



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ميسان - كلية العلوم  
قسم الكيمياء

## تفاعلات ديلز الدر

بحث مقدمة الى

مجلس كلية العلوم - جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل درجة بكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطلاب

بشرى غلال شافي تومان

حيدر اياد كريم صانت

إشراف

م.م. نزهة مطر البخاتي

٢٠٢٥م

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

{ "يَرْفَعِ اللّٰهُ الَّذِیْنَ اٰمَنُوْا مِنْكُمْ وَالَّذِیْنَ اٰتَوْا الْعِلْمَ  
دَرَجٰتٍ " }

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِیُّ الْعَظِیْمُ

(سورة المجادلة (۱۱))

## الاهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلى النور الذي ننتظر إشراقه، والأمل الذي نعيش على وعده...

**إلى مولاي الإمام صاحب الزمان (عجل الله فرجه الشريف)**

أهدي هذا العمل المتواضع، داعياً الله أن يكون خالصاً لوجهه الكريم ومباركاً في سبيل الحق والعدل الذي تنشده.

**إلى والدي الحبيبين**

من غرسوا في قلبي حب العلم، وأحاطوني بدعواتهم وعمهم غير المحدود، وكانوا السند في كل خطوة أبل الأرحل.

**إلى شوكي حياتي الحبيب**

رفيق وبي، التي منحتني الثقة والحب والدعم، وشاركني الأمل والعمل لتحقيق هذا الإنجاز.

**إلى إخوتي وأخواتي الأحرار**

الذين وقفوا إلى جانبي وكانوا عوناً لي في كل المراحل، بأيديهم الداعمة وقلوبهم المحبة.

**إلى أستاذتي الكرام**

الذين أضاءوا لي الطريق بعلمهم وإخلاصهم، وزرعوا في نفسي حب المعرفة والإبداع.

**إلى كل من ساهم ولو بكلمة، أو دعوة خفية في ظهر الغيب**

أهديكم جميعاً هذه الثمرة، راجياً أن تكون بداية خيرٍ وعطاءٍ مبارك.

## شكر وتقدير

الحمد لله الذي وفقني وأعاني على إتمام هذا العمل العلمي، والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين. أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذتي المشرفة زهرة مطر البخاتي على جهوده المخلصة وإرشاداته القيمة طوال مدة البحث التي كان لها الدور الأكبر في إنجاز هذه الرسالة. ولا يفوتني أن أتقدم بالشكر إلى كافة أعضاء الهيئة التدريسية وزملائي، الذين قدموا لي الدعم والنصح خلال مسيرتي العلمية. وختاماً أسأل الله أن يجعل هذا العمل نافعا وان يكون لبنة لبناء العرفه العلمية وان يوفقني واياكم لما فيه الخير والتقدم.

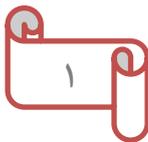
## المحتويات

الصفحة	عنوان	ت
١	المقدمة	-١
٢	الالكينات	-١-١
٢	الدايينات	-٢-١
٣	الداينوفيلات	-٣-١
٥	الانتقائية الموضوعية في تفاعلات ديلز - الدر	-٤-١
٧	التطبيقات والظواهر الطبيعية	-٥-١
٩	المتغيرات على تفاعل ديلز-أدر الكلاسيكي	-٦-١

## ١- المقدمة

## Introduction

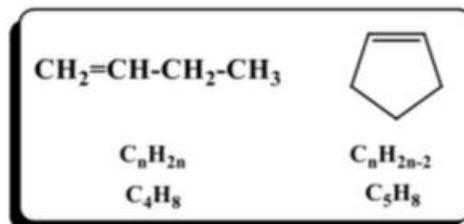
في الكيمياء العضوية، تفاعل ديلز-ألدز هو تفاعل كيميائي بين ديين مترافق وألكين مستبدل، يُطلق عليه عادةً اسم الدينوفيلي (يُكتب أيضاً دينوفيل [١])، لتكوين مشتق حلقي هكسين مستبدل. وهو المثال النموذجي لتفاعل حلقي بألية متفق عليها. وبشكل أكثر تحديداً، يتم تصنيفه على أنه إضافة حلقة [٢] مسموح بها حرارياً برمز وودوارد-هوفمان  $[\pi 4s + \pi 2s]$ . تم وصفه لأول مرة من قبل أوتو ديلز وكيرت ألدز في عام ١٩٢٨. ولاكتشاف هذا التفاعل، حصلوا على جائزة نوبل في الكيمياء في عام ١٩٥٠. من خلال البناء المتزامن لرابطين كربون-كربون جديتين، يوفر تفاعل ديلز-ألدز طريقة موثوقة لتكوين حلقات سداسية الأعضاء مع تحكم جيد في النتائج الإقليمية والكيميائية الفراغية. [٣] وبالتالي، فقد عمل كأداة قوية ومطبقة على نطاق واسع لإدخال التعقيد الكيميائي في تخليق المنتجات الطبيعية والمواد الجديدة. [٤] كما تم تطبيق المفهوم الأساسي على أنظمة  $\pi$  التي تنطوي على ذرات غير متجانسة، مثل الكربونيل والإيمينات، والتي توفر الحلقات غير المتجانسة المقابلة؛ يُعرف هذا البديل باسم تفاعل ديلز-ألدز غير المتجانس. وقد تم تعميم التفاعل أيضاً على أحجام حلقات أخرى، على الرغم من عدم مطابقة أي من هذه التعميمات لتكوين حلقات مكونة من ستة أعضاء من حيث النطاق أو التنوع [٥]. وبسبب القيم السالبة لـ  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  لتفاعل ديلز-ألدز النموذجي، فإن العكس المجهري لتفاعل ديلز-ألدز يصبح موافياً عند درجات الحرارة العالية، على الرغم من أن هذا له أهمية تركيبية لمجموعة محدودة فقط من نواتج ديلز-ألدز، مع بعض السمات البنوية الخاصة عموماً؛ يُعرف هذا التفاعل العكسي باسم تفاعل ديلز-ألدز الرجعي. التفاعل هو مثال على تفاعل دوري متفق عليه. [٦] ويُعتقد أنه يحدث من خلال حالة انتقالية دورية واحدة، بدون أي وسيطات يتم توليدها أثناء مسار التفاعل. وعلى هذا النحو، فإن تفاعل ديلز-ألدز يحكمه اعتبارات التناظر المداري: فهو يصنف على أنه إضافة حلقة  $[\pi 4s + \pi 2s]$ ، مما يشير إلى أنه يمر عبر التفاعل فوق السطحي/فوق السطحي لنظام إلكترون  $4\pi$  (بنية الديين) مع نظام إلكترون  $2\pi$  (بنية الدينوفيل)، وهو التفاعل الذي يؤدي إلى حالة انتقالية بدون حاجز طاقة إضافي مفروض بالتناظر المداري ويسمح بحدوث تفاعل ديلز-ألدز بسهولة نسبية. في تفاعل ديلز-ألدز الذي يتطلب الإلكترونات بشكل معاكس (عكسي)، تعمل البدائل الساحبة للإلكترونات على الداينين على خفض طاقة مداره الفارغ  $\psi^3$  وترفع البدائل المانحة للإلكترونات على الداينوفيل طاقة مداره الممتلئ  $\pi$  بشكل كافٍ بحيث يصبح التفاعل بين هذين المدارين هو التفاعل المداري المستقر الأكثر أهمية من حيث الطاقة. وبغض النظر عن الموقف الذي ينطبق، فإن **HOMO** و **LUMO** للمكونات يكونان في طور وينتج عن ذلك تفاعل رابط كما يمكن رؤيته في الرسم البياني أدناه. ولأن التفاعلات تكون في حالتها الأساسية، فإن التفاعل يبدأ حرارياً ولا يتطلب التنشيط بالضوء [٧].



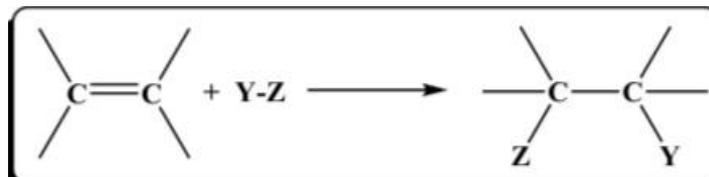
ALKENES

١-١- الألكينات

مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي على اصرة كاربون - كاربون المزدوجة ( واحدة على الأقل ) الصيغة العامة للألكينات غير الحلقية  $CH_2$  اما الحلقية فلها القانون  $CH_{2n-2}$  تتكون الاصرة المزدوجة فيها من اصرة سكما القوية اضافة الى اصرة باي



وبما انها مركبات غير مشبعة لذلك فإنها تعاني من تفاعلات اضافة حيث تؤدي هذه التفاعلات الى فتح الاصرة المزدوجة ( اصرة باي الضعيفة ) وتكوين مركبات مشبعة [٨].



Dienes

١-٢-: الدايبينات

يطلق اسم دايبين على هيدروكربون غير مشبع به اصرتان مزدوجتان . والدايبينات انواع تختلف في الموقعين النسبيين للرابطين المزدوجتين [٩] .

تصنف الدايبينات الى ثلاثة أصناف حسب تعاقب الاصرة المزدوجة فيها

• الدايبينات المتراكمة

عندما تكون ذرة الكربون متصلة باصرتين مزدوجة وتدعى الالينات



• الداينات المقترنة

وتكون الاصرة المزدوجة متبادلة مع الاصرة المنفردة



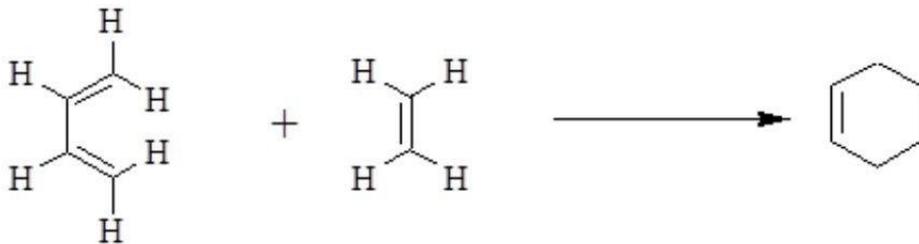
• الداينات المعزولة

هي مركبات تحتوي على ذرة كاربون مشبعة او اكثر بين اصرتين مزدوجة



١-٣- الداينوفيلات

تمتاز المركبات الحاوية على نظام الرابطة الثنائية المتبادلة مع مجموعة الكاربونيل بفعاليتها العالية تجاه المركبات التي تحتوي على نظام ١-٣- داينين وذلك من خلال شدة ميلانها للتفاعل بالاضافة (١,٤- addition). أن اضافة ١-٣- داينين الى الداينوفيل الاوليفيني لاعطاء ناتج تفاعل اضافة (adduct) حلقي هيدرو اروماتي سداسي النظام يعرف بأسم تفاعل ديلز - الدر (Diels - Alder Reaction) ، وهو من اهم تفاعلات التشيد العضوي في الكيمياء العضوية [١٠] وقد استحق مكتشفاه جائزة نوبل للكيمياء في عام ١٩٥٠ .

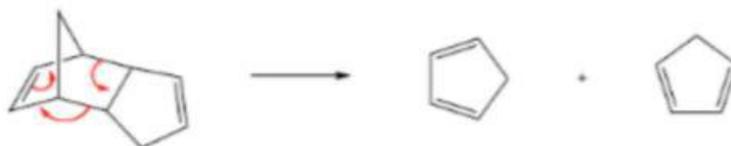


في هذا التفاعل تتكون رابطتان منفردتان جديدتان عند نهايات نظام الداينين وكما موضح في الشكل الاتي :-

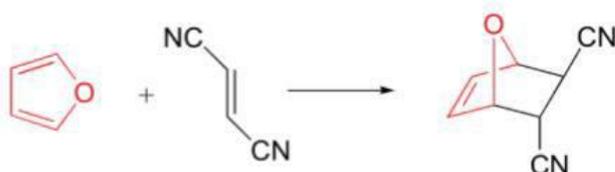


١-٣- الانتقائية الموضعية في تفاعلات ديلز - الدر

تفاعل ديلز الدر الرجعي هو عكس تفاعل ديلز - الدر العكسي هو بالضبط نفس تفاعل ديلز الدر الرئيسي ، كل ما يحدث حقا هو أنه يتم إنشاء توازن بين دايين وداينوفيل ناتج تفاعل ديلز الدر [١٣]

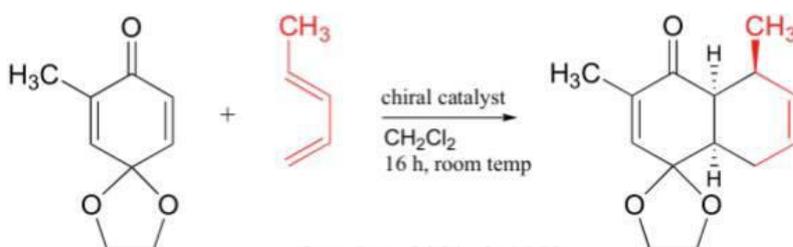


فيما يلي ثلاثة أمثلة على تفاعلات ديلز الدر التي تم الإبلاغ عنها في السنوات الأخيرة:



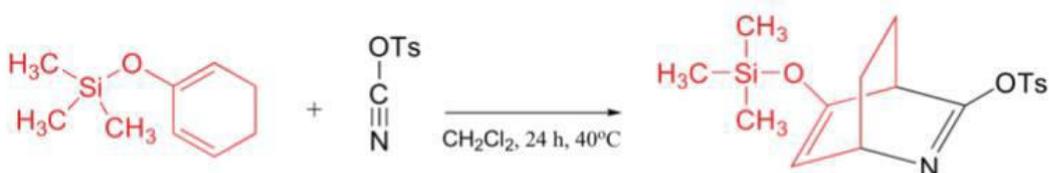
*J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 424

[link](#)



*Org. Lett.* **2001**, *3*, 1559

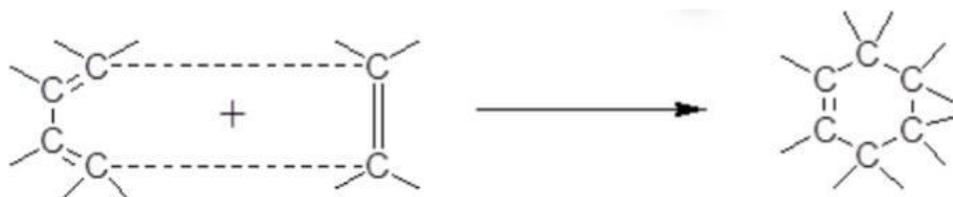
[link](#)



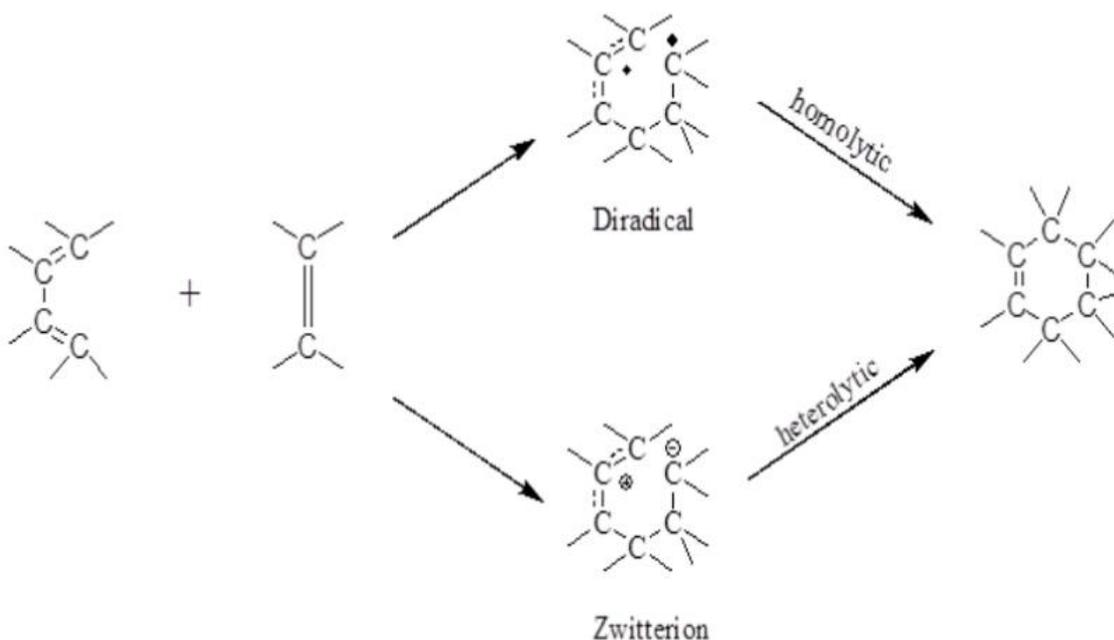
*J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8256



يتمثل تفاعل ديلز - الدر بتكوين حلقة سداسية عن طريق بناء رابطتين منفردتين جديدتين عند نهايتي الداين المتبادل والمركز غير المشبع للداينوفيل . وهناك ميكانيكيتين مقترحتين لهذا التفاعل ، الأولى تحدث بخطوة واحدة تتكون فيها رابطتان منفردتان جديدتان في آن واحد (Concerted four center addition) وكما موضح في المخطط الآتي [١٤] :-



اما الميكانيكية الثانية فتتضمن خطوتين لتكوين الحلقة ، تشمل الخطوة الأولى تكوين احدى الروابط المنفردة بين ذرات المواد المتفاعلة ، يعقبها بخطوة منفصلة سريعة تكون الاصرة الثانية ويكتمل التفاعل ٢ , وكما موضح في المخطط الآتي :-



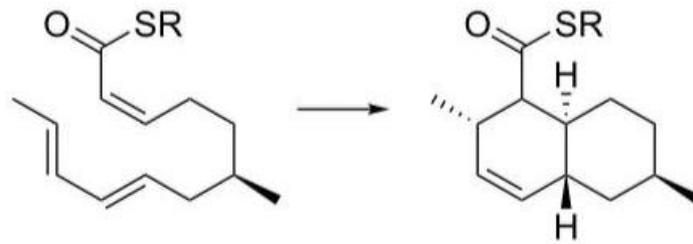
من الأدلة التي تؤيد ميكانيكية التفاعل ذي الخطوة الواحدة هي الانتقائية الموقعية العالية لهذا التفاعل . اما ميكانيكية التفاعل ذات الخطوتين فقد تم اسنادها بدراسة تأثير المعوضات في الداينين على معدل سرعة التفاعل اذ ان وجود المجاميع الدافعة للالكترونات في الداينين ستزيد من سهولة اضافة الداينين وبالتالي ستزيد من سرعة التفاعل ، ويأتي ذلك بوصفة نتيجة للتأثير الالكتروني ، كما ان وجود المعوضات الكبيرة في الموقع ٢,٣- بيوتاديين ثنائي التعويض تمنع الجزيئة من اتخاذ وضع السس ، لهذا فان تفاعل ديلز - الدر لا يتم .

واخيرا فان سرعة تفاعل ديلز - الدر ستزداد بزيادة قابلية الداينين لاعطاء الالكترونات في مقابل ازدياد قابلية الداينوفيل لتقبل الالكترونات ، أي بوجود المجاميع الدافعة للالكترونات في الداينين والمجاميع الساحبة للالكترونات في الداينوفيل .

#### ٤-١- التطبيقات والظواهر الطبيعية

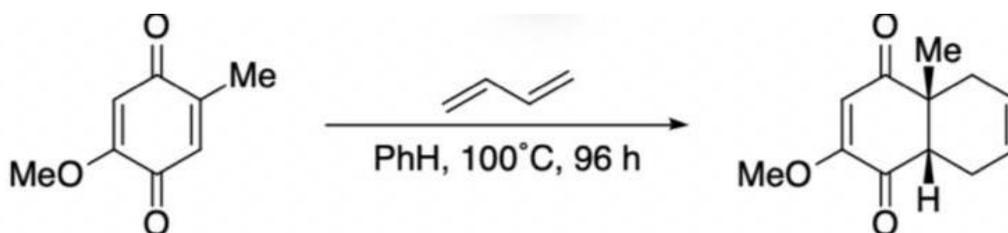
التطبيقات والظواهر الطبيعية [١٥]

تُستخدم تفاعلات ديلز-أدر الرجعية في الإنتاج الصناعي للبتناديين الحلقي . يُعدّ البتنادين الحلقي مادة أولية للعديد من النوربورينات، وهي مونومرات شائعة . تُستخدم تفاعلات ديلز-أدر أيضًا في إنتاج فيتامين B٦

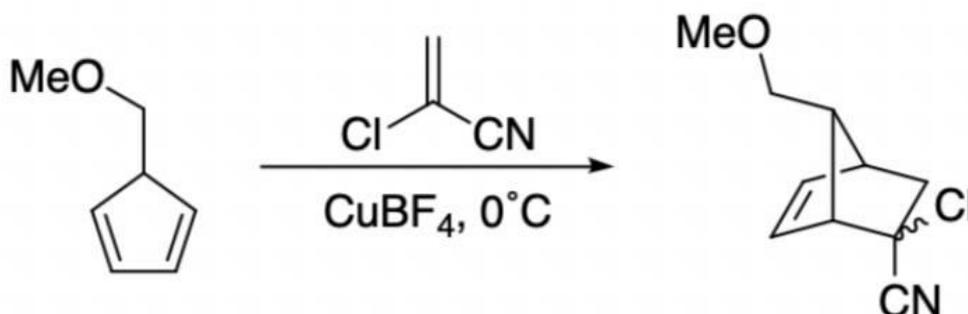


التطبيقات في التركيب الكلي

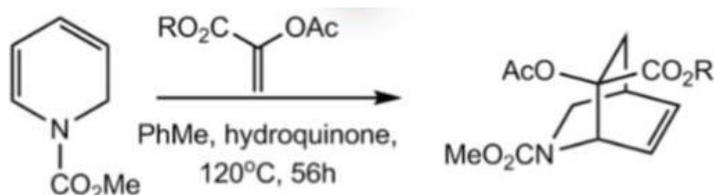
كان تفاعل ديلز-ألدر خطوة واحدة في التحضير المبكر للستيرويدات الكورتيزون والكوليسترول. تضمن التفاعل إضافة البوتادين إلى الكينون [١٦].



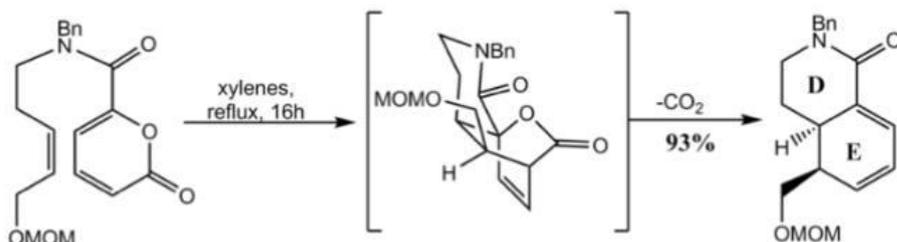
تم استخدام تفاعلات ديلز-ألدر في التخليق الأصلي للبروستاجلاندين يحدد تفاعل ديلز-ألدر الكيمياء الفراغية النسبية لثلاثة مراكز فراغية متجاورة على قلب السيكلوبنتان البروستاجلاندين. كان التنشيط بواسطة رباعي فلورو بورات النحاس الحمضي لويس مطلوبًا [١٧]



تم استخدام تفاعل ديلز-ألدر في تخليق بريفينات ثنائي الصوديوم وهو مقدمة حيوية للأحماض الأمينية فينيل ألانين وتيروسين. يستخدم تخليق الريزيربين تفاعل ديلز-ألدر لضبط إطار Cis لحقتي D و E.



في عملية تركيب أخرى للريزيربين، تم تشكيل حلقات D و E المندمجة سيس بواسطة تفاعل ديلز-أدر. أدى تفاعل ديلز-أدر داخل الجزيء للبيرانون أدنا مع البثق اللاحق لثاني أكسيد الكربون عبر رجعي [2+4] إلى إنتاج لاكتام ثنائي الحلقة. أدى الإيبوكسيد من الوجه ألفا الأقل إعاقة، متبوعًا بفتح الإيبوكسيد عند C18 الأقل إعاقة إلى توفير الكيمياء الفراغية المطلوبة في هذه المواضع، بينما تم تحقيق الاندماج سيس باستخدام الهدرجة، مرة أخرى من الوجه الأقل إعاقة بشكل أساسي [18].



### ١-٥- المتغيرات على تفاعل ديلز-أدر الكلاسيكي

#### • هيترو-دييلز-أدر

تفاعلات ديلز-أدر التي تتضمن ذرة غير متجانسة واحدة على الأقل تُعرف أيضًا باسم تفاعلات ديلز-أدر غير المتجانسة على سبيل المثال، يمكن لمجموعات الكربونيل أن تتفاعل بنجاح مع الداينينات لإنتاج حلقات ثنائي هيدرو بيران، وهو تفاعل يُعرف باسم تفاعل أوكسو-ديلز-أدر، ويمكن استخدام الإيمينات، إما كداينينوفيل أو في مواقع مختلفة في الداينين، لتكوين مركبات حلقيّة غير متجانسة مختلفة من نوع N من خلال تفاعل أزا-ديلز-أدر. يمكن أن تتفاعل مركبات النيتروزو (RN=O) مع الداينينات لتكوين أوكسازينات. يمكن استخدام إيزوسيانات الكلورو سلفونيل كداينينوفيل لتحضير فينس لاكتام [19].

#### • تنشيط حمض لويس

يمكن لأحماض لويس، مثل كلوريد الزنك، وثلاثي فلوريد البورون، ورباعي كلوريد القصدير، وكلوريد الألومنيوم، تحفيز تفاعلات ديلز-أدر من خلال الارتباط بالداينينوفيل. تقليديًا، يُعزى تعزيز تفاعلية ديلز-أدر إلى قدرة حمض لويس على خفض LUMO للداينينوفيل المنشط، مما يؤدي إلى تقليص فجوة الطاقة المدارية HOMO-LUMO في الطلب الطبيعي على الإلكترونات، وبالتالي تفاعلات مدارية أكثر استقرارًا [20].

ومع ذلك، أظهرت الدراسات الحديثة أن هذا الأساس المنطقي وراء تفاعلات ديلز-أدر المحفزة بحمض لويس غير صحيح وقد وجد أن أحماض لويس تسرع تفاعل ديلز-أدر عن طريق تقليل تنافر باولي الفراغي المزعزع

للاستقرار بين الديان المتفاعل والدينوفيل وليس عن طريق خفض طاقة LUMO للدينوفيل وبالتالي تعزيز التفاعل المداري الطبيعي للطلب الإلكتروني. يرتبط حمض لويس عبر تفاعل مانح-مستقبل بالدينوفيل ومن خلال هذه الآلية يستقطب كثافة المدار المشغول بعيداً عن الرابطة المزدوجة  $C=C$  التفاعلية للدينوفيل نحو حمض لويس. ستتخرط هذه الكثافة المدارية المشغولة المنخفضة على الرابطة المزدوجة  $C=C$  للدينوفيل، بدورها، في تفاعل مداري مغلق الغلاف-مغلق الغلاف أقل تنافراً مع الدين الوارد، مما يقلل من تنافر باولي الفراغي المزروع للاستقرار وبالتالي يخفض حاجز تفاعل ديلز-ألدر. بالإضافة إلى ذلك، يزيد محفز حمض لويس أيضاً من عدم التزامن تفاعل ديلز-ألدر، مما يجعل المدار  $\pi$  المشغول الموجود على الرابطة المزدوجة  $C=C$  للدينوفيل غير متماثل. ونتيجة لذلك، يؤدي عدم التزامن المعزز هذا إلى انخفاض إضافي في تنافر باولي الفراغي المزروع للاستقرار بالإضافة إلى تقليل الضغط على التفاعلات للتشويه، وبعبارة أخرى، فقد قلل من إجهاد التنشيط المزروع للاستقرار (المعروف أيضاً باسم طاقة التشويه). (تُعرف آلية التحفيز العاملة هذه باسم تحفيز خفض باولي، وهو فعال في مجموعة متنوعة من التفاعلات العضوية) [٢١]

الأساس المنطقي الأصلي وراء تفاعلات ديلز-ألدر المحفزة بحمض لويس غير صحيح لأنه بالإضافة إلى خفض طاقة LUMO للدينوفيل، فإن حمض لويس يخفض أيضاً طاقة HOMO للدينوفيل وبالتالي يزيد من فجوة الطاقة المدارية العكسية للطلب على الإلكترون. LUMO-HOMO وبالتالي، فإن محفزات حمض لويس تعزز بالفعل التفاعل المداري العادي للطلب على الإلكترون عن طريق خفض LUMO للدينوفيل، ولكنها في الوقت نفسه تضعف التفاعل المداري العكسي للطلب على الإلكترون عن طريق خفض طاقة HOMO للدينوفيل. تلغي هاتان الظاهرتان المتعاكستان بعضهما البعض بشكل فعال، مما ينتج عنه تفاعلات مدارية دون تغيير تقريباً عند مقارنتها بتفاعلات ديلز-ألدر غير المحفزة المقابلة مما يجعل هذه ليست الآلية النشطة وراء تفاعلات ديلز-ألدر المحفزة بحمض لويس.

#### • ديلز-ألدر غير المتماثلة

تم تطوير العديد من الطرق للتأثير على الانتقائية الفراغية لتفاعل ديلز-ألدر، مثل استخدام المواد المساعدة الكيرالية، والتحفيز بواسطة أمماض لويس الكيرالية، وحفازات الجزيئات العضوية الصغيرة أو كسازوليدونونات إيفانز، [٥٢] أو كسازابوروليدونات، مخلبات بيبس-أو كسازولين-نحاس تحفيز إيميدازولين والعديد من الطرق الأخرى الموجودة لإحداث تفاعلات ديلز-ألدر الانتقائية الفراغية والانتقائية. [٢٢]

- هيكسادهيدرو ديلز-ألدز

في تفاعل هيكسادهيدرو ديلز-ألدز، تُستخدم الألكينات والدايينات بدلاً من الألكينات والديينات، مما يُشكّل وسيط بنزيني غير مستقر، والذي يُمكن بعد ذلك احتجازه لتكوين مُنتج عطري. يسمح هذا التفاعل بتكوين حلقات عطرية ذات وظائف متعددة في خطوة واحدة [٢٣]

- تفاعلات ديلز-ألدز (Diels-Alder reaction) هي نوع من التفاعلات العضوية التي تحدث بين الديين (diene) والدينوفيل (dienophile)، حيث يُنتج مركب حلقي مكون من ست ذرات كربون. هذا التفاعل يُعتبر من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية لتكوين حلقات متعددة في جزيئات معقدة. وهناك بعض الطرق والتقنيات التي تستخدم لتحفيز وتحسين هذا التفاعل، ويمكن تلخيصها كما يلي:
  ١. التفاعل التقليدي: يتم تفاعل الديين مع الدينوفيل تحت ظروف حرارة وضغط عاديين. في هذا التفاعل، يمكن أن يتكون مركب حلقي مكون من ست ذرات كربون.
  ٢. التفاعل تحت ظروف محفزة:

- المحفزات المعدنية: يتم استخدام المعادن مثل الحديد أو الألومنيوم لتحفيز التفاعل.

- المحفزات العضوية: مثل بعض المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات قادرة على تعزيز التفاعل.
  ٣. تفاعل ديلز-ألدز الموجه: في هذا النوع من التفاعل، يتم توجيه التفاعل بشكل محدد باستخدام مجموعات موجهة على الديين أو الدينوفيل لجعل التفاعل يحدث في موقع معين.
  ٤. التفاعل في درجات حرارة منخفضة: قد يتم تنفيذ التفاعل في درجات حرارة منخفضة أو باستخدام المذيبات المناسبة لتعزيز التفاعل وتفاذي المنتجات الجانبية.
  ٥. التفاعل في الوسط الحفاز: في بعض الأحيان، يتم استخدام الوسط الحفاز لتحسين العائدات أو سرعة التفاعل، مثل استخدام الحفازات القاعدية أو الحمضية.

٦. التحكم في السلوك الإلكتروني: عن طريق تعديل خصائص الدياين أو الديينوفيل بواسطة إضافات الكتل الإلكترونية أو المجموعات الموجهة، يمكن تحفيز التفاعل أو تعديل خصائص المنتج. تفاعل ديلز-ألدير هو من التفاعلات العكسية أيضاً (retro-Diels-Alder)، حيث يمكن أن يحدث تحت ظروف حرارية أو باستخدام المحفزات.

١. Kloetzel, M. C. (١٩٤٨). "The Diels–Alder Reaction with Maleic Anhydride". *Organic Reactions*. Vol. ٤. pp. ١–٥٩.
  ٢. es, H. L. (١٩٤٨). "The Diels-Alder Reaction Ethylenic and Acetylenic Dienophiles". *Organic Reactions*. Vol. ٤. pp. ٦٠–١٧٣..
  ٣. Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. (٢٠٠٢). "The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis". *Angewandte Chemie International Edition*. ٤١ (١٠): ١٦٦٨–١٦٩٨
  ٤. Atilla Tasdelen, Mehmet (٢٠١١). "Diels–Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science". *Polymer Chemistry*. ٢ (١٠): ٢١٣٣–٢١٤٥.
  ٥. Breslow, R.; Guo, T. (١٩٨٨). "Diels-Alder reactions in nonaqueous polar solvents. Kinetic effects of chaotropic and antichaotropic agents and of  $\beta$ -cyclodextrin". *Journal of the American Chemical Society*. ١١٠ (١٧): ٥٦١٣–٥٦١٧
- [٦] J.L. Segura and N. Martín, *Chem. Rev.*, ١٩٩٩, ٩٩, ٣١٩٩–٣٢٤٦.
- [٧] T. Chou, *Rev. Heteroatom Chem.*, ١٩٩٣, ٨, ٦٥–١٠٤.
- [٨] U. Pindur and H. Erfanian-Abdoust, *Chem. Rev.*, ١٩٨٩, ٨٩, ١٦٨١–١٦٨٩.
- [٩] H. Plieninger, W. Müller, and K. Weinerth, *Chem. Ber.*, ١٩٦٤, ٩٧, ٦٦٧–٦٨١.
- [١٠] C.J. Moody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, ١٩٨٤, ٩٢٥–٩٢٦.
- [١١] C. May and C.J. Moody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, ١٩٨٤, ٩٢٦–٩٢٧.
- [١٢] C.J. Moody, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. ١*, ١٩٨٥, ٢٥٠٥–٢٥٠٨
- [١٣] Breslow, R.; Guo, T. (١٩٨٨). "Diels-Alder reactions in nonaqueous polar solvents. Kinetic effects of chaotropic and antichaotropic agents and of  $\beta$ -cyclodextrin". *Journal of the American Chemical Society*. ١١٠ (١٧): ٥٦١٣–٥٦١٧.  
doi:١٠.١٠٢١/ja٠٠٢٢٥a٠٠٣

- [١٤] Rideout, D. C.; Breslow, R. (١٩٨٠). "Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions". *Journal of the American Chemical Society*. ١٠٢ (٢٦): ٧٨١٦-٧٨١٧.  
.doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٥٤٦a٠٤٨
- [١٥] Breslow, R.; Rizzo, C. J. (١٩٩١). "Chaotropic salt effects in a hydrophobically accelerated Diels-Alder reaction". *Journal of the American Chemical Society*. ١١٣ (١١): ٤٣٤٠-٤٣٤١. doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٠١١a٠٥٢
- [١٦] Blokzijl, Wilfried; Engberts, Jan B. F. N. (١٩٩٢). "Initial-State and Transition-State Effects on Diels-Alder Reactions in Water and Mixed Aqueous Solvents". *Journal of the American Chemical Society*. ١١٤ (١٣): ٥٤٤٠-٥٤٤٢.  
.doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٠٣٩a٠٧٤
- [١٧] Ashby, E. C.; Chao, L.-C.; Neumann, H. M. (١٩٧٣). "Organometallic reaction mechanisms. XII. Mechanism of methylmagnesium bromide addition to benzonitrile". *Journal of the American Chemical Society*. ٩٥ (١٥): ٤٨٩٦-٤٩٠٤.  
.doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٧٩٦a٠٢٢
- [١٨] Fleming, I. (١٩٩٠). *Frontier Orbital and Organic Chemical Reactions*. Chichester, UK: Wiley. ISBN ٩٧٨-٠-٤٧١-١٨١٩٣
- [١٩] Kirmse, W.; Mönch, D. (١٩٩١). "Umlagerungen von ١,٤,٤- und ٢,٢,٥-Trimethylbicyclo[٣,٢,١]oct-٦-yl-Kationen". *Chemische Berichte*. ١٢٤ (١): ٢٣٧-٢٤٠. doi:١٠,١٠٠٢/cber.١٩٩١١٢٤٠١٣٦
- [٢٠] Bérubé, G.; DesLongchamps, P. (١٩٨٧). "Stéréosélection acyclique-١,٥: Synthèse de la chaîne latérale optiquement active de la vitamine E". *Bulletin de la Société Chimique de France*. ١: ١٠٣-١١٥
- [٢١] Houk, K. N.; Luskus, L. J. (١٩٧١). "Influence of steric interactions on endo stereoselectivity". *Journal of the American Chemical Society*. ٩٣ (١٨): ٤٦٠٦-٤٦٠٧.  
.doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٧٤٧a٠٥٢

- [٢٢] Kobuke, Y.; Sugimoto, T.; Furukawa, J.; Fueno, T. (١٩٧٢). "Role of attractive interactions in endo–exo stereoselectivities of Diels–Alder reactions". Journal of the .American Chemical Society. ٩٤ (١٠): ٣٦٣٣–٣٦٣٥. doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٧٦٥a٠٦٦
- [٢٣] Williamson, K. L.; Hsu, Y.-F. L. (١٩٧٠). "Stereochemistry of the Diels–Alder reaction. II. Lewis acid catalysis of syn-anti isomerism". Journal of the American .Chemical Society. ٩٢ (٢٥): ٧٣٨٥–٧٣٨٩. doi:١٠,١٠٢١/ja٠٠٧٢٨a٠٢٢
- [٢٤] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. (٢٢ October ٢٠١٣). The conservation of orbital symmetry. Weinheim. ISBN ٩٧٨١٤٨٣٢٨٢٠٤٦. OCLC ٩١٥٣٤٣٥٢٢