

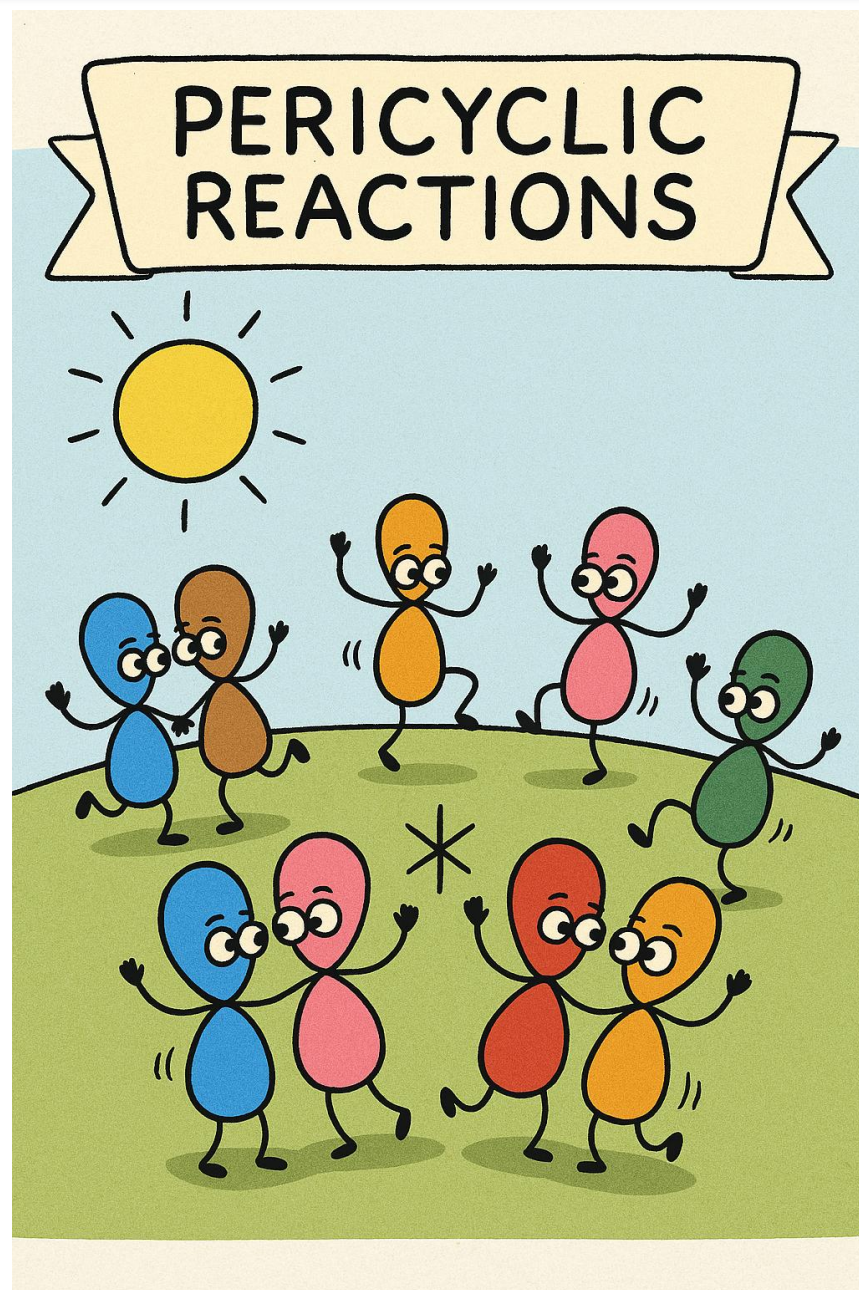
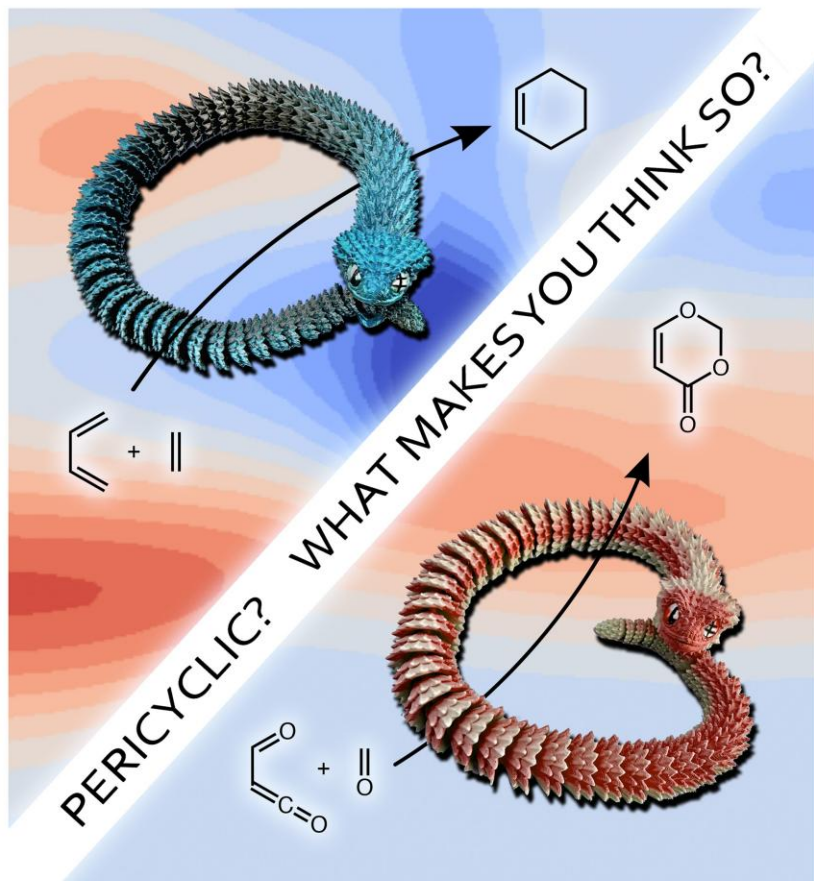


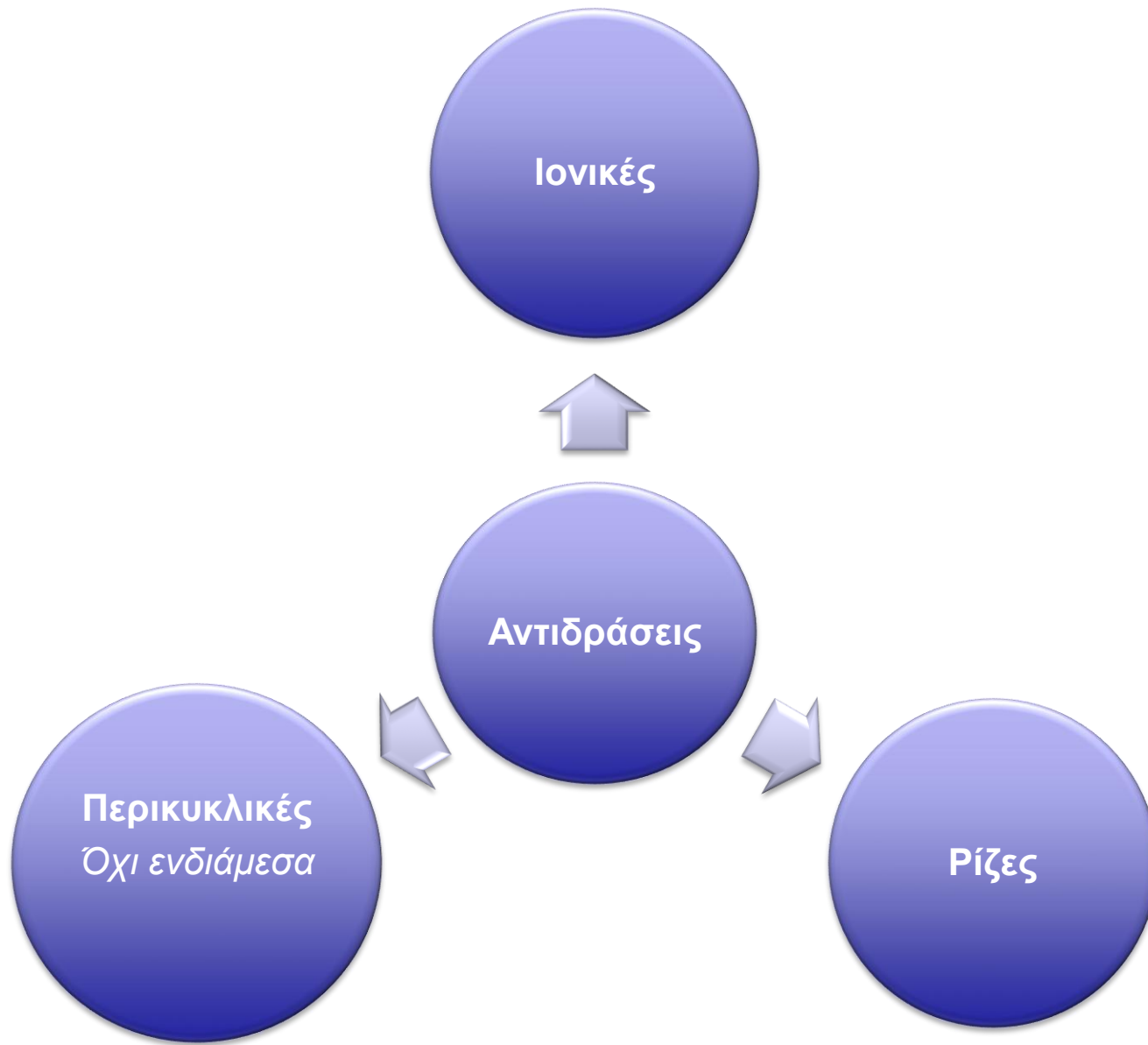
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙΙ Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ



ΚΕΦ.30. Περικυκλικές αντιδράσεις

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2025





Περικυκλικές

Ηλεκτροχημικές

Κυκλοπροσθήκες

Σιγματοτροπικές



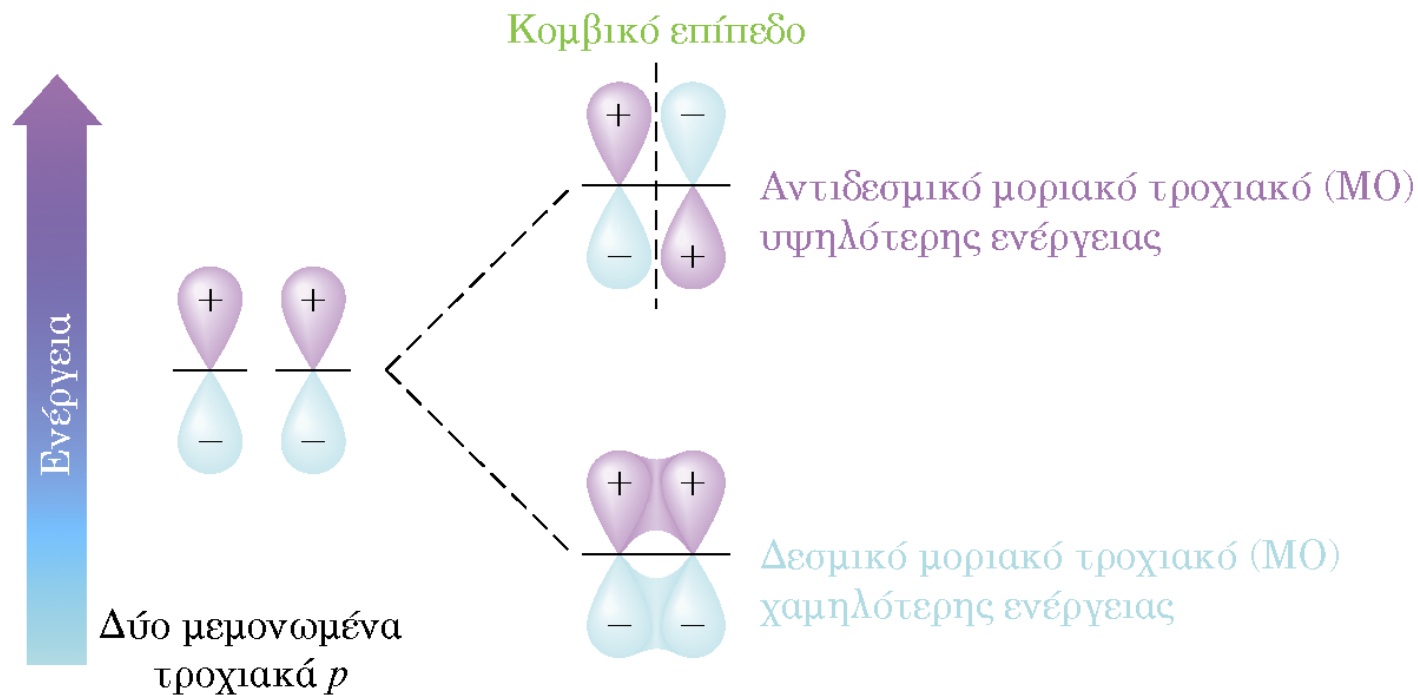
1,3-Βουταδιένιο

(συζυγιακό, με εναλλασσόμενους
διπλούς και απλούς δεσμούς)

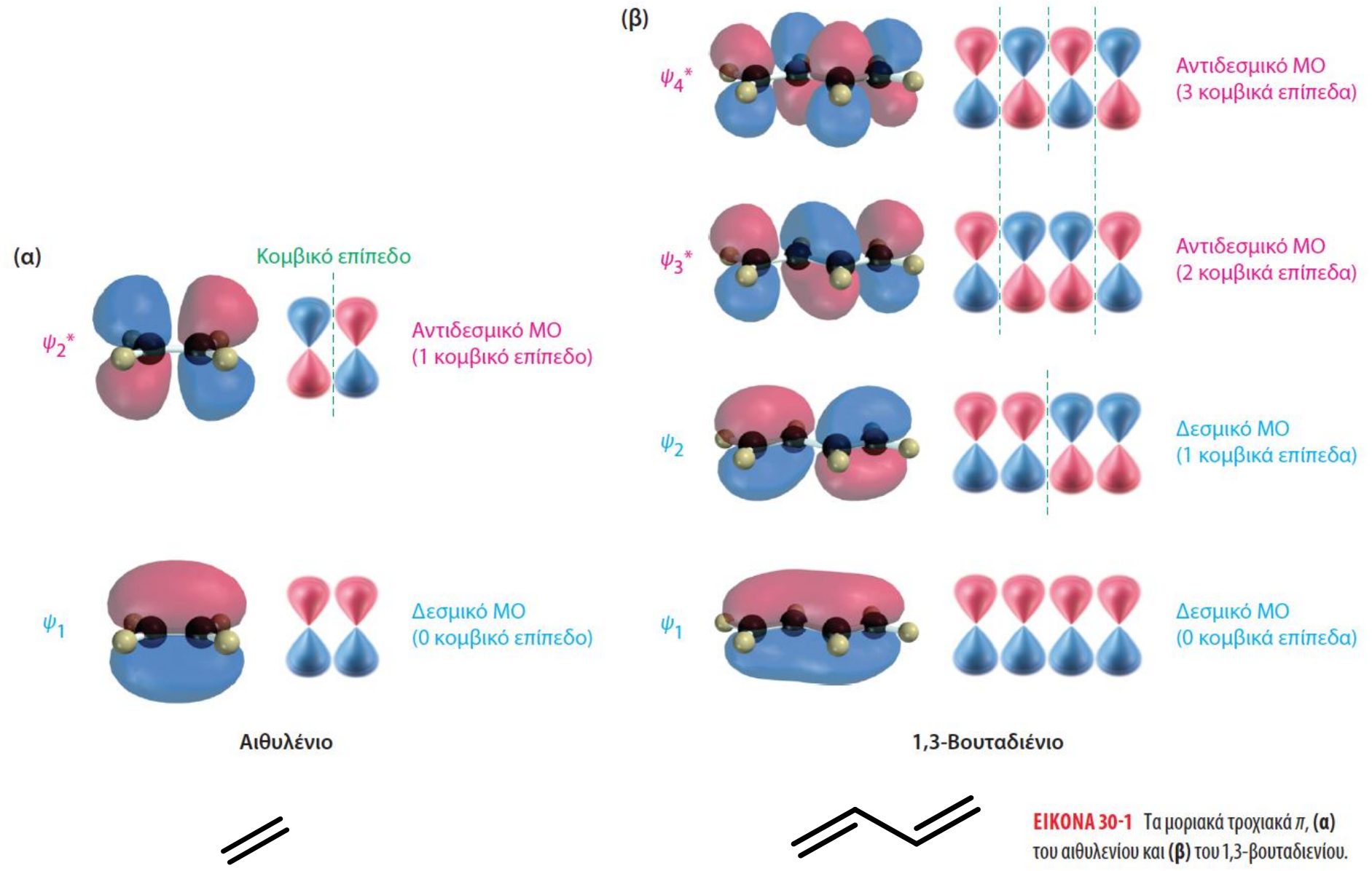


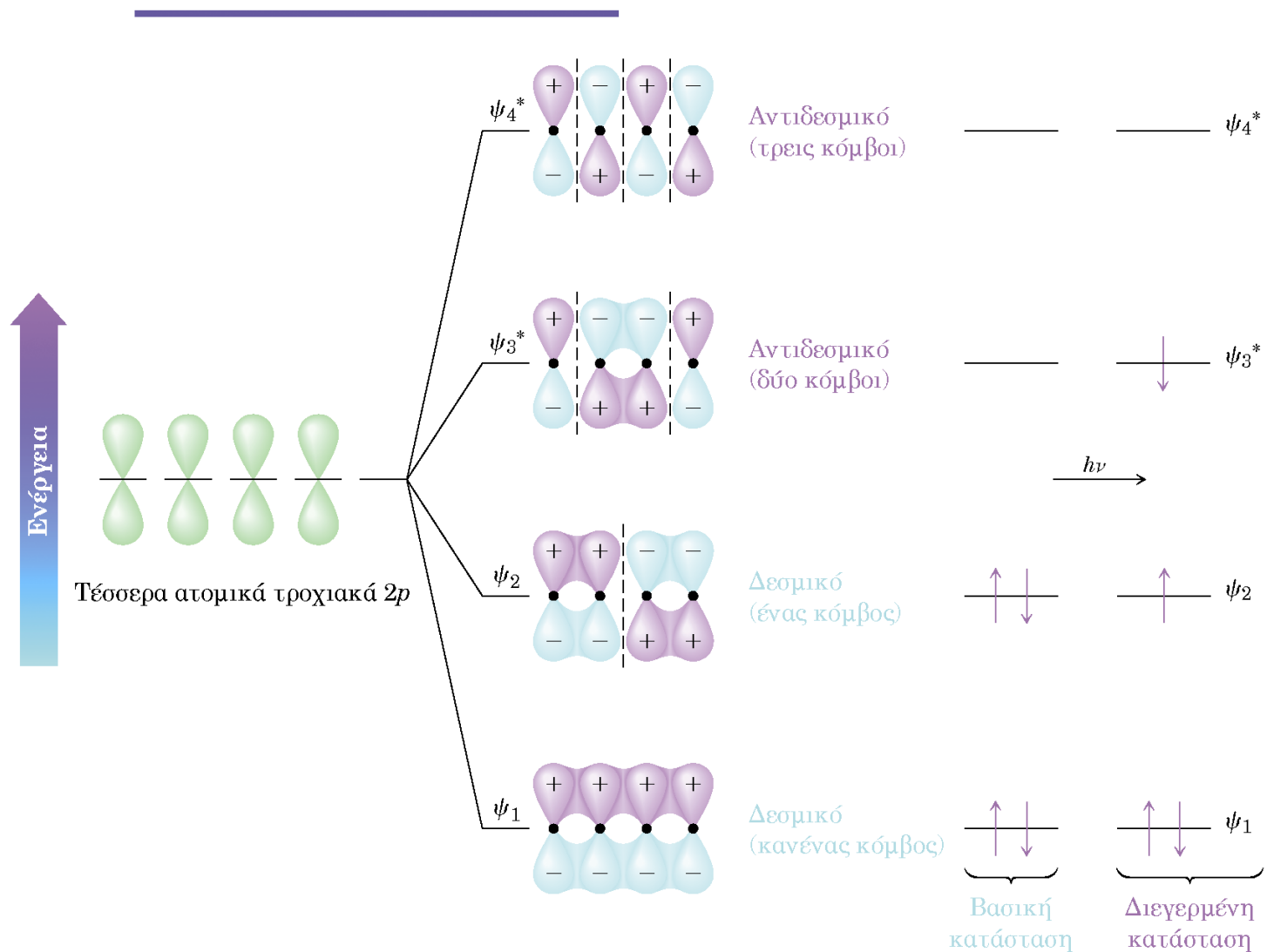
1,4-πενταδιένιο

(μη συζυγιακό, δεν έχει εναλλασσόμενους
διπλούς και απλούς δεσμούς)

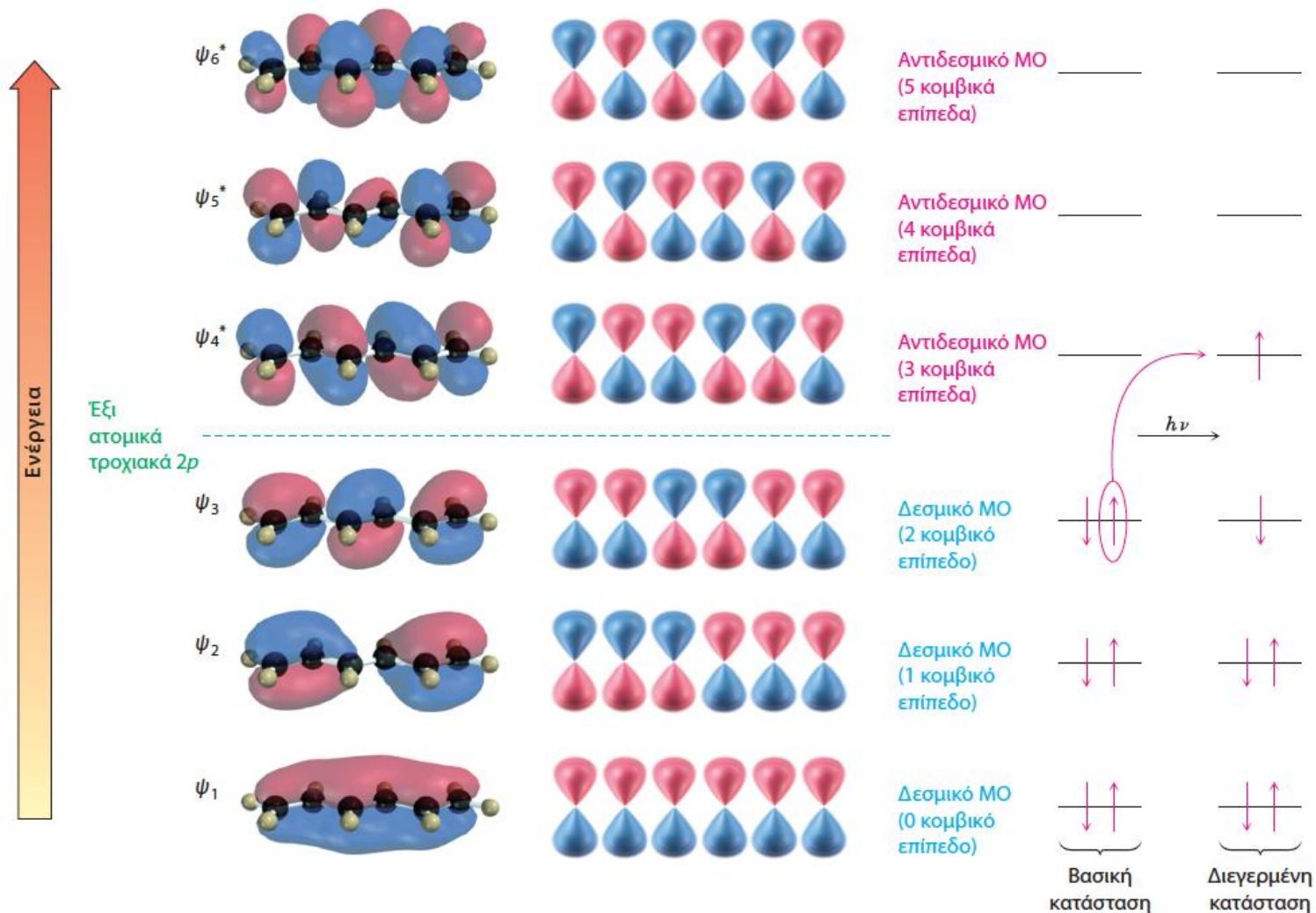


Σχήμα 14.1 Δύο τροχιακά p συνδυάζονται για να σχηματίσουν δύο μοριακά τροχιακά π . Όταν αυτά τα τροχιακά είναι κατειλημμένα από δύο ηλεκτρόνια, καταλαμβάνουν και τα δύο το χαμηλής ενέργειας δεσμικό τροχιακό, με αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας και το σχηματισμό ενός σταθερού δεσμού.





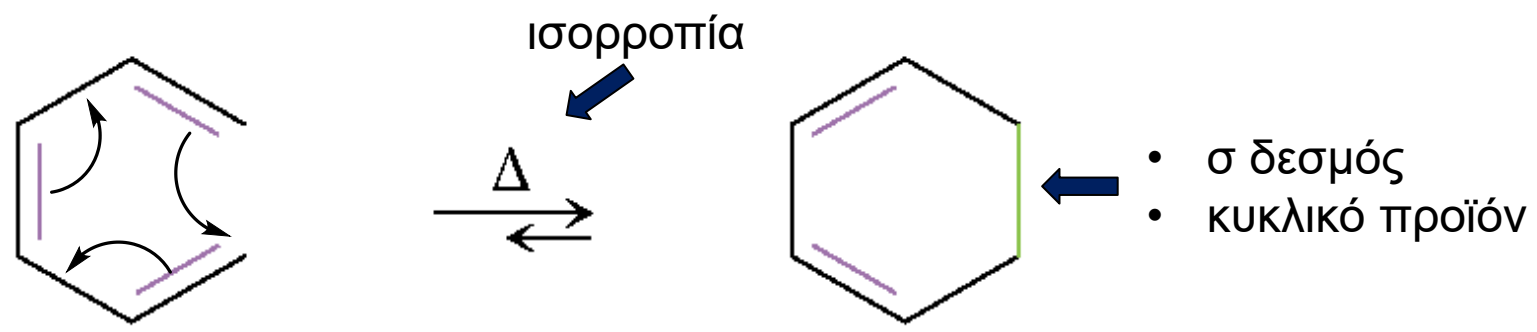
Σχήμα 31.2 Τα μοριακά τροχιακά π του 1,3-βουταδιενίου. Στη βασική κατάσταση, τα δύο δεσμικά τροχιακά είναι κατειλημμένα και τα δύο αντιδεσμικά τροχιακά κενά.



ΕΙΚΟΝΑ 30-2 Τα έξι μοριακά τροχιακά π του 1,3,5-εξατριενίου. Στη βασική κατάσταση, τα τρία δεσμικά MO, ψ_1 , ψ_2 και ψ_3 , είναι κατειλημμένα. Στη διεγερμένη κατάσταση, τα ψ_3 και ψ_4^* είναι και τα δύο κατειλημμένα κατά το ήμισυ.

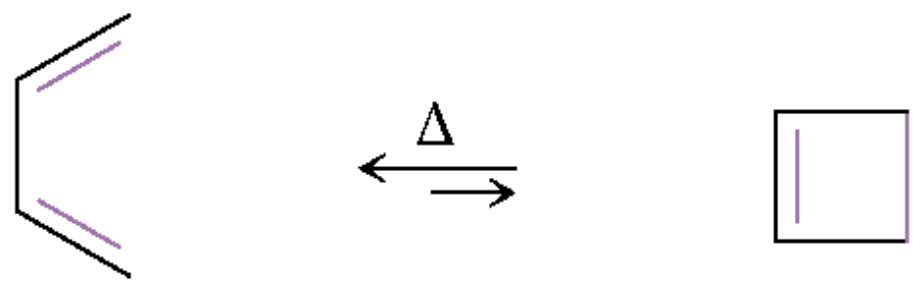


30.2 Ηλεκτροκυκλικές



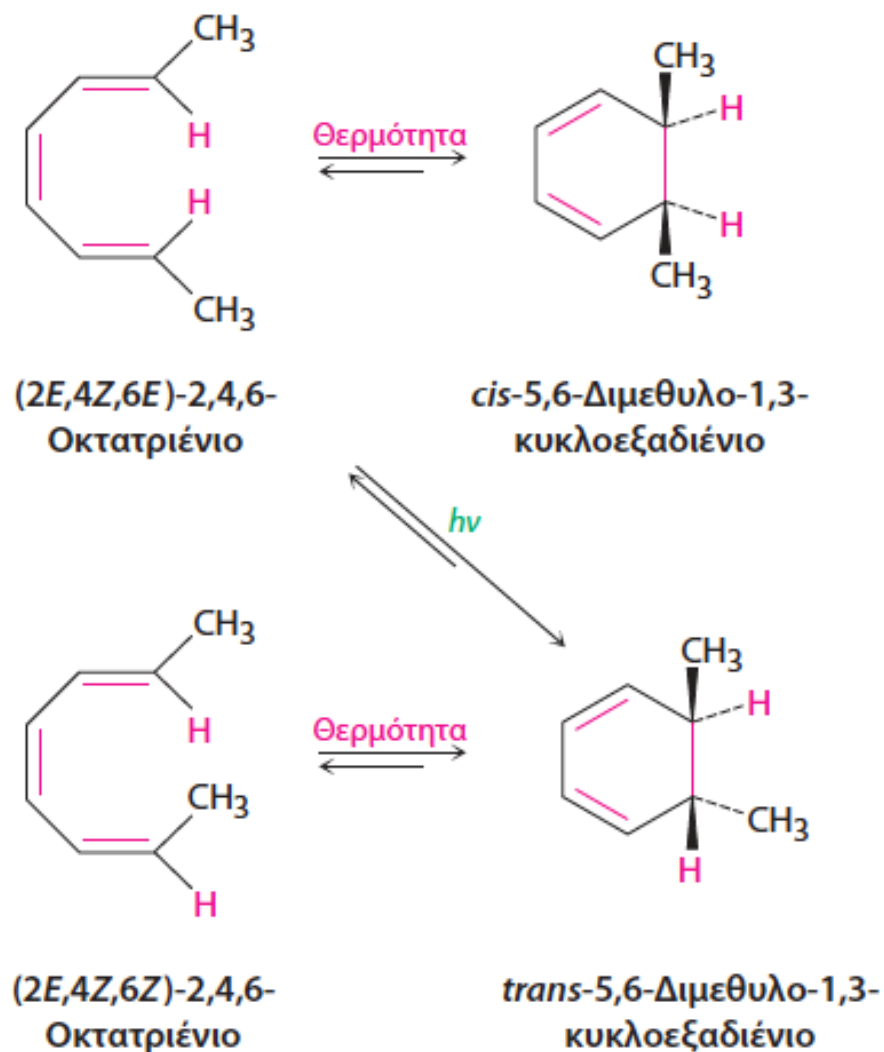
Συζυγιακό τριένιο

Κυκλοεξαδιένιο

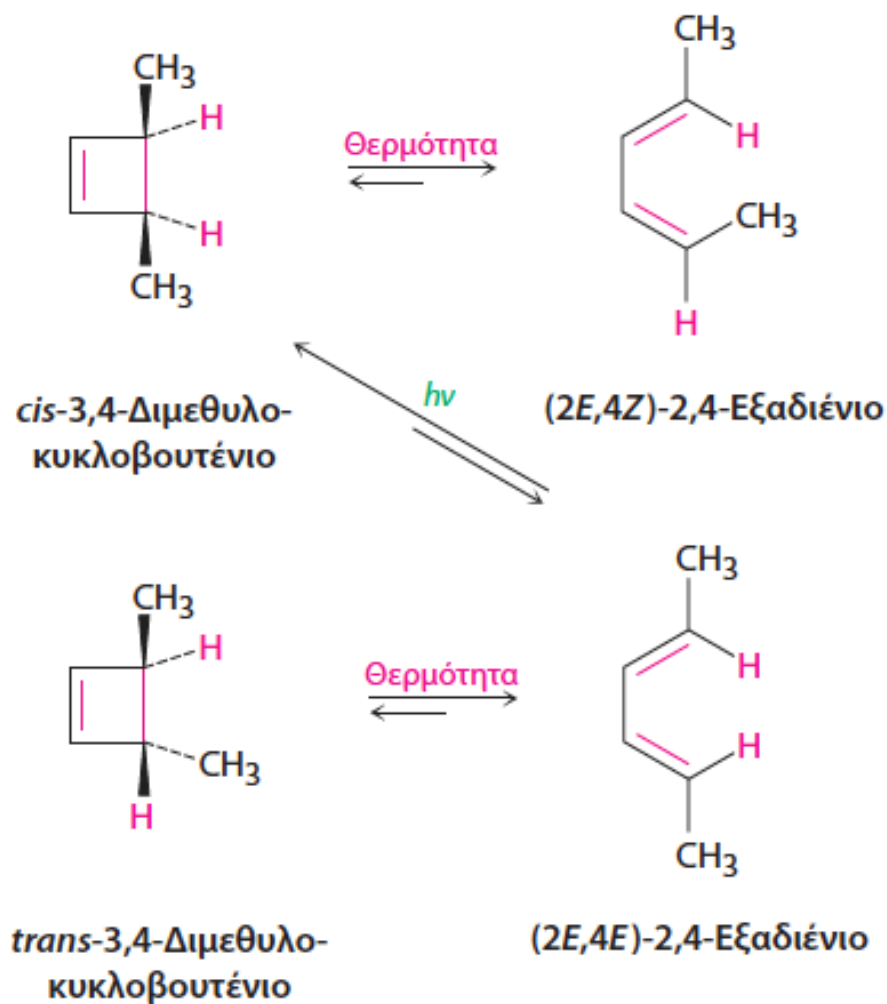


Συζυγιακό διένιο

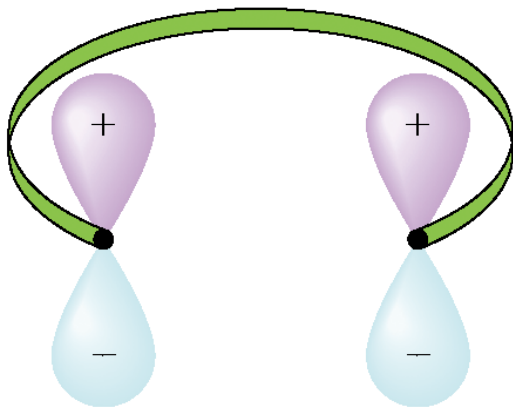
Κυκλοβουτένιο



ΕΙΚΟΝΑ 30-3 Ηλεκτροκυκλικές αλληλομετατροπές των ισομερών του 2,4,6-οκτατριενίου και των ισομερών του 5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιενίου.

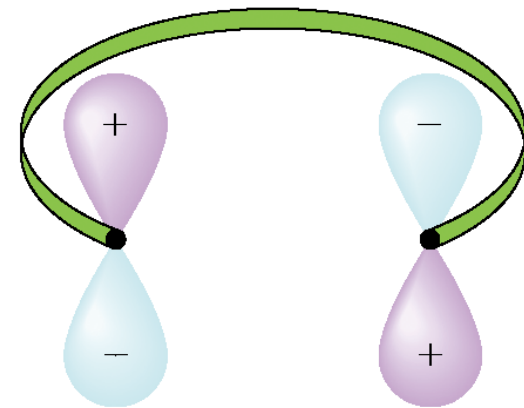


ΕΙΚΟΝΑ 30-4 Ηλεκτροκυκλικές αλληλομετατροπές των ισομερών του 2,4-εξαδιενίου και των ισομερών του 3,4-διμεθυλοκυκλοβουτενίου.

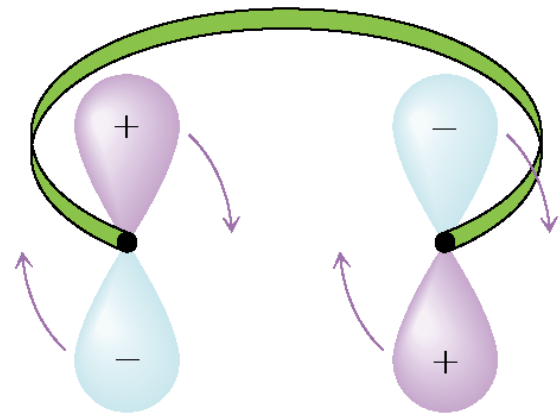


Ομόσημοι λοβοί προς την ίδια πλευρά

ή



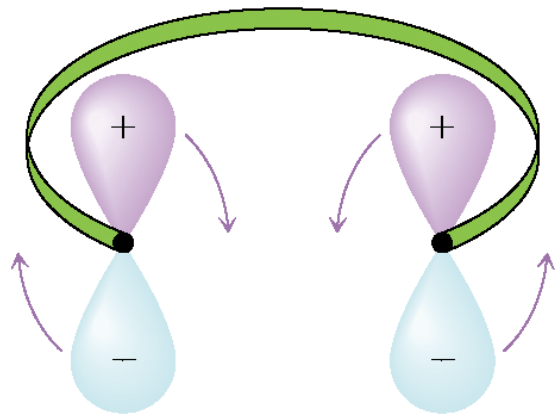
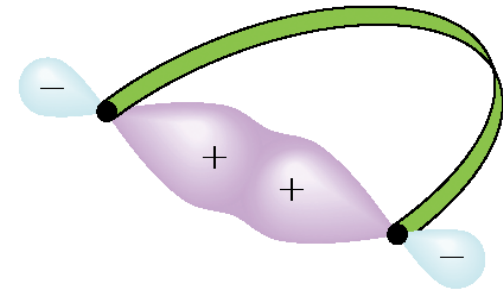
Ομόσημοι λοβοί προς αντίθετες πλευρές



Δεξιόστροφα

Δεξιόστροφα

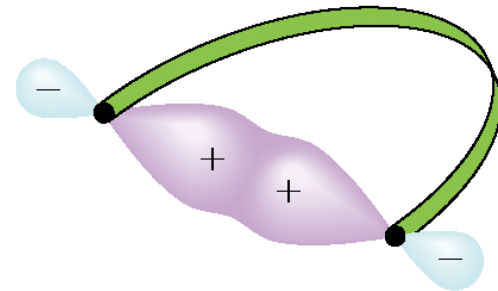
Συν-στροφικά
 $\longleftrightarrow$

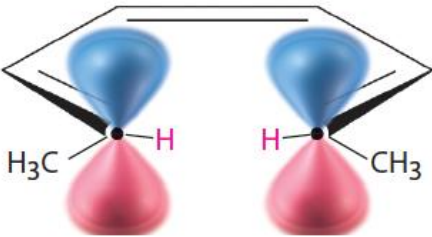


Δεξιόστροφα

Αριστερόστροφα

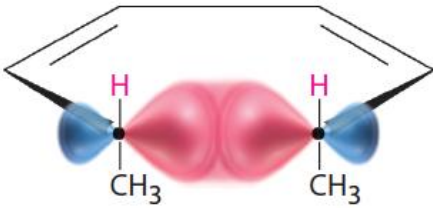
Αντι-στροφικά
 $\longleftrightarrow$



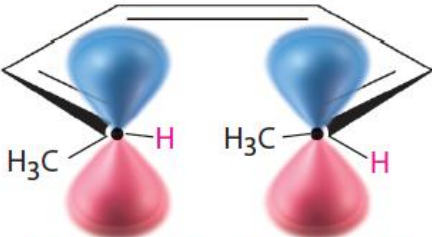


(2E,4Z,6E)-2,4,6-Οκτατριένιο

Θερμότητα
(Αντι-στροφικά)

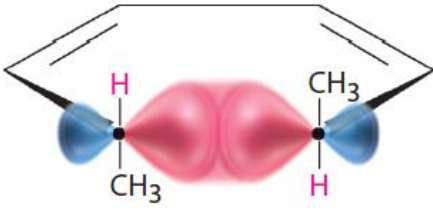


cis-5,6-Διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο



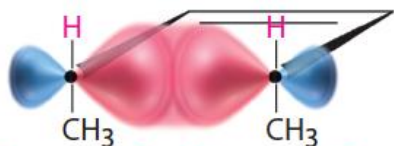
(2E,4Z,6Z)-2,4,6-Οκτατριένιο

Θερμότητα
(Αντι-στροφικά)

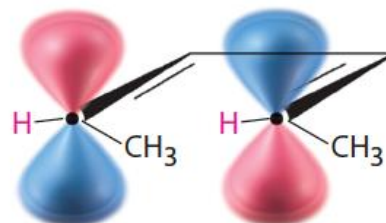
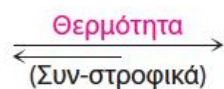


trans-5,6-Διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο

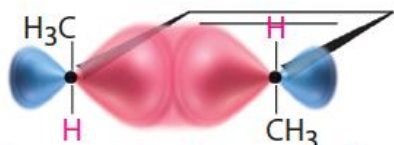
ΕΙΚΟΝΑ 30-5 Οι θερμικές κυκλοποιήσεις των 2,4,6-οκτατριενίων πραγματοποιούνται με αντι-στροφικό κλείσιμο δακτυλίου.



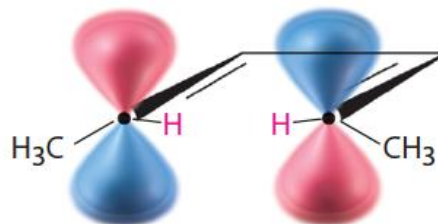
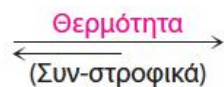
cis-3,4-Διμεθυλοκυκλοβουτένιο



(2*E*,4*Z*)-2,4-Εξαδιένιο

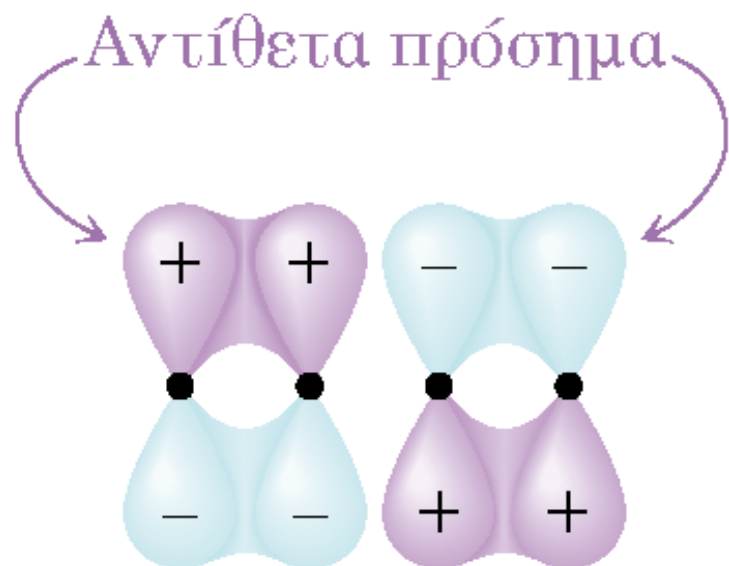


trans-3,4-Διμεθυλοκυκλοβουτένιο

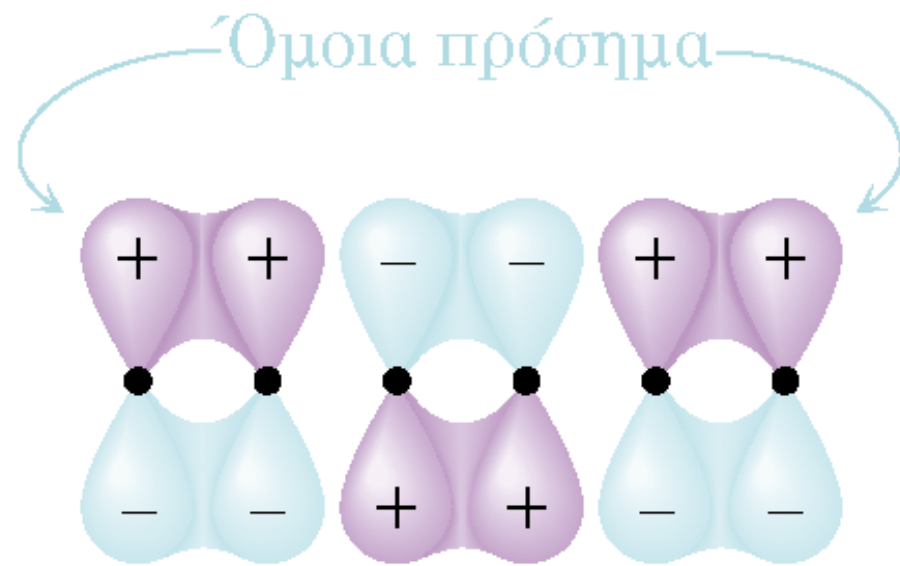


(2*E*,4*E*)-2,4-Εξαδιένιο

ΕΙΚΟΝΑ 30-6 Θερμική συν-στροφική διάνοιξη δακτυλίου του *cis*- και του *trans*-διμεθυλοκυκλοβουτενίου.



HOMO διενίου

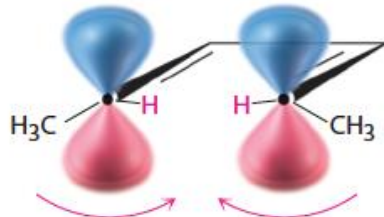


HOMO τριενίου

HOMO
διεγερμένης
κατάστασης

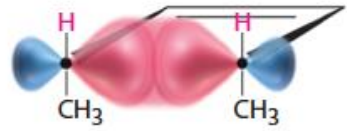


$h\nu$



(2E,4E)-2,4-Εξαδιένιο

$h\nu$
(Αντι-στροφικά)



cis-3,4-Διμεθυλοκυκλοβουτένιο

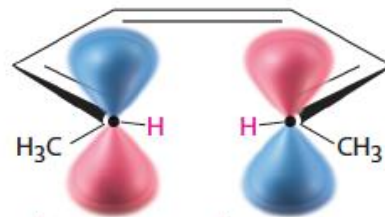
HOMO
βασικής
κατάστασης



HOMO
διεγερμένης
κατάστασης

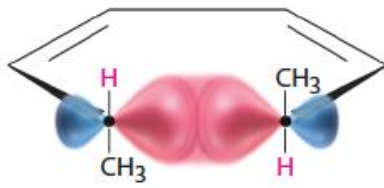


$h\nu$



(2E,4Z,6E)-2,4,6-Οκτατριένιο

$h\nu$
(Συν-στροφικά)

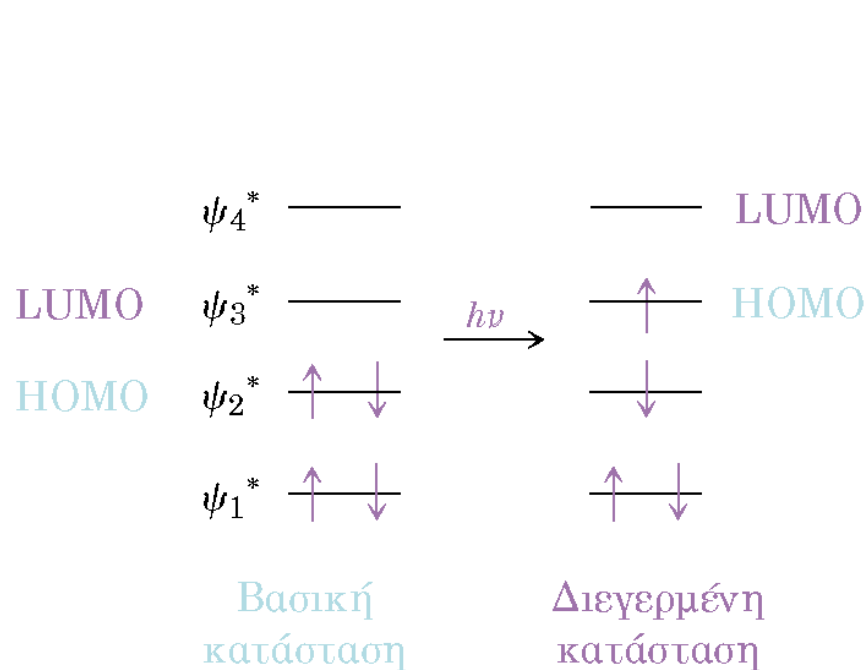


trans-5,6-Διμεθυλο-
1,3-κυκλοεξαδιένιο

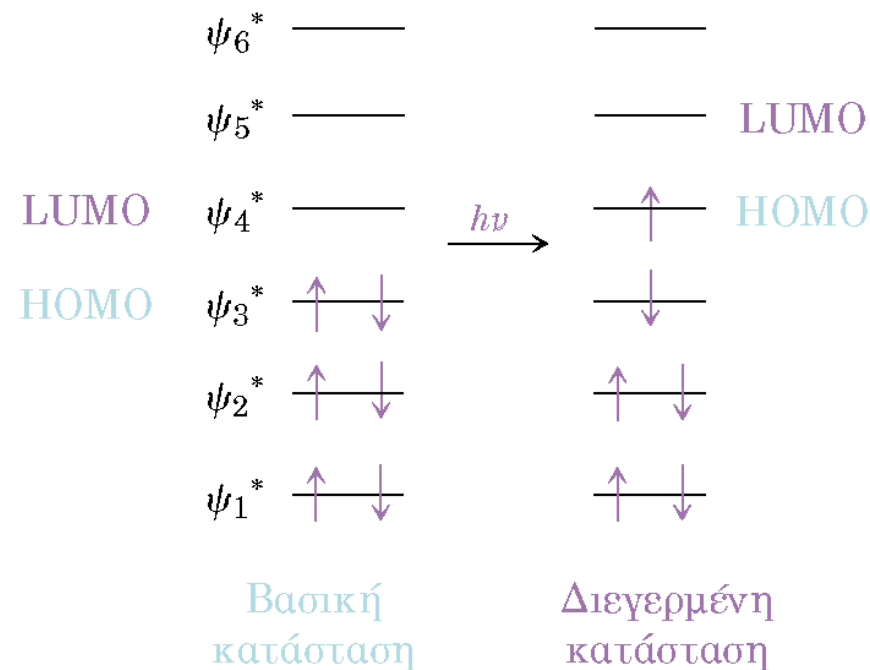
HOMO
βασικής
κατάστασης



ΕΙΚΟΝΑ 30-7 Φωτοχημικές κυκλοποιήσεις συζυγιακών διενίων και τριενίων. Οι δύο διαδικασίες πραγματοποιούνται με διαφορετική στεreoχημεία εξαιτίας των διαφορετικών συμμετριών των τροχιακών τους.

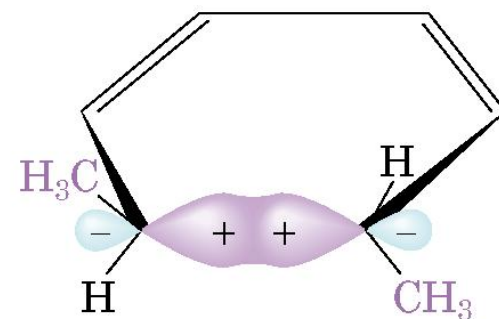
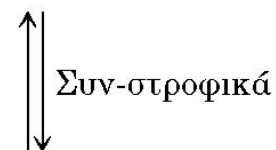
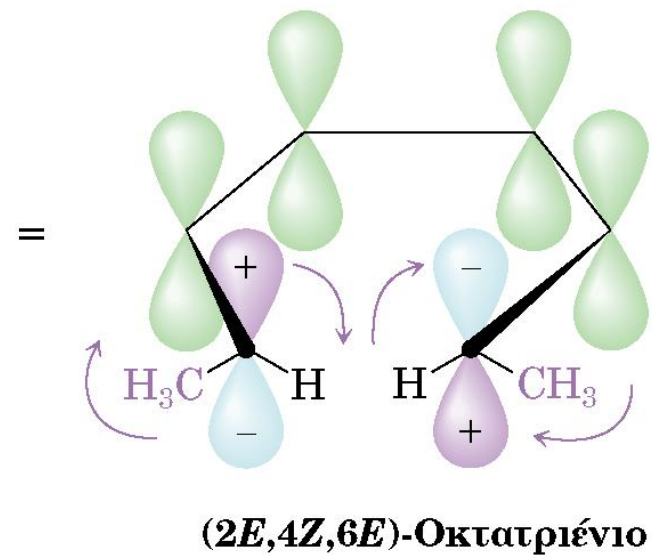
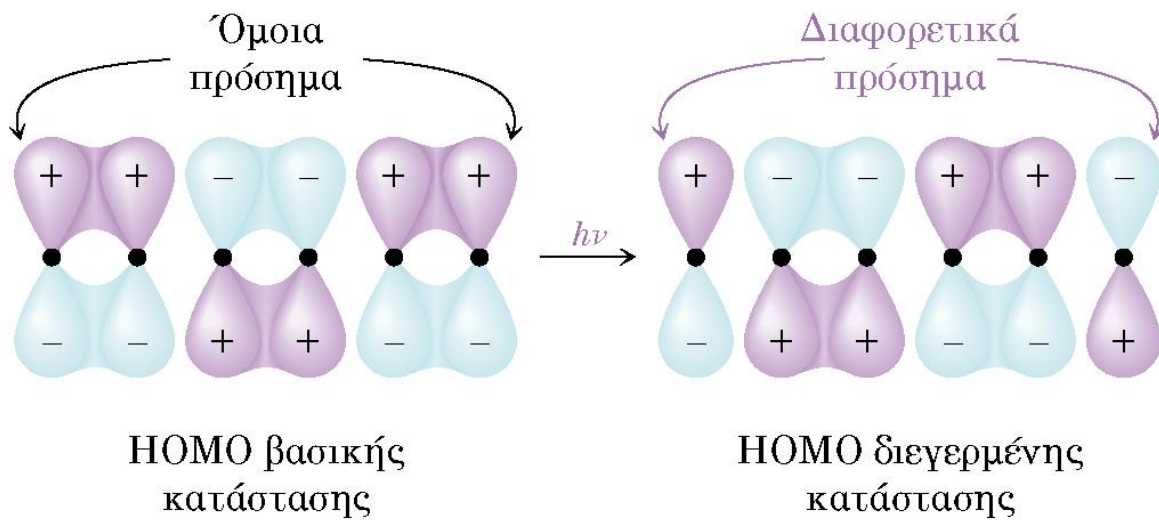


Συζυγιακό διένιο

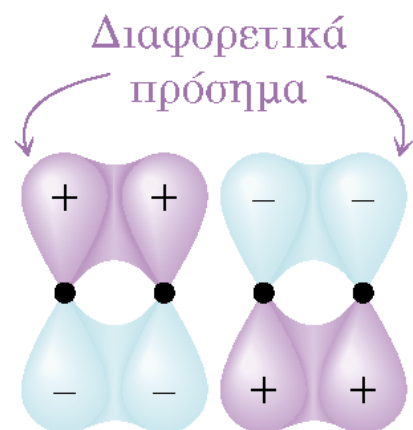


Συζυγιακό τριένιο

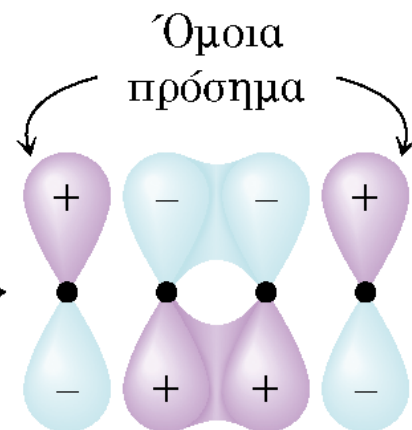
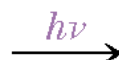
Σχήμα 31.9 Ηλεκτρονικές απεικονίσεις της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης συζυγιακών διενίων και τριενίων.



trans-5,6-Διμεθυλο-
1,3-κυκλοεξαδιένιο

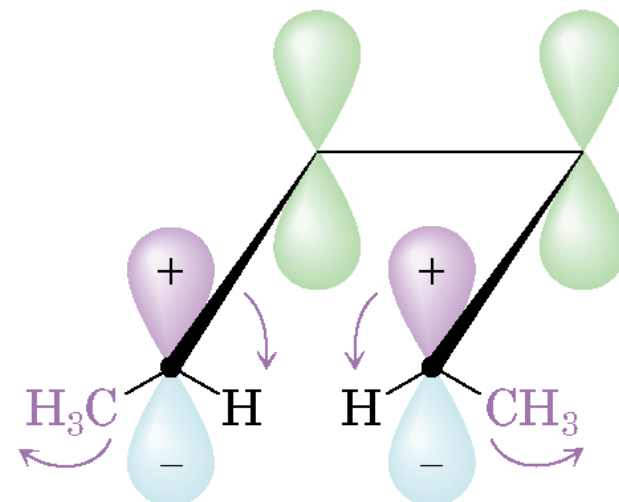


HOMO βασικής
κατάστασης

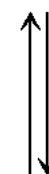


HOMO διεγερμένης
κατάστασης

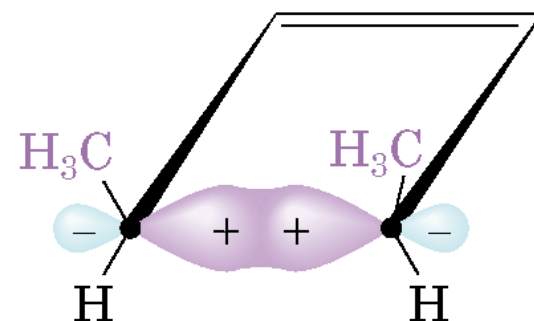
=



(2E,4E)-Εξαδιένιο



Αντι-στροφικά



cis-3,4-Διμεθυλοκυκλοβουτένιο

Πίνακας 31.1 Στερεοχημικοί κανόνες ηλεκτροκυκλικών αντιδράσεων

Ζεύγη ηλεκτρονίων
(διπλοί δεσμοί)

Θερμική
αντίδραση

Φωτοχημική
αντίδραση

Άρτιος αριθμός

Συν-στροφικά

Αντι-στροφικά

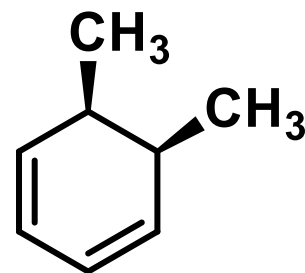
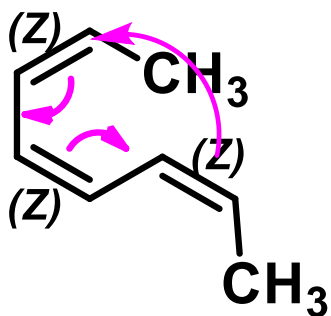
Περιττός αριθμός

Αντι-στροφικά

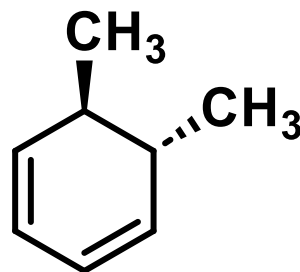
Συν-στροφικά

30-2 Σχεδιάστε τα προϊόντα που θα αναμένετε από τις συν-στροφικές και αντι-στροφικές κυκλοποιήσεις του (2Z,4Z,6Z)-οκτατριενίου.

Ποια από τις δύο διαδικασίες θα αναμένετε να ακολουθείται στη θερμική αντίδραση;



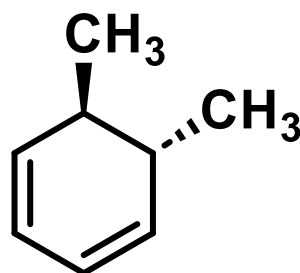
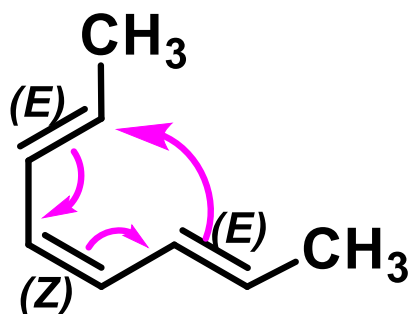
Αντι-στροφικά: *cis*-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο.



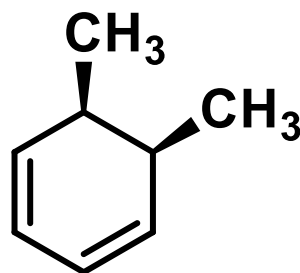
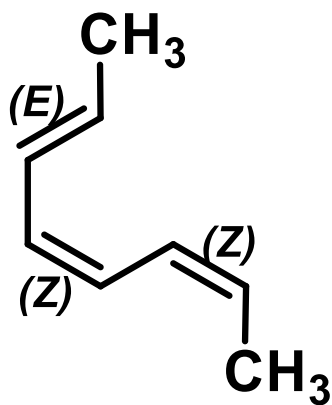
Συν-στροφικά: *trans*-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο.

✓ Παρατηρείται αντι-στροφικό κλείσιμο δακτυλίου

30-4 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να προκύψει από τη φωτοχημική κυκλοποίηση του (2*E*,4*Z*,6*E*)-2,4,6-οκτατριενίου και του (2*E*,4*Z*,6*Z*)-2,4,6-οκτατριενίου;

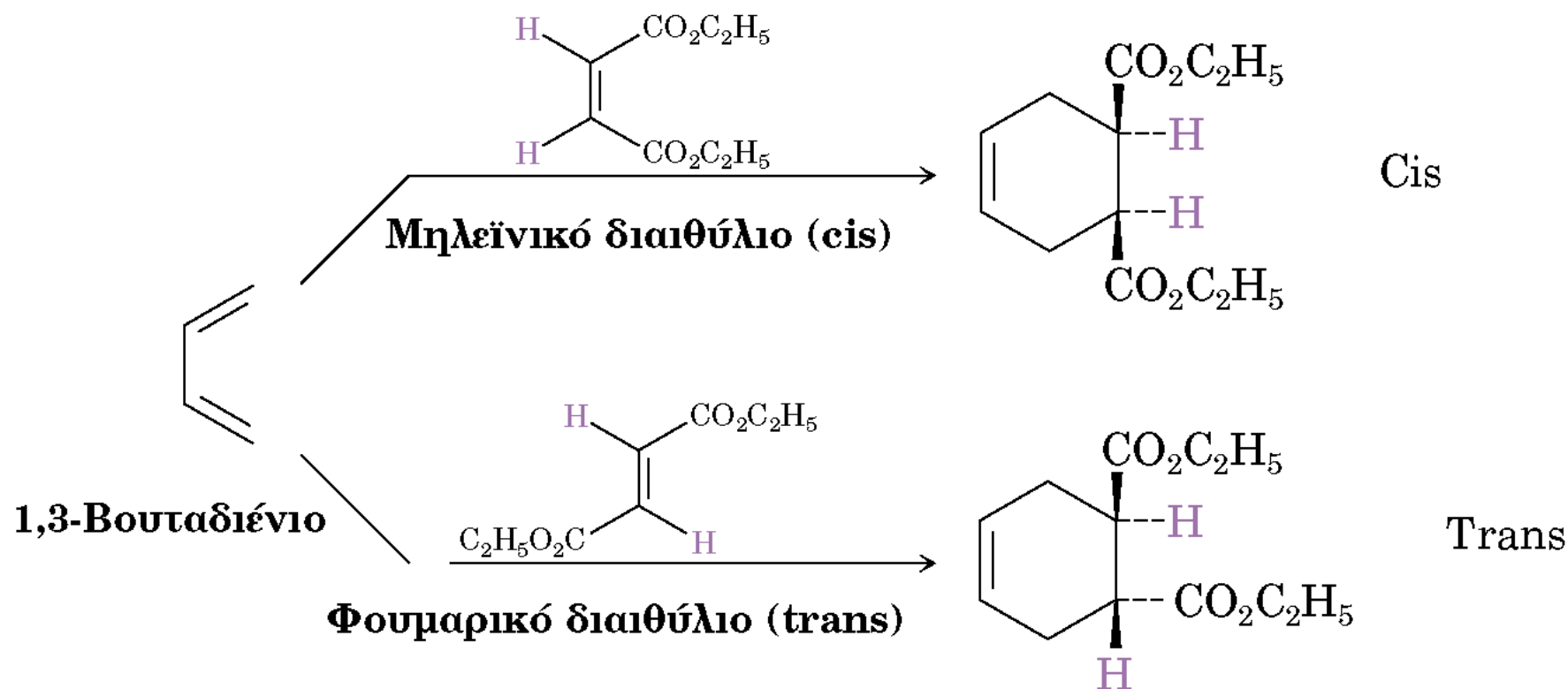


trans-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο.

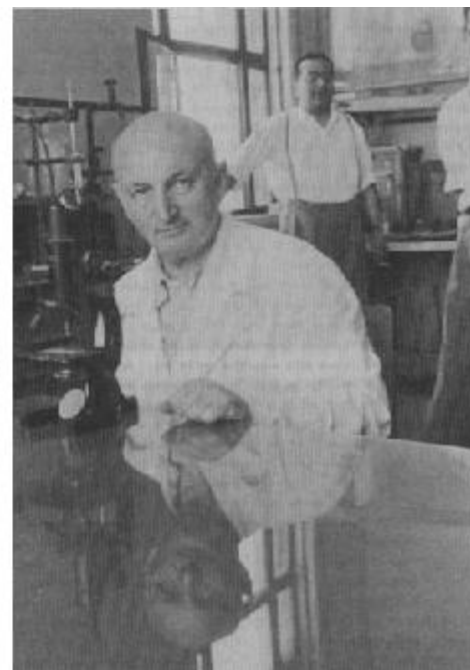
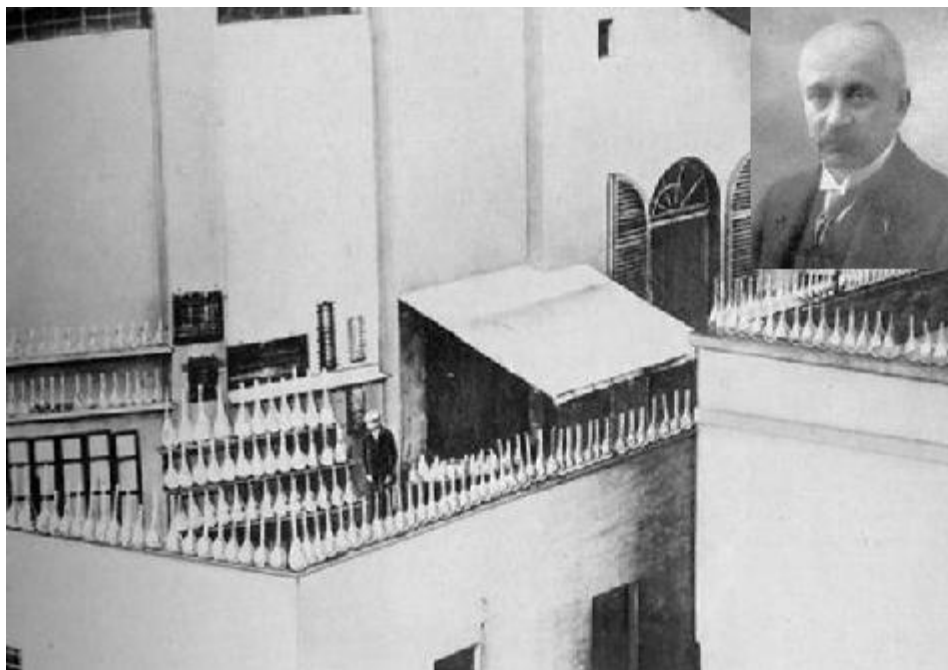
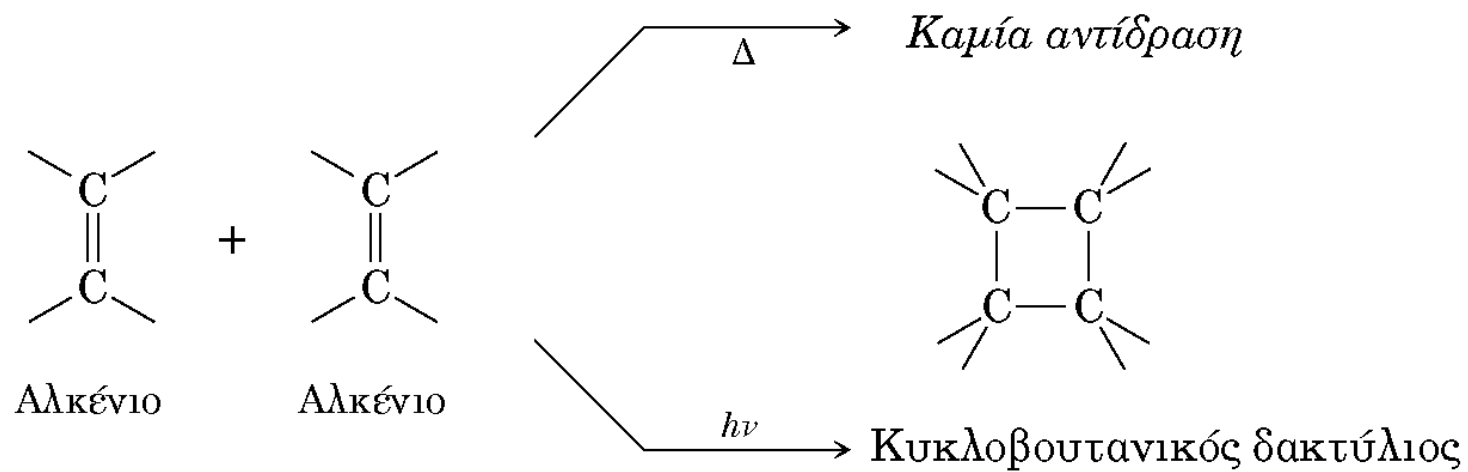


cis-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο.

30.5 Κυκλοπροσθήκες



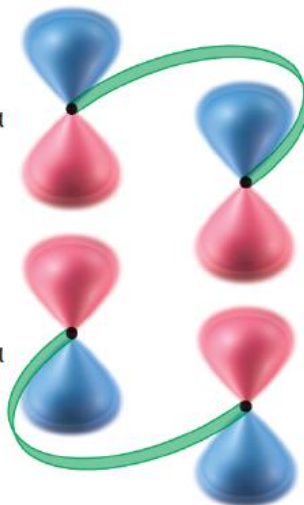
Σχήμα 31.10 Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης Diels-Alder του μηλεϊνικού διαιθυλίου (cis) και του φουμαρικού διαιθυλίου (trans). Οι αντιδράσεις είναι στερεοειδικές.



ΕΙΚΟΝΑ 30-8 (α) Supra-μετωπική κυκλοπροσθήκη πραγματοποιείται όταν ο σχηματισμός δεσμών γίνεται μεταξύ λοβών της ίδιας επιφάνειας του ενός αντιδρώντος και λοβών της ίδιας επιφάνειας του άλλου αντιδρώντος. (β) Antara-μετωπική κυκλοπροσθήκη πραγματοποιείται όταν ο σχηματισμός δεσμών γίνεται μεταξύ λοβών της ίδιας επιφάνειας του ενός αντιδρώντος και λοβών αντίθετων επιφανειών του άλλου αντιδρώντος, απαιτεί δηλαδή συστροφή του ενός π συστήματος.

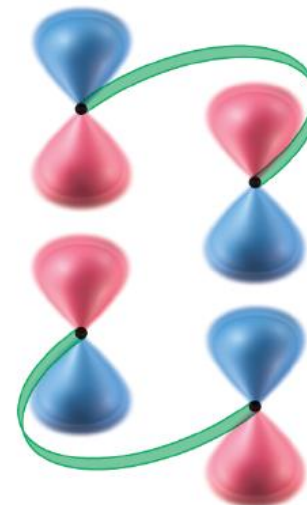
(α) Supra-μετωπική

Ομόσημοι λοβοί
στην ίδια επιφάνεια



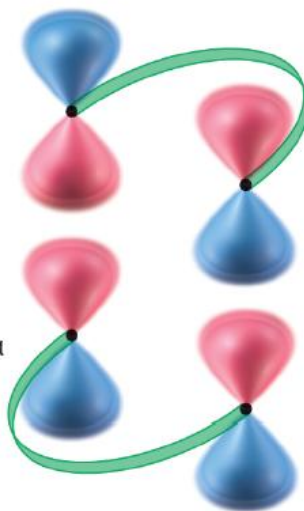
Ομόσημοι λοβοί
στην ίδια επιφάνεια

ή



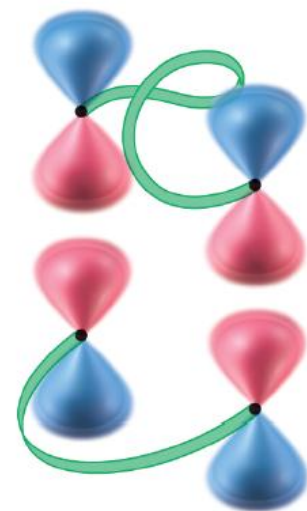
(β) Antara-μετωπική

Ομόσημοι λοβοί
σε αντίθετες
επιφάνειες



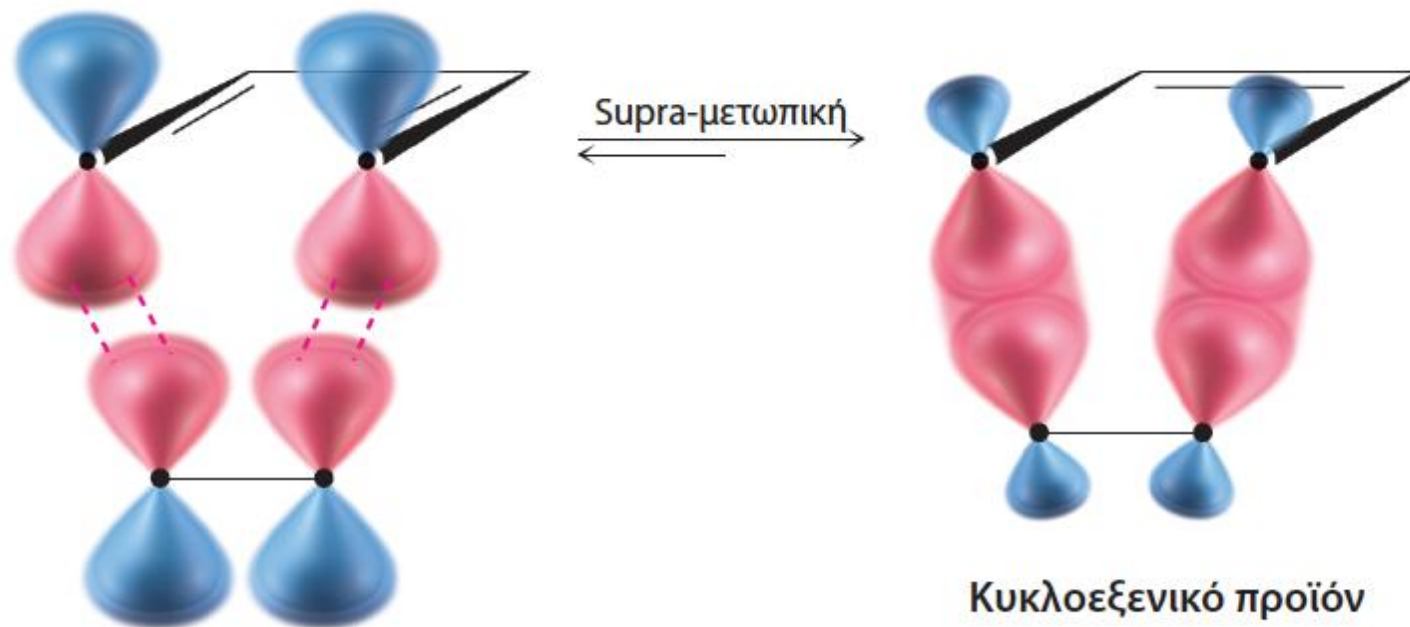
Ομόσημοι λοβοί
στην ίδια επιφάνεια

Συστροφή



Διένιο:
LUMO βασικής
κατάστασης

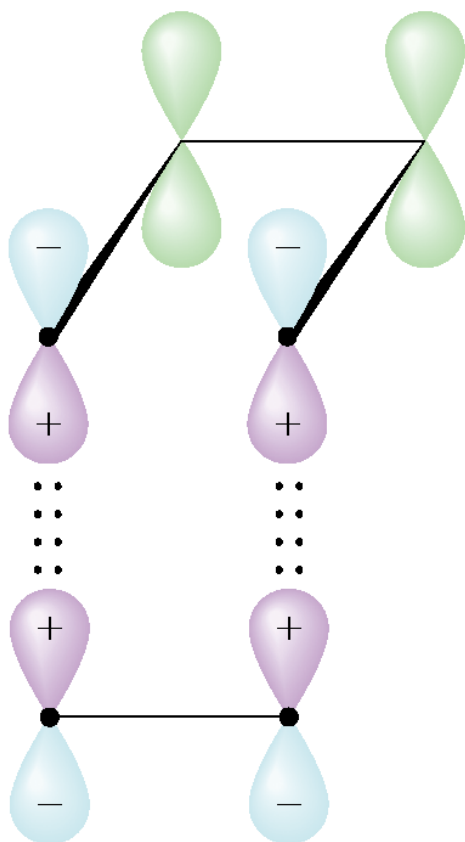
Αλκένιο:
HOMO βασικής
κατάστασης



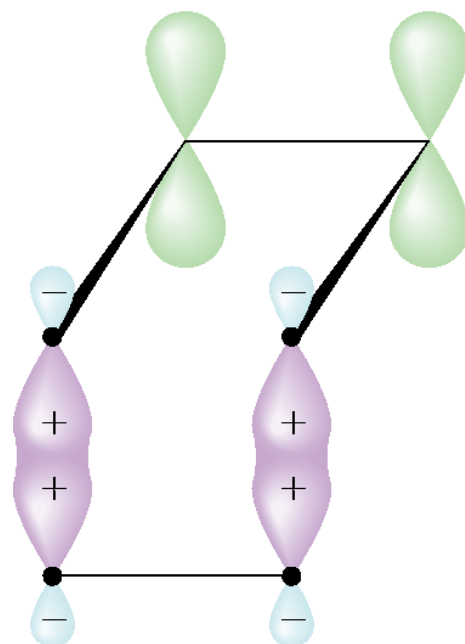
ΕΙΚΟΝΑ 30-9 Αλληλεπίδραση ανάμεσα στο LUMO του διενίου και το HOMO του αλκενίου σε μια supra-μετωπική αντίδραση [4+2] κυκλοπροσθήκης (αντίδραση Diels-Alder).

Διένιο:
LUMO βασικής
κατάστασης

Αλκένιο:
HOMO βασικής
κατάστασης

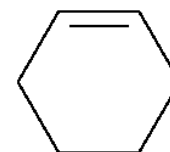


Supra-μετωπική
↔



Προϊόν κυκλοεξενίου

||



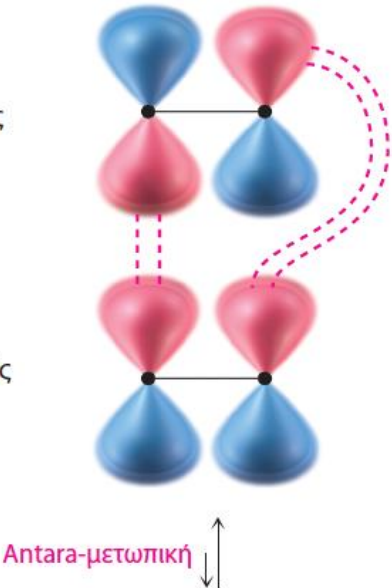
Σχήμα 31.13 Αλληλεπίδραση ανάμεσα στο LUMO του διενίου και στο HOMO του αλκενίου, σε μία supra-μετωπική αντίδραση [4+2] κυκλοπροσθήκης (αντίδραση Diels-Alder).

ΕΙΚΟΝΑ 30-10 (α) Η αλληλεπίδραση του HOMO βασικής κατάστασης ενός αλκενίου με το LUMO της βασικής κατάστασης ενός άλλου αλκενίου, προς πραγματοποίηση μιας [2+2] κυκλοπροσθήκης, δεν συμβαίνει θερμικά, επειδή η antara-μετωπική γεωμετρία εμφανίζει πολύ μεγάλη τάση. (β) Η αλληλεπίδραση του HOMO της διεγερμένης κατάστασης με το LUMO της βασικής κατάστασης, σε μια φωτοχημική αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης, εμφανίζει, ωστόσο, μικρότερη τάση και πραγματοποιείται με supra-μετωπική γεωμετρία.

(α) Θερμική αντίδραση

Αλκένιο 2:
LUMO βασικής
κατάστασης

Αλκένιο 1:
HOMO βασικής
κατάστασης

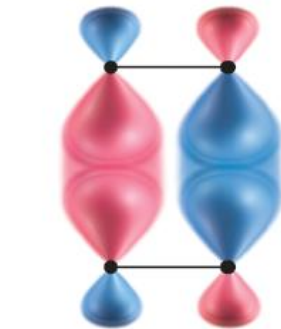
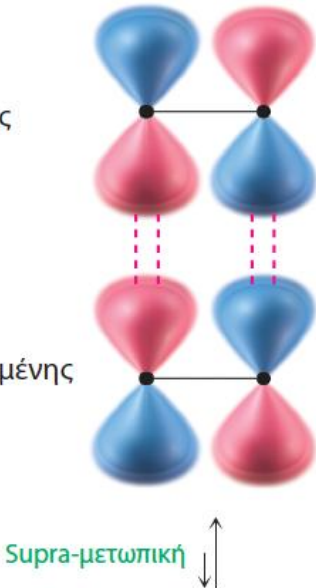


Πολύ μεγάλη τάση,
καμία αντίδραση

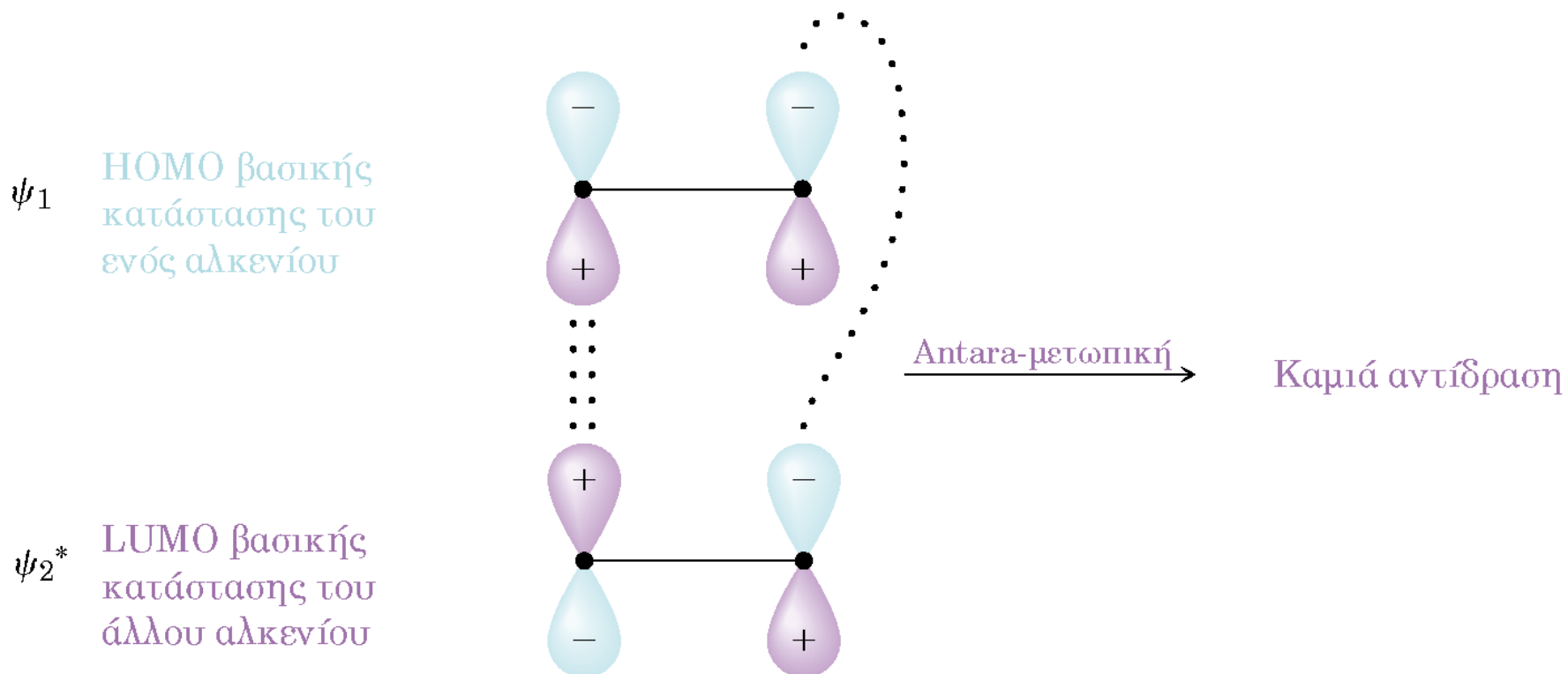
(β) Φωτοχημική αντίδραση

Αλκένιο 2:
LUMO βασικής
κατάστασης

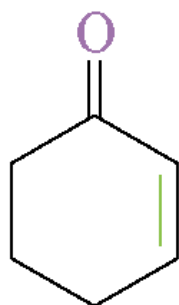
Αλκένιο 1:
HOMO διεγερμένης
κατάστασης



Κυκλοβουτανικό προϊόν

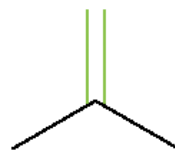


Σχήμα 31.14 Αλληλεπίδραση μεταξύ HOMO και LUMO, σε μια θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη. Η αντίδραση πραγματοποιείται σπάνια, γιατί κατά την antara-μετωπική δεσμική αλληλεπίδραση αναπτύσσεται πολύ μεγάλη τάση.

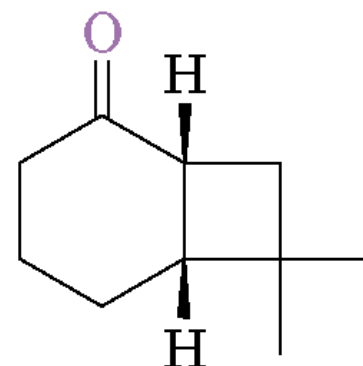
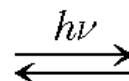


2-Κυκλοεξενόνη

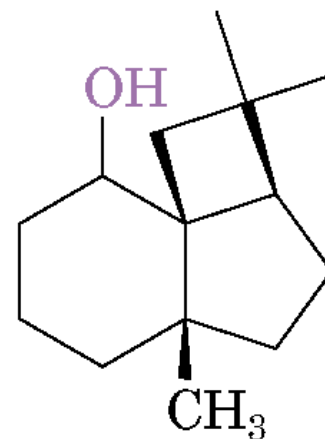
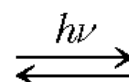
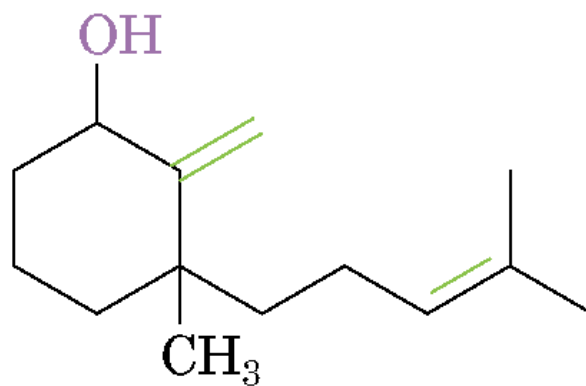
+



2-Μεθυλοπροπένιο



40%

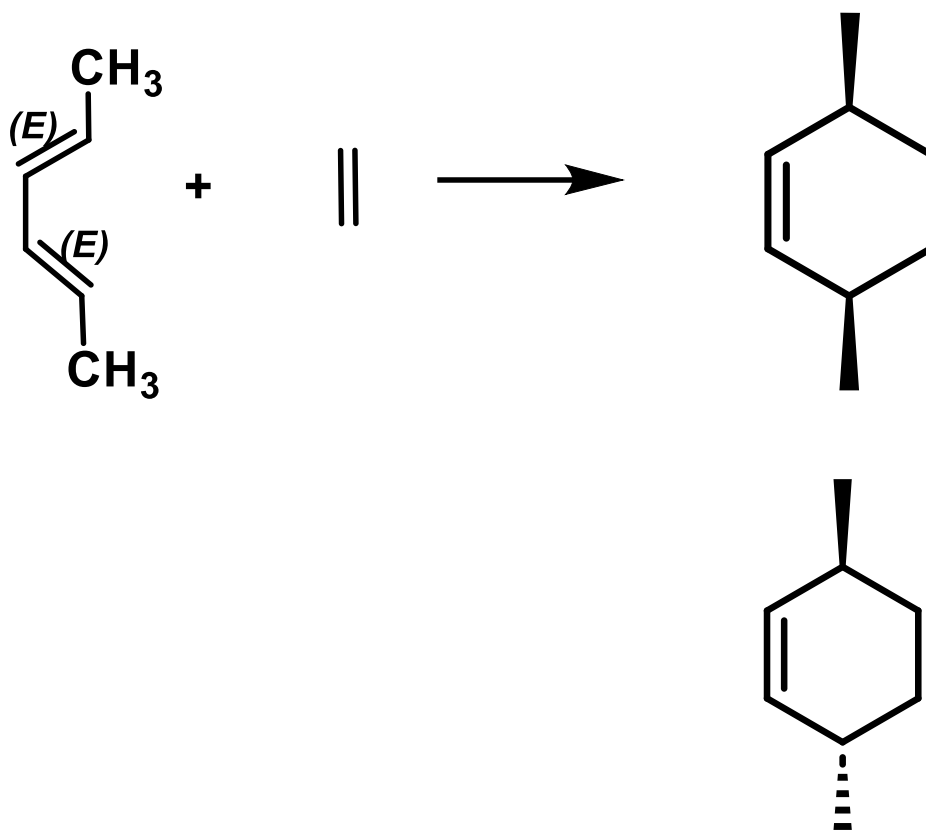


55%

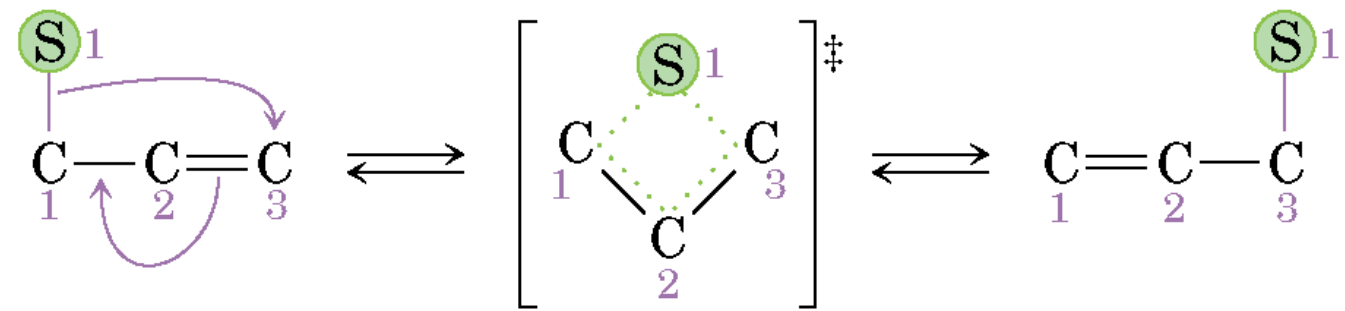
ΠΙΝΑΚΑΣ 30-2 Στεreoχημικοί κανόνες αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης

Ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλοί δεσμοί)	Θερμική αντίδραση	Φωτοχημική αντίδραση
Άρτιος αριθμός	Antara-μετωπική	Supra-μετωπική
Περιττός αριθμός	Supra-μετωπική	Antara-μετωπική

30-5 Ποια στερεοχημεία θα αναμένετε για το προϊόν της αντίδρασης Diels-Alder, μεταξύ του (2*E*,4*E*)-εξαδιενίου και του αιθυλενίου; Ποια στερεοχημεία θα αναμένετε εάν χρησιμοποιήσετε αντίστοιχα το (2*E*,4*Z*)-εξαδιένιο;

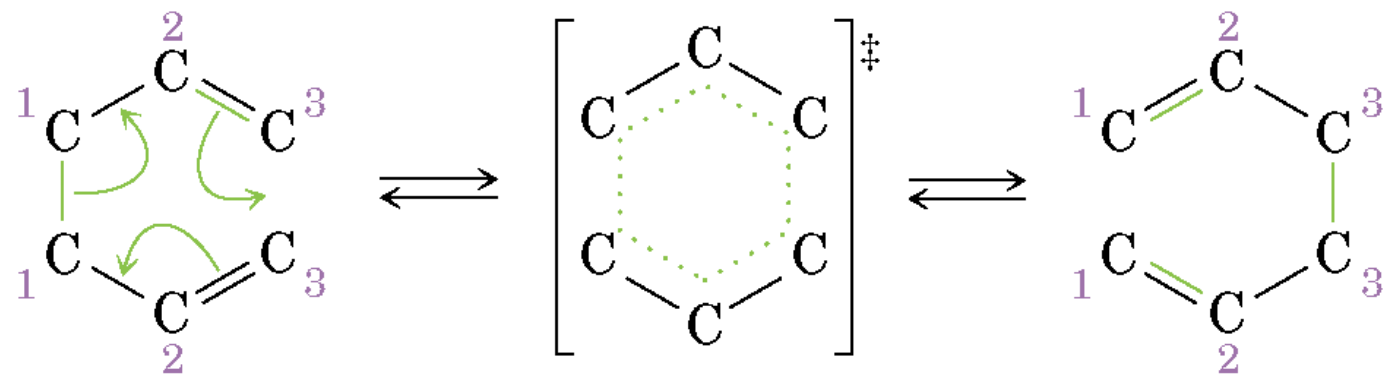


Αναδιάταξη
[1,3]



Κυκλική μεταβατική
κατάσταση

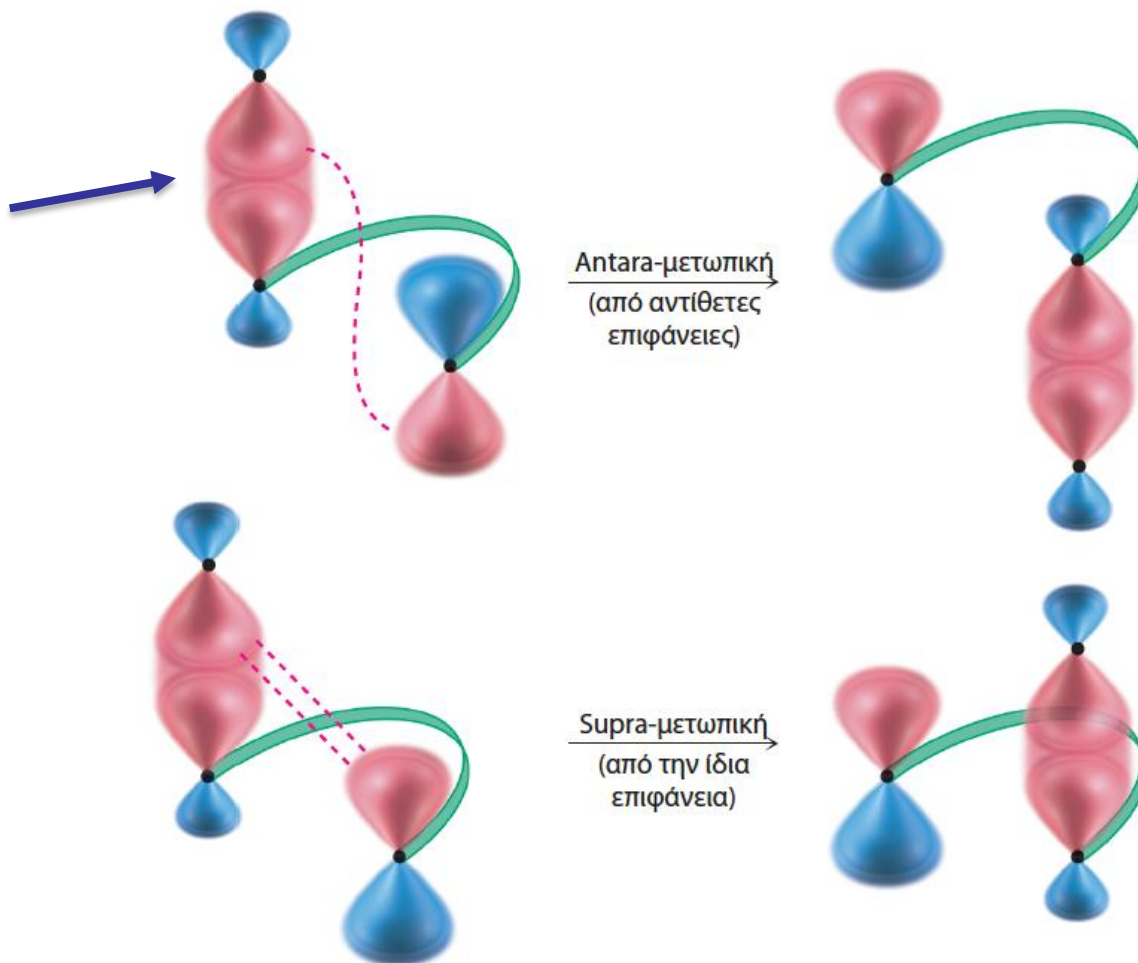
Αναδιάταξη
[3,3]



Κυκλική μεταβατική
κατάσταση

ΕΙΚΟΝΑ 30-11 Supra-μετωπικές και antara-μετωπικές σιγματροπικές αναδιατάξεις.

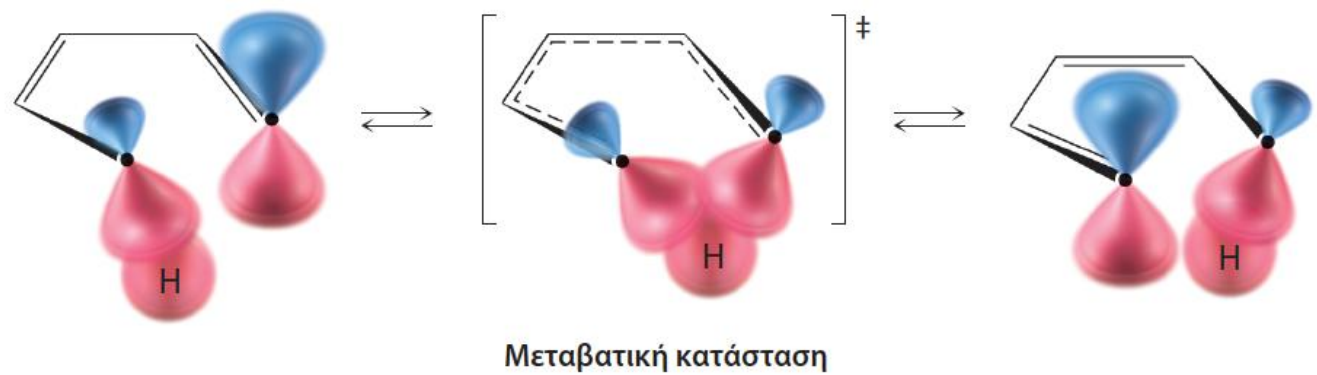
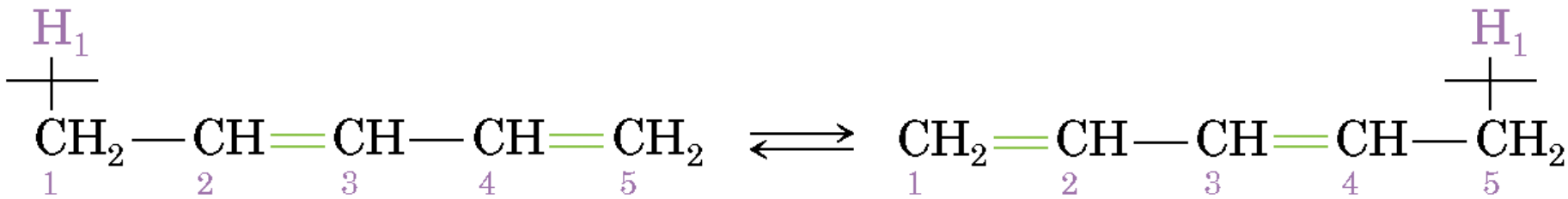
σ-δέσμος



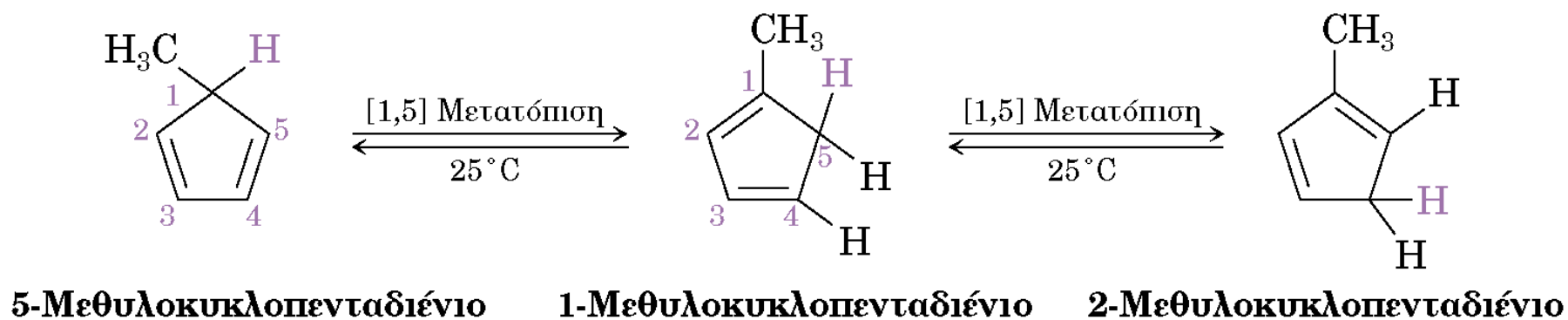
ΠΙΝΑΚΑΣ 30-3 Στερεοχημικοί κανόνες των σιγματροπικών αναδιατάξεων

Ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλοί δεσμοί)	Θερμική αντίδραση	Φωτοχημική αντίδραση
Άρτιος αριθμός	Antara-μετωπική	Supra-μετωπική
Περιττός αριθμός	Supra-μετωπική	Antara-μετωπική

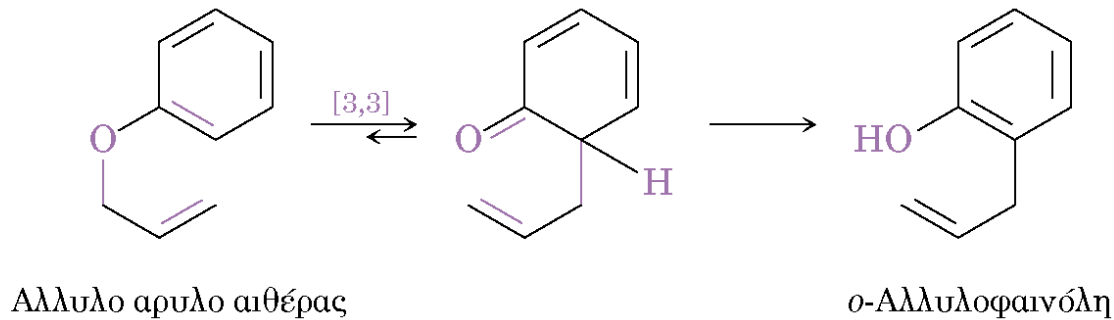
Μια σιγματροπική μετάθεση [1,5]



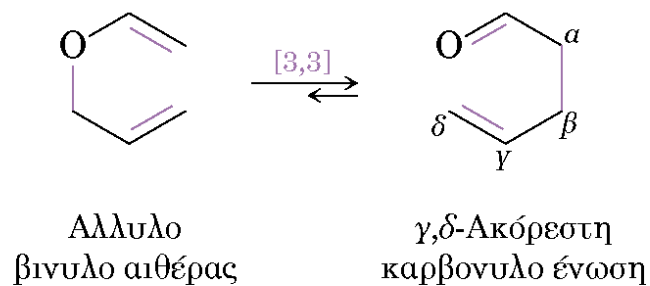
ΕΙΚΟΝΑ 30-12 Άποψη των τροχιακών μιας supra-μετωπικής [1,5] μετατόπισης υδρογόνου.



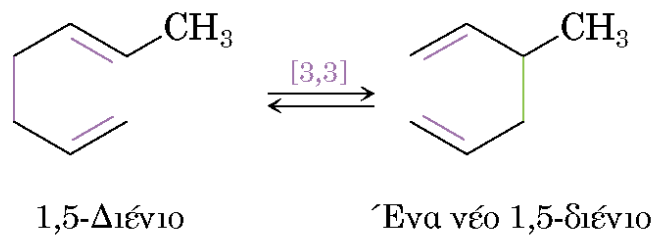
Μετάθεση Claisen



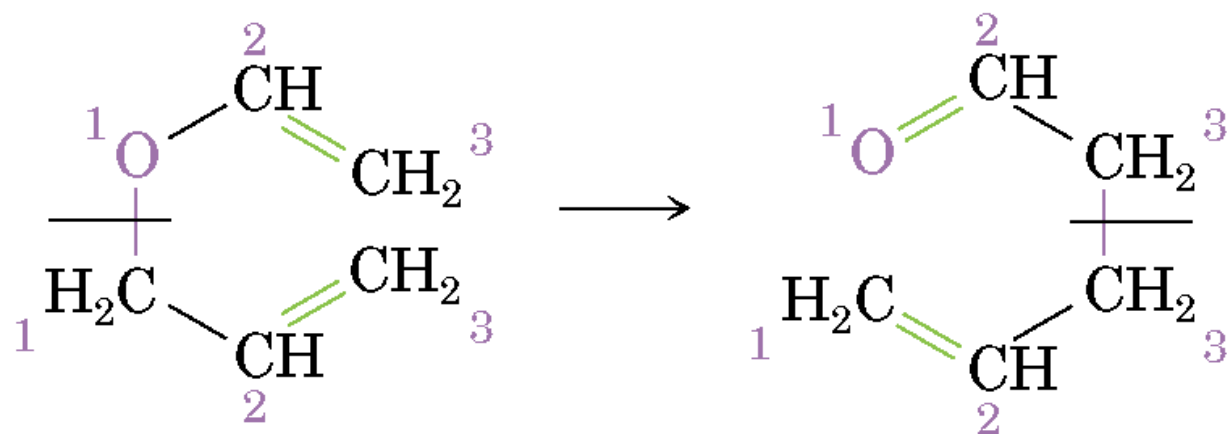
Μετάθεση Claisen



Μετάθεση Cope



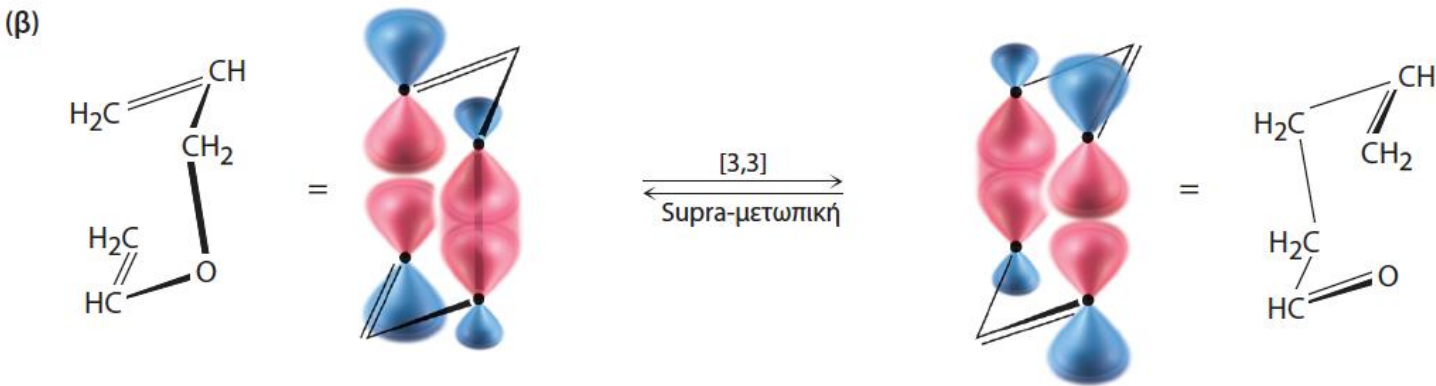
Μετάθεση Claisen,
μια μετάθεση [3,3]



ΕΙΚΟΝΑ 30-13 Supra-μετωπικές [3,3] αναδιατάξεις (α) Cope και (β) Claisen.



Αναδιάταξη Cope του 1,5-εξαδιενίου

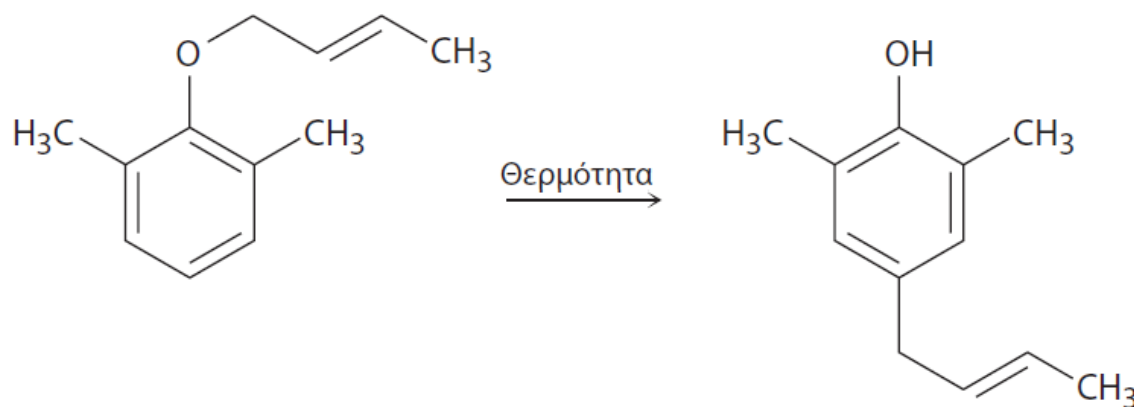


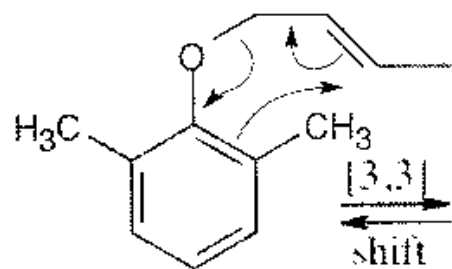
Αναδιάταξη Claisen ενός αλλυλο βινυλο αιθέρα

ΠΙΝΑΚΑΣ 30-4 Στερεοχημικοί κανόνες περικυκλικών αντιδράσεων

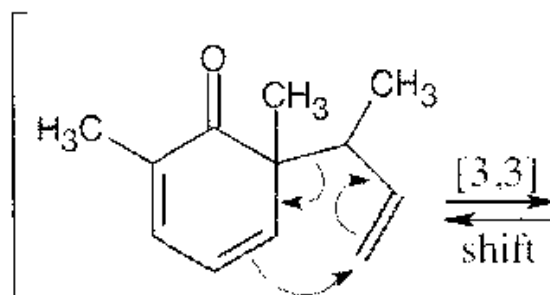
Ηλεκτρονιακή κατάσταση	Ζεύγη ηλεκτρονίων	Στερεοχημεία
Βασική κατάσταση (θερμικά)	Άρτιος αριθμός	Antara/συν-στροφικά
	Περιττός αριθμός	Supra/αντι-στροφικά
Διεγερμένη κατάσταση (φωτοχημικά)	Άρτιος αριθμός	Supra/αντι-στροφικά
	Περιττός αριθμός	Antara/συν-στροφικά

30-9 Όταν ένας 2,6-διυποκατεστημένος αλλυλο φαινυλο αιθέρας θερμανθεί, σε μια προσπάθεια πραγματοποίησης μιας αναδιάταξης Claisen, λαμβάνει χώρα μετατόπιση που οδηγεί στο p-αλλυλο προϊόν, ως αποτέλεσμα δύο διαδοχικών περικυκλικών αντιδράσεων. Εξηγήστε.

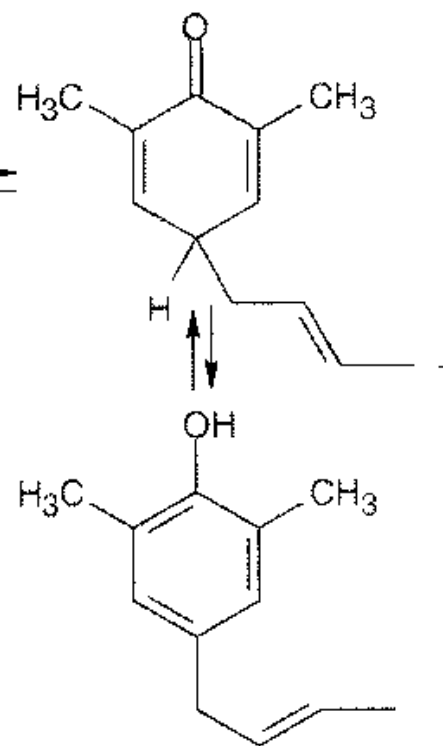




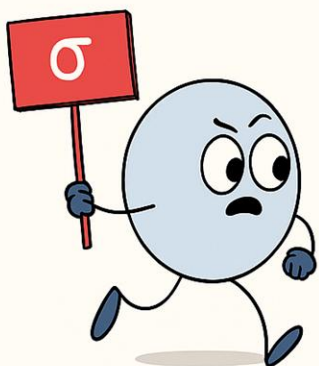
Claisen



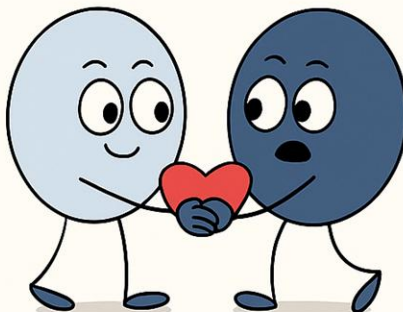
Cope



ΚΕΦ.30. Περικυκλικές αντιδράσεις



**SIGMATOTROPIC
REARRANGEMENT**



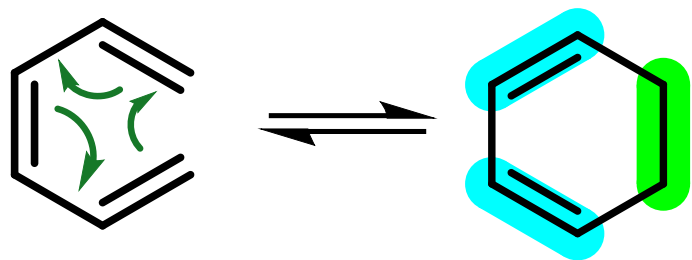
**DIELS-ALDER
REACTION**



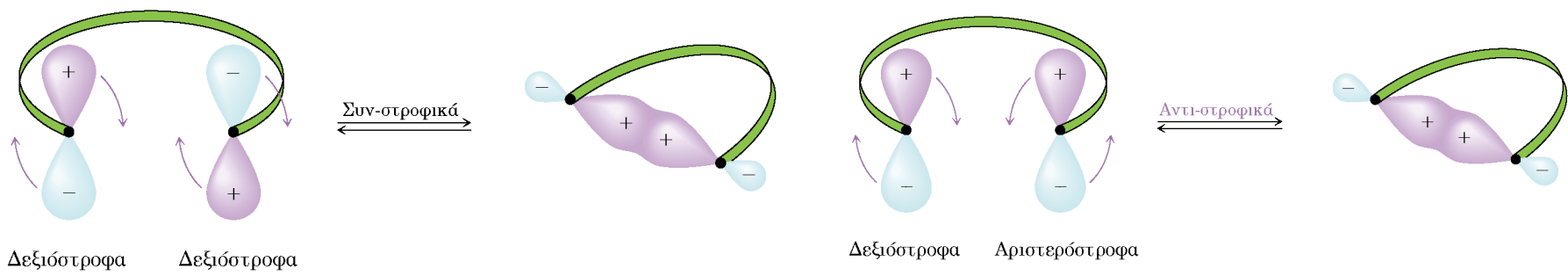
**ELECTROCYCLIC
REACTION**

επανάληψη

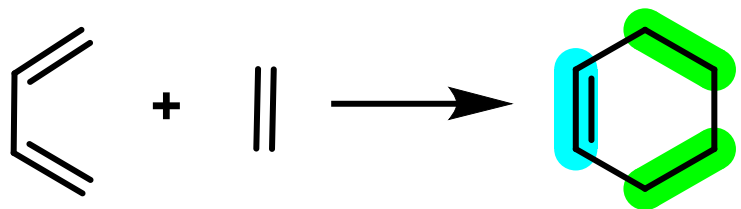
Ηλεκτροκυκλικές



ΠΙΝΑΚΑΣ 30-1 Στεreoχημικοί κανόνες ηλεκτροκυκλικών αντιδράσεων		
Ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλοί δεσμοί)	Θερμική αντίδραση	Φωτοχημική αντίδραση
Άρτιος αριθμός	Συν-στροφικά αναστροφή στεreoχημείας	Αντι-στροφικά Διατήρηση στεreoχημείας
Περιττός αριθμός	Αντι-στροφικά Διατήρηση στεreoχημείας	Συν-στροφικά αναστροφή στεreoχημείας



Κυκλοπροσθήκες

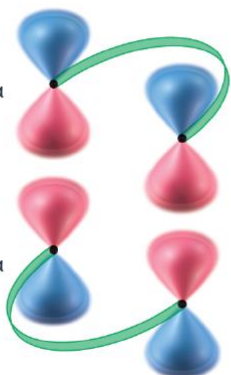


ΠΙΝΑΚΑΣ 30-2 Στεreoχημικοί κανόνες αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης		
Ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλοί δεσμοί)	Θερμική αντίδραση	Φωτοχημική αντίδραση
Άρτιος αριθμός	Antara-μετωπική αναστροφή στεreoχημείας	Supra-μετωπική Διατήρηση στεreoχημείας
Περιττός αριθμός	Supra-μετωπική Διατήρηση στεreoχημείας	Antara-μετωπική αναστροφή στεreoχημείας

(α) Supra-μετωπική

Ομόσημοι λοβοί στην ίδια επιφάνεια

Ομόσημοι λοβοί στην ίδια επιφάνεια

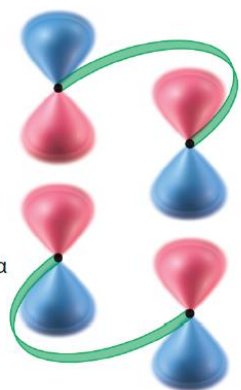
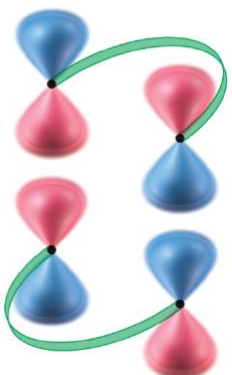


ή

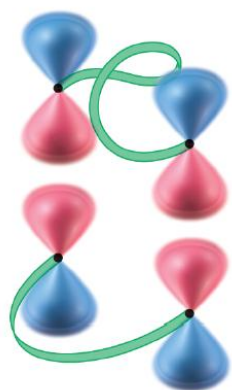
(β) Antara-μετωπική

Ομόσημοι λοβοί σε αντίθετες επιφάνειες

Ομόσημοι λοβοί στην ίδια επιφάνεια

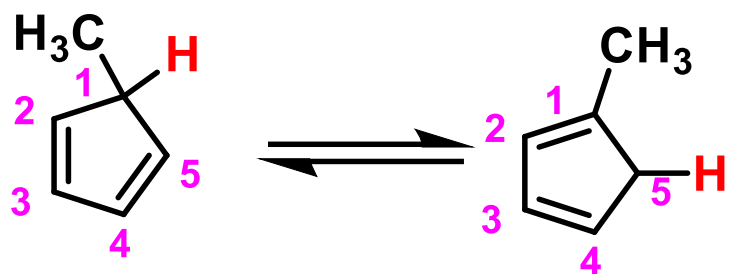


Συστροφή

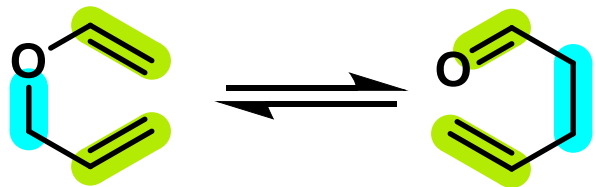


Σιγματροπικές

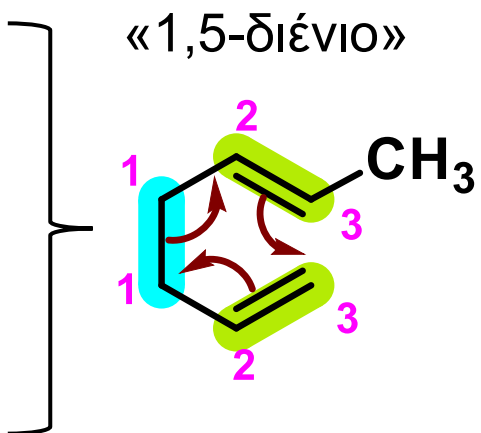
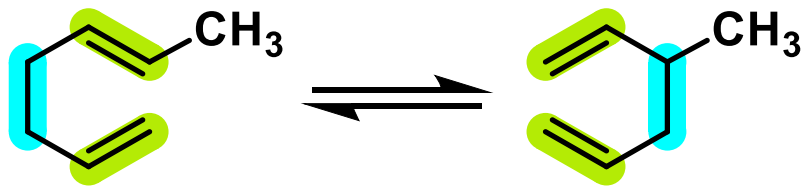
1,5-μετάθεση



3,3-Claisen

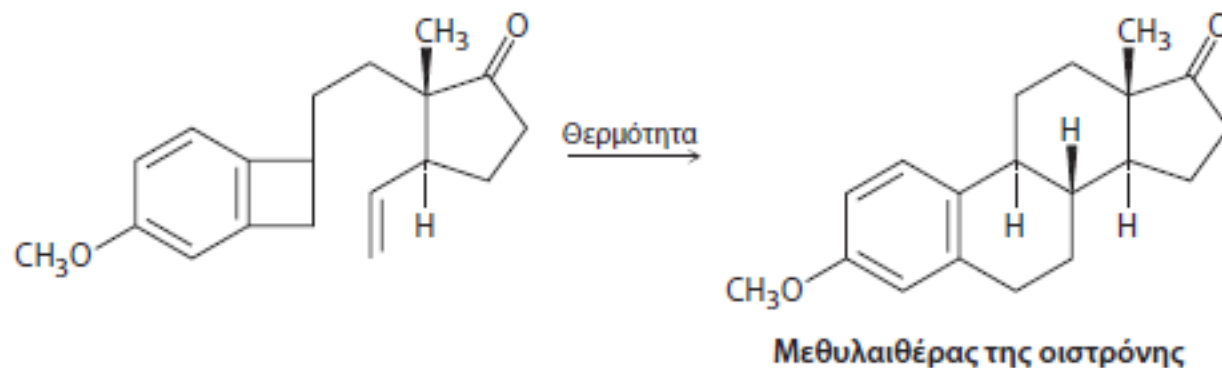


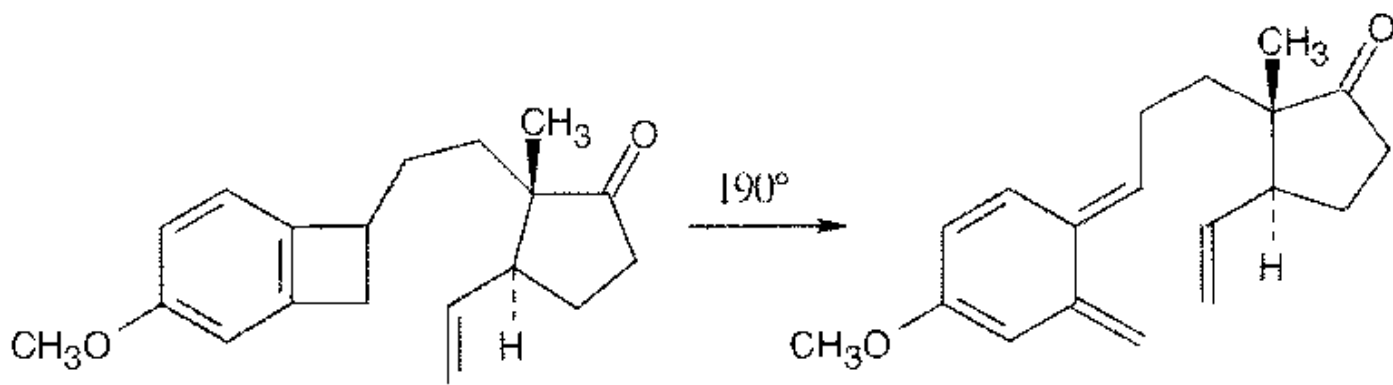
3,3-Cope



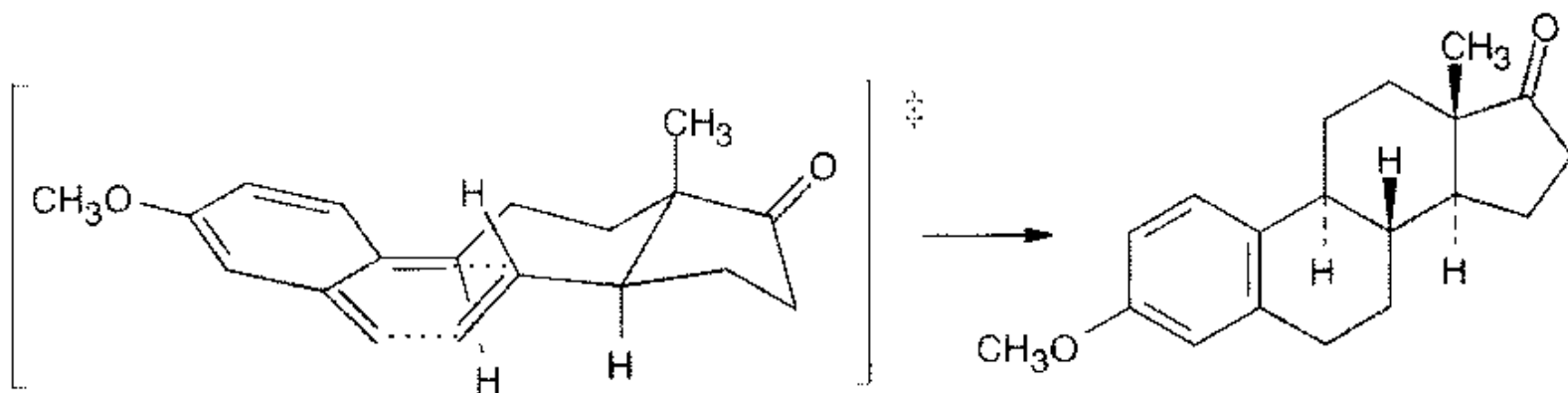
ΠΙΝΑΚΑΣ 30-3 Στεreoχημικοί κανόνες των σιγματροπικών αναδιατάξεων		
Ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλοί δεσμοί)	Θερμική αντίδραση	Φωτοχημική αντίδραση
Άρτιος αριθμός	Antara-μετωπική	Supra-μετωπική
Περιττός αριθμός	Supra-μετωπική	Antara-μετωπική

30-15 Η οιστρόνη, μια γεννητική ορμόνη, έχει συντεθεί μέσω μιας διαδικασίας που περιλαμβάνει το παρακάτω στάδιο. Προσδιορίστε τις περικυκλικές αντιδράσεις που συμμετέχουν και προτείνετε τον μηχανισμό.



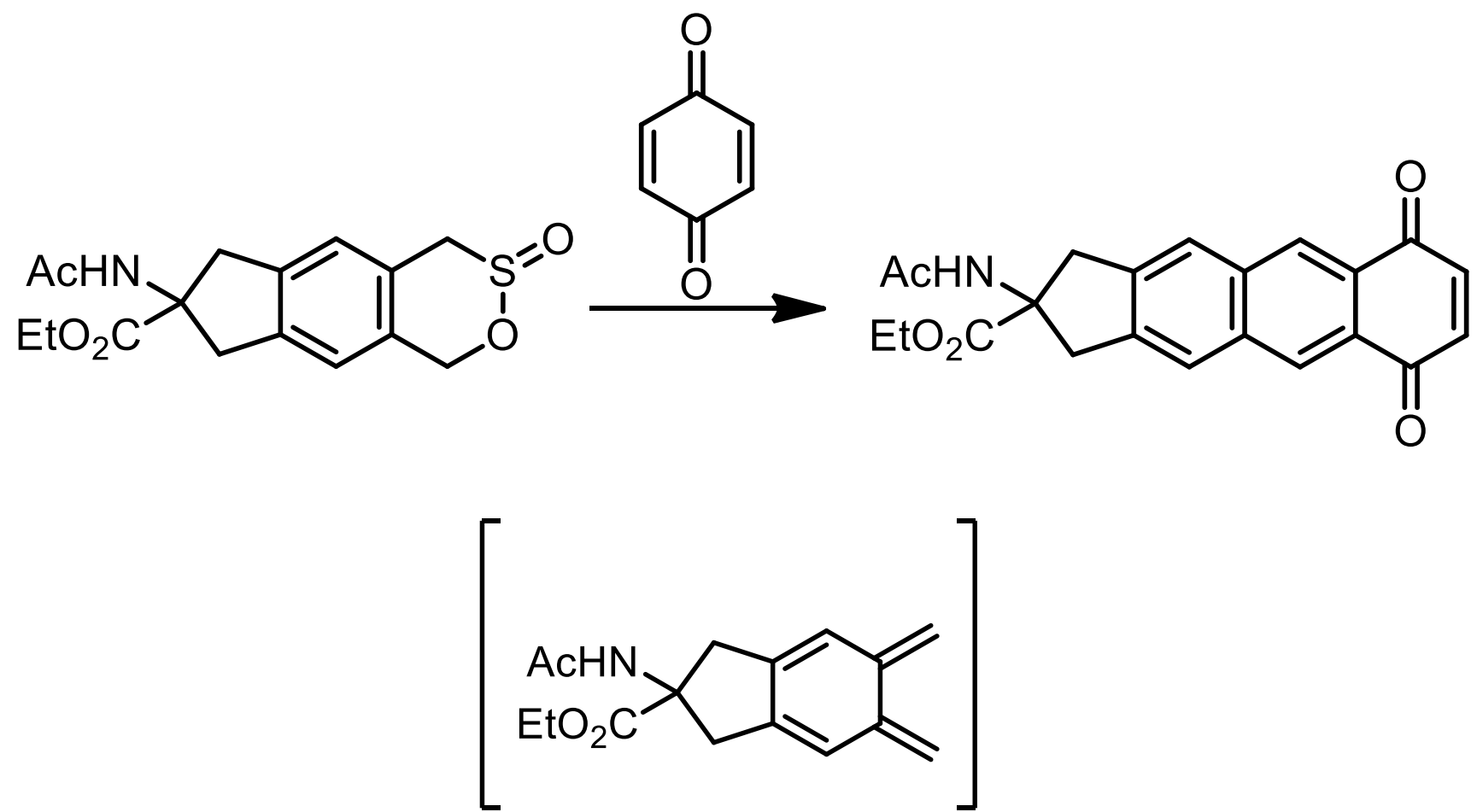


The first reaction is an electrocyclic opening of a cyclobutene ring.

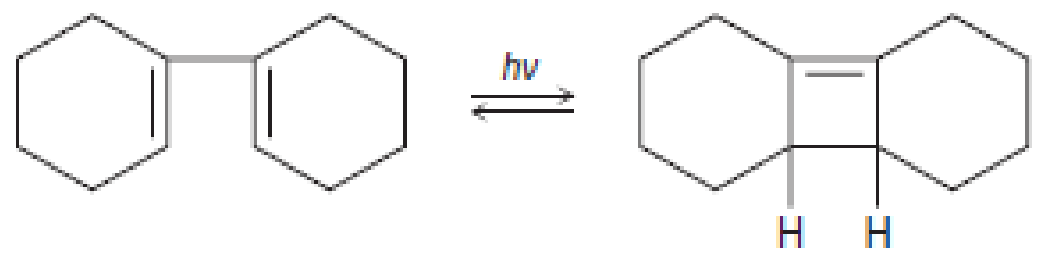


Formation of estrone methyl ether occurs by a Diels–Alder [4 + 2] cycloaddition.

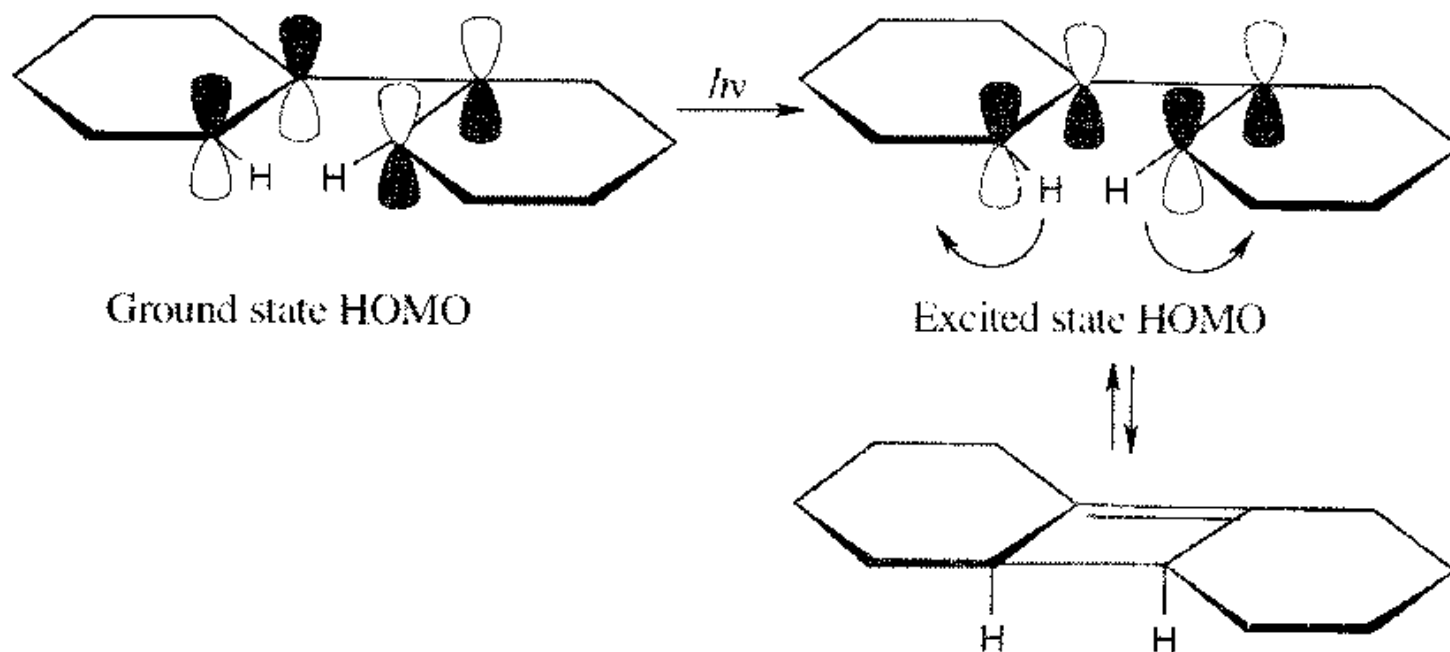
Εξηγείστε την αντίδραση



30-20 Θα αναμένατε η παρακάτω αντίδραση να πραγματοποιηθεί με συν-στροφικό ή με αντι-στροφικό μηχανισμό; Υποδείξτε τη στεreoχημεία του κυκλοβουτενικού προϊόντος και εξηγήστε την απάντησή σας.

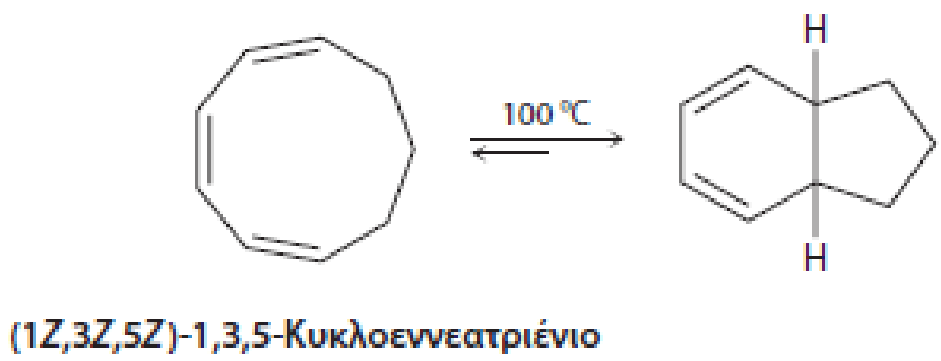


A photochemical electrocyclic reaction involving two electron pairs proceeds in a *disrotatory* manner (Table 30.1).

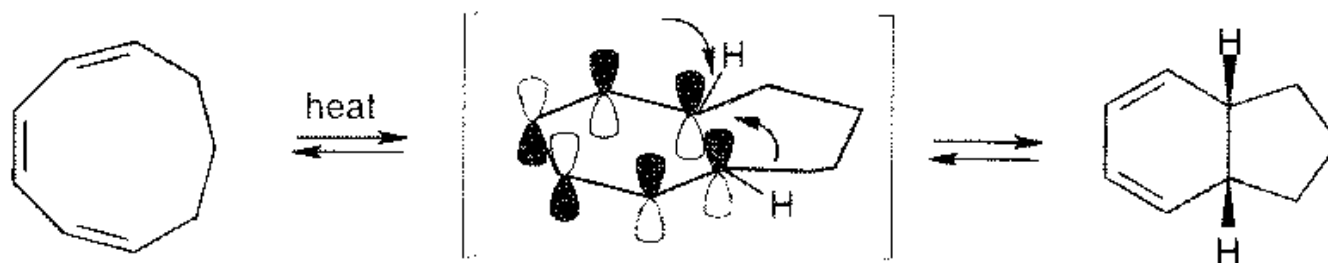


The two hydrogen atoms in the four-membered ring are *cis* to each other in the cyclobutene product.

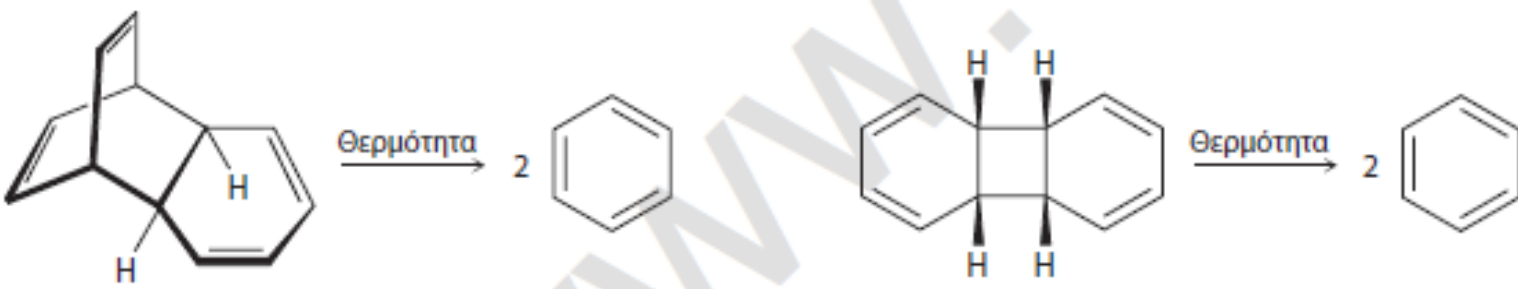
30-21 Κατά τη θέρμανση του (1Z,3Z,5Z)-κυκλοεννεατριενίου στους 100° C προκαλείται κυκλοποίηση και σχηματισμός ενός δικυκλικού προϊόντος. Πραγματοποιείται η αντίδραση συν-στροφικά ή αντι-στροφικά; Η στεreoχημική συσχέτιση μεταξύ των δύο τριτοταγών υδρογόνων στις συνδέσεις των δακτυλίων είναι *cis* ή *trans*;

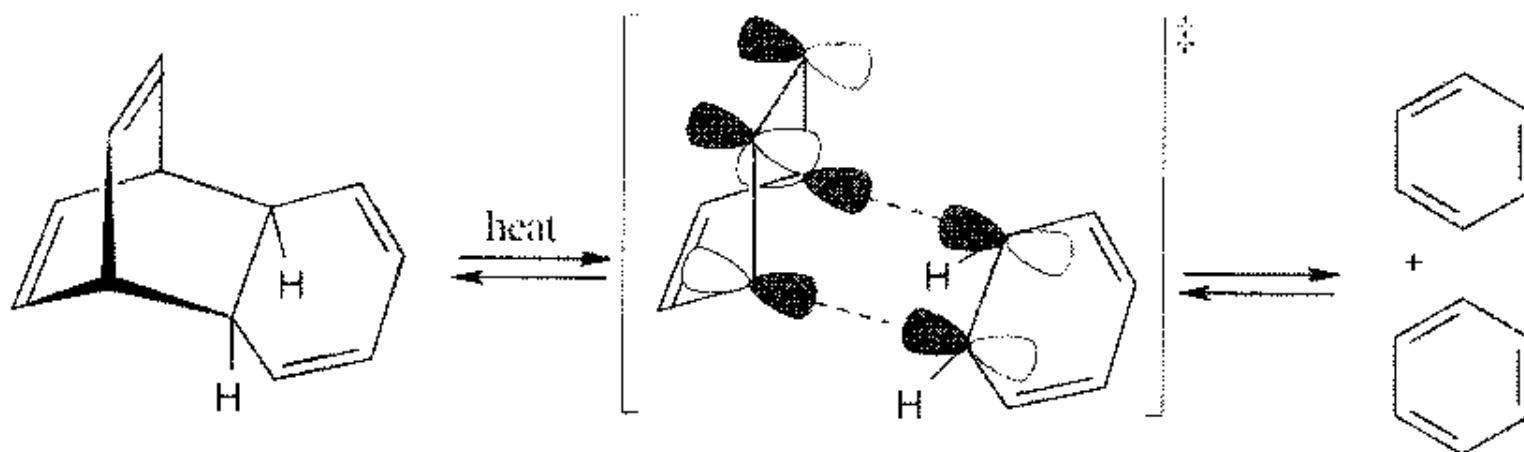


The cyclononatriene is a 6π electron system that cyclizes by a disrotatory route under thermal conditions. The two hydrogens at the ring junction have a cis relationship.

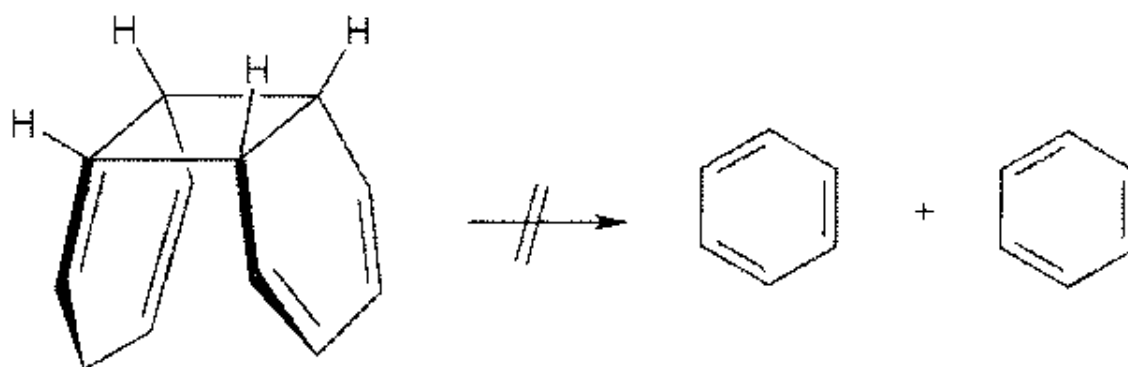


30-25 Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι πιθανότερο να πραγματοποιηθεί; Εξηγήστε

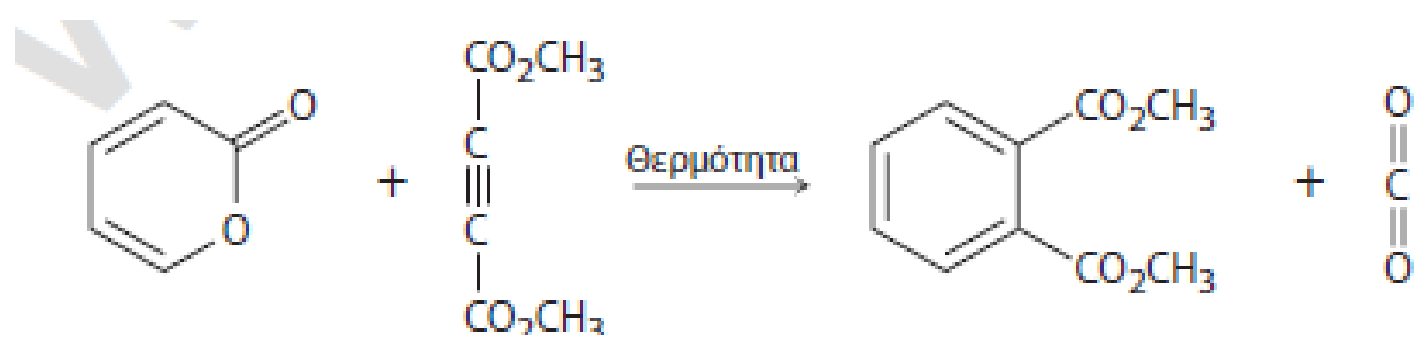




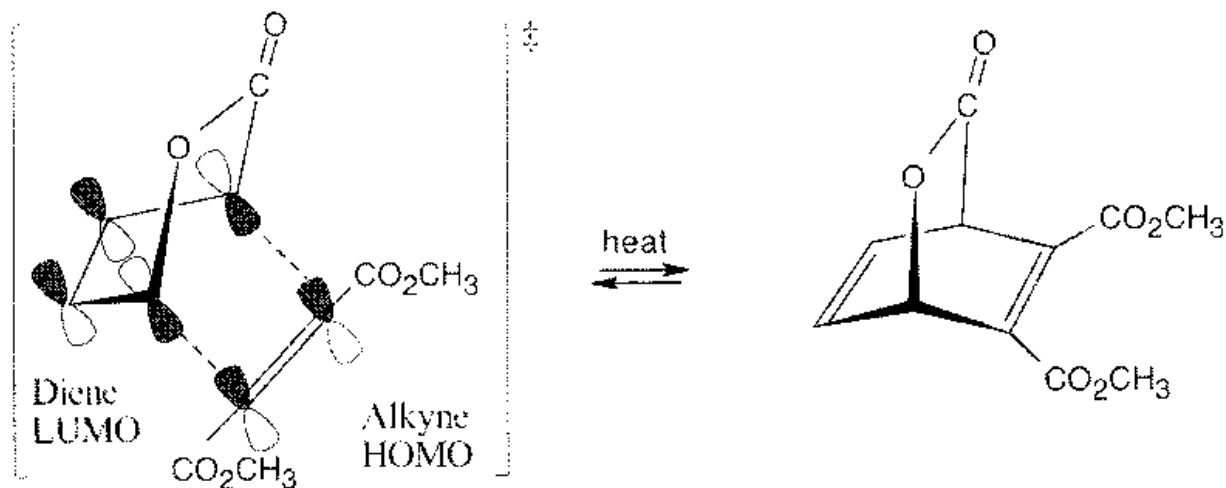
This reaction is a reverse $[4 + 2]$ cycloaddition. The reacting orbitals have the correct symmetry for the reaction to take place by a favorable suprafacial process.



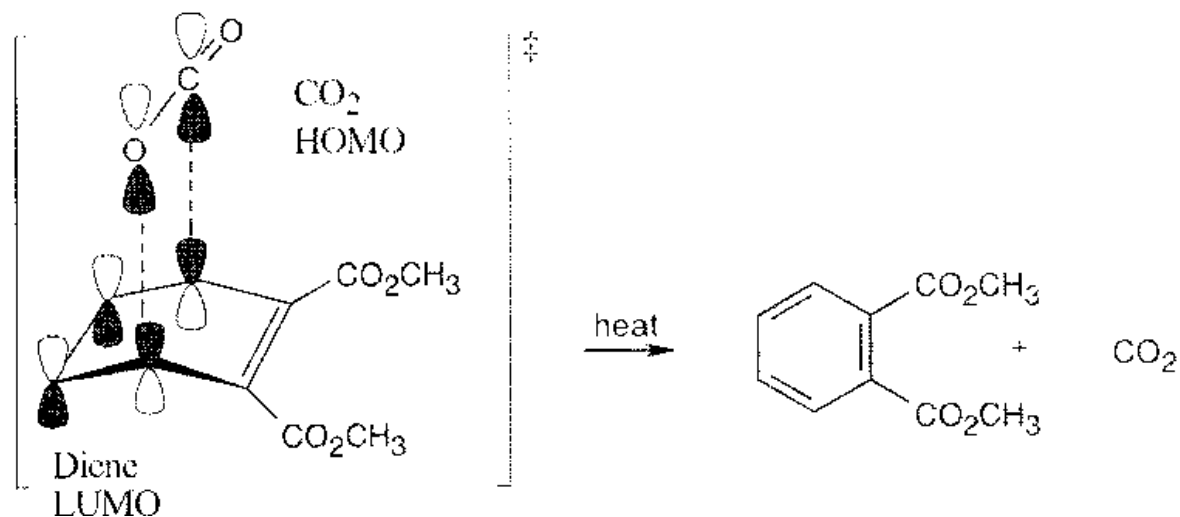
30-26 Η ακόλουθη αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων, το ένα είναι μια κυκλοπροσθήκη και το άλλο μια αντίστροφη κυκλοπροσθήκη. Προσδιορίστε τις δύο περικυκλικές αντιδράσεις και δείξτε πώς πραγματοποιούνται.



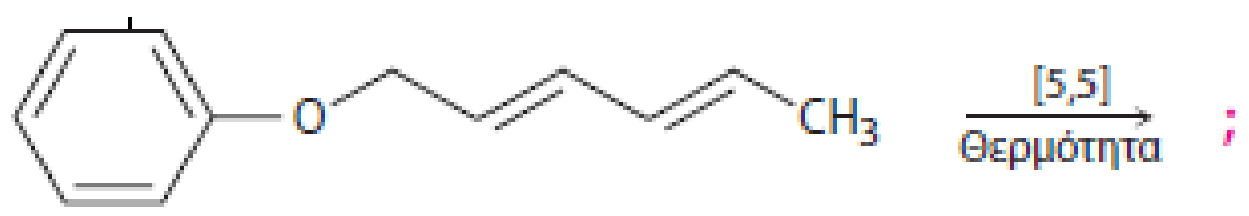
30.26

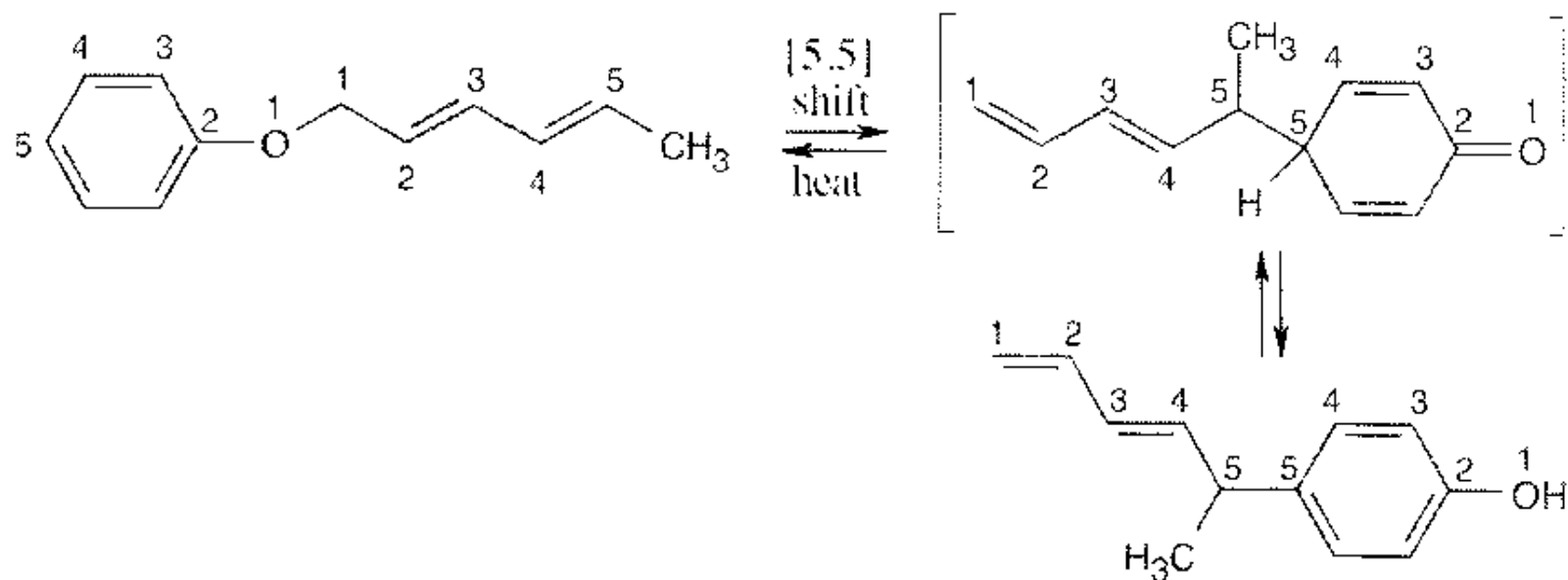


Formation of the bicyclic ring system occurs by a suprafacial [4 + 2] Diels-Alder cycloaddition process. Only one pair of π electrons from the alkyne is involved in the reaction; the carbonyl π electrons are not involved.



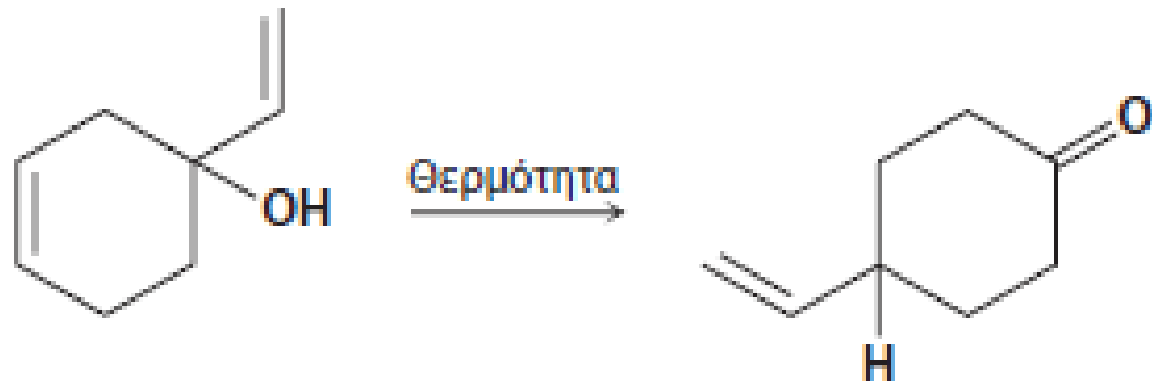
30-28 Προβλέψτε το προϊόν της παρακάτω περικυκλικής αντίδρασης. Αποτελεί αυτή η [5,5] σιγματροπική μετατόπιση μια *supra*-μετωπική ή μια *antara*-μετωπική διαδικασία.



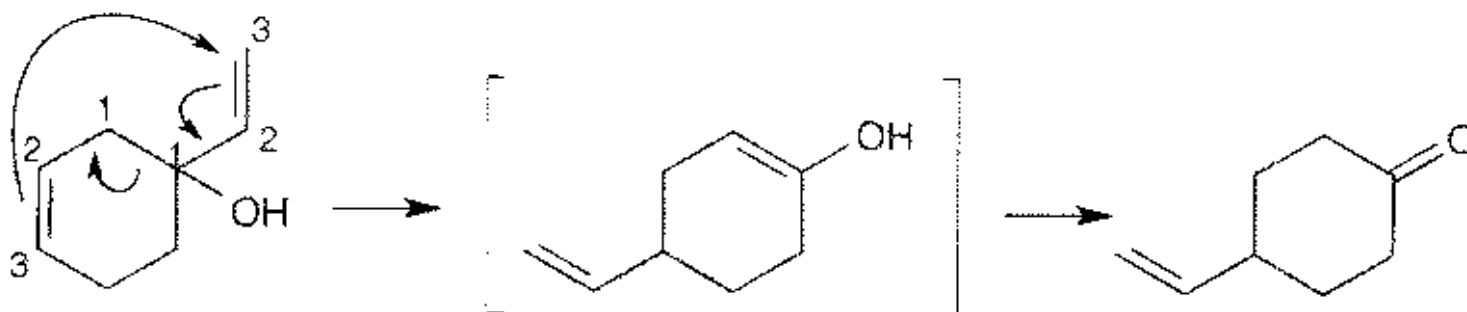


This thermal sigmatropic rearrangement is a suprafacial process since five electron pairs are involved in the reaction.

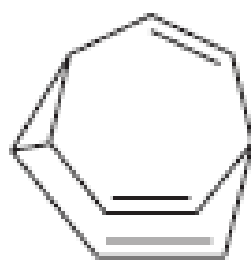
30-29 Προτείνετε τον μηχανισμό του παρακάτω μετασχηματισμού που είναι μια περικυκλική αντίδραση.



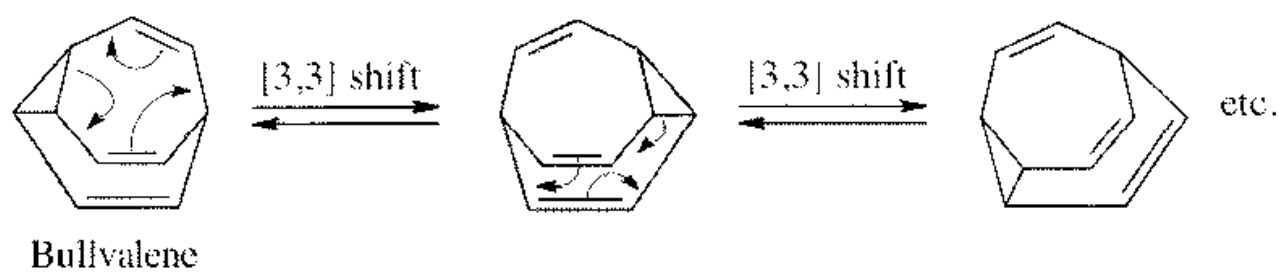
The product of this [5,5] sigmatropic rearrangement is an enol that tautomerizes to a ketone.



30-37 Στο φάσμα ^1H NMR του μπουλβαλενίου στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ εμφανίζεται μία και μοναδική απλή κορυφή στα $4,22\text{ }\delta$. Εξηγήστε.



Μπουλβαλένιο



Bullvalene can undergo [3,3] sigmatropic rearrangements in all directions. At $100\text{ }^\circ\text{C}$, the rate of rearrangement is fast enough to make all hydrogen atoms equivalent, and only one signal is seen in the ^1H NMR spectrum.