

# Szerves kémiai szintézismódszerek

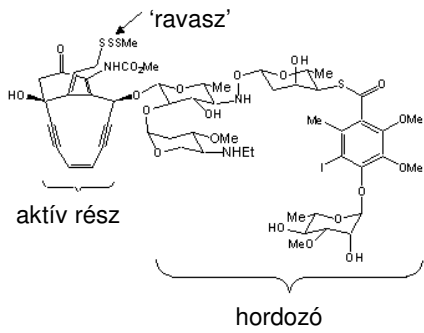
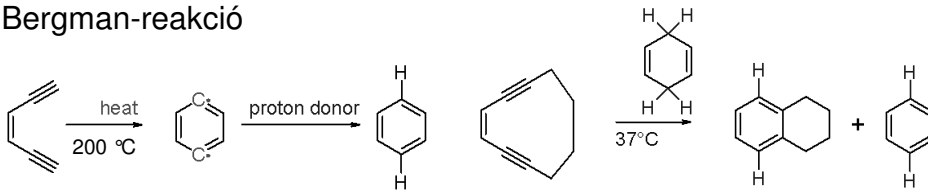
---

6. Szén-szén többszörös kötések kialakítása: alkinek és kumulének. Periciklusos reakciók

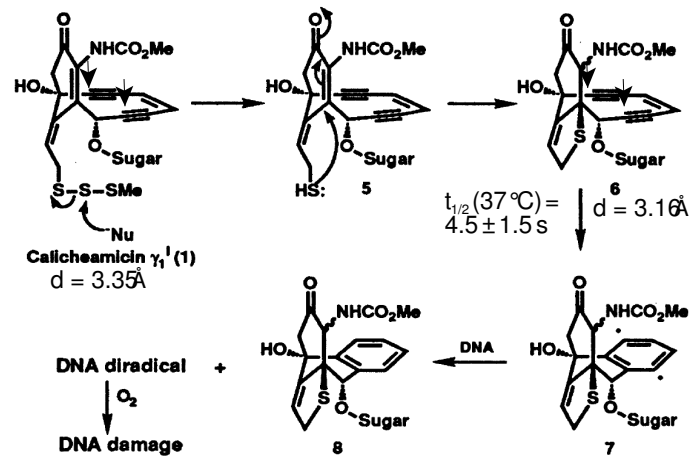
Kovács Lajos

# Éndiin antibiotikumok

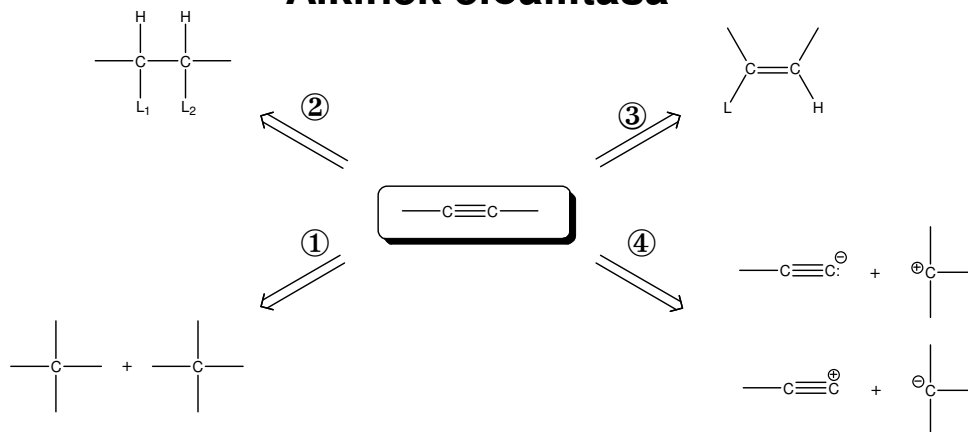
## Bergman-reakció



calicheamicin  $\gamma_1^I$   
 a DNS 5'-TCCT szakaszát képes  
 felismerni és hasítani  
 $IC_{50}: 10^{-7}-10^{-11}$  M tumor sejtek ellen

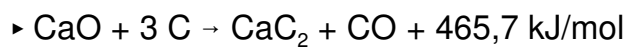


## Alkinek előállítása



■ acetilén előállítása metánból

■ karbidszintézis



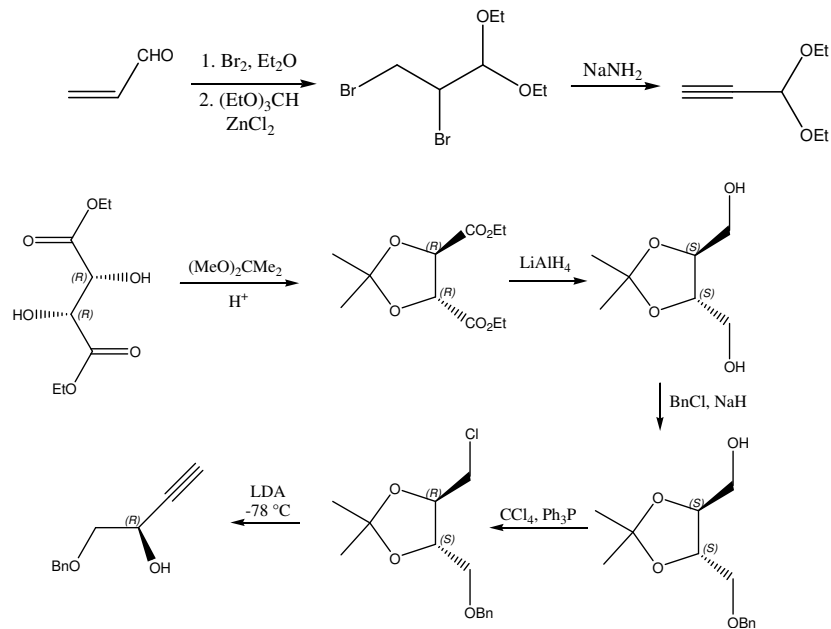
▶ 6,4 millió t (1982)



■ alkin metatézis

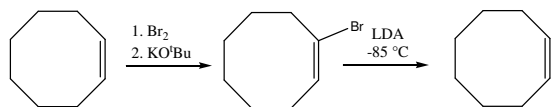
## Alkinek előállítása 2.

Két távozócsoportot tartalmazó vegyületekből

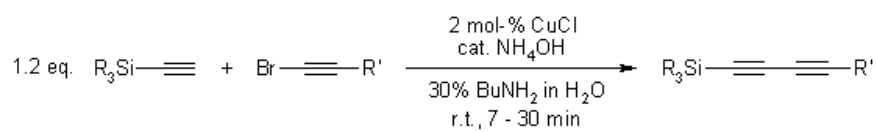
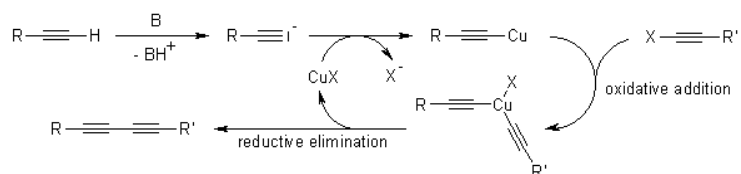


## Alkinek előállítása 3.

Egy távozócsoportot tartalmazó alkénekből



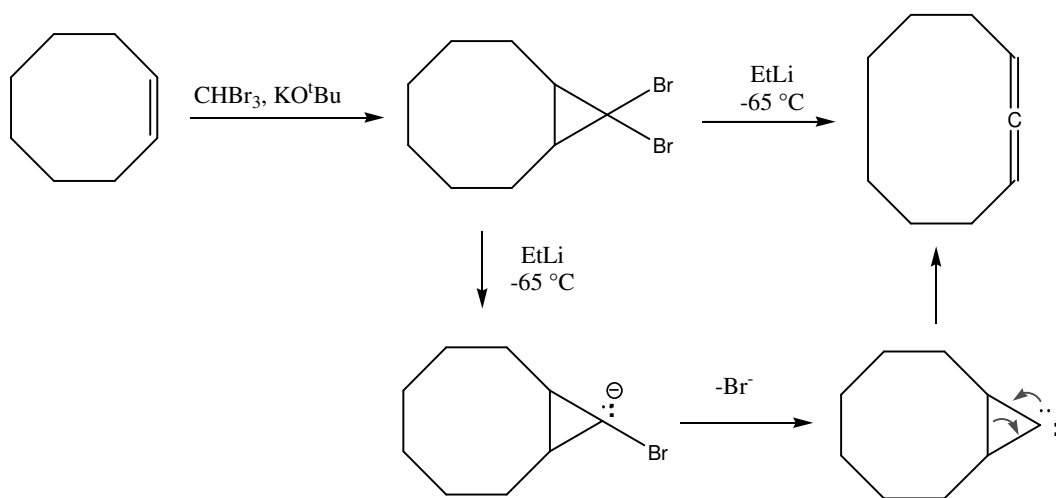
### 4a. A Cadiot-Chodkiewicz-reakció





# Kumulének előállítása

A karbén módszer



## Periciklusos reakciók

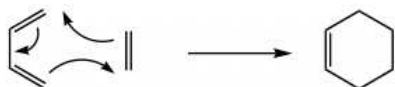
Egyidejű vagy közel egyidejű ("koncertált") kötésátrendeződés, amelyben a változó kötések egy gyűrű mentén helyezkednek el

- Cikloaddíciók
  - Diels-Alder-reakciók
  - 1,3-Dipoláris cikloaddíciók
- Elektrociklusos reakciók
- Keletróp reakciók
- Szigmatróp reakciók
- Én-reakciók



# Diels-Alder-reakciók

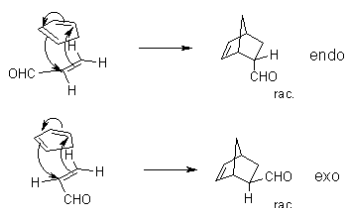
A reakció jellemzői



- Egy dién és egy alkén (dienofil) között játszódik le ciklohexénszármazék képződése közben
- $\Delta S^\ddagger$  nagy negatív érték
- $\Delta H^\ddagger$  rendszerint kicsi
- az alkénben található elektronvonzó szubsztituens rendszerint gyorsítja a reakciót
- a diénben található elektrontaszító csoport szintén gyorsítja a reakciót
- Lewis-savak szintén gyorsítják a reakciót
- kinetikus (endo) és termodinamikus (exo) termékek keletkezhetnek

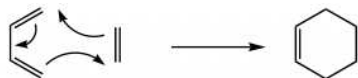


Otto P. H. Diels (1876-1954), Kurt Alder (1902-1958): megosztott kémiai Nobel-díj, 1950

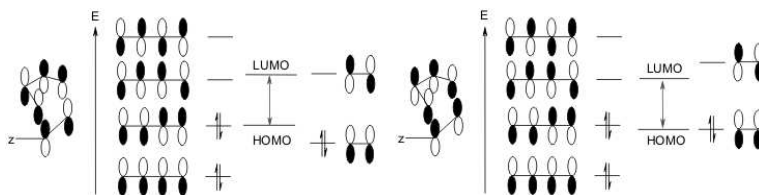
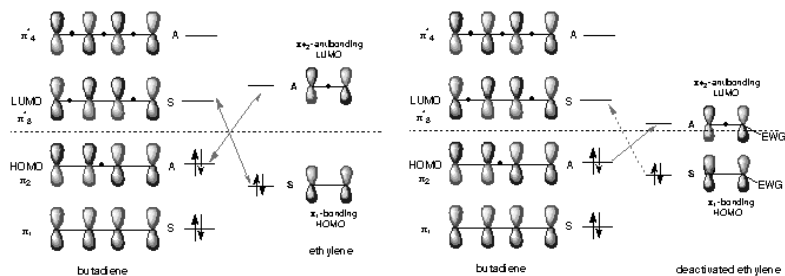


## Diels-Alder-reakciók 2.

Értelmezés a frontális molekulapályaelmélet segítségével

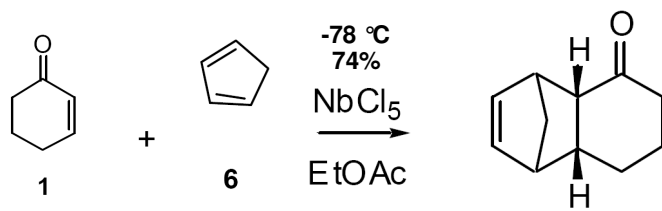
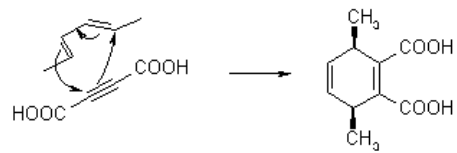
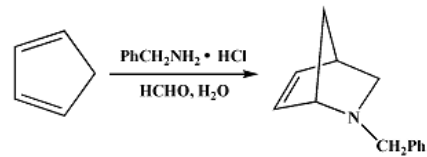
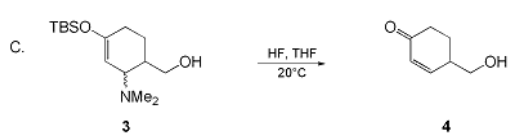
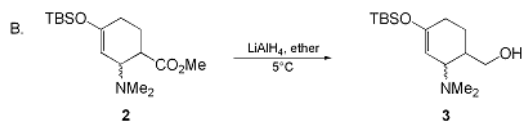
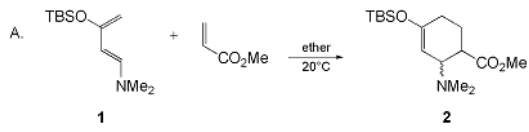


- Az új kötések kialakulása a legalacsonyabb betöltetlen (LUMO) és a legmagasabb betöltött (HOMO) molekulapályák kölcsönhatásával értelmezhető
- A legtöbb esetben ez dién-HOMO és alkén-LUMO kölcsönhatást jelent (Z = elektronvonzó szubsztituens)
- Az ún. inverz-elektronigényű folyamatokban a dién-LUMO és alkén-HOMO kölcsönhatások játszanak szerepet (Z = elektrontaszító szubsztituens)
- A kinetikus (endo) termék képződése másodlagos pályakölcsönhatásokkal értelmezhető

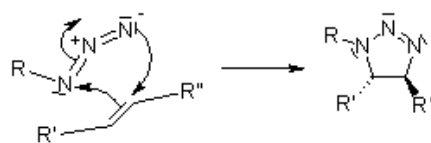
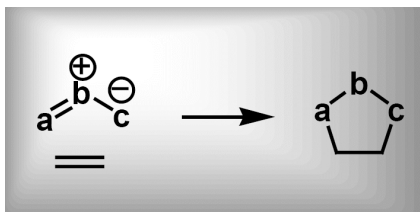


# Diels-Alder-reakciók 3.

## Alkalmazások

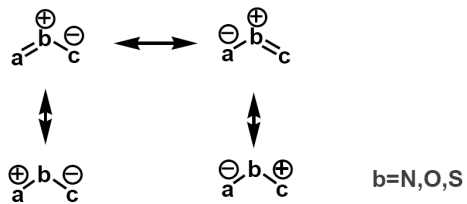


# 1,3-Dipoláris cikloaddíciók

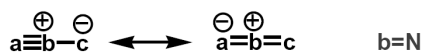


A dipólusok fajtái:

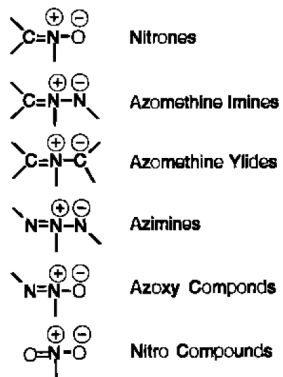
(A) Allyl anion type



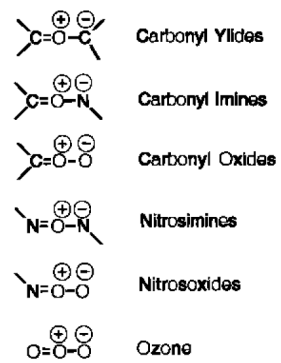
(B) Propargyl/allenyl anion type



Nitrogen in the middle



Oxygen in the middle

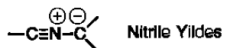


## 1,3-Dipoláris cikloaddíciók 2.

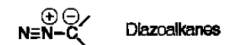
A propargil/allenil anion típusú dipólusok fajtái:

### Propargyl/allenyl anion type

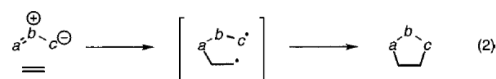
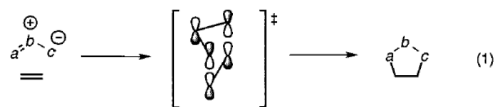
#### Nitrilium Betaines



#### Diazonium Betaines

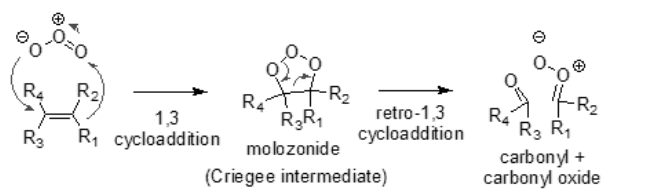


- Koncertáltan vagy kettős gyökök részvételével végbemenő reakciók
- Jó sztereoselektivitás érhető el

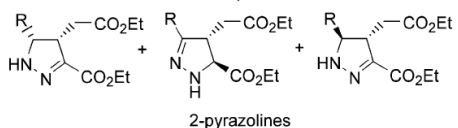
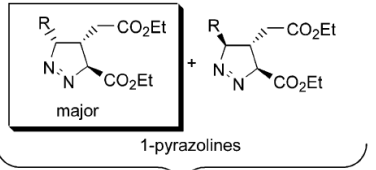
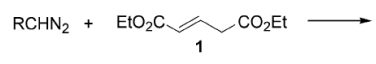
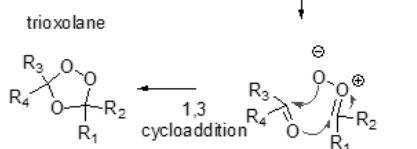


# 1,3-Dipoláris cikloaddíciók 3.

Alkalmazások

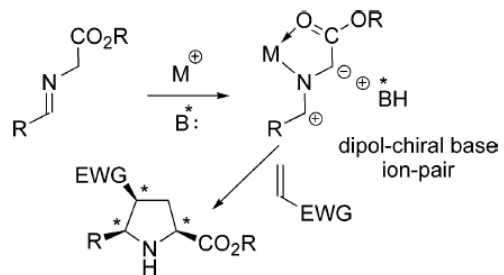
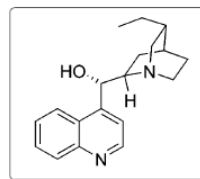
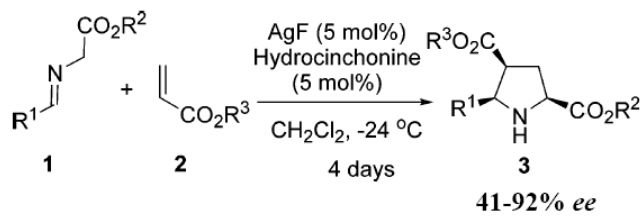


ketones ( $R_n = \text{alkyl, aryl}$ )  
aldehydes ( $R_n = \text{H}$ ),  
reductive workup  
acids ( $R_n = \text{H}$ ),  
oxidative workup



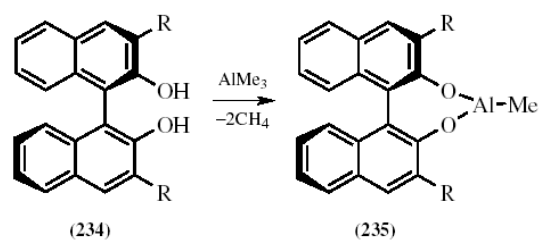
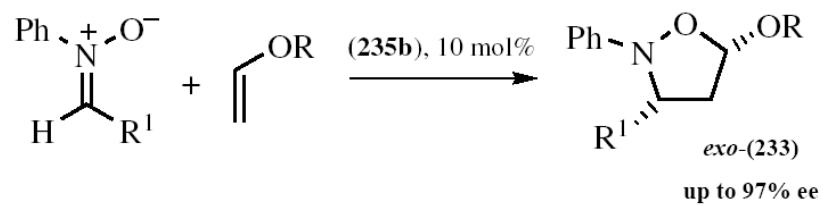
# 1,3-Dipoláris cikloaddíciók 4.

Alkalmazások



## 1,3-Dipoláris cikloaddíciók 5.

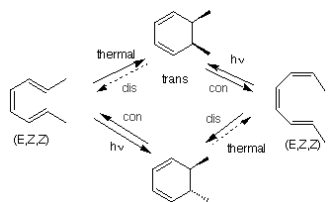
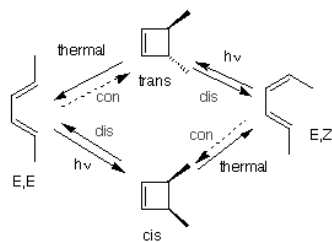
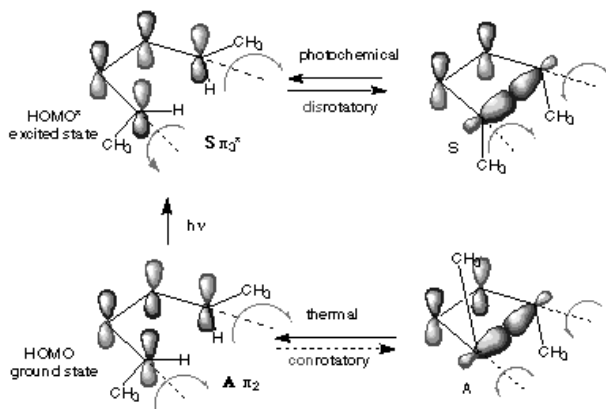
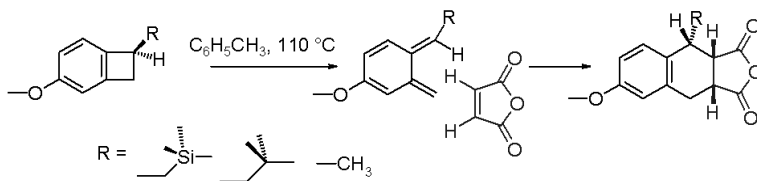
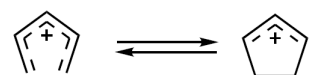
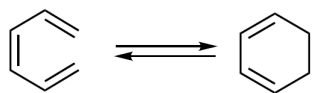
Alkalmazások



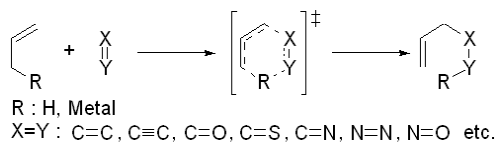
(*R*)-(235a): R = H  
(*R*)-(235b): R = phenyl  
(*R*)-(235c): R = 3,5-xyllyl  
(*R*)-(235d): R = 2,6-xyllyl  
(*R*)-(235e): R = 4-diphenyl  
(*R*)-(235f): R = 2-naphthyl



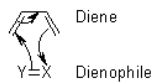
# Elektrociklusos reakciók



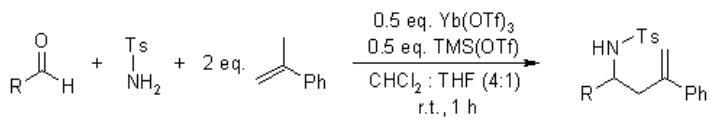
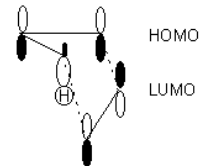
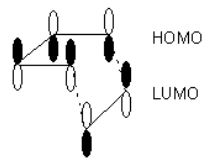
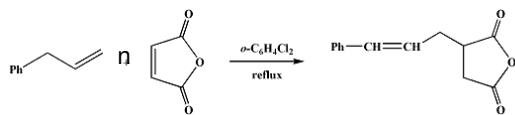
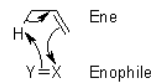
# Én-reakciók



Diels-Alder Reaction

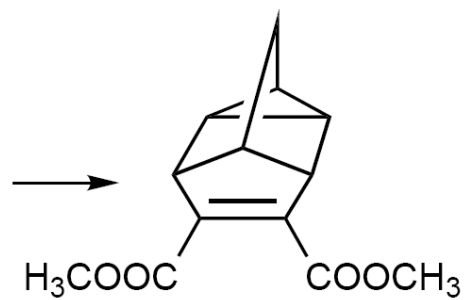


Ene Reaction



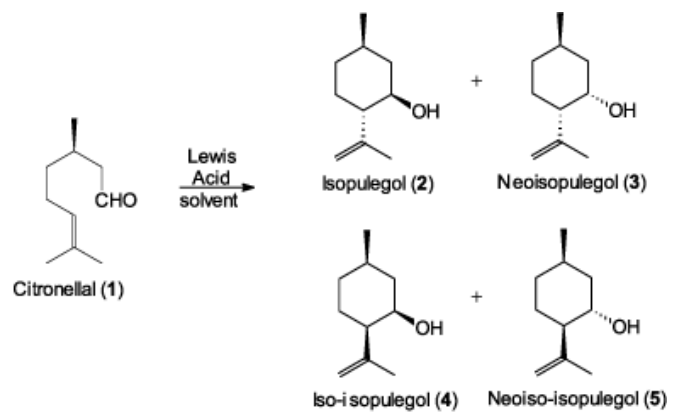
## Feladatok 1.

F6.1. Hogyan lehet előállítani az alábbi vegyületet?



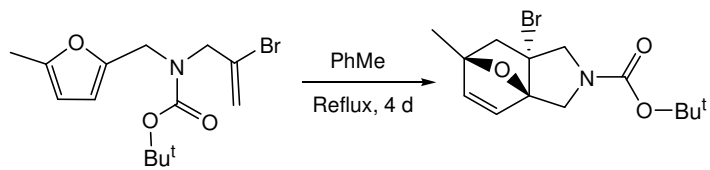
## Feladatok 2.

F6.2. Hogyan megy végbe az alábbi átalakulás?



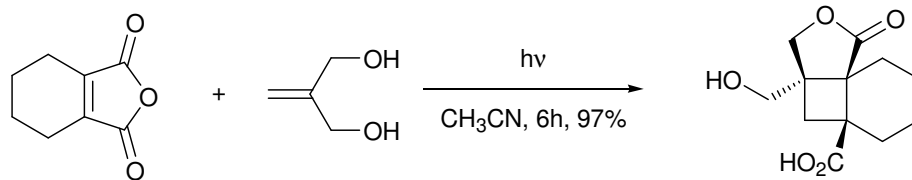
### Feladatok 3.

F6.3. Hogyan megy végbe az alábbi átalakulás?



## Feladatok 4.

F6.4. Hogyan megy végbe az alábbi átalakulás?



## Ajánlott olvasmányok

- R. O. C. Norman, J. M. Coxon (1993): Principles of organic synthesis. 3rd ed. Blackie Academic and Professional, London. 811 pages, pp. 270-298.
- J. R. Hanson (2002): Organic synthetic methods. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 175 pages, pp. 71-73.
- C. Willis, M. Wills (1995): Organic synthesis. (Series Ed: S. G. Davies. Oxford Chemistry Primers, 31.) Oxford University Press, Oxford. 92 pages, pp. 26, 38.
- Bergmann-reakció és antibiotikumok:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Bergman\\_cyclization](http://en.wikipedia.org/wiki/Bergman_cyclization)
  - ▶ [http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/studsemin/erwin/bergman\\_files/v3\\_document.htm](http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/studsemin/erwin/bergman_files/v3_document.htm)
- L. Brandsma, H. D. Verkuijsse (1981): Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes. 1st ed. (Studies in Organic Chemistry, 8.) Elsevier, Amsterdam. 276 pages.
- Periciklusos reakciók:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Pericyclic\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Pericyclic_reaction)
- Diels-Alder-reakciók:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Diels-Alder\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Diels-Alder_reaction)
  - ▶ <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/diels-alder-reaction.shtml>
- 1,3-Dipoláris cikloaddíciók:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/1%2C3-dipolar\\_cycloaddition](http://en.wikipedia.org/wiki/1%2C3-dipolar_cycloaddition)
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Azide\\_alkyne\\_Huisgen\\_cycloaddition](http://en.wikipedia.org/wiki/Azide_alkyne_Huisgen_cycloaddition)
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Diazoalkane\\_1%2C3-dipolar\\_cycloaddition](http://en.wikipedia.org/wiki/Diazoalkane_1%2C3-dipolar_cycloaddition)
  - ▶ <http://en.wikipedia.org/wiki/Ozonolysis>
  - ▶ <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/huisgen-1,3-dipolar-cycloaddition.shtml>
- Elektrociklusos reakciók:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Electrocyclic\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Electrocyclic_reaction)
- Én-reakciók:
  - ▶ [http://en.wikipedia.org/wiki/Ene\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Ene_reaction)
  - ▶ <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/alder-ene-reaction.shtml>