

PERICYKLIKÉ REAKCE

Reakce, při nichž na úkor násobných vazeb vznikají nové vazby σ a nebo naopak na úkor zrušených σ vazeb nové π vazby

REAKCE:

elektrocyklizační
cykloadiční reakce
sigmatropní přesmyky
enové reakce

CHARAKTERISTIKA:

1. reakce iniciované teplem nebo světlem
2. reakce stereospecifické
3. reakce probíhají synchronně (synchronním mechanismem) bez tvorby iontových meziproductů

PERICYKLIKÉ REAKCE

ELEKTROCYKLIZAČNÍ REAKCE

Objeveny v roce 1960 Fukui, Lonquet – Higgins, v roce 1965 Woodward a Hoffmann pravidla

Pravidla platí jen pokud reakce probíhají synchronním mechanismem bez iontových meziproductů, kdy se mění molekulové orbitaly výchozích látek na molekulové orbitaly produktů.

Hovoří se o reakcích, které jsou symetrií orbitalů dovolené a nebo zakázané.
Na interakci se podílejí především HRANIČNÍ ORBITALY

(Takové reakce mohou probíhat za jiných podmínek jiným mechanismem a to náročnějším na aktivační energii, ale ne synchronním mechanismem)-

Aby se rozhodlo o reakci, je třeba posoudit symetrii všech orbitalů do reakce vstupujících, což je velmi náročné a nemůže být zařazeno do základního kurzu chemie. Symetrie orbitalů je výsledkem kvantových výpočtů a my ji musíme vzít za fakt.

ORBITAL

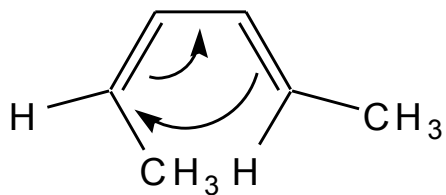
SCHRODINGEROVA ROVNICE

VLNOVÁ FUNKCE

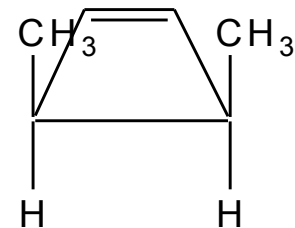
ČTVEREC ABS. HODNOTY V.F.

PERICYKLIKÉ REAKCE

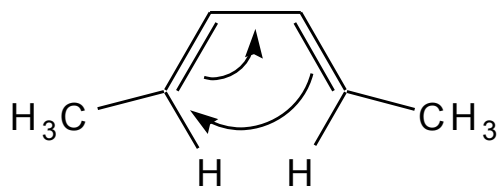
ELEKTROCYKLIZAČNÍ REAKCE



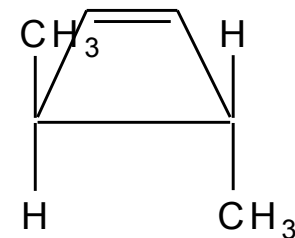
cis,trans-hexa-2,4-dien



cis-3,4-dimethylcyclobuten



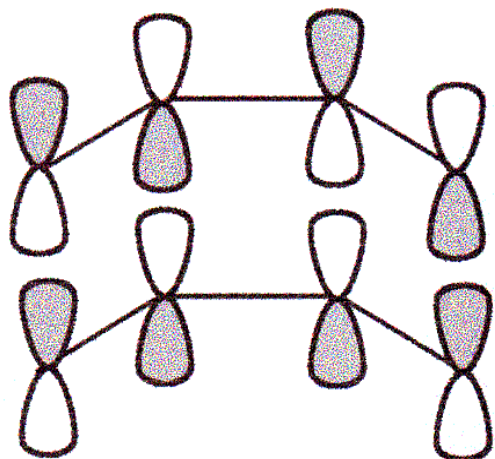
trans,trans-hexa-2,4-dien



trans-3,4-dimethylcyclobuten

PERICYKLIKÉ REAKCE

ANTIVAZEBNÉ

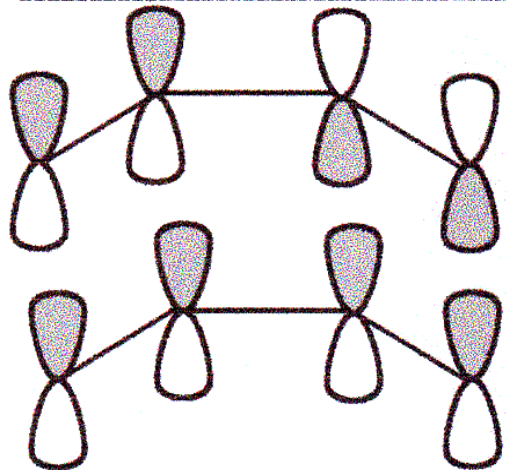


základní stav

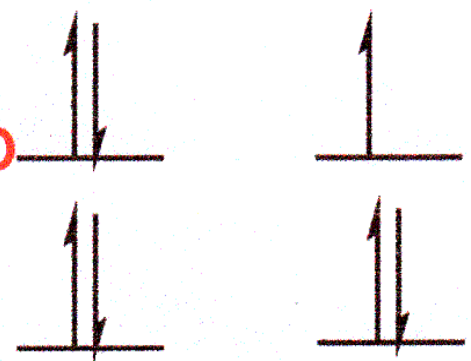
excitovaný stav



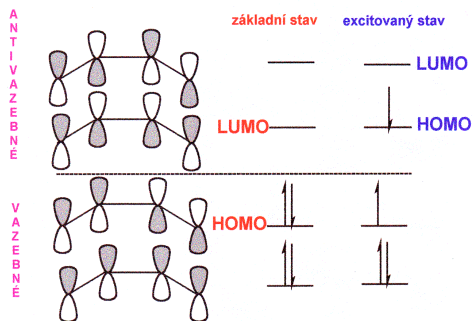
VAZEBNÉ



HOMO

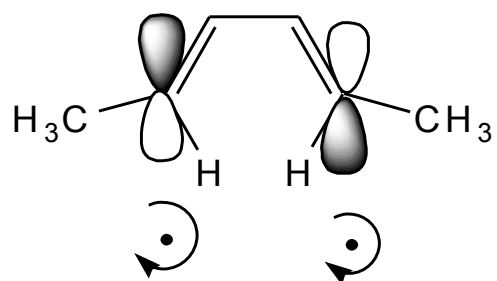


PERICYKLIKÉ REAKCE



1. Pravidlo W.-H. Termicky iniciované elektrocyklizační reakce zahrnující systémy s 4π elektrony, kde $n=1,2,3,\dots$, probíhají **konrotací**.

Fotochemicky iniciované reakce u těchto systémů probíhají **disrotací**

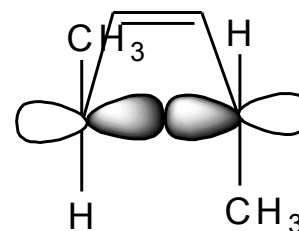


trans,trans-hexa-2,4-dien

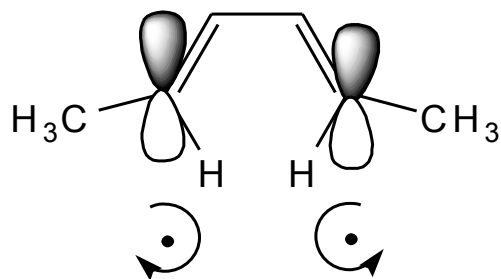
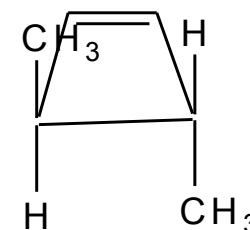
konrotace

→

tepelná iniciace



trans-3,4-dimethylcyklobuten

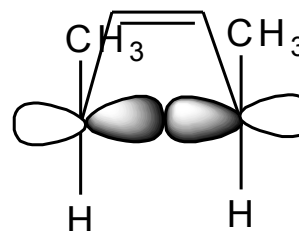


trans,trans-hexa-2,4-dien

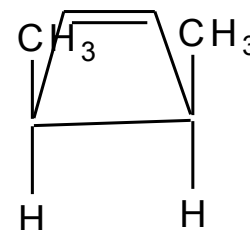
disrotace

→

fotochemická iniciace



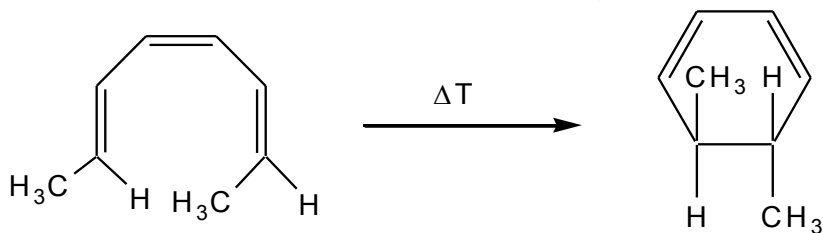
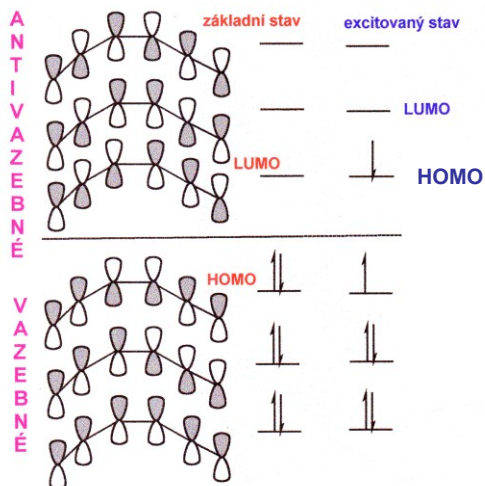
cis-3,4-dimethylcyklobuten



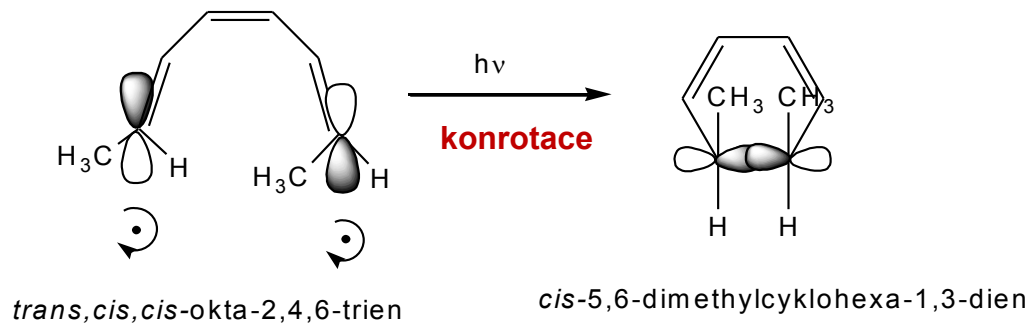
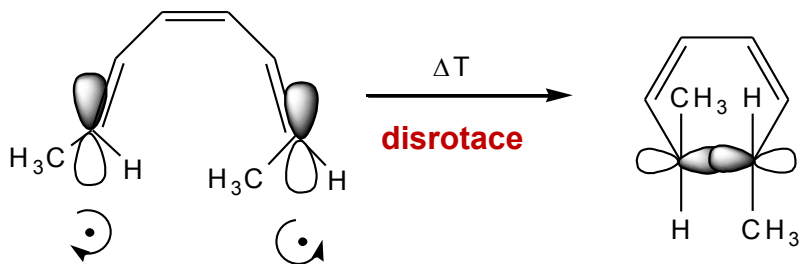
PERICYKLIKÉ REAKCE

2. Pravidlo W. – H. Termicky iniciované elektrocyklizační reakce u systémů s $4n + 2 \pi$ elektrony ($n = 1, 2, 3, \dots$) probíhají **disrotací**.

Fotochemicky iniciované reakce probíhají **konrotací**.



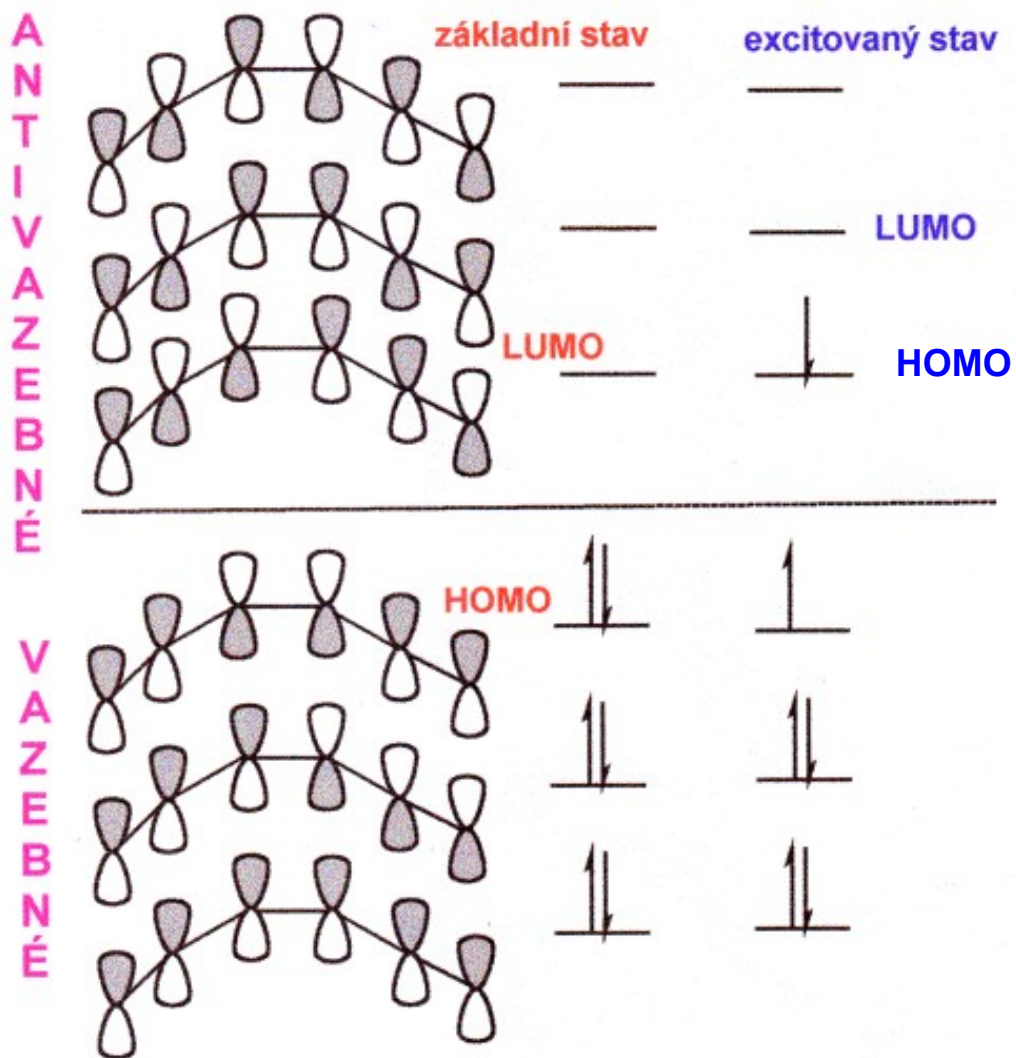
trans,cis,cis-okta-2,4,6-trien *trans*-5,6-dimethylcyclohexa-1,3-dien



trans,cis,cis-okta-2,4,6-trien

cis-5,6-dimethylcyclohexa-1,3-dien

PERICYKLIKÉ REAKCE



PERICYKLIKÉ REAKCE

ELEKTROCYKLIZAČNÍ REAKCE

Počet elektronů	Způsob rotace	Termické reakce	Fotochemické reakce
$4n$	konrotace	dovolené	zakázané
$4n$	disrotace	zakázané	dovolené
$4n + 2$	disrotace	dovolené	zakázané
$4n + 2$	konrotace	zakázané	dovolené

PERICYKLIČKÉ REAKCE

CYKLOADIČNÍ REAKCE

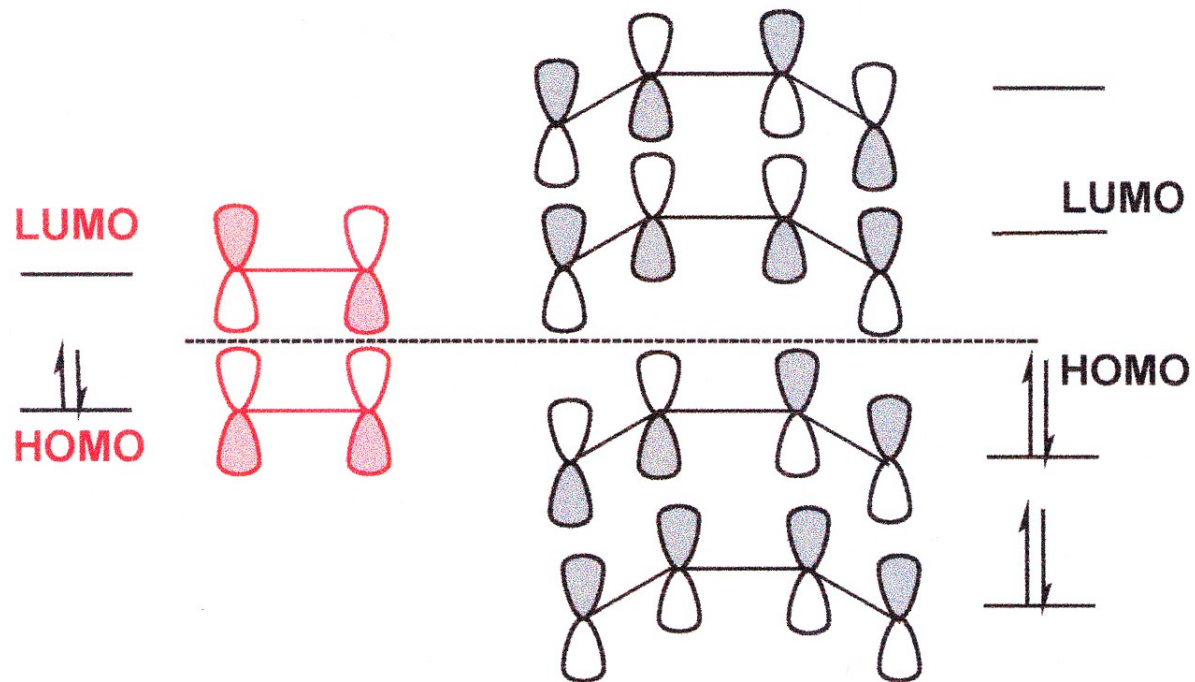
1. Reakce jsou charakterizované synchronní přeměnou π – vazeb na σ – vazby
2. K reakci jsou zapotřebí dvě komponenty s π – elektrony
3. Reakce probíhají za iniciace teplem nebo světlem
4. Reakce probíhají bez iontových či radikálových meziproductů synchronně
5. Probíhají přes cyklický transiční stav
6. Reakce jsou vysoce stereospecifické – symetrie orbitalů je zachována

Nejběžnější jsou [4 + 2] cykloadice - Dielsovy – Alderovy cykloadice

Typ cykloadicí	Termicky iniciované	Fotochemicky iniciované
[2 + 2]	zakázané	dovolené
[4 + 2]	dovolené	zakázané

PERICYKLIKÉ REAKCE

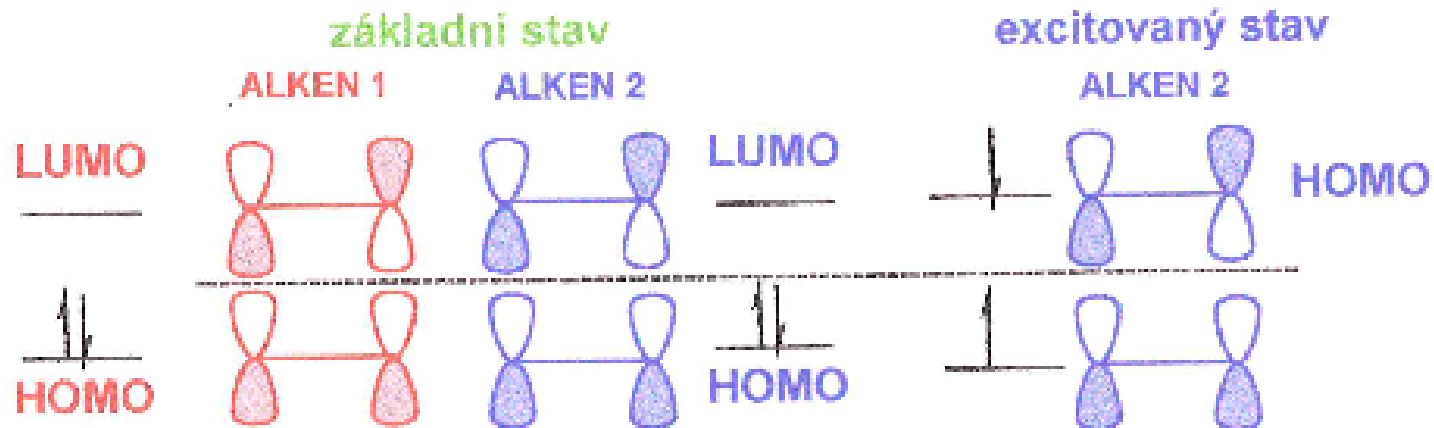
CYKLOADIČNÍ REAKCE



dovolené interakce z hlediska symetrie
orbitalů
(interakce a cykloadice nastává)

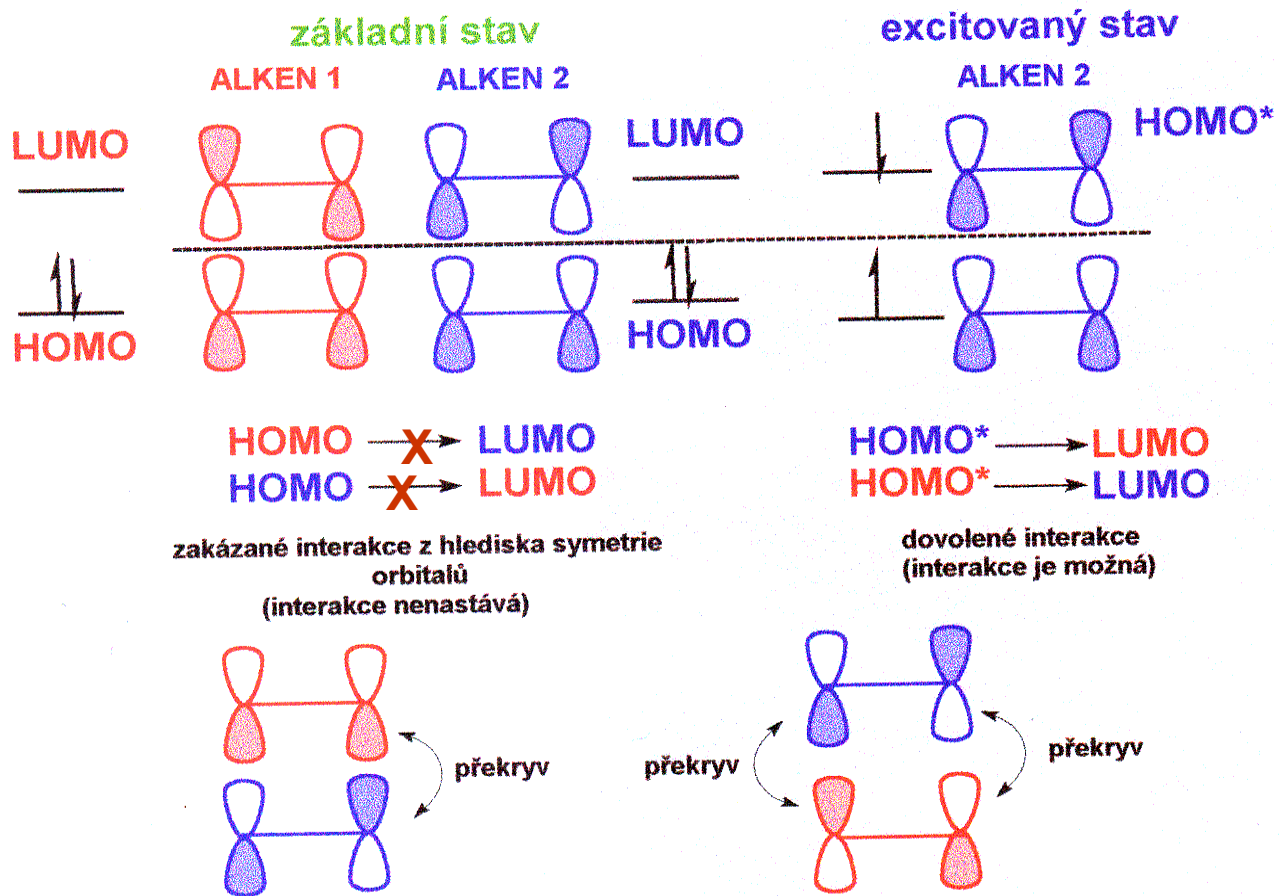
PERICYKLIKÉ REAKCE

CYKLOADIČNÍ REAKCE



PERICYKLIKÉ REAKCE

CYKLOADIČNÍ REAKCE

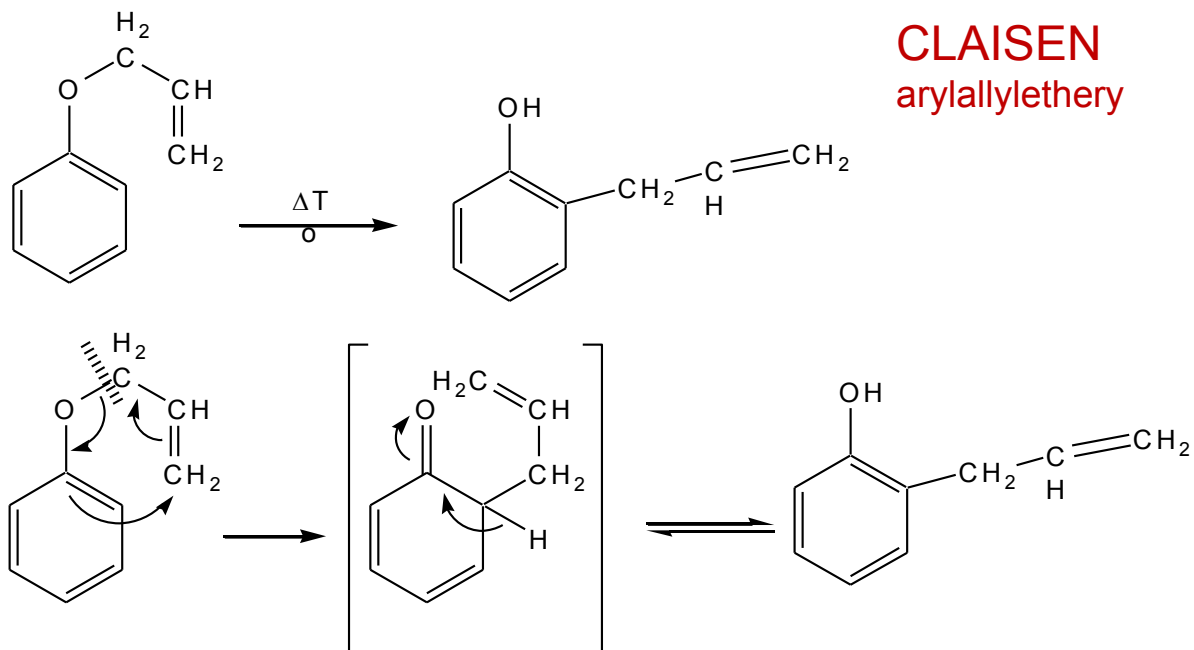


PERICYKLIKÉ REAKCE

SIGMATROPNÍ PŘESMYKY

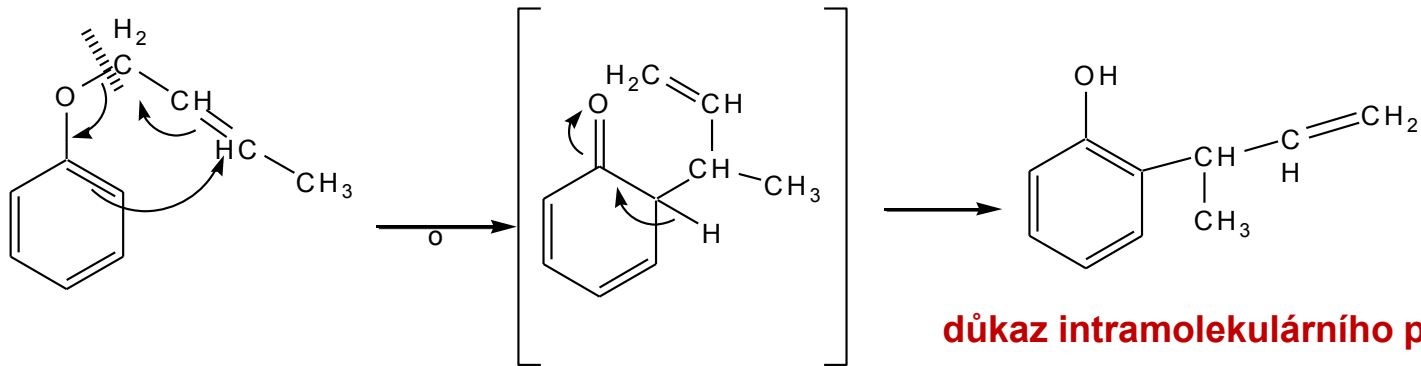
Základními typy přesmyků jsou: Claisenův
Copeho

Jsou to reakce spojené se štěpením jednoduché σ - vazby někde na vhodném místě v molekule za současného přesunu π – elektronů v molekule a tvorby nové σ - vazby

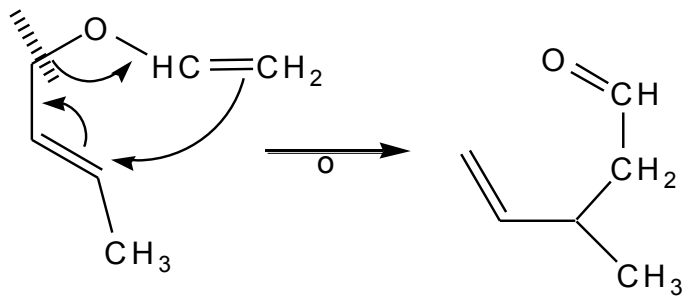


PERICYKLIKÉ REAKCE

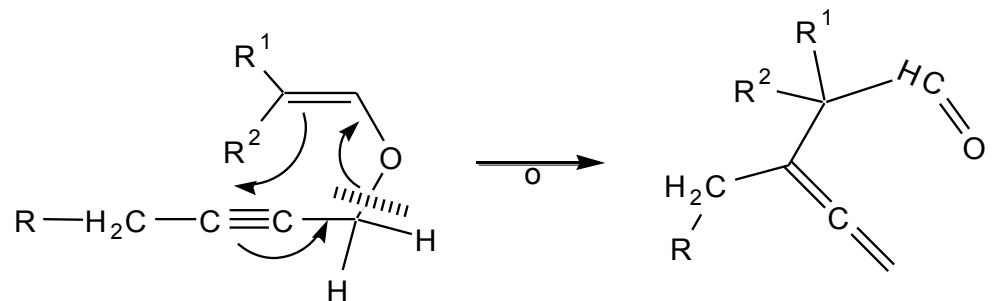
SIGMATROPNÍ PŘESMYKY



CLAISEN vinylallylethery



CLAISEN vinylpropargylethery

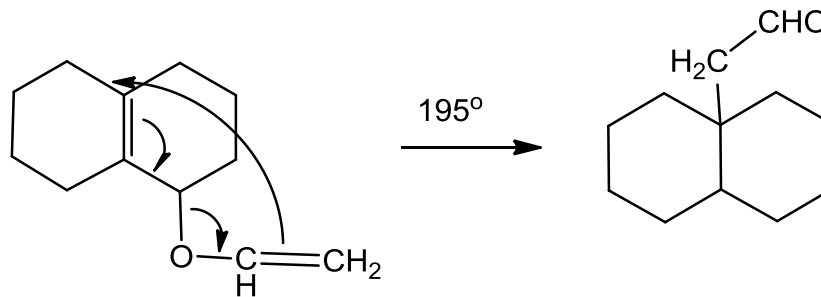


PERICYKLIKÉ REAKCE

SIGMATROPNÍ PŘESMYKY

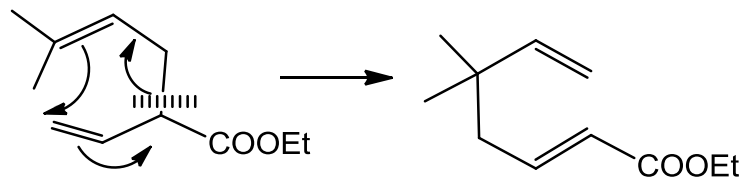
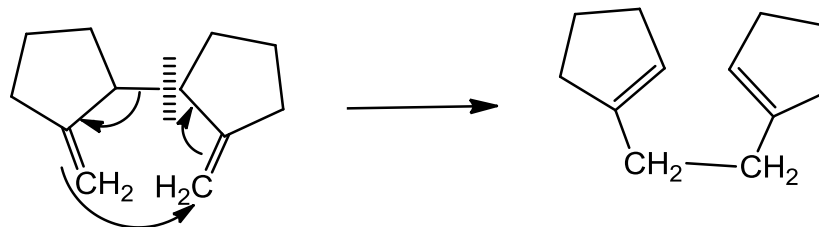
CLAISEN

intramolekulární



COPE

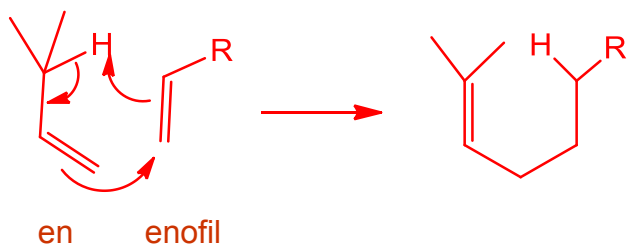
je spojen se
štěpením vazby C-C



PERICYKLIKÉ REAKCE

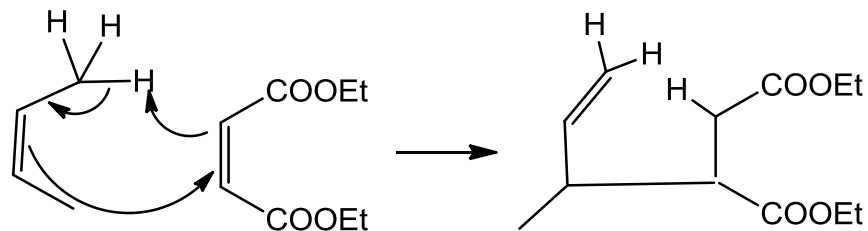
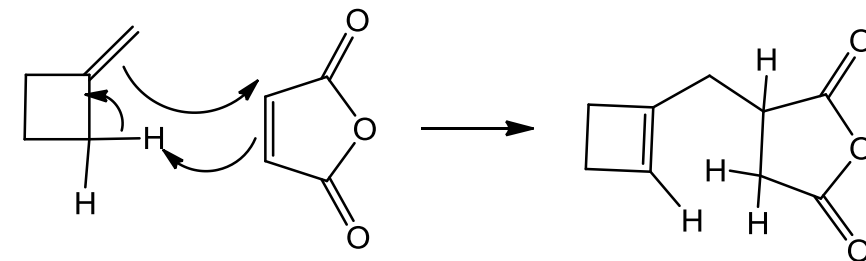
ENOVÉ REAKCE

reakce **en** + **enofil**

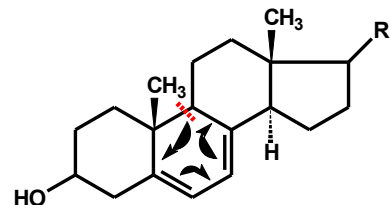
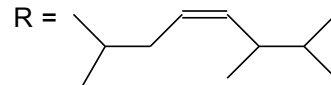


k reakci je třeba dvou molekul a vzniká z nich nová jedna molekula (podobné cykloadičním reakcím)

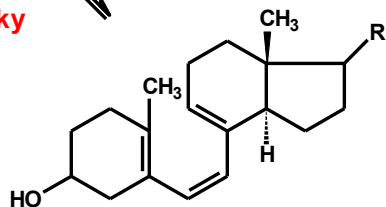
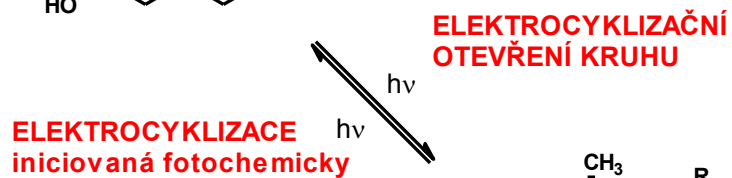
K reakci je třeba mít v jedné molekule H atom v allylové poloze (vazba s vodíkem je zdrojem elektronů)



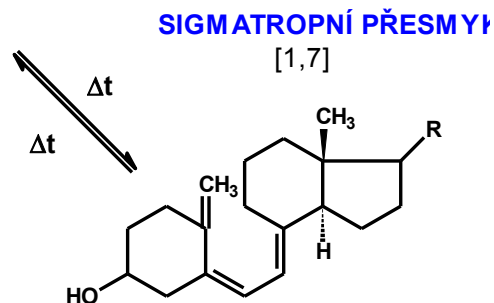
PERICYKLIKÉ REAKCE



ERGOSTEROL (v kvasnicích)



PROVITAMIN D



VITAMIN D

