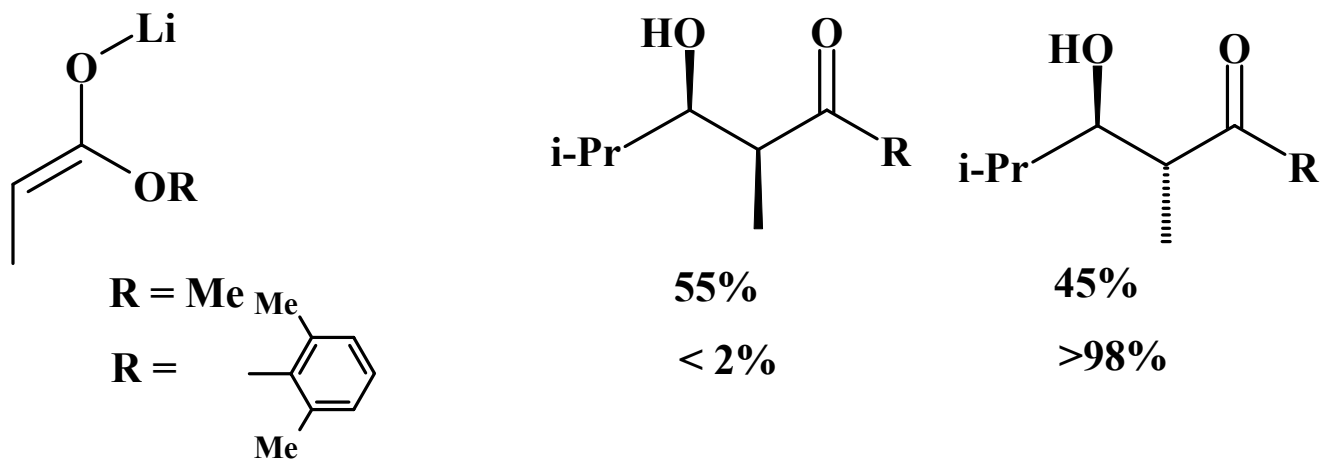
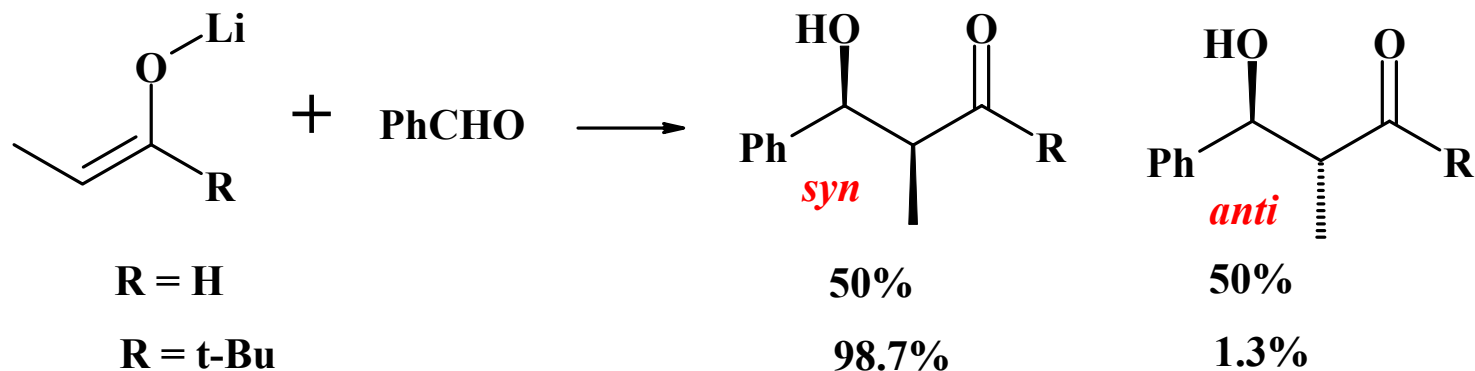


STEREOCHEMIA ORGANICZNA

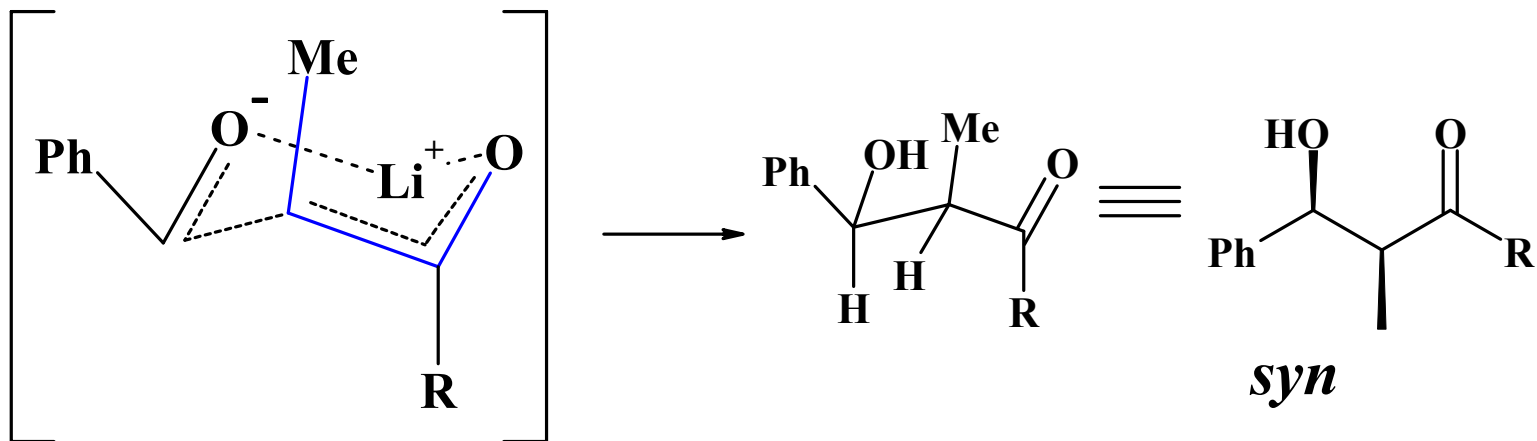
Sławomir Jarosz

Wykład 7

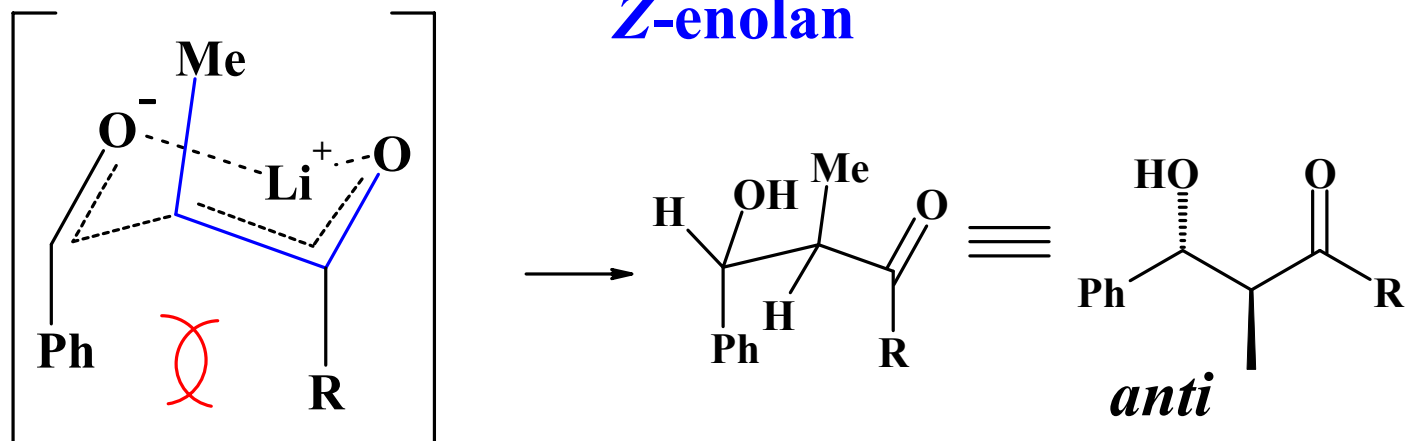
Kondensacja aldolowa



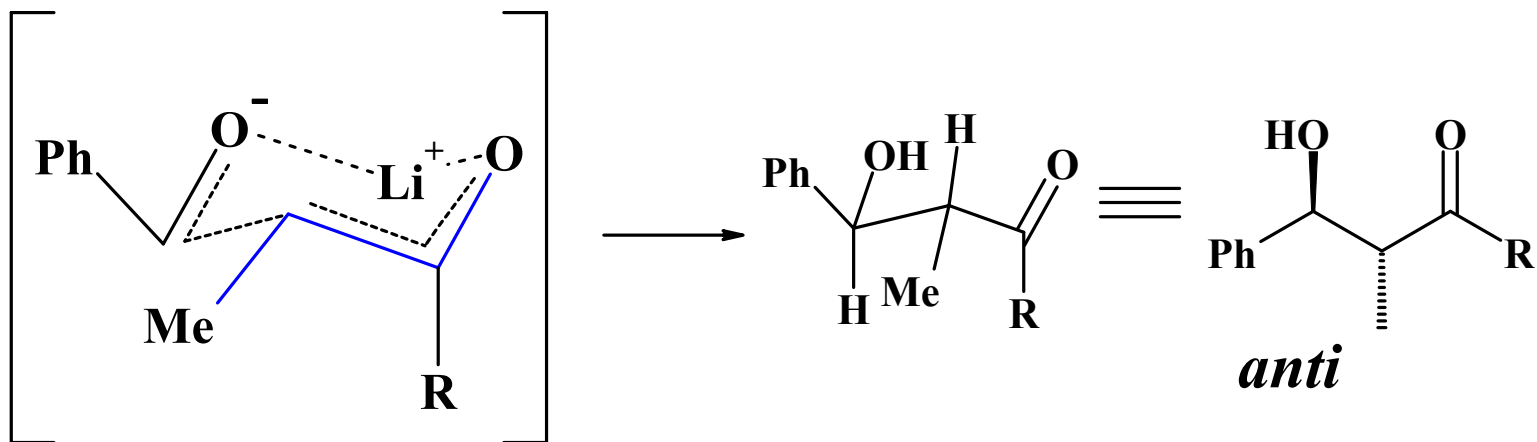
Kondensacja aldolowa



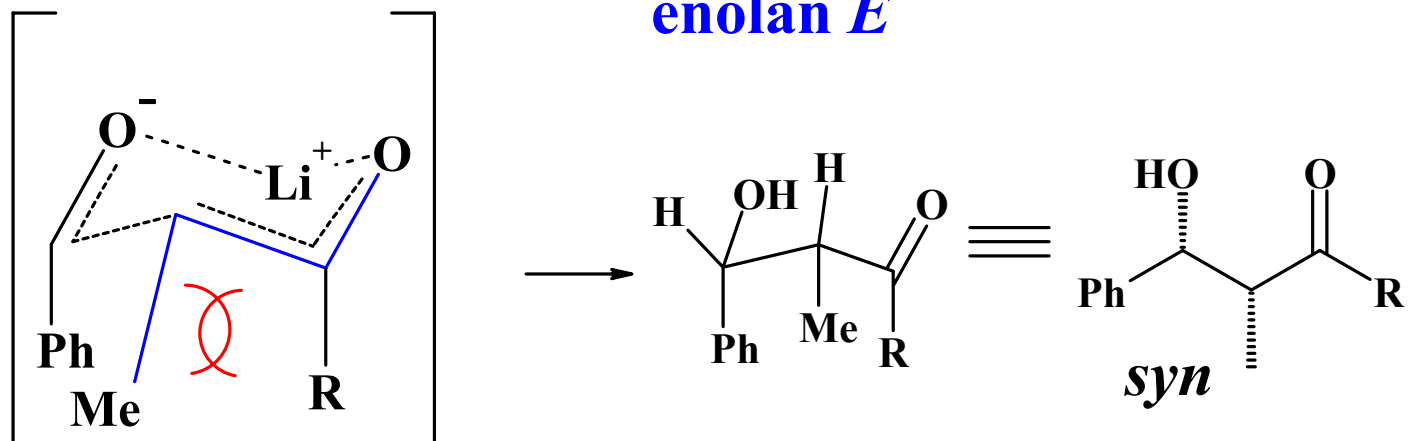
Z-enolan



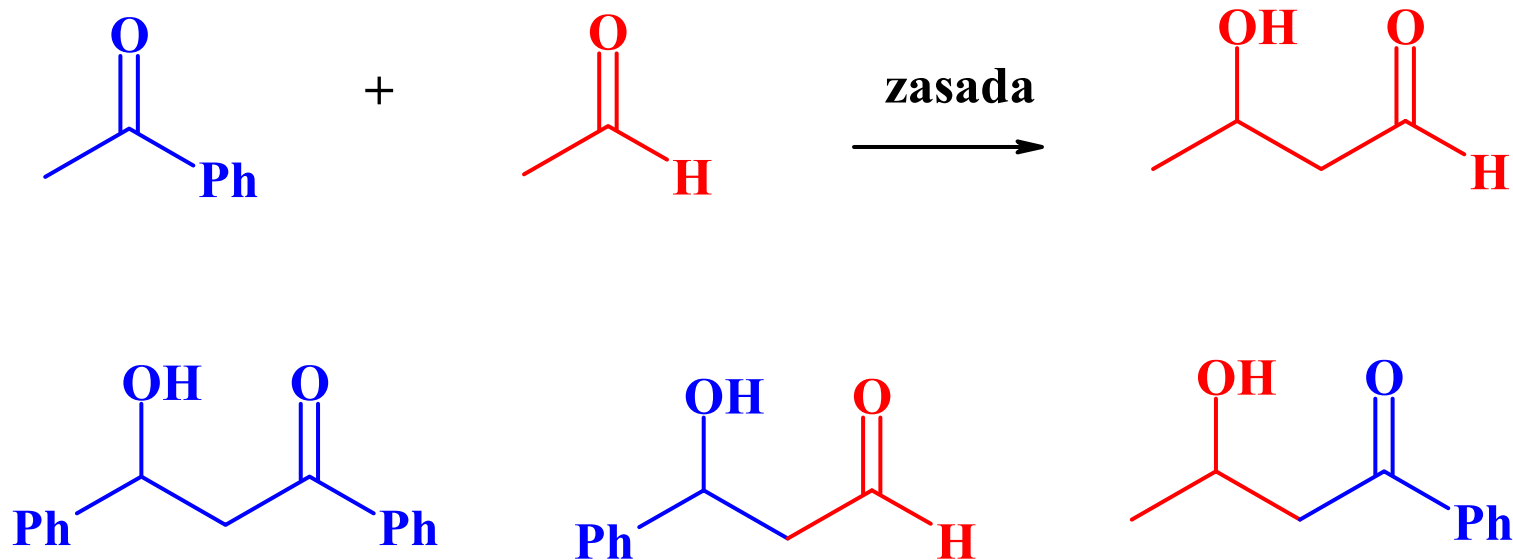
Kondensacija aldolowa



enolan *E*



Kondensacja aldolowa



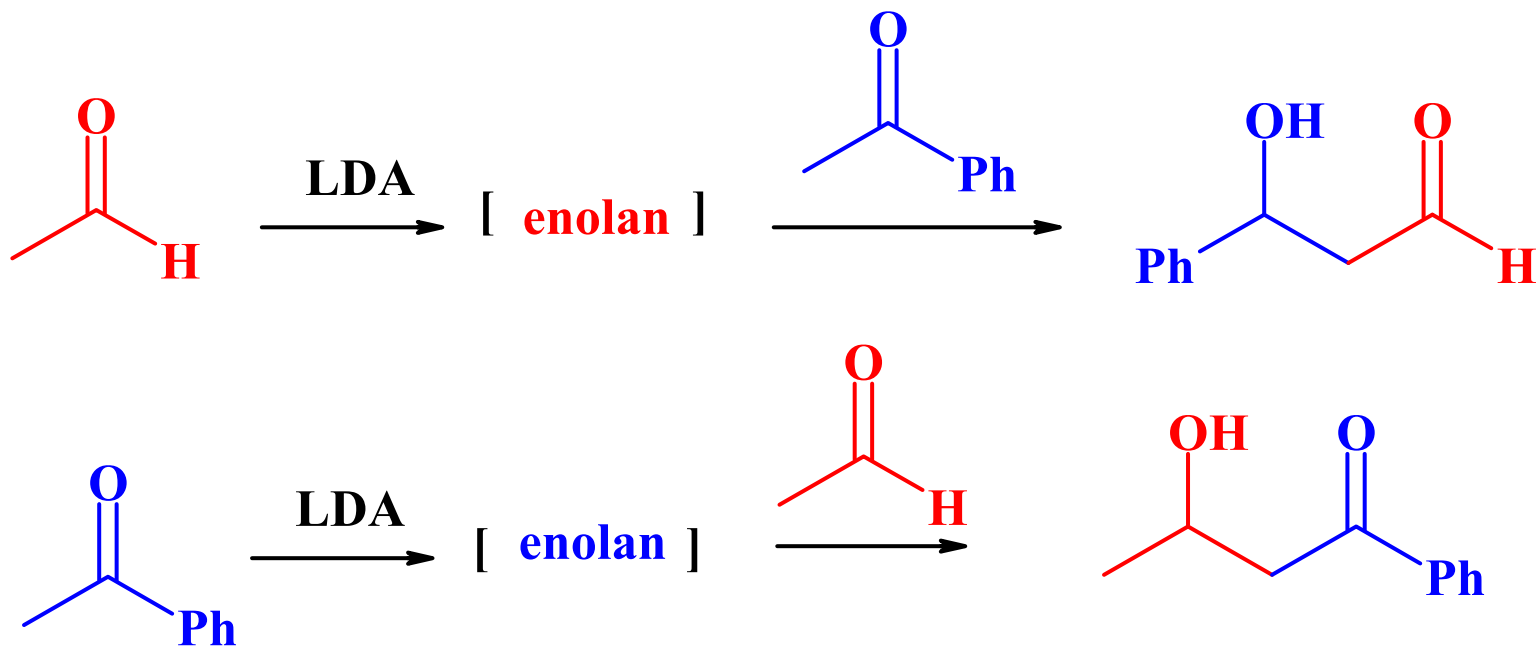
Ukierunkowana 'directed'

Należy tak prowadzić reakcję aby uzyskać *pożądany* produkt

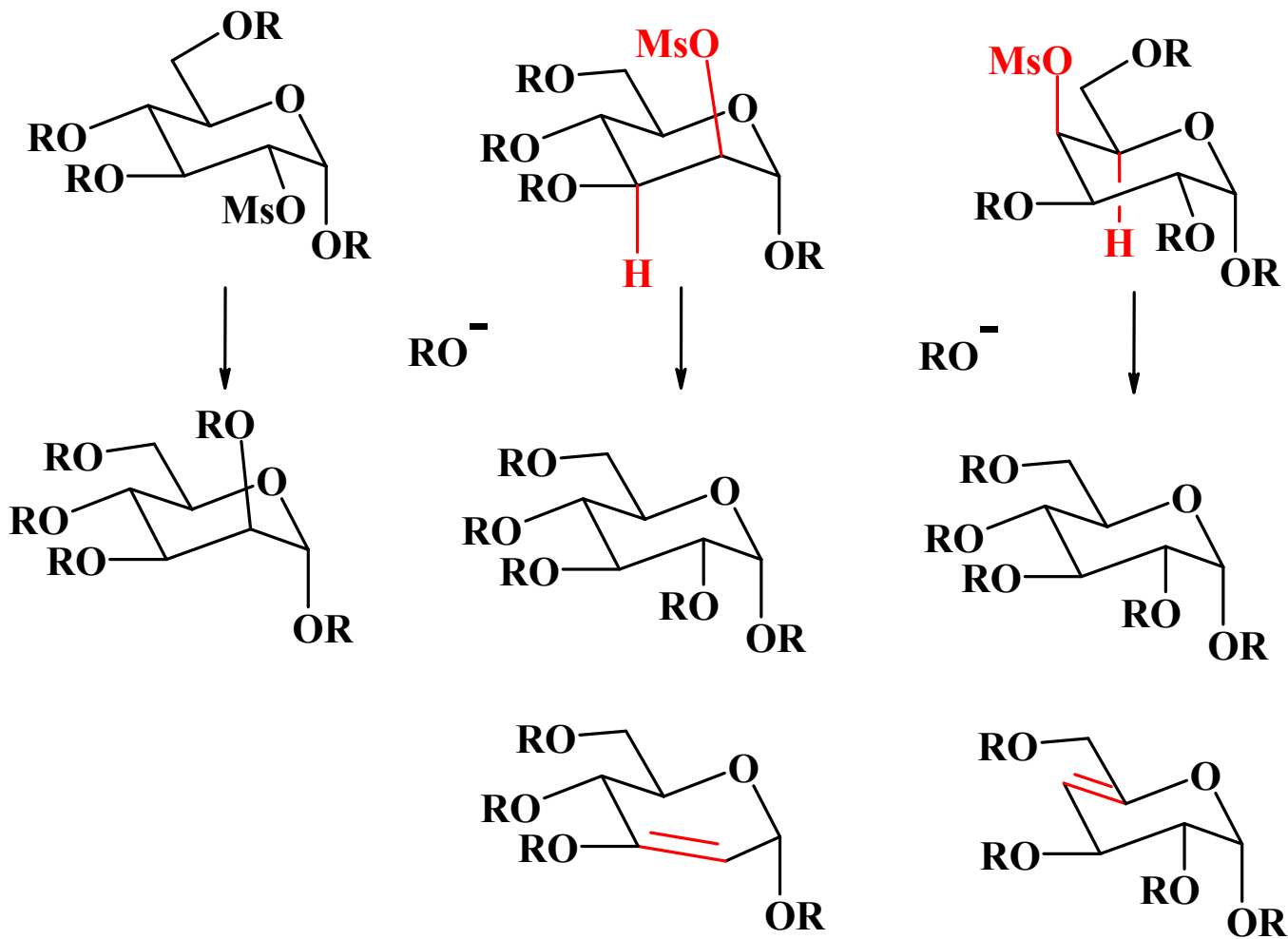
Kondensacja aldolowa

Ukierunkowana 'directed'

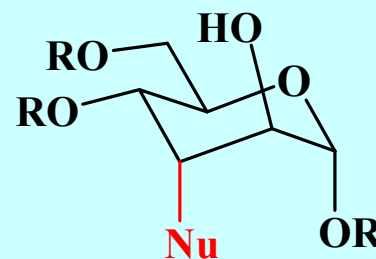
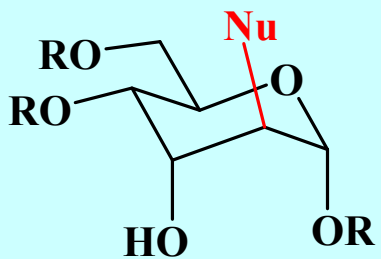
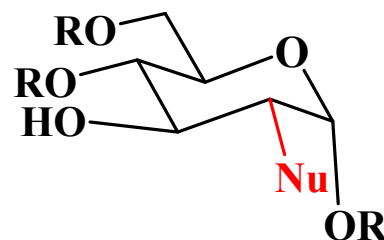
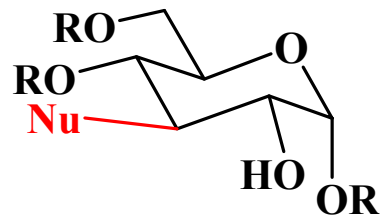
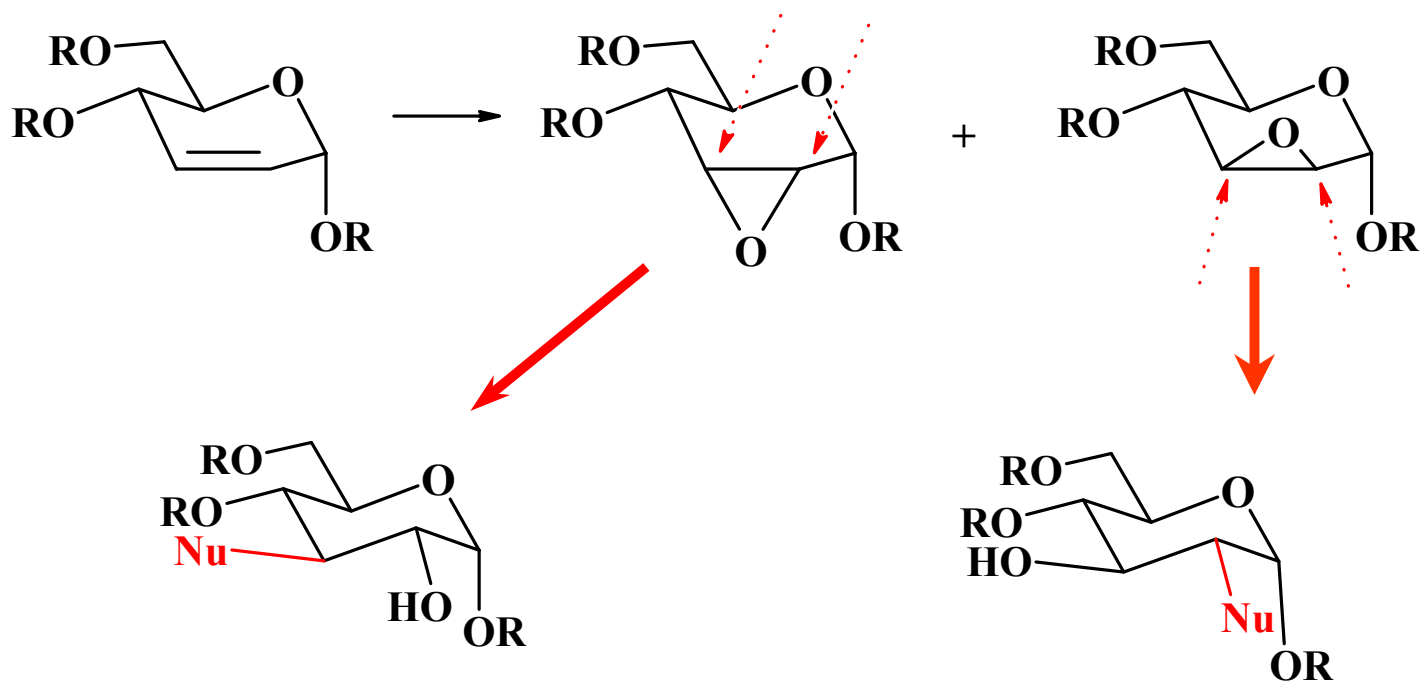
Należy tak prowadzić reakcję aby uzyskać *pożądany* produkt



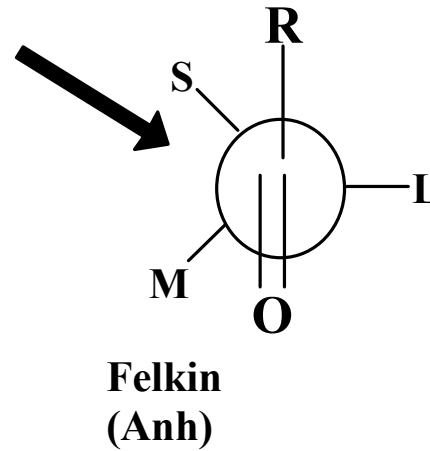
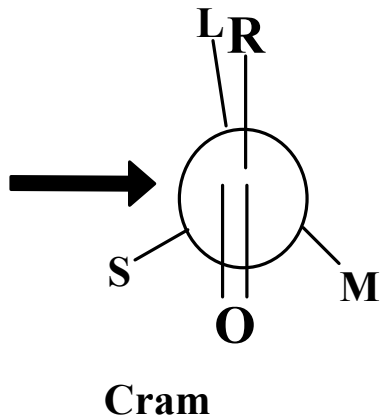
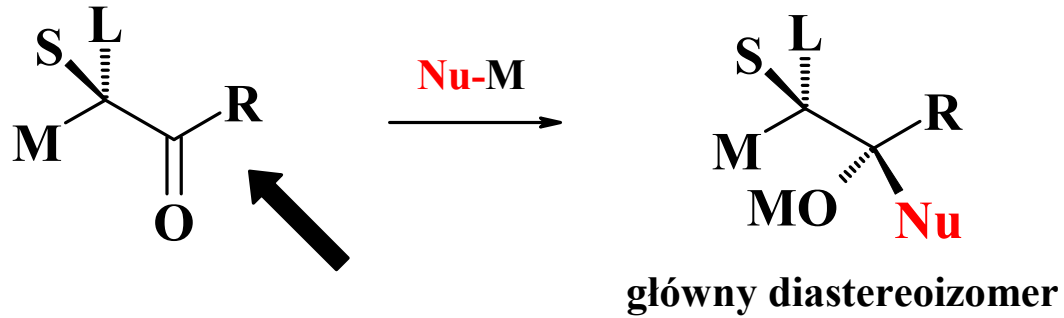
Stereoselektywne reakcje w układach cyklicznych



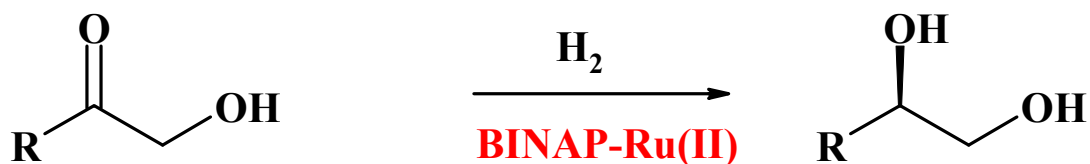
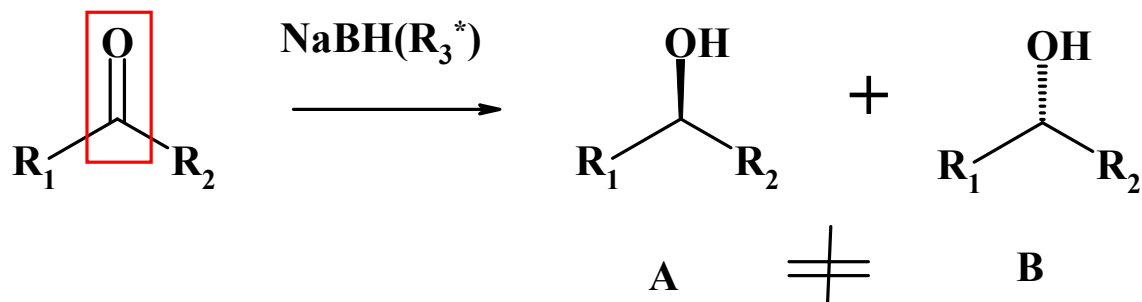
Stereoselektywne reakcje w układach cyklicznych



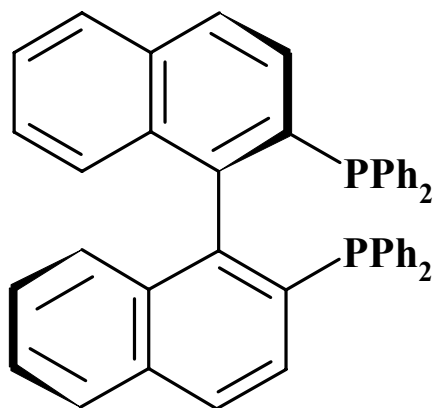
Addycja do grupy karbonylowej



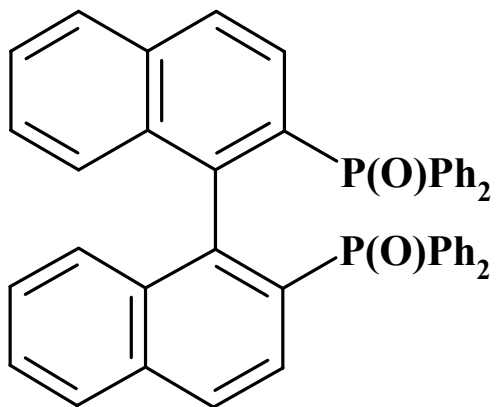
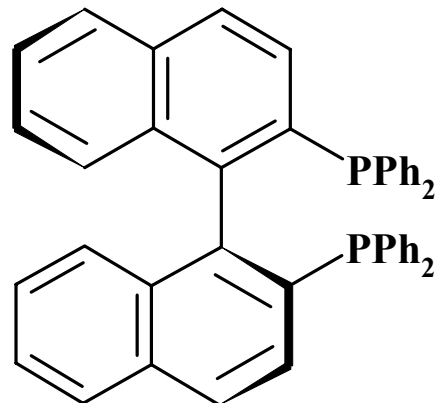
Jak dokonać asymetrycznej redukcji grupy karbonylowej ????



Ryoji Noyori, Nobel lecture



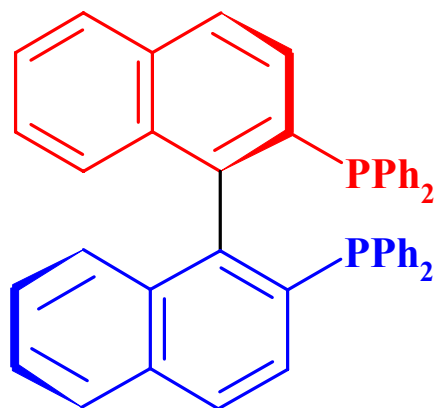
+



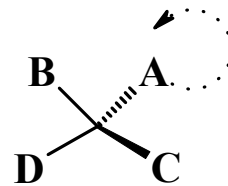
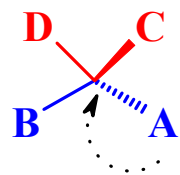
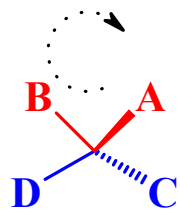
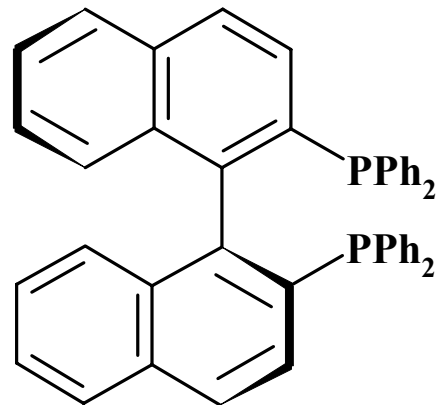
+/-

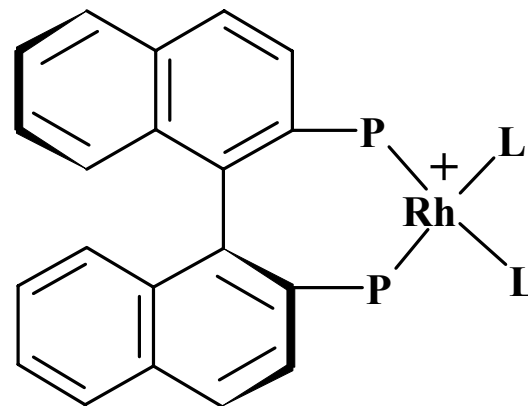
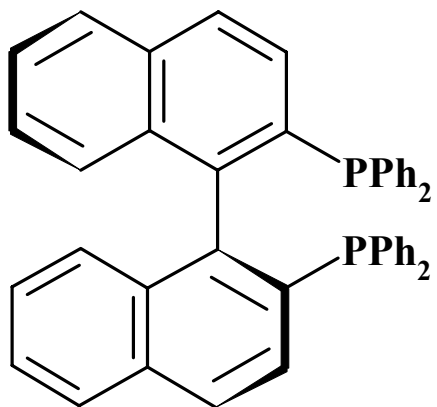
1. kwas kamforosulfonowy
lub kwas 2,3-dibenzoilo-
winowy

2. krystalizacja frakcyjna
3. SiHCl₃



+



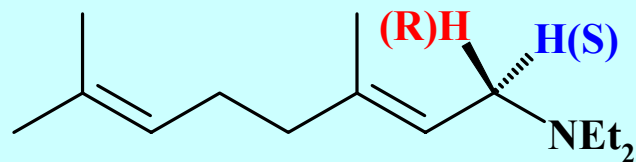
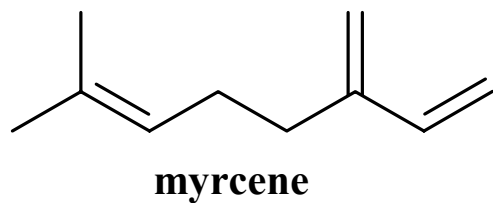


L = THF, acetone

L-L = S-BINAP

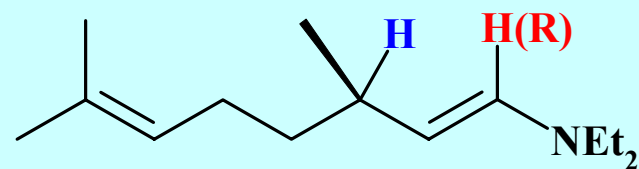
BINAP tworzy kompleksy z metalami przejściowymi, przenosząc na nie chiralność

Streoselektywna synteza mentolu



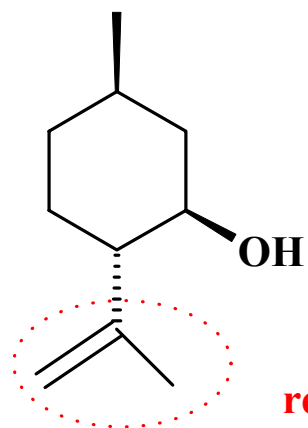
izomeryzacja

S-BINAP-Rh⁺



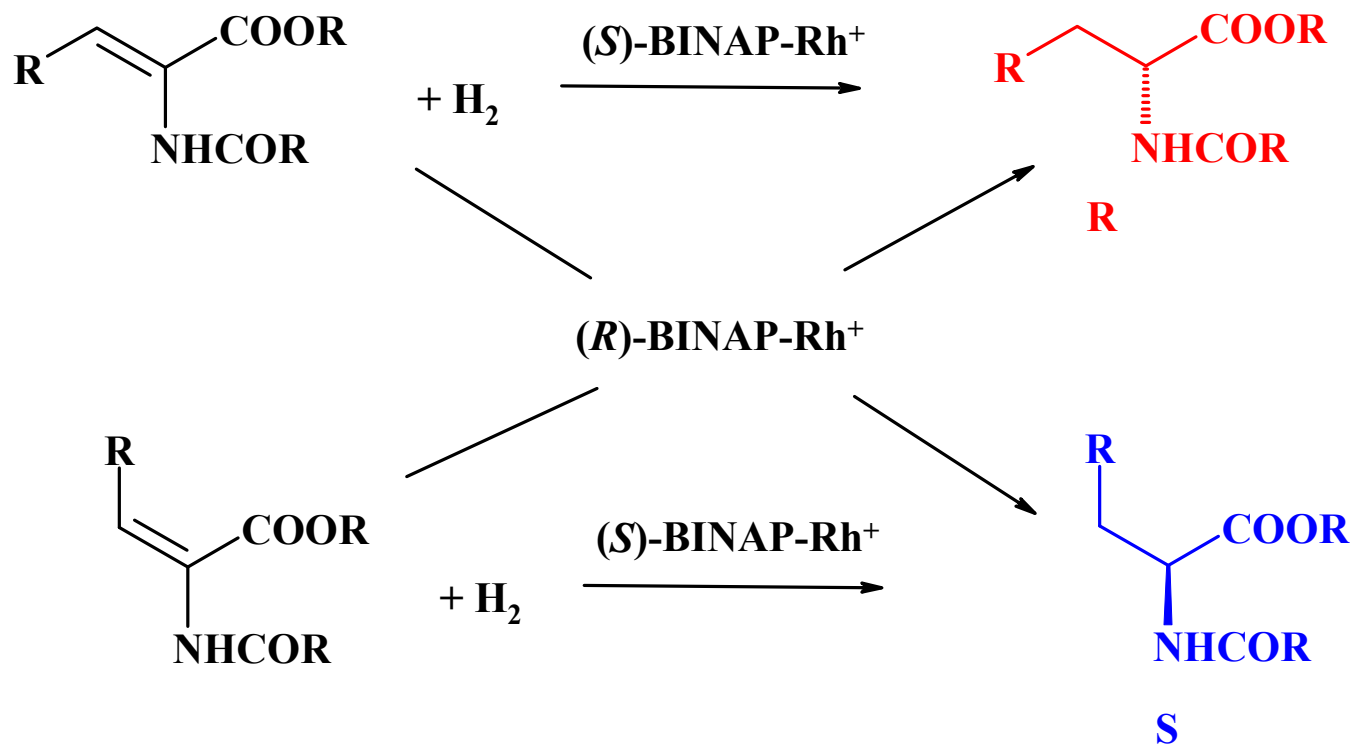
1. H⁺

2. ZnBr₂



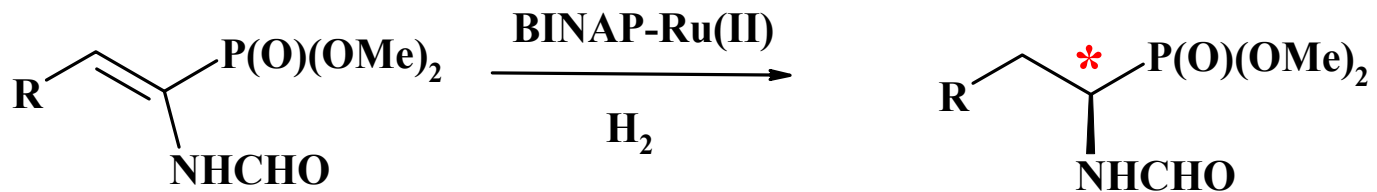
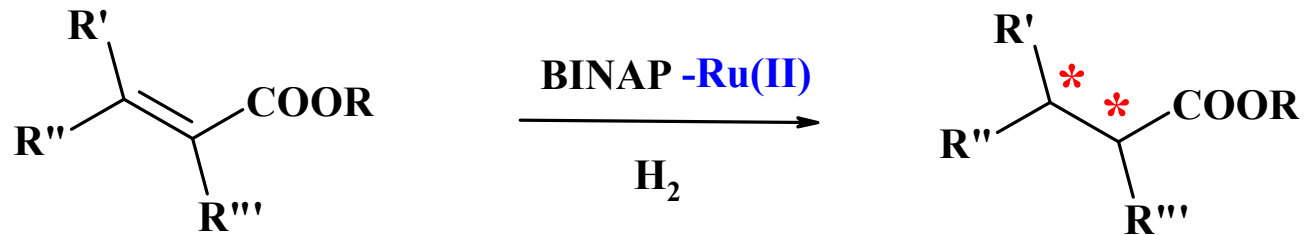
redukcja

Kompleksy BINAP'u szczególnie dobrze nadają się do *ENANCJOSELEKTYWNEJ* redukcji wiązań podwójnych

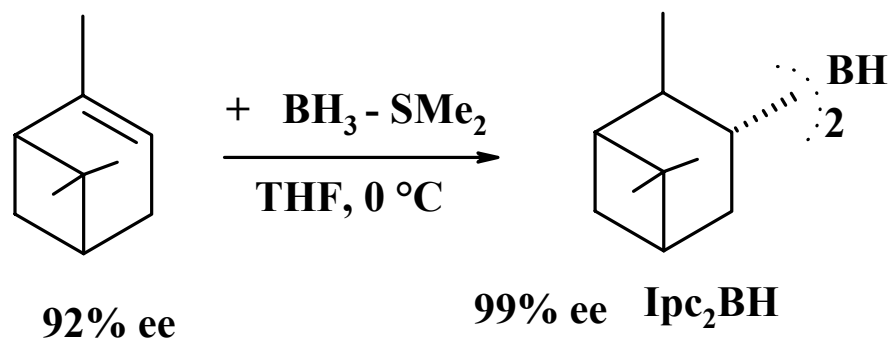
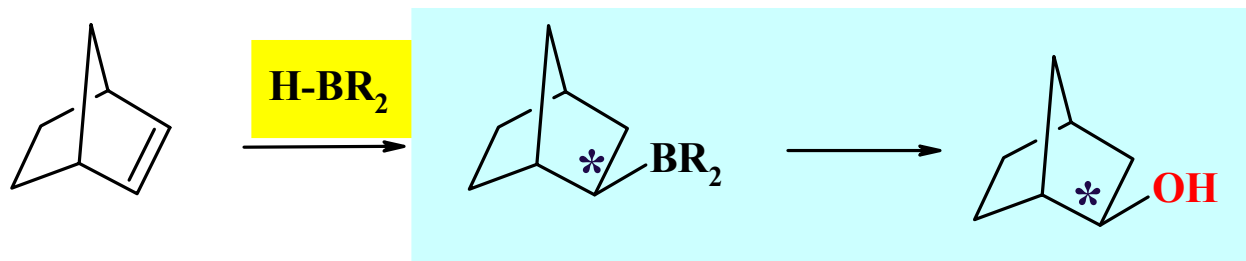
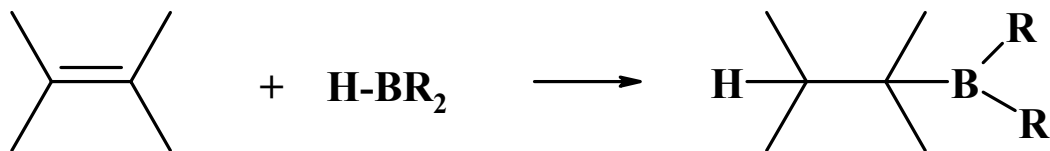


NOYORI, 1986

Kompleksy BINAP'u szczególnie dobrze nadają się do *ENANCJOSELEKTYWNEJ* redukcji wiązań podwójnych

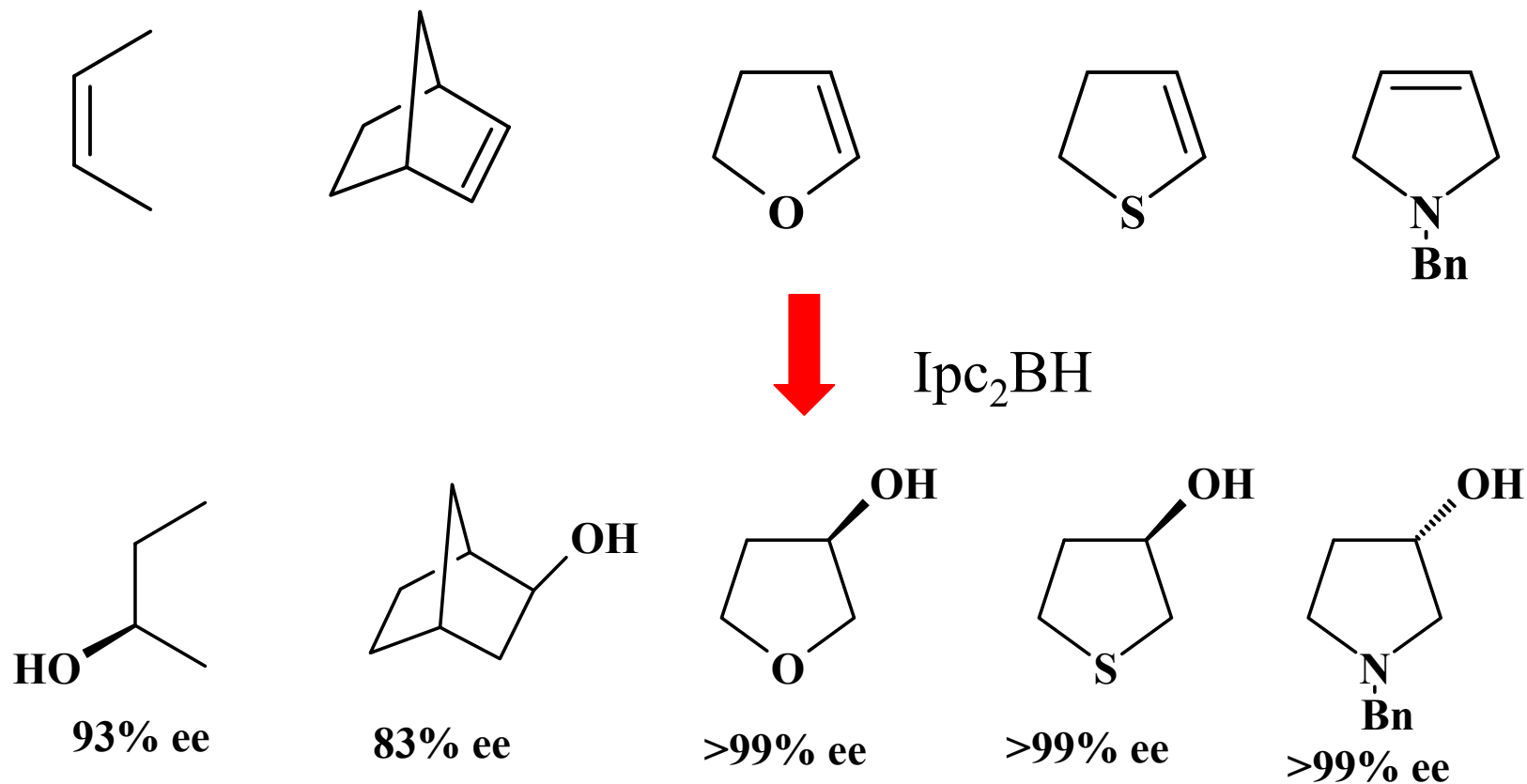


Asymetryczne borowodorowanie



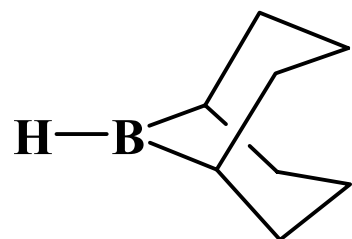
H.C. Brown, P.V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 201-212

Asymetryczne borowodorowanie



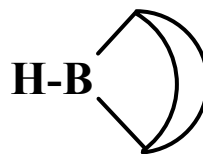
H.C. Brown, P.V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 201-212

Asymetryczne borowodorowanie

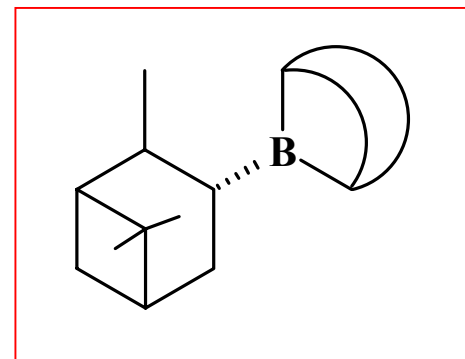
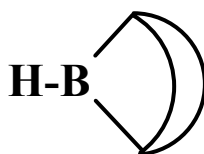
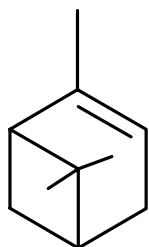


9-BBN

9-borabicyklo[3.3.1]nonan

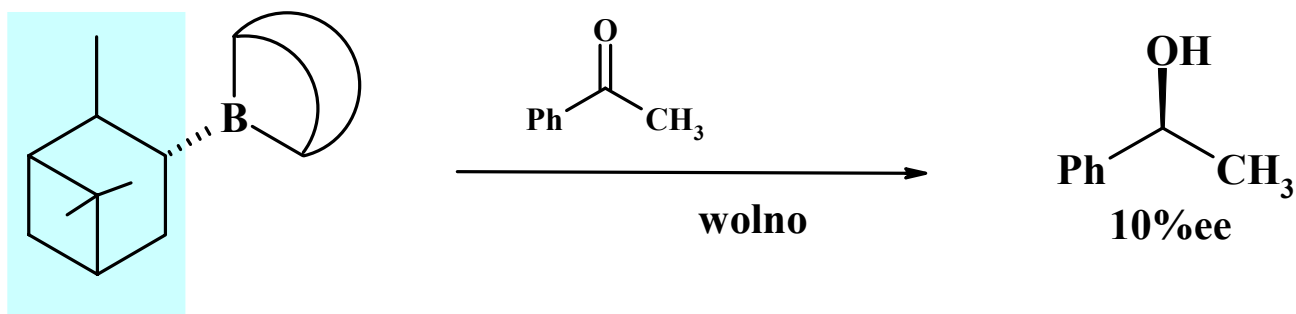


Używany do redukcji terminalnych olefin



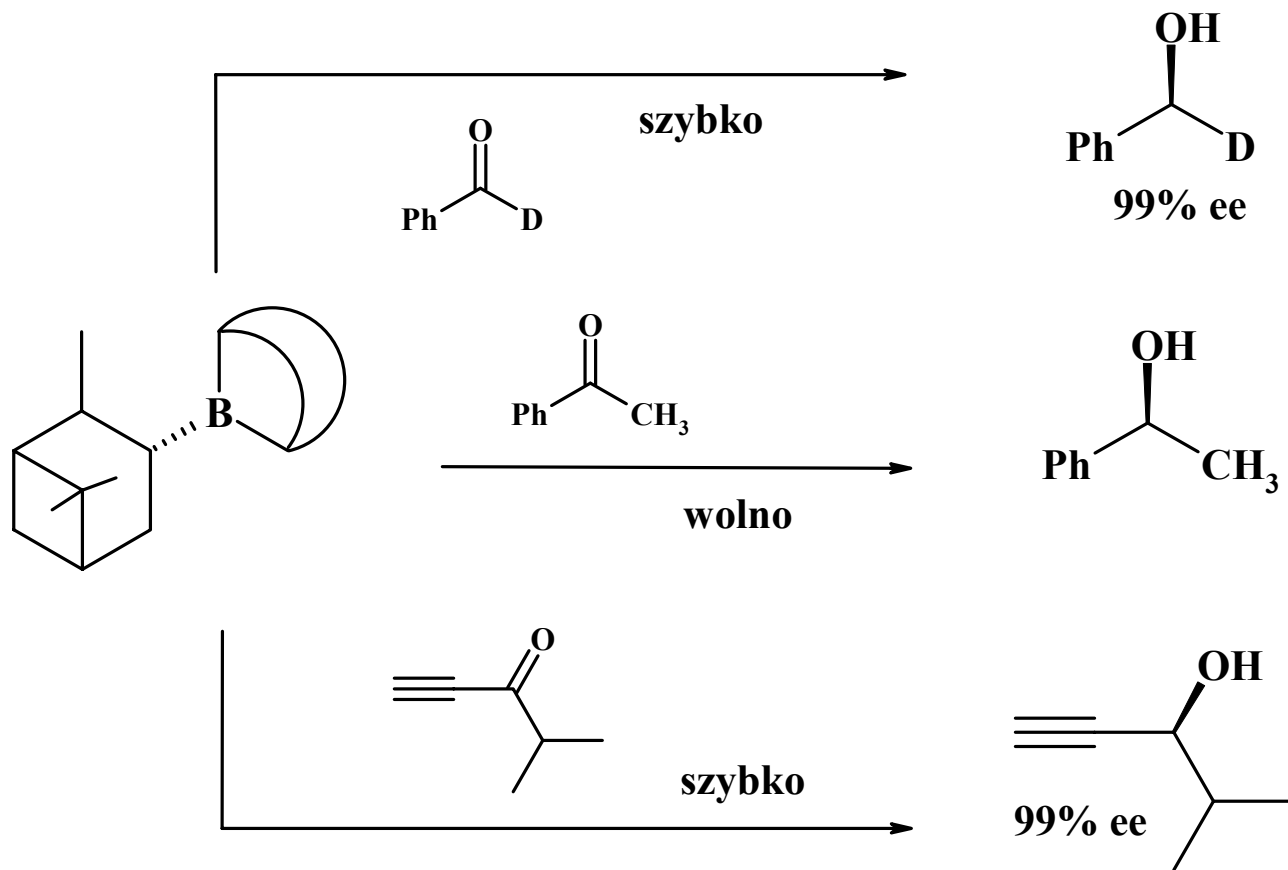
Alpine-Borane

Asymetryczne borowodorowanie



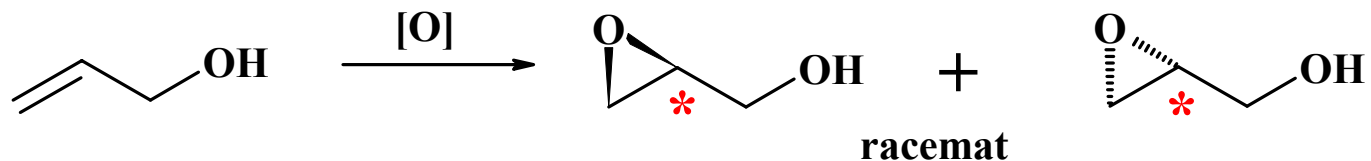
H.C. Brown, P.V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 201-212

Asymetryczne borowodorowanie

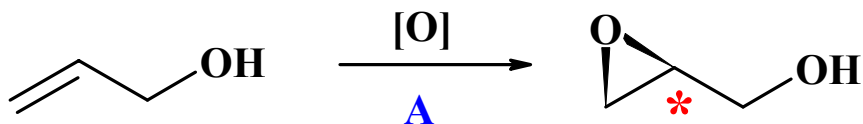


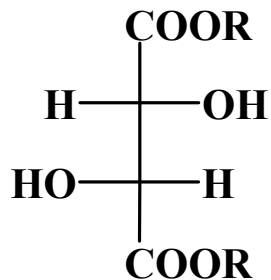
H.C. Brown, P.V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 201-212

Asymetryczne epoksydowanie alkoholi allilowych



Czy jest możliwa następująca reakcja ???





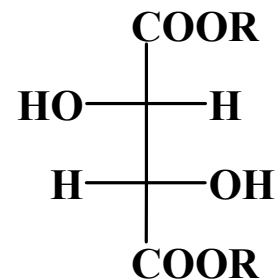
L-(+)-winian dietylowy
L-(+)-DET

naturalny

tert Bu-OOH

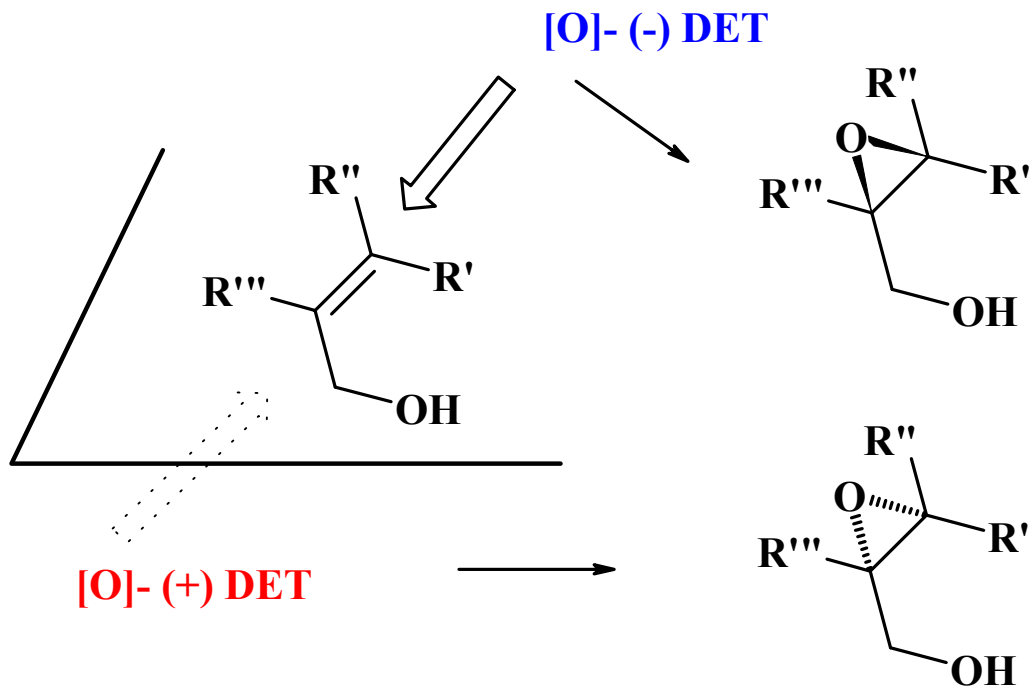
Ti(Oi-Pr)₄

DET

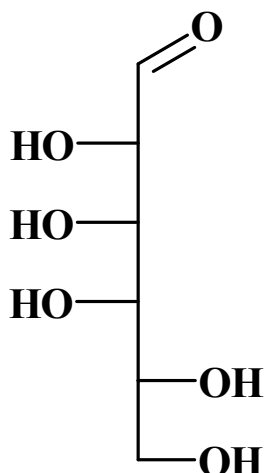
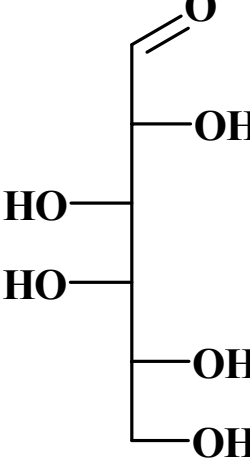
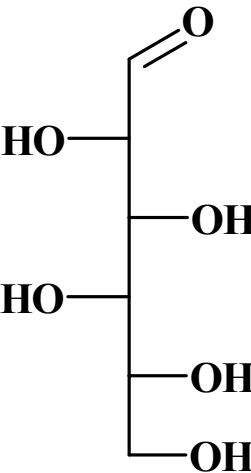
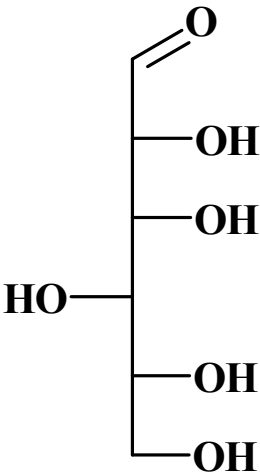
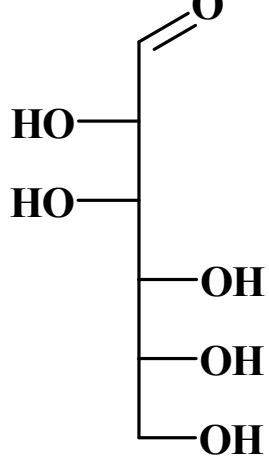
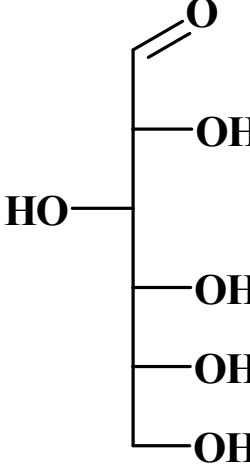
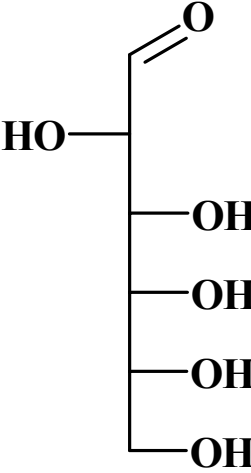
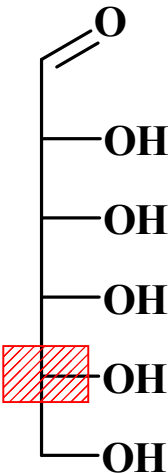


D-(-)-winian dietylowy
D-(-)-DET

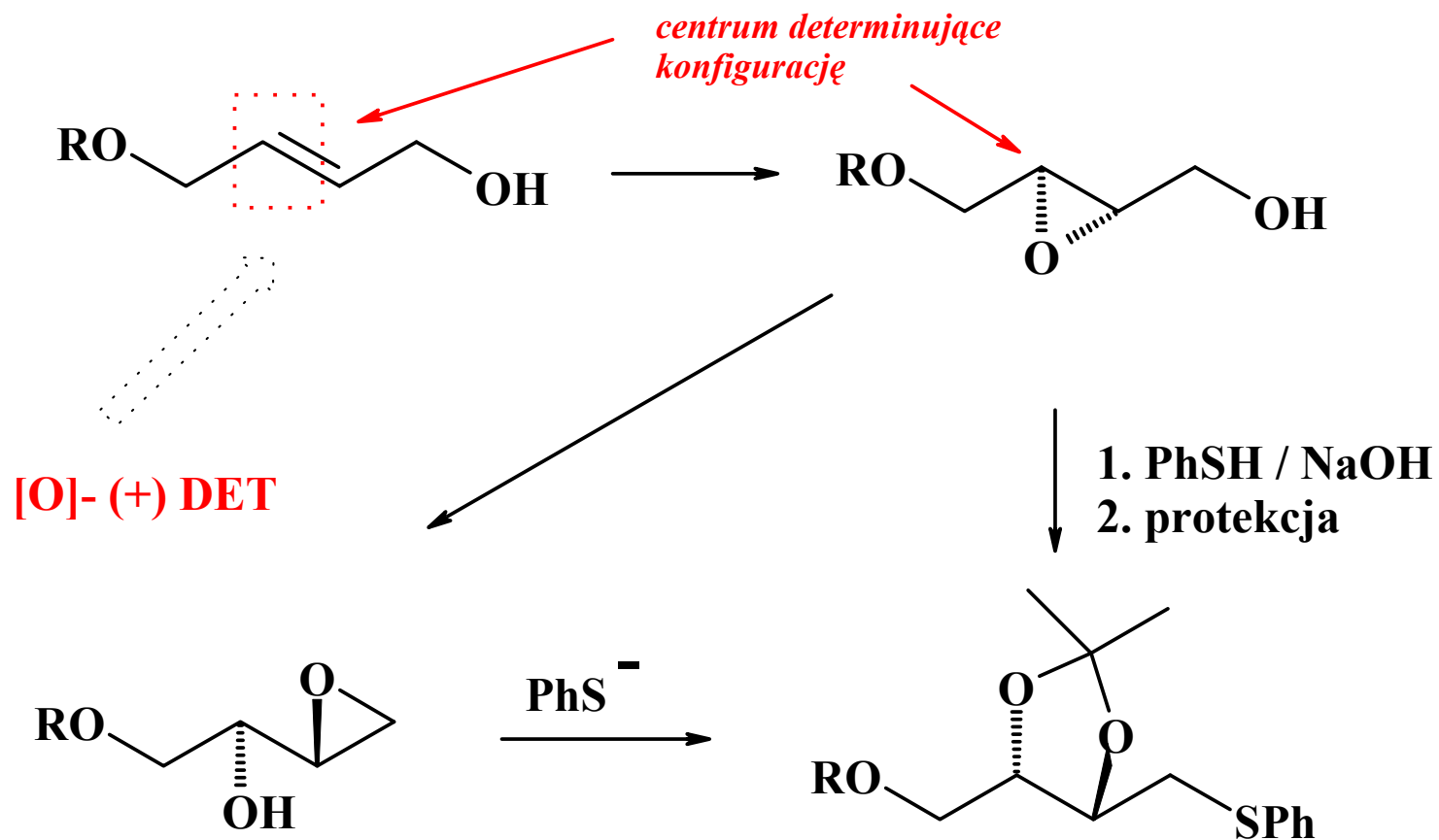
nienaturalny

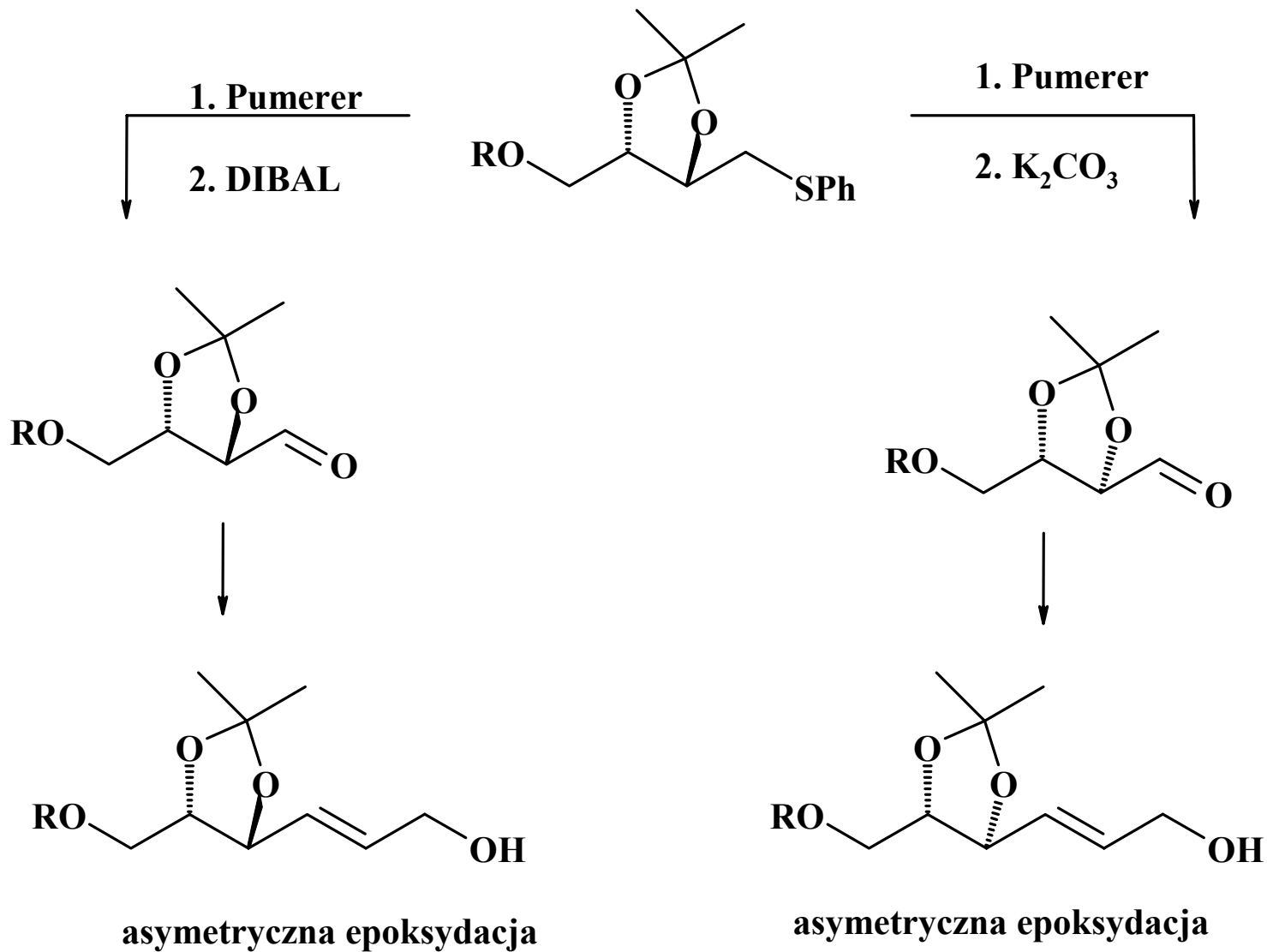


Cukry naturalne



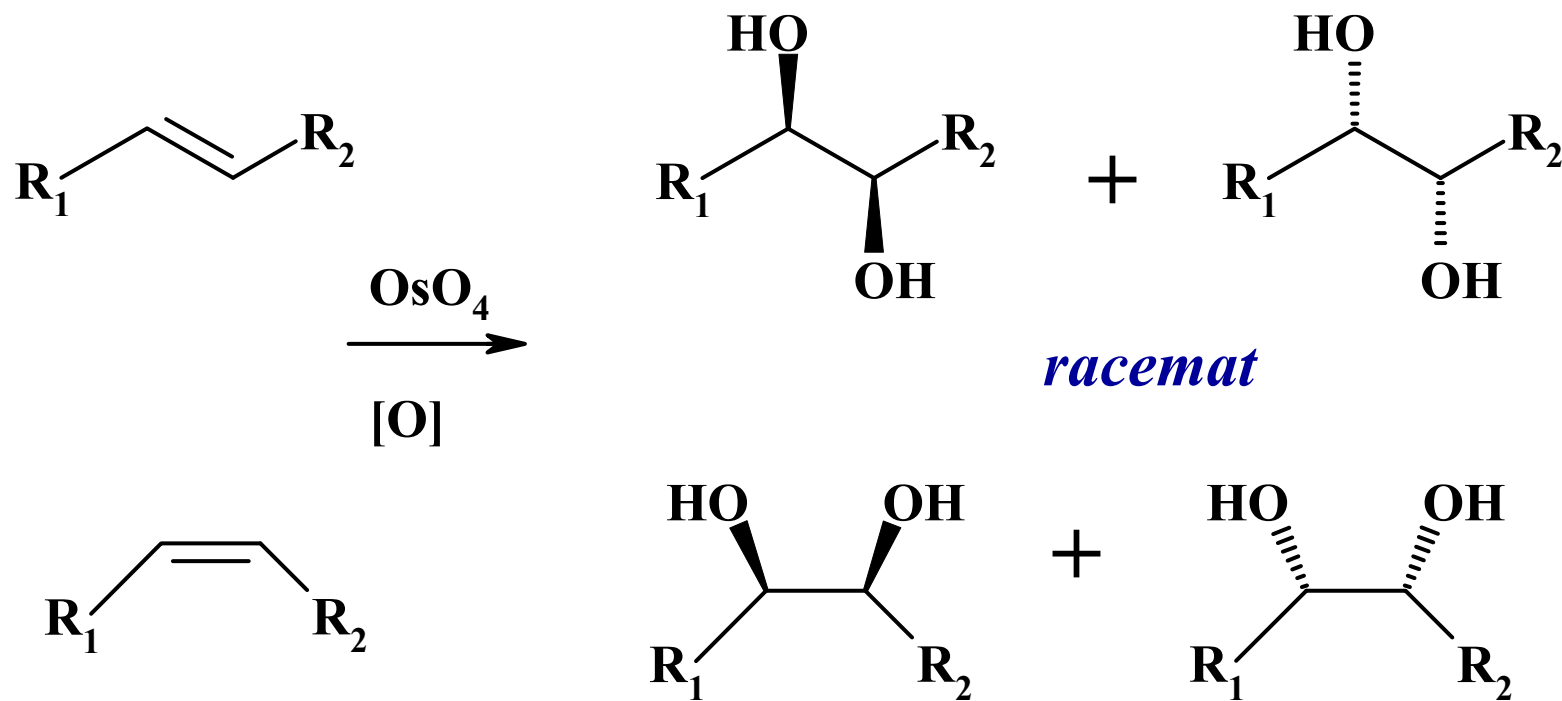
Synteza nienaturalnych cukrów (Sharpless Masamune)



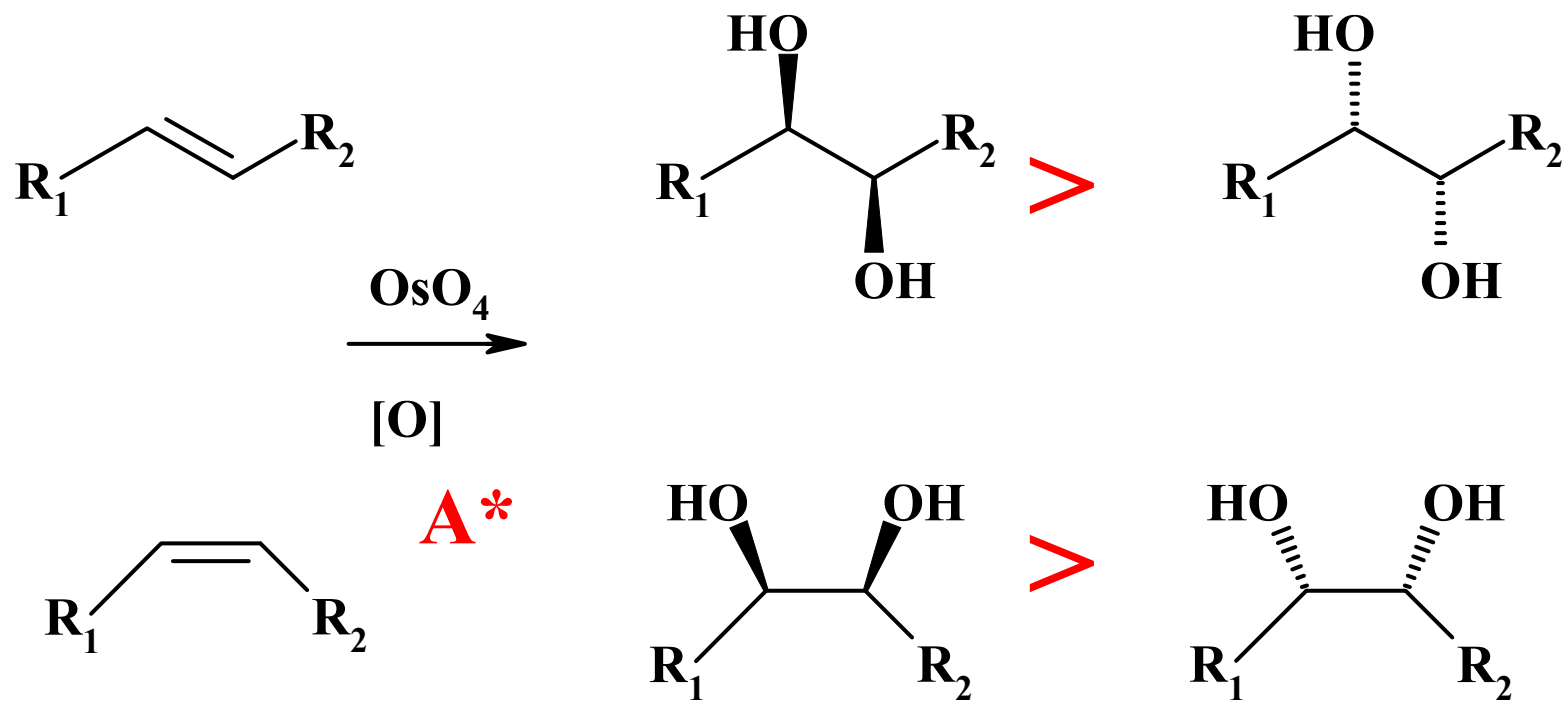


Itd., itd.

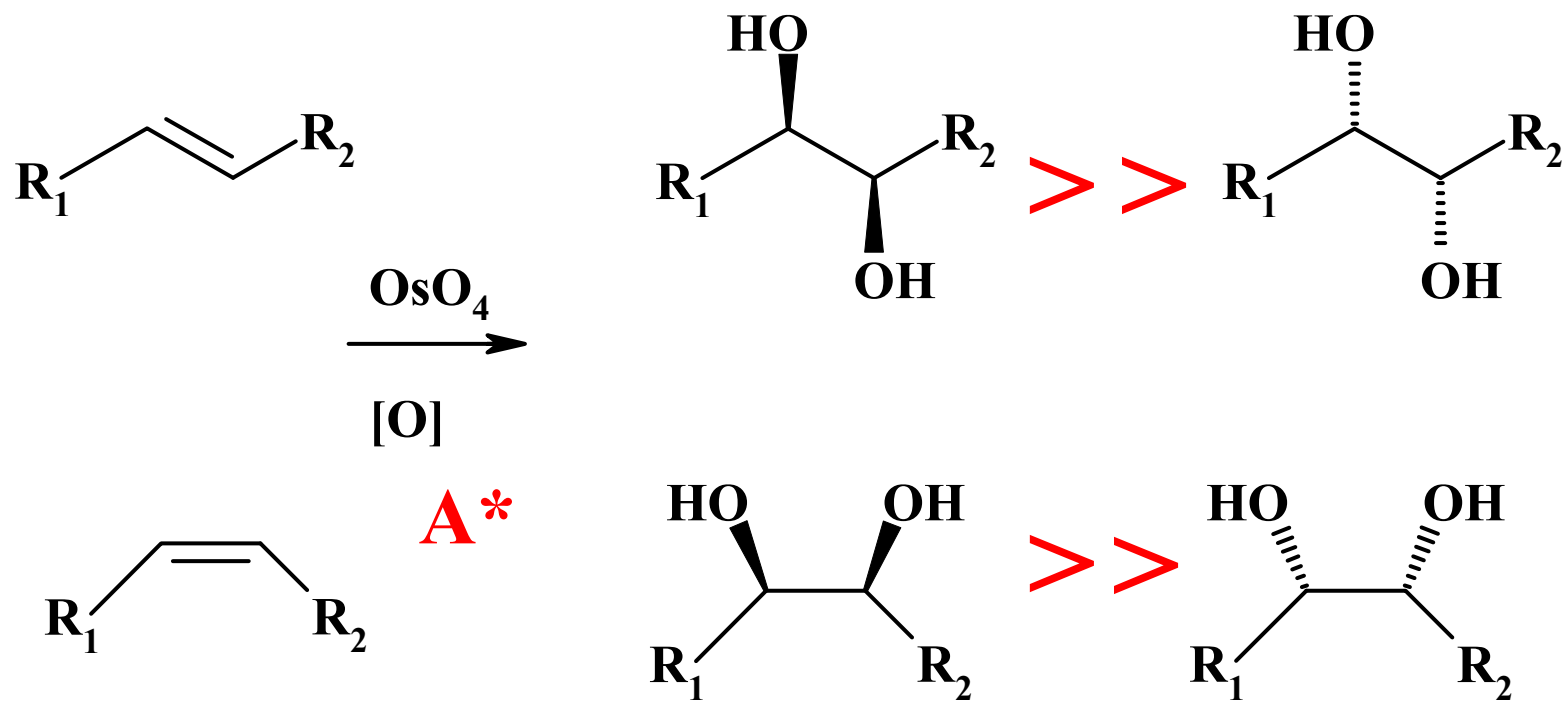
Asymetryczna *cis*-hydroksylacja



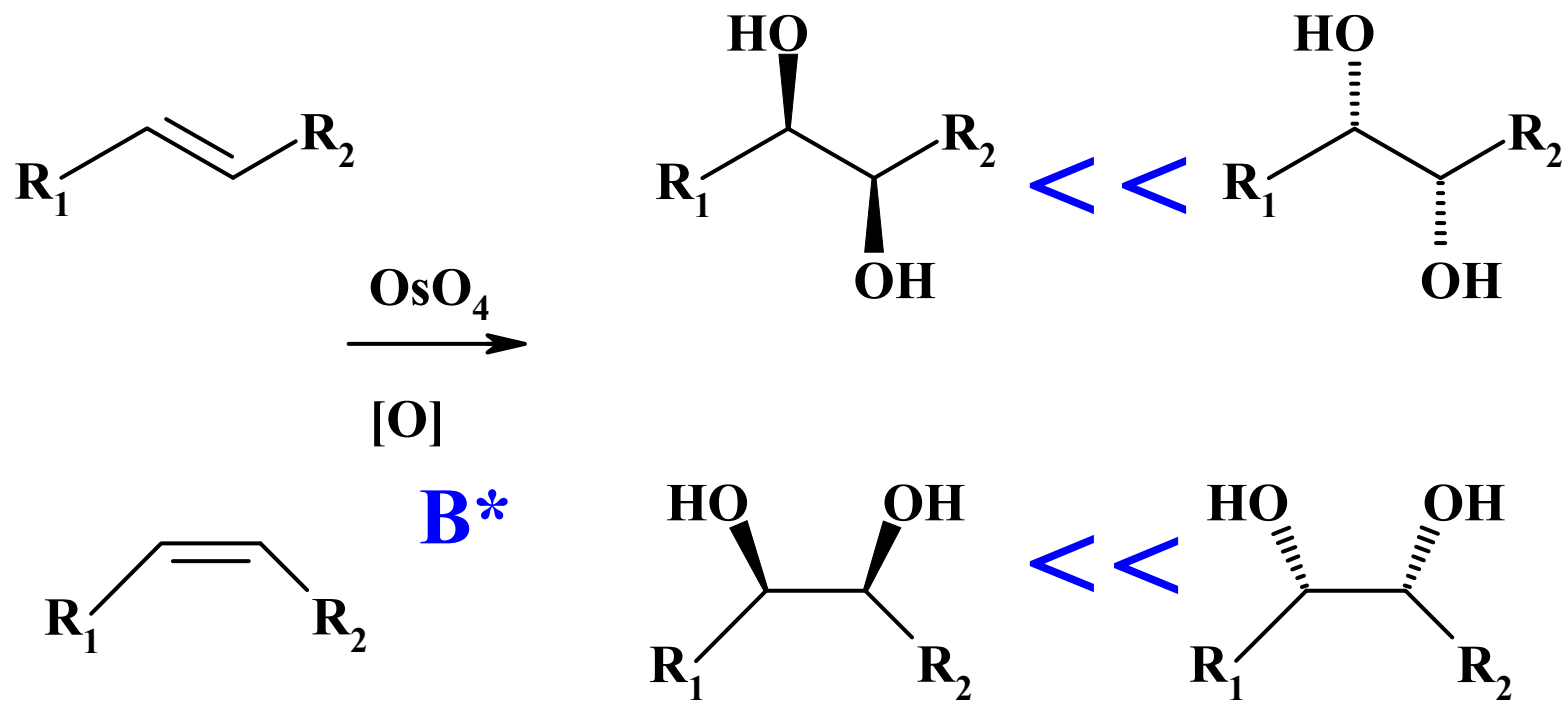
Asymetryczna *cis*-hydroksylacja

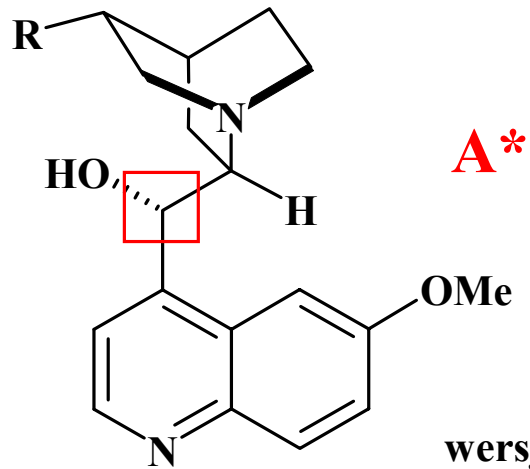


Asymetryczna *cis*-hydroksylacja



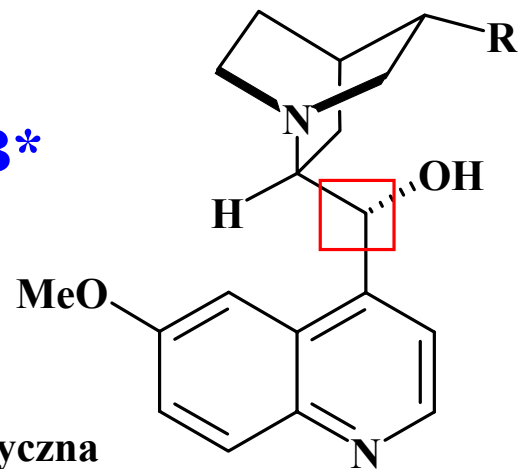
Asymetryczna *cis*-hydroksylacja





**dihydrochinidyna
DHQD**

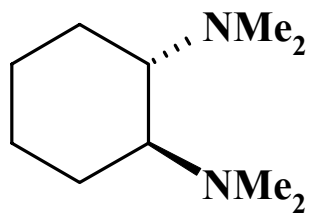
B*



**dihydrochinina
DHQ**

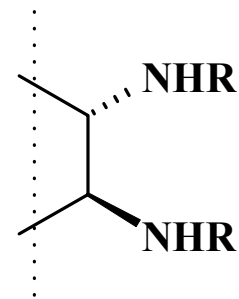
wersja katalityczna

Ligandy używane dla AD w wersji stechiometrycznej



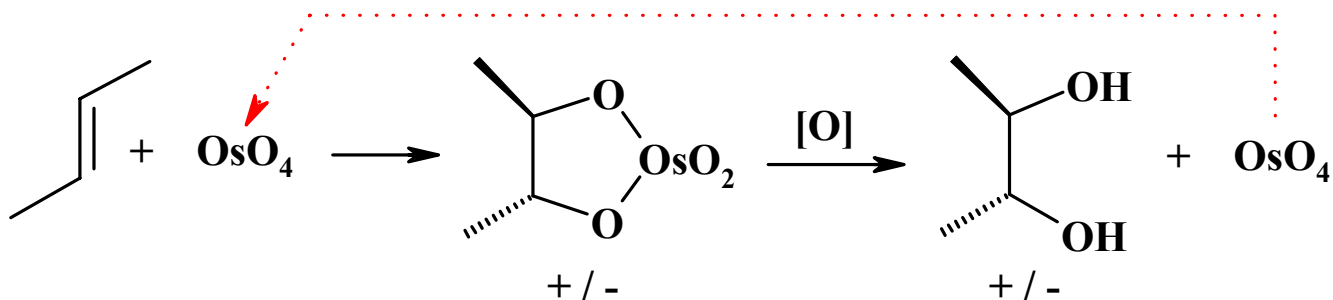
Snyder et al

ogólnie

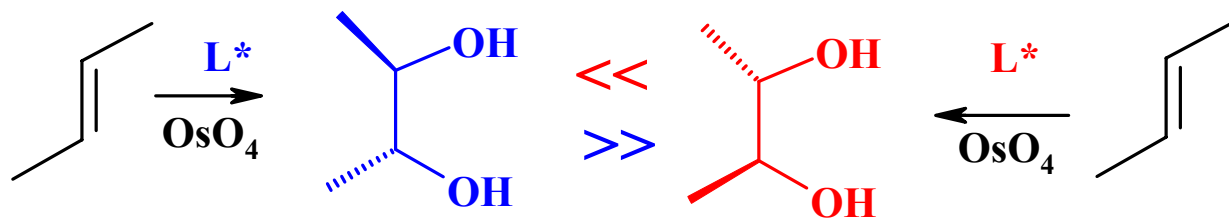


Asymetryczna *cis*-hydroksylacja

wersja stechiometryczna achiralna

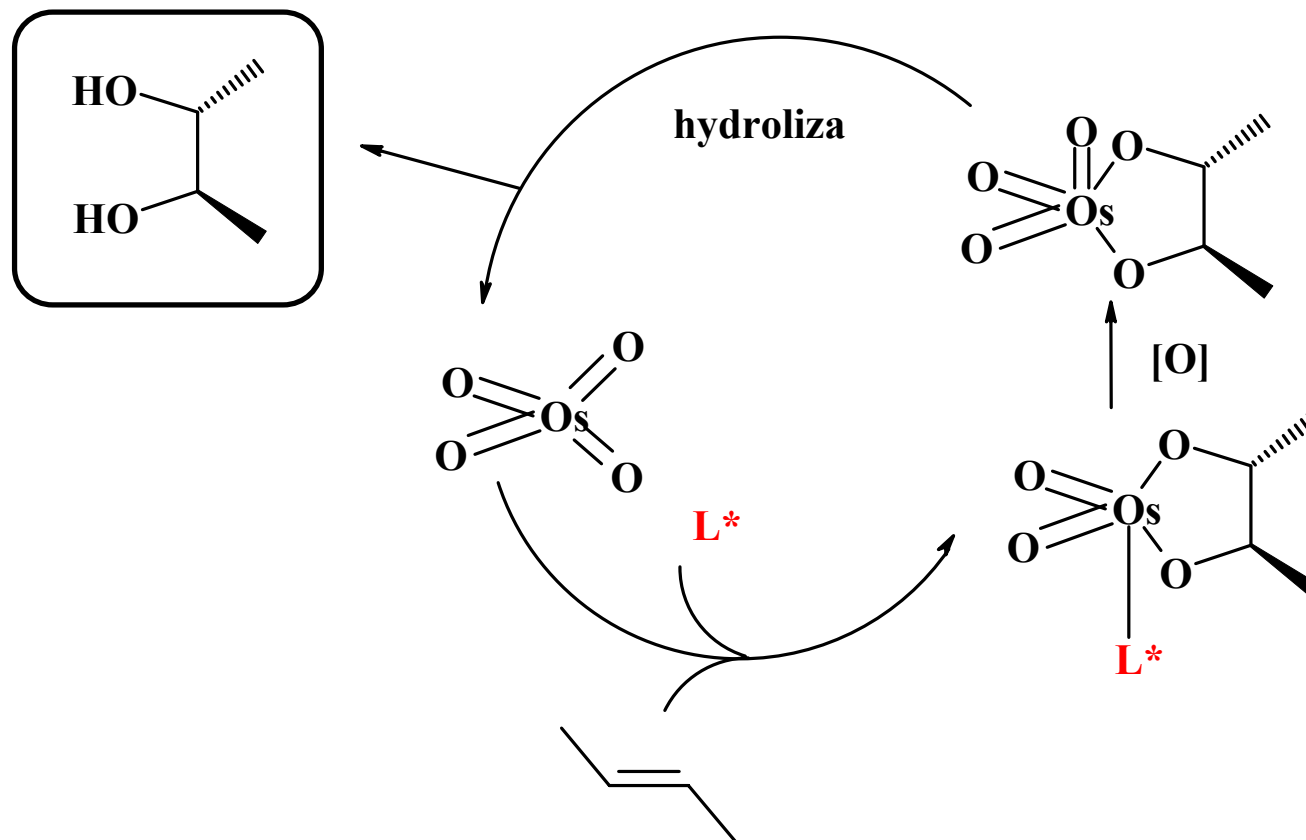


wersja enancjoselektywna



Asymetryczna *cis*-hydroksylacja

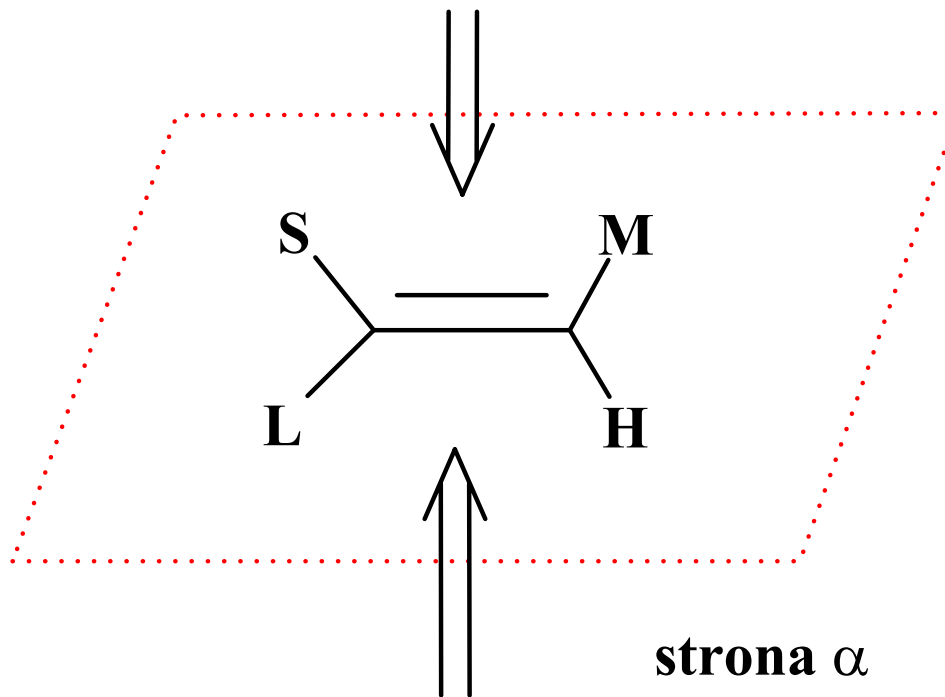
wersja enancjoselektywna



Sharpless et al. Chem. Rev. 1994 2483-2547

Asymetryczna *cis*-hydroksylacja

pochodne dihydrochinidyny

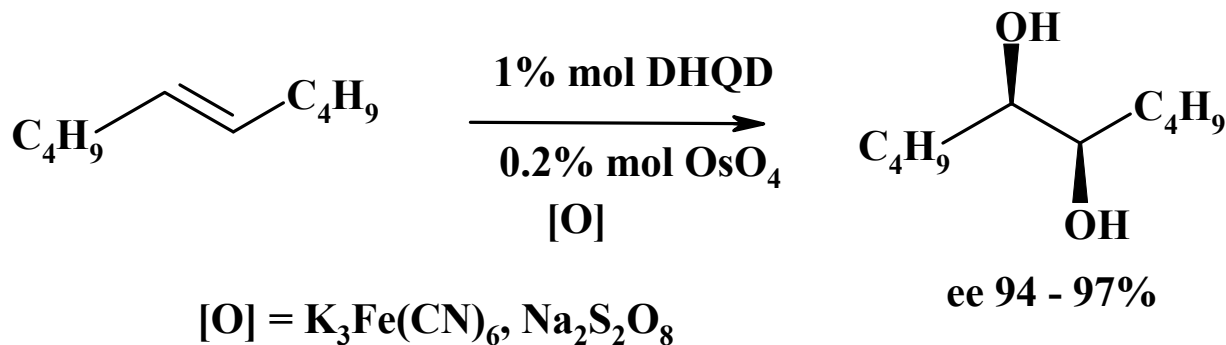


pochodne dihydrochininy

Sharpless et al. Chem. Rev. 1994 2483-2547

Asymetryczna *cis*-hydroksylacja

Przykłady



Zamiast toksycznego i lotnego OsO_4 używa się $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ (*non-volatile*)

AD-mix handlowo dostępna mieszanka osmianu (ilość katalityczna, utleniacza [$\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ nadmiar], oraz ligandu (ilość katalityczna))

Sharpless et al. Chem. Rev. 1994 2483-2547

Elementy symetrii: oś, płaszczyzna, środek

Grupy punktowe, klasyfikacja

Konfiguracja względna i absolutna, określanie

Topowość grup

Enancjomery, diastereoizomery

Reakcje enancjoróżnicujące, diastereoróżnicujące

Reaktywność w świetle teorii orbitali frontalnych