



Перициклические реакции

В. А. Бакулев

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина,
г. Екатеринбург. E-mail: v.a.bakulev@urfu.ru

Перициклические реакции

- Открытие перициклических превращений поставило перед химиками вопросы, ответы на которые невозможно было дать исходя из накопленных в то время знаний.
Сложившаяся ситуация стимулировала интенсивные теоретические исследования новых механизмов образования связей между взаимодействующими реагентами или активными центрами внутри молекулы. Это был настоящий революционный переворот в теоретической органической химии, позволивший объяснить тонкости механизма множества реакций, давно завоевавших широкую популярность в синтетической практике не только лабораторного, но и промышленного масштаба. Перициклические реакции явились наиболее универсальным методом получения различных карбо- и гетероциклических систем и первоначально были известны как реакции «без механизма».

Перициклические реакции

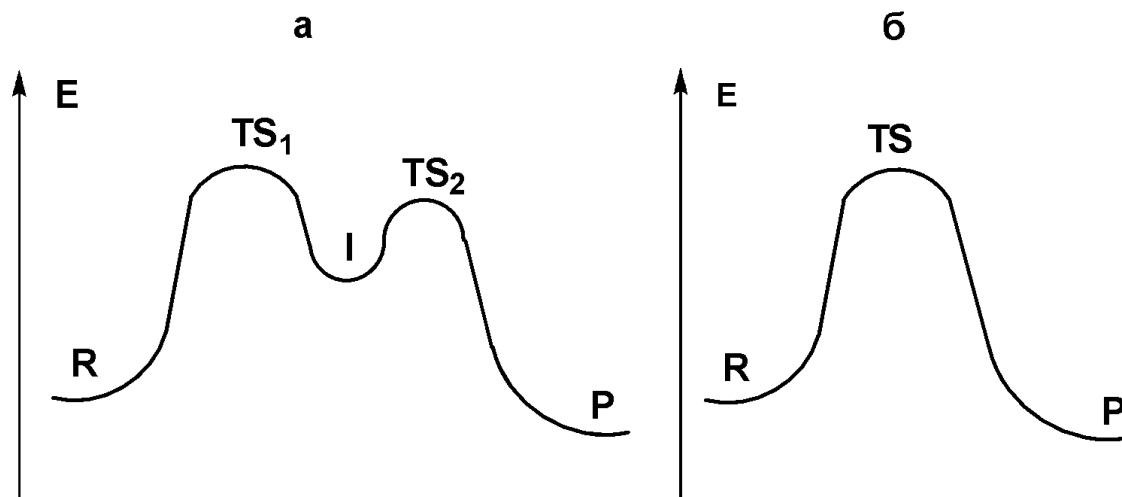
- Позднее в серии работ Вудворда и Гофмана они были изучены и объяснены как «химические реакции, в которых согласованная реорганизация связей проходит через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов. Реакция проходит через полностью пи сопряженное состояние».
- Перициклические реакции сыграли огромную роль в развитии органической химии. В ряду разнообразных химических процессов они занимают выдающееся место по своему значению, как для синтеза, так и для теории.

ТЕОРИЯ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- Множество органических реакций осуществляется в несколько последовательных стадий. Последовательность превращений от реагентов до продуктов включает образование либо ионных, либо радикальных интермедиатов, которые часто являются нестабильными, но иногда их выделяют и идентифицируют, а иногда регистрируют с помощью различных физических или химических методов. График изменения энергии двухстадийного превращения реагента R через интермедиат I в продукт P представлен на рис. 1. Классическим примером таких реакций являются реакции нуклеофильного или электрофильного замещения в ароматическом ряду.

ТЕОРИЯ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

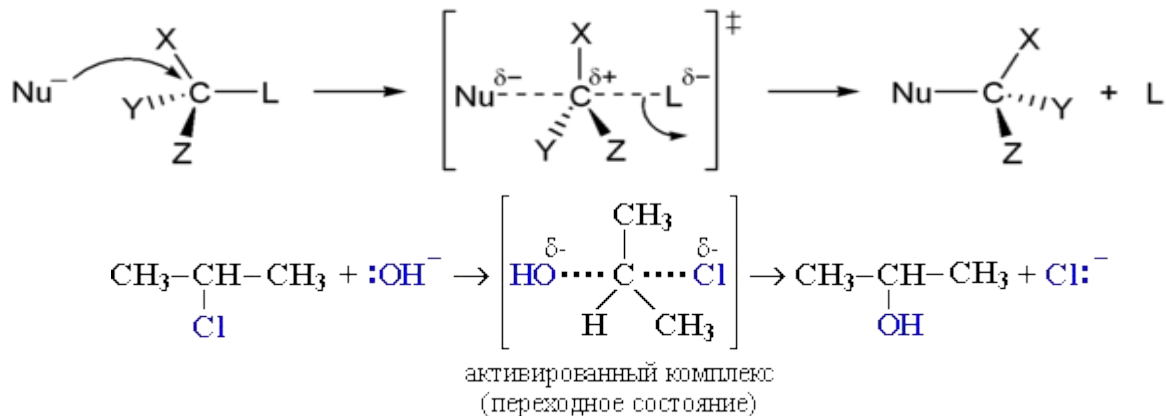
- Рис. 1. Энергетический профиль ступенчатой (а) и согласованной (б) реакции



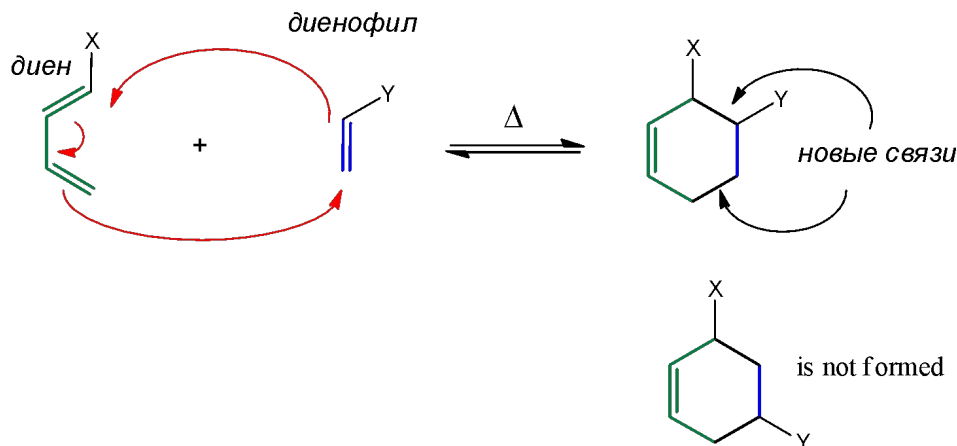
- **Теория переходного состояния (активированного комплекса)**
- В попытках устранить недостатки теории активных столкновений ученые предложили новую теорию химической кинетики. Это сделали практически одновременно в 1935 году, более чем через полвека после открытий Аррениуса, Г.Эйринг (США) с одной стороны, а также М.Поляни и М.Г.Эванс (Великобритания) - с другой. Они предположили, что химическая реакция между началом и завершением претерпевает некое «переходное состояние», как его называли Эванс и Поляни, при котором образуется неустойчивый «активированный комплекс» (термин Эйринга). Энергия активации как раз и требуется для достижения этого состояния, при котором вероятность успешного завершения реакции весьма велика. Поэтому энергия активации и может быть меньше, чем энергия разрыва исходных химических связей.
- **Суть теории переходного состояния (активированного комплекса):**
- *1) частицы реагентов при взаимодействии теряют свою кинетическую энергию, которая превращается в потенциальную, и для того чтобы реакция свершилась, необходимо преодолеть некий барьер потенциальной энергии;*
- *2) разница между потенциальной энергией частиц и упомянутым энергетическим барьером и есть энергия активации;*
- *3) переходное состояние находится в равновесии с реагентами;*
- *4) в тех реакциях, где энергия активации существенно ниже энергии разрыва химических связей, процессы образования новых связей и разрушения старых связей могут полностью или частично совпадать по времени.*
- Время существования активированного комплекса равно периоду колебания одной молекулы (10^{-13} с), поэтому он не может быть обнаружен экспериментально и, соответственно, его нельзя выделить и изучить. Следовательно, доказать истинность теории переходного состояния можно только с помощью расчетов.

- механизм некоторых реакций в органической химии включает только одну элементарную стадию, в которой не происходит образование более или менее стабильной ионной или радикальной частицы. Такие реакции относят к согласованным (концертным) реакциям. Термин согласованность (концертность) означает, что реорганизация электронов при разрыве связей или образовании связей происходит одновременно как плавный и непрерывный процесс. Энергетический профиль такой реакции включает превращение реагента R в продукт P через переходное состояние TS

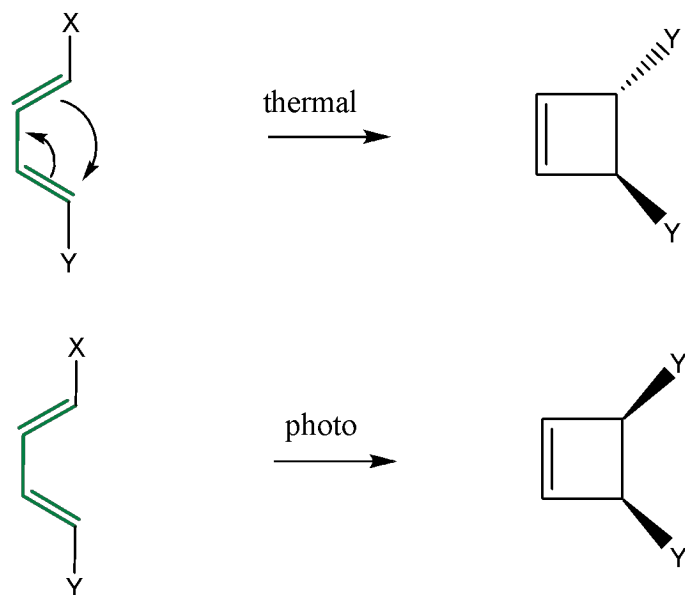
- **Реакции алкилирования по механизму S_N2 , протекающие как согласованный и стереоселективный процесс, проходят с инверсией конфигурации у реакционного центра.**



- **Реакция Дильса-Альдера часто реализуется в достаточно мягких условиях по сравнению с димеризацией олефинов и проходит региоселективно.**



В фотохимических и термических таких
реакций образуются разные вещества



Было трудно объяснить эти факты, а также некоторые другие, связанные с перициклическими реакциями, поскольку невозможно было применить большинство известных механизмов к согласованным реакциям

- В 1965 г. Р. Вудворд и Р. Гофман назвали эти реакции перициклическими (ПР), и этот термин впоследствии стал широко использоваться в органической химии:
- ***Перициклические реакции (от греч. περί – вокруг и κύκλος – круг) – процессы, при которых реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованного атомами, участвующими в формировании переходного состояния***

Для объяснения механизма реакции в отсутствие интермедиатов необходимо детальное описание переходного состояния. Эту проблему всегда чрезвычайно трудно решить.

Структурные изменения, которые могли бы объяснить механизм реакции, не оказывали значительного воздействия на скорость согласованных реакций.

Катализаторы и растворители также практически не влияли на скорость превращений.

Все это позволило Дерингу предложить для концертных реакций термин «реакции без механизма».

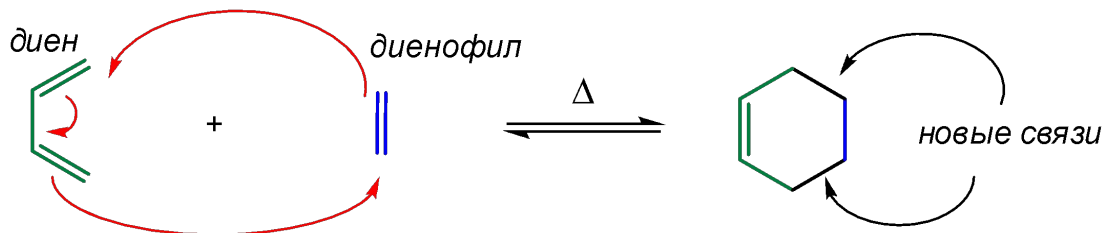
- В 1965 г. Р. Вудворд и Р. Гофман назвали эти реакции перициклическими (ПР), и этот термин впоследствии стал широко использоваться в органической химии:
- ***Перициклические реакции (от греч. περί – вокруг и κύκλος – круг) – процессы, при которых реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованного атомами, участвующими в формировании переходного состояния***

- **Основные отличия перициклических реакций**
- Изменения в состоянии связей происходят через одну синхронную стадию и охватывают одновременно несколько центров в молекуле.
- Реагенты превращаются через сопряженное циклическое переходное состояние, которое часто характеризуется высокой **симметрией**, однако иногда может образоваться и менее симметричное переходное состояние.
- Перициклические реакции не могут обсуждаться в терминах нуклеофильного или электрофильного взаимодействия, хотя в некоторых случаях в молекуле реагентов в некоторой степени и происходит разделение зарядов (поляризация).
- Большинство перициклических реакций стереоселективны.
- Реакции характеризуются значительной отрицательной энтропией активации, что подтверждает образование высокоорганизованного переходного состояния.
- Реакции находятся в равновесии, в котором могут участвовать одна или большее количество молекул. Циклическое переходное состояние является общим как для прямой реакции, так и для обратной.

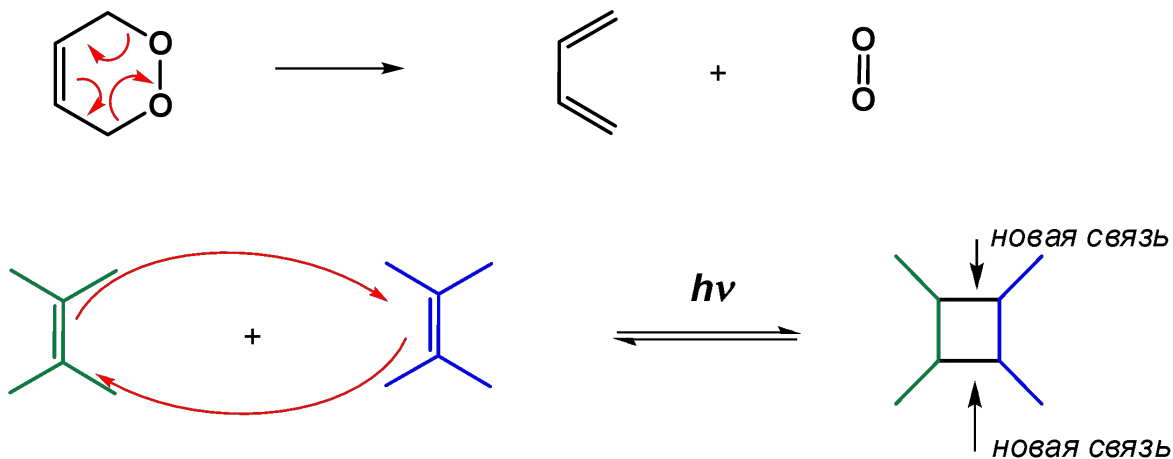
Классификация перициклических реакций

1. Циклоприсоединение и обратные реакции

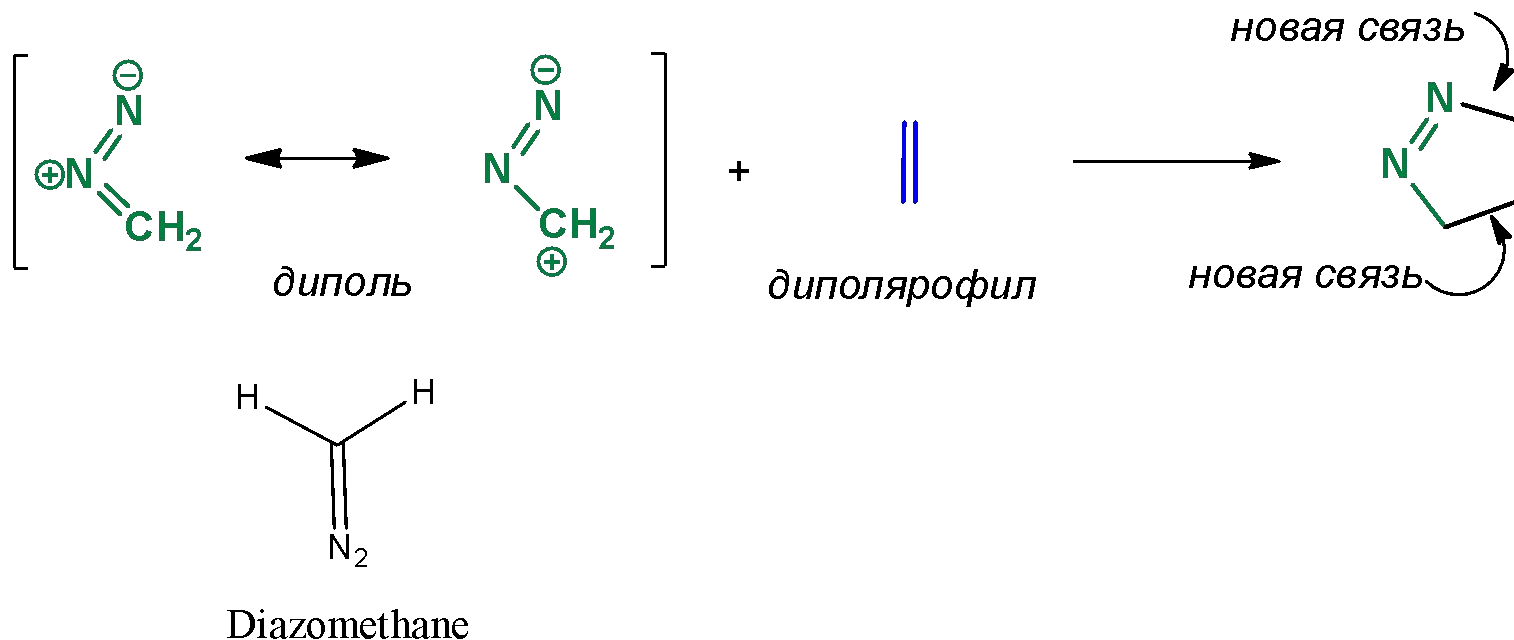
Дильса-Альдера



Ретродиеновый распад

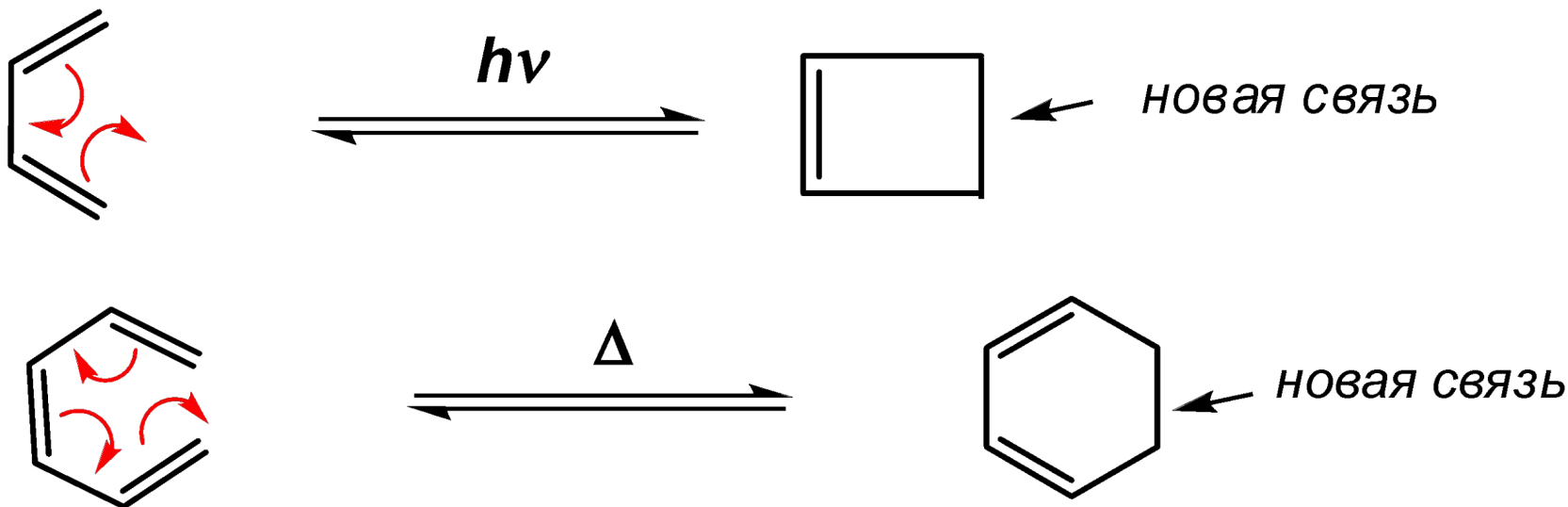


Другим примером реакций циклоприсоединения является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения. Молекула, электронную структуру которой можно представить в виде 1,3-диполя, реагирует с кратными связями другой молекулы (диполярофилом) с образованием 5-членного гетероцикла



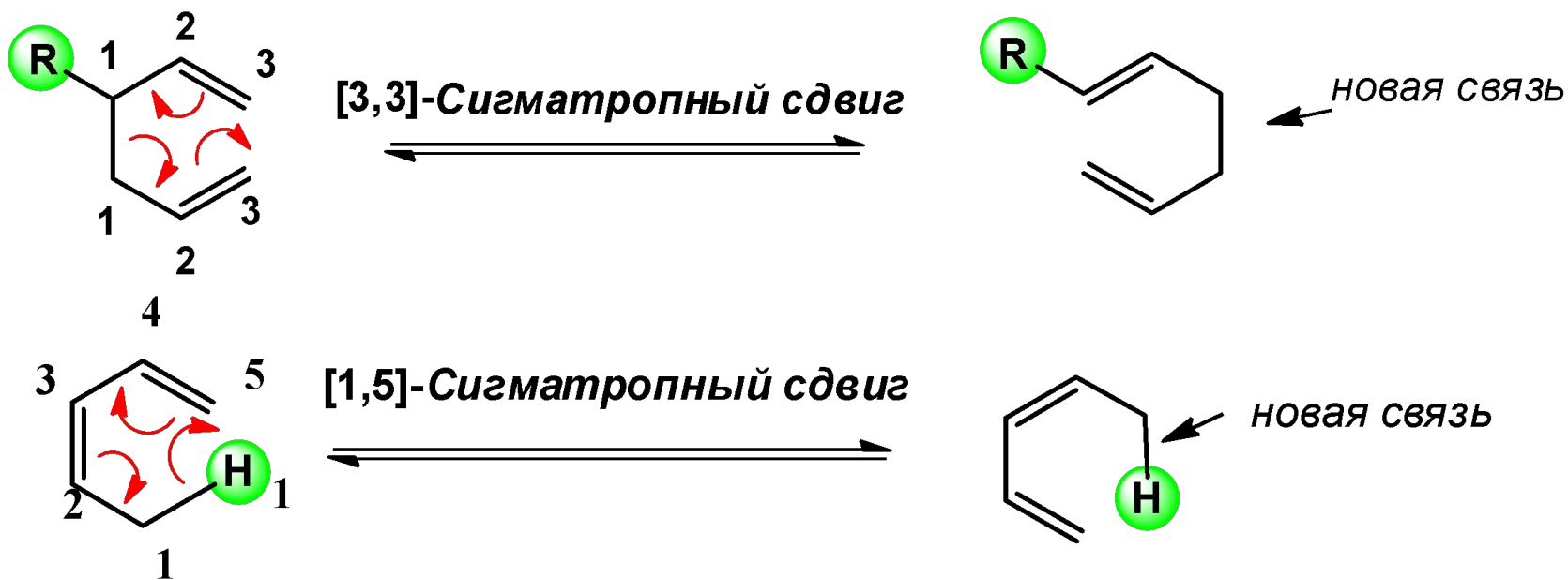
Электроциклические реакции

- К электроциклическим относятся реакции, в ходе которых происходит образование простой связи между концевыми атомами сопряженной π-системы, а также обратные реакции, ведущие к расщеплению простой связи в цикле с образованием сопряженной открытой π-системы.



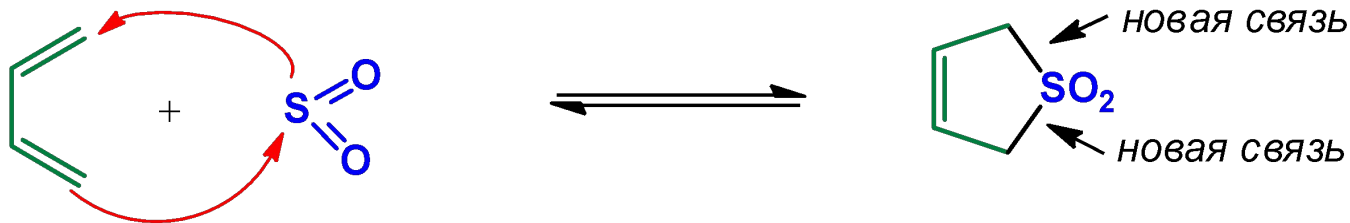
Сигматропные перегруппировки

- Сигматропные реакции – это процесс который включает миграцию σ -связи через одну или большее количество связей в сопряженной π -системе в новое положение в пределах этой системы. К этому типу перициклических реакций относится перегруппировка Коупа: (Важно уметь правильно называть тип сдвига)



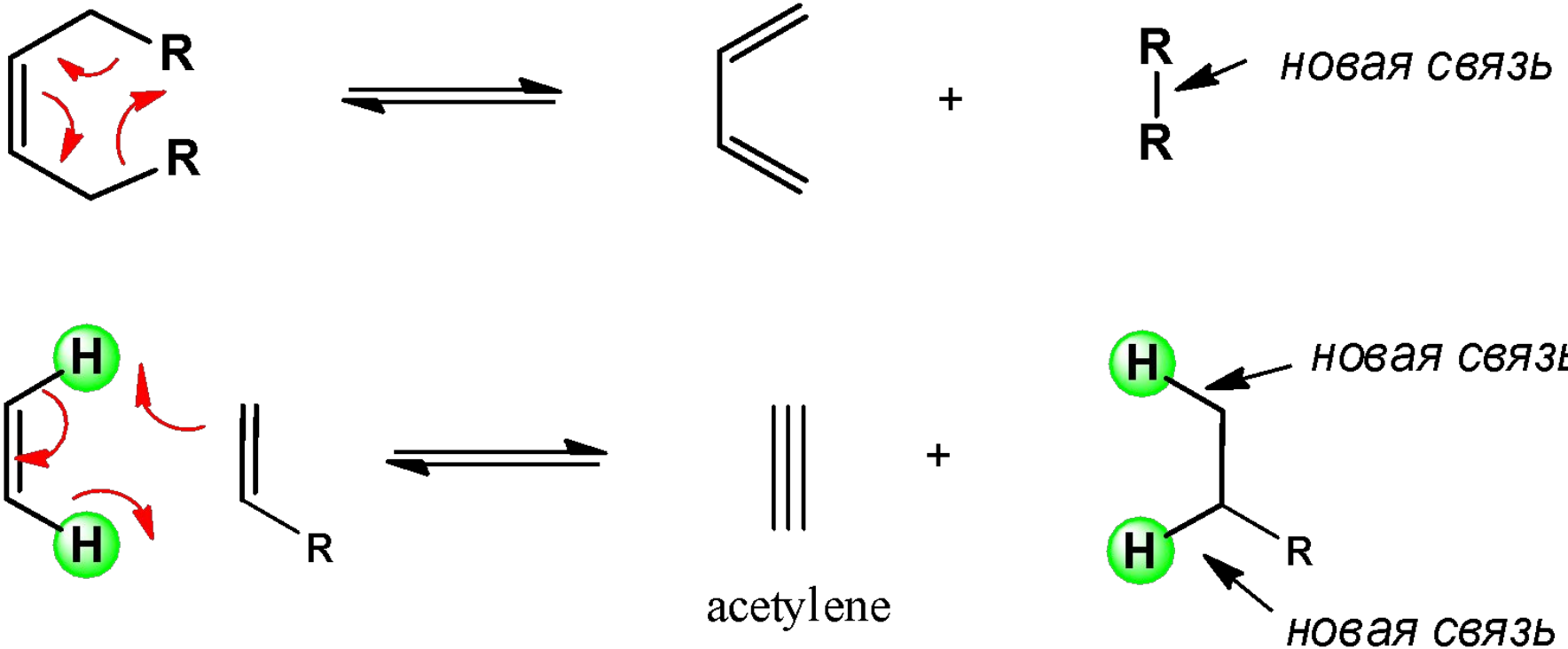
Хелетропные реакции

- Циклоприсоединение, при котором простой алкадиен присоединяется двумя своими концевыми атомами углерода к одному и тому же атому второй молекулы (диенофила), получило название хелетропных реакций. Название происходит от греческого слова хелео - «клешня». В такие реакции вступают SO_2 , карбены и соединения трехвалентного фосфора.



Реакции переноса групп

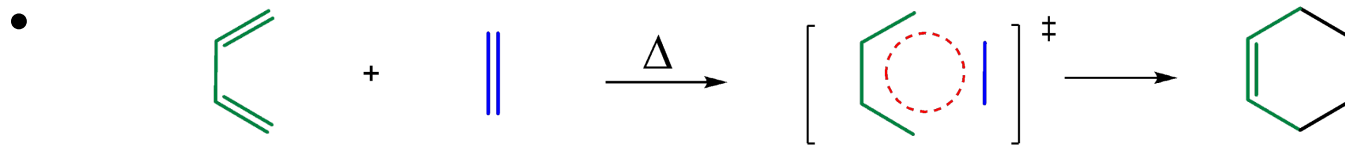
наименее изученный класс перициклических реакций характеризуются перемещением нескольких групп от одной молекулы к другой



- Если по формальному признаку отнести реакцию к перициклическим легко, то установление ее согласованности представляет собой сложную задачу (так как возможен альтернативный постадийный механизм). Для этого необходимо изучение стереоспецифичности реакции, кинетических изотопных эффектов, влияния заместителей и среды и т. д.
- Как уже отмечалось, характерными особенностями перициклических реакций являются их высокая стереоспецифичность, значительно меньшая (чем у постадийных реакций) чувствительность к эффектам растворителей, низкие абсолютные значения реакционной константы ρ и т. д.
- Протекание перициклических реакций контролируется принципом сохранения орбитальной симметрии. Согласно **теории граничных орбиталей**, разрешенные по симметрии перициклические реакции легче всего проходят в случае максимального перекрывания граничных орбиталей отдельных компонентов.
- Эквивалентную форму обобщенного правила отбора Вудворда–Гофмана дает **концепция ароматичности** переходного состояния перициклических реакций, развитая М. Эвансом, М. Дьюаром и Х. Циммерманом: **термические перициклические реакции осуществляются через ароматические переходные состояния.**
- Очевидно, что большинство перициклических реакций – это реакции π -систем, т. е. сопряженных полиенов. Следовательно, орбитальная теория перициклических реакций должна основываться на

Закономерности перициклических реакций

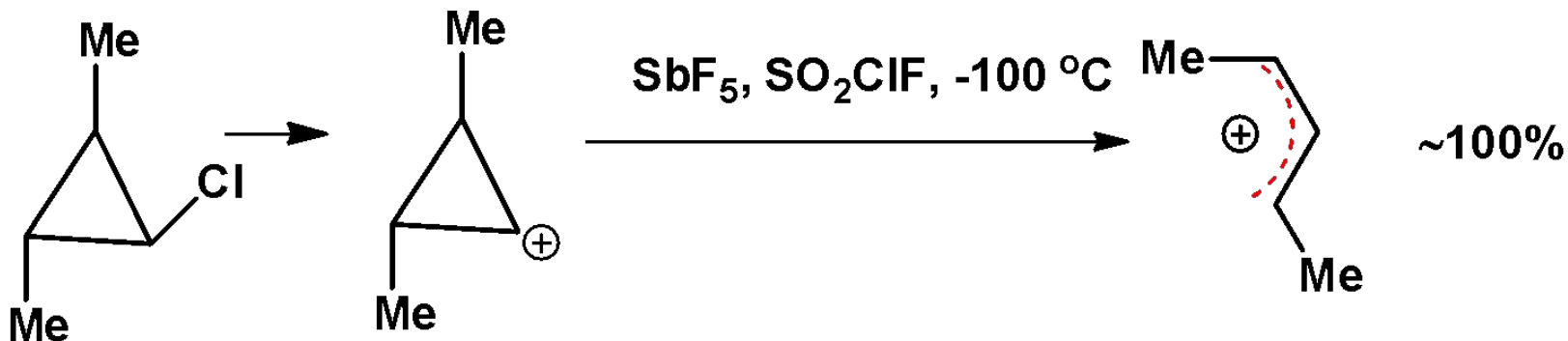
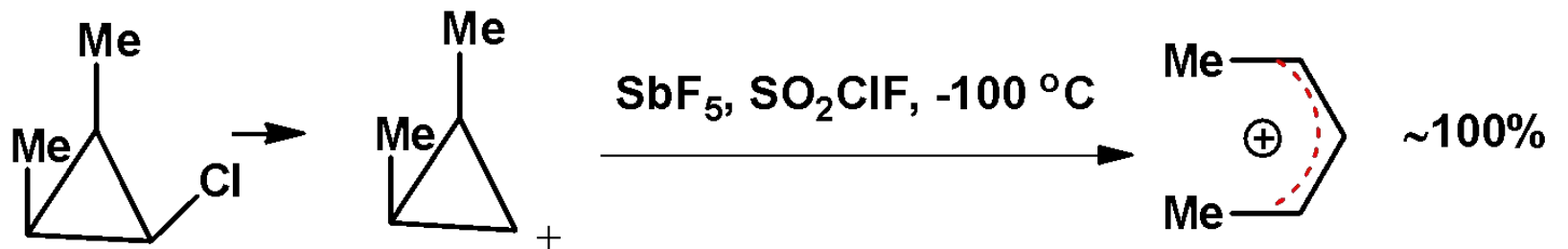
- Они согласованны и идут через циклическое переходное состояние с более или менее синхронным образованием связей по концам реагирующих молекул и одновременным перераспределением π -связей внутри циклического переходного состояния.



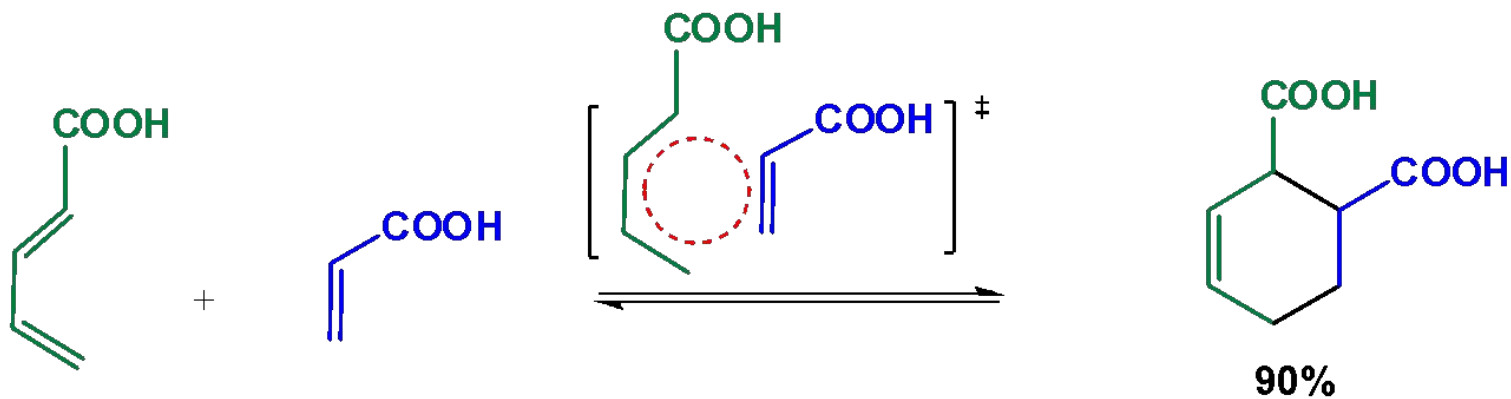
Реакции, которые осуществляются через циклическое переходное состояние, должны проходить легче соответствующих реакций, протекающих через нециклическое переходное состояние. Переходное состояние взаимодействия двух молекул этилена является *изо- π -электронным* циклобутадиену, который неустойчив из-за антиароматичности.



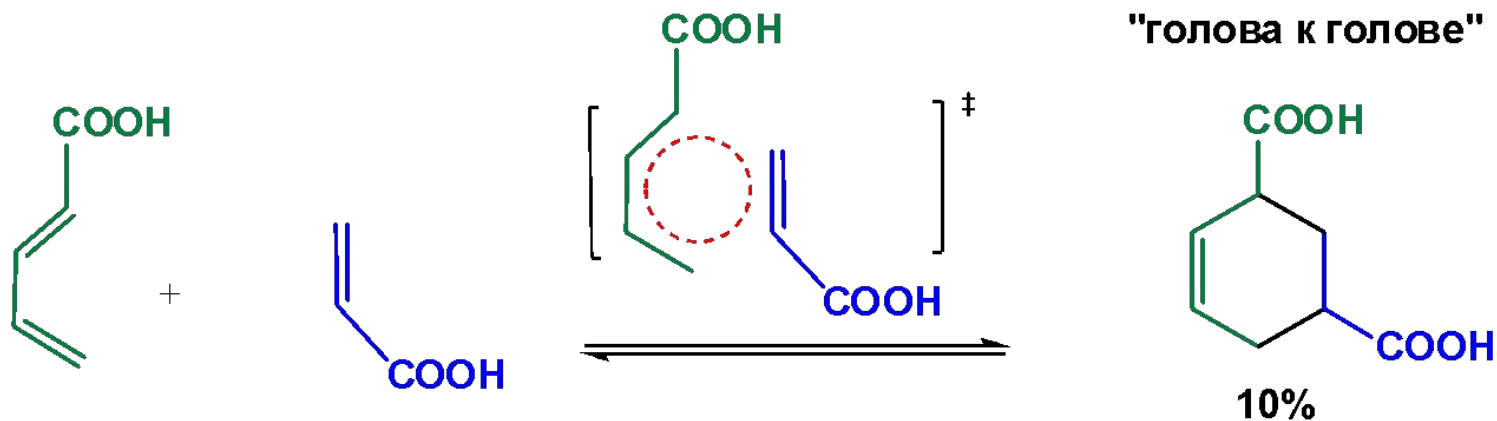
Перициклические реакции всегда высоко стереоселективны и часто стереоспецифичны (100% селективны). Например:



Для перicyклических реакций характерна региоселективность, т. е. определенная пространственная ориентация реагентов или фрагментов молекулы, которая сохраняется вдоль координаты реакции и в конечном продукте.

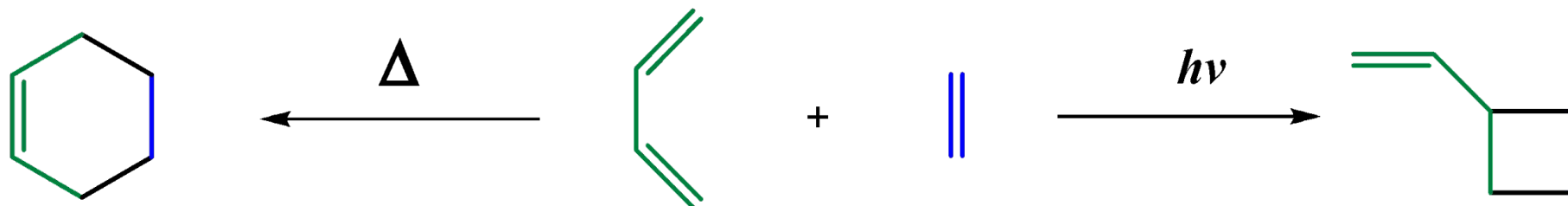
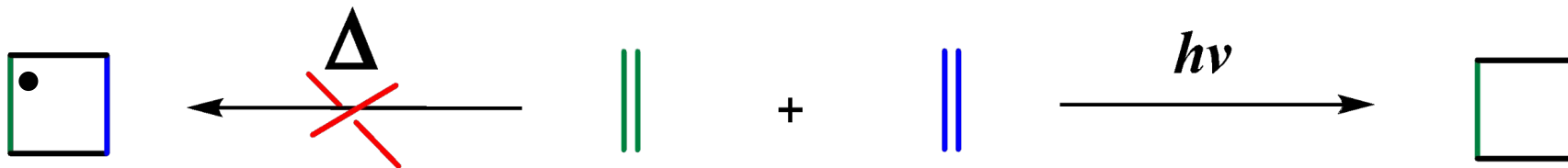


"голова к голове"



"голова к хвосту"

Очень часто одни и те же типы реакций при термической активации (т. е. в основном электронном состоянии) идут иначе, чем при фотохимической активации (т. е. в возбужденном состоянии).



- Накопленные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что существуют факторы, накладывающие жесткий контроль на стерео- и региохимию и даже на возможность осуществления данной перициклической реакции в конкретных условиях. К этим факторам, прежде всего, следует отнести симметрию тех молекулярных орбиталей реагентов, взаимодействие которых вносит наиболее существенный энергетический вклад в стабилизацию или дестабилизацию переходного состояния.
- Согласно принципу сохранения орбитальной симметрии, который является главной идеей теории перициклических реакций, выдвинутой Р. Вудвордом и Р. Гофманом в 1965 году, реакция протекает легко, когда существует соответствие между симметрией орбиталей реагентов и продуктов; если соответствия нет, то реакция идет с трудом.