

## 7. Pericyklické reakce

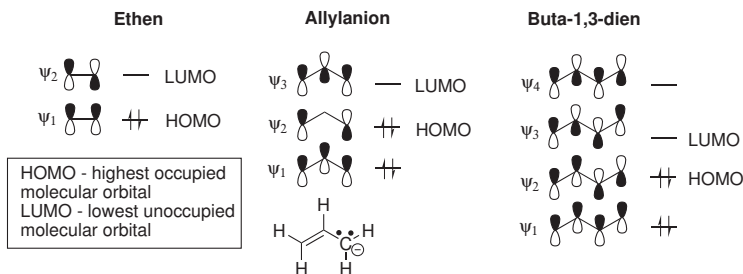
Součinné reakce probíhající přes *cyklický* transitní stav, ve kterém dochází k cyklickému uspořádání atomů a interagujících molekul. Průběh reakce je určován překryvem molekulových orbitalů. Výběrovými pravidly *zakázaná* reakce má *vyšší aktivační energii*, nevede nutně k nejstabilnějšímu produktu.

Existuje několik teoretických přístupů k vysvětlení selektivity pericyklických reakcí, všechny ale poskytují podobné předpovědi:

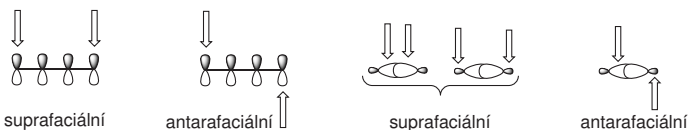
- **R. B. Woodward** a **R. Hoffmann** – pravidla odvozeny na základě korelace mezi molekulovými orbitaly reaktantů a produktů s využitím pravidla zachování orbitalové symetrie<sup>4</sup>.
- **K. Fukui** – pomocí teorie interakce hraničních molekulových orbitalů lze vysvětlit nebo předpovědět průběh (nejen) pericyklických reakcí.
- **H. Zimmermann** – aromatický a antiaromatický cyklický tranzitní stav.

Dále budeme používat přístup založený na interakci hraničních molekulových orbitalů (označených jako HOMO a LUMO).

### Molekulové orbitály konjugovaných $\pi$ systémů:



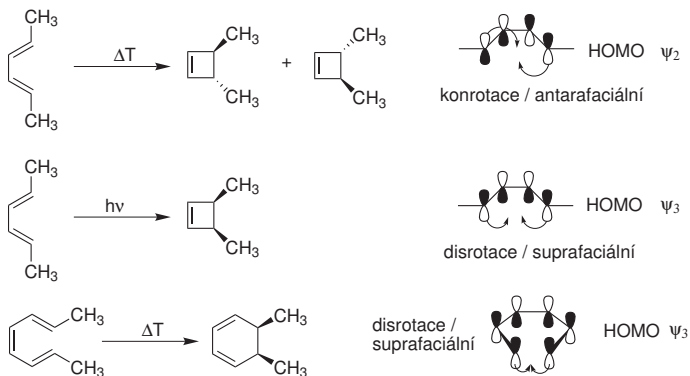
### Suprafaciální a antarafaciální interakce molekulových orbitalů:



<sup>4</sup>Pericyklická reakce je termicky povolena (zakázaná v excitovaném stavu), je-li celkový počet suprafaciálně reagujících ( $4n + 2$ ) elektronových komponent a antarafaciálně reagujících ( $4n$ ) elektronových komponent lichý. Pokud je součet sudý, je reakce povolena v excitovaném stavu. ( $n$  jsou celá kladná čísla).

## Elektrocyclické reakce:

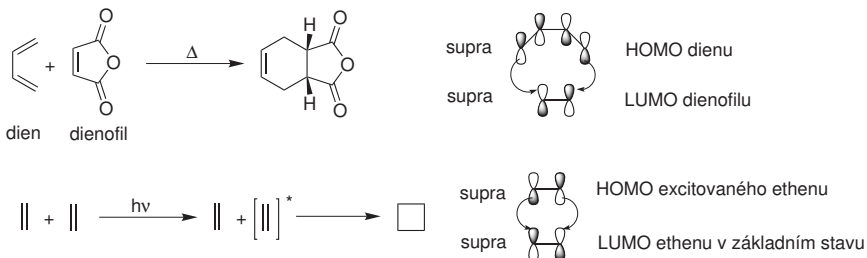
Uzavření konjugovaného  $\pi$  systému do cyklu  $\sigma$  vazbou, která vzniká na úkor jedné dvojně vazby. Způsob cyklizace je určován orbitalem **HOMO** (nejvyšším obsazeným MO)  $\pi$  systému. Elektrocyclizace jsou zvrtné reakce.



Počet elektronů	Způsob cyklizace	
	$\Delta T$	$h\nu$
$4n$	konrotace (antarafaciální)	disrotace (suprafaciální)
$4n + 2$	disrotace (suprafaciální)	konrotace (antarafaciální)

## Cykloadiční reakce:

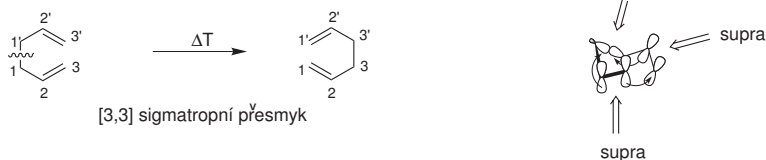
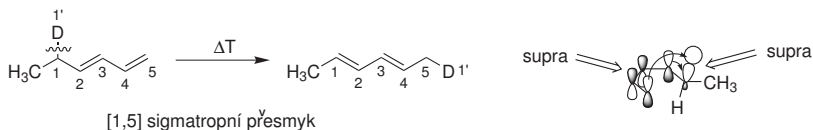
Spojení dvou  $\pi$  systémů do cyklu, dvě dvojně vazby zanikají na úkor dvou  $\sigma$  vazeb. Kratší  $\pi$  systémy nemohou reagovat antarafaciálním způsobem, reakce, která by vyžadovala tuto interakci, proto neprobíhá. Průběh cykloadice je řízen interakcí **HOMO** jedné komponenty a **LUMO** druhé komponenty (ze dvou možných kombinací ten pár, mezi jehož orbitály je menší energetický rozdíl). Zpětná cykloadice se nazývá cykloreverze.



Reagující komponenty	Způsob adice	
	$\Delta T$	$h\nu$
[2 + 2]	supra, antara	supra, supra
[4 + 2]	supra, supra	supra, antara

## Sigmatronní přesmyky:

Sigmatronní přesmyk je spojen se současným posunem  $\pi$  systému a  $\sigma$  vazby v allylové pozici.

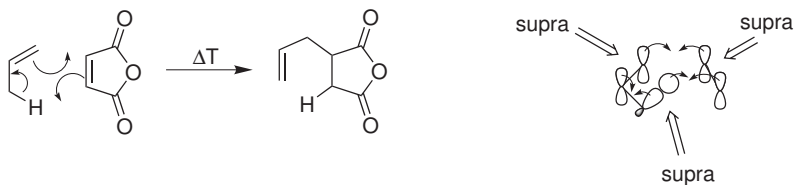


## Termické [m,n] sigmatronní přesmyky

$m + n$	povolené	zakázané
4q	supra, antara	supra, supra; antara, antara
4q + 2	supra, supra; antara, antara	supra, antara

## Enové reakce:

Kombinace cykloadice a sigmatronního přesmyku.



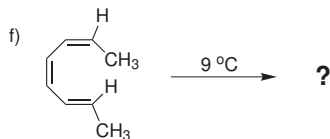
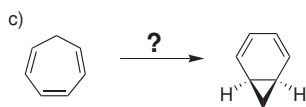
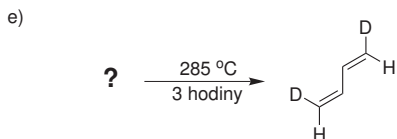
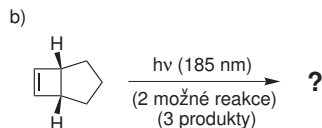
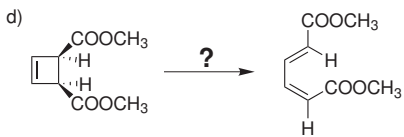
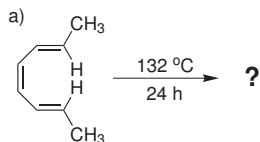
## Příklady:

1. Nakreslete schématicky molekulové orbitály odpovídající  $\pi$  orbitalům v allylovém radikálu, allylkationtu a hexa-1,3,5-trienu! U poslední slou-

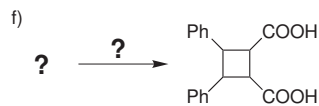
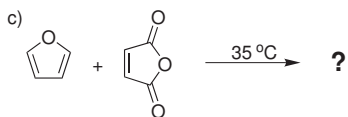
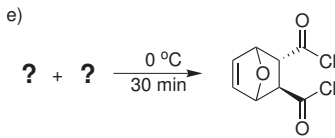
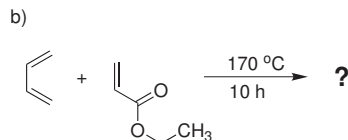
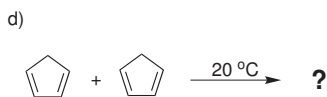
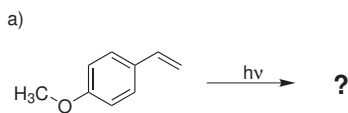
čenyiny nakreslete také orbitály v elektronově excitovaném stavu! Ve schématu označte HOMO a LUMO!

2. Insekticid chlordan lze připravit adicí  $\text{Cl}_2$  na produkt Dielsovy-Alderovy reakce hexachlorcyklopentadienu (dien) s cyklopentadienem (dienofil). K adici  $\text{Cl}_2$  dochází pouze na dvojně vazbě nesubstituované atomy chloru. Nakreslete strukturu produktu!

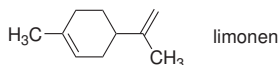
3. Doplňte reakční schémata:



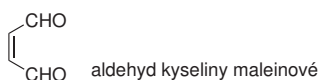
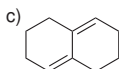
4. Doplňte reakční schémata:



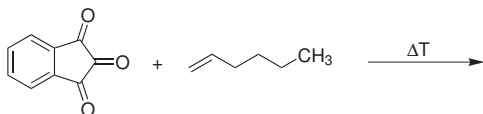
5. Navrhněte přípravu limonenu z vhodných výchozích látek pomocí Dielsovy-Alderovy reakce! Reaktanty pojmenujte systematickým a triviálním názvem! Do jaké kategorie přírodních látek limonen patří a kde se v přírodě vyskytuje?



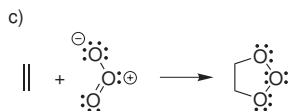
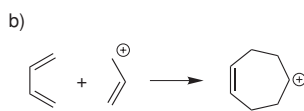
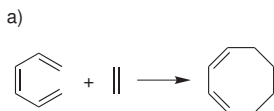
6. Nakreslete produkty reakce aldehydu kyseliny maleinové ((*Z*)-but-2-en-1,4-dialu) s následujícími dieny. Pokud se domníváte, že některý dien nebude reagovat, vysvětlete!



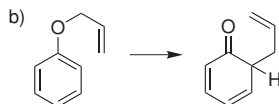
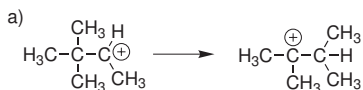
7. Indan-1,2,3-trion je dobrým enofilem. Nakreslete produkt jeho reakce s hexenem (reaguje karbonyl na druhém atomu uhlíku)!

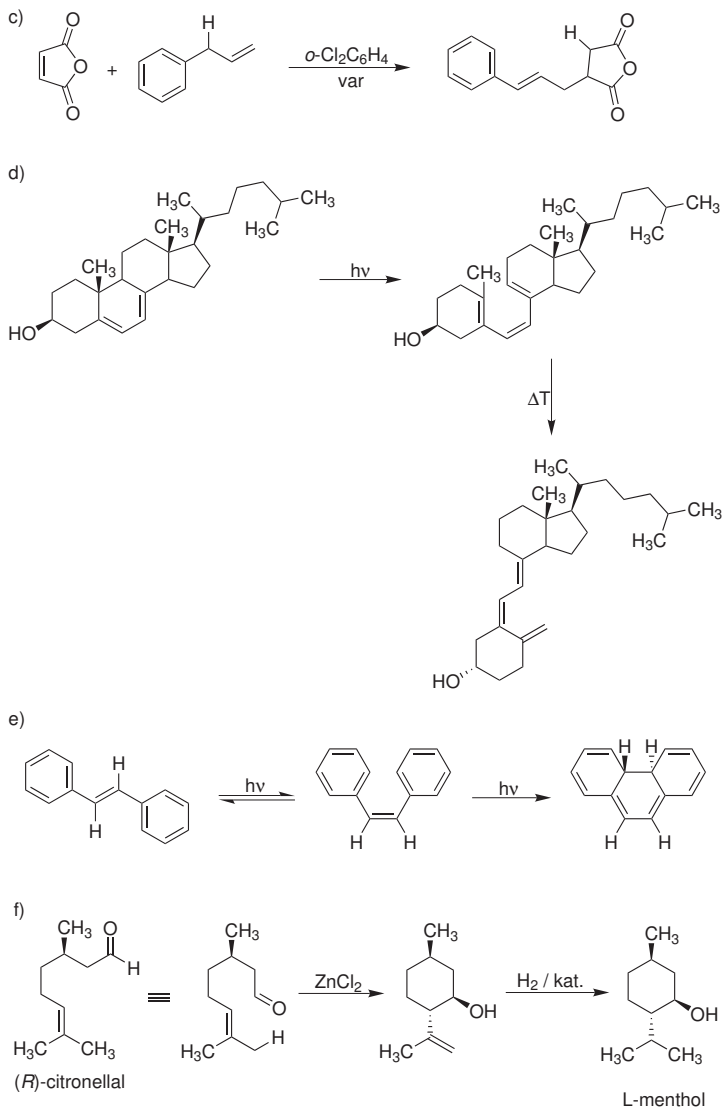


8. Určete, zda jsou následující cykloadice termicky povolené či zakázané:



9. Klasifikujte následující (pericyklické) reakce:

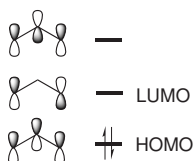




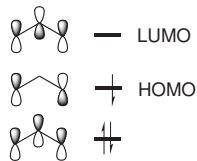
## Autorské řešení příkladů:

1. Řešení:

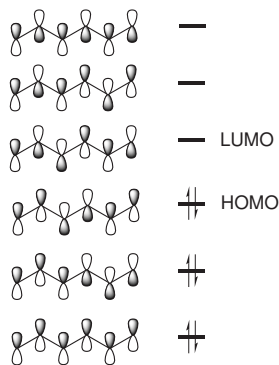
Allylkation



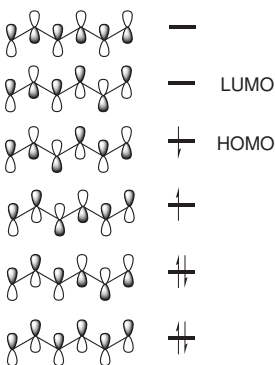
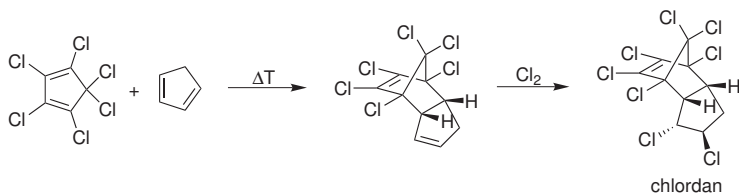
Allyl



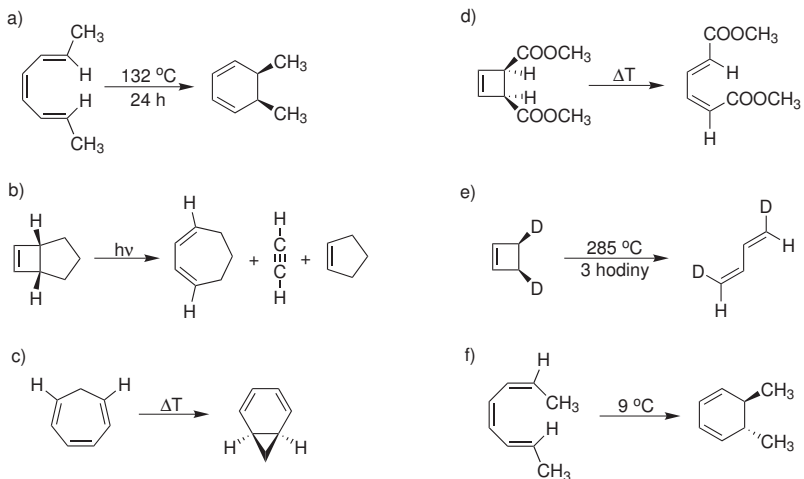
Hexa-1,3,5-trien



Fotochemicky excitovaný hexa-1,3,5-trien

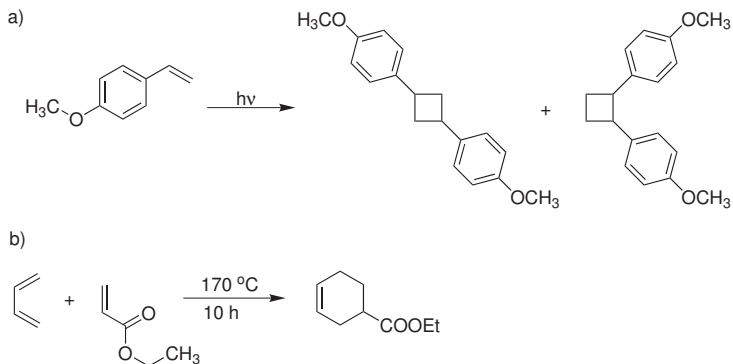
2. Dielsovou-Alderovou reakcí vzniká termodynamický (*endo*) cykloadukt.

3. V příkladě b) může dojít v excitovaném stavu ke zpětné electrocyklizaci nebo [2+2] cykloadici.

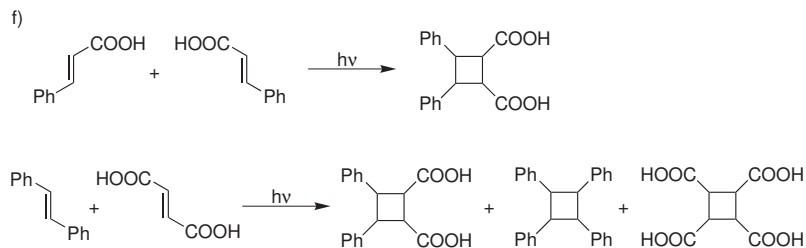
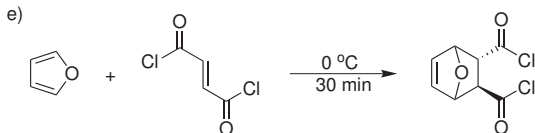
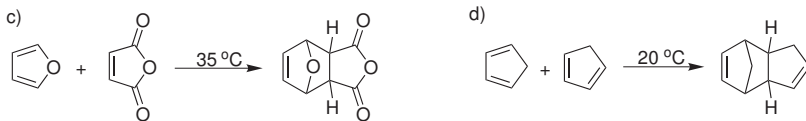


#### 4. Poznámky k jednotlivým reakcím:

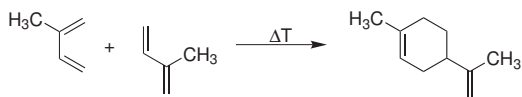
- Vzniká směs stereoisomerů znázorněných produktů.
- Vzniká směs *endo* a *exo* cykloaduktů.
- Cyklopentadien samovolně dimeruje, v případě potřeby je nutno jej připravit zpětným rozkladem dimeru za vysoké teploty.
- Produkt lze připravit fotochemickou [2+2] cykloadicí dvěma způsoby, výhodnější bude použít kyselinu skořicovou jako výchozí látku, protože poskytne méně možných vedlejších produktů.







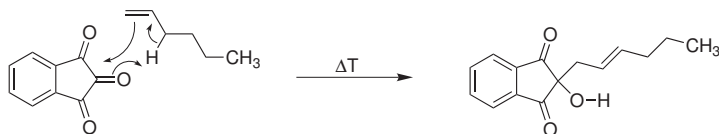
5. Limonen je možno připravit dimerací isoprenu (2-methylbuta-1,3-dienu). Limonen patří mezi terpeny, vyskytuje se v kůře citrusových plodů.



6. Dielsovy-Alderovy reakce se může účastnit pouze konjugovaný dien, jenž může zaujmout *s-cis* konformaci.

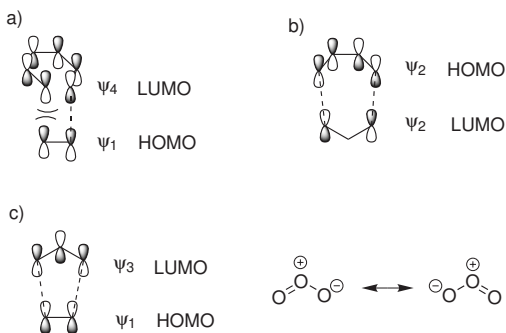


7. Řešení:



## 8. Poznámky k jednotlivým reakcím:

- V základním stavu je [6+2] cykloadice pro suprafaciálně reagující komponenty zakázána (povolená v excitovaném stavu).
- Jedná se o [4+2] cykloadici, která je podobně jako Dielsova-Alderova reakce povolena v základním stavu, pouze dvouelektronová komponenta obsahuje  $\pi$  systém složený ze tří p orbitalů.
- Jedná se o [4+2] cykloadici, která je povolena v základním stavu, čtyřelektronová komponenta je tvořena třemi p orbitaly. Reakce je prvním krokem ozonizace alkenů.



## 9. Poznámky k jednotlivým reakcím:

- Reakce je [1,2] sigmatropní přesmyk, příklad Meerweinova-Wagenerova přesmyku karbokationtu.
- Claisenův přesmyk, jedná se o termicky povolený [3,3] sigmatropní přesmyk se třemi suprafaciálně reagujícími dvouelektronovými komponentami.
- Enová reakce.
- Schéma zachycuje biosyntézu vitamínu D<sub>3</sub> z 7-dehydrocholesterolu. Prvním krokem je zpětná electrocyklizace šestielektronového systému probíhající konrotálně. Druhým krokem je [1,7] sigmatropní antarafaciální přesmyk atomu hodíku.
- Fotochemická *cis-trans* isomerace stilbenu není pericyklickou reakcí, druhá reakce představuje konrotální electrocyklizaci šestielektronového  $\pi$  systému v excitovaném stavu.
- Příklad enové reakce.