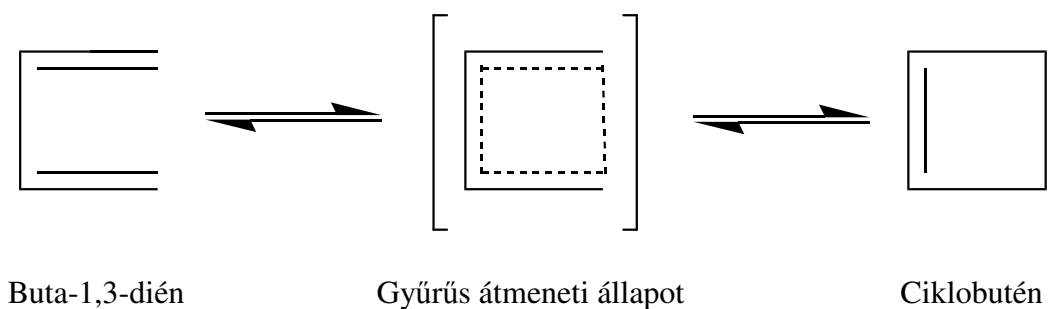


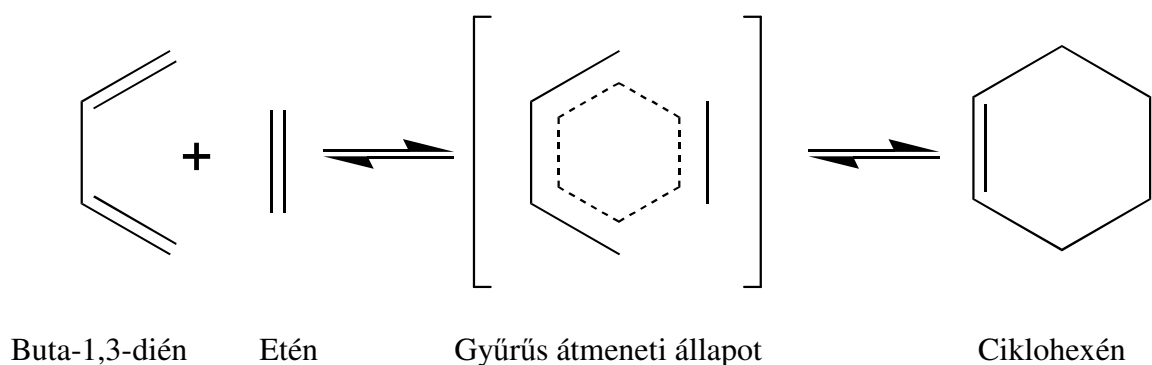
Periciklusos reakciók

A gyűrűs átmeneti állapoton keresztül, köztitermék képződése nélkül, egyetlen lépésben lejátszódó („koncertáló”) reakciókat Woodward javaslatára periciklusos reakcióknak nevezzük. Ezeknek több csoportját ismerjük. A periciklusos reakciók hőhatásra vagy UV-fény hatására játszódhatnak le.

1. Elektrociklusos reakciók: konjugált diének vagy poliének záródása gyűrűs olefinekké (poliolefinekké) illetve ez utóbbiak gyűrűfelnnyílási reakciója.

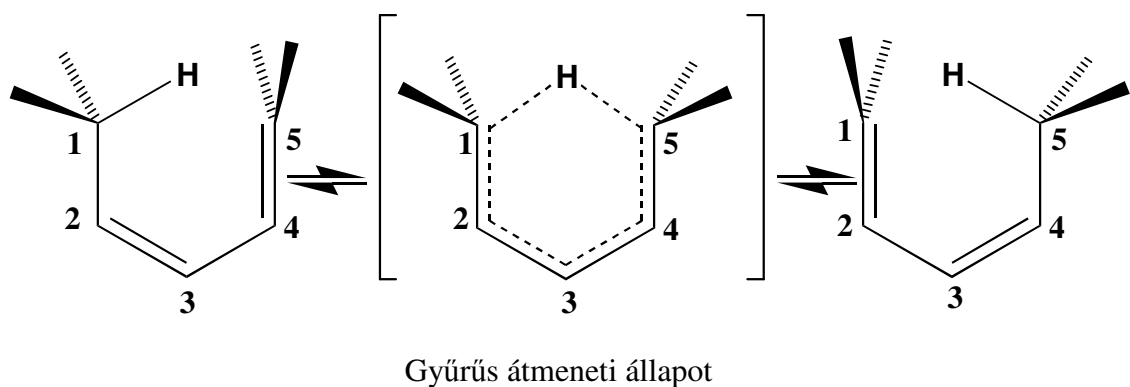


2. Cikloaddíciós és cikloreverziós reakciók: két olefin vagy konjugált polién addíciója gyűrűs vegyületté (pl. Diels-Alder-addíció), illetve a fordított irányú átalakulás.

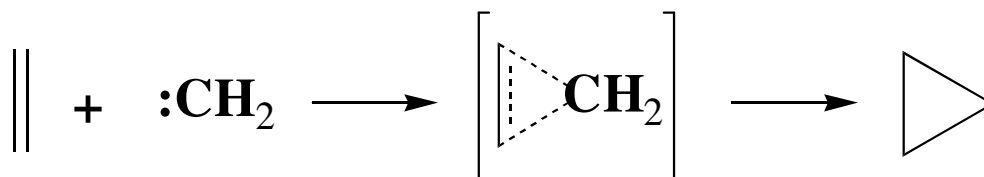


(A butadiént a két ábrán kétféleképpen rajzoltuk. Ez valójában ugyanaz a butadién, csak a felső ábrán egy kicsit torzítottuk, hozzáigazítva a végtermék geometriájához).

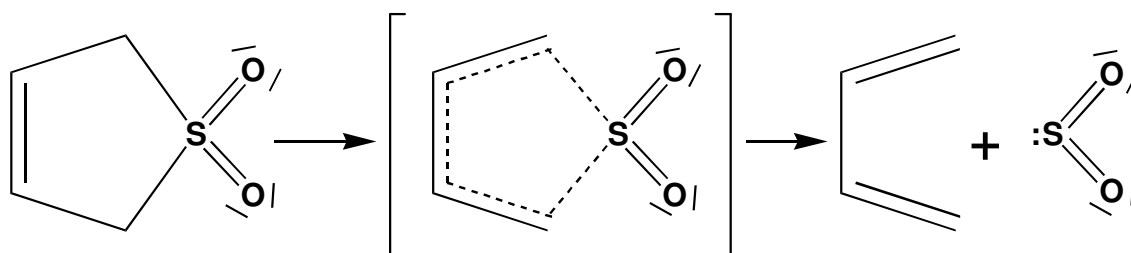
3. Szigmatrop átrendeződés: egy telített szénatomhoz σ -kötéssel kapcsolódó atom vagy csoport vándorlása a szomszédos konjugált π -rendszer mentén. Az ábrán egy úgynevezett [1,5] szigmatrop átrendeződés látható.



4. Keletrop reakciók: az átalakulás során az egyik reaktáns egyetlen atomján át két σ -kötést létesít egy olefin vagy egy konjugált poliénlánc két szélő atomjával. Gyűrűzáródás következik be és π -kötés szűnhet meg, illetve új is keletkezhethet. Ilyen pl. a ciklopropángyűrű képződése eténből és (szingulett) karbénból.

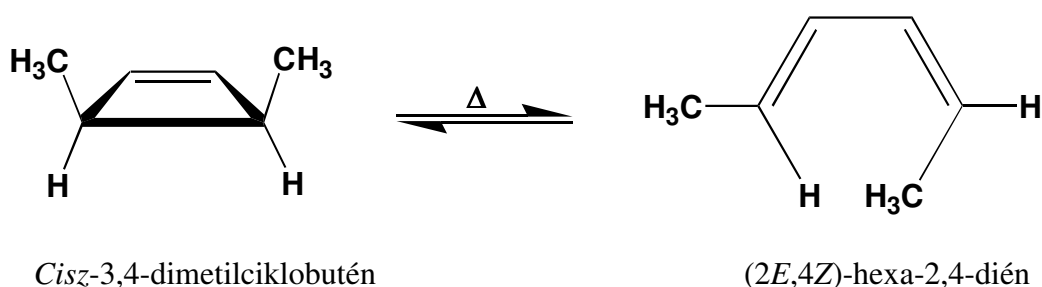


Más vegyületek esetén a fordított irányú reakció is lejátszódhat, tehát fragmentáció következik be.

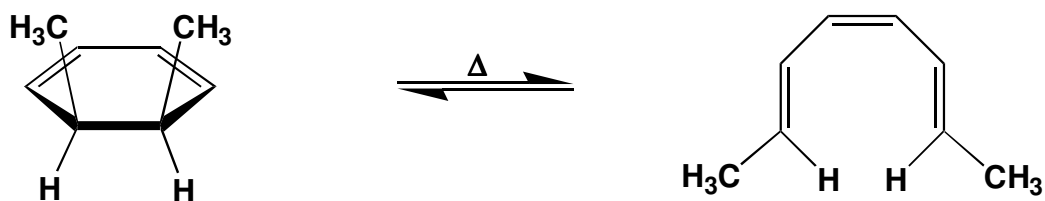


Az electrociklusos reakciók elmélete

Számos electrociklusos reakcióban figyeltek meg sztereoselektivitást. A *cisz*-3,4-dimetilciklobutén hő hatására bekövetkező gyűrűfelynyílási reakciójában (*2E,4Z*)-hexa-2,4-dién keletkezik. (A reakció fordítva is lejátszódhat.)



A metilcsoportokat ugyancsak azonos téréfelen tartalmazó *cisz*-5,6-dimetilciklohexa-1,3-dién azonos körülmények között lejátszódó gyűrűfelynyílási reakciójában ezzel szemben (*2E,4Z,6E*)-okta-2,4,6-trién keletkezik, amiben a szélő csoportok geometriája (*2E,6E*), ellentétben a fenti (*2E,4Z*) geometriával. Ez a nem triviális kísérleti tény – széleskörű vizsgálatok után – arra a következtetésre vezetett, hogy ezeket a reakciókat csak az MO-elmélet talaján állva lehet értelmezni.

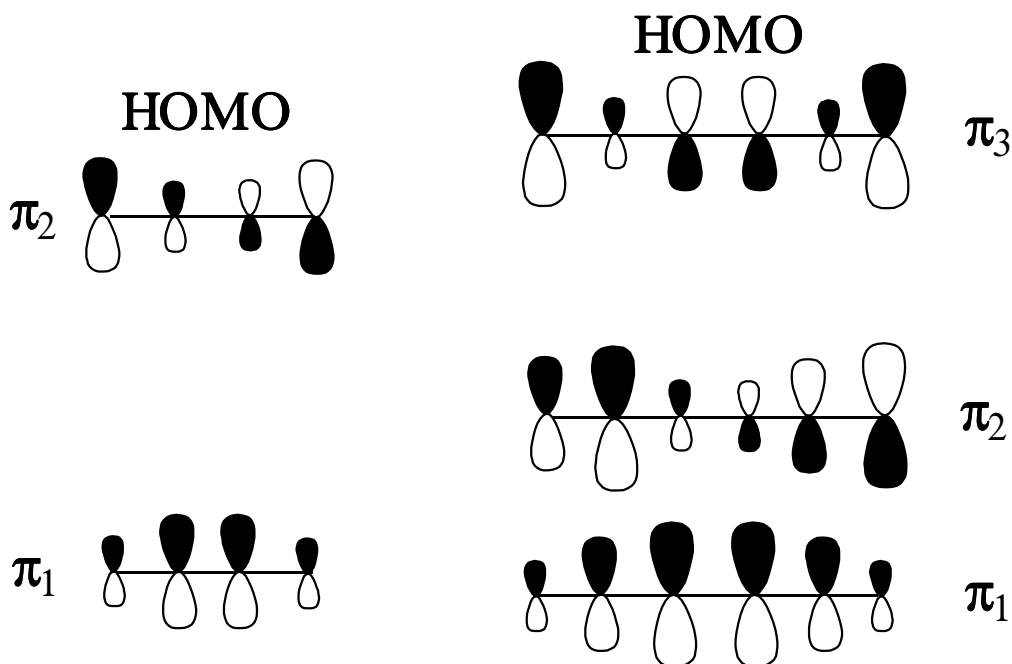


Cis-5,6-dimetilciklohexa-1,3-dién

(2*E*,4*Z*,6*E*)-okta-2,4,6-trién

Az electrociklusos reakciók sztereoselektivitására Woodward és Hoffmann a molekulapályák szimmetriasajátságaiban talált magyarázatot.

A hexa-2,4-dién egy szubsztituált buta-1,3-diénnek, míg az okta-2,4,6-trién egy szubsztituált hexa-1,3,5-triénnek tekinthető, így a modellalkotás során e két konjugált dién molekulapályáit vesszük tekintetbe a Hückel-féle megközelítés alapján. Az ábrán látható, hogy a buta-1,3-dién és a hexa-1,3,5-trién legfelső betöltött molekulapályáinak (π_2 és π_3) szimmetriatulajdonságai eltérőek: az előbbi egy, a papír síkjára merőleges és a 2-3. szénatomok kötését felező C_2 -tengelyre szimmetrikus, az utóbbi pedig a papír síkjára merőleges és a 3-4. szénatomok kötését felező tükörsíkra (Σ) szimmetrikus. (Ez azt jelenti, hogy az említett szimmetriaelemek a pályákat önmagukba viszik át). A szénláncot az egyszerűbb áttekinthetőség végett „kiegyenesítettük”, de ez szerencsére az említett szimmetriaviszonyokat nem változtatta meg.



A buta-1,3-dién kötő molekulapályáinak szimmetriatulajdonságai

A hexa-1,3,5-trién kötő molekulapályáinak szimmetriatulajdonságai

Ha a fenti két átalakulás során megfigyeljük a poliénlánc végén lévő csoportok (H és CH_3) mozgását, láthatjuk, hogy a szubsztituált butadién esetében a csoportok egy irányba (konrotáció), míg a szubsztituált hexatrién esetében a csoportok ellentétes irányban (diszrotáció) végeznek mozgást.

Mindezek alapján az electrociklusos reakciókra vonatkozó egyszerű Woodward-Hoffmann szabály a következőképpen hangzik: termikus reakciók esetén (amikben alapállapotú molekulák vesznek részt) a reakció abban az irányban játszódik le, amelyben a magok koncertáló mozgásának szimmetriája megegyezik a legfelső betöltött molekulapálya szimmetriájával. Ha a nyílt láncú poliénben a π -elektronok száma $4n$, a megengedett mozgás a konrotáció, ha a nyílt láncú poliénben a π -elektronok száma $4n + 2$, a megengedett mozgás a diszrotáció. Hasonló módon az UV-fény hatására, gerjesztett állapotú molekulák közreműködésével lejátszódó reakciók törvényszerűségeit is megállapították: ez az eddig elmondottak alapján megérthető, így az ismertetéstől eltekintünk.

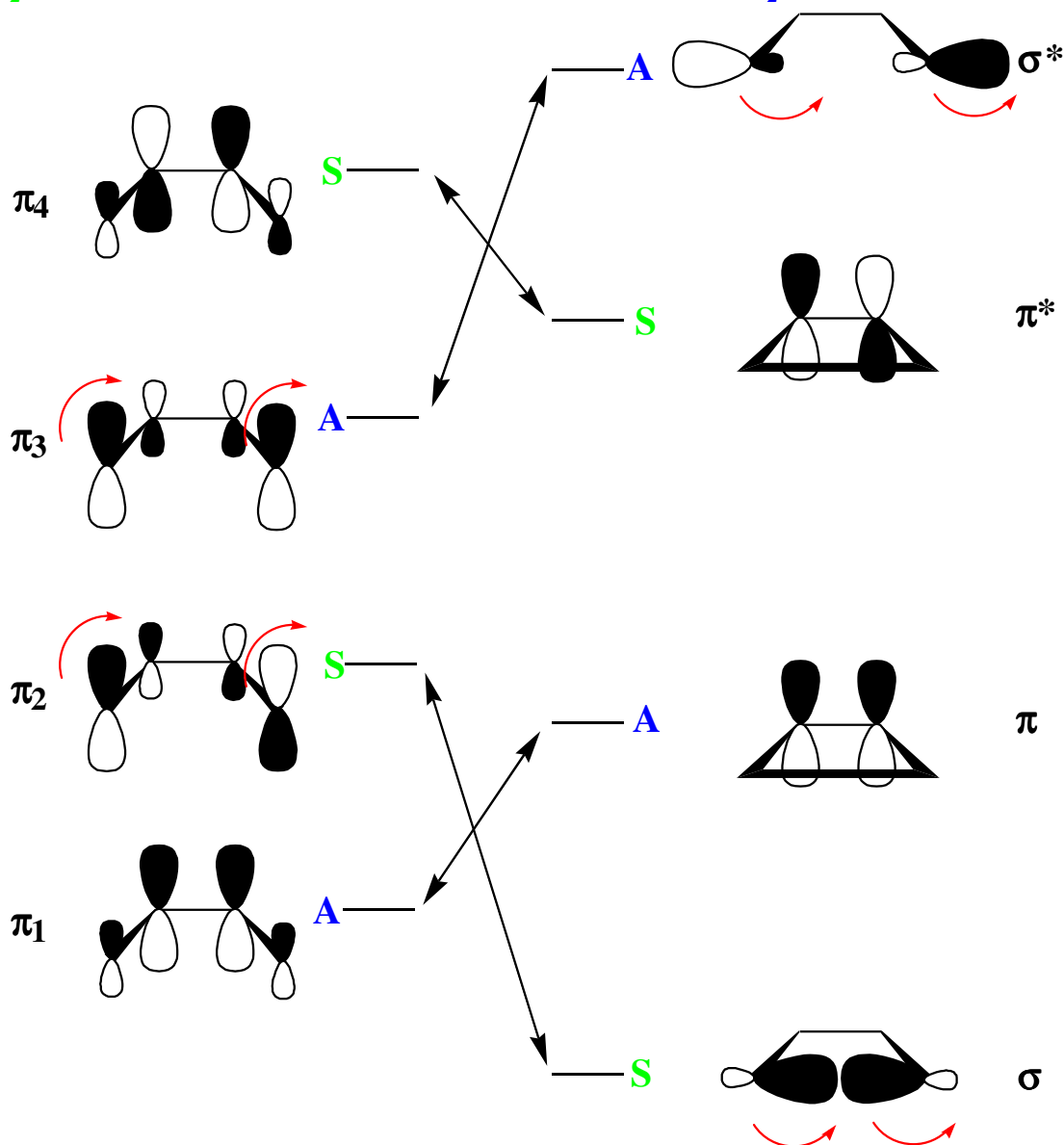
Az ismertetett egyszerű Woodward-Hoffmann szabály továbbfejlesztése (Longuet-Higgins, Abrahamson, 1965) részletesebb elemzést is lehetővé tesz. Az ábrán összekötöttük a kiindulási butadiénmolekula és a képződő ciklobuténmolekula egymáshoz energiában legközelebb eső és azonos szimmetriájú molekulapályáinak energiaszintjeit.

Buta-1,3-dién konrotációs gyűrűzárása ciklobuténné

Megmaradó szimmetriaelem: C_2

S: C_2 -re szimmetrikus MO

A: C_2 -re antiszimmetrikus MO



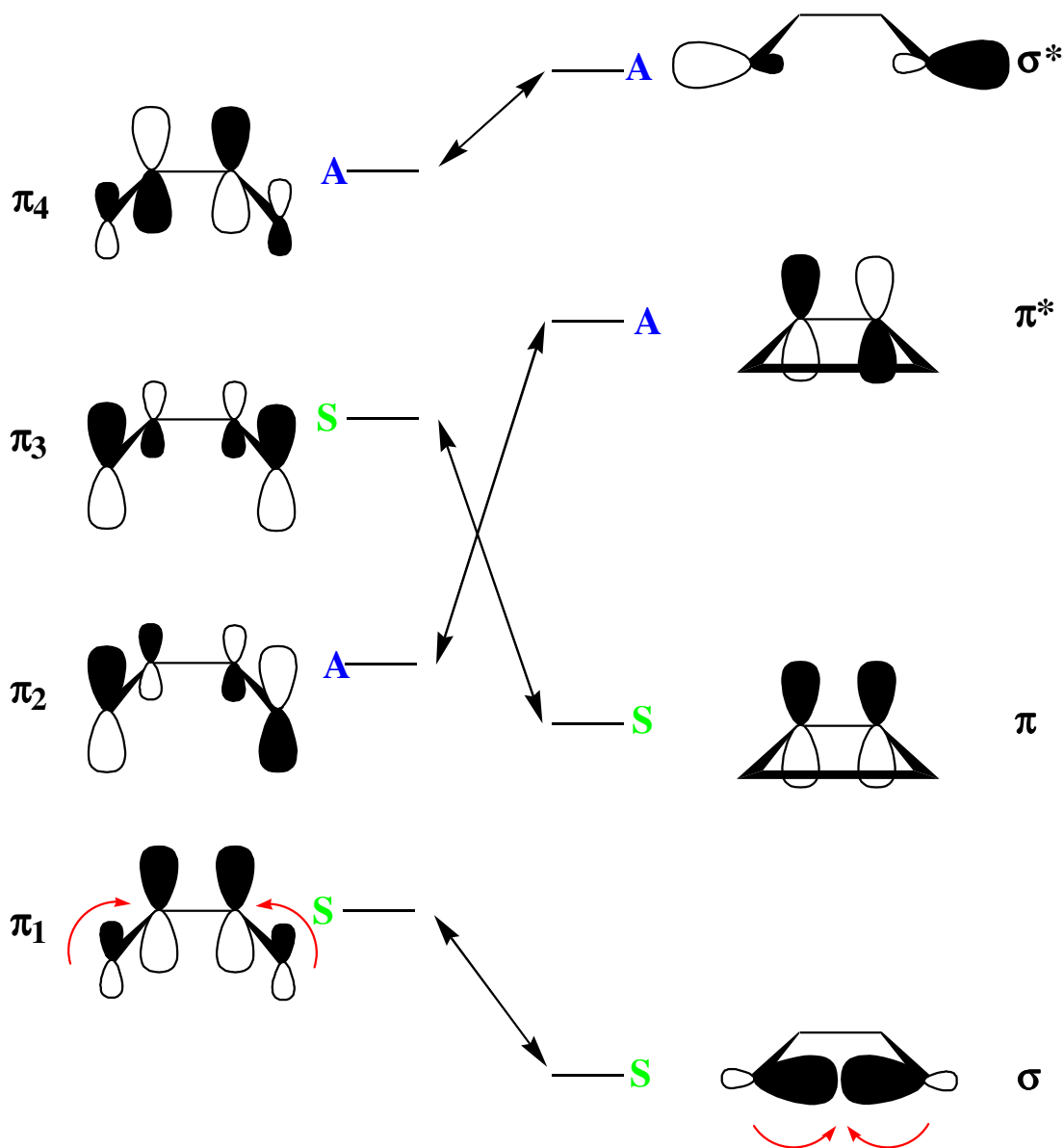
Így megkaptuk a molekulapályáknak a konrotációs gyűrűzárásra felírt korrelációs diagramját. Látható, hogy a butadiénmolekula kötő molekulapályái (π_1, π_2) a konrotációs gyűrűzárás folyamán – a C_2 -tengelyre vonatkozó szimmetriájuk megőrzése mellett – a ciklobuténmolekulának ugyancsak kötő molekulapályáivá alakulnak át.

Ha megvizsgáljuk a (valójában nem végbemenő) diszrotációs gyűrűzárás lehetőségét, ahol a megmaradó szimmetriaelem a tükörsík, láthatjuk, hogy a butadién egyik kötő molekulapályája (π_2) a ciklobuténmolekula egy lazító molekulapályájává (π^*) alakulna át.

Buta-1,3-dién hipotetikus diszrotációs gyűrűzárása ciklobuténné
 Megmaradó szimmetriaelem: Σ (tükörsík)

S: Σ -ra szimmetrikus MO

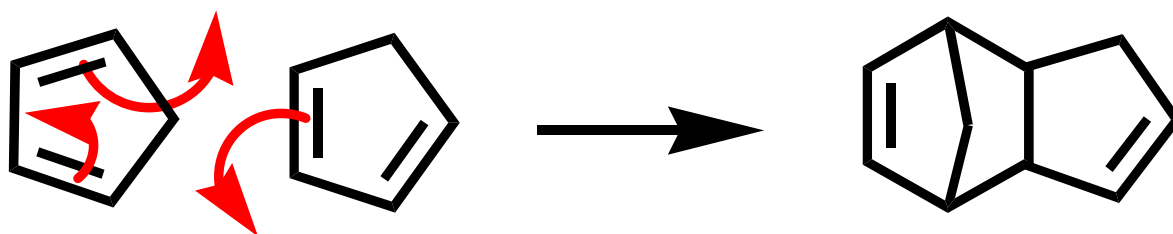
A: Σ -ra antiszimmetrikus MO



A valóságban ez a reakció nem megy végbe, így a koncertáló elektro ciklusos reakciók szimmetriafeltételét a következőképpen fogalmazhatjuk meg: az a reakcióút megengedett, amelyen a kiindulási vegyület kötő molekulapályái – szimmetriájuk megőrzése mellett – a végterméknek ugyancsak kötő molekulapályáivá alakulnak át.

Koncertáló cikloaddíciós reakciókban is tapasztaltak sztereoselektivitást. Ezek folyamán két π -rendszer kapcsolódik egymáshoz két új σ -kötés kialakulása és π -kötések megszűnése, illetve áthelyeződése mellett. Az addíció eredményeként négy olyan telített szénatom alakul ki, amelyek megfelelő szubsztitúció esetén kiralitáscentrumok lehetnek. A reakció sztereoselektivitása a kialakuló aszimmetriacentrumok relatív (egymáshoz viszonyított) konfigurációját érinti. Két molekula reakciójáról lévén szó, a térbeli lehetőségek változatosabbak, mint az elektrociklizáció esetén. A gyűrű kialakításában mindegyik π -rendszer kétféleképpen vehet részt. Ha a két új kötés a planáris π -rendszer azonos térfelén alakul ki, akkor szuprafaciális, ha a két ellenkező térfelén, antarafaciális addícióról beszélünk. Ez a megkülönböztetés mindig csak egy π -rendszerre vonatkozik, a cikloaddíciók esetében tehát mind a két komponensre vonatkozóan meg kell adni a kapcsolódás sztereokémiai jellegét.

A cikloaddíciós reakciók jelölése: meg kell adni a két addicionálódó komponens reakcióban részt vevő elektronjainak számát, típusát (pl. σ vagy π vagy nemkötő elektronpár) és a cikloaddíció sztereokémiai jellemzését (szuprafaciális: „s”, antarafaciális: „a”). A Diels-Alder addíció ennek megfelelően (pl. a ciklopentadién dimerizációja) [$\pi 4_s + \pi 2_s$] cikloaddíció.



Konkrét példák az „Elektrofil addíció telítetlen kötésre” című fejezetben találhatóak. A cikloaddíciós reakciók átmeneti állapotának (Hückel- és Möbius-rendszerek) részletes analízise nem tartozik az alapkollégium feladatai közé.