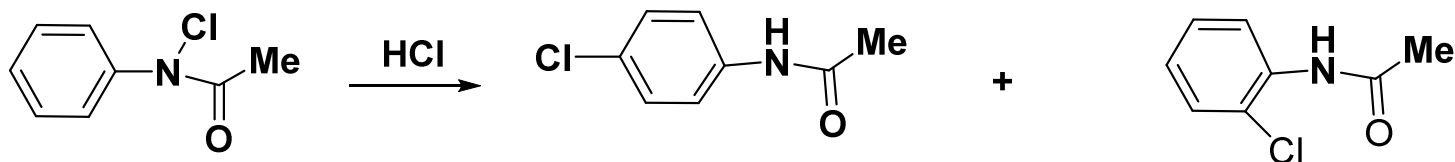
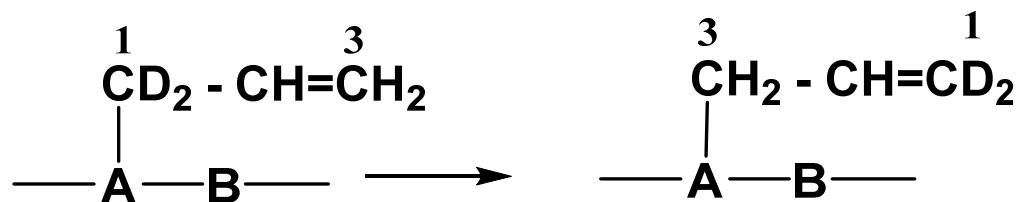
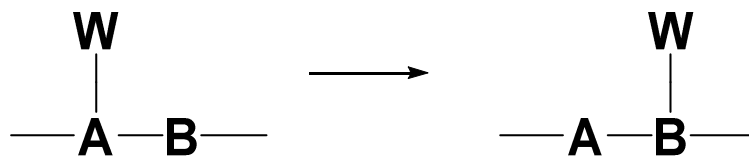
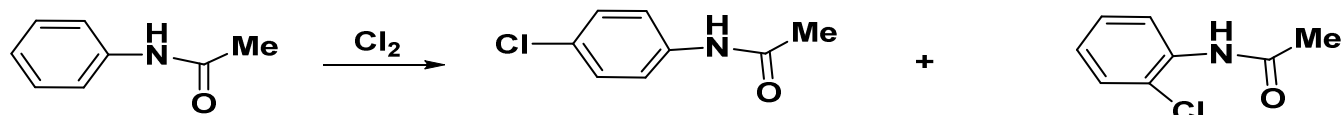


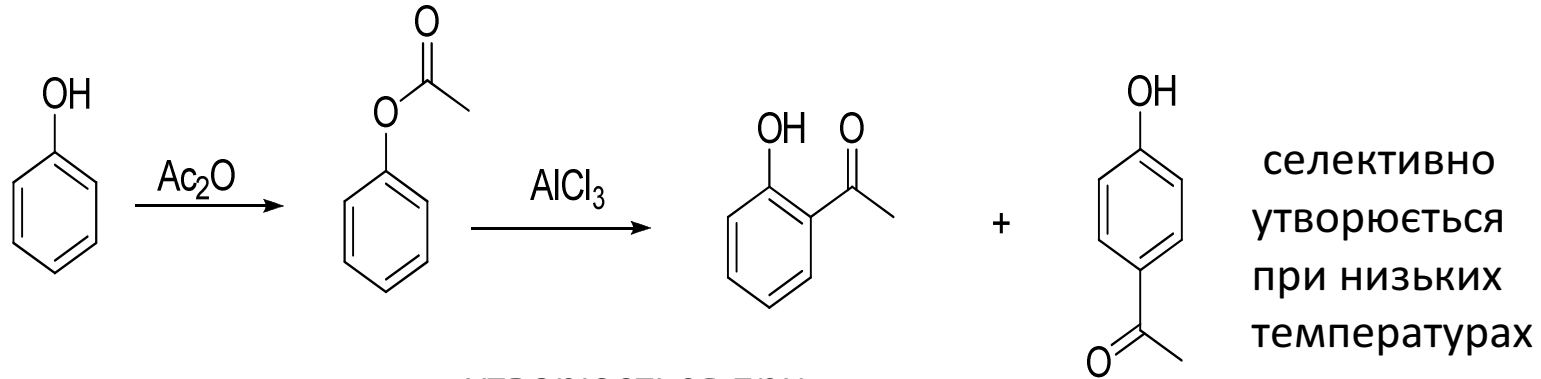
## Внутрішньомолекулярні перегрупування



Перегрупування Ортона

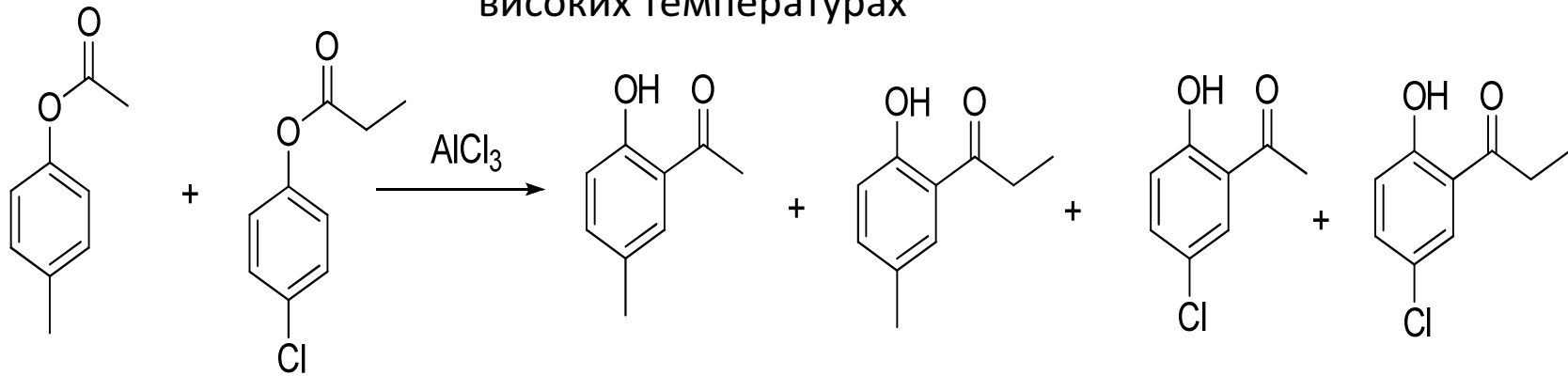


## Перегрупування Фріса



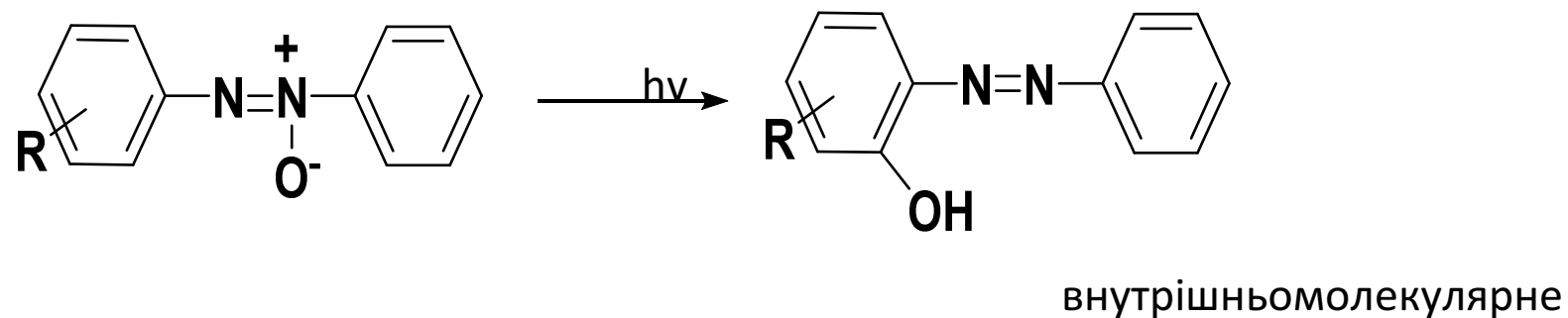
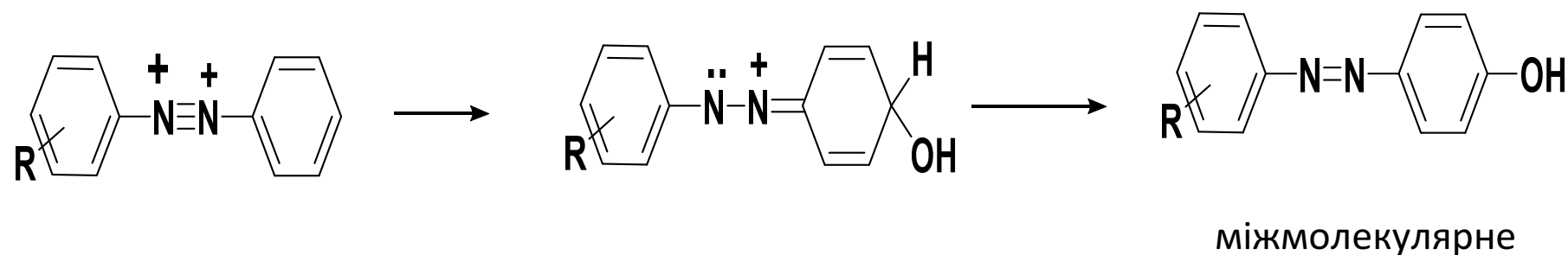
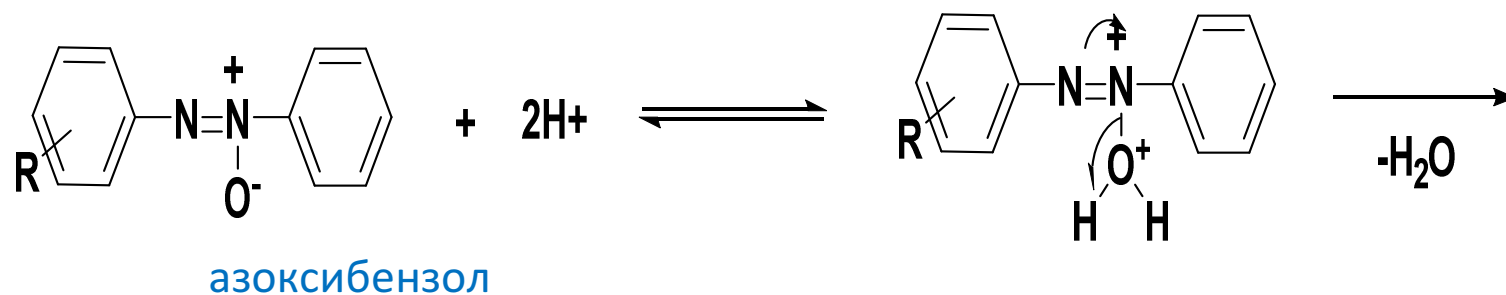
селективно  
утворюється  
при низьких  
температурах

утворюється при  
високих температурах



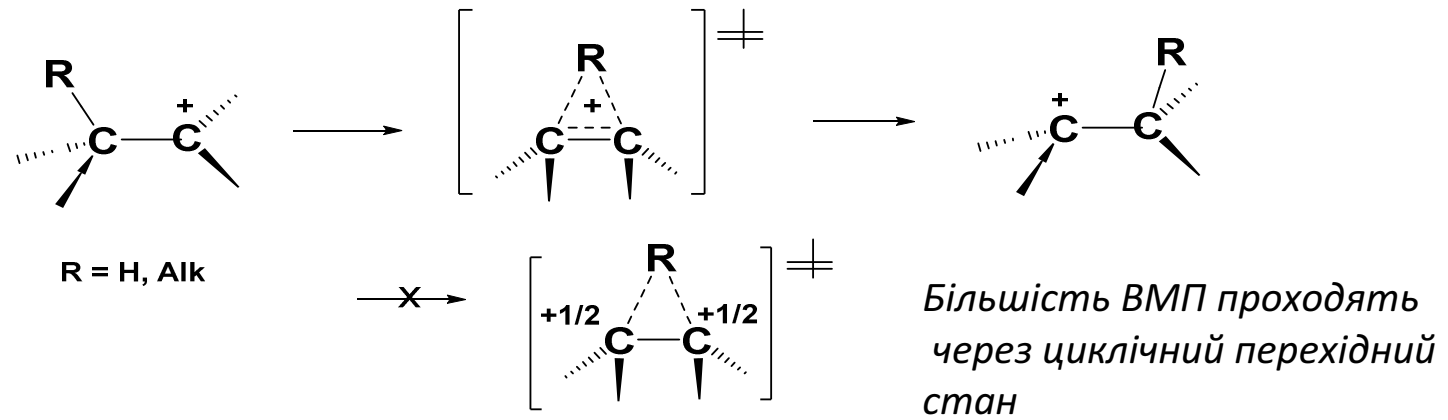
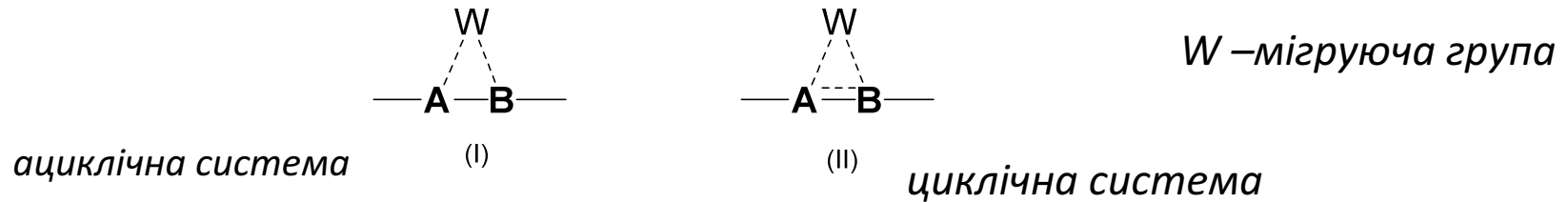
Проходить міжмолекулярно

## Внутрішньомолекулярні перегрування : перегрупування Валлаха

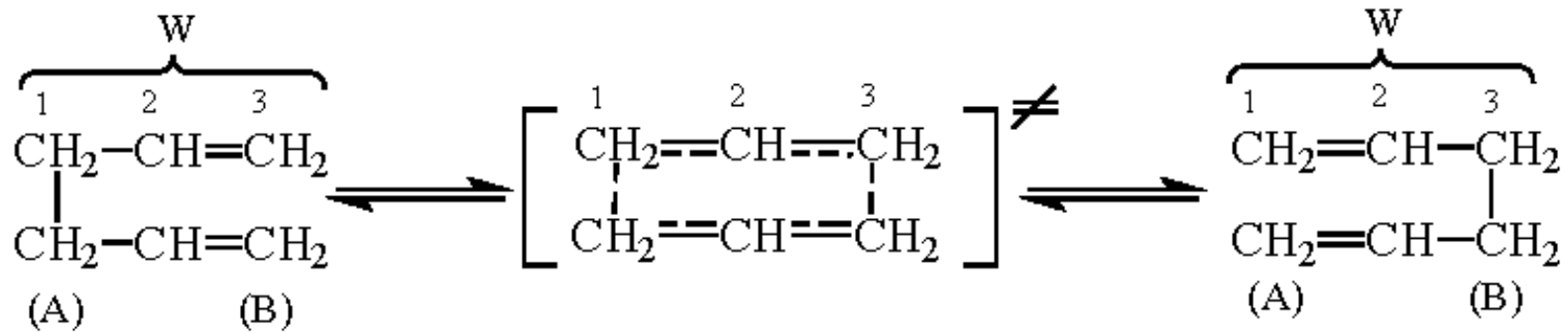


Циклічний перехідний стан, стерео- і регіоселективність

## Циклічний перехідний стан

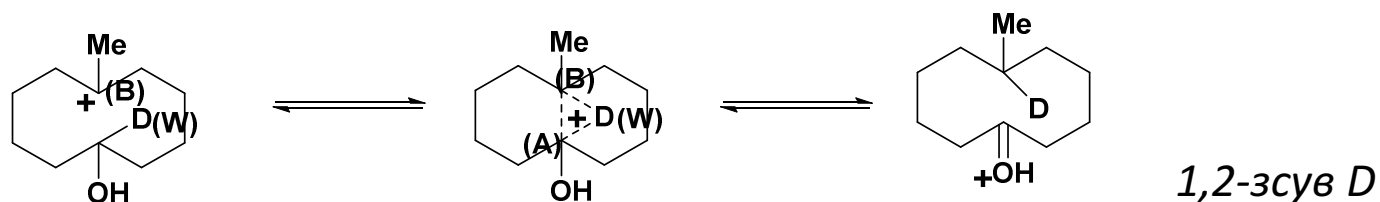


## Перегрупування Коупа

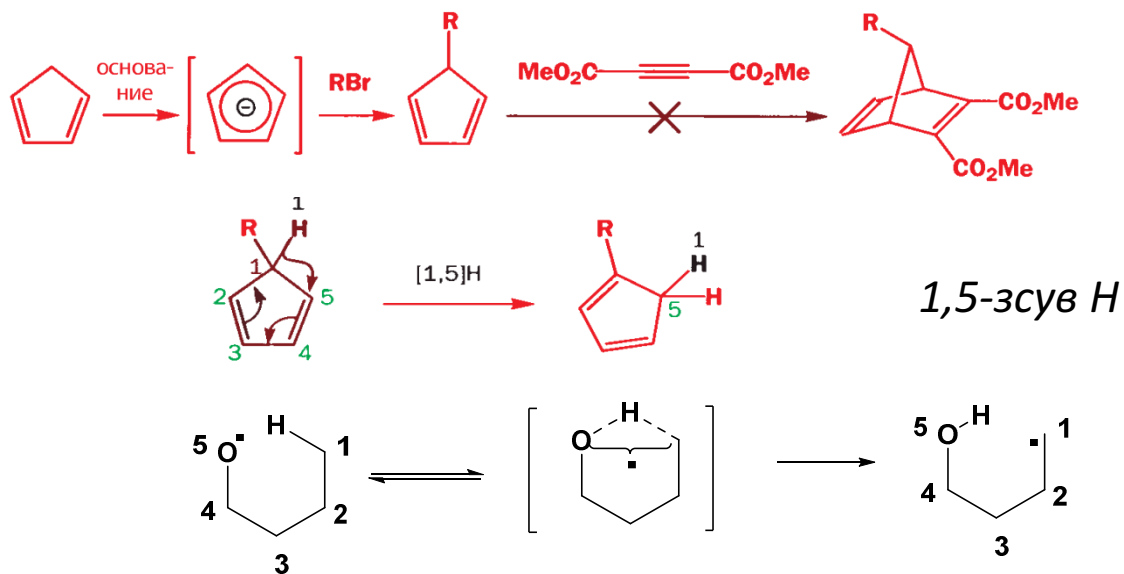


*Ізомеризація мігруючої групи*

## Циклічний перехідний стан



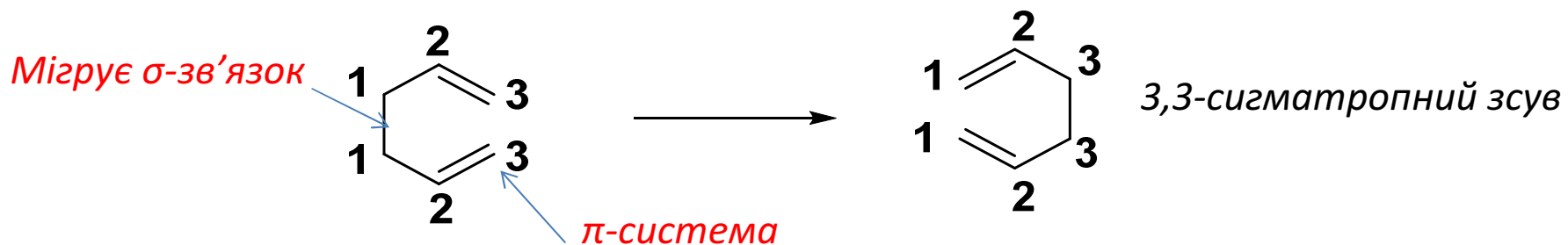
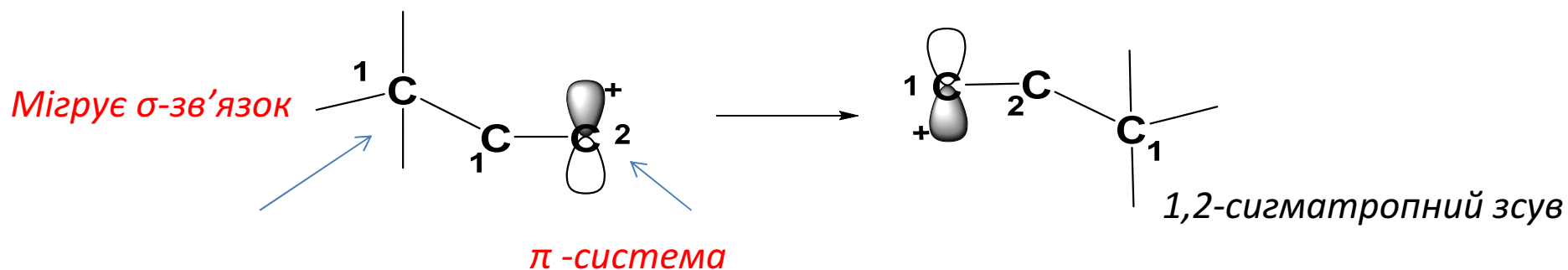
*Далекі перегрупування в 8-11 членних карбкатіонах проходять через безпосередню взаємодію, не включаючи метиленовий момтик.*



*1,5-перегрупування вільних радикалів (перехідний стан не перциклічний)*

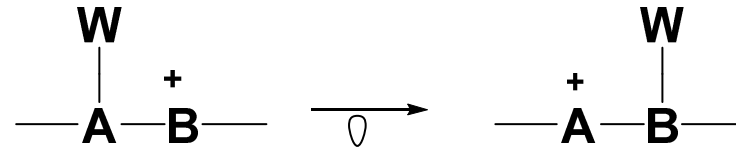
## Класифікація перегрупувань

- Перегрупування які проходять через ароматичний перехідний стан називаються сигматропними зсувами.
- Реакція називається  $[i,j]$  сигматропним зсувом якщо  $\sigma$ - зв'язок із положення 1 переходить в положення  $i,j$ .



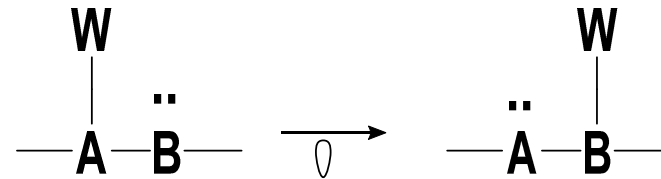
## Типи перегрупувань

- 1. Перегрупування до електронодефіцитного центру (нуклеофільні або аніотропні):

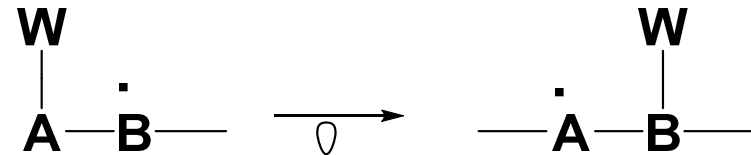


*Перегрупування в електронодефіцитних системах називаються секстетними*

- 2. Перегрупування до електрононадлишкового центру (електрофільні):



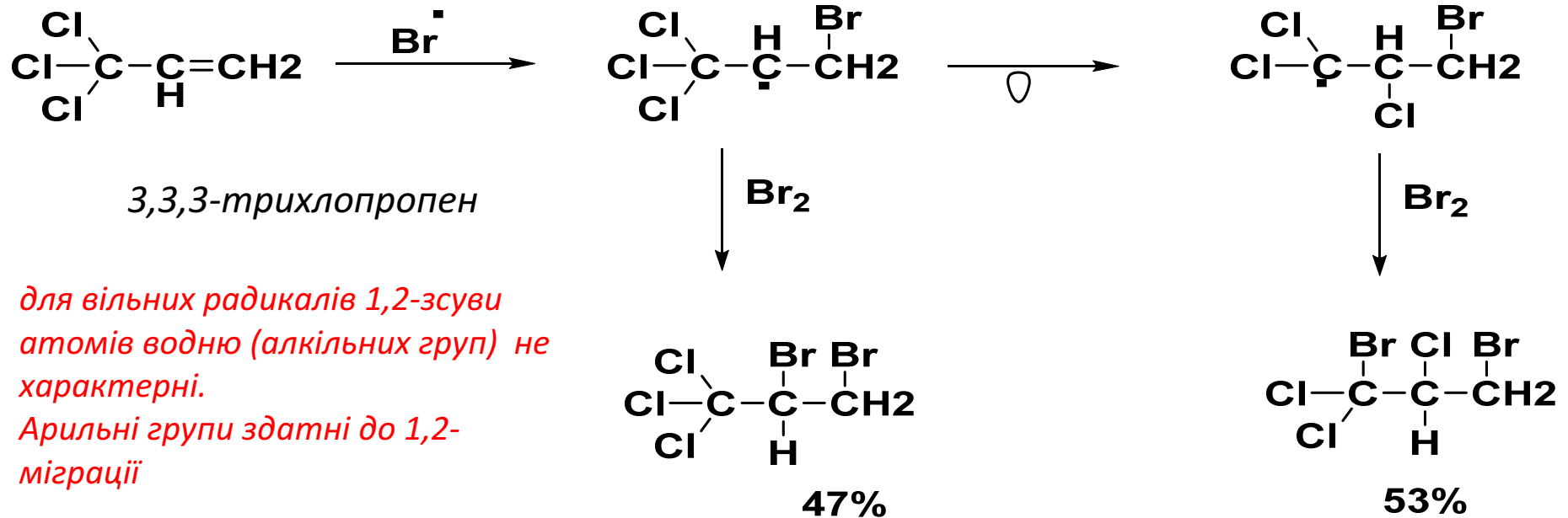
- 3. Перегрупування вільних радикалів



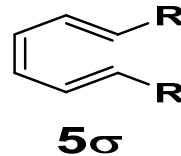
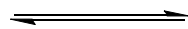
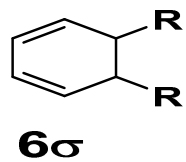
- 4. Перегрупування в нейтральних  $\pi$ -системах (електроциклічні реакції)

*Можна віднести до кільчато-ланцюгової таутомерії*

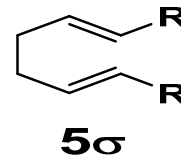
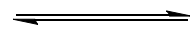
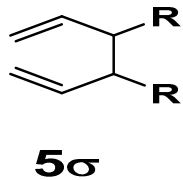
## Перегрупування радикалів і перегрупування в нейтральних системах



для вільних радикалів 1,2-зсуви атомів водню (алкільних груп) не характерні.  
Арильні групи здатні до 1,2-міграції



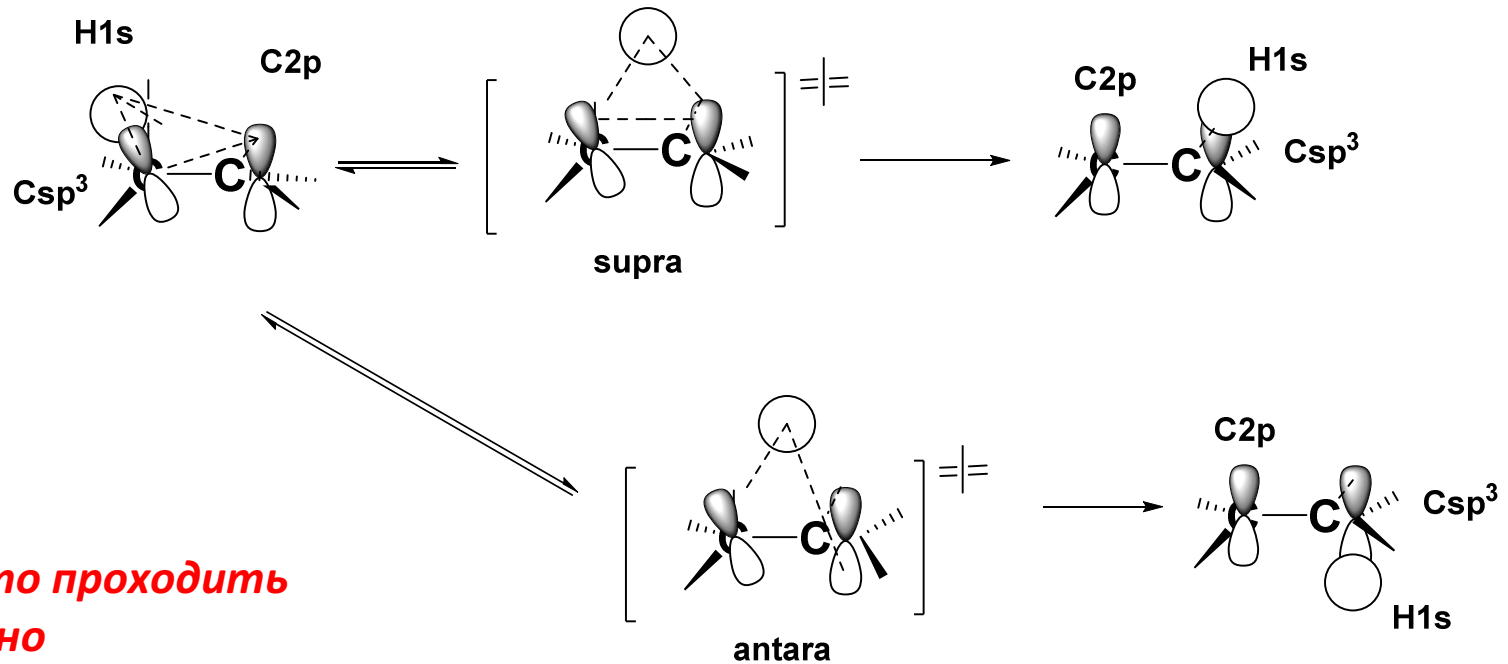
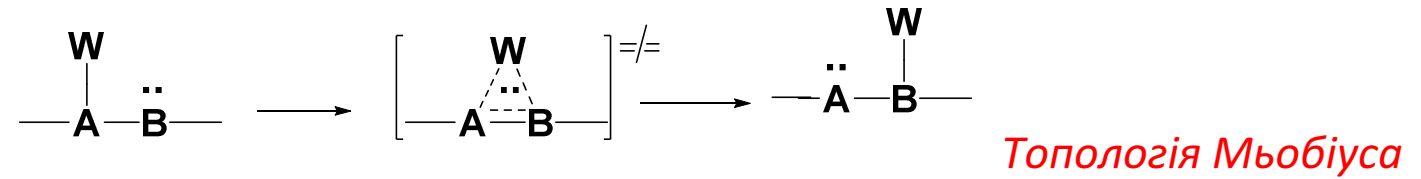
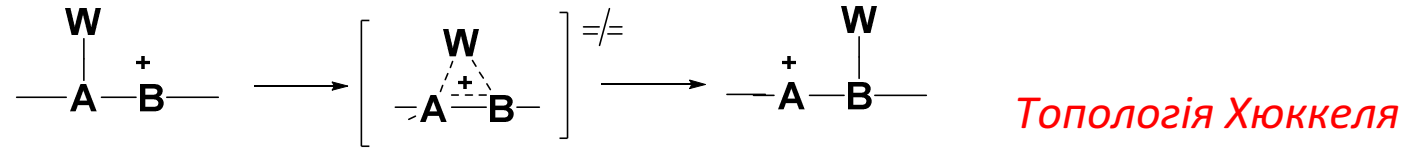
(електроциклічне перегрупування)



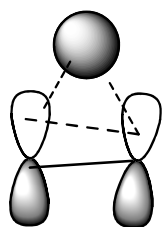
(сигматропний зсув)



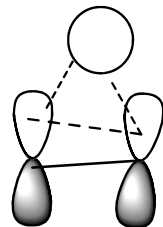
## [1,2]-сигматропні зсуви



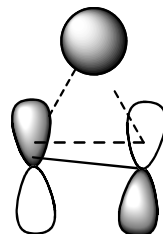
## [1,2]-сигматропні зсуви



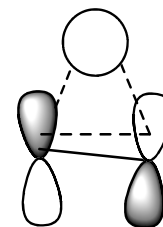
2 inv



0 inv



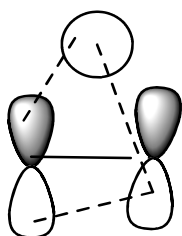
2 inv



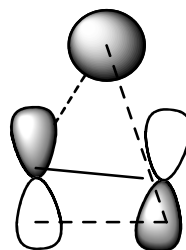
2 inv

Число інверсій парне або дорівнює нулю – топологія Хюккеля, ароматичний ПС

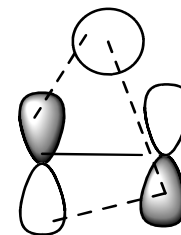
**Міграція H в карбокатионах повинна проходити супраповерхнево**



1 inv



1 inv



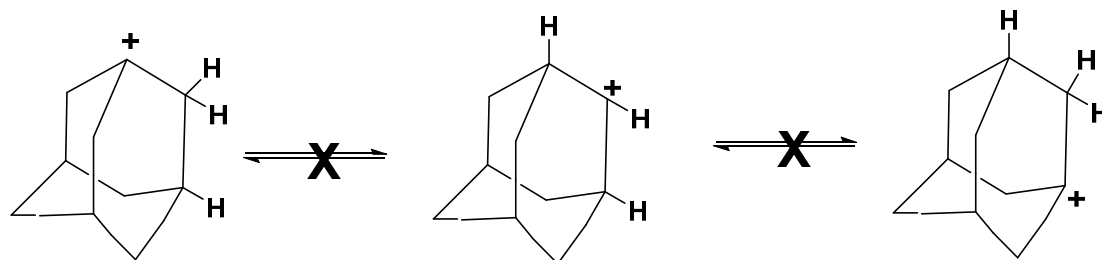
3 inv

Число інверсій непарне – топологія Мьобіуса, антиароматичний ПС.

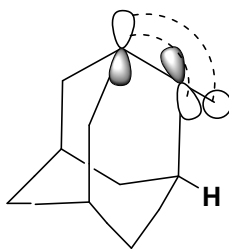
**Міграція H в карбоаніонах повинна проходити антаповерхнево**

## [1,2]-сигматропні зсуви: супраповерхневі і антараповерхневі

*Доказ існування трьохчленного перициклу в нуклеофільних міграціях*

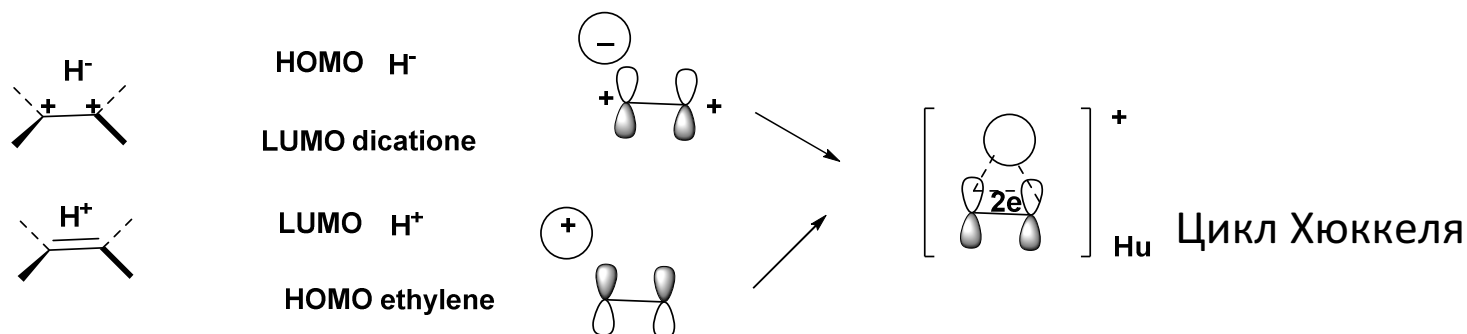


*Адамантильний катіон надзвичайно стабільний, не перегрупується навіть при 180о С: стерично неможливе перекривання 2p-орбіталі електрондефіцитного центру і sp3-орбіталі.*

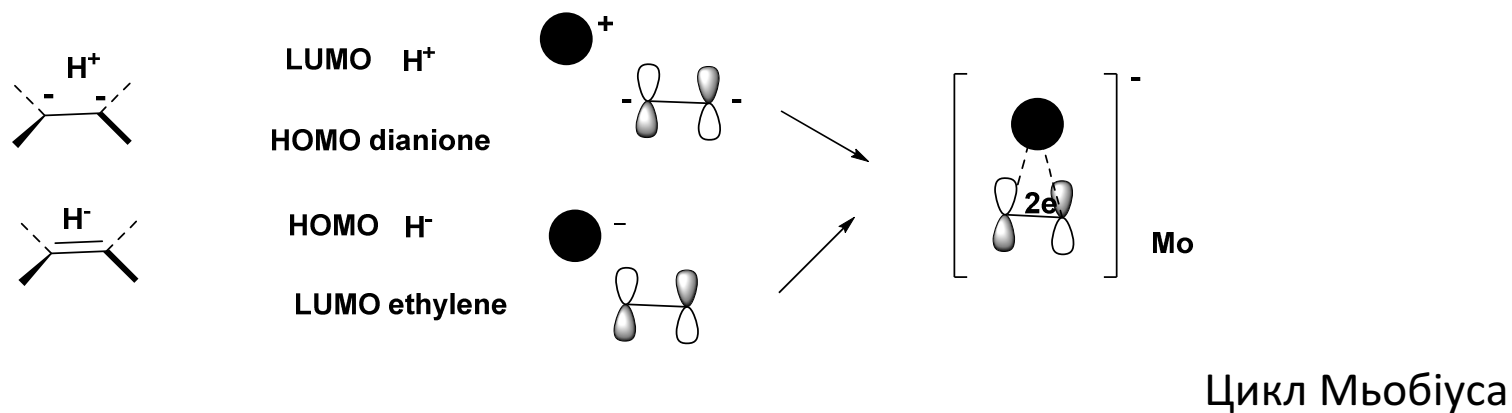


# Міграція протона і гідрид-іона

Нуклеофільні перегрупування (A=B=C, W = H).

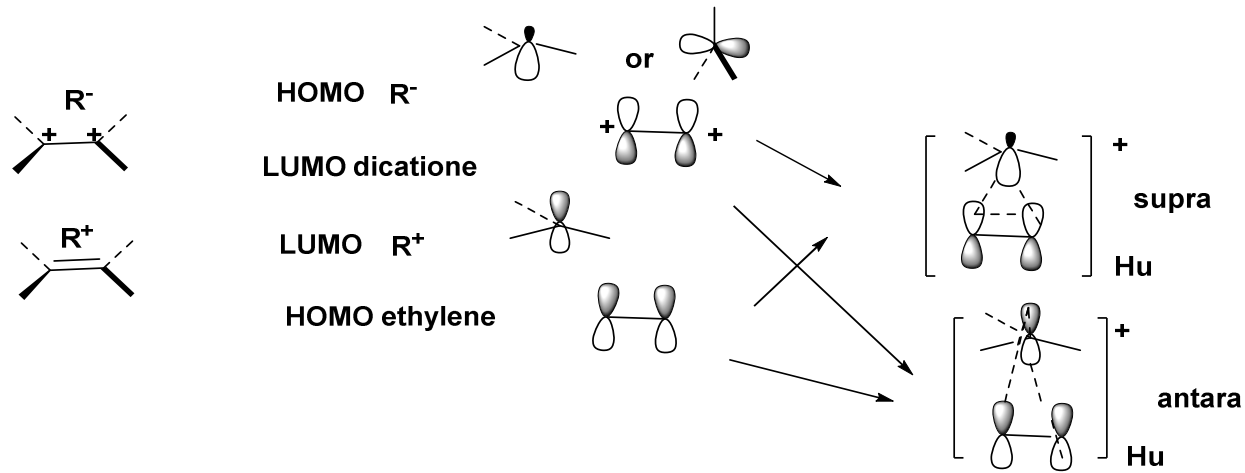


Електрофільні перегрупування (A=B=C, W = H).

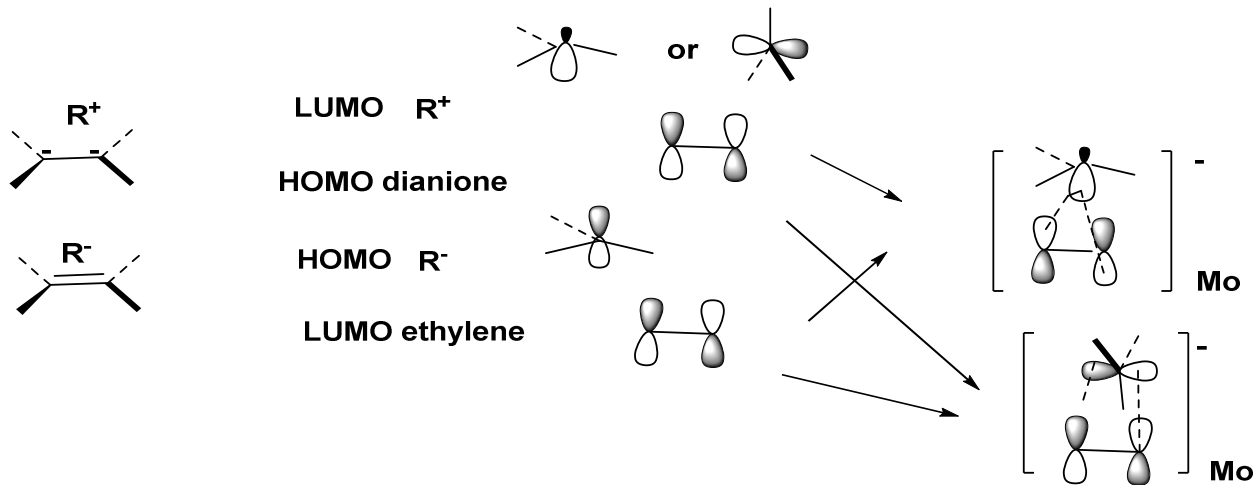


# Міграція алкільних груп

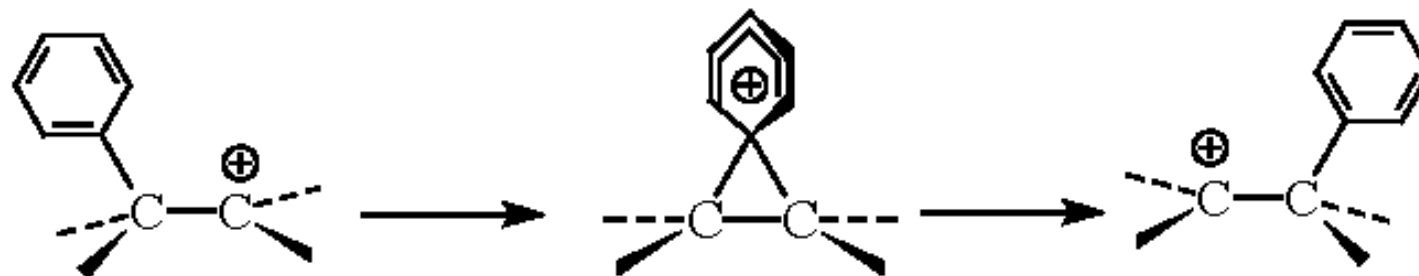
*Нуклеофільні перегрупування проходять із збереженням конфігурації мігруючої алкільної групи*



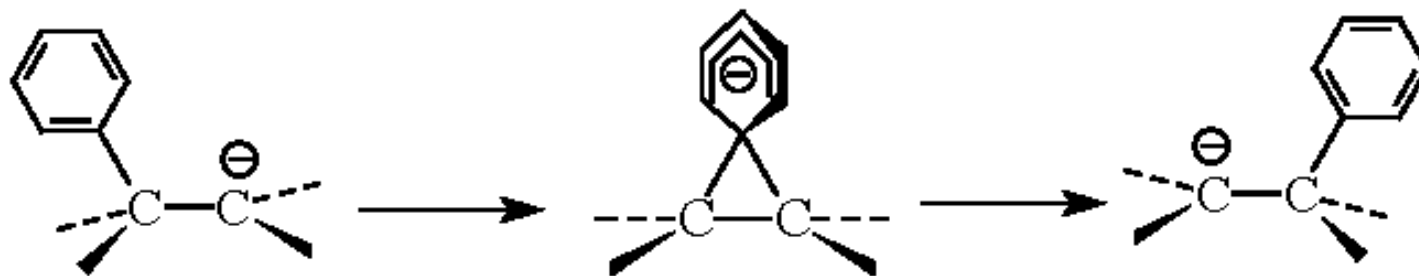
## Електрофільні перегрупування



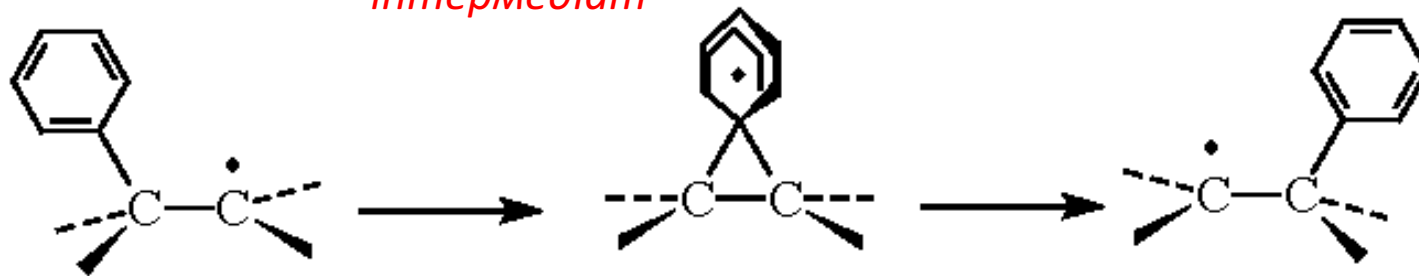
## Міграція арильних груп



*Інтермедіат – класичний катіон*

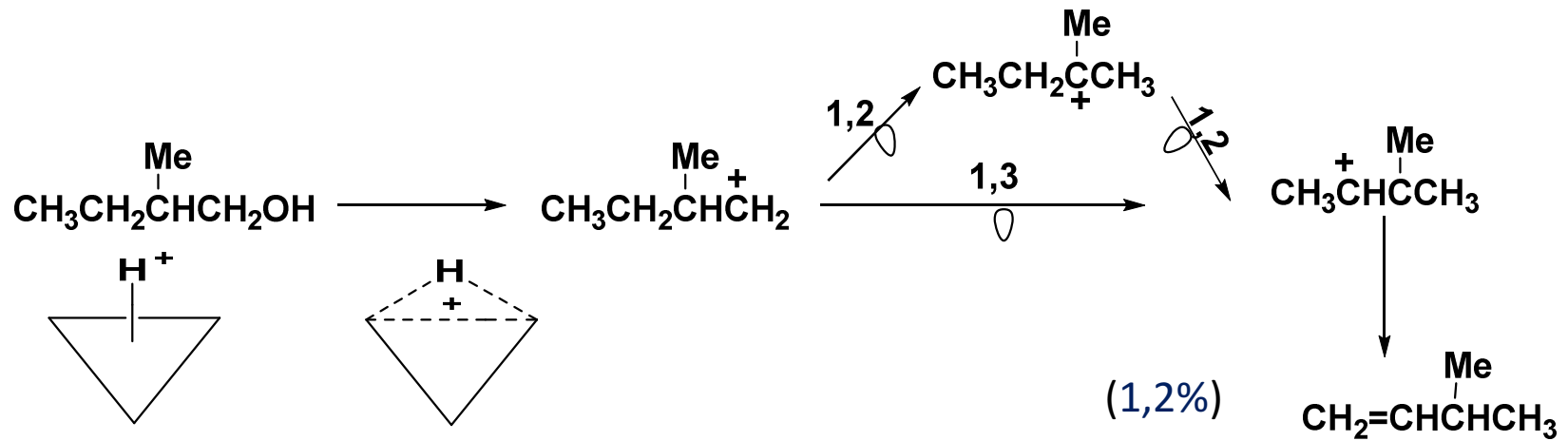
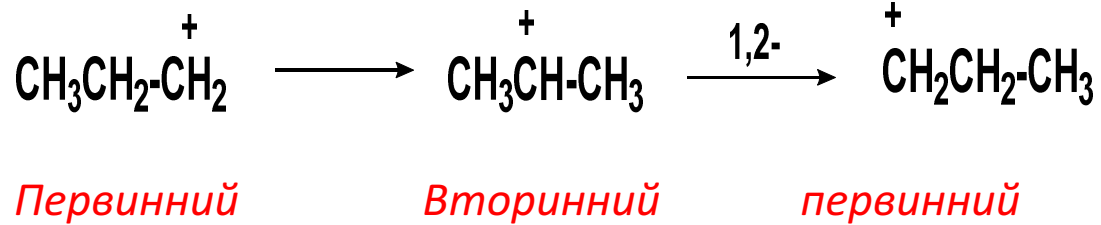
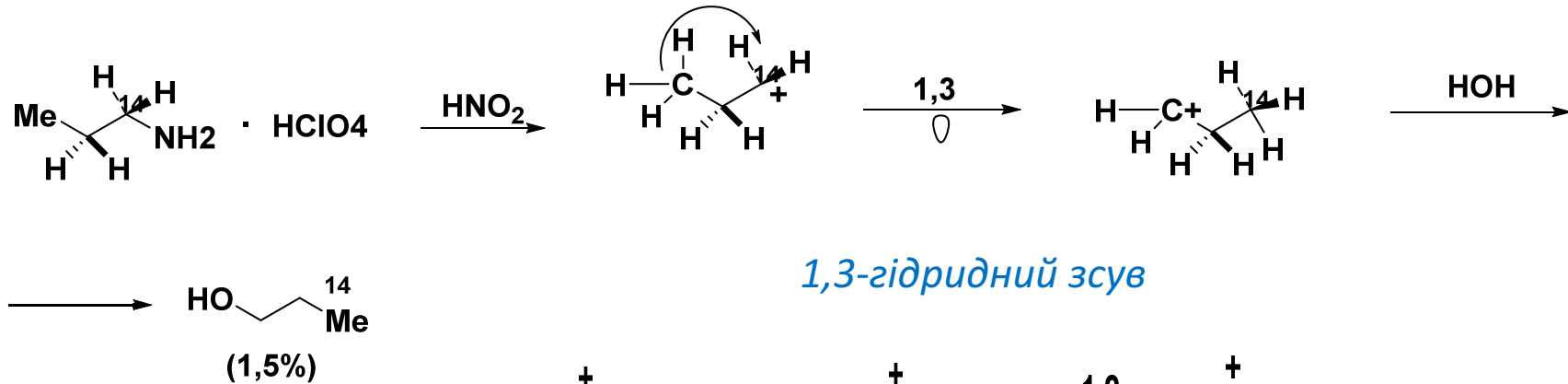


*інтермедіат*



*Можна розглядати як внутрішньомолекулярне заміщення, які проходять через утворення циклогексадієнільного катіона (аніона або радикала).*

## Далекі нуклеофільні перегрупування



Перехідні стани 1,3-гідридного стану

гомо-[1,2]-сигматропний зсув

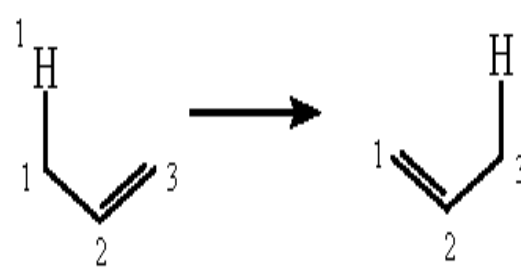
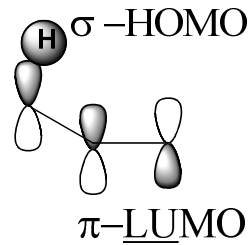
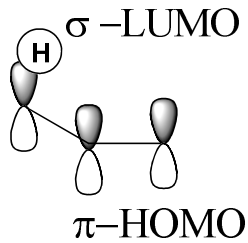
Пояснюють проходження деяких ПГ  
в кислих середовищах

## Сtereохімія нуклеофільних перегруповань за відсутності перешкод вільному обертанню навколо зв'язку А-В

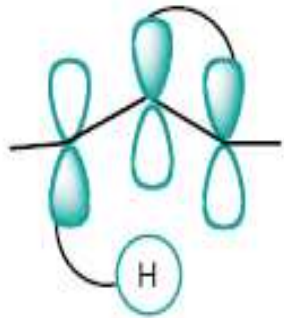
Неперегрупований W-A-B+	Перегрупований A-B-W+	Сtereохімія W	Сtereохімія B	Сtereохімія A
стабільний	стабільний	збереження	рацемізація	рацемізація
нестабільний	стабільний	збереження	інверсія	рацемізація
стабільний	нестабільний	збереження	рацемізація	інверсія
нестабільний	нестабільний	збереження	інверсія	інверсія



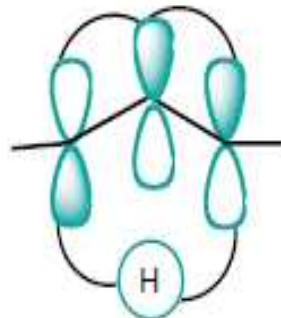
# Класифікація перегрупувань



[1,3]-сигма-тропный  
сдвиг



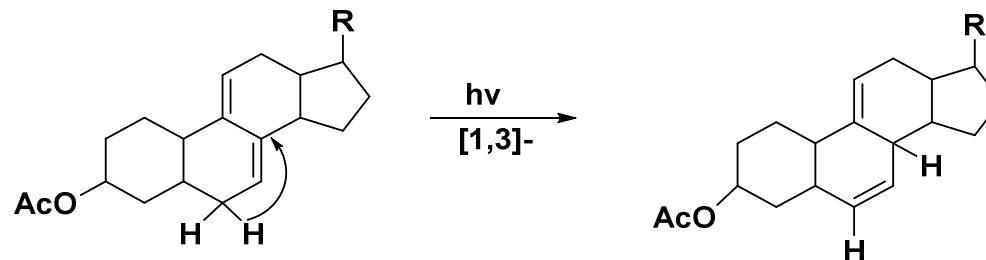
Orbital interactions in  
the parent system



Completing the circuit  
across the bottom face

Two Phase Inversions  
Hückel Topology  
Four Electrons  
Forbidden thermally

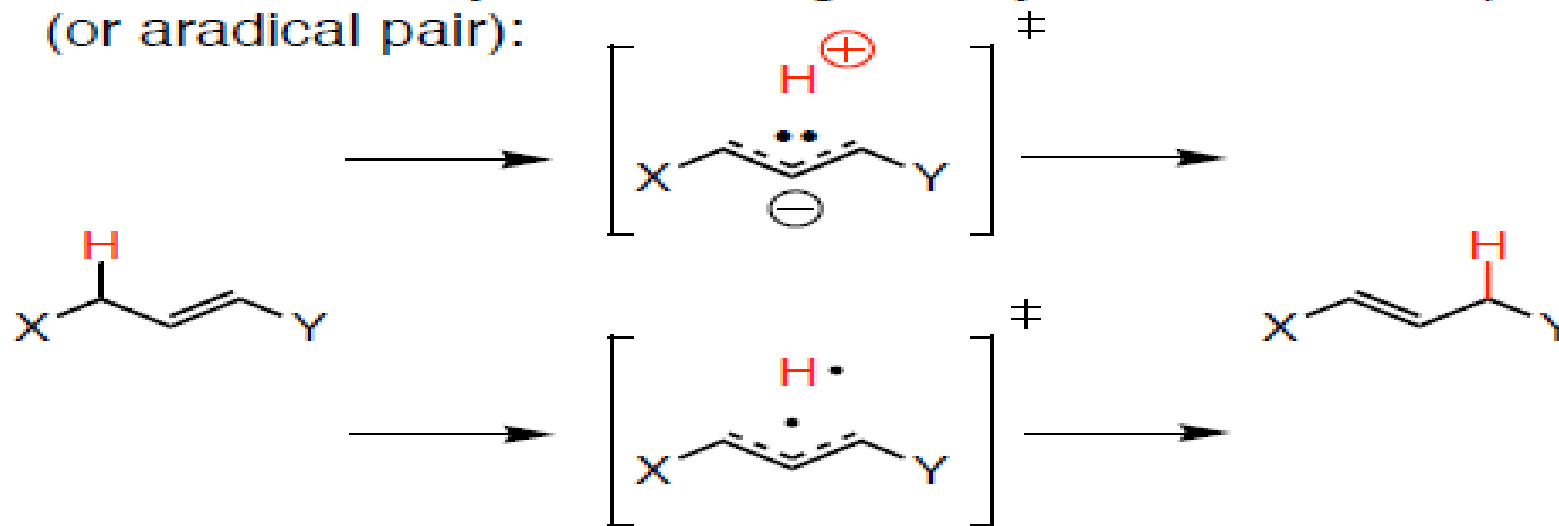
**Супраповерхневий зсув (Аром. М)**



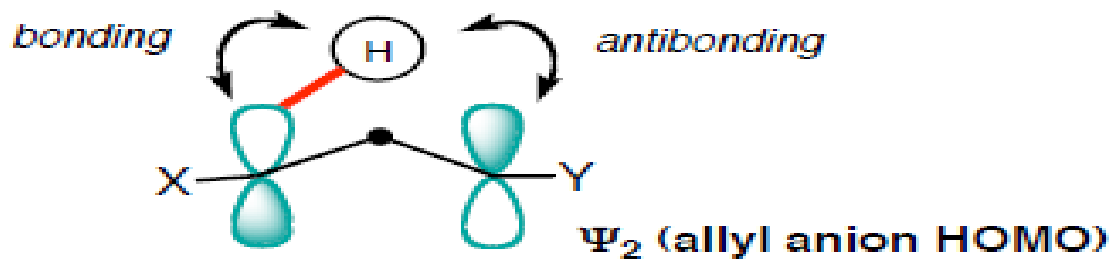
## 1,3-сигматропні зсуви

### [1,3] Sigmatropic Rearrangements (H migration)

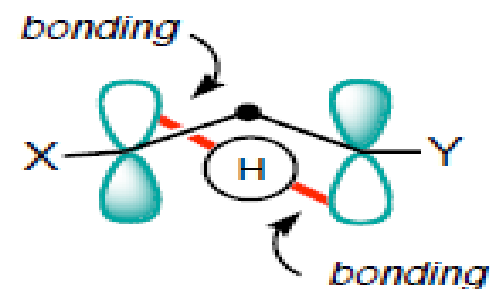
Construct TS by considering an allyl anion and the proton (or aradical pair):



Proton 1S (LUMO)



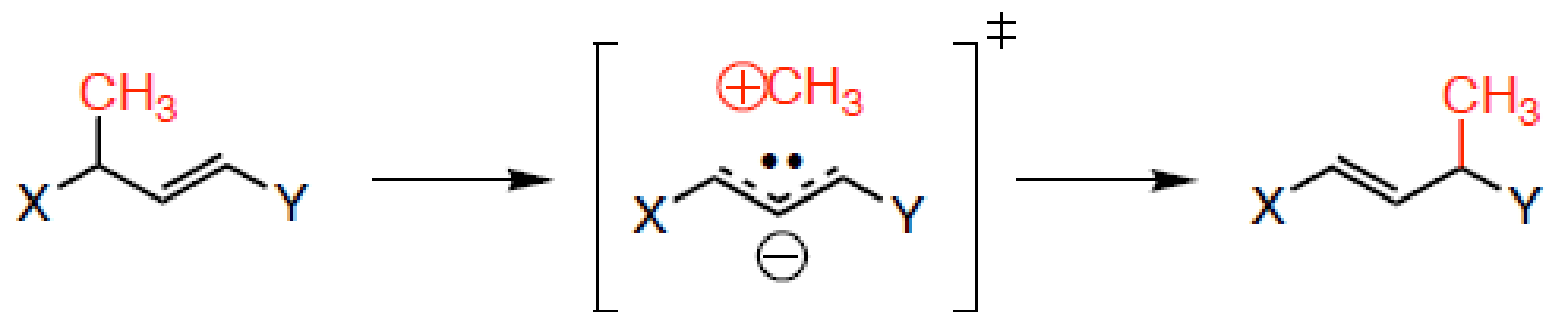
*Suprafacial Geometry*



*Antarafacial Geometry*

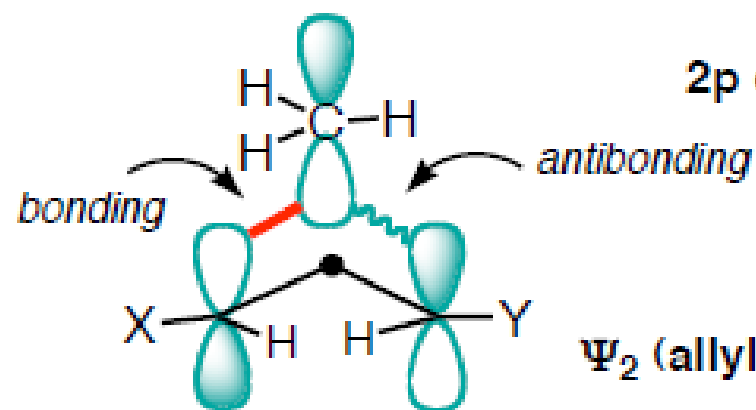
# 1,3-сигматропні зсуви

## [1,3] Sigmatropic Rearrangements (C migration)



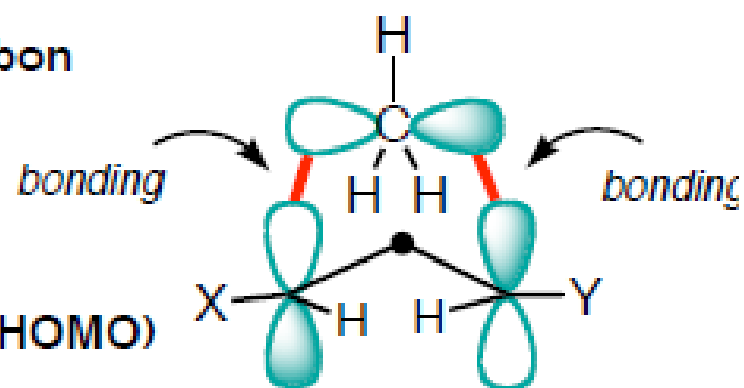
Construct TS by considering an allyl anion and the methyl cation:

*Retention at carbon*



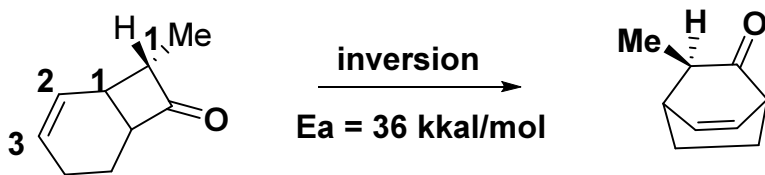
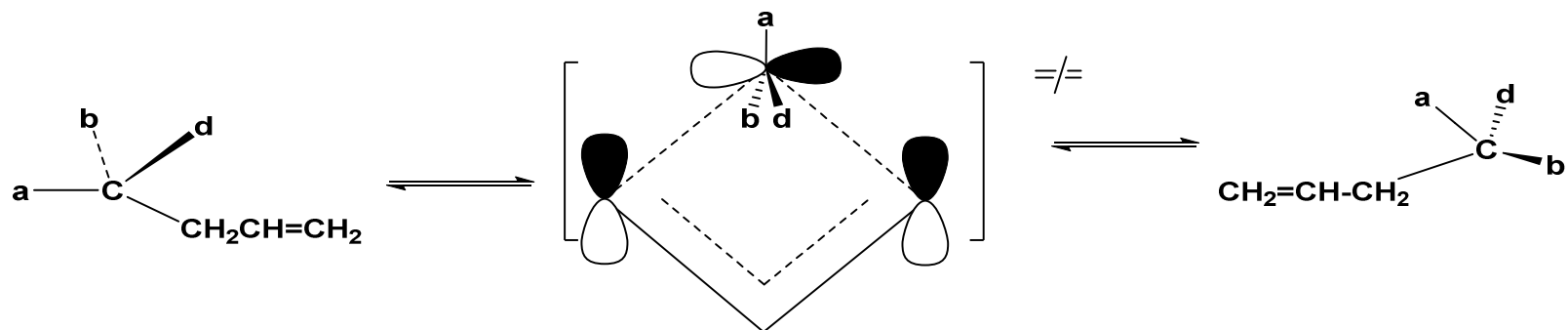
*Suprafacial on allyl fragment*

*Inversion at carbon*

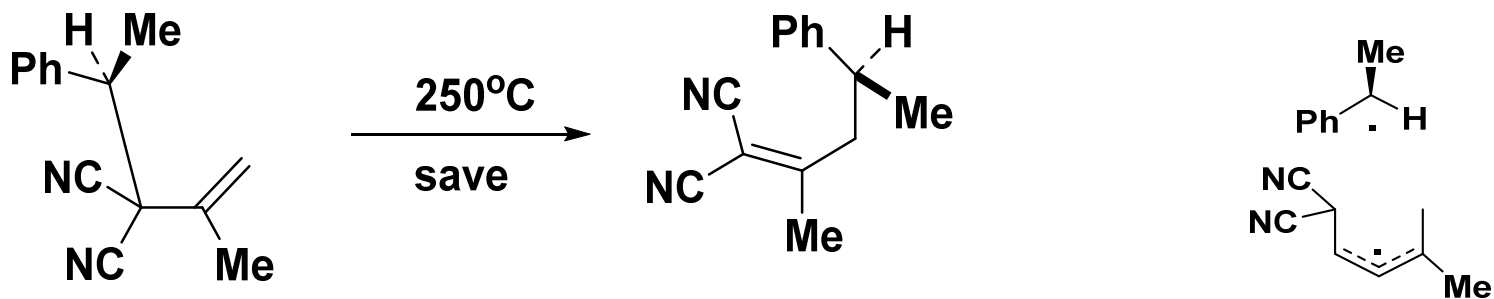


*Suprafacial on allyl fragment*

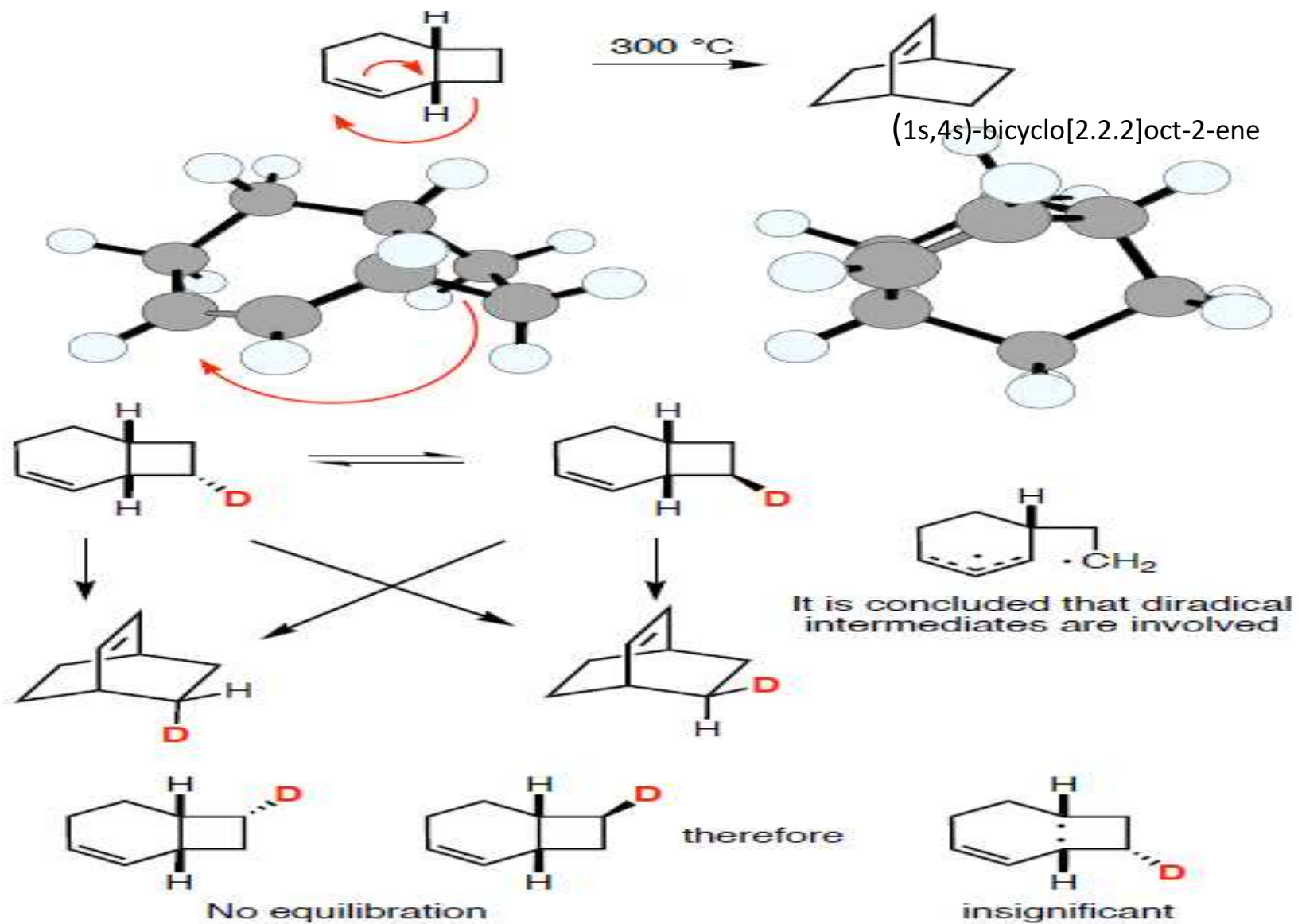
# 1,3-Сигматропні зсуви



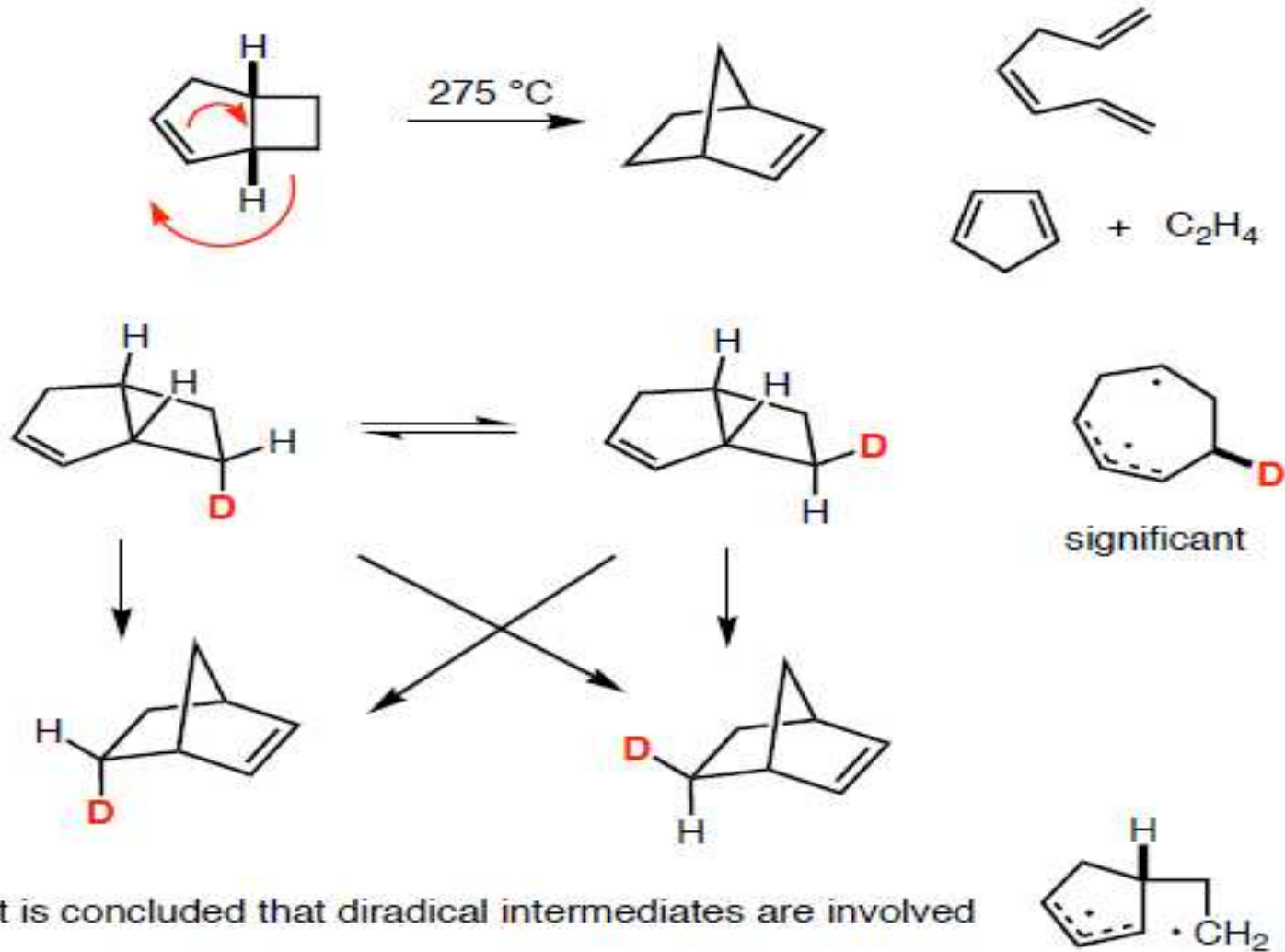
**1,3-зсуви з інверсією проходять рідко**



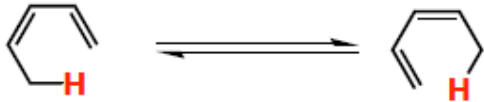
# 1,3-сигматропні зсуви



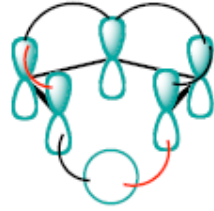
# 1,3-сигматропні зсуви



# [1,5] і [1,7]-сигматропні перегрупування

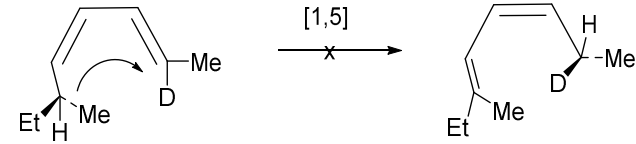


Orbital interactions in the parent system



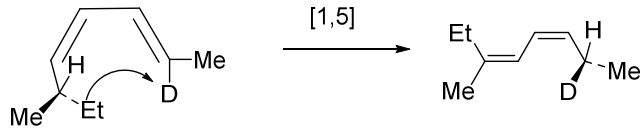
Completing the circuit across the bottom face

Zero Phase Inversions  
Hückel Topology  
Six Electrons  
Allowed thermally



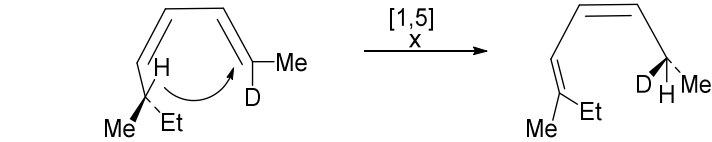
(S,2E,4Z)-6-methylocta-2,4-diene-2-d

(S,3E,5Z)-3-methylocta-3,5-diene-7-d



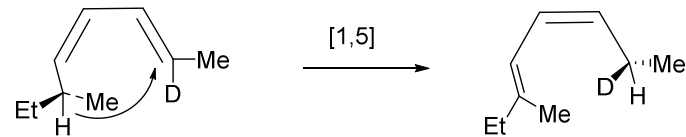
(S,2E,4Z)-6-methylocta-2,4-diene-2-d

(S,3Z,5Z)-3-methylocta-3,5-diene-7-d



(S,2E,4Z)-6-methylocta-2,4-diene-2-d

(R,3Z,5Z)-3-methylocta-3,5-diene-7-d



(S,2E,4Z)-6-methylocta-2,4-diene-2-d

(R,3E,5Z)-3-methylocta-3,5-diene-7-d

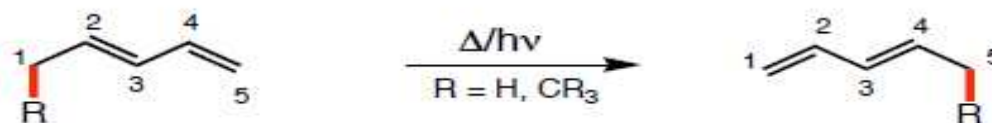
*Антароповерхнева міграція*

*Супраповерхнева міграція*

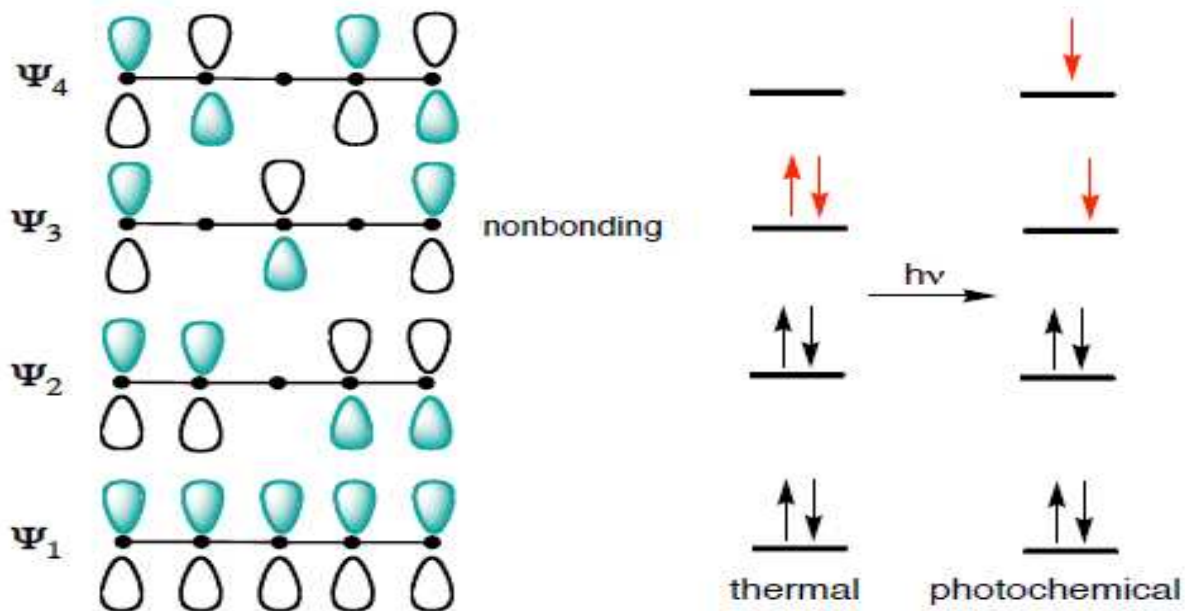
## [1,5] -сигматропні перегрупування

- Термічні перегрупування проходять супраповерхнево, фотохімічні – антараповерхнево (рідко).

### SIGMATROPIC REACTIONS - FMO-Analysis



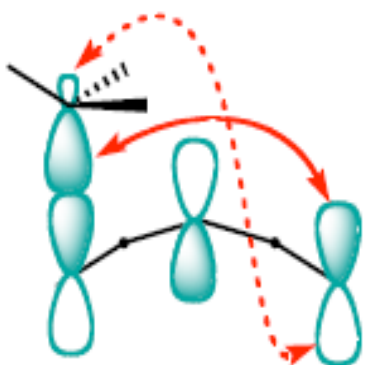
### ■ [1,5] Sigmatropic Rearrangements (H migration)





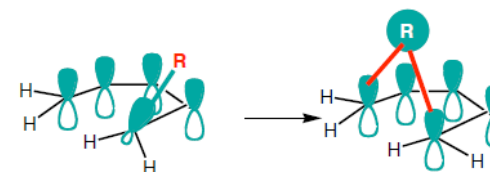
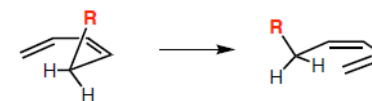
# [1,5] -сигматропні перегрупування

## ■ [1,5] Sigmatropic Rearrangements (C migration)



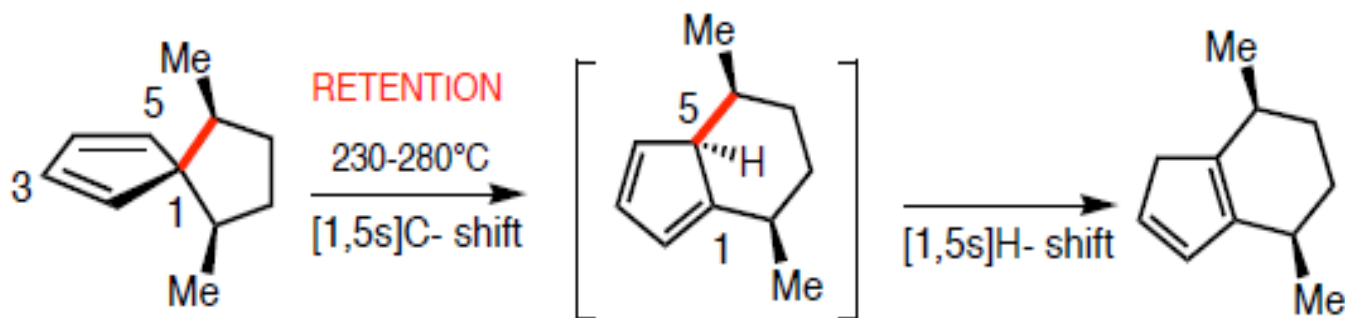
— [1s,5s] alkyl shift  $\Rightarrow$  RETENTION

- - - [1a,5a] alkyl shift  $\Rightarrow$  INVERSION  
disfavored

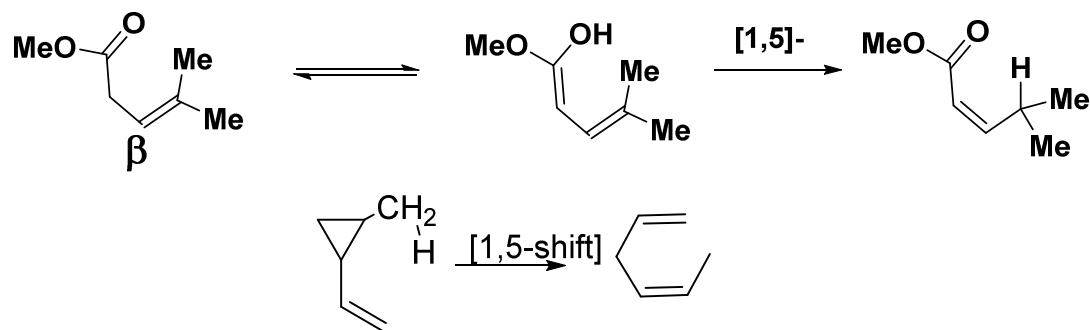
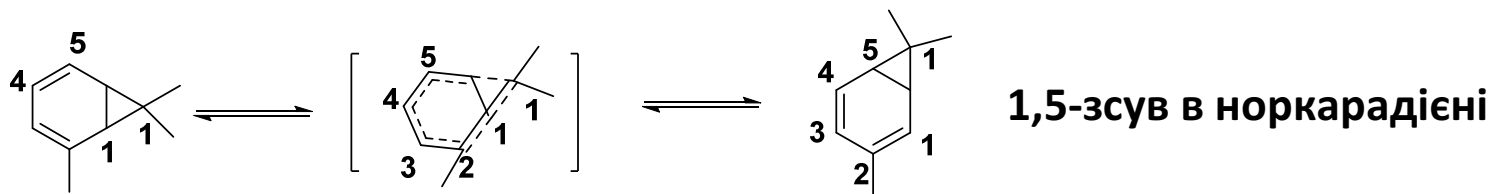
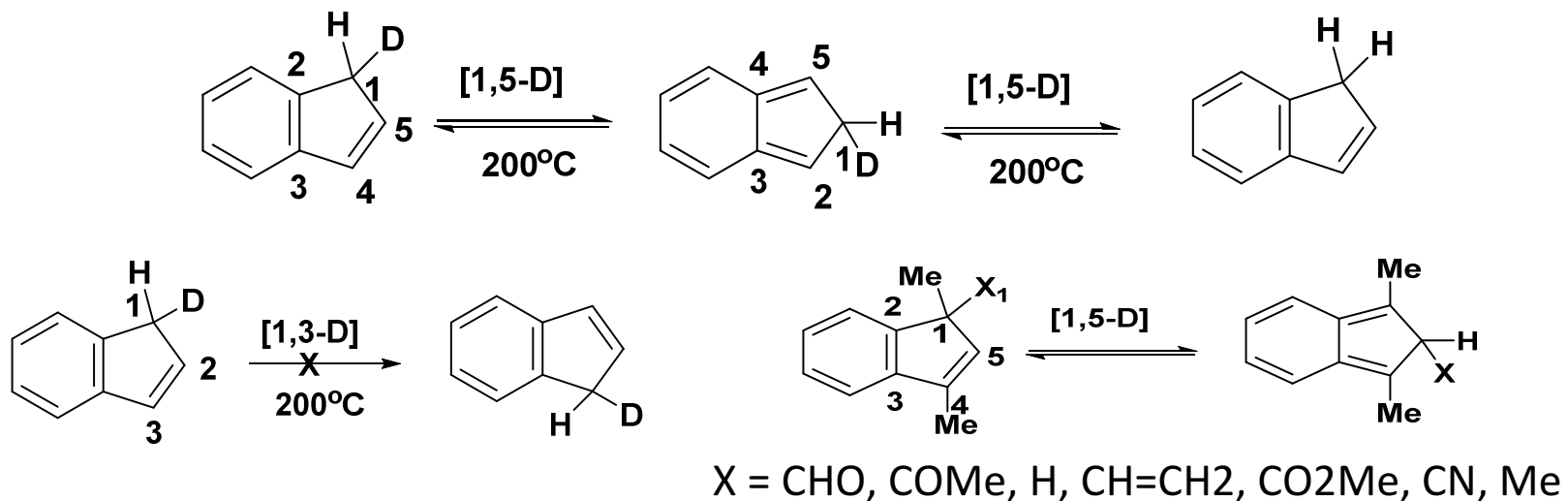


0 phase inversions  $\Rightarrow$  Huckel topology  
6 electrons  
therefore, allowed thermally

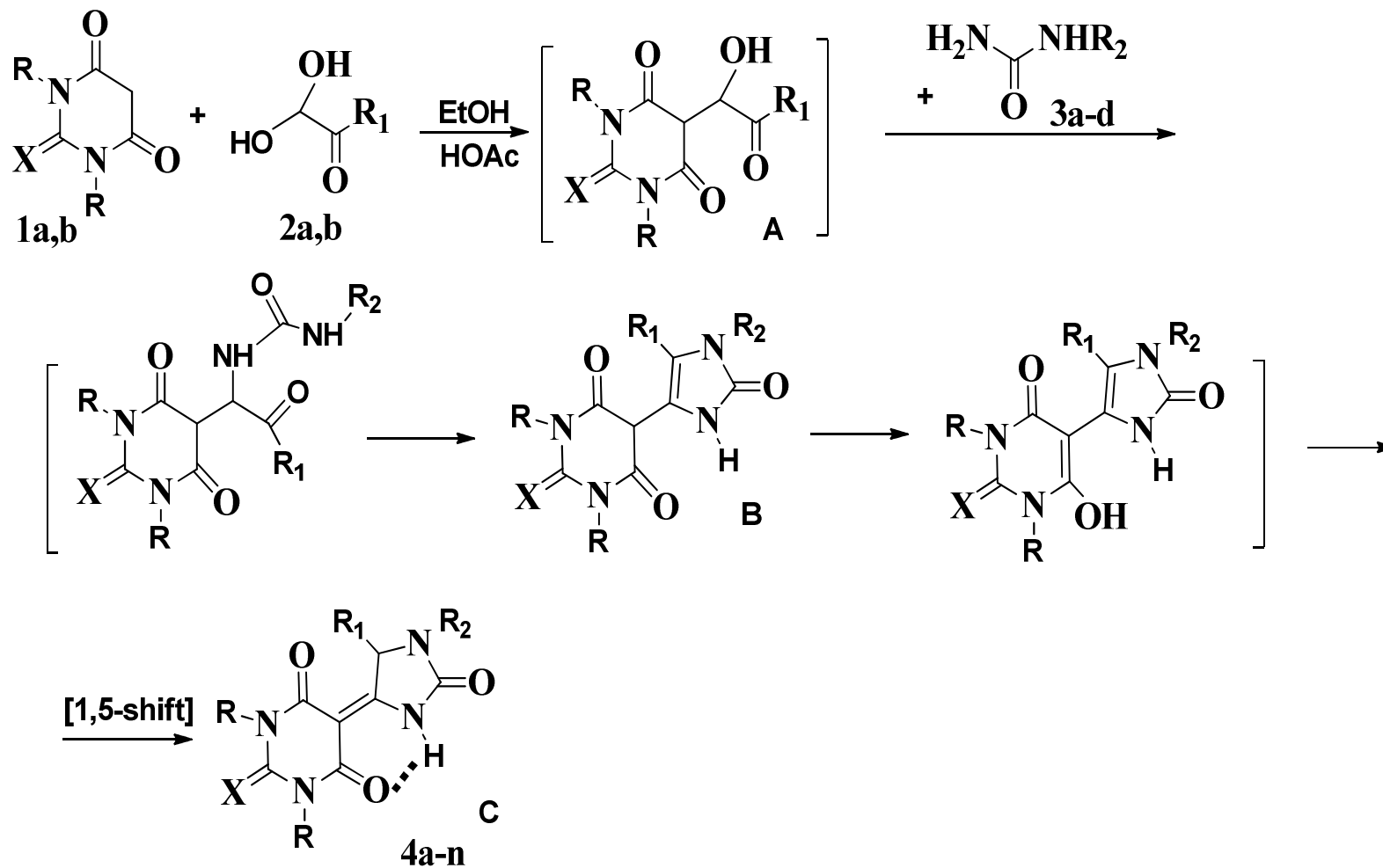
## ■ [1,5] (C migration): Stereochemical Evaluation



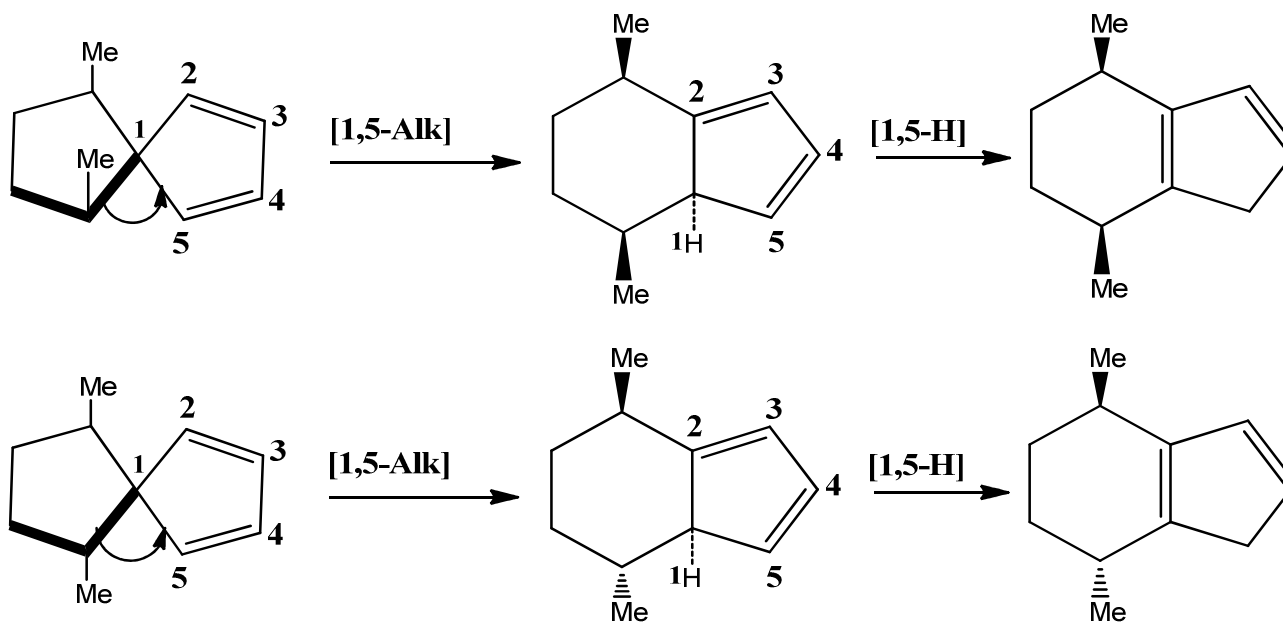
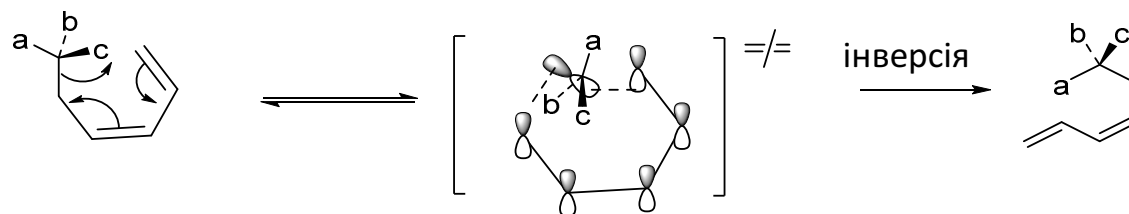
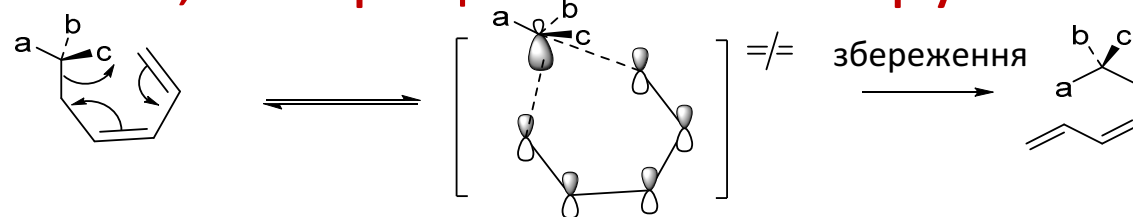
## [1,5]-міграції в індені і в карбонільних сполуках



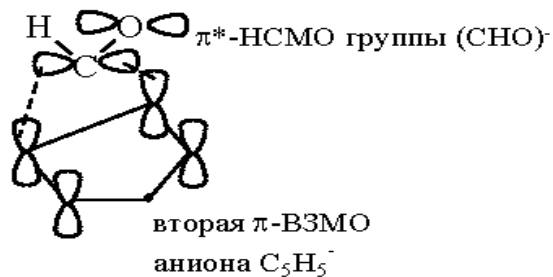
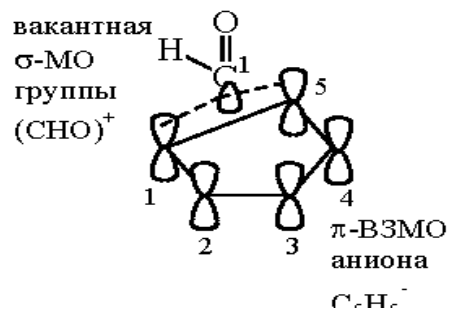
## [1,5]-міграції в карбонільних сполуках



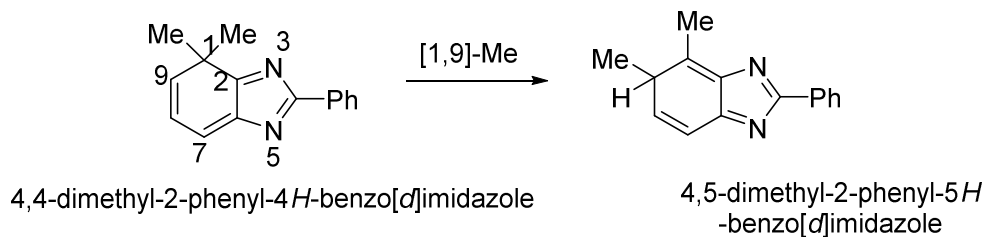
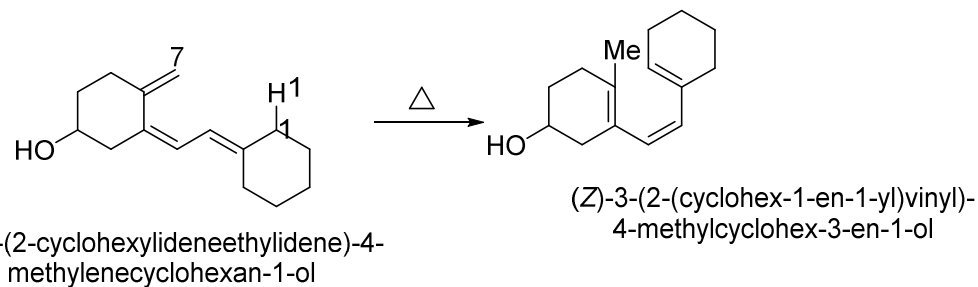
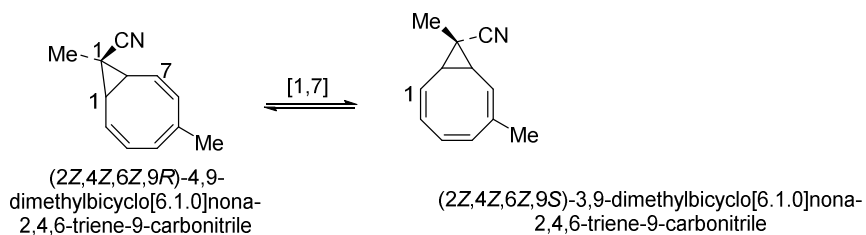
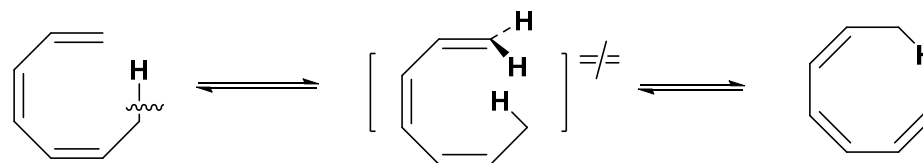
# 1,5-міграція алкільних груп



# Міграція альдегідної групи та [1,7], [1,9]-сигматропні зсуви



**Антароповерхнево – термічно,  
Супраповерхнево- фотохімічно**



## Стереохімія термічних сигматропних зсувів

Число електр.	Катіон	Полієн	Аніон	Конфігурація мігруючої групи	Тип міграції	Катіон (стерика)	Полієн (стер.)	Аніон (стер.)
2	[1,2]	-	-	Збереж.	s	-		
4	[1,4]	[1,3]	[1,2]	Збереж.	a	+	+	+
				інверсія	s	-	Незн.	+
6	[1,6]	[1,5]	[1,4]	Збереж.	a	-	-	-
				інверсія	s	Незн.	+	+