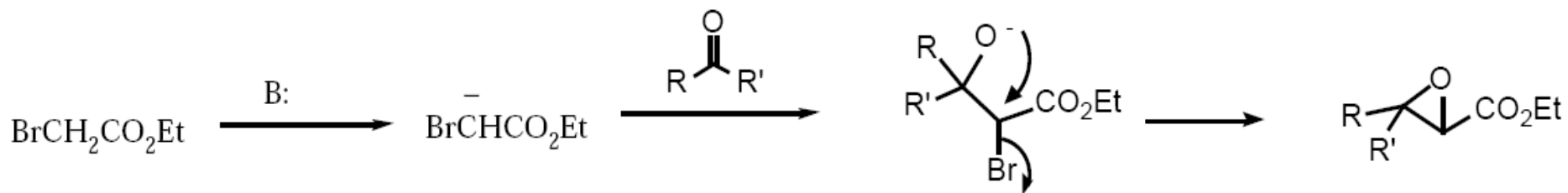




-галогенгидрины:

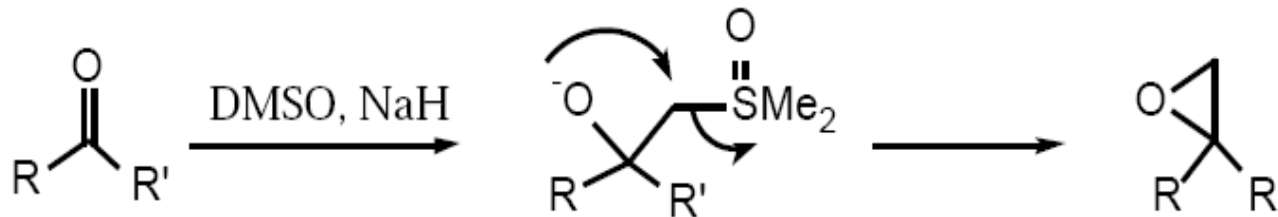


-конденсация Дарзана





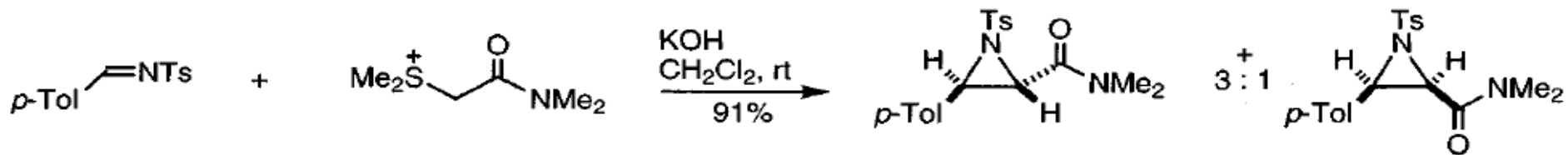
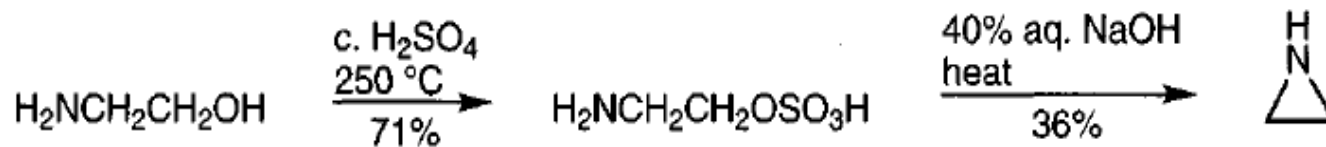
-илиды серы



• Азиридины

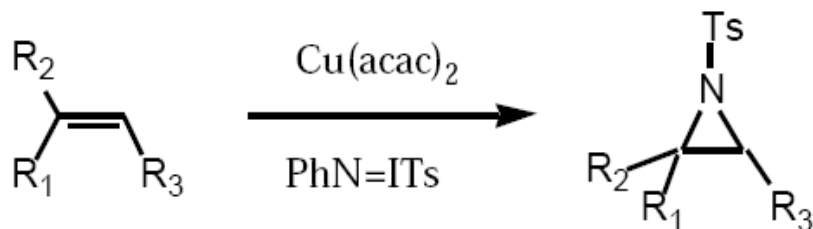


- S_N2-реакции



(не напоминает Кори-Чайковского?)

-нитрены:



J. Org. Chem. .1991, 56, 6744



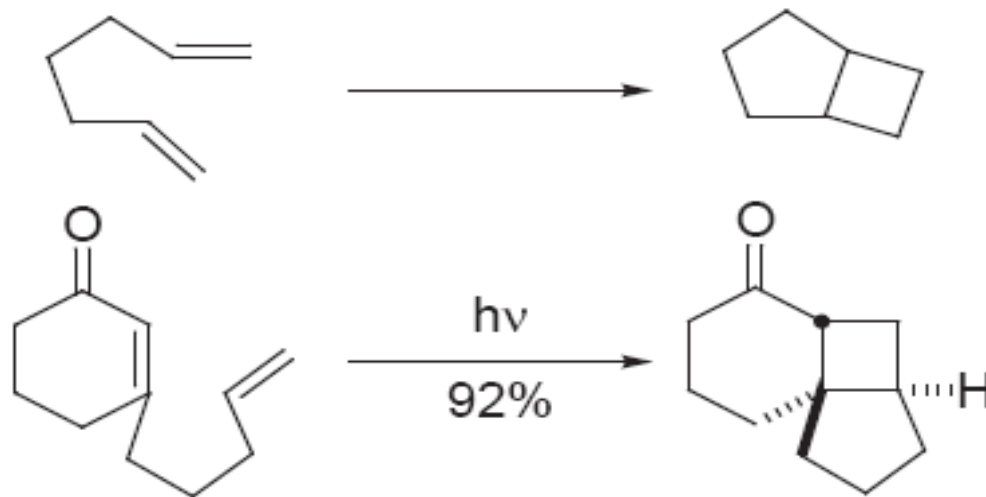
1. Циклобутаны и циклобутены:

- **[2+2]-циклоприсоединение**
- **кетены + алкены**
- **S_N2 -реакции**
- **ацилоиновая конденсация**

- **илиды серы**

2. Оксетаны:

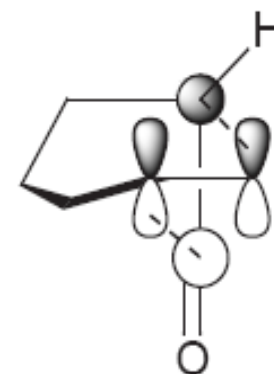
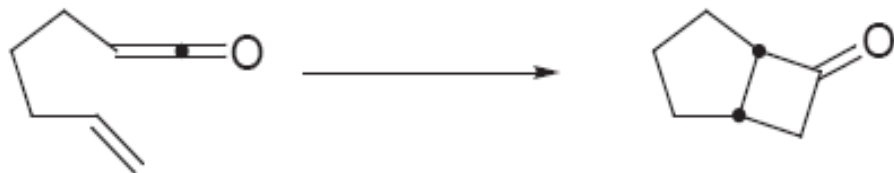
- **[2+2]-циклоприсоединение (реакция Патерно-Бухи)**
- **S_N2 -реакции**
- **илиды серы**
- **β -лактоны**



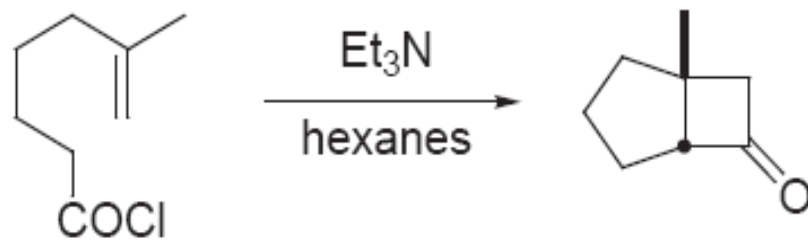
Cargill *Tetrahedron Lett.* 1978, 4465.



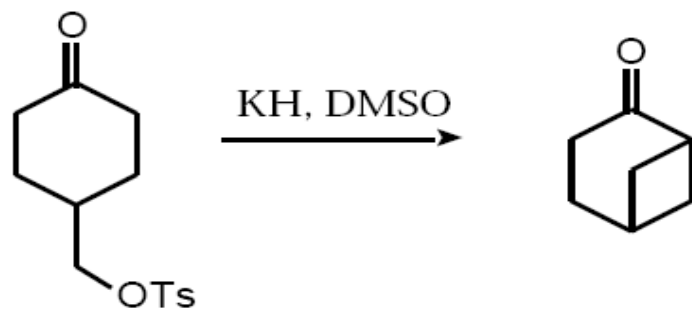
Org. React. **1995**, *45*, 159.



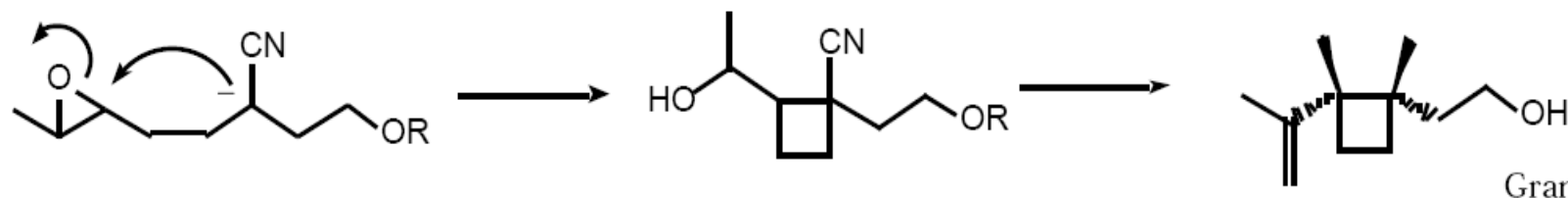
$2\pi^s + 2\pi^a$
Cycloaddition



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



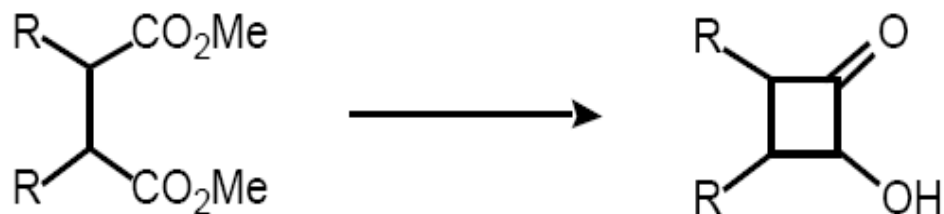
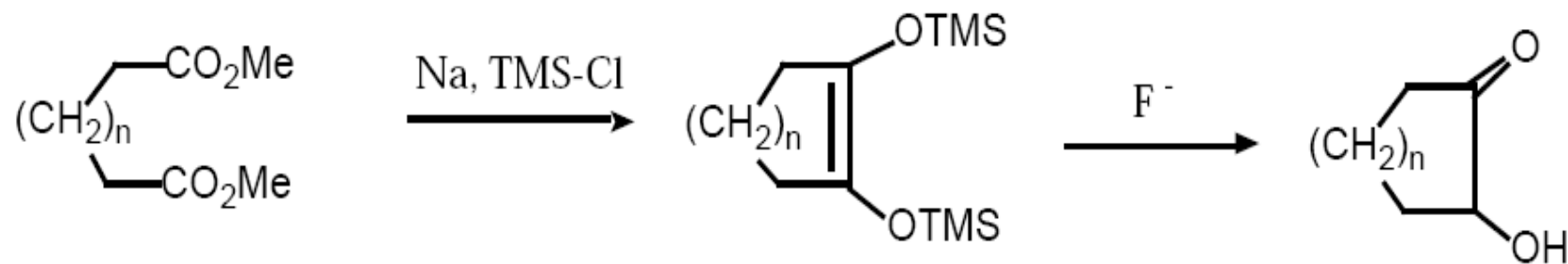
JACS 1980,
102, 1404



JACS 1974, 96,
5268, 5272

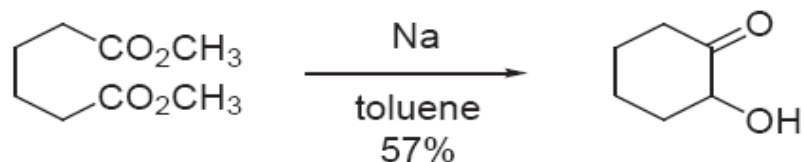
Grandisol

• Ацилоиновая конденсация



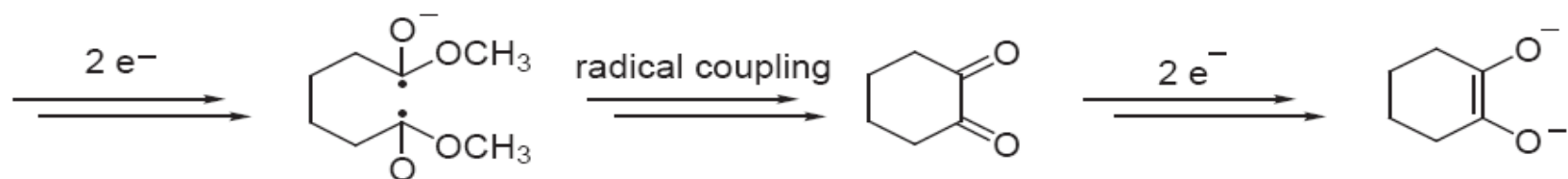
Восстановительная димеризация карбонил

a. Acyloin Condensation

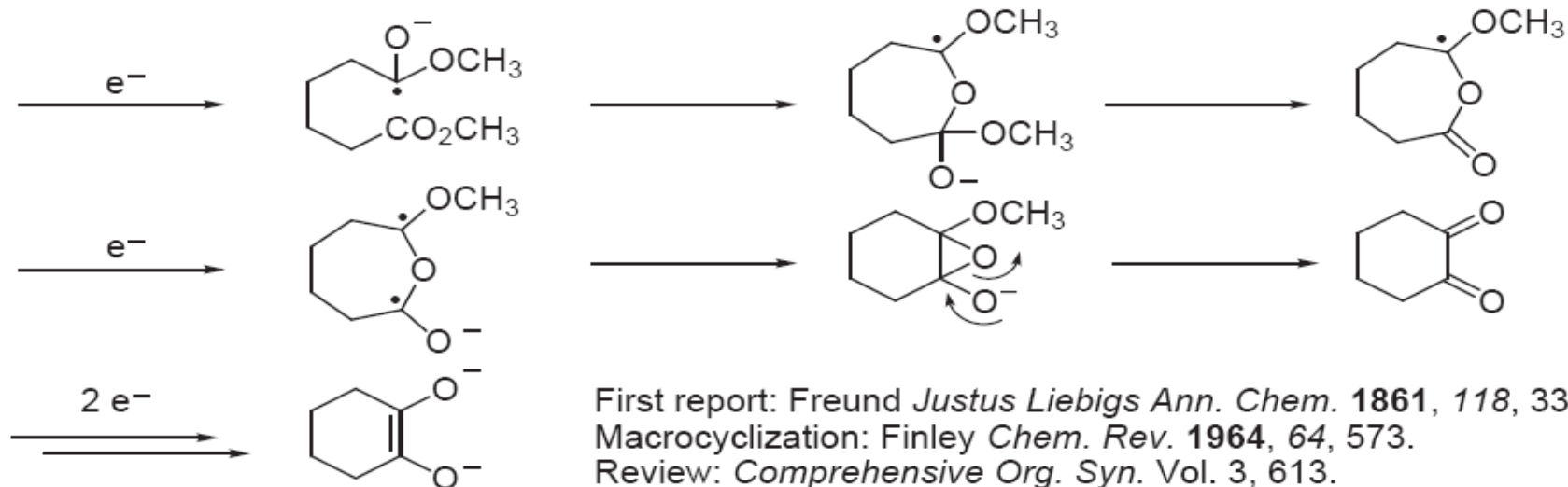


Sheehan *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3376.

- Mechanism

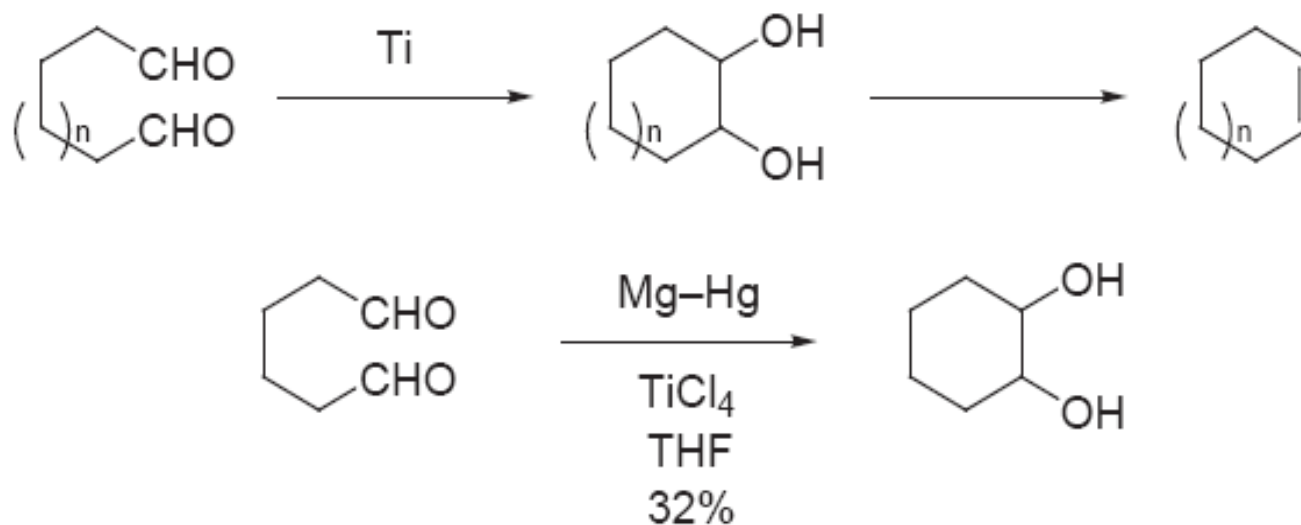


- Alternative



First report: Freund *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 33.
 Macrocyclization: Finley *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 573.
 Review: *Comprehensive Org. Syn.* Vol. 3, 613.

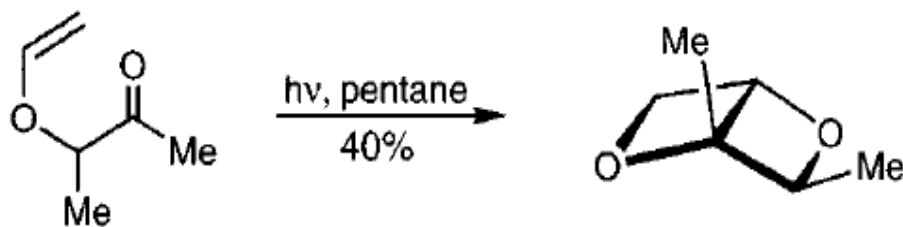
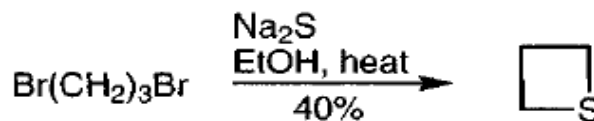
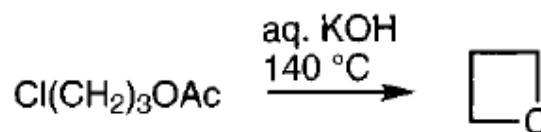
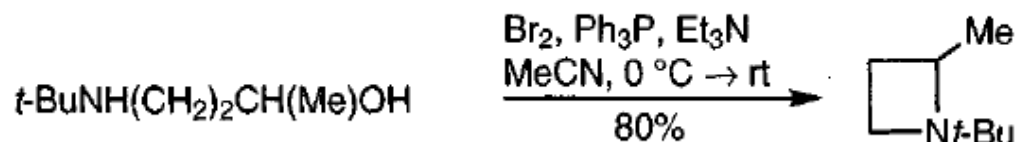
- Восстановительная димеризация карбониллов



Corey, Danheiser *J. Org. Chem.* 1976, 41, 260.

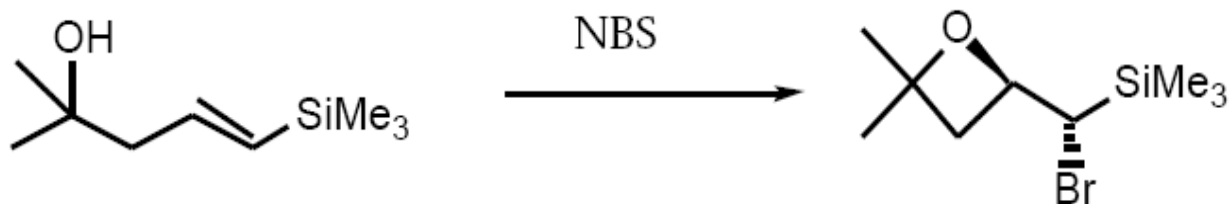
Вспомните реакцию МакМарри!

• Синтез 4-членных гетероциклов

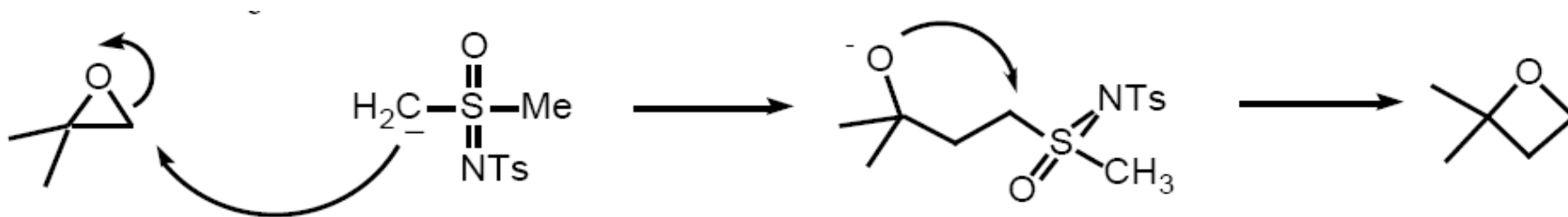




-S_N2-реакции



-илиды серы (вспомните Кори-Чайковский!)



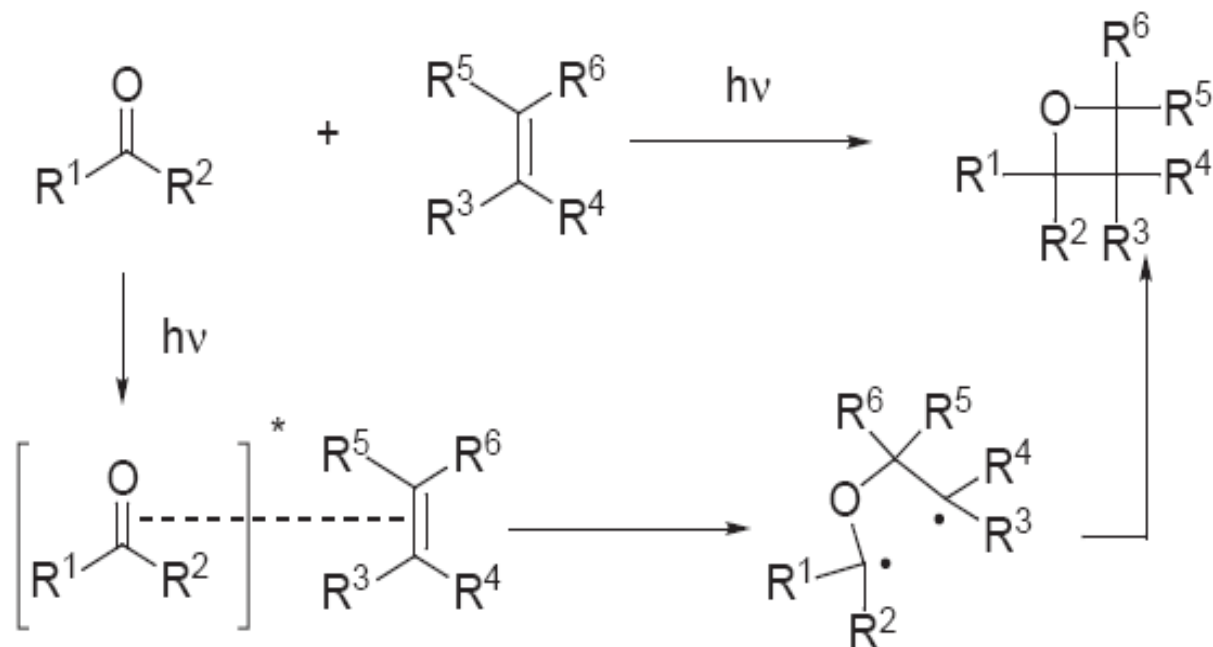
- Реакция Патерно-Бюхи



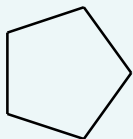
Comprehensive Org. Syn., Vol. 5, 151.

Dermuth Synthesis 1989, 152.

First studied in detail by Buchi *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 4327.



• Общие сведения



- S_N2 -реакции
- ацилоиновая конденсация
- присоединение по Михаэлю
- альдольная конденсация
- внутримолекулярное олефинирование по Виттигу
- метатезис с замыканием цикла
- диазосоединения

-1,3-диполярное присоединение

-реакции расширения и сужения циклов:

a. 3 @ 5

b. 4 @ 5

c. 6 @ 5

-циклизация по Назарову

-циклизация по Нойори

-фотоциклизации арен+алкен

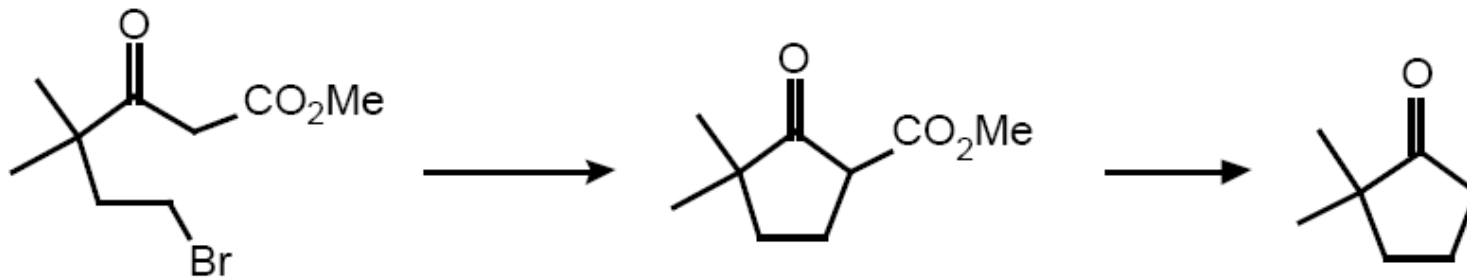
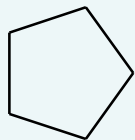
-радикальные циклизации

-реакция Посона-Хэнда

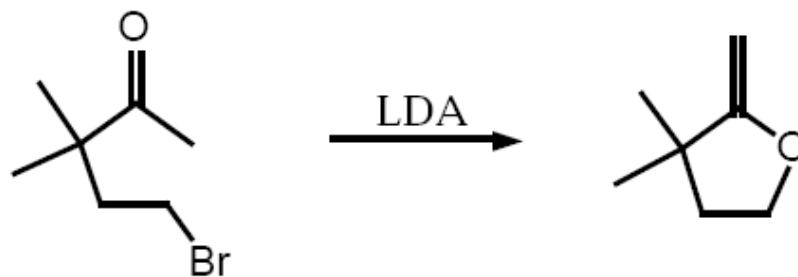
• S_N2 реакции

Циклизации

5-ЭКЗО-ТЕТ

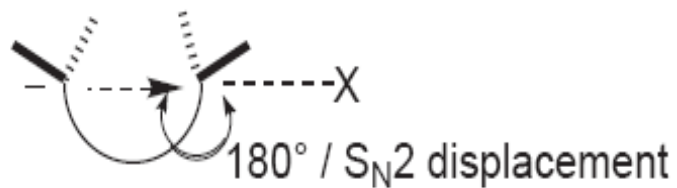
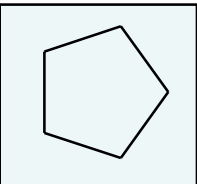


Но:

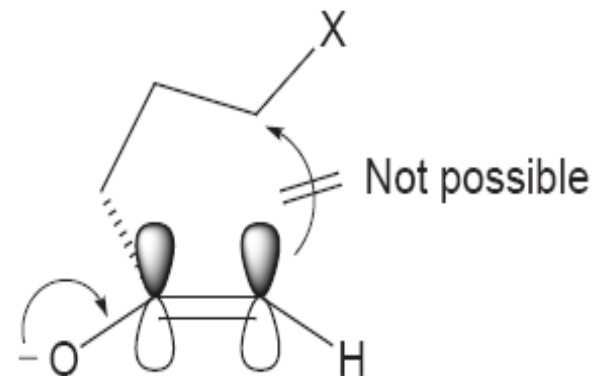
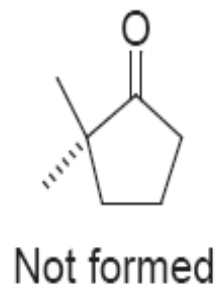
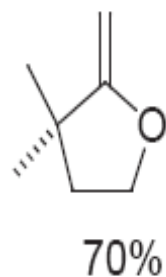
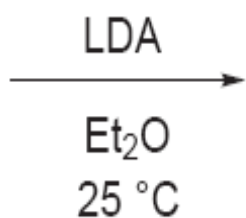
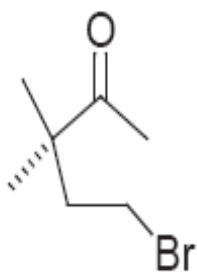


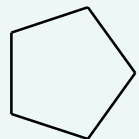
Почему:

• Внутримолекулярное алкилирование енолятов

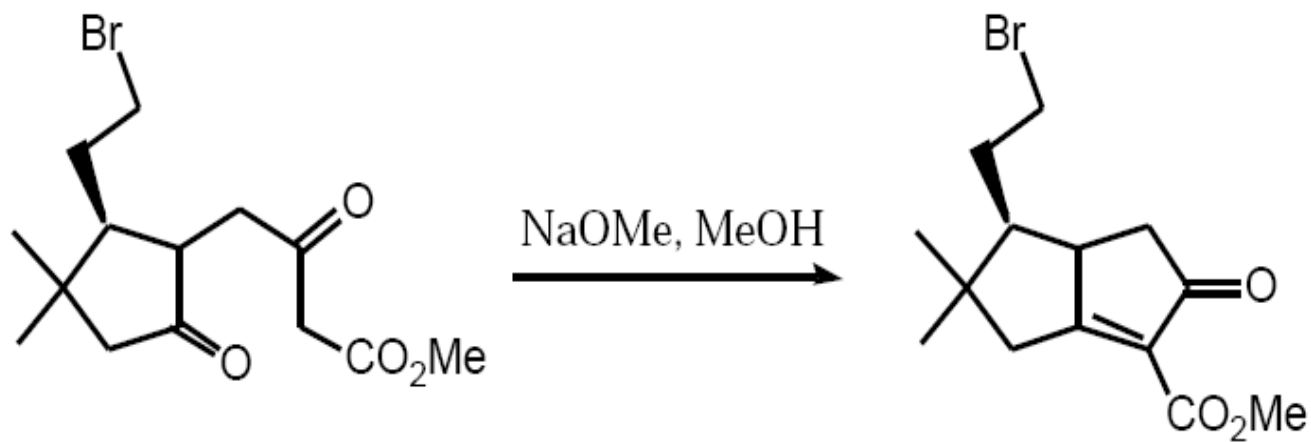
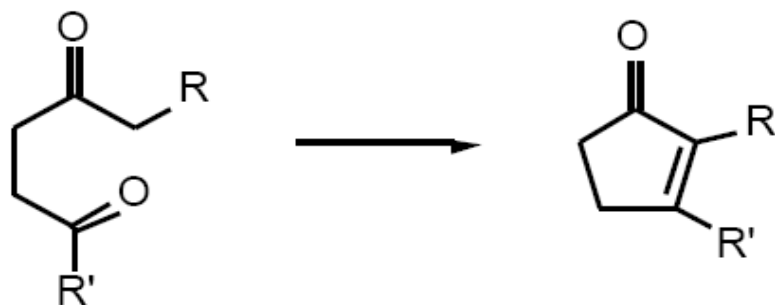


- Note Baldwin's Rules
 Preceded by Eschenmoser
Helv. Chim. Acta 1970, 53, 2059.

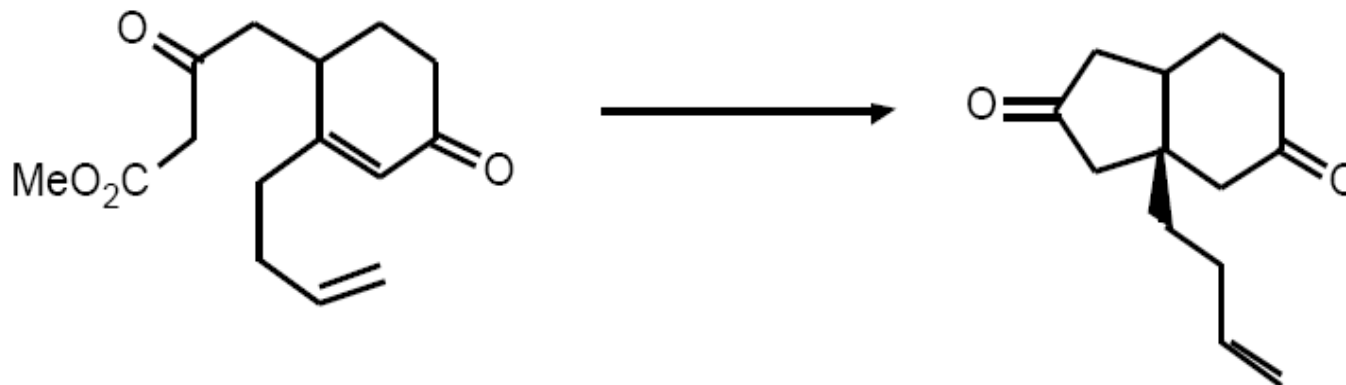
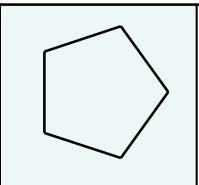


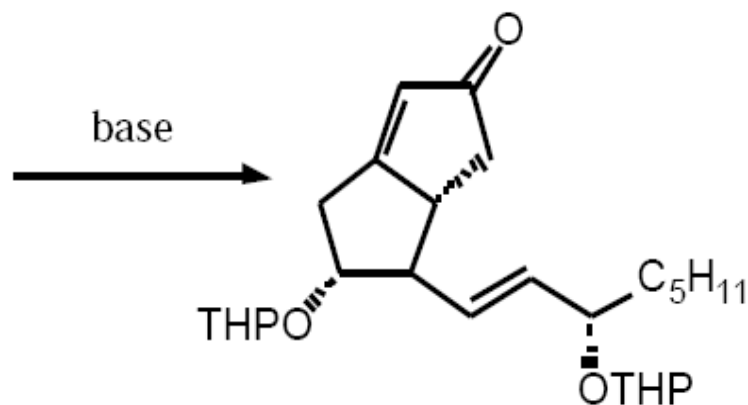
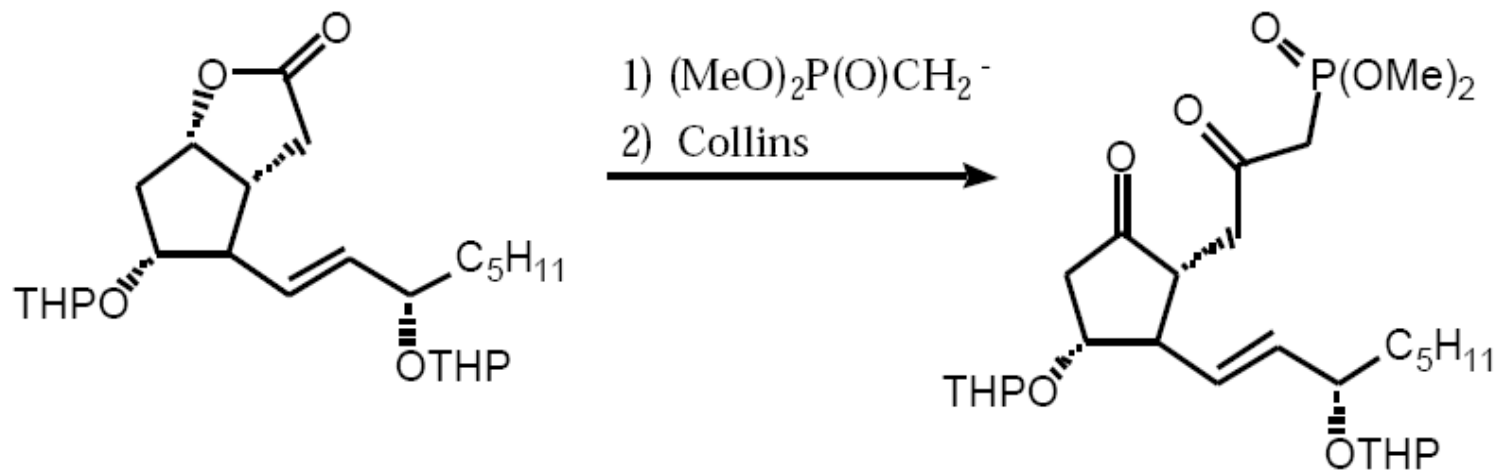
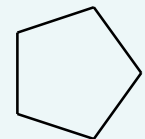


- Альдольно-кратоновая конденсация



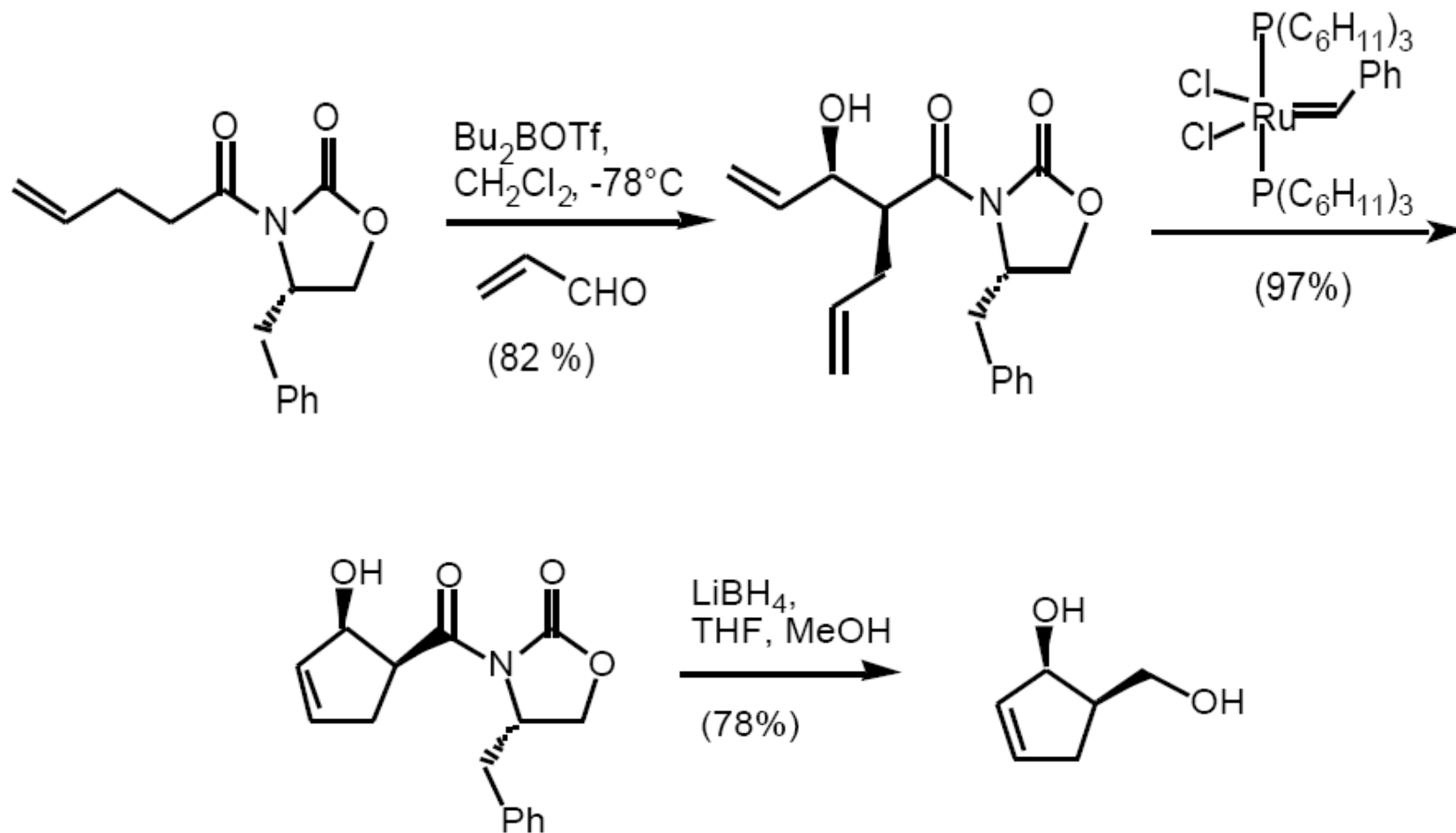
- Присоединение по Михаэлю



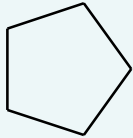


- Внутримолекулярное олефинирование

• Метатезис с замыканием цикла



- Циклопентаны – дополнительно



Что еще по циклопентанам:

-ацилоиновая конденсация

-реакции расширения и сужения циклов:

a. 3 ® 5

b. 4 ® 5

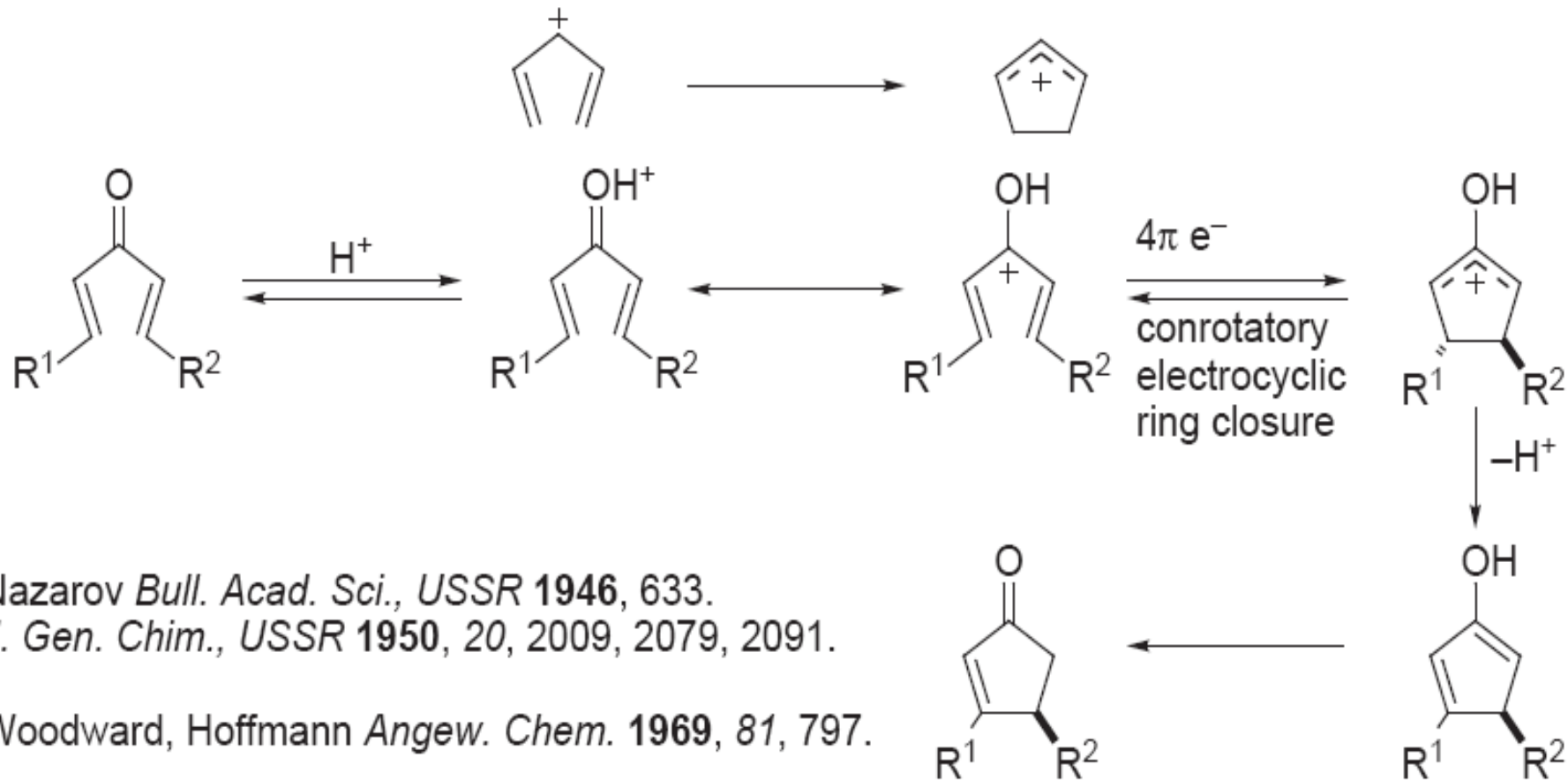
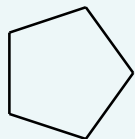
c. 6 ® 5

-1,3-диполярное присоединение

-фотоциклизации арен+алкен

-радикальные циклизации

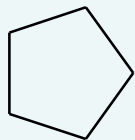
• Циклизация по Назарову



Nazarov *Bull. Acad. Sci., USSR* **1946**, 633.
J. Gen. Chim., USSR **1950**, 20, 2009, 2079, 2091.

Woodward, Hoffmann *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797.

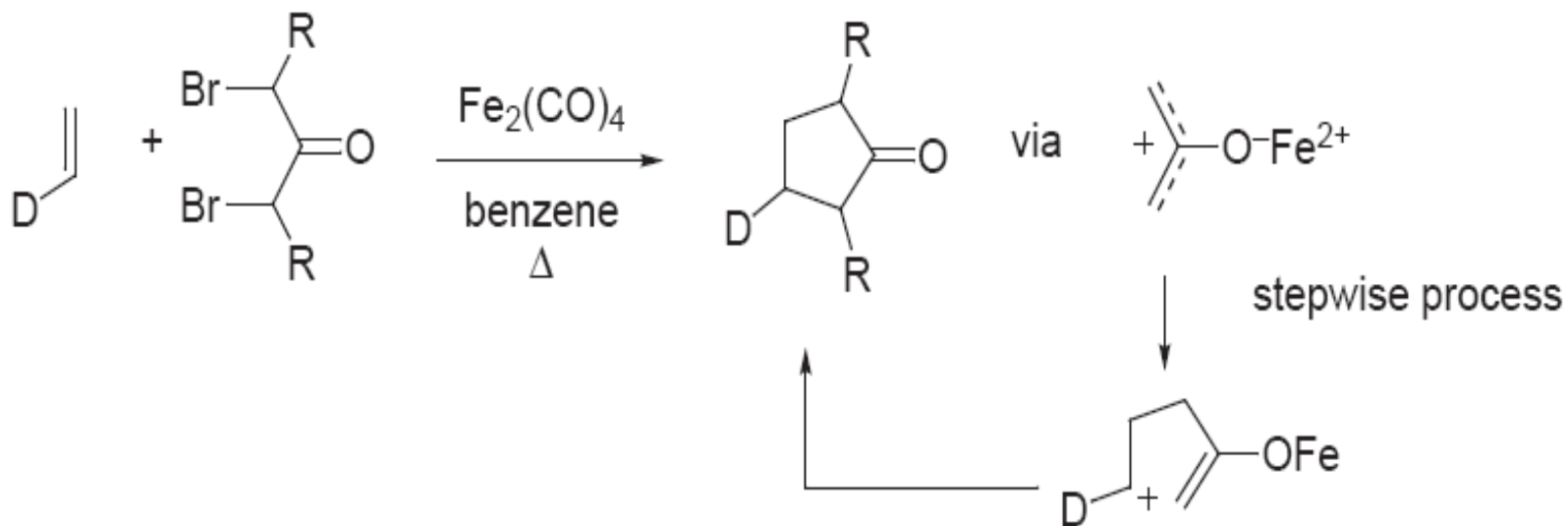
• Реакция Нойори



1. (2π + 2π)

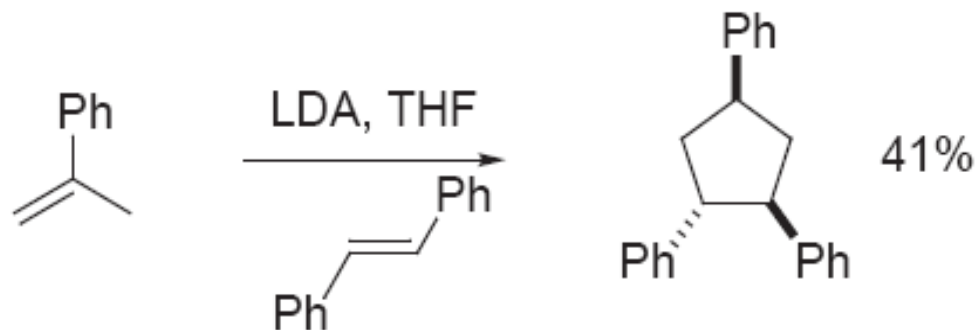
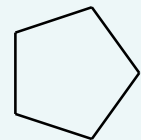


- Noyori reaction: *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1772.
J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 2722.
J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 5196.
J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 1793.

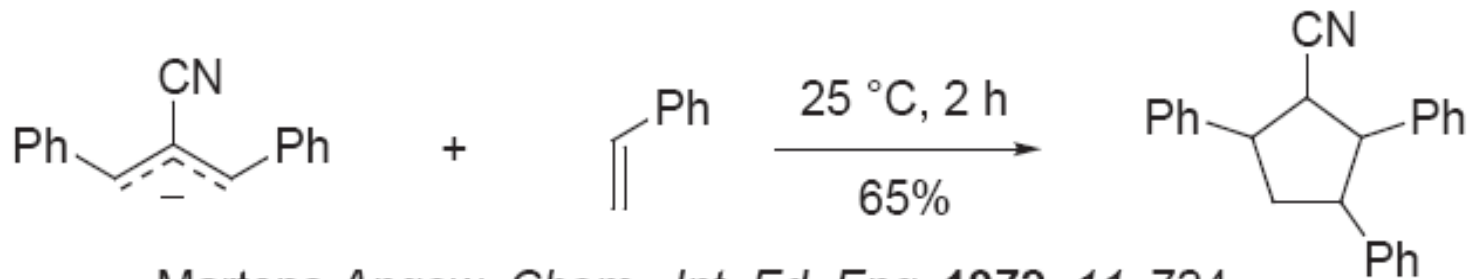


(2π + 4π)

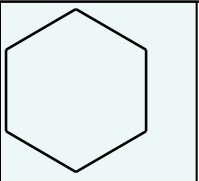
[2+3]-Циклоприсоединение



Kauffman *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1972, 11, 292.

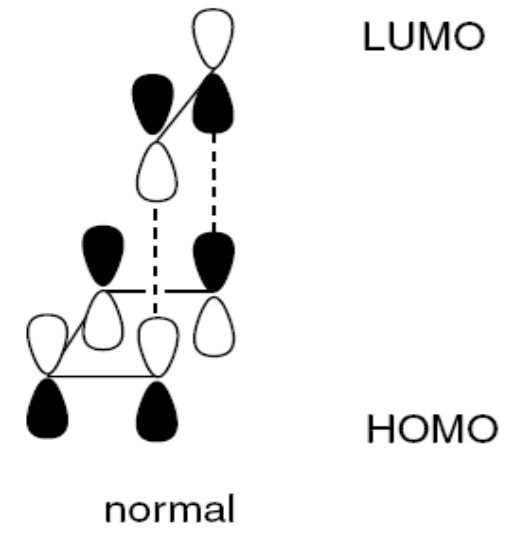
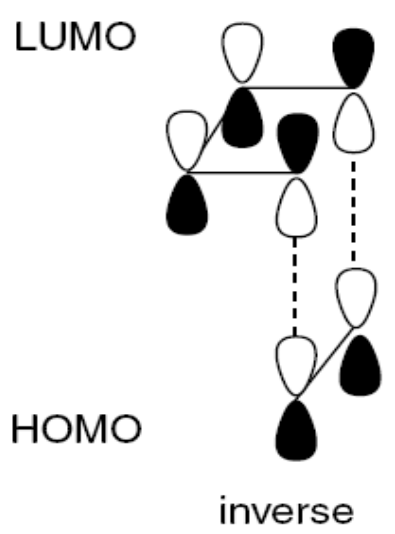
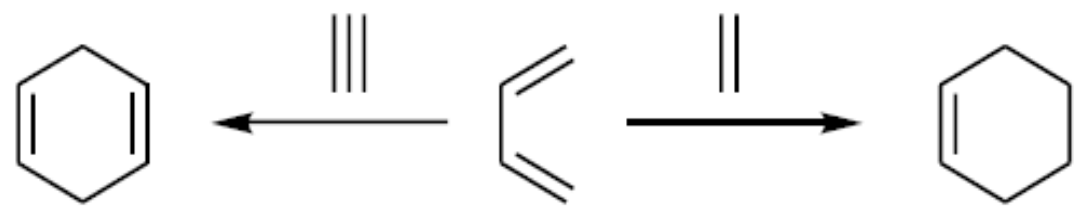
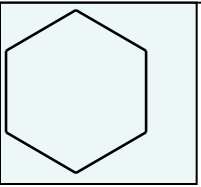


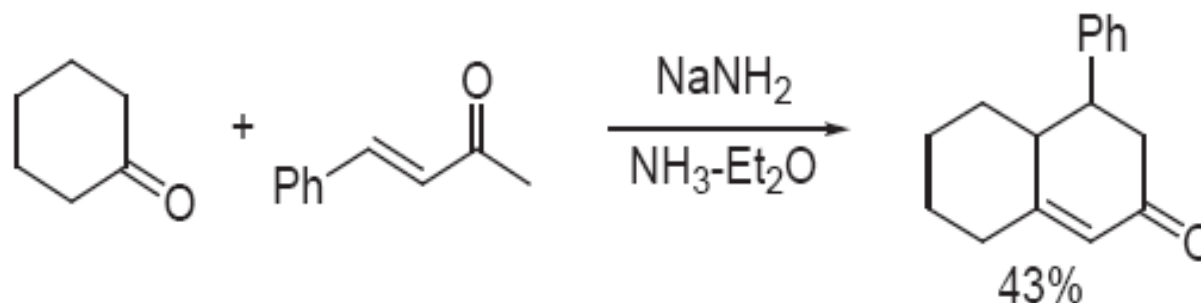
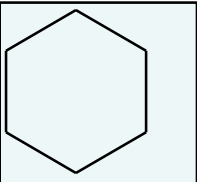
Martens *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1972, 11, 724.



- **S_N2 -реакции**
 - **ацилоиновая конденсация**
 - **альдольная конденсация**
 - **присоединение по Михаэлю**
 - **аннелирование по Робинсону**
 - **восстановление по Берчу**
 - **ароматическое замещение с послед. гидрир.**
 - **внутримолекулярное олефинирование по Виттигу**
 - **реакция Дильса-Альдера**
 - **метатизис с замыканием цикла**
-
- радикальные циклизации
 - сигматропные перегруппировки
 - о-хинодиметаны
 - внутримолекулярная еновая реакция
 - циклизации катион+алкен

• [4+2]-циклоприсоединение





Robinson *J. Chem. Soc.* 1935, 1285.

Reviews

M. Jung, *Tetrahedron* 1976, 32, 3.

Org. React. 1959, 10, 179.

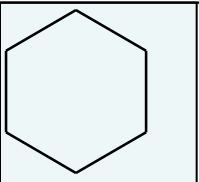
Org. React. 1968, 16, 3.

Synthesis 1976, 777.

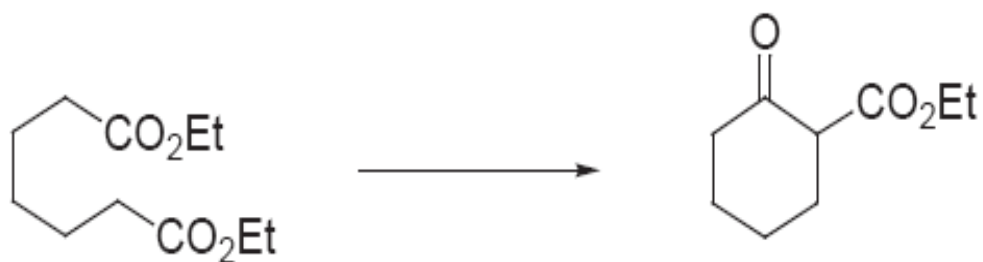
Synthesis 1969, 49.

Robinson *J. Chem. Soc.* 1917, 762. (tropinone)

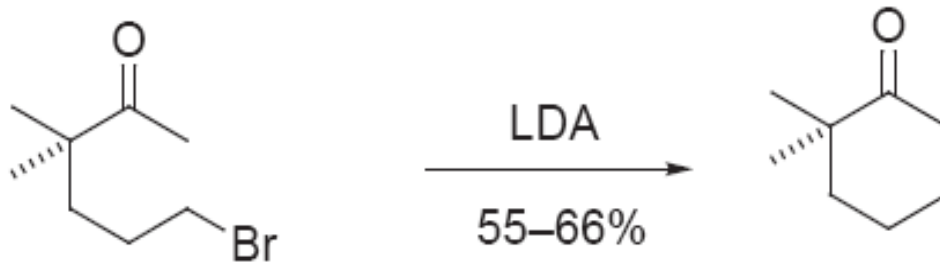
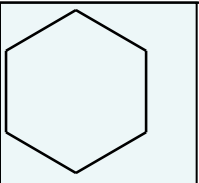
- Внутримолекулярное ацилирование енолятов



Конденсация Дикмана



• Внутримолекулярное алкилирование енолятов



House *J. Org. Chem.* 1978, 43, 700.



Сравните с т/д условиями:

