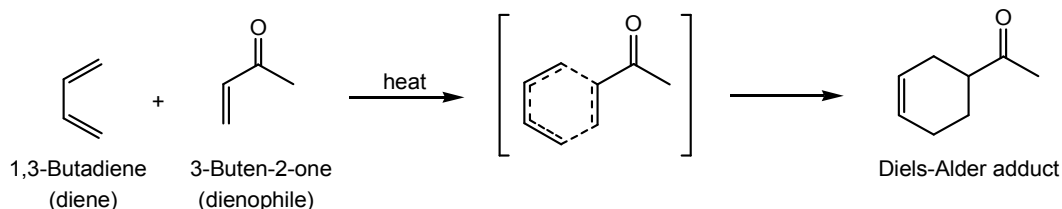


24.6 The Diels-Alder Reaction

Conjugated diene과 alkene 혹은 alkyne 유도체를 가압 및 가열 조건에서 반응시킬 때 **cycloaddition** (고리화첨가)가 일어나 고리 화합물을 생성하는 반응.



[4+2] cycloaddition

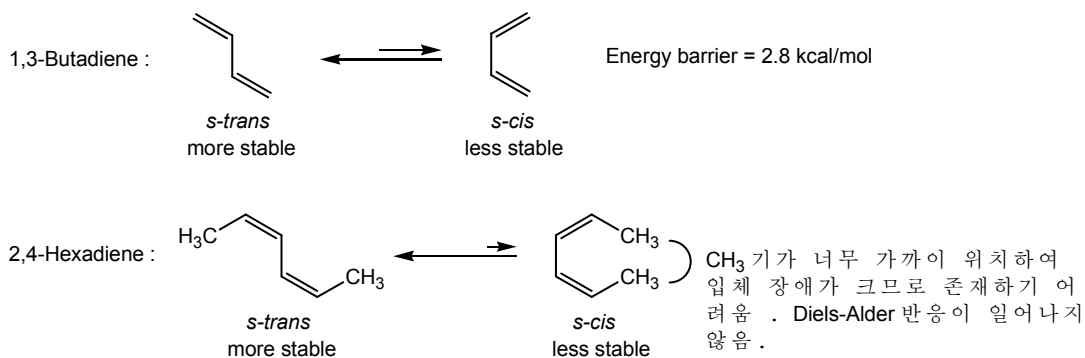
$2\pi + \pi \rightarrow 2\sigma + \pi$ (exothermic reaction)

6-membered cyclic transition state

Stereospecific, Highly regioselective

A. The Diene must be able to assume *s-cis* Conformation

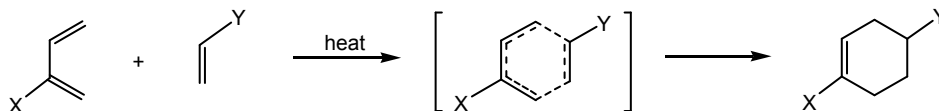
s-cis conformation의 diene은 Diels-Alder 반응을 일으키는 반면, *s-trans* conformation의 diene은 Diels-Alder 반응을 일으키지 못한다.



예제 24.6 :

문제 24.6 :

B. The Effect of Substituents on Rate



X=electron donating group [CH_3 , Et, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, OR], Y=electron withdrawing (CHO , $\text{C}=\text{O}$, COOH , COOR , NO_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$)일 때 반응속도의 증가

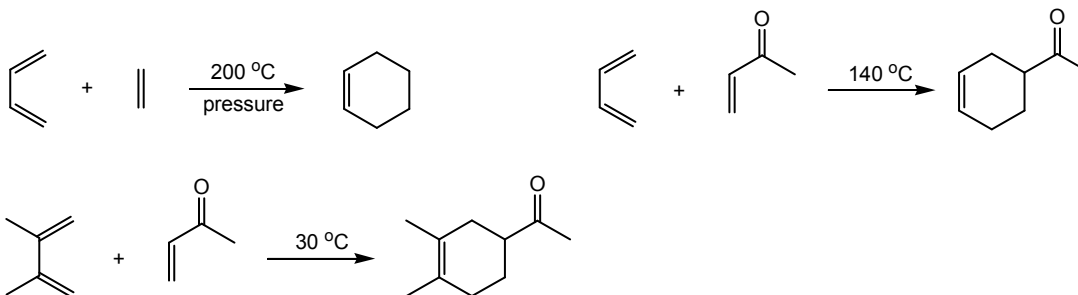
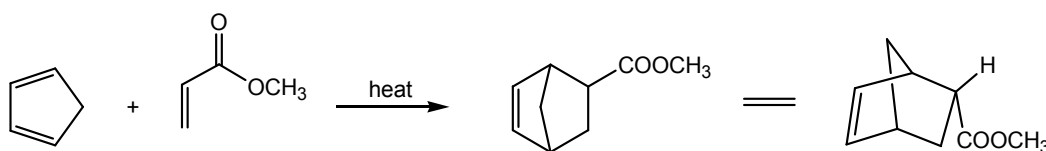


Table 24.2 :

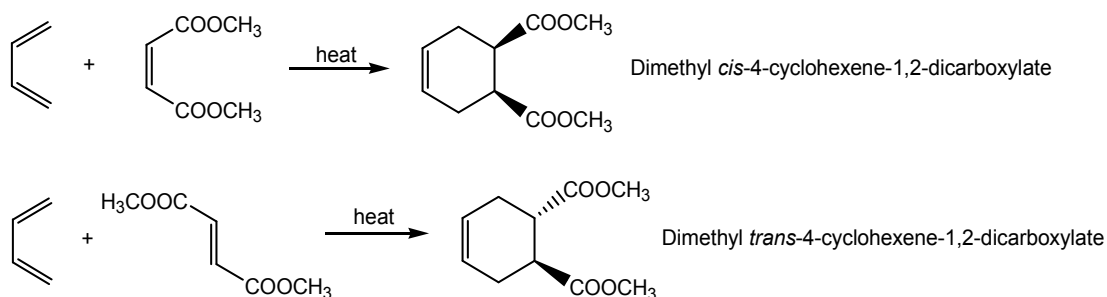
C. Diels-Alder Reactions can be used to form Bicyclic Systems

Cyclic diene을 dienophile과 Diels-Alder 반응시키면 bicyclic 형태의 생성물이 얻어지며, dienophile의 electron withdrawing 치환기는 주로 **endo**에 위치한다.



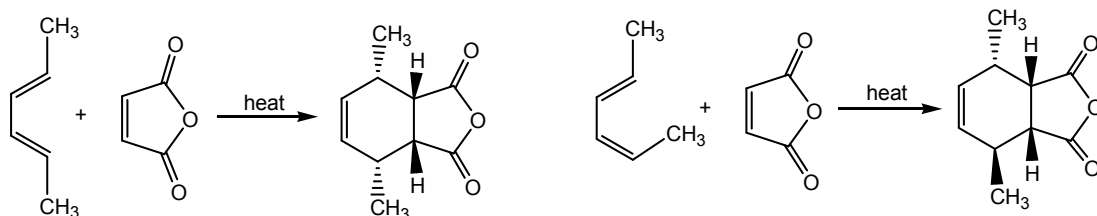
D. The Configuration of the Dienophile is Retained

Diels-Alder 반응은 dienophile 쪽에서는 완전히 **stereospecific** (입체특이적) 하게 일어난다.



E. The Configuration at the Diene is Retained

Diels-Alder 반응은 diene 쪽에서도 완전히 **stereospecific** (입체특이적) 하게 일어나며, diene의 1과 4-위치에 있는 치환기들은 상대적 배향이 **보존**된다.



F. Mechanism of Diels-Alder Reaction

Diels-Alder 반응의 cycloaddition은 에너지의 종류에 따라 다르게 일어남.

[i+j] Cycloaddition :

$i+j = 4n$ ($n = 1, 2 \dots$) π electron일 경우에는 **photo energy** 하에서만 반응이 일어남

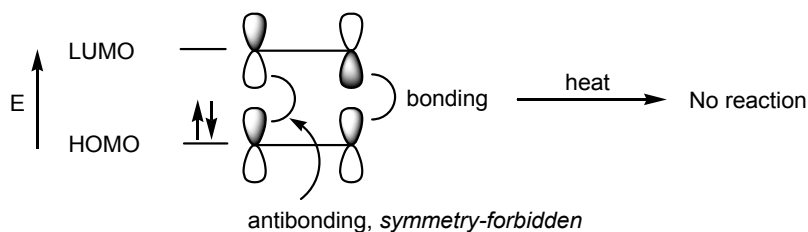
$i+j = (4n+2)$ π electron일 경우에는 **thermal energy** 하에서만 반응이 일어남
e.g. [2+2] : photochemically allowed [4+2] : thermally allowed

1) [2+2] Cycloaddition

Cycloaddition은 한 분자의 HOMO로부터 다른 분자의 LUMO로 π 전자가 동시 이동하여 일어남.

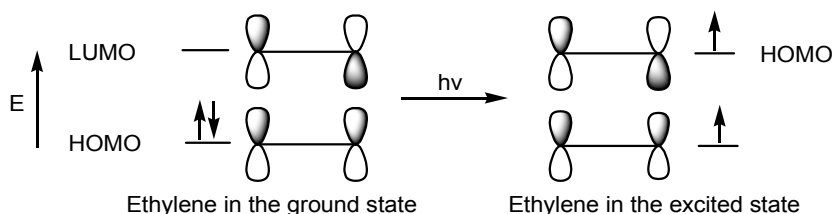
i) Thermal energy하에서의 cycloaddition

Ethylene in the ground state

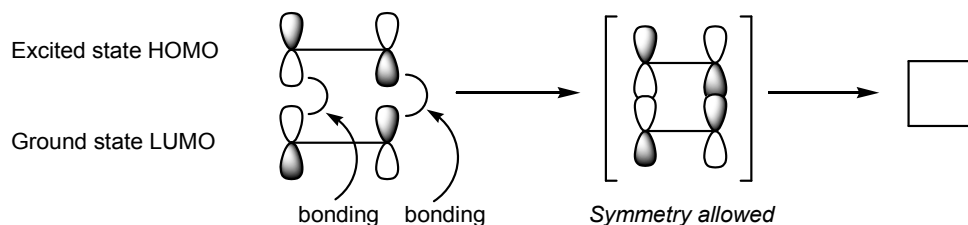


ii) Photo energy 하에서의 cycloaddition

Ethylene에 photo energy (ultraviolet) 를 쏘여주면 일부 분자의 π 전자가 π_1 으로 부터 π_2^* 로 promotion됨, π_2^* 가 HOMO로 바뀜



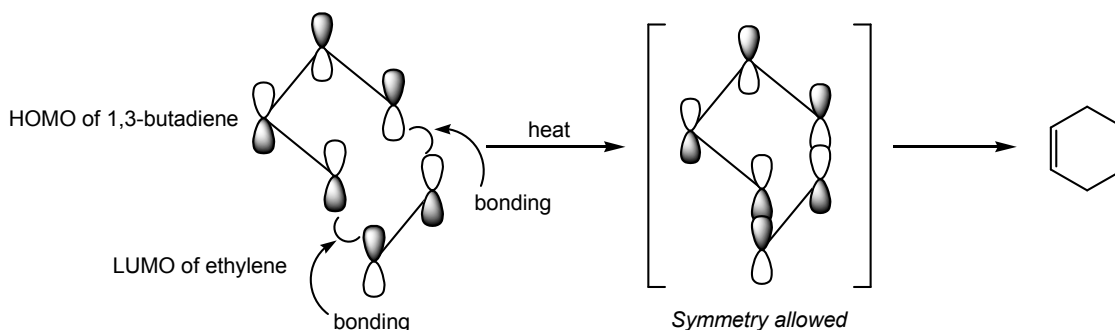
Excited state의 HOMO (π_2^*)와 ground state의 LUMO (π_2^*) 사이에서 cycloaddition이 일어남



2) [4+2] Cycloaddition

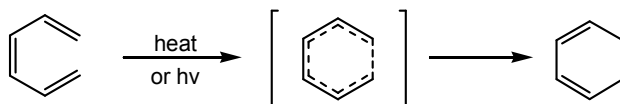
Cycloaddition of 1,3-butadiene and ethylene – Thermally allowed reaction,
No reaction with photo energy

1,3-Butadiene의 HOMO (π_2) 와 ethylene의 LUMO (π_2^*) 사이에서 cycloaddition 이 일어남.



24.6 Electrocyclic Reactions

Conjugated double bond를 가진 화합물이 cyclic transition state를 거쳐서 고리 화합물을 생성하는 반응.



$3\pi \rightarrow 2\pi + \sigma$, π electron만의 concerted movement.
6-Membered cyclic transition state를 거쳐서 ring의 생성.
Isomerization 현상.

A. Cyclization of 4n Systems

새로운 σ 결합을 형성하는 p orbital의 모양



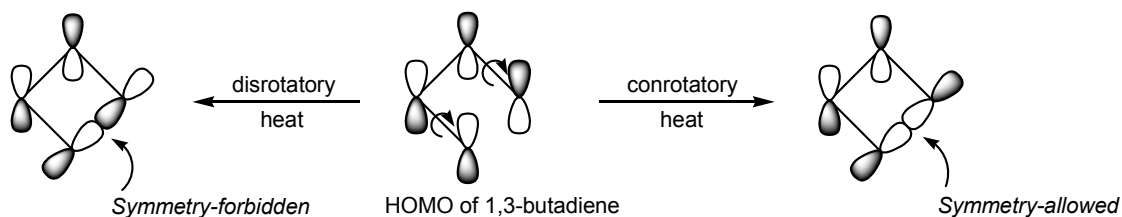
Conrotatory motion : 두 개의 C-C σ bond가 시계방향이든 반시계 방향이든 관계없이 모두 **같은 방향으로 회전**

Disrotatory motion : 두 개의 C-C σ bond가 시계방향이든 반시계 방향이든 관계없이 모두 **반대 방향으로 회전**

■ Electrocyclization of 1,3-butadiene

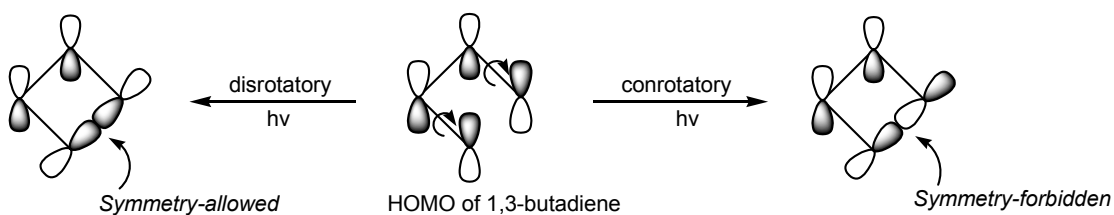
1,3-Butadiene의 HOMO orbital을 이용한 electrocyclization

1) Thermal energy 하에서의 반응



1,3-Butadiene을 thermal energy 하에서 반응하면 p orbital의 **conrotatory 회전**이 일어나 cyclobutene이 생성됨.

2) Photo energy 하에서의 반응



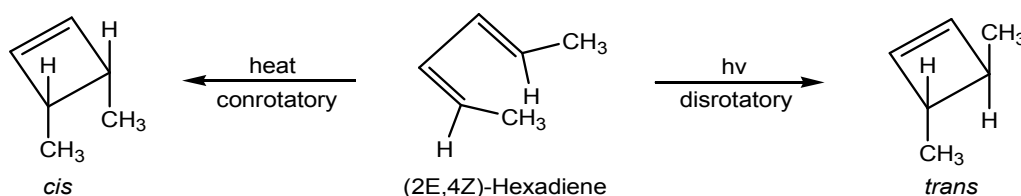
1,3-Butadiene을 photo energy 하에서 반응하면 p orbital의 **disrotatory 회전**이 일어나 cyclobutene이 생성됨.

B. Stereochemistry of $4n$ Electrocyclization

Electrocyclization – Stereospecific

생성물의 stereochemistry는 반응의 에너지원이 thermal energy 혹은 photo energy인가에 의존함.

Electrocyclization of (2E,4Z)-hexadiene :



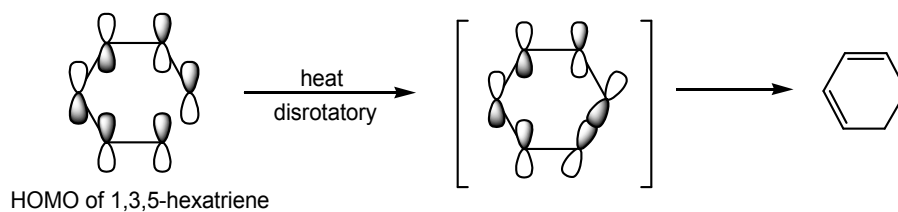
C. Cyclization of $(4n+2)$ Systems

HOMO orbital을 이용한 cyclization

■ Electrocyclization of 1,3,5-hexatriene

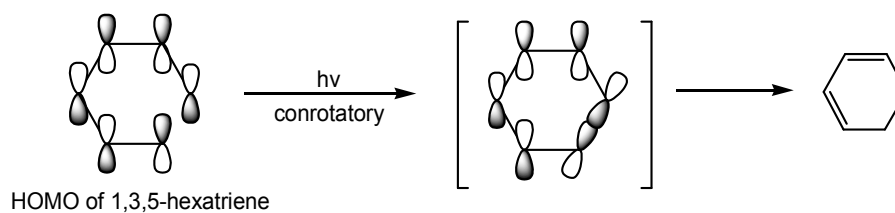
1) Thermal energy 하에서의 반응

HOMO orbital of 1,3,5-hexatriene : π_3 orbital



2) Photo energy 하에서의 반응

HOMO orbital of 1,3,5-hexatriene : π_4^* orbital



Types of electrocyclic reactions

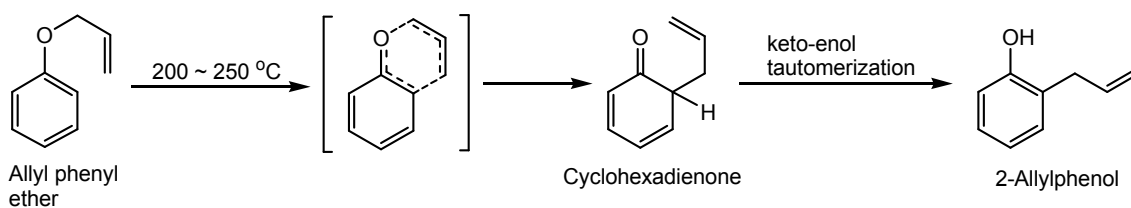
Number of electron	Reaction	Motion
$4n$	thermal	conrotatory
$4n$	photochemical	disrotatory
$4n+2$	thermal	disrotatory
$4n+2$	photochemical	conrotatory

24.7 Pericyclic Reactions

Pericyclic reaction : Thermal 혹은 photo energy (Uv) 하에서 **electron (π , σ) 의 동시 (concerted) 이동**에 의하여 cyclic transition state를 거쳐서 다른 isomer를 생성하는 반응.

A. The Claisen Rearrangement

Allyl phenyl ether를 가열할 때 6-membered cyclic transition state를 거쳐서 *o*-allyl phenol을 생성하는 반응



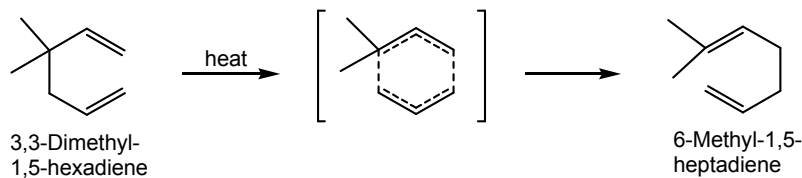
1st step : Thermal energy에 의하여 π 와 σ electron의 동시 이동으로 6-membered cyclic transition을 거쳐 cyclohexadienone의 생성.

2nd step : Keto-enol tautomerization에 의하여 cyclohexadienone이 2-allylphenol로 전환됨. Resonance energy의 회복.

예제 24.8 :

B. The Cope Rearrangement

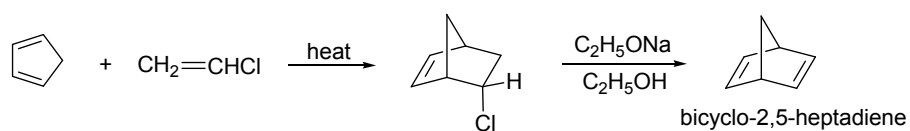
1,5-Diene 유도체를 가열할 때 6-membered cyclic transition state를 거쳐서 이성질화된 1,5-diene 유도체를 생성하는 반응.



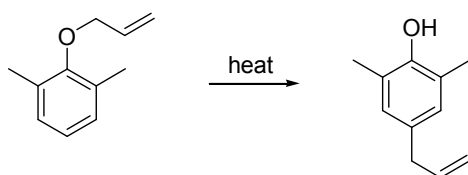
Thermal energy에 의하여 π 와 σ electron의 동시 이동으로 6-membered cyclic transition을 거쳐 isomerized 6-methyl-1,5-heptadiene이 생성됨.

예제 24.9 :

24.37 : Synthesis of bicyclo-2,5-heptadiene from cyclopentadiene and vinyl chloride



24.41 : Mechanism of Claisen rearrangement



24.42 : Mechanism of Cope rearrangement

