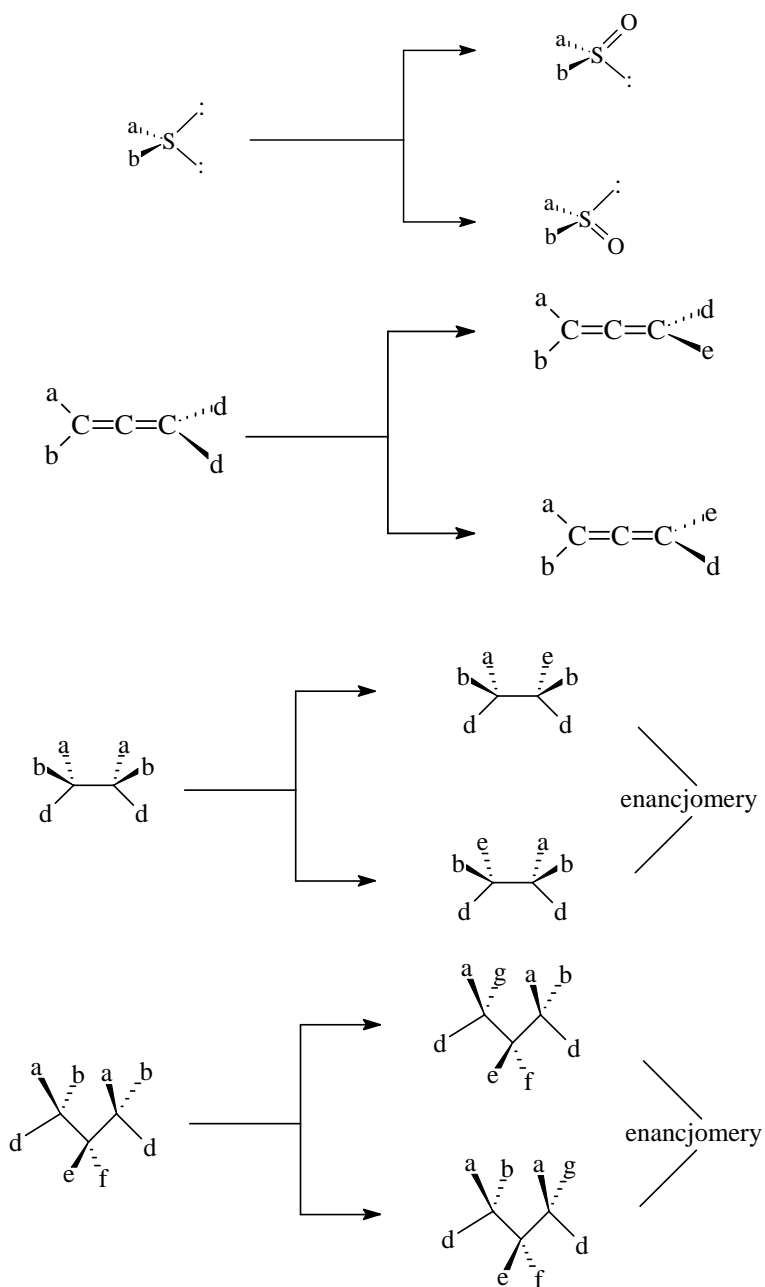
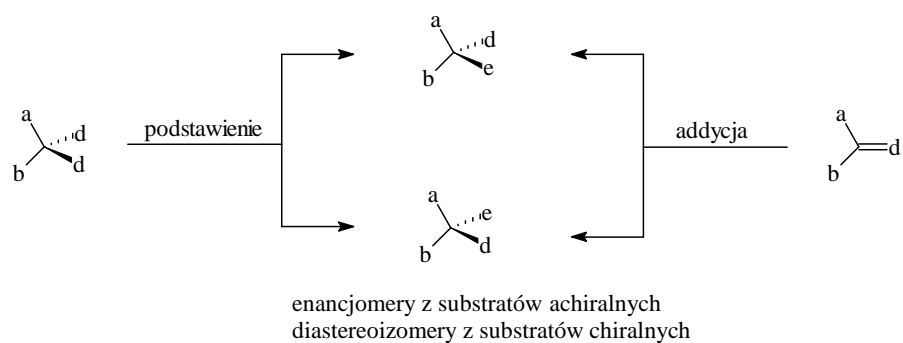
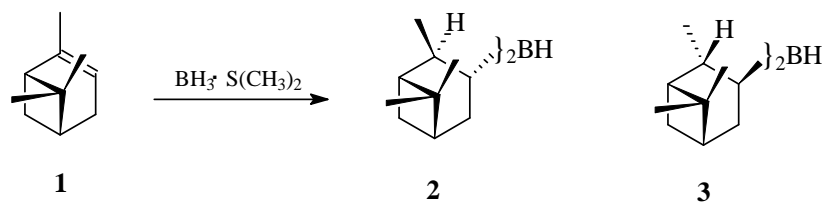


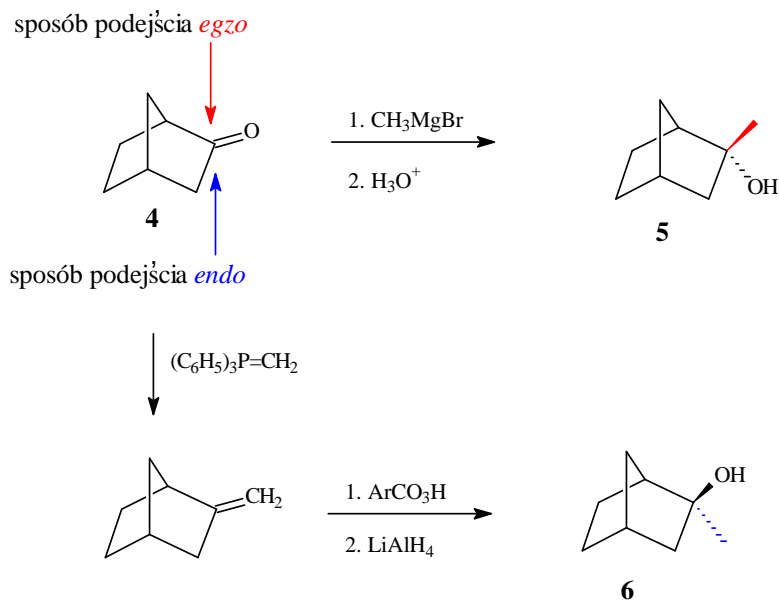
Syntezy stereoselektywne



Rys. 1. Tworzenie nowych centrów stereogenicznych.

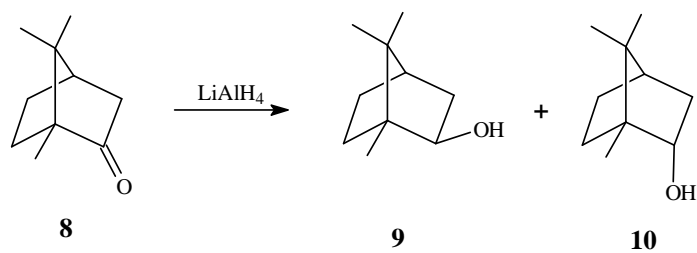


Rys. 2. Stereoselektywna addycja borowodoru do α -pinenu.



Rys. 3. Otrzymywanie diastereoizomerycznych alkoholi z 2-norbornanonu.

Syntezy diastereoselektywne

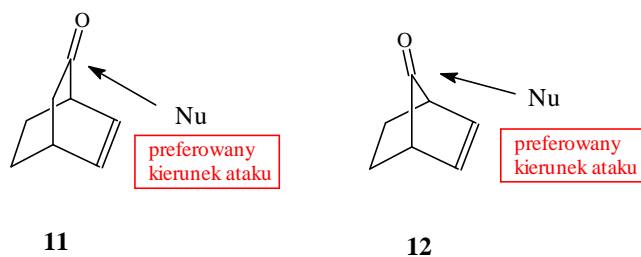


(<i>R</i>)-kamfora	90.2	:	9.8
(\pm)-kamfora	88.7	:	11.3

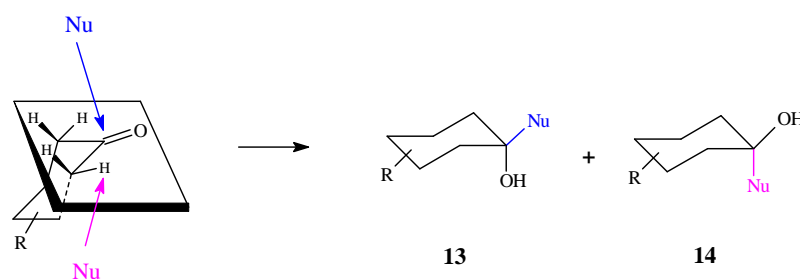
Rys. 4. Redukcja kamfory za pomocą LiAlH_4 .

Syntezy diastereoselektywne związków achiralnych

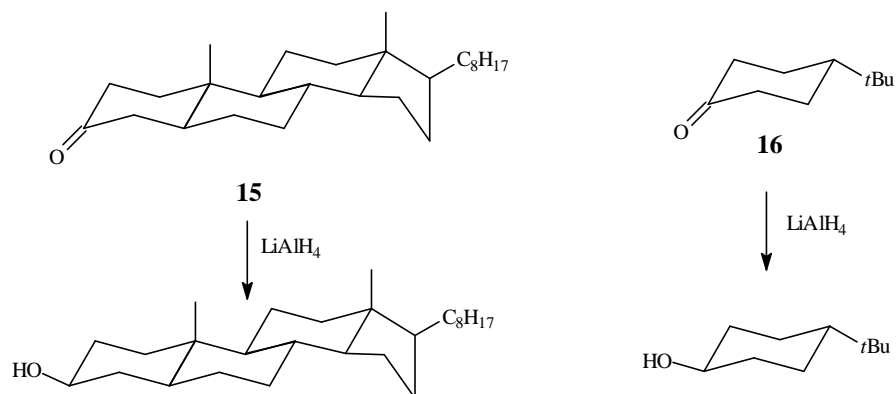
Związki cykliczne



Rys. 5. Diastereoselektywna addycja odczynnika nukleofilowego do chiralnego **11** i achiralnego **12** bicyklicznego ketonu.



Rys. 6. Diastereotopowe π -strony grupy karbonylowej w cycloheksanonie.

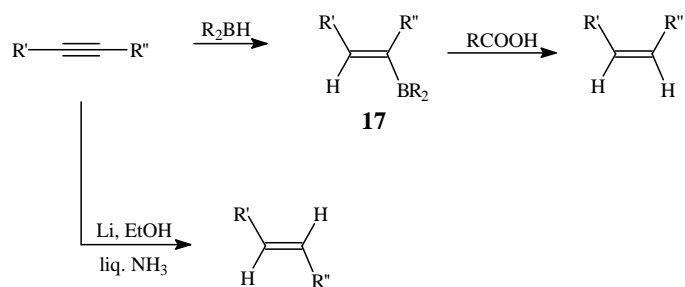


Rys. 7. Topologia grupy karbonylowej w chiralnym i achiralnym ketonie.

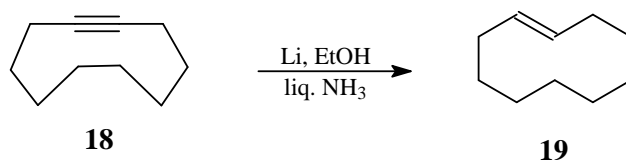
Diastereoselektywne syntezy alkenów

Otrzymywanie alkenów z alkinów.

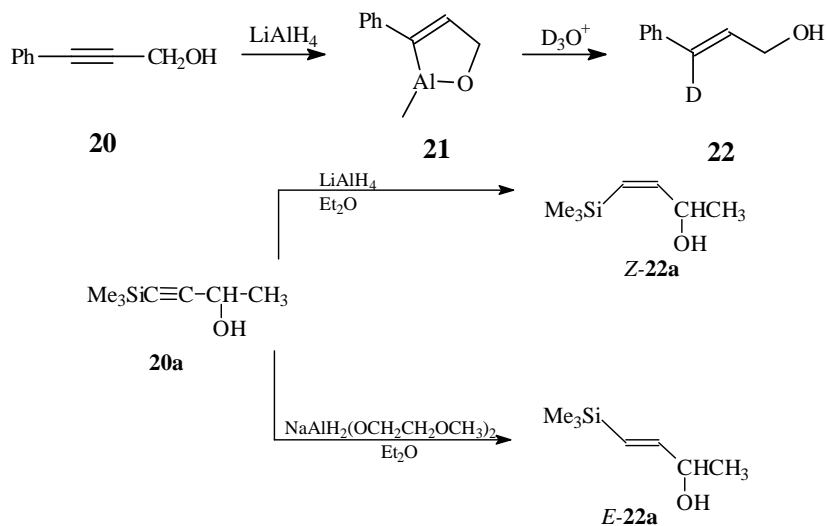
Metody redukcyjne.



Rys. 8. Synteza *Z/E*-alkenów z alkinów.

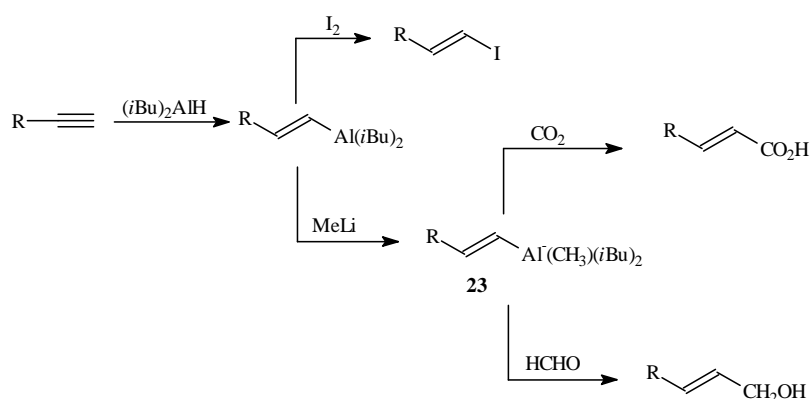


Rys. 9. Redukcja cyklodekynu do *E*-cyklodekenu.

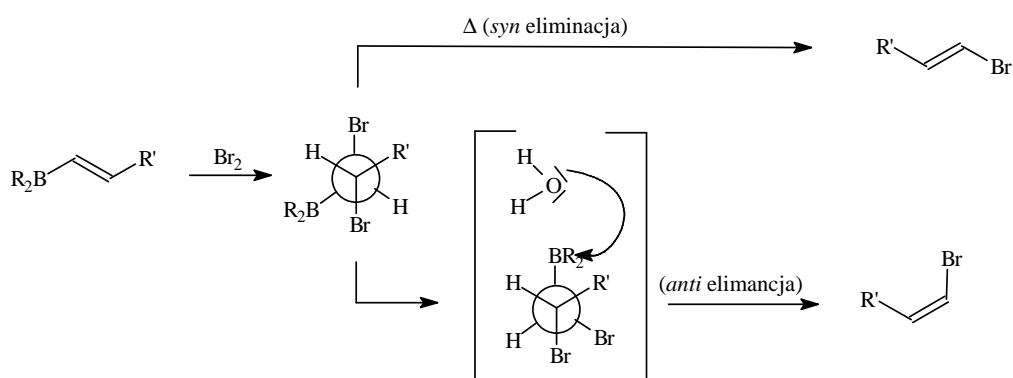


Rys.10. Redukcja alkoholu propargilowego za pomocą $LiAlH_4$.

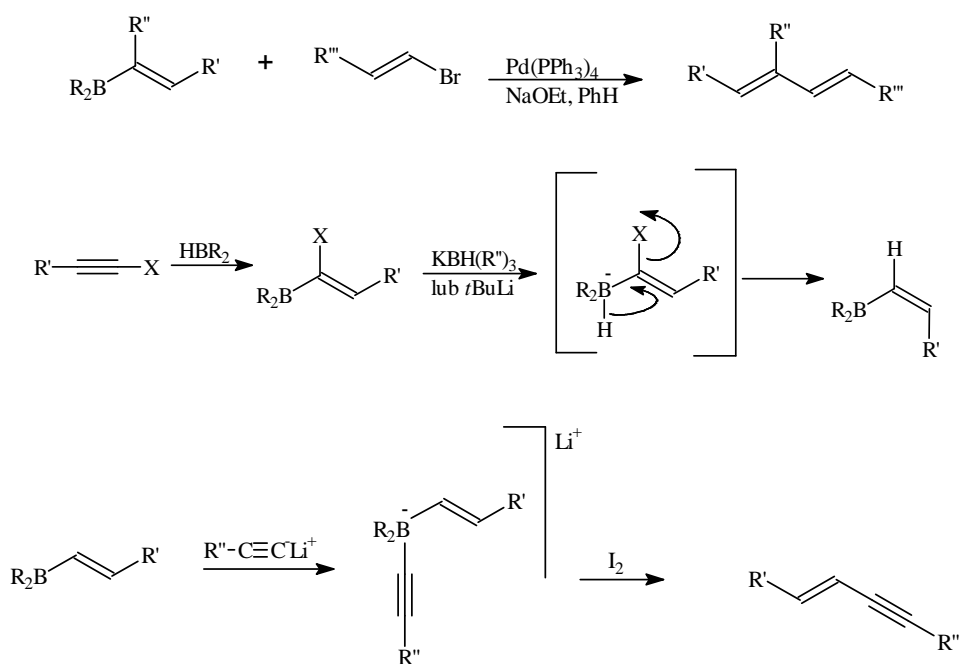
Reakcje addycji.



Rys. 11. Stereochemicznie kontrolowana synteza pochodnych (*E*)-alkenów *via* alany.

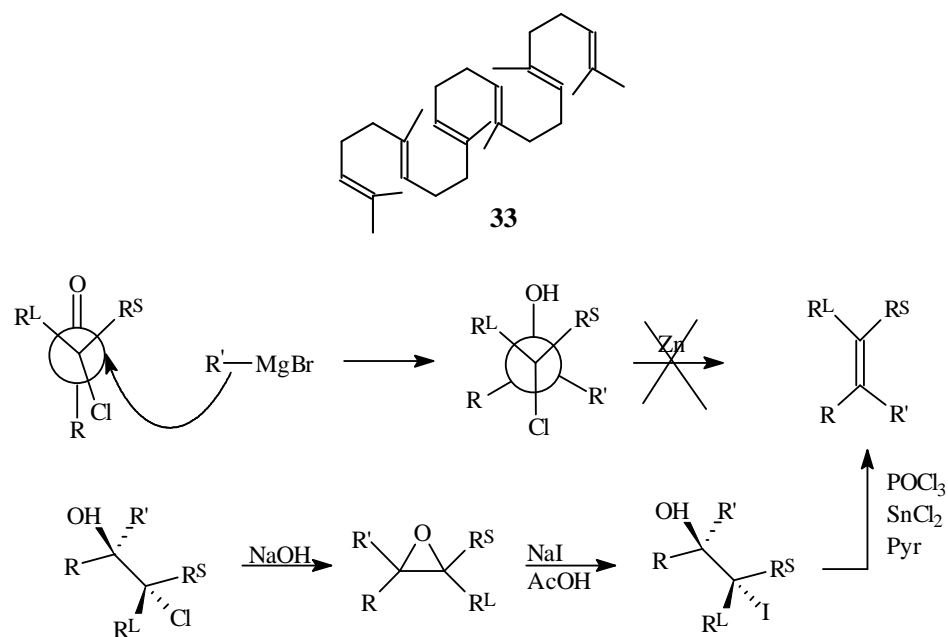


Rys. 11a. Przekształcenie *E*-alkenyloboranu w *E*- lub *Z*-alkenylobromki.

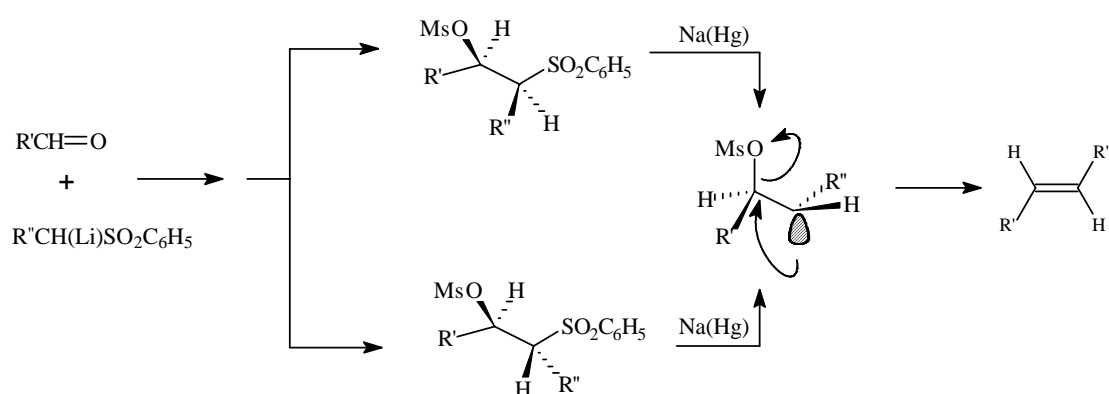


Rys. 12. Zastosowania boranów alkenylowych w syntezie organicznej.

Stereoselektywne tworzenie alkenów w procesach eliminacji

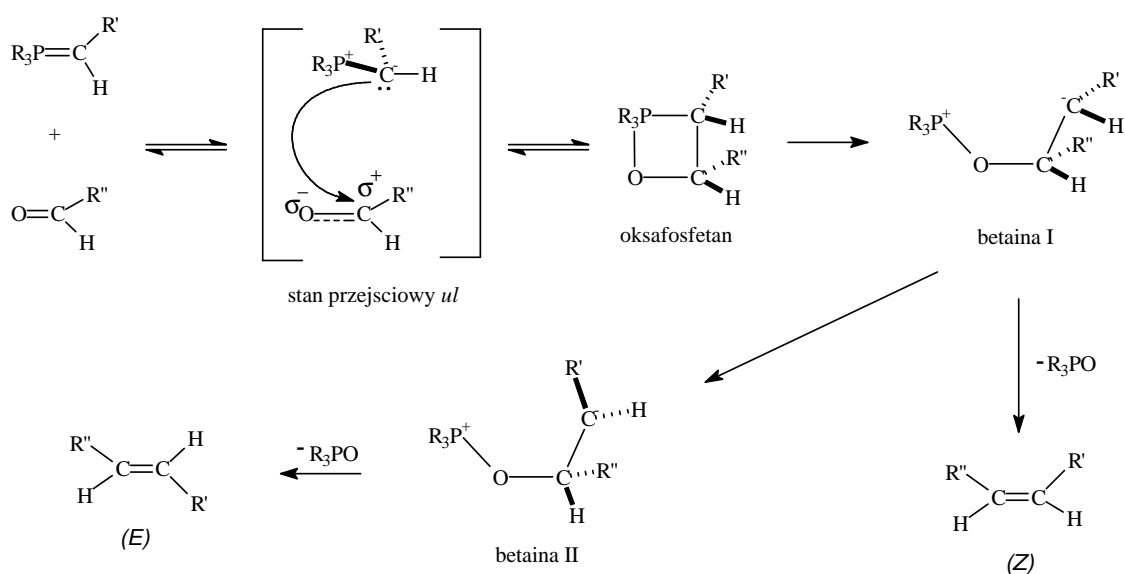


Rys. 13. Stereochemicznie kontrolowana reakcja redukcji chlorohydrin *via* epoksydy do alkenów.



Rys. 14. Addycja karboanionu do związku karbonylowego, a następnie redukcja do (*E*)-alkenu.

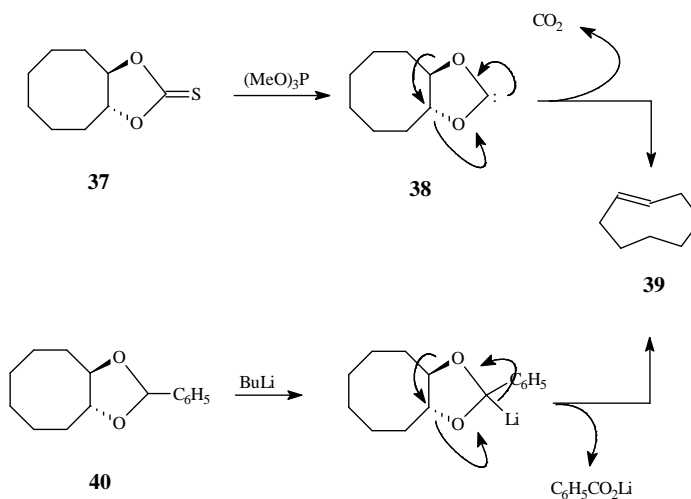
	<i>Z</i> -alken kontrola kinetyczna	<i>E</i> -alken kontrola termodynamiczna
podstawniki na atomie węgla w ylidzie	karboanion nie stabilizowany R' = alkil lub alkoksyl	karboanion stabilizowany R' = COOR, COR, CN, Ar, CH=CHR
podstawniki na atomie fosforu	R = aryl (atom fosforu o mniejszej gęstości elektronowej)	R = alkil lub grupa PO(OR) ₂
rozpuszczalnik	polarny, aprotynowy, np. DMSO	niepolarny lub protonowy
temperatura	niska	wysoka
	warunki „wolne od soli” – jako zasadę stosuje się NaN(SiMe ₃) ₂	sole stabilizujące betainę I



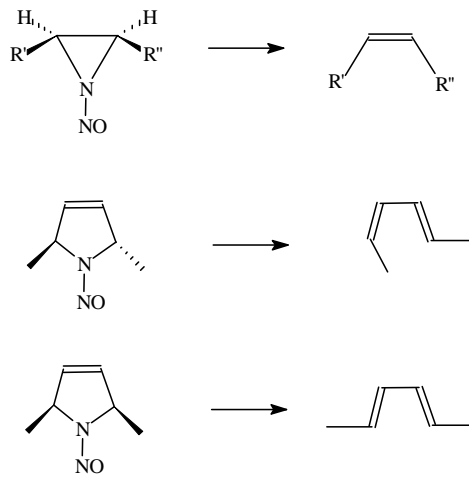
Rys. 15. Reakcja Wittiga

Stereoselektywne tworzenie alkenów w reakcjach pericyklicznych

Reakcje cheletropowe.

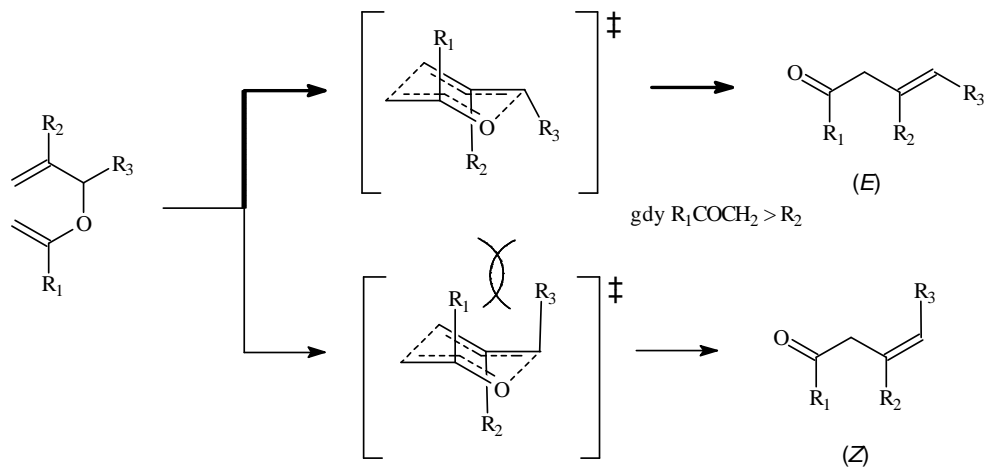


Rys. 16.



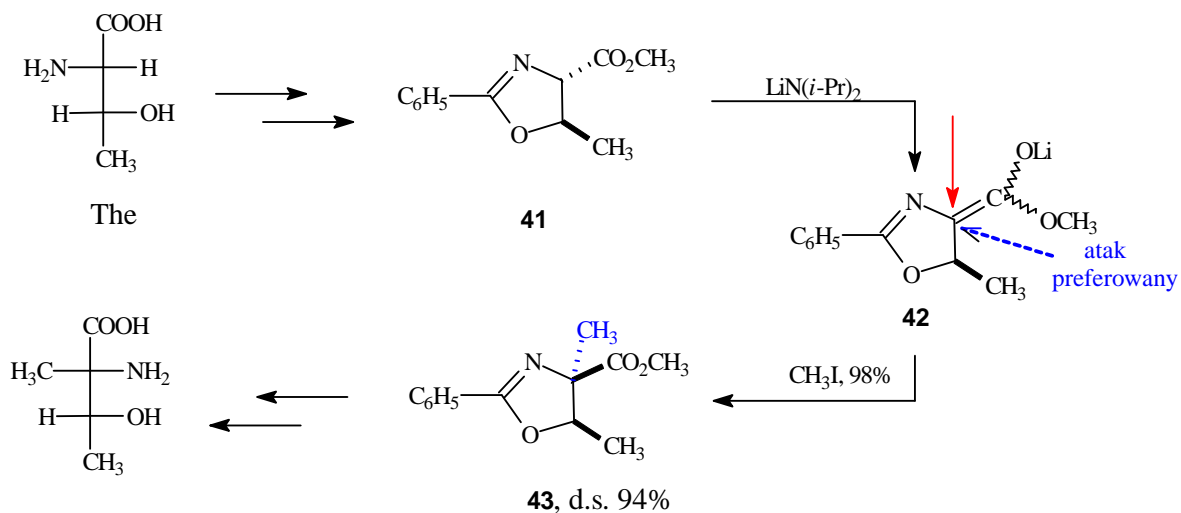
Rys. 17.

Przegrupowania sigmatropowe.

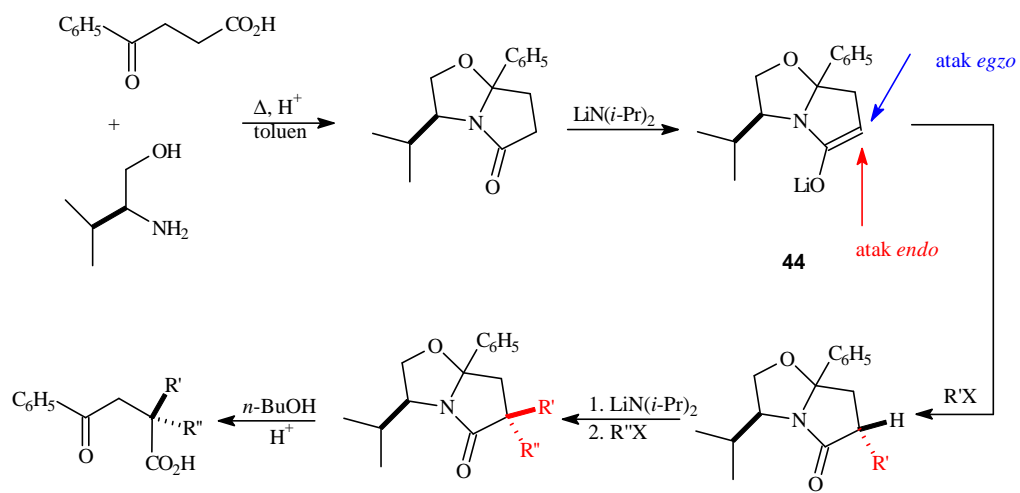


Rys. 18. Przegrupowanie Claisena eterów allilowo-winyłowych.

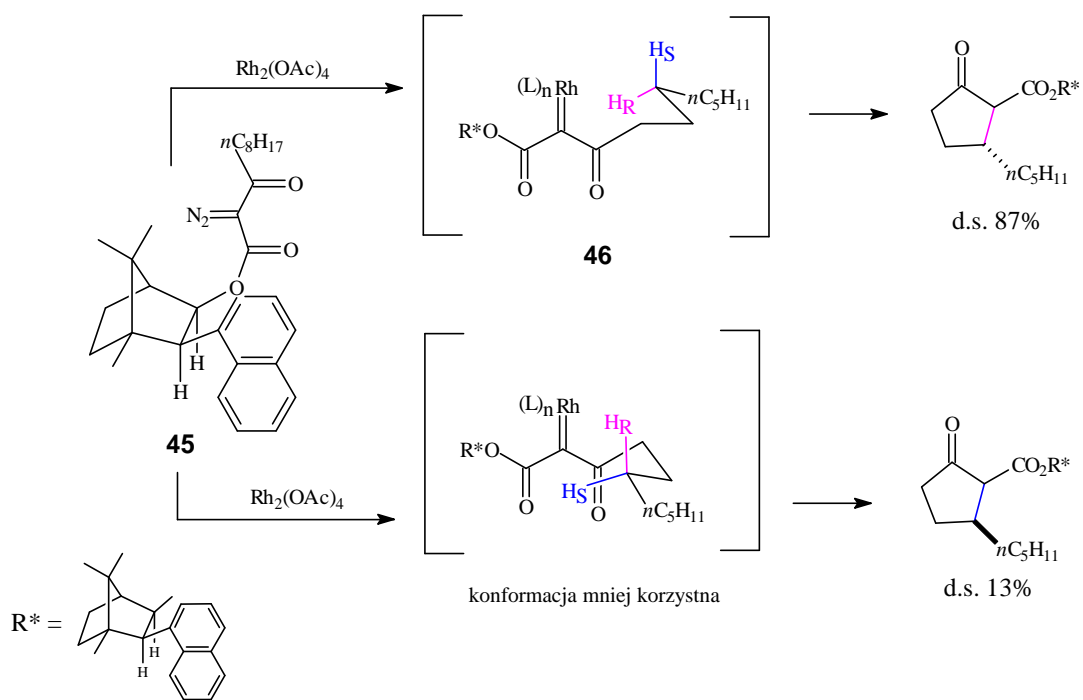
Strategie stosowane w stereokontrolowanych syntezach diastereo-selektywnych.



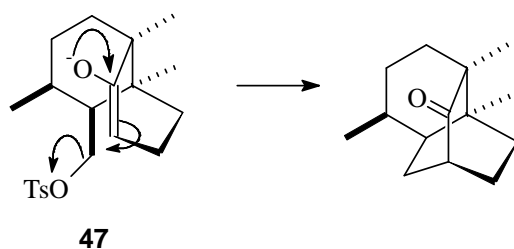
Rys. 19. Stereokontrola procesu alkilowania enolanu oksazolinu.



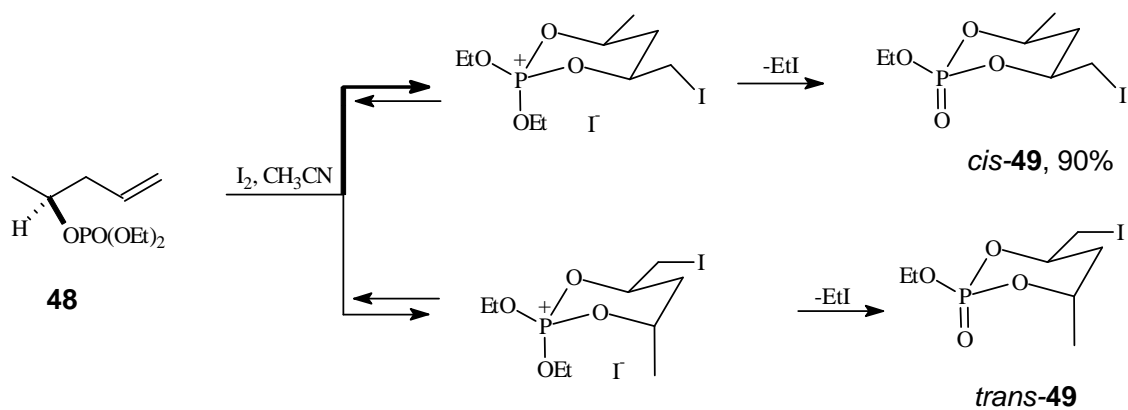
Rys. 20. C-Alkilowanie enolanu litu bicyklicznego laktamu.



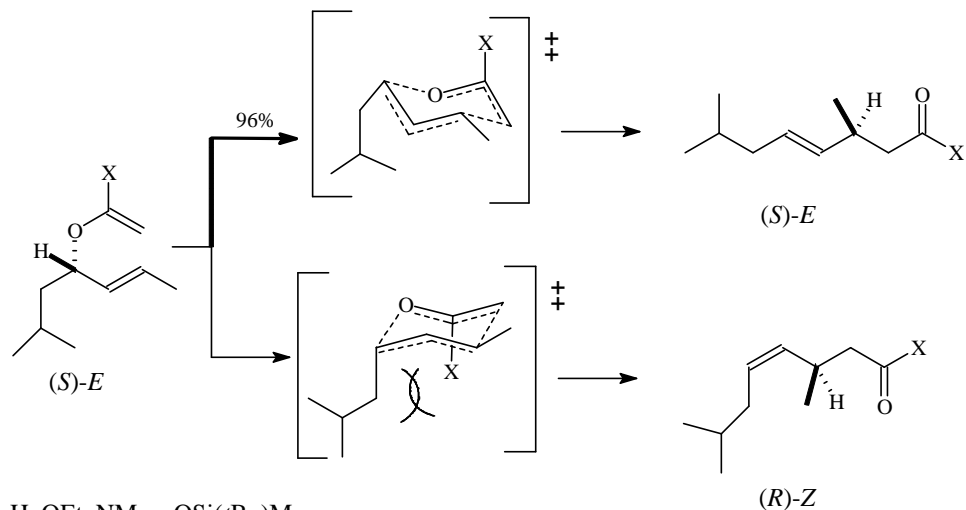
Rys. 21. Stereoselektywna wewnątrzcząsteczkowa reakcja CH-insercji w α -diazobeta-ketoestrze



Rys. 22. Wewnątrzcząsteczkowe alkilowanie enolanu.

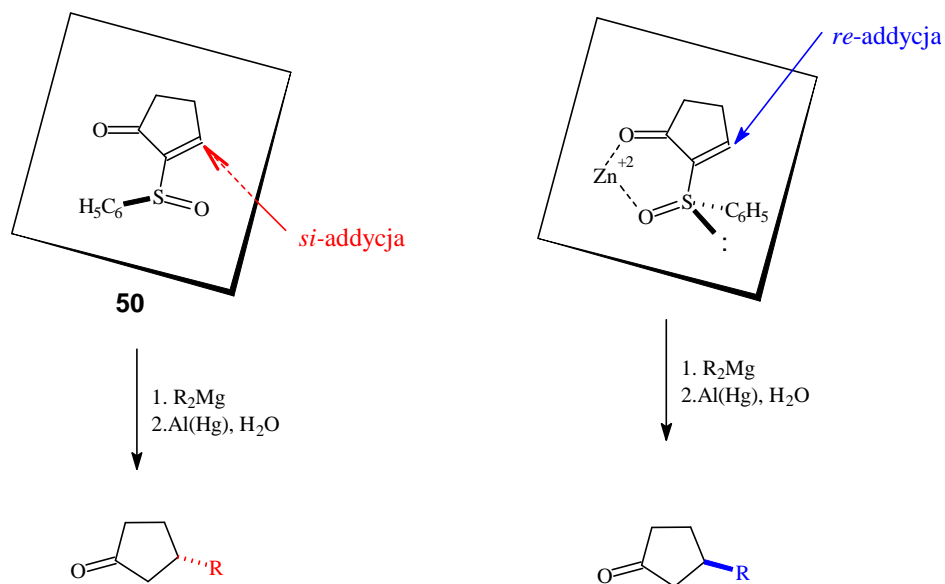


Rys. 23. Stereoselektywne tworzenie cyklicznych fosforanów w warunkach kontroli termodynamicznej.

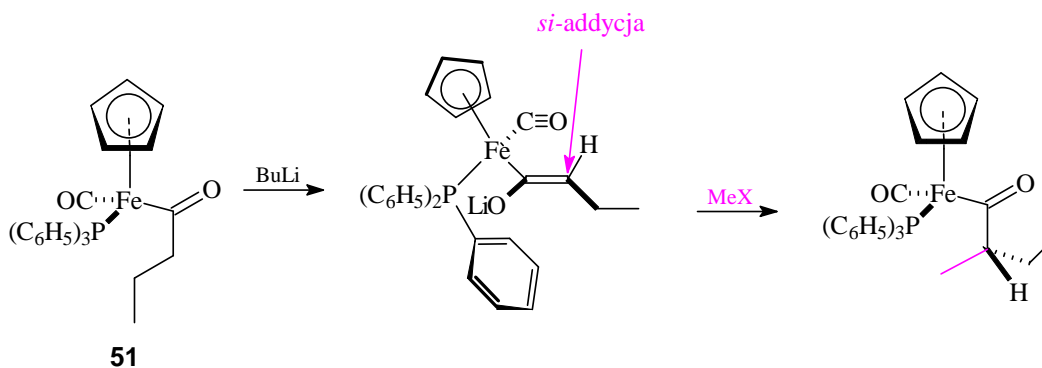


X = H, OEt, NMe₂, OSi(*t*Bu)Me₂

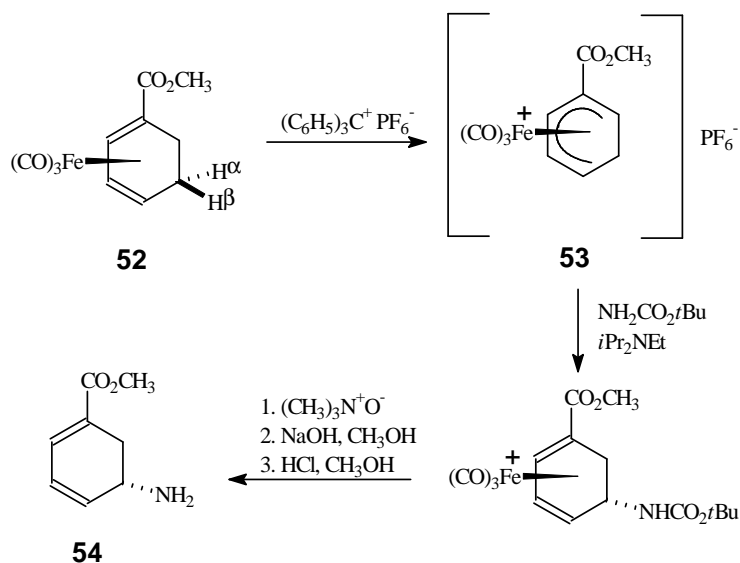
Rys. 24. Stereochemia 1,3-przesunięcia w przegrupowaniu Claisena.



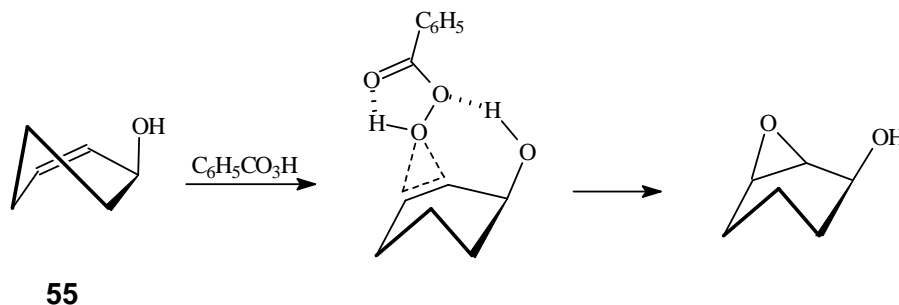
Rys. 25. Addycja nukleofilowa do winylowego sulfotlenku.



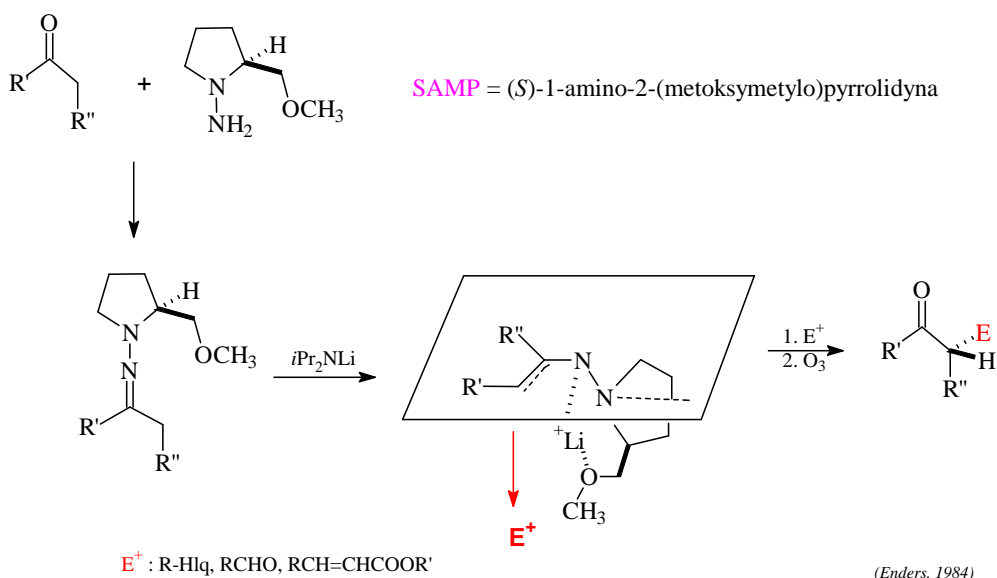
Rys. 26. Diastereo-selektywne alkilowanie chiralnego kompleksu acylowego żelaza.



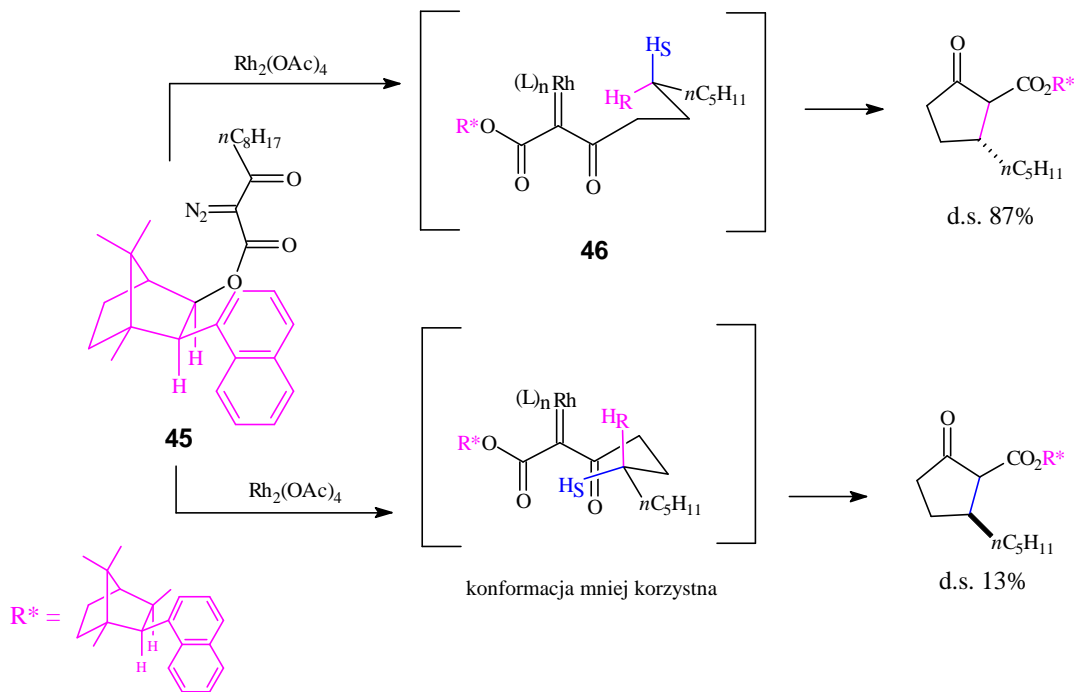
Rys. 27. 'Boczna' kontrola w stereoselektywnej syntezie gabakuliny 54.



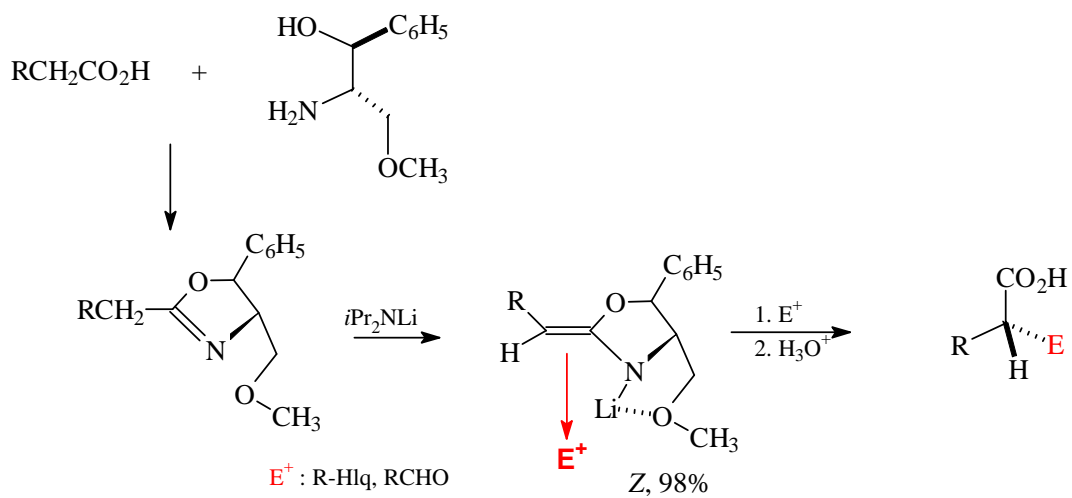
Rys. 28. Epoksydowanie alkoholu allilowego ukierunkowane przez wiązanie wodorowe.



Rys. 29.

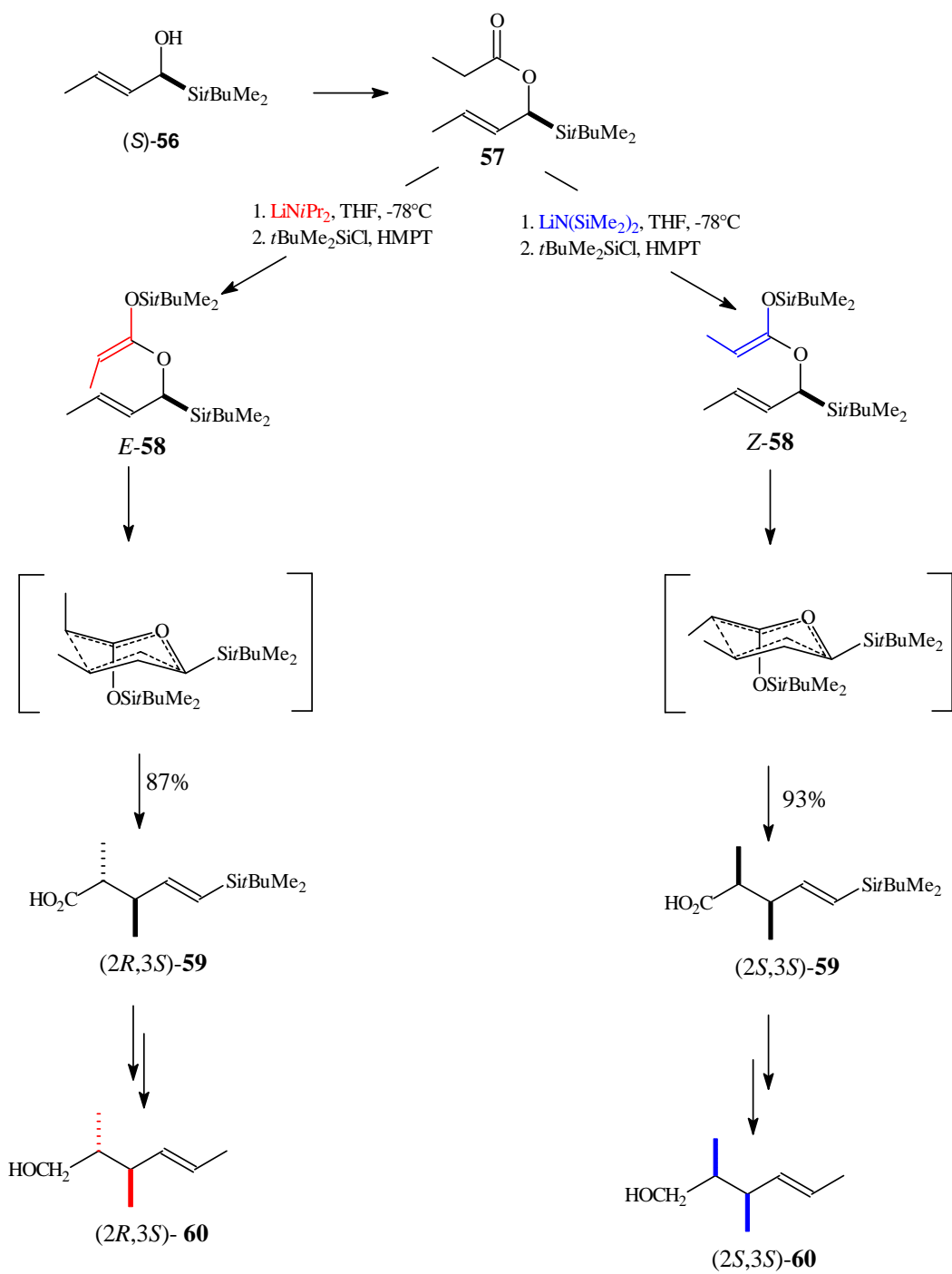


Rys. 21.

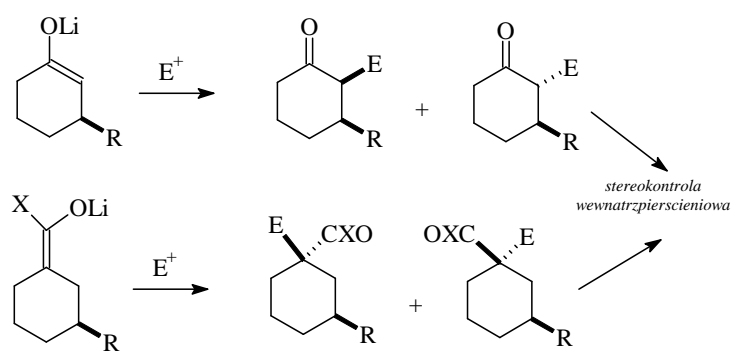


(Lutomski, Meyers, 1984)

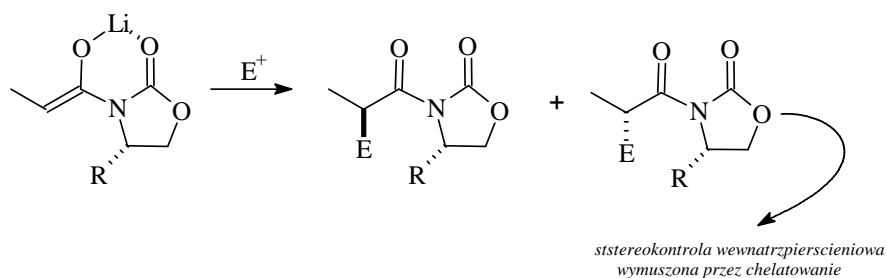
Rys. 29a.



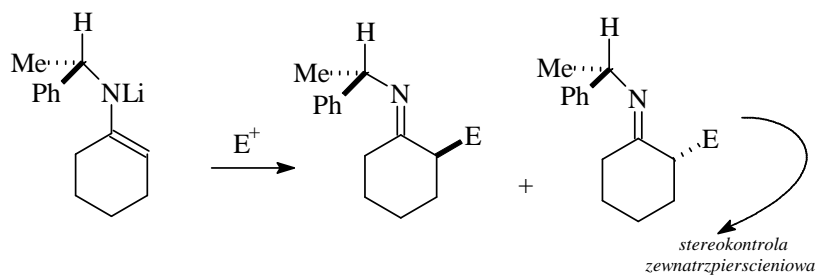
Rys. 30. Stosowanie achiralnego środka wspomagającego we wprowadzaniu nowego centrum chiralnego w substracie podczas przegrupowania Claisena.



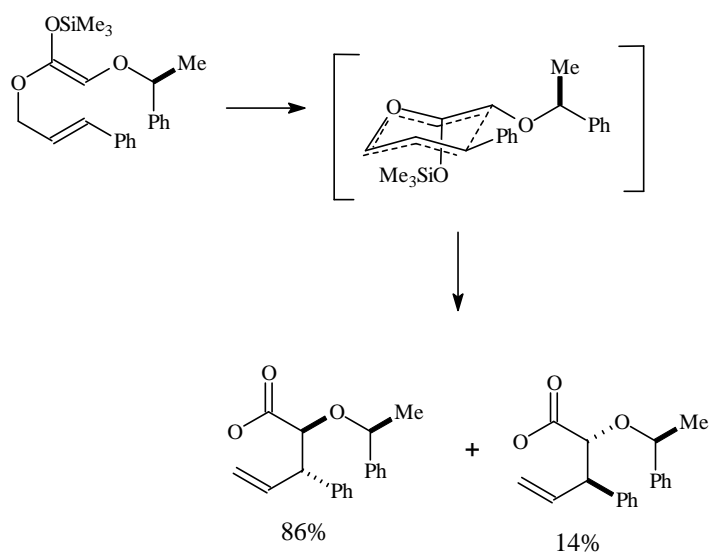
Rys. 31. Stereokontrola 'wewnątrzpięścieniowa'



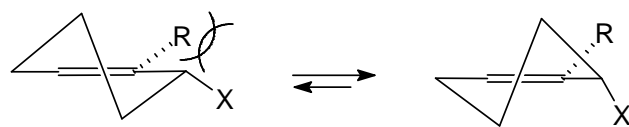
Rys. 31a.



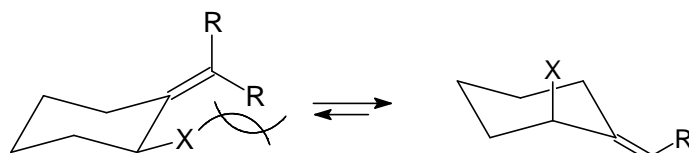
Rys. 31b.



Rys. 31c. Zewnątrzpięścieniowa stereokontrola podczas przegrupowania Claisena.
Naprężenia steryczne typu $A^{(1,2)}$ oraz $A^{(1,3)}$

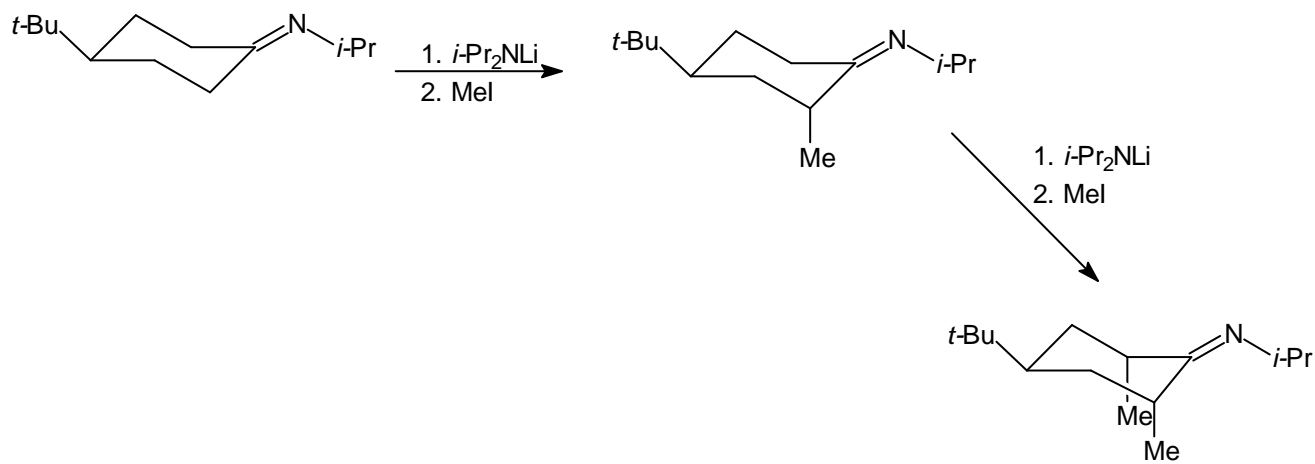
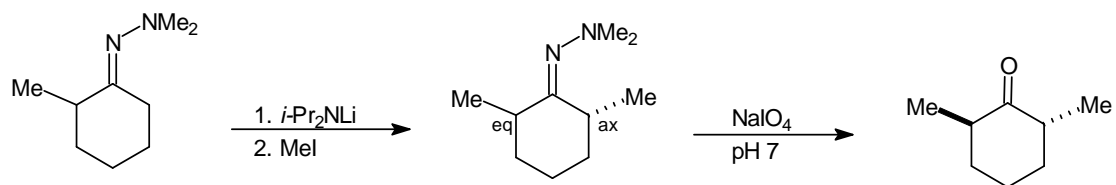


$A^{(1,2)}$



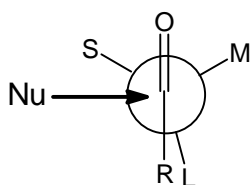
$A^{(1,3)}$

Wykorzystania syntetyczne:

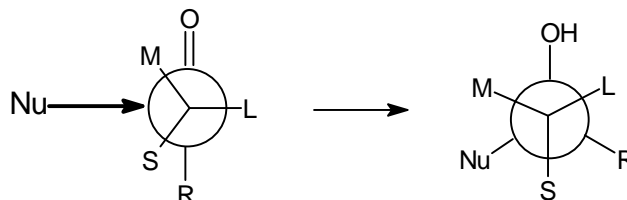


Addycja nukleofilowa

L > M > S

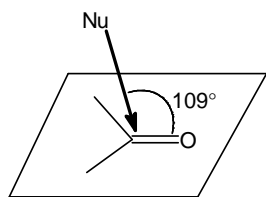


model Crama

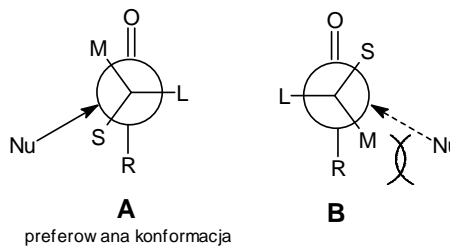


model Felkina

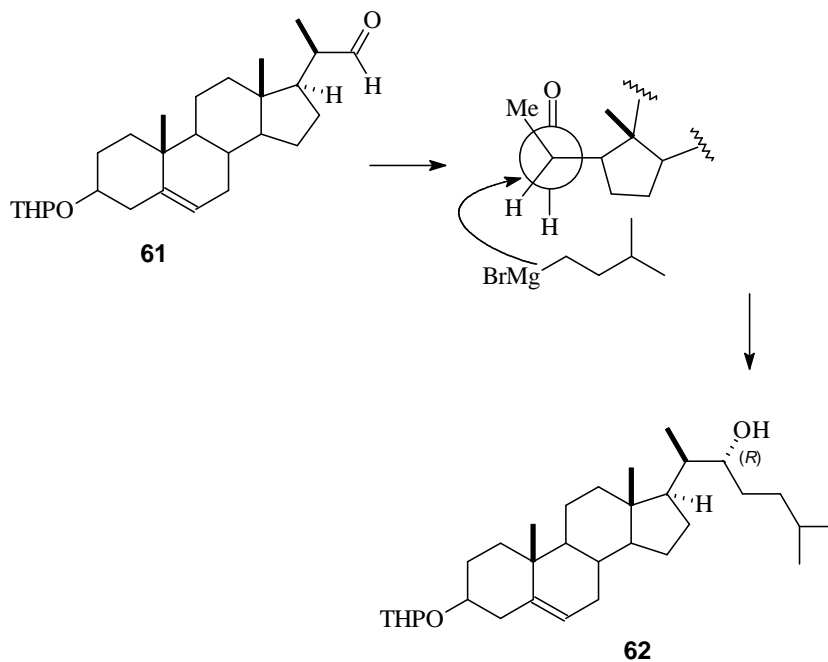
Rys. 32. Model Crama i Felkina dla addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej w acyklicznych związkach karbonylowych ((L>M>S w porządku oddziaływań sterycznych).



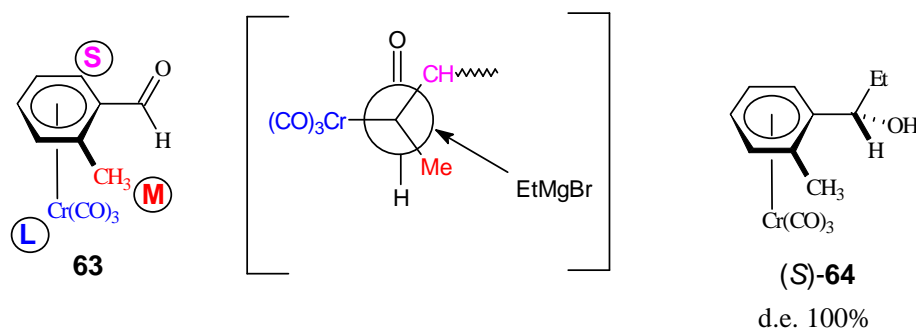
Trajektoria Burgi i Dunitz'a



Rys. 33. Model Felkina-Anha.

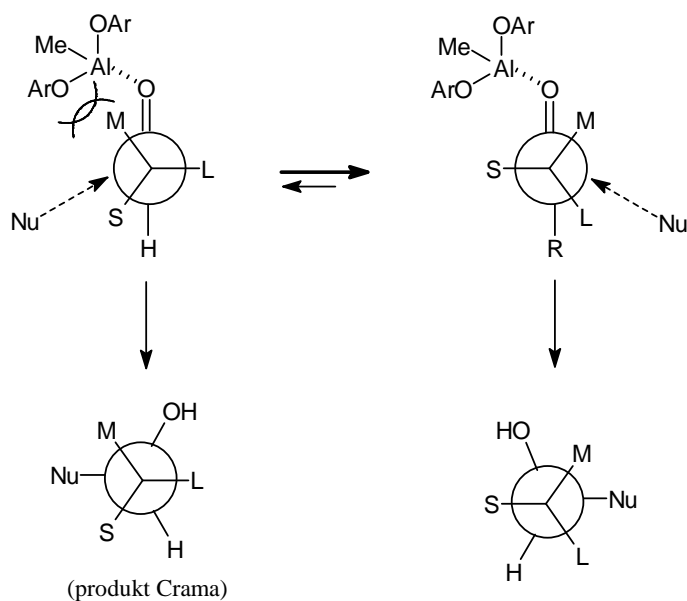


Rys. 34. Addycja bromku 3-metylobutylo-magnezowego do grupy aldehydowej.

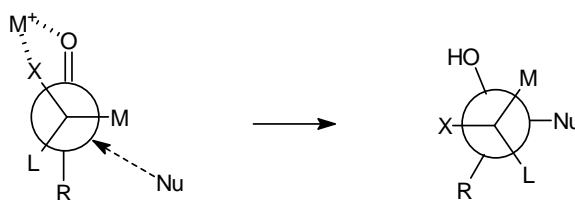
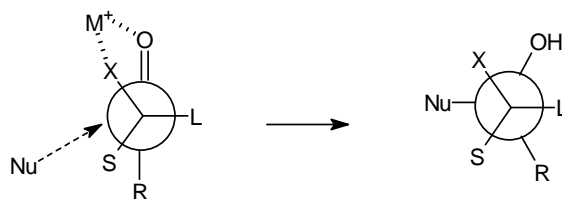
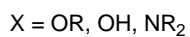


Rys. 35. Addycja bromku etylomagnezowego do chiralnego aldehydu.

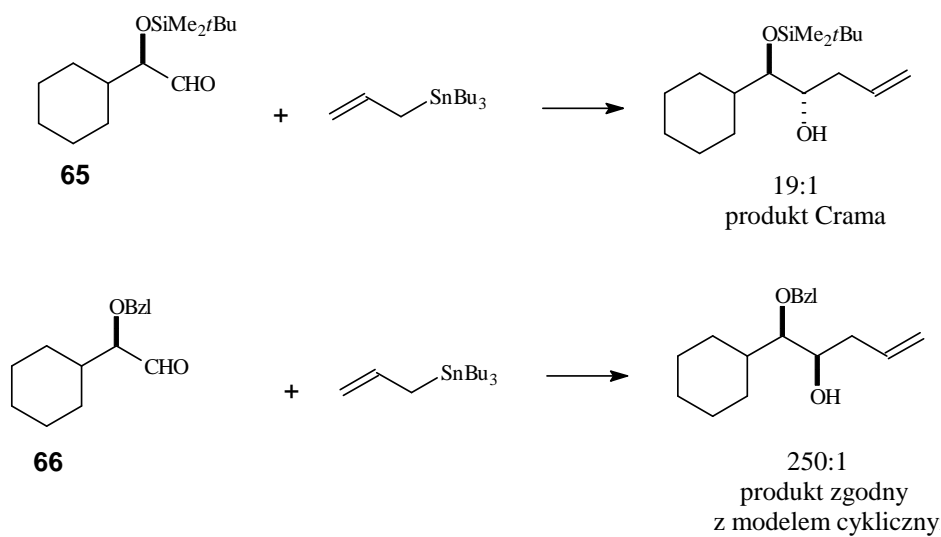
Ar = 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenyl



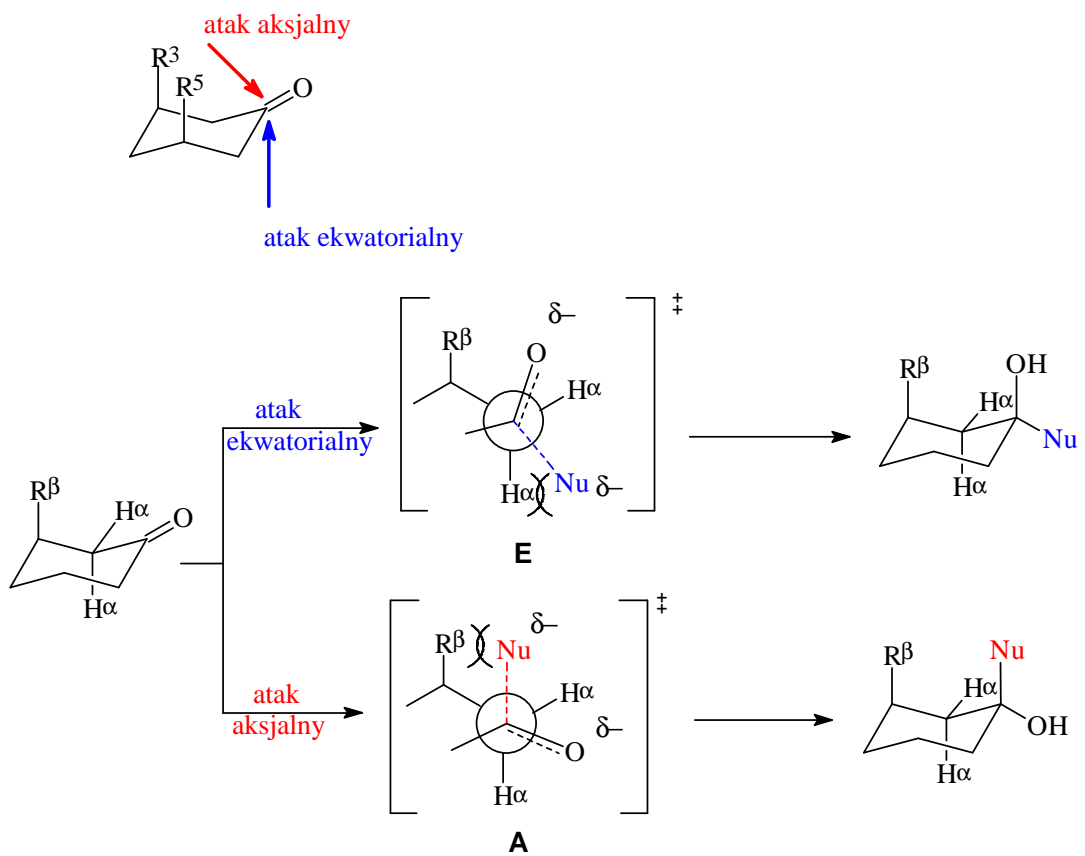
Rys. 36. Addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej skompleksowanej objętościowym kwasem Lewisa.



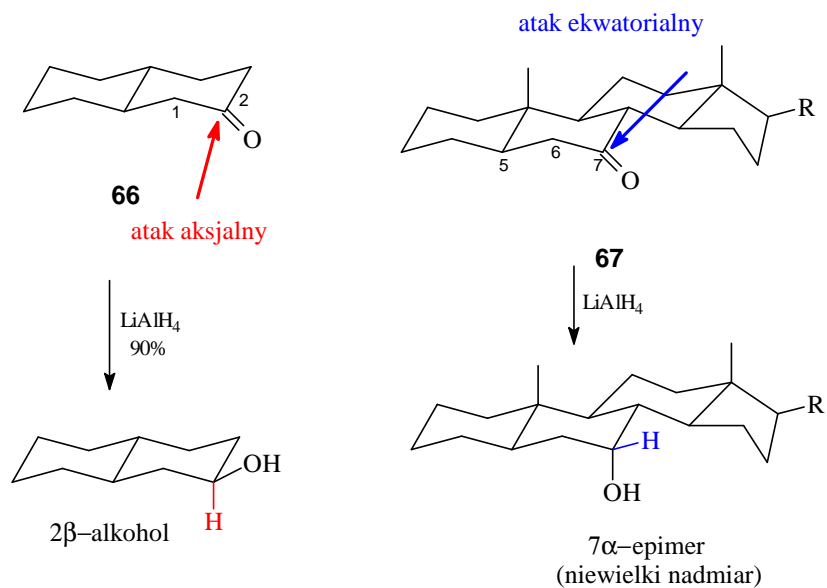
Rys. 37. Addycja nukleofilowa do chelatowanej grupy karbonylowej.



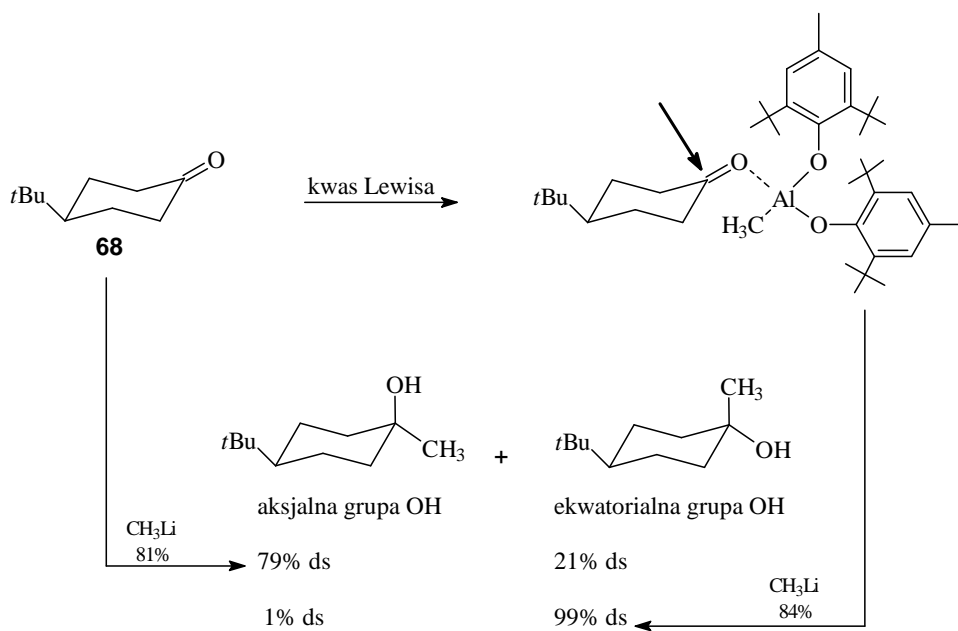
Rys. 38.



Rys. 39. Stany przejściowe Felkina dla reakcji addycji nukleofilowej do cykloheksanonu.

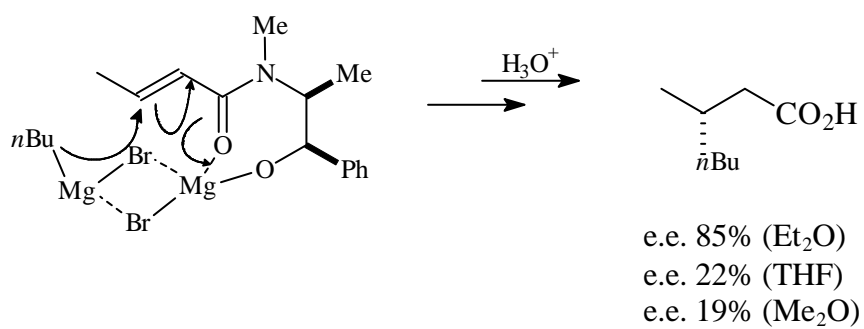
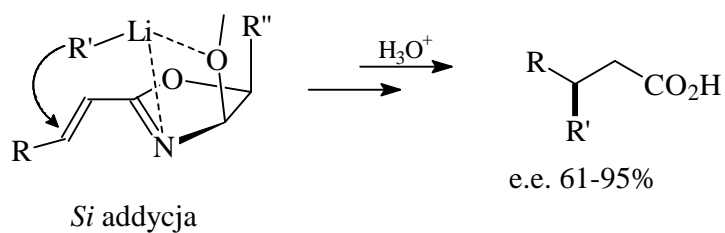
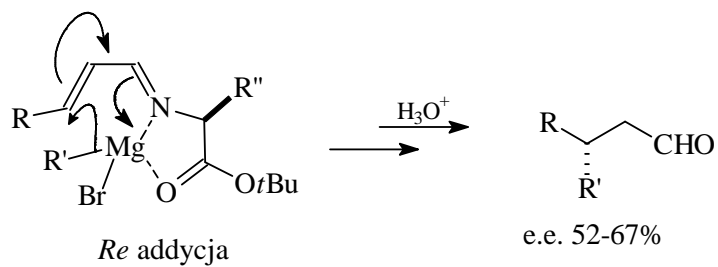
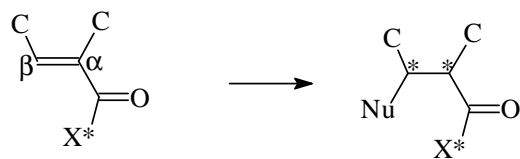


Rys. 40. Porównanie przebiegu reakcji redukcji przy pomocy LiAlH₄ giętkich i sztywnych pochodnych cykloheksanonów.



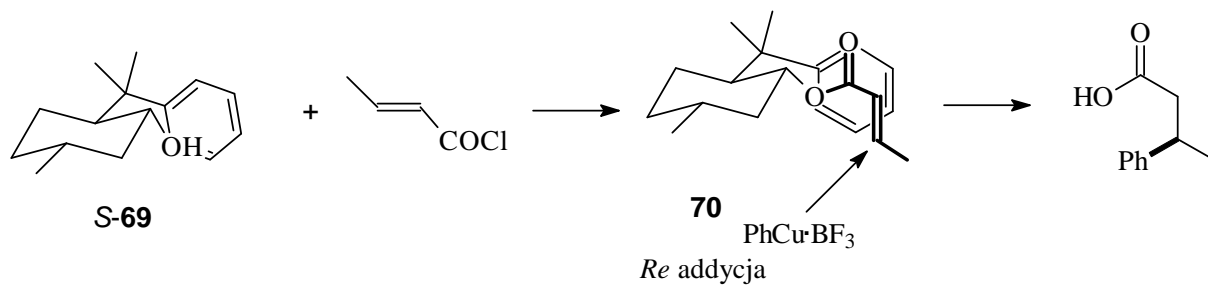
Power et al. 1990

Rys. 41. Addycja nukleofilowa do kompleksu kwas Lewisa-cykloheksanon.

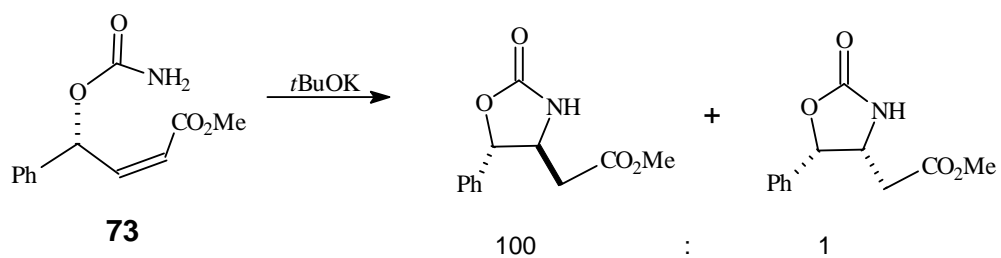
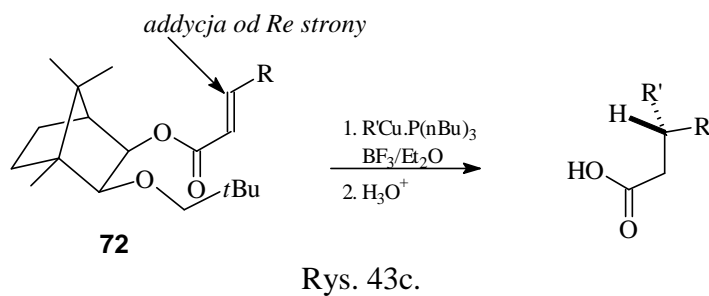
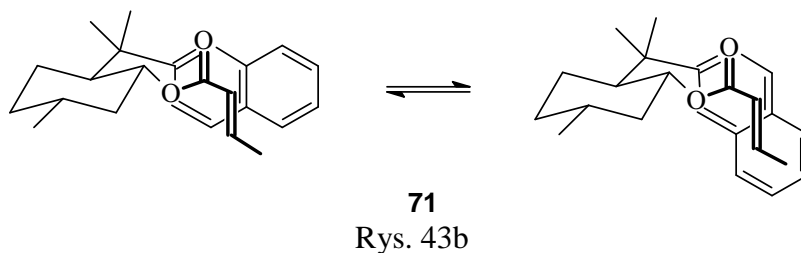


Rys. 42.

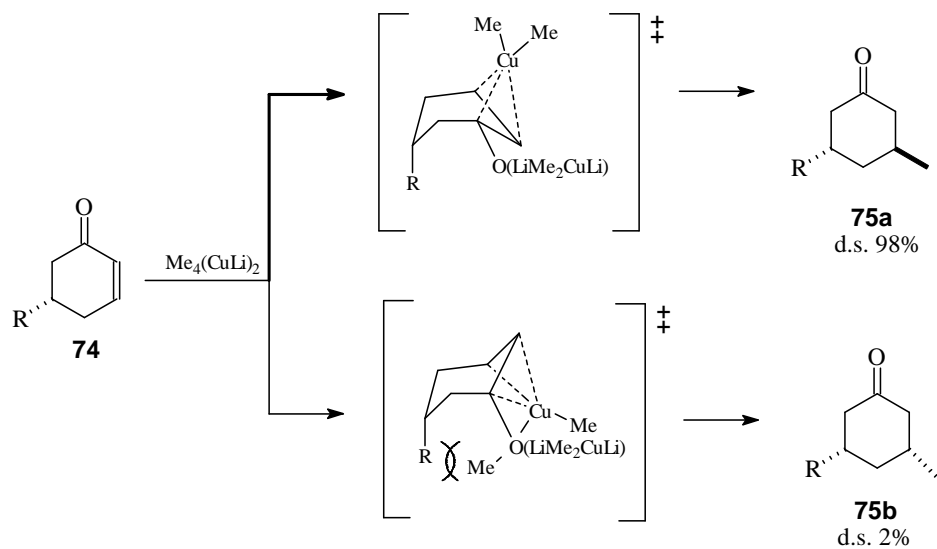
▪



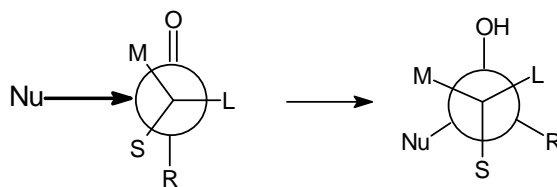
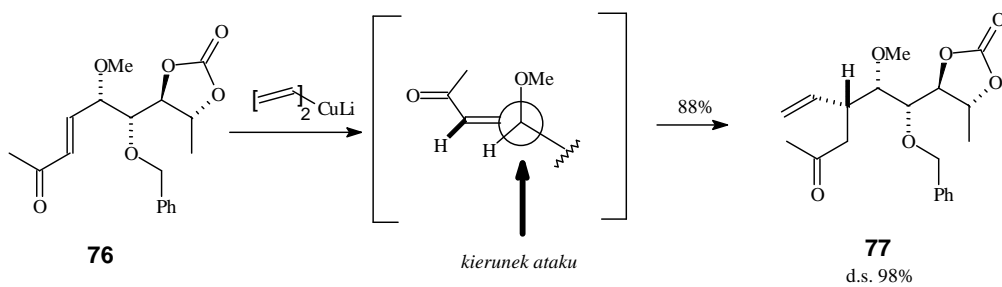
Rys. 43a



Rys. 44. Wewnątrzcząsteczkowa addycja Michaela.

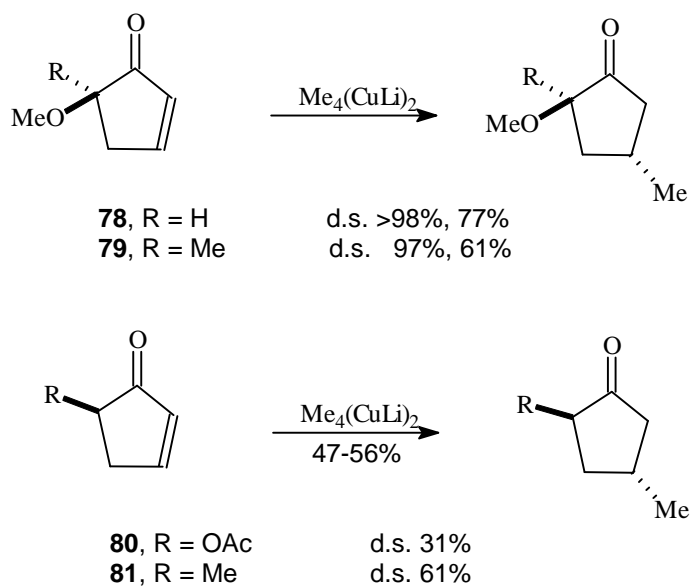


Rys. 45. Addycja związków miedzi do cycloheksenonów.

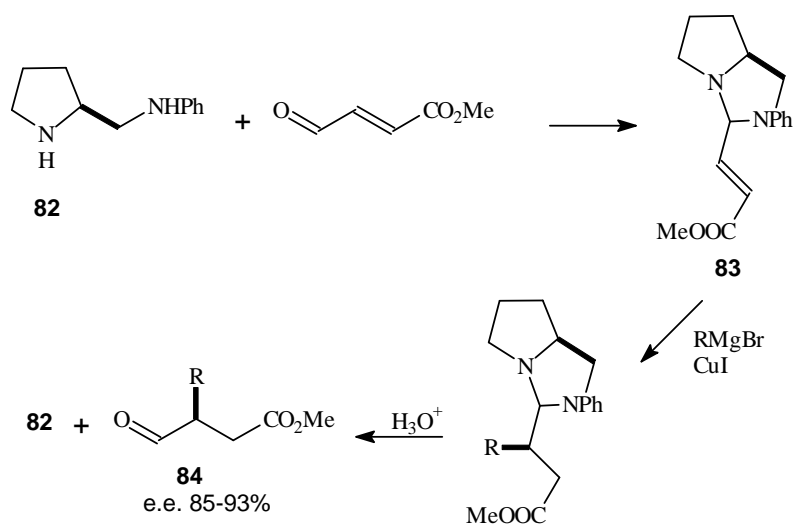


model Felkina

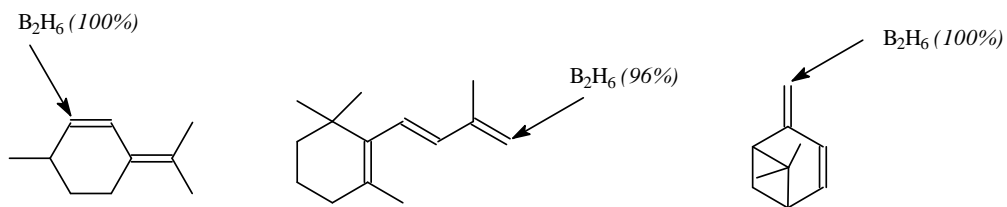
Rys. 46. Addycja stereokontrolowana miedzinu winylu do acyklicznych enonów.



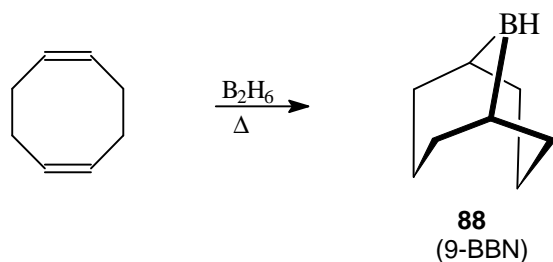
Rys. 47. Preferencja diastereoefacialna w addycji alkilomiedzinu do 5-podstawionych 2-cyklopentenonów.



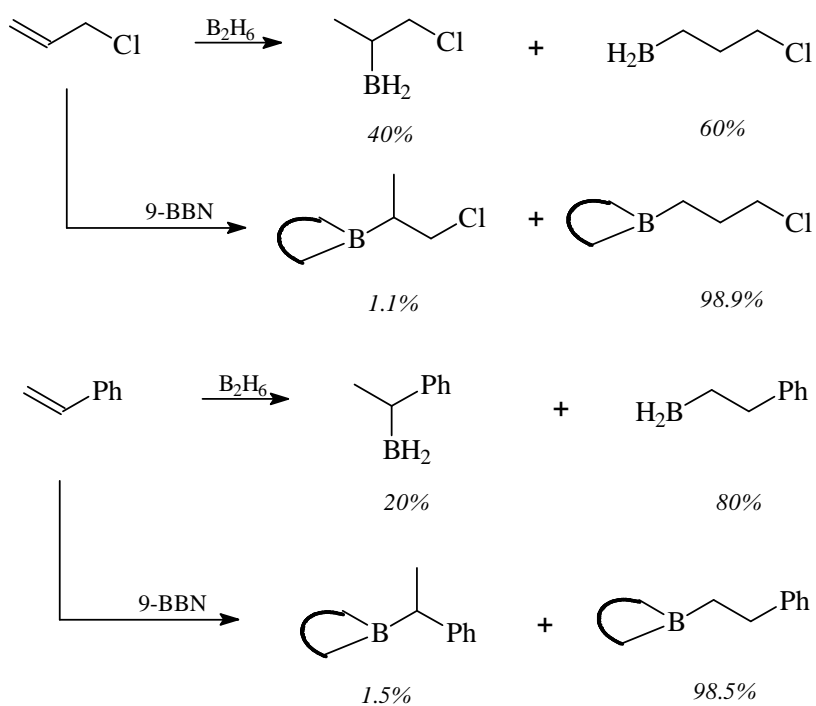
Rys. 48. Synteza estrów kwasów β -alkilo- γ -ketokarboksylowych.



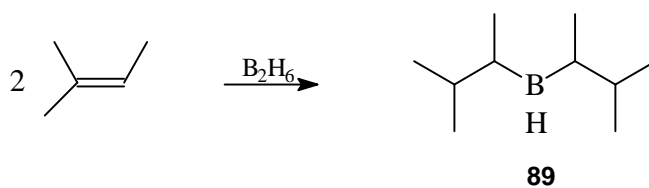
Rys. 50. Kierunek przyłączenia diboranu do wiązania podwójnego.



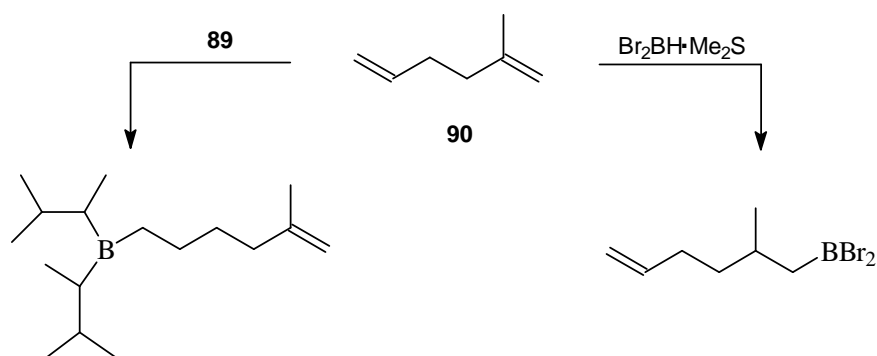
Rys. 51a. Otrzymywanie 9-borabicyklo[3.3.1]nonan (9-BBN).



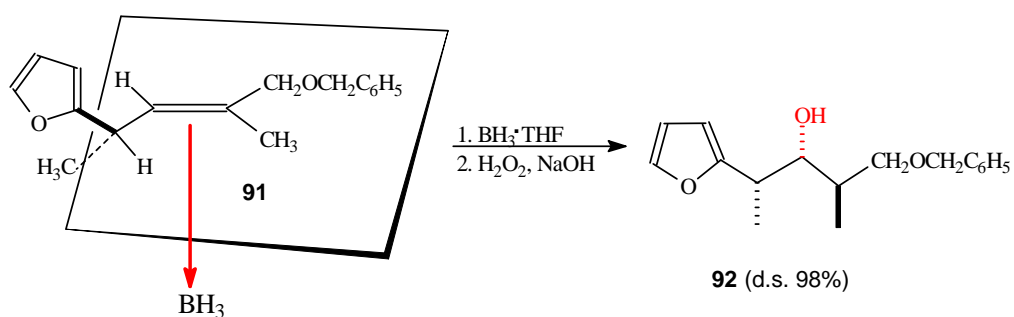
Rys. 51b. Przyłączenie boranów do bromku allilu i styrenu.



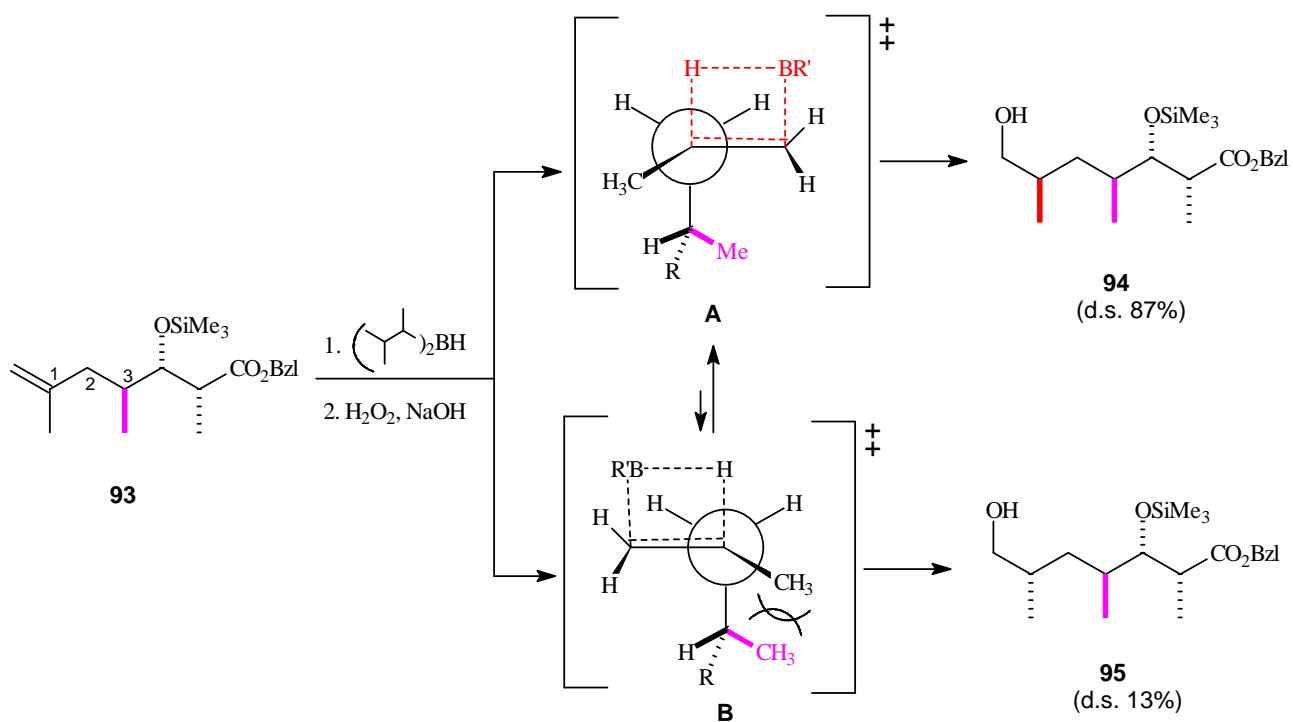
Rys. 52. Otrzymywanie di-*sec*-izoamyloboranu.



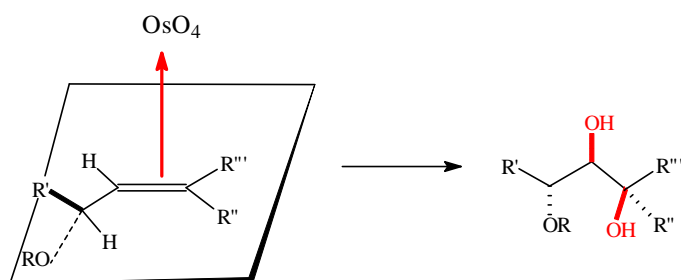
Rys. 53. Chemo- i regioselektywne hydroborowanie 2-metylo-1,5-haksadienu.



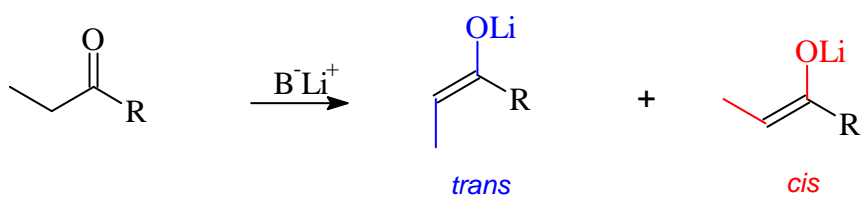
Rys. 54. Stereoselektywne hydroborowanie eteru allilowego 91.



Rys. 55. Przykład oddziaływań typu A^(1,3) w reakcji hydroborowania.

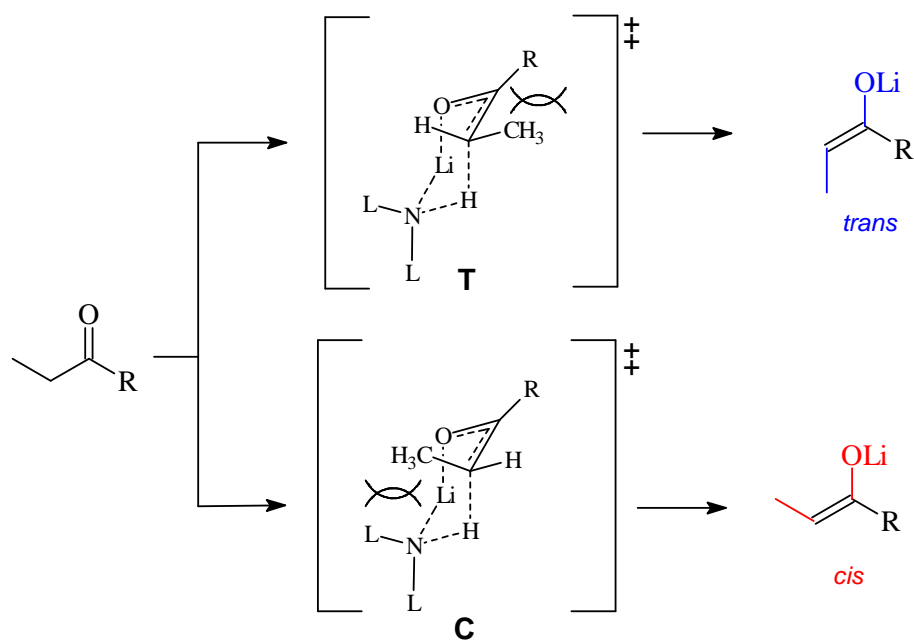


Rys. 56. Stereoselektywne utlenianie eterów allilowych tetratlenkiem osmu.

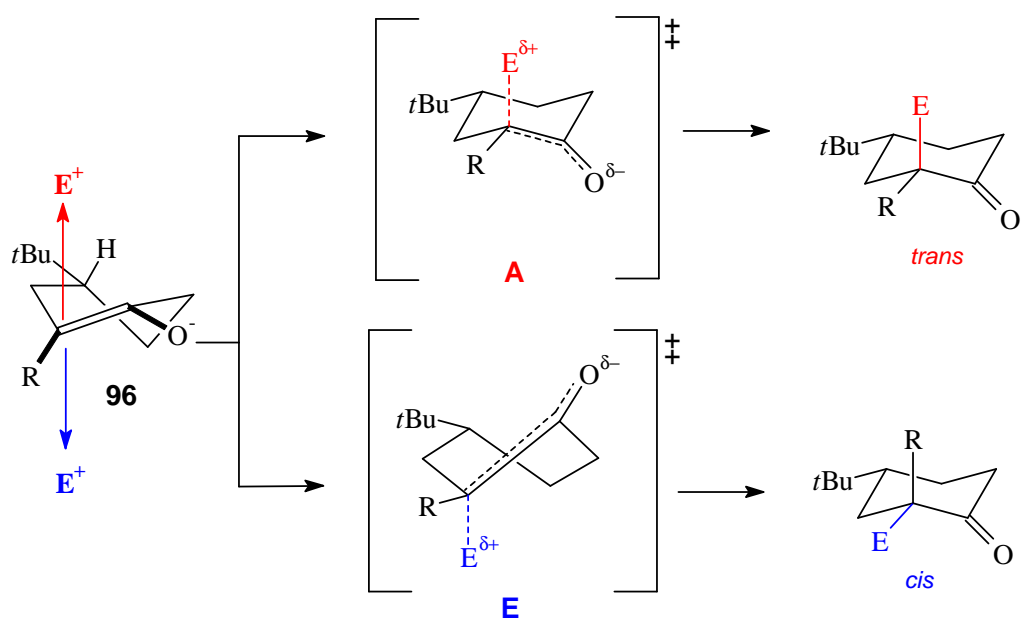


Stereochemia powstawania enolanu z ketonów etylowoalkilowych

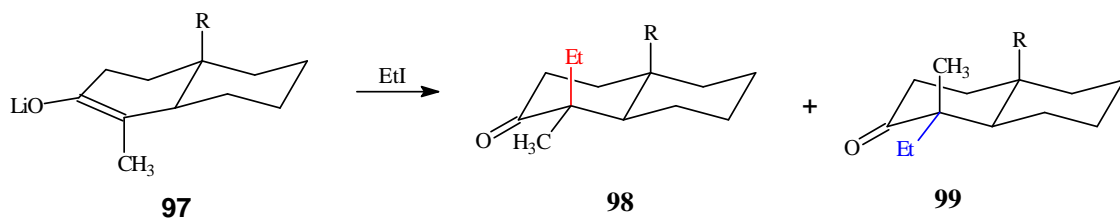
R	zasada	<i>trans</i> -enolan [%]	<i>cis</i> -enolan [%]
Et-	LDA	77	23
Et-	LTMP	86	14
Et-	LTMP(HMPT)	8	92
Et-	LiN(SiMe ₂ Ph) ₂	0	100
<i>t</i> Bu-	LDA	2	98
Ph-	LDA	2	98
MeO-	LDA	95	5
<i>t</i> BuO-	LDA	95	5
<i>t</i> BuS-	LDA	90	10
Et ₂ N-	LDA	3	97



Rys. 57b. Alternatywne struktury stanów przejściowych podczas enolizacji ketonu etyloalkilowego.

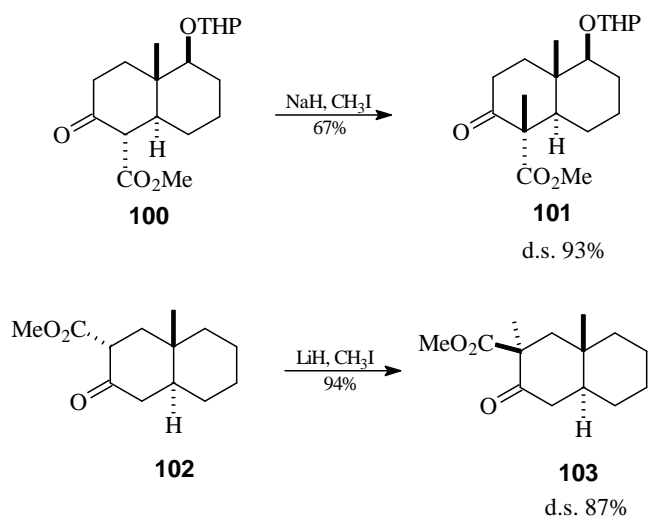


Rys. 58. Alternatywne drogi reakcji alkilowania enolanu 4-*tert*-butylocykloheksanonu.

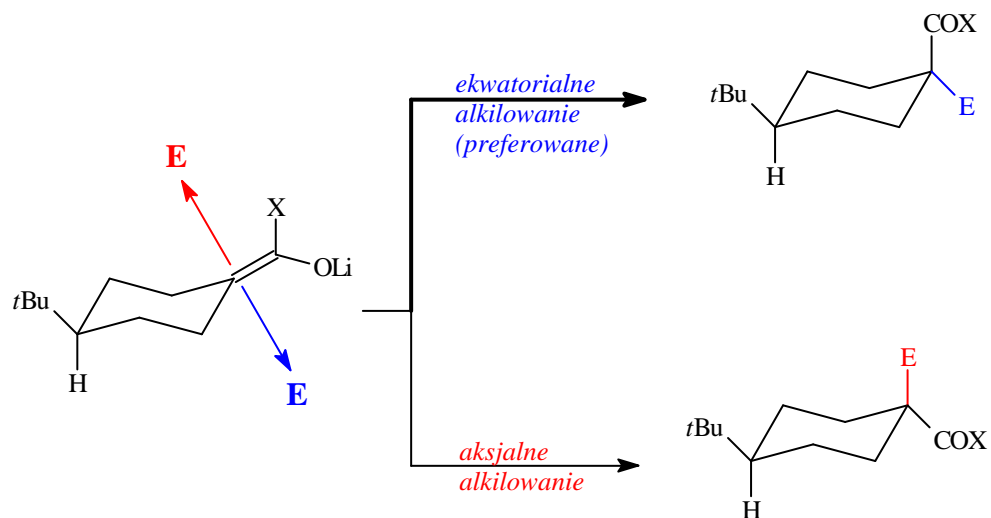


R = H **98/99** = 95 : 5
 R = Me **98/99** = 5 : 95

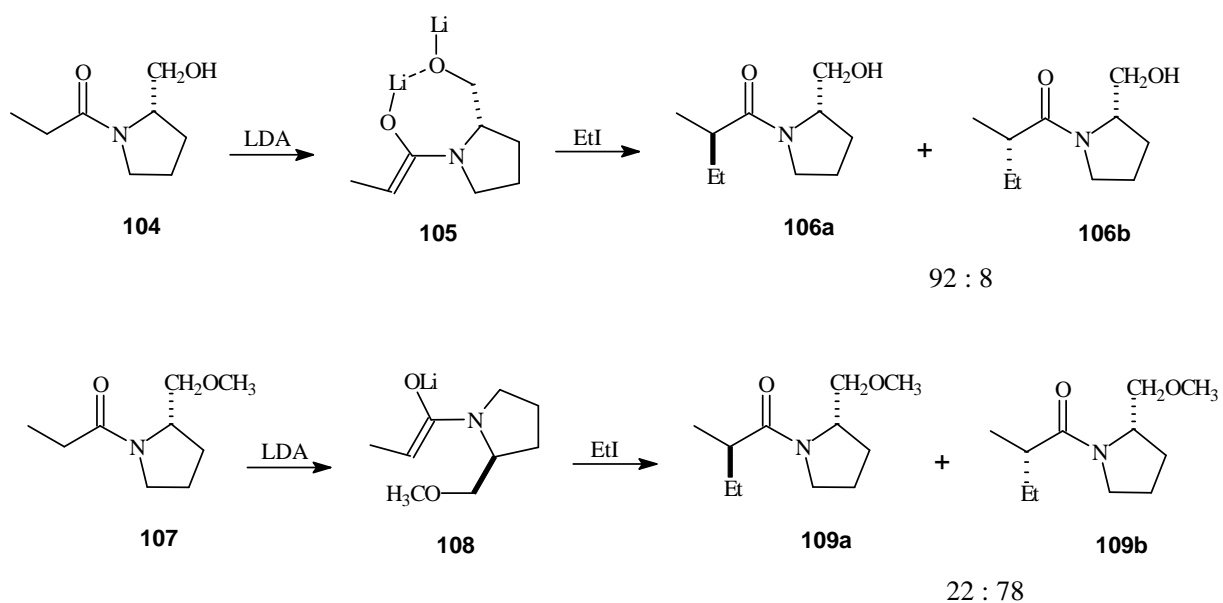
Rys. 59. C-alkilowanie bicyklicznego enolanu.



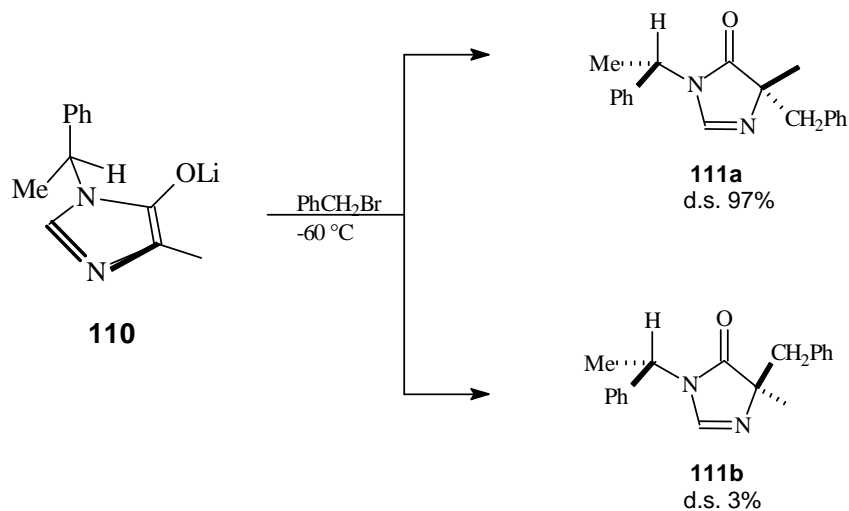
Rys. 60. Stereoselektywne metylowanie stabilizowanych enolanów.



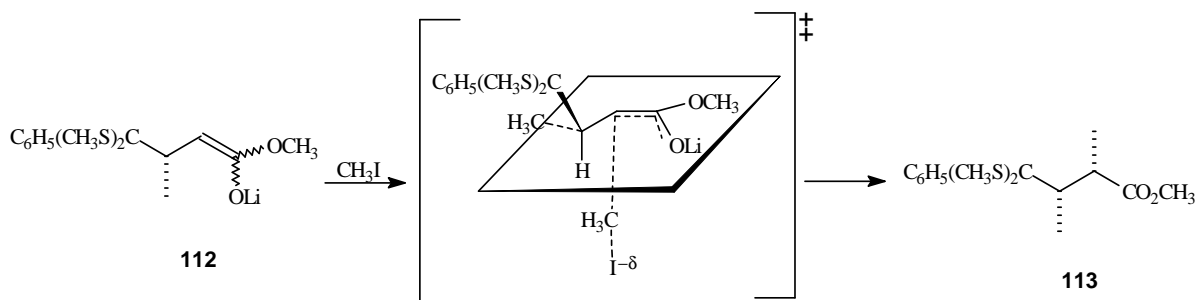
Rys. 61. Alkilowanie anionu cykloheksylenowego.



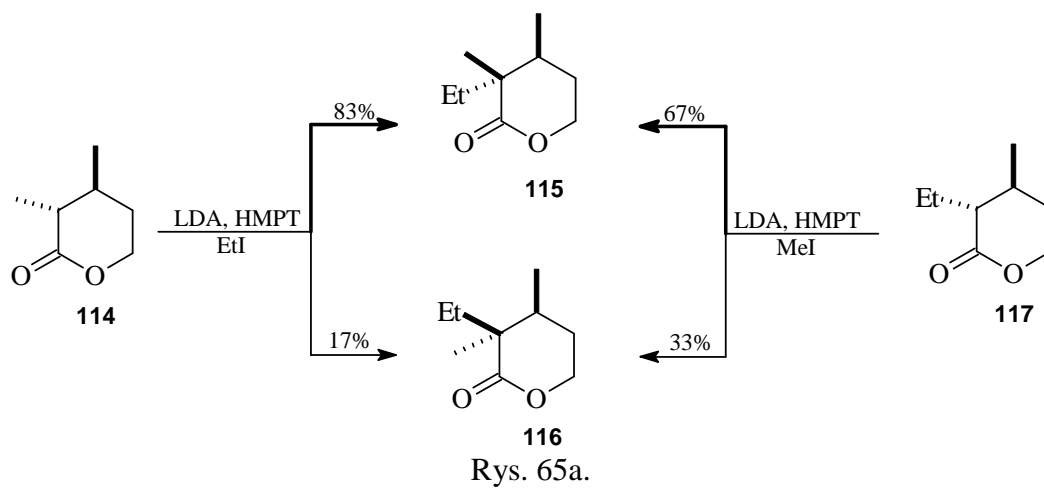
Rys. 62. π -Facjalna stereoselektywność wymuszona przez chelatowanie.

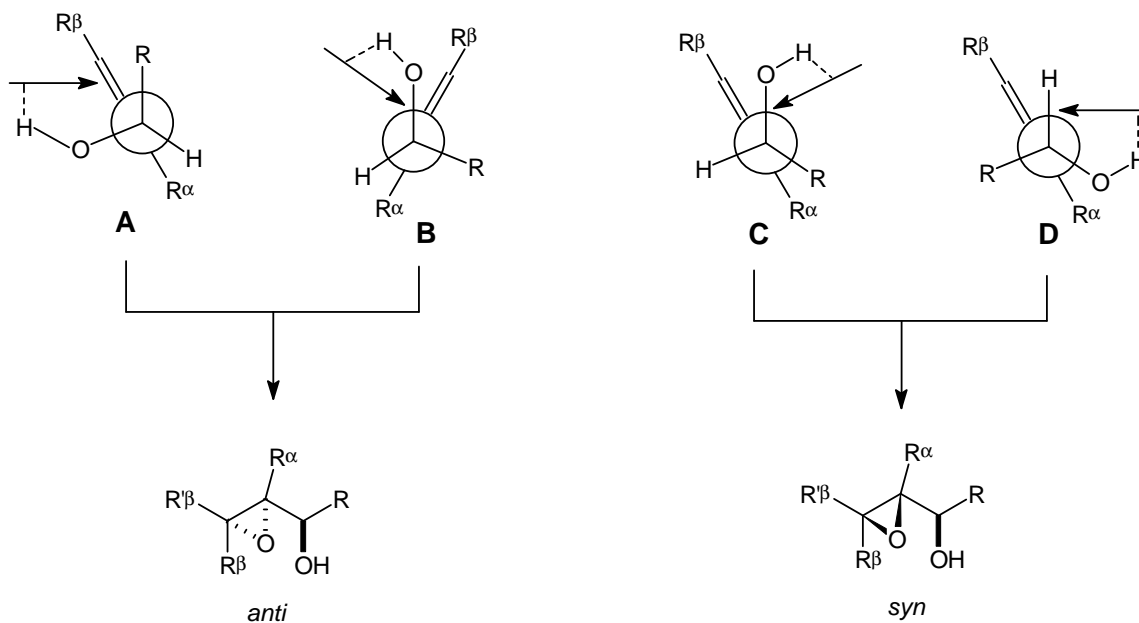
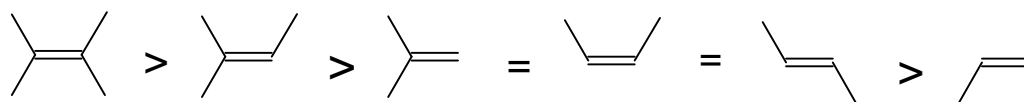
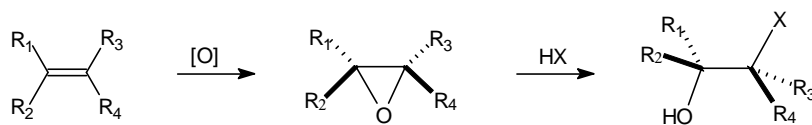
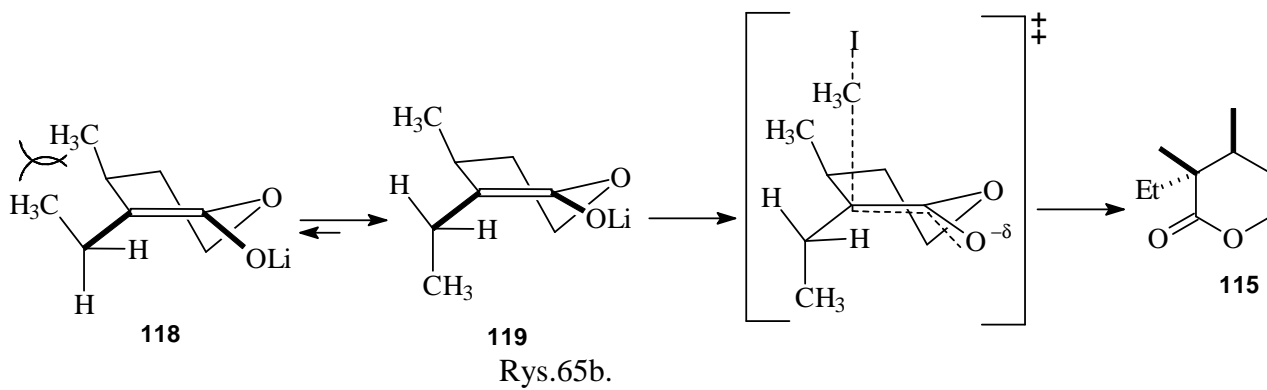


Rys. 63. Alkylowanie enolanu pochodnej imidazolu ze stereokontrolą zewnątrz pierścieniową.

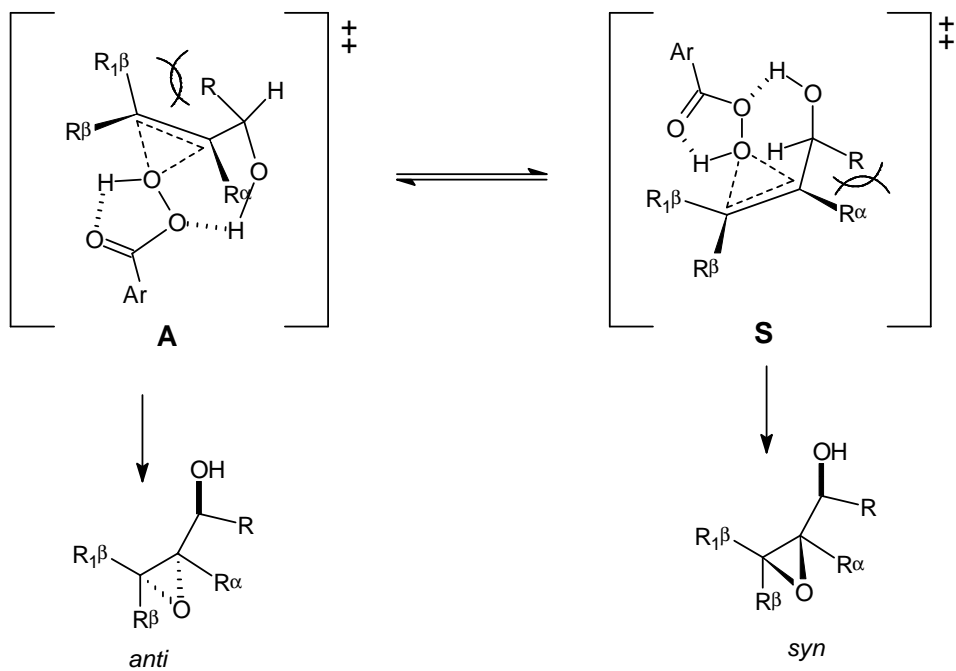


Rys.64. π -Facjalna selektywność bazująca na minimalizacji naprężeń typu $A^{(1,3)}$.

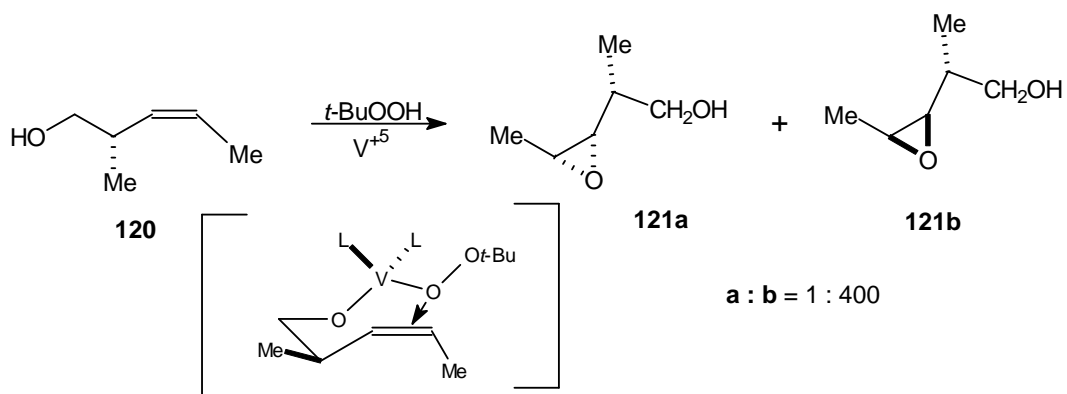




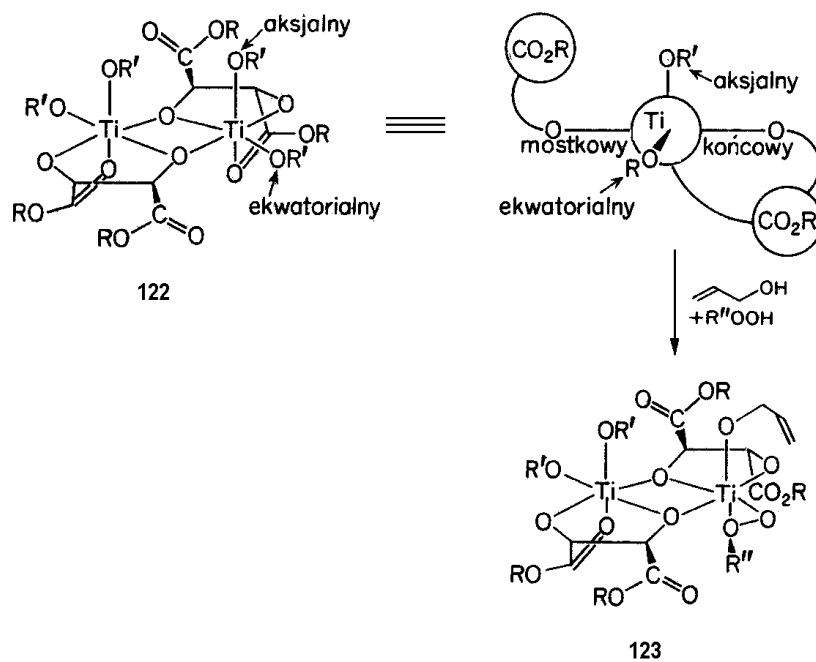
Rys. 66a. Reakcja epoksydowania acyklicznych alkoholi alilowych.



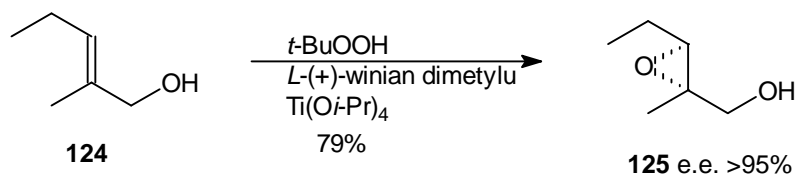
Rys. 66b. Minimalizacja naprężeń sterycznych w stanach przejściowych w reakcji epoksydowania.



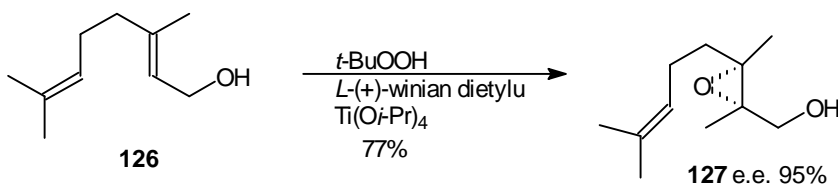
Rys. 67. Epoksydowanie alkoholi homoallilowych, katalizowane związkami V^{+5} .



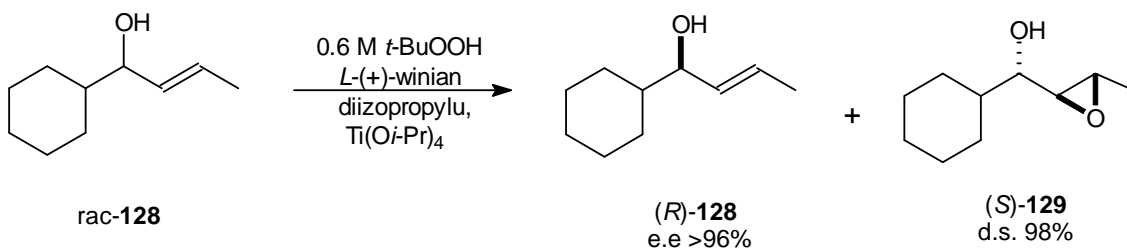
Rys. 68a. Struktura kompleksów tytanu w reakcji epoksydowania alkoholu allilowego.



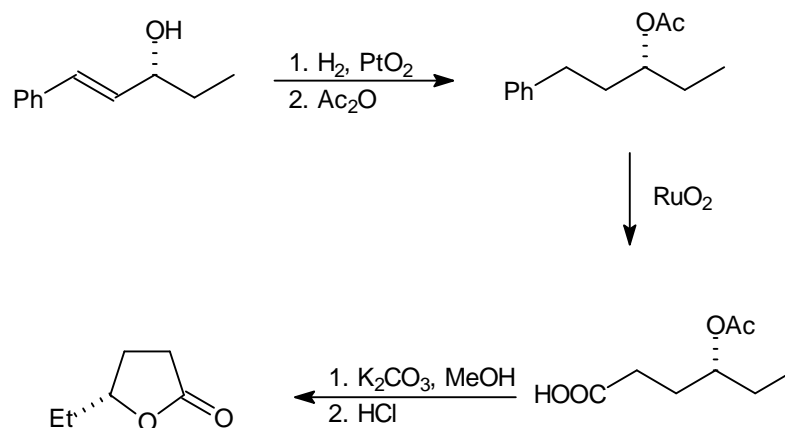
Rys. 68b. Synteza Sharplessa substratu do syntezy metymycyny.



Rys. 68c. Chemoselektywne i enancjoselektywne epoksydowanie geraniolu.

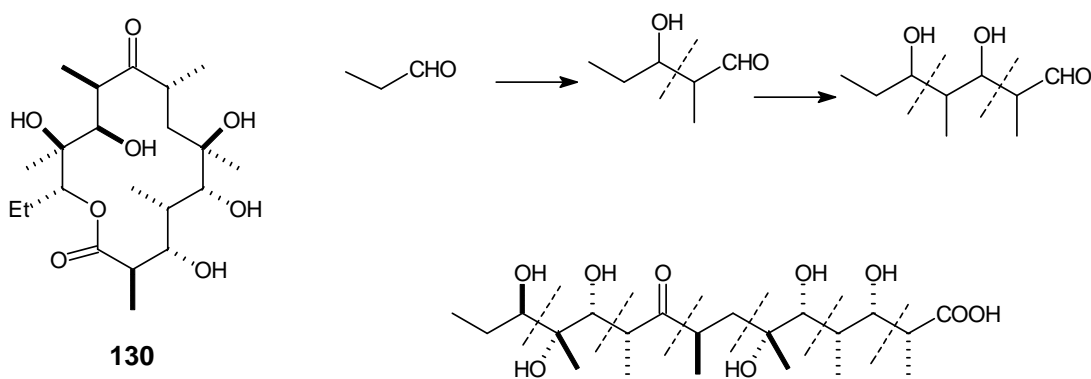


Rys. 69a. Przykład kinetycznego rozszczepienia racemicznego alkoholu allilowego przy zastosowaniu stereospecyficznej reakcji epoksydowania.

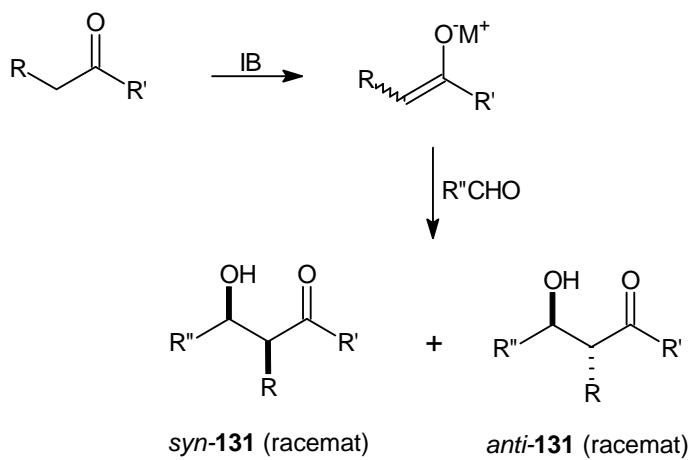


Rys. 69b. Przykład zastosowania alkoholu allilowego w syntezie organicznej.

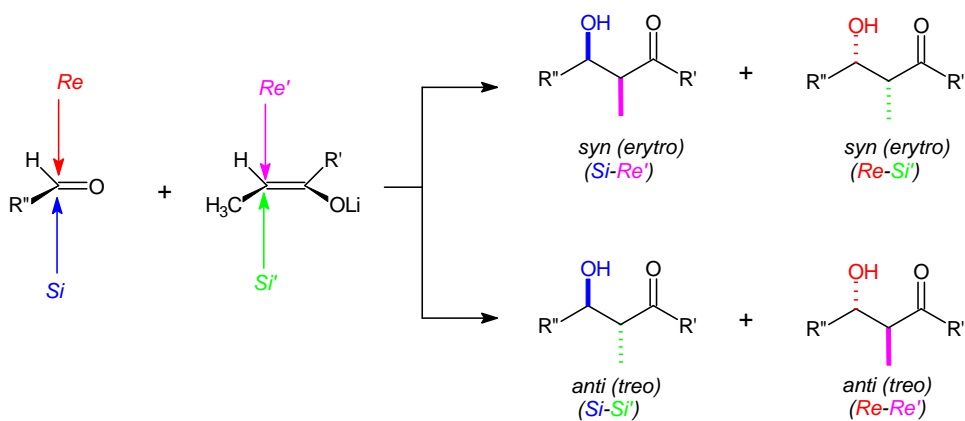
Reakcje kondensacji aldolowej



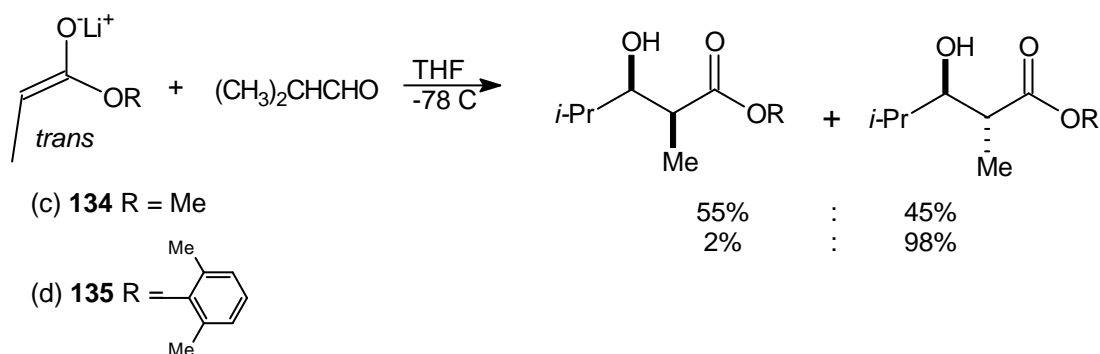
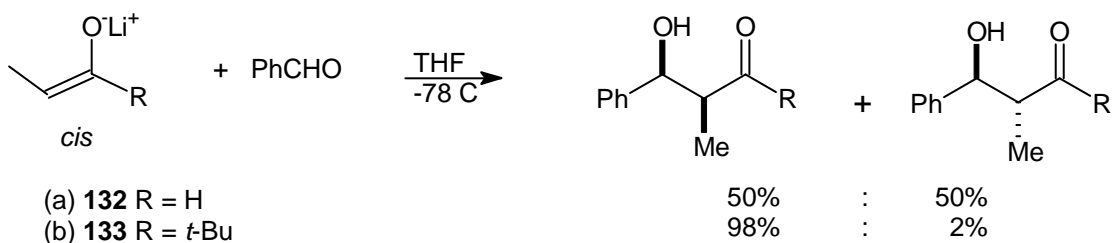
Rys. 70. Erytronolid A - aglikon erytromycyny A oraz jego forma łańcuchowa.



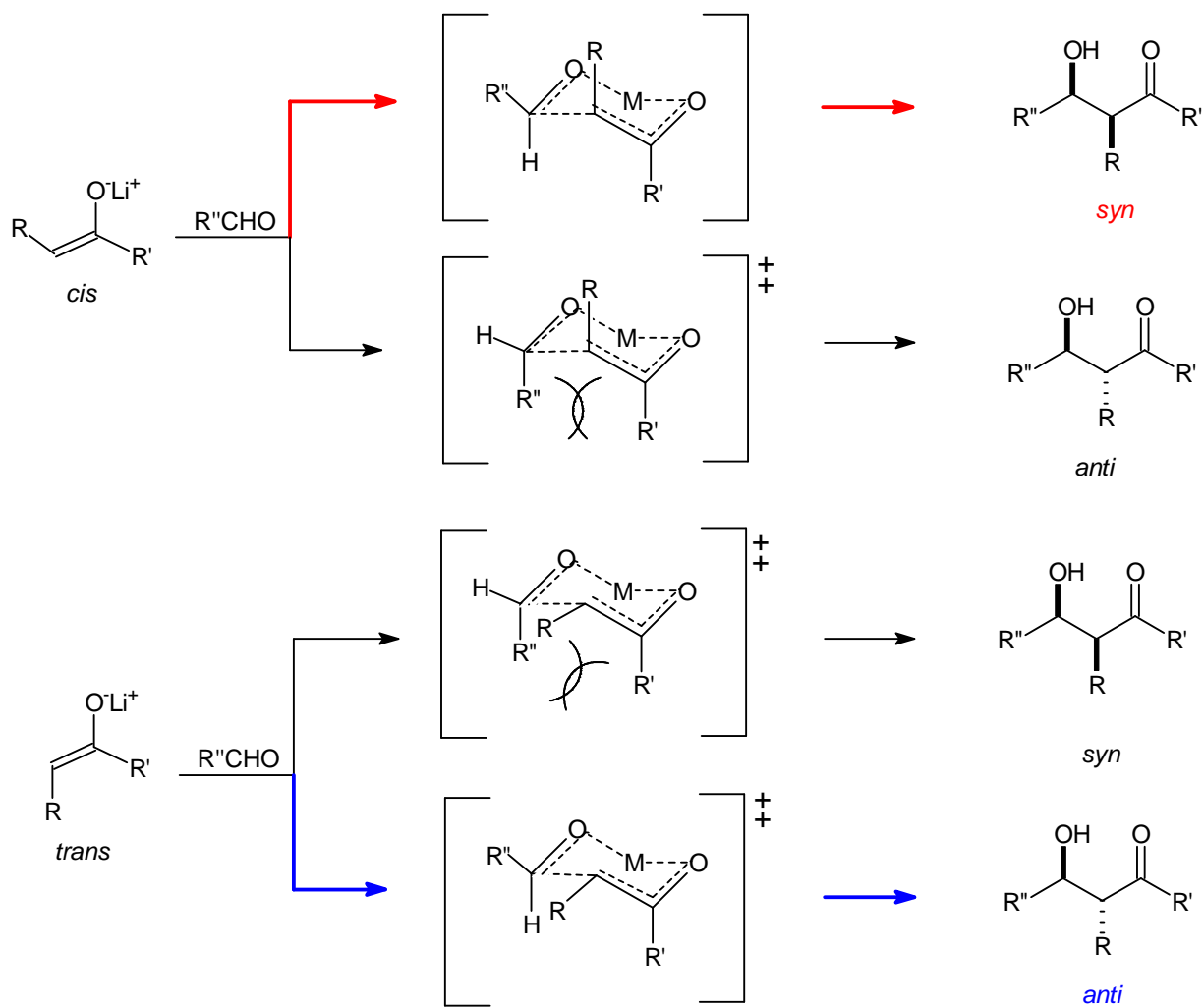
Rys. 71a. Schemat kontroli chemo-selektywności.



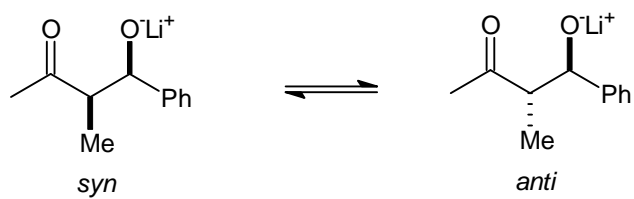
Rys. 71b. Krzyżowa kondensacja aldolowa pomiędzy achiralnymi reagentami.



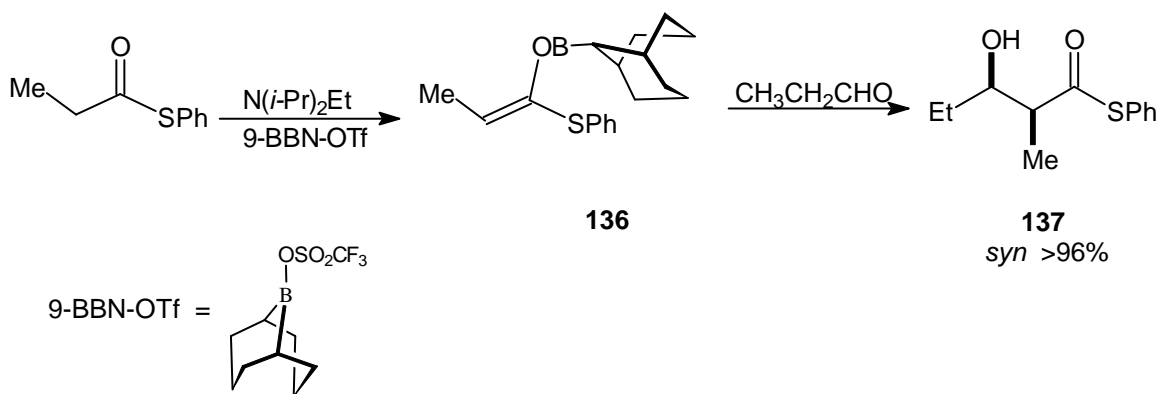
Rys. 72. Przykłady kontroli prostej diastereo selekcji w kondensacji aldolowej.



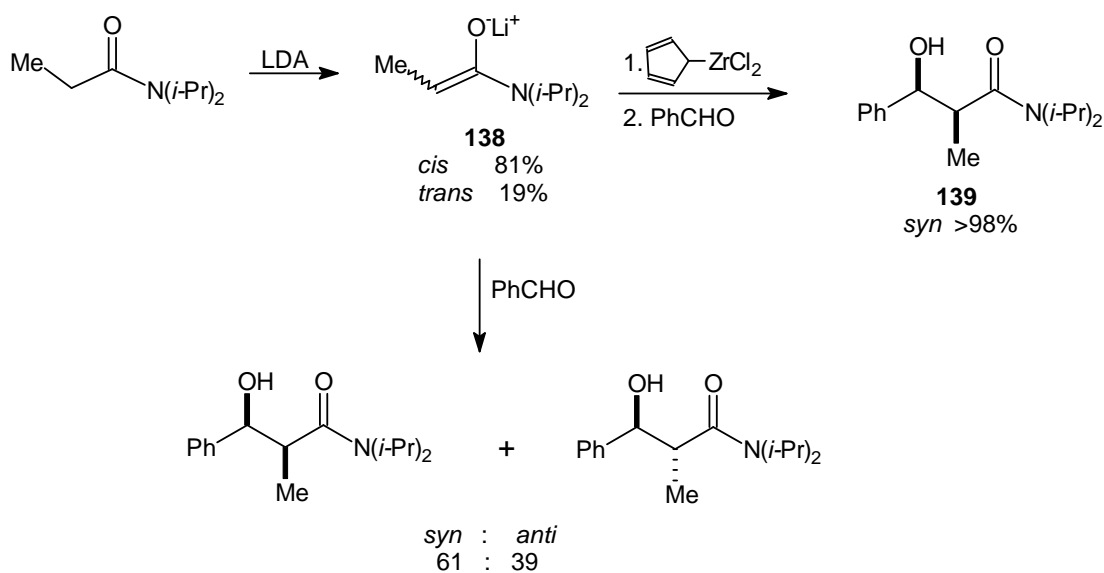
Rys. 73a. Struktury stanu przejściowego zgodne z modelem Zimmermana-Traxlera dla kondensacji aldolowej.



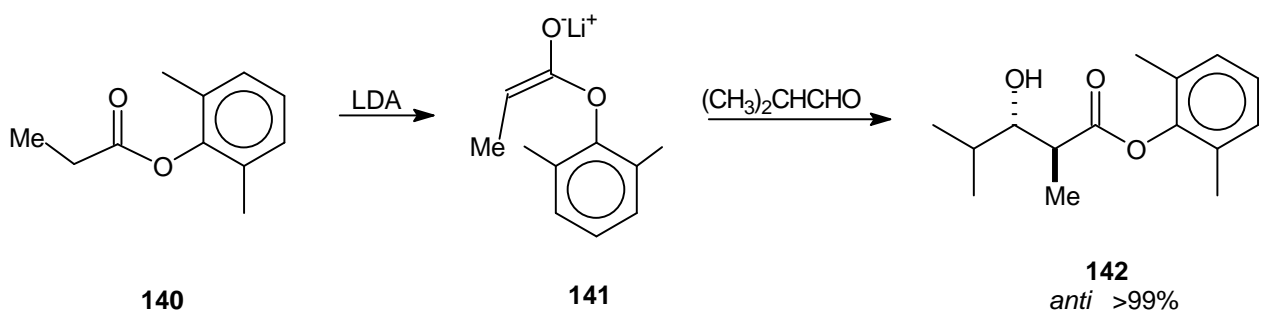
syn : *anti* = 43 : 57
Rys. 73b.



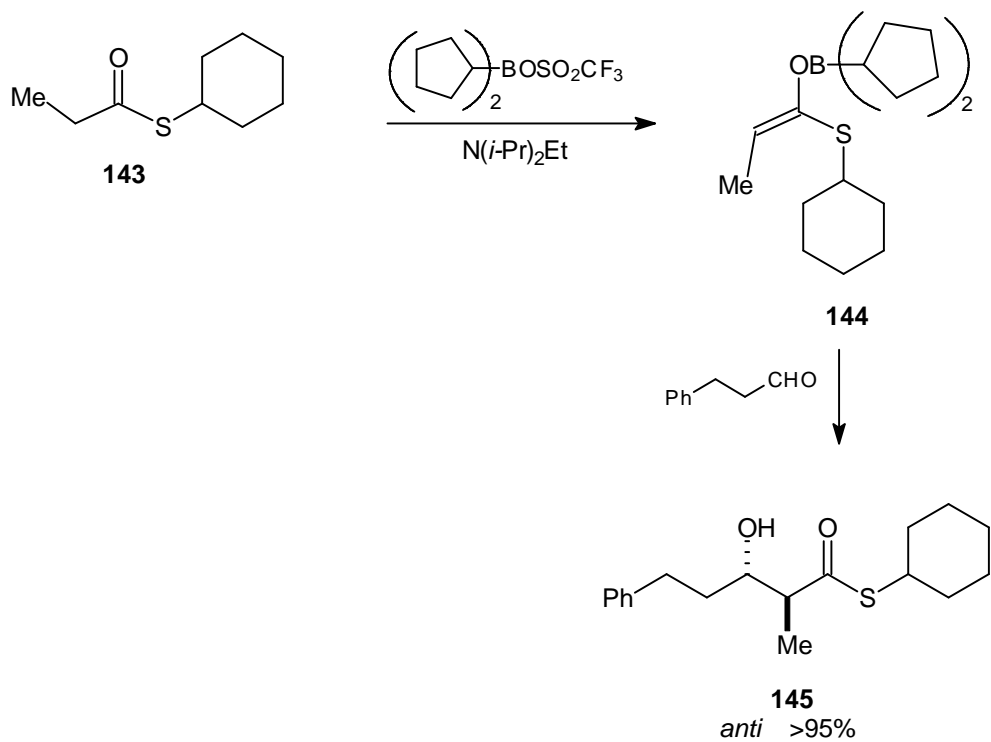
Rys. 74a.



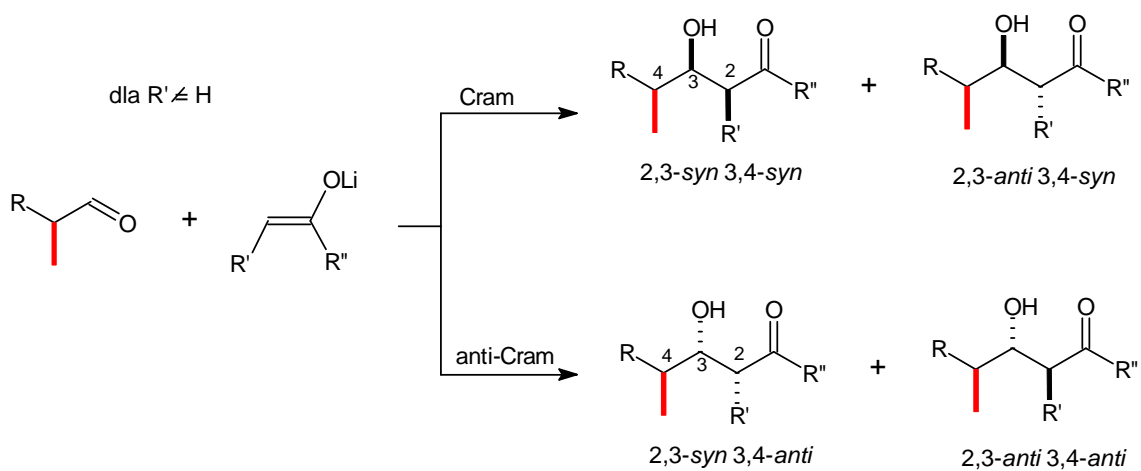
Rys. 74b. Przykład zastosowania *syn*-reagentów w kondensacji aldolowej.



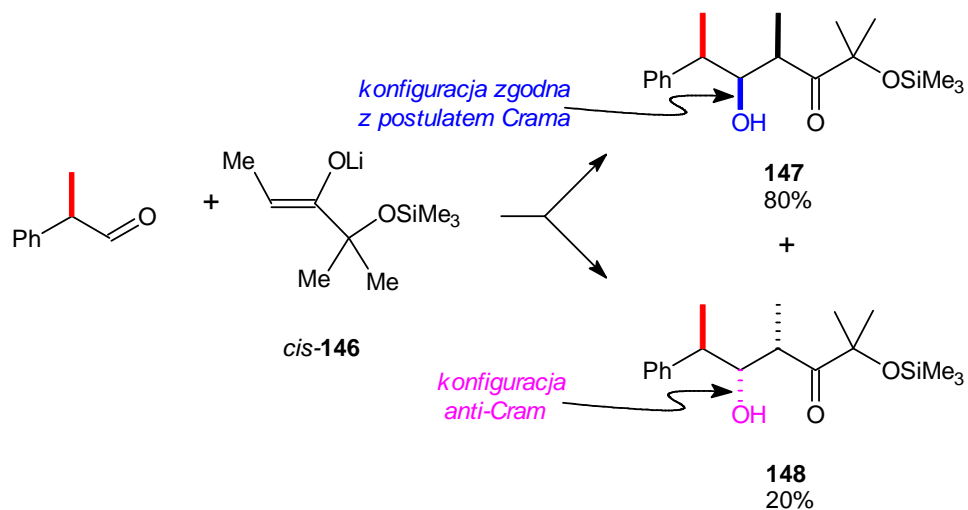
Rys. 75a. Przykład zastosowania w kondensacji aldolowej *anti*-reagentów z dużą grupą alkoxylową.



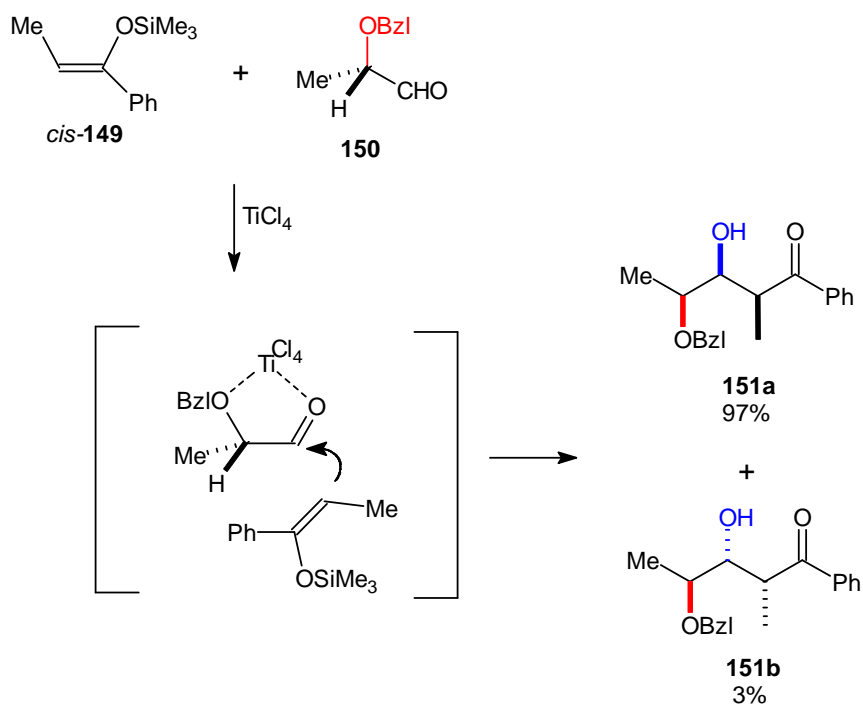
Rys. 75b. Przykład zastosowania w kondensacji aldolowej *anti*-reagentów z podstawnikiem cyklopentylowym na atomie boru.



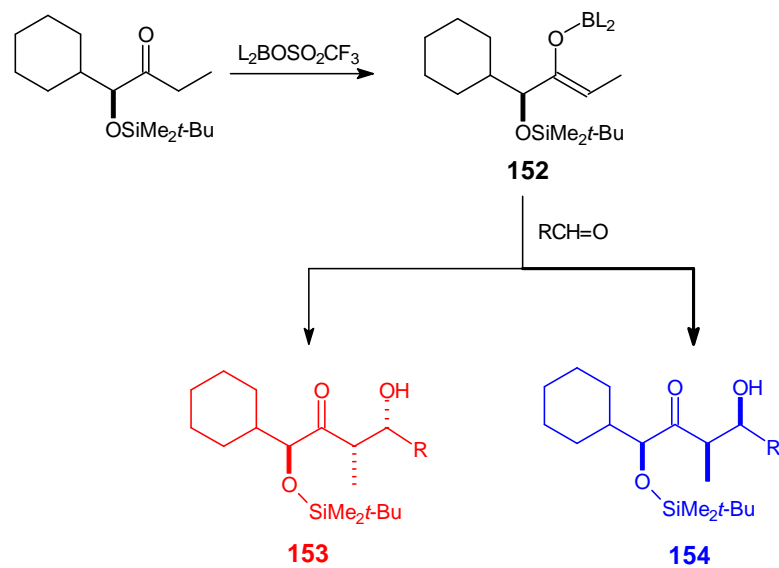
Rys. 76. Reakcja aldolowa achiralnego enolu z chiralnym aldehydem.



Rys. 77a. Przykład kondensacji aldolowej ze selekcją diastereofacialną.



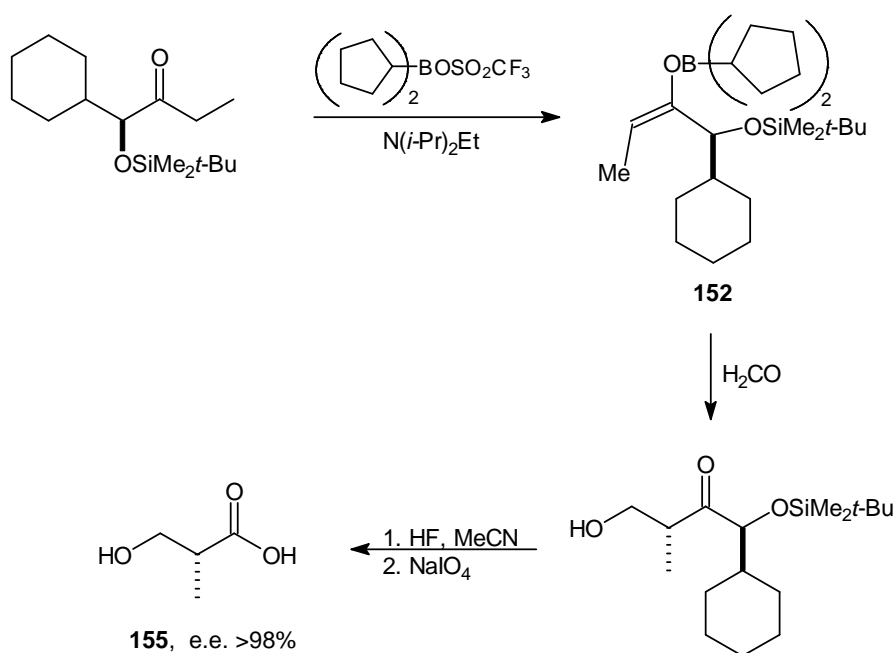
Rys. 77b. Przykład kondensacji aldolowej ze selekcją diastereofacialną kontrolowaną przez chelatowany stan przejściowy.



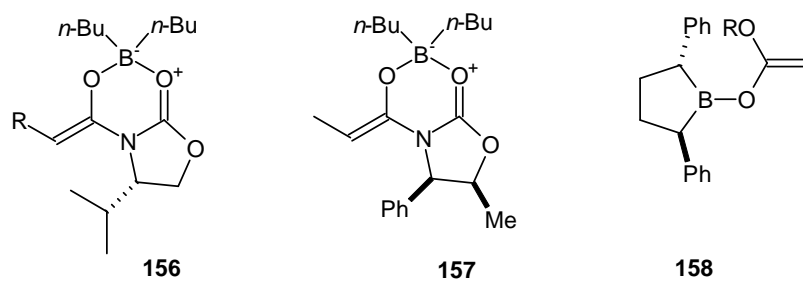
Rys. 78a. Diastereofacialna selektywność w reakcji α -silyloksyenolanu z aldehydami.

Zależność diastereofacialnej selektywności od rodzaju ligandów borylowych.

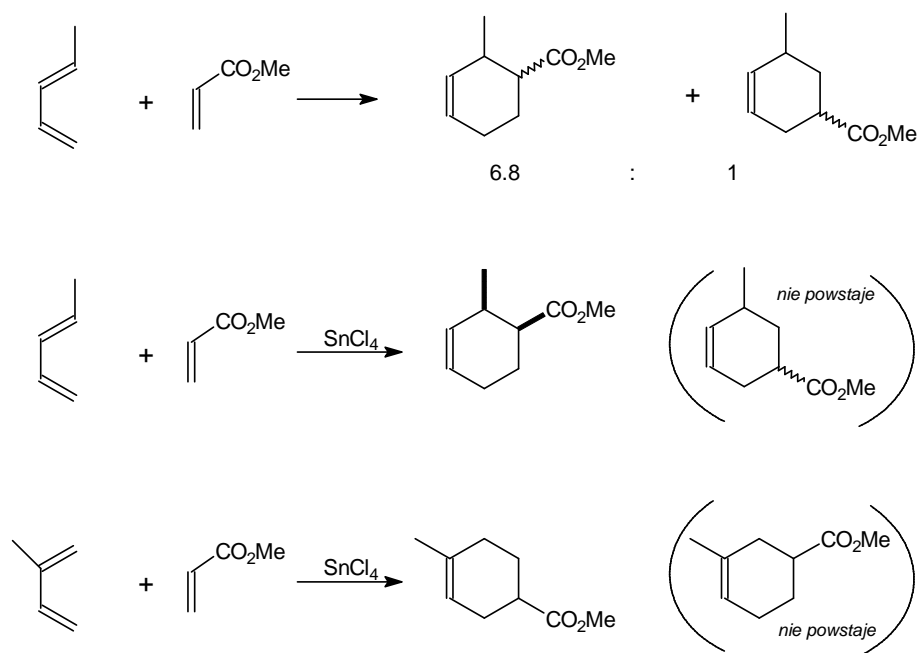
L_2	R	153/154
9-BBN	C_6H_5	1 : 14
	C_2H_5	1 : 17
	<i>i</i> -Pr	1 : 100
di- <i>n</i> -Bu	C_6H_5	1 : 40
	C_2H_5	1 : 50
	<i>i</i> -Pr	1 : 100
cyklopentyl	C_6H_5	1 : 75
	C_2H_5	1 : 100
	<i>i</i> -Pr	Brak reakcji



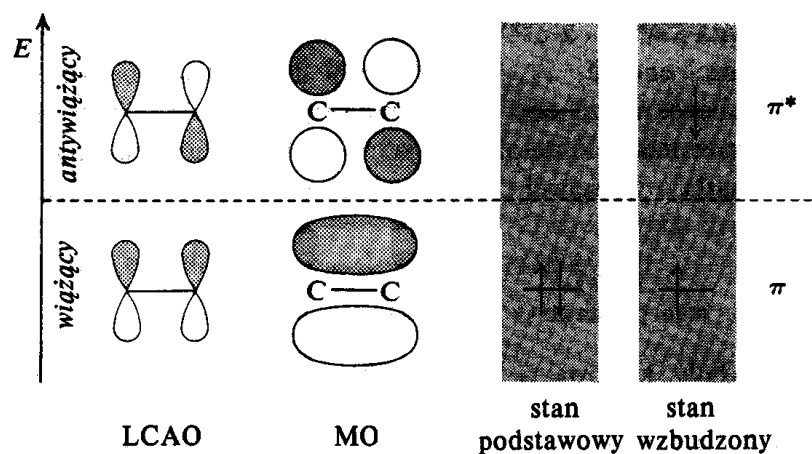
Rys.78b.



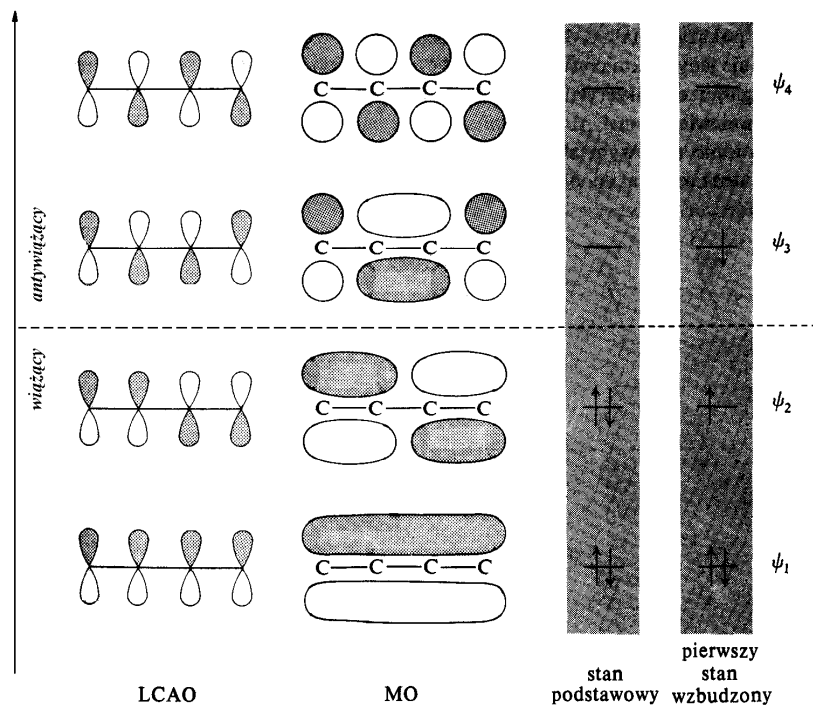
Rys. 78c. Przykłady chiralnych enolanów.



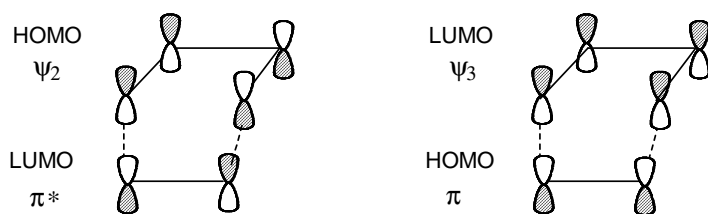
Rys. 79c. Przykłady regioselektywnej cykloaddycji Dielsa-Aldera.



Rys. 80a. Konfiguracja elektronów π w stanie podstawowym i stanie wzbudzonym dla etenu.

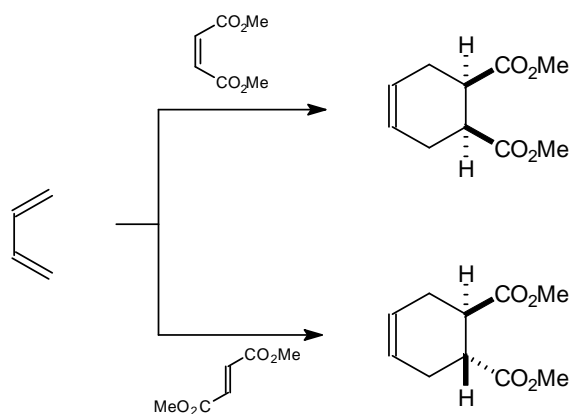


Rys.80b. Konfiguracja elektronów π w stanie podstawowym oraz pierwszym stanie wzbudzonym dla 1,3-butadienu.

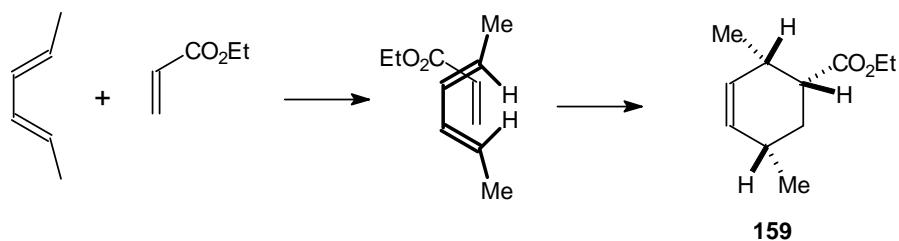


dozwolone ze względu na symetrię ,

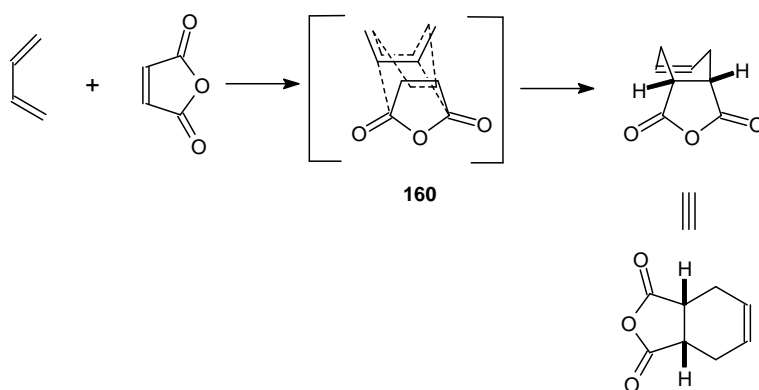
Rys. 80c. Dozwolona ze względu na symetrię cykloaddycja termiczna typu [4+2] 1,3-butadienu z etenem.



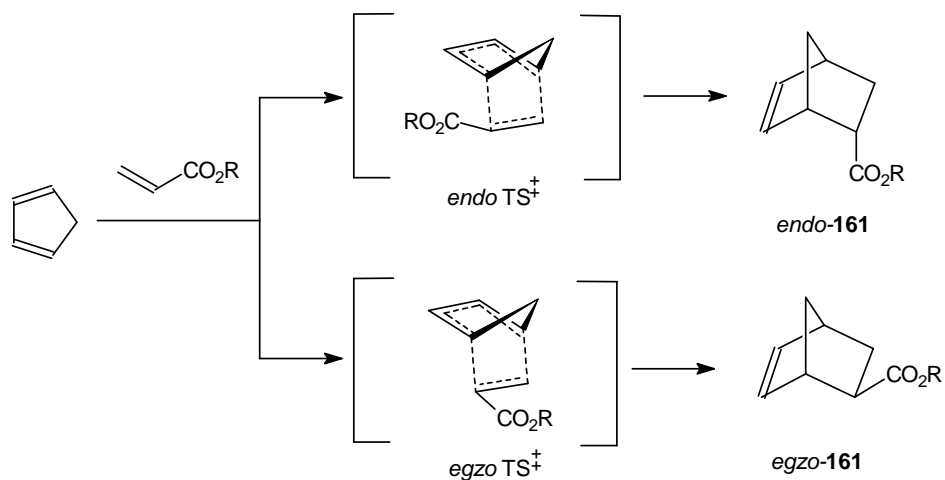
Rys. 81a. Retencja geometrii *Z/E* dienofila w cykloaddycji [4+2].



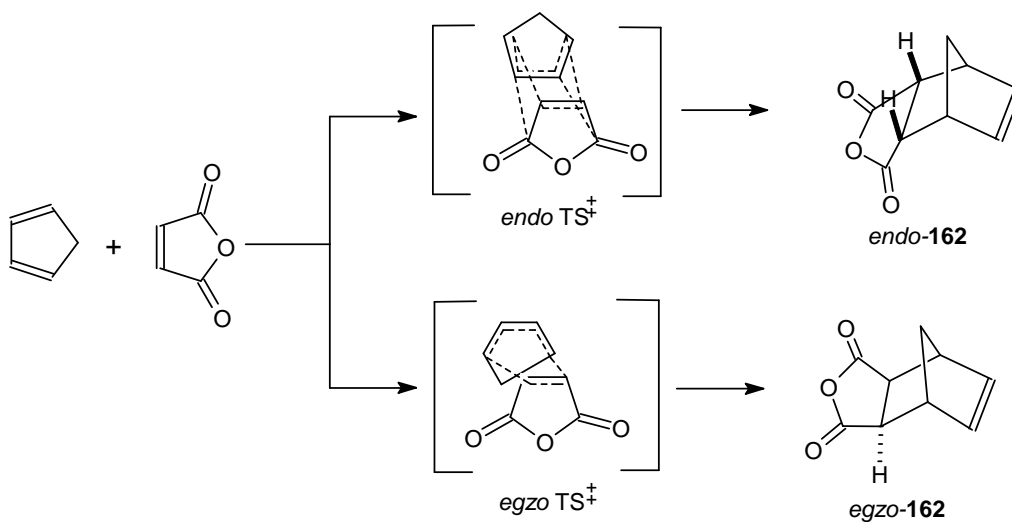
Rys. 81b. Przykład stereospecyficznosci cykloaddycji [4+2] względem dienu.



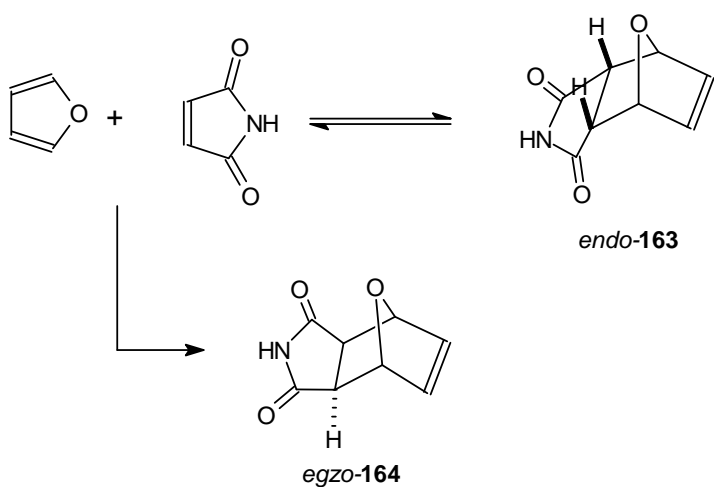
Rys. 82. Przykład stereoselektywnej cykloaddycji 1,3-butadienu do bezwodnika maleinowego.



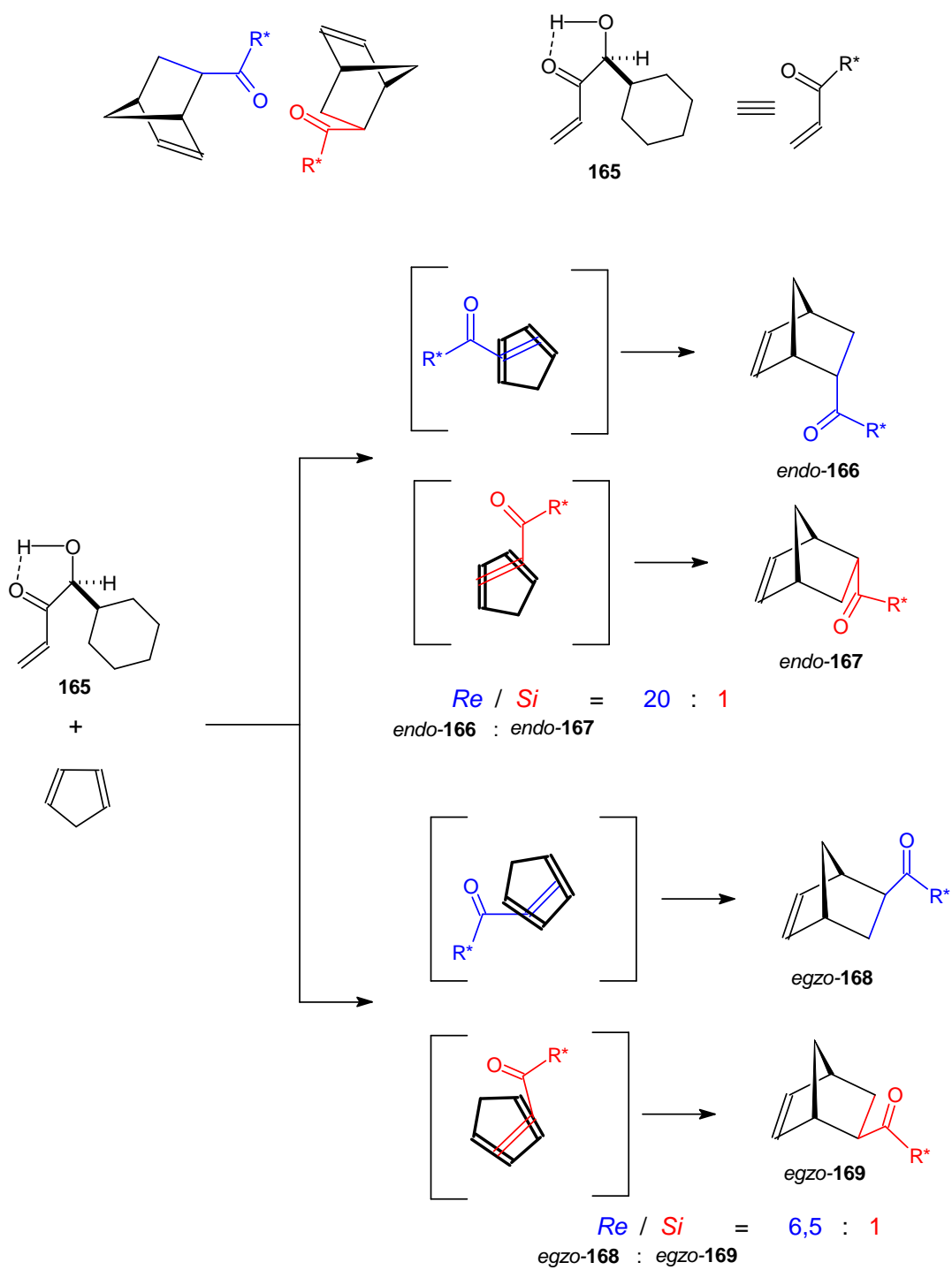
Rys. 83. Dwie drogi cykloaddycji[4+2] – *endo* i *egzo*.



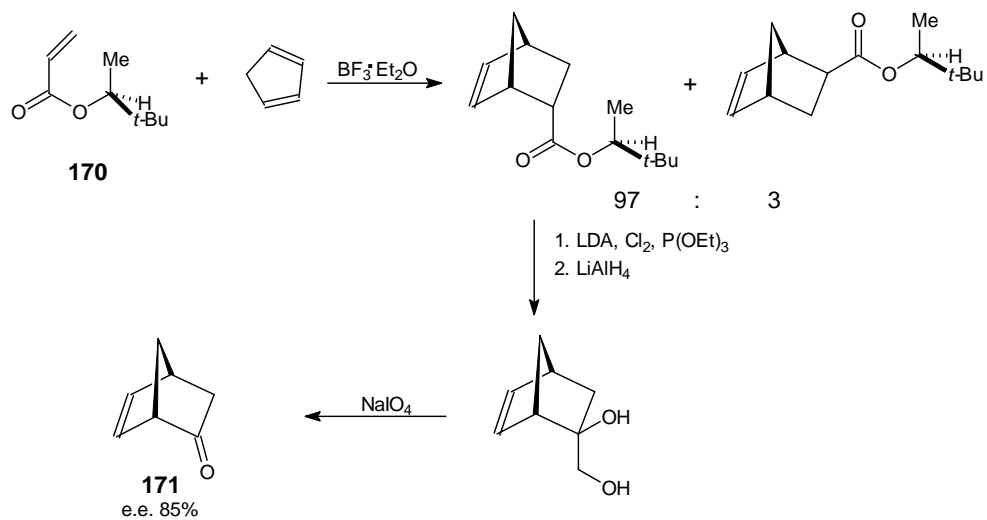
Rys. 84. Przykład stereoselektywnej cykloaddycji cyklopentadienu do bezwodnika maleinowego.



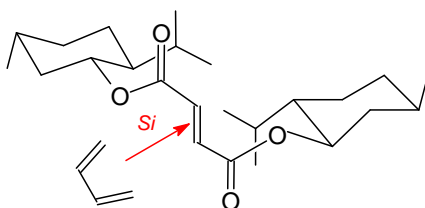
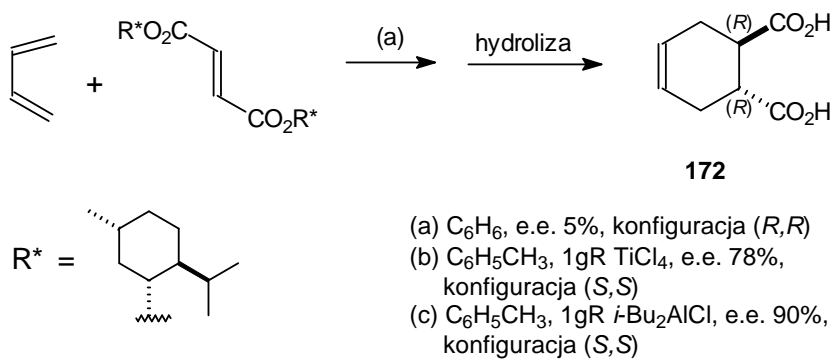
Rys. 85. Cykloaddycja furanu do imidu kwasu maleinowego.



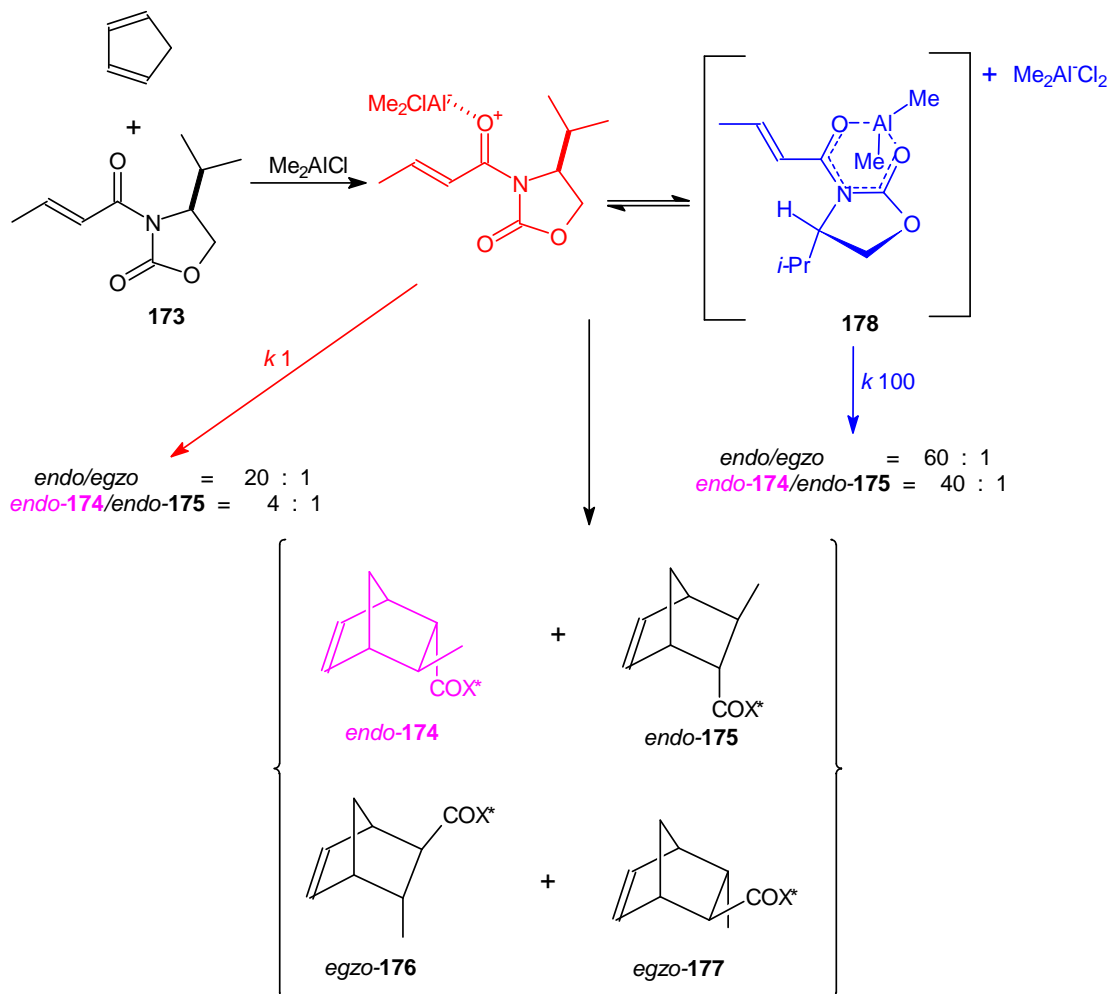
Rys. 86. Cykloaddycja [4+2] cyklopentadienu do chiralnego aldehydu.



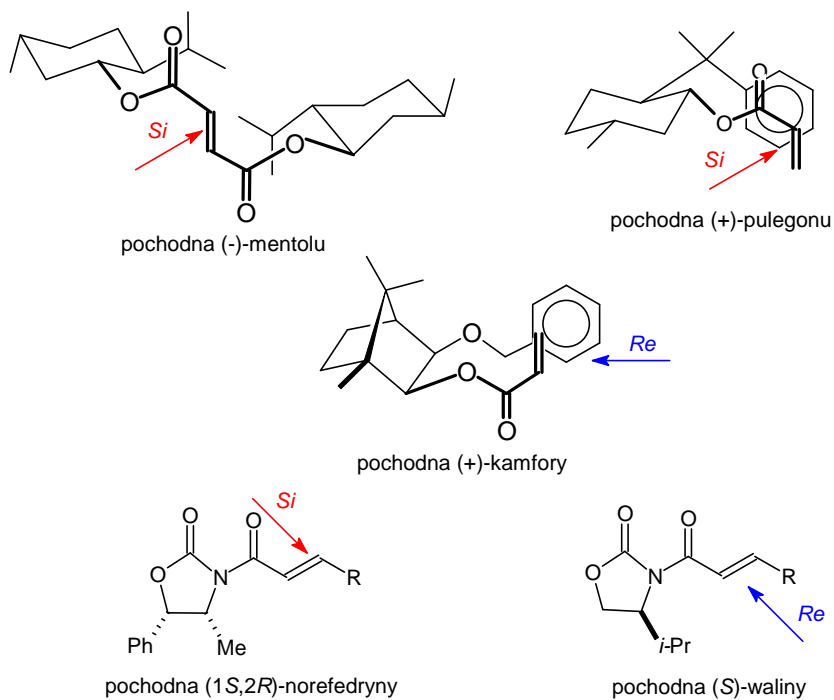
Rys. 87. Synteza norbornenonu



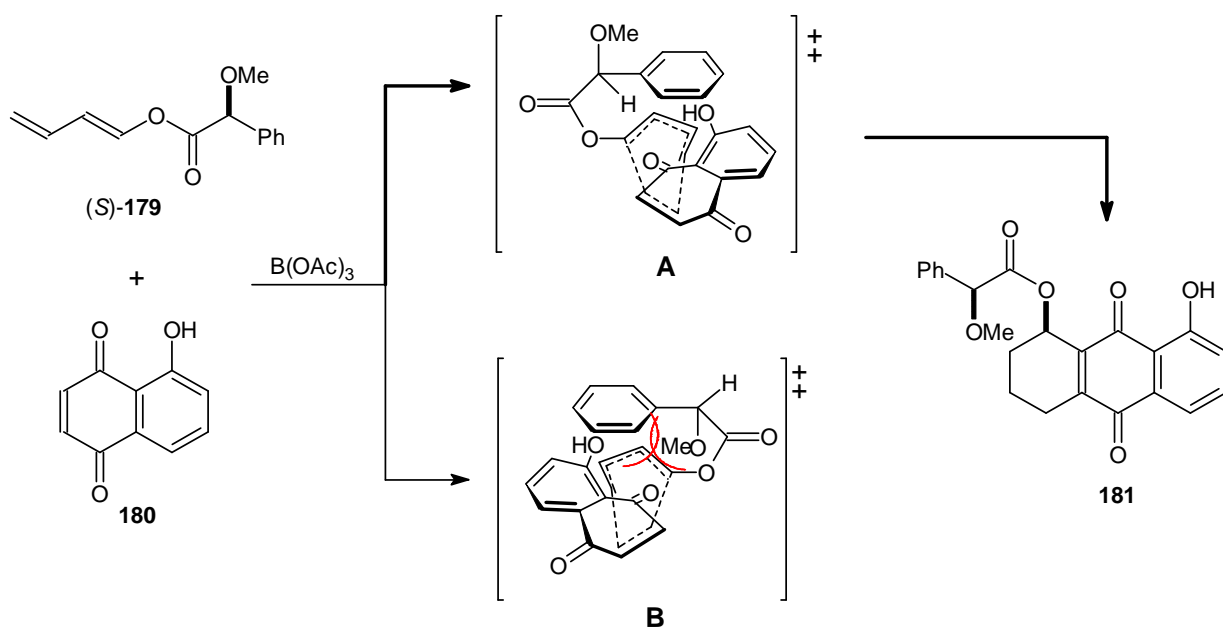
Rys. 88. Diastereoselekcja chiralnego dienofilu w [4+2]cykloaddycji.



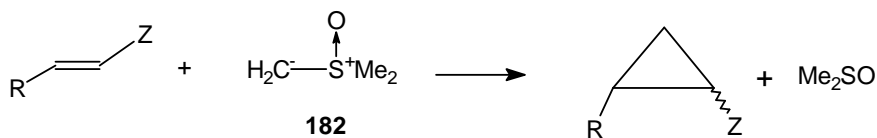
Rys. 89. Zależność stereoselektywności cykloaddycji [4+2] od stechiometrii kwasu Lewisa.



Rys. 90. Przykłady chiralnych dienofilów.

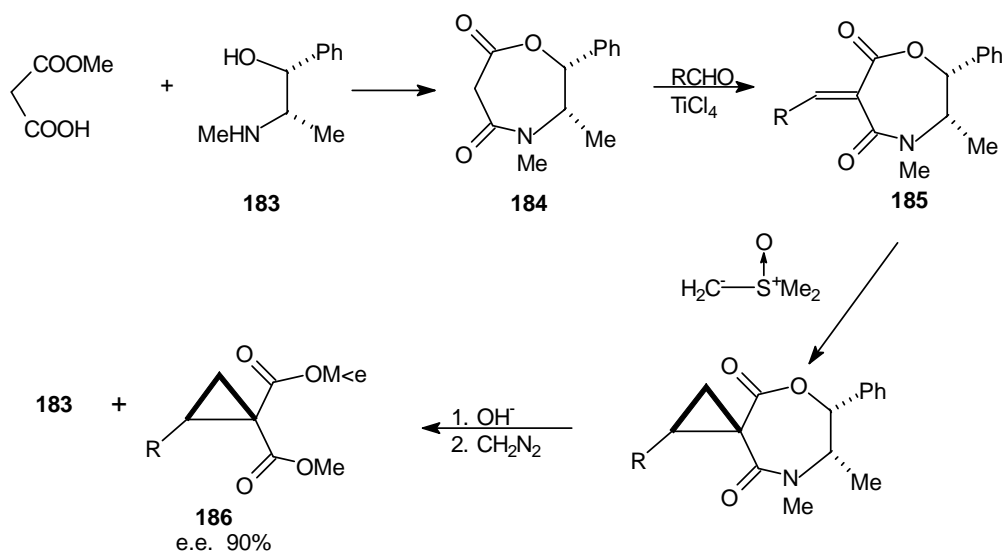


Rys. 91. Oddziaływania π - π oraz steryczne w modelowym stanie przejściowym w [4+2] cykloaddycji chiralnego dienu (dla czytelności rysunku pominięto kwas Lewisa).



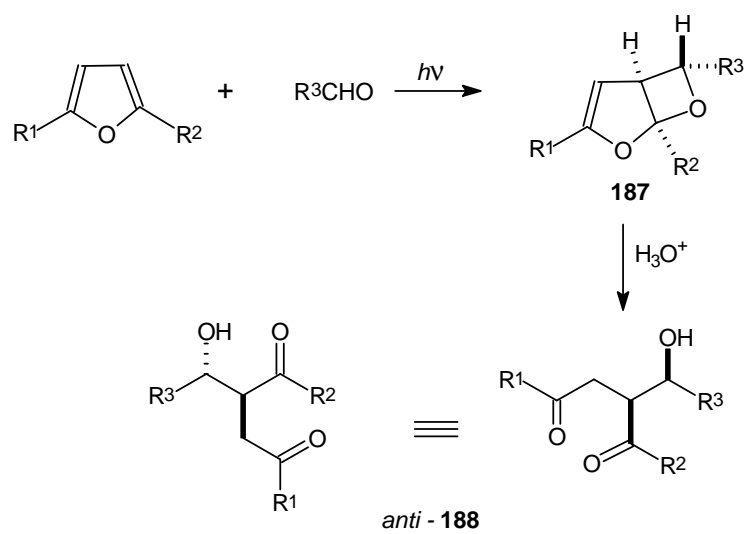
Z - grupa elektronoakceptorowa

Rys. 92a. Schemat tworzenia pierścienia cyklopropanowego przy użyciu ylidów.

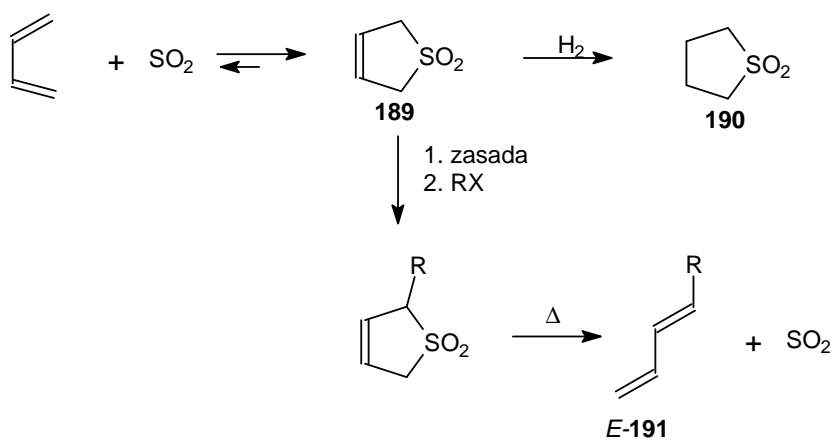


Mukiyama, 1979

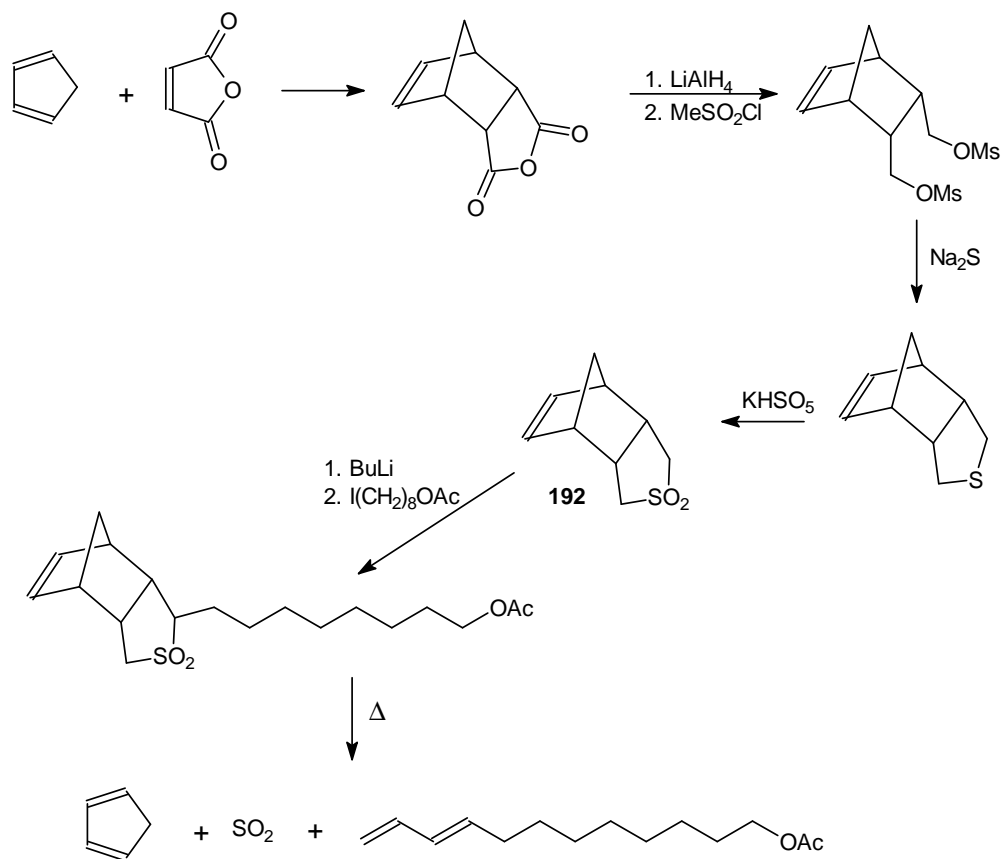
Rys. 92b. Przykład cykloaddycji [1+2]. Synteza estru dimetylowego kwasu 1,1-cyklopropanodikarboksylowego.



Rys. 93. Fotocykloaddycja [2+2].

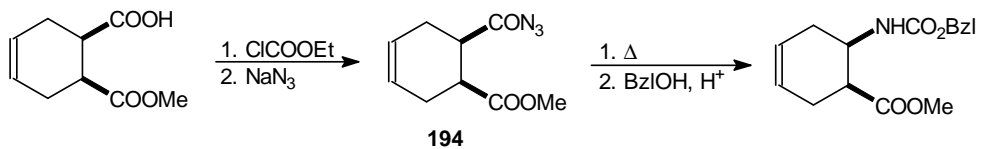


Rys. 94. Reakcja cheletropowa - cykloaddycja typu [1+4].



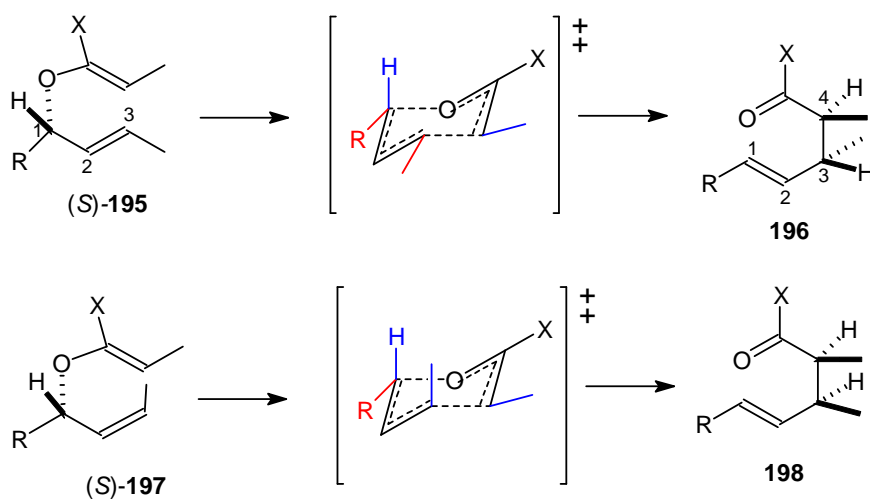
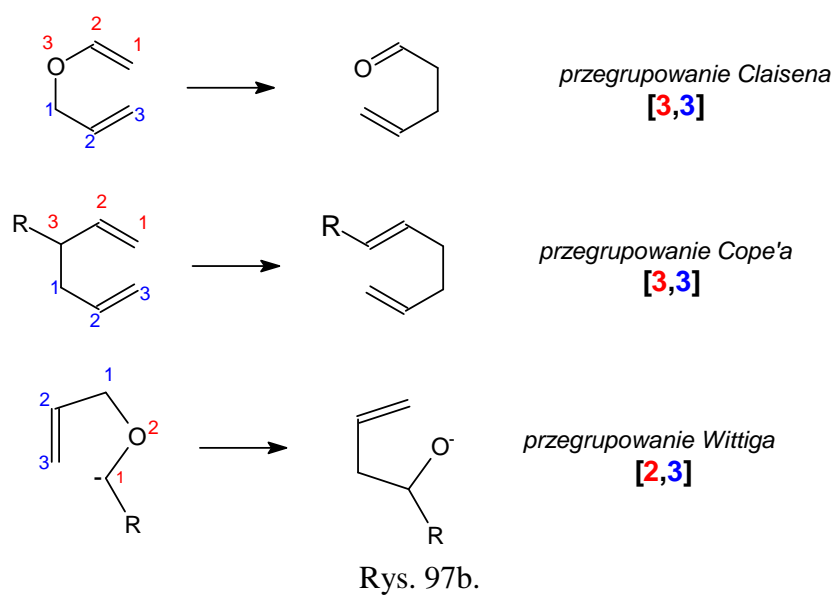
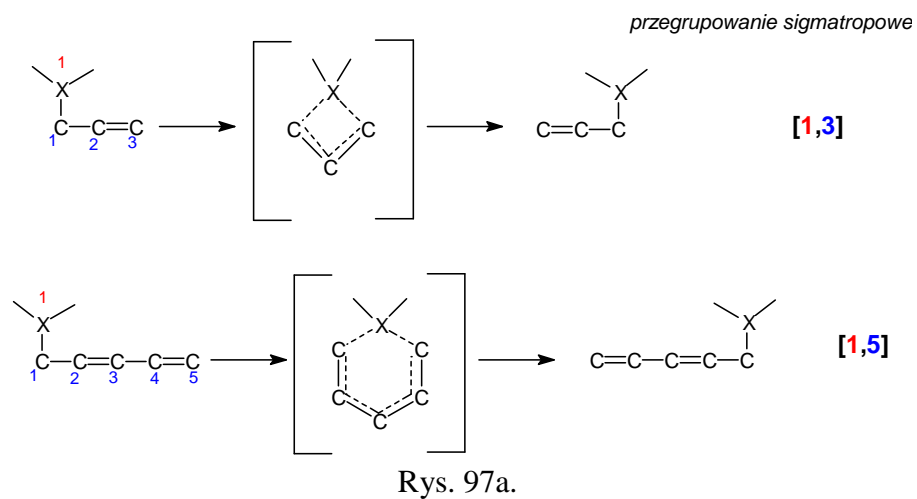
193

Rys. 95. Synteza octanu (*E*)-9,11-dodekadienyłu, należące do grupy feromonów płciowych.

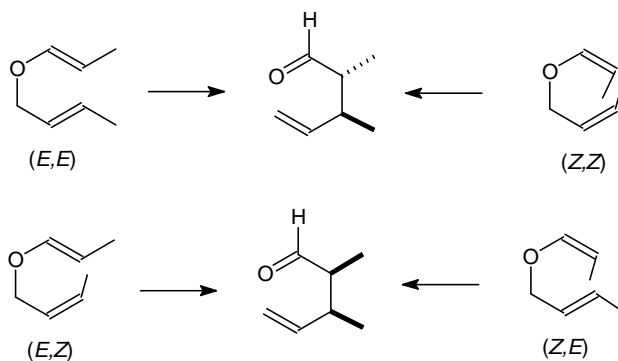


194

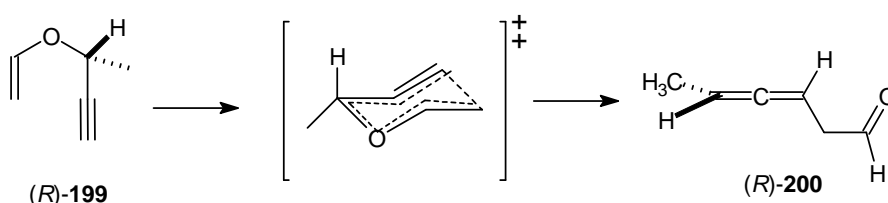
Rys. 96. Przegrupowanie Curtiusa chiralnego azydku acylowego.



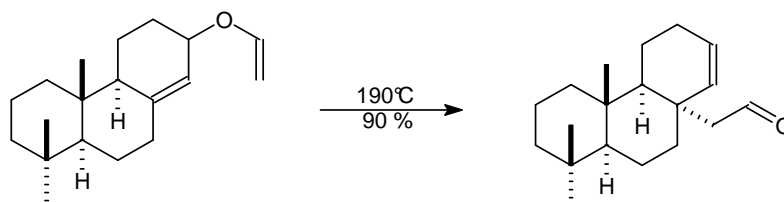
Rys. 98a. Schemat przegrupowania Claisena eterów allylowo-winylovych.



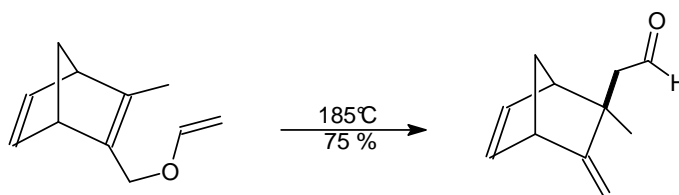
Rys. 98b. Schemat diastereoselektywnego tworzenia się centrów stereogennych w przegrupowaniu Claisena.



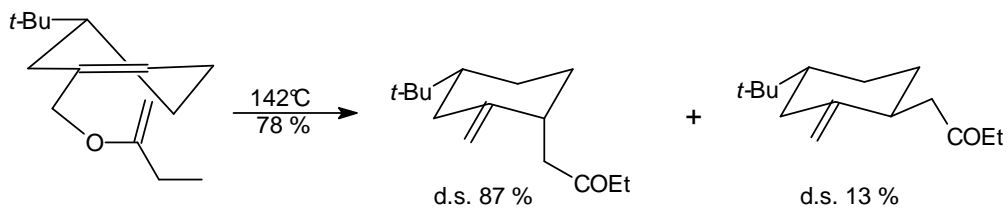
Rys. 98c. Przeniesienie chiralności do aksjalnie chiralnego produktu.



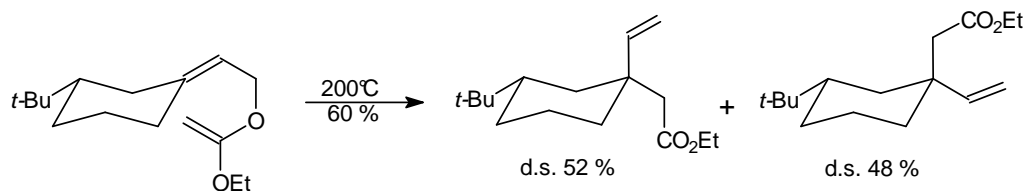
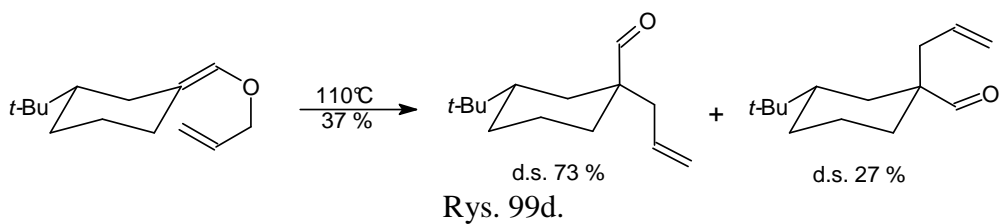
Rys. 99a.



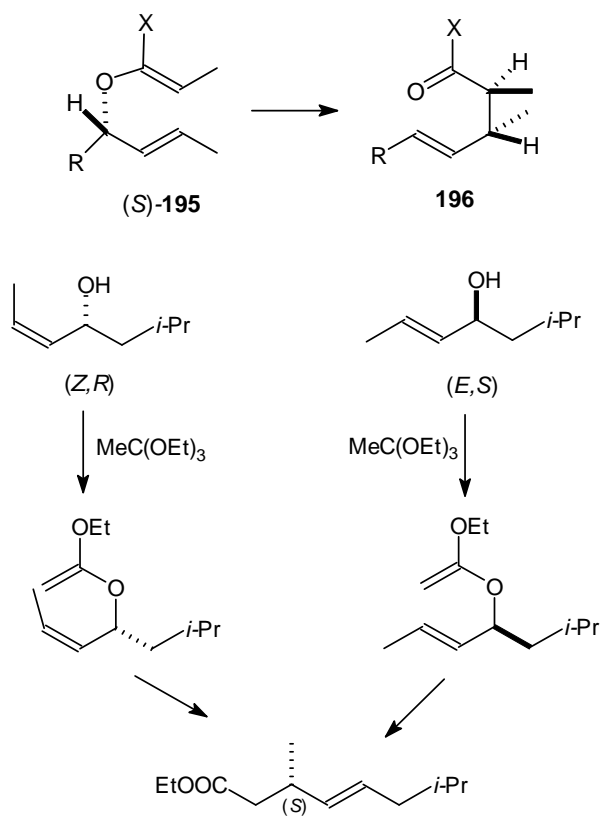
Rys. 99b.



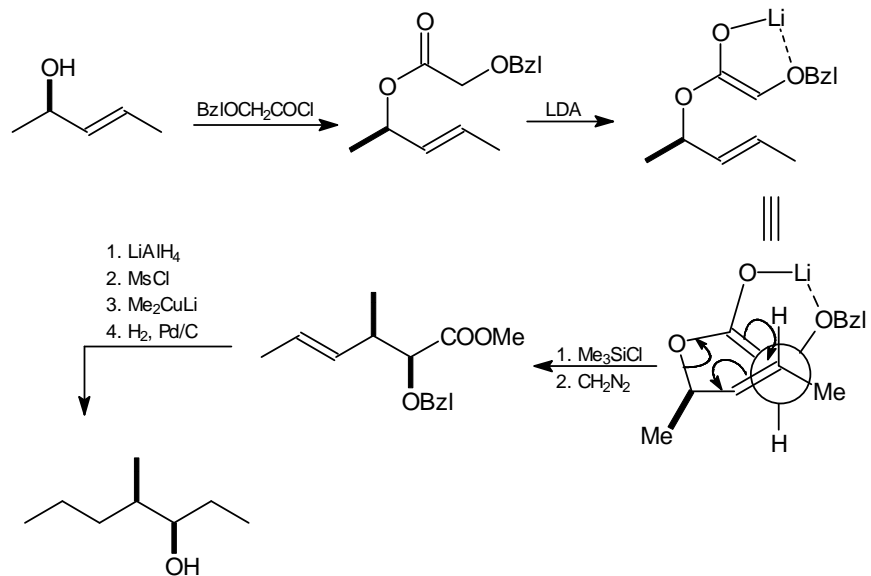
Rys. 99c.



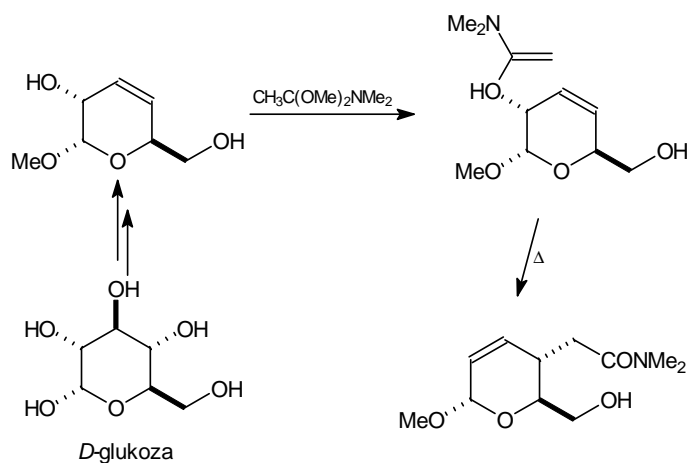
Rys. 99e. Przegrupowania Claisena eterów winylowych pochodnych cyklicznych allilowych alkoholi.



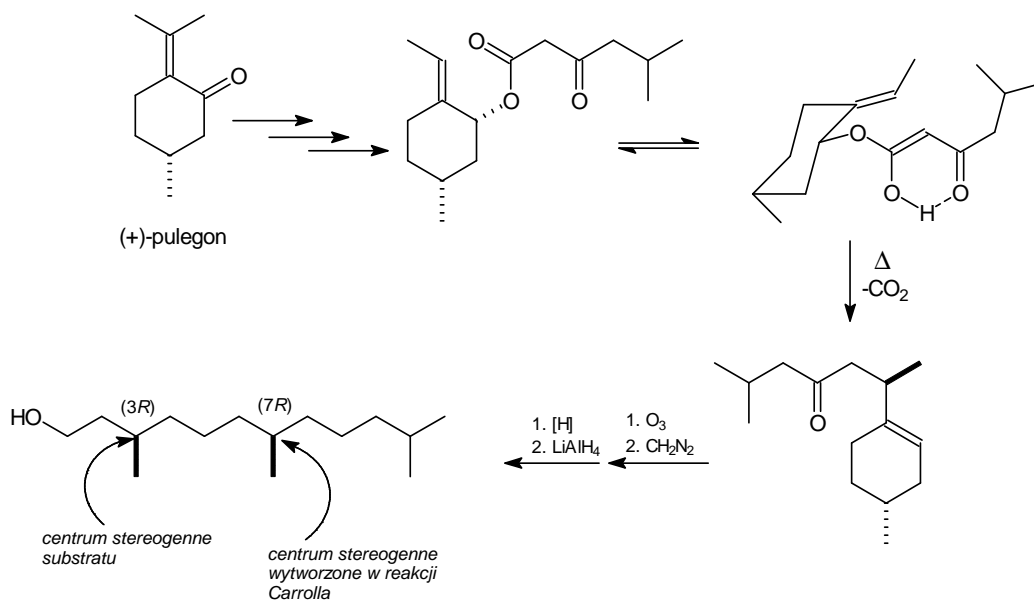
Rys. 101a. Przykład syntezy enancjomerycznie zbieżnej związku wykorzystywanego jako substrat do otrzymywania tokoferoli.



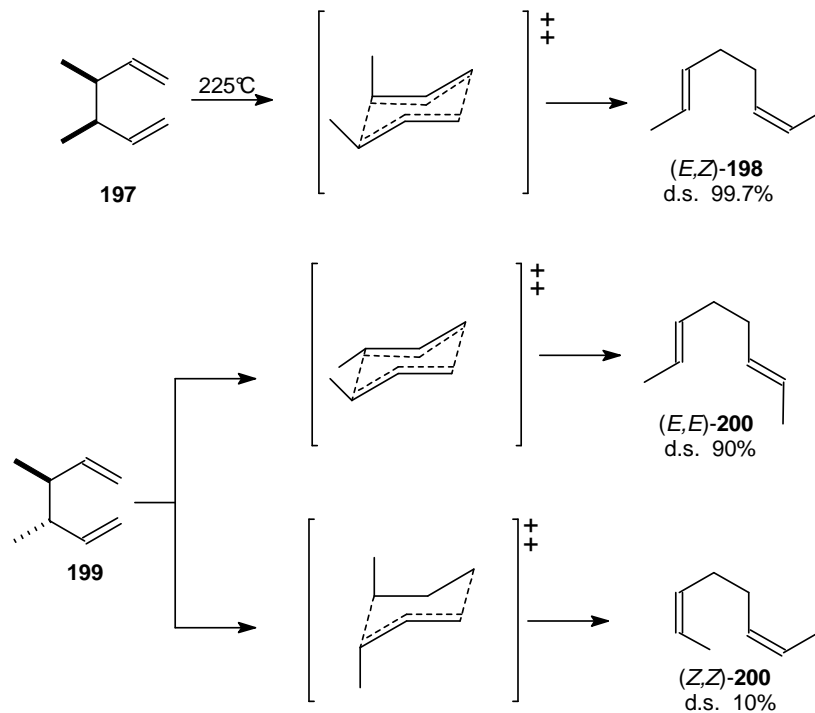
Rys. 100b.



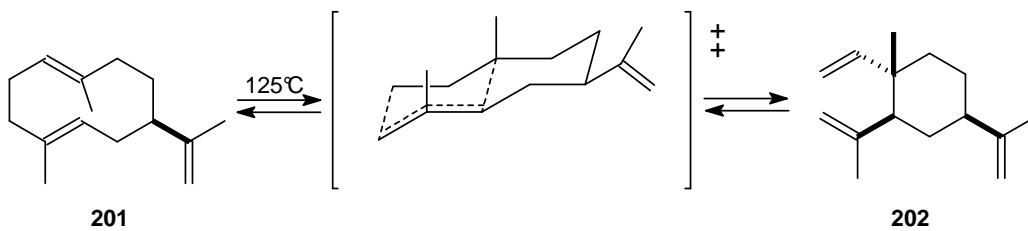
Rys. 100c.



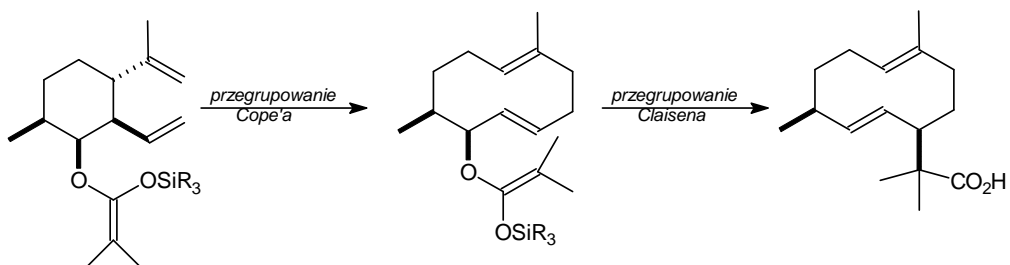
Rys. 100d. Przykład zastosowania reakcji Carrolla do utworzenia jednego z centrów stereogennych o konfiguracji łańcucha bocznego witaminy E.



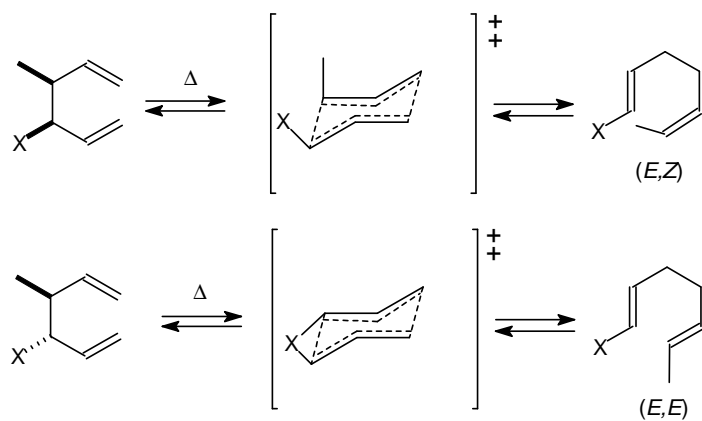
Rys. 101a. Schemat przegrupowania Cope'a w 3,4-dimetylo-1,5-heksadienach.



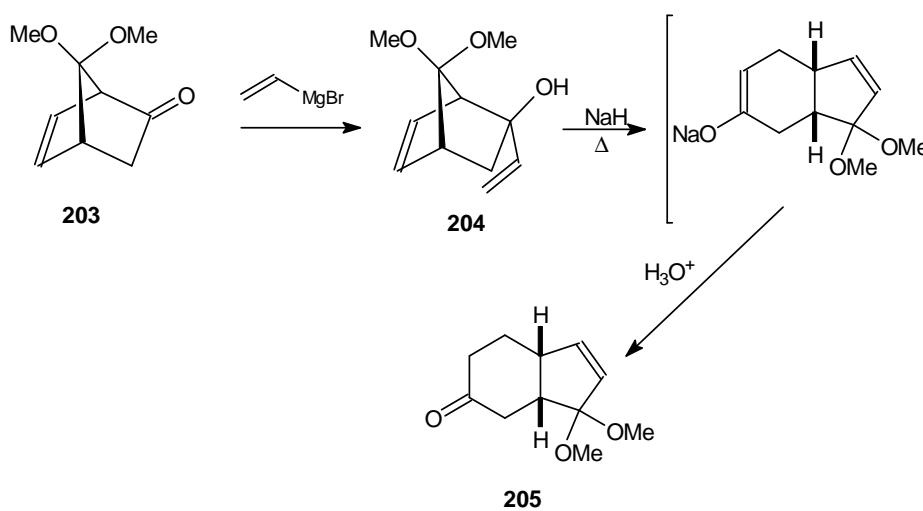
Rys. 101b. Przegrupowanie gemakrenu w elemen.



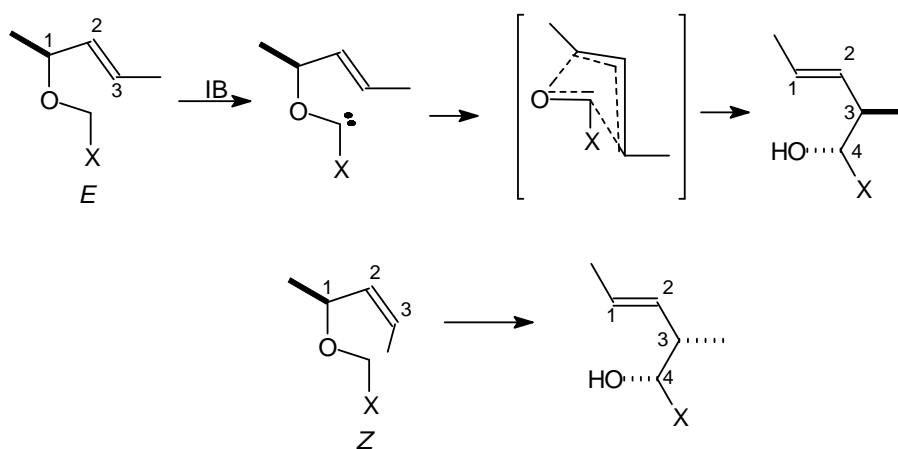
Rys. 102. Synteza kwasu karboksylowego o szkieletcie cyklodekadienowym.



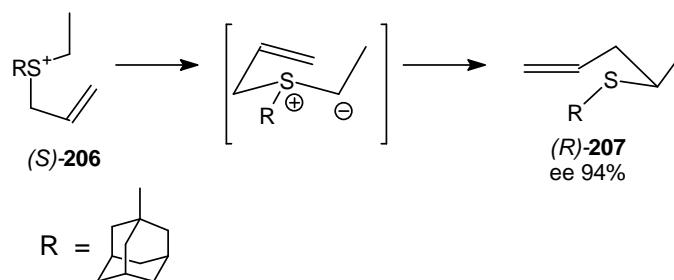
Rys. 103a. Schemat przegrupowania oksy-Cope'a.



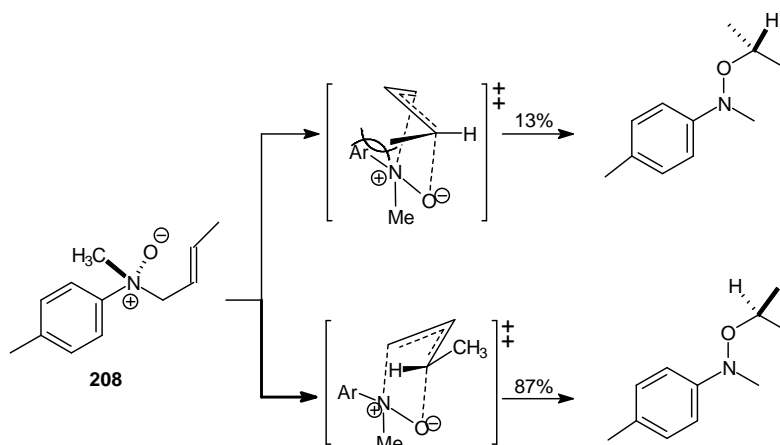
Rys. 103b. Synteza pochodnych *cis*-hydroindenonu.



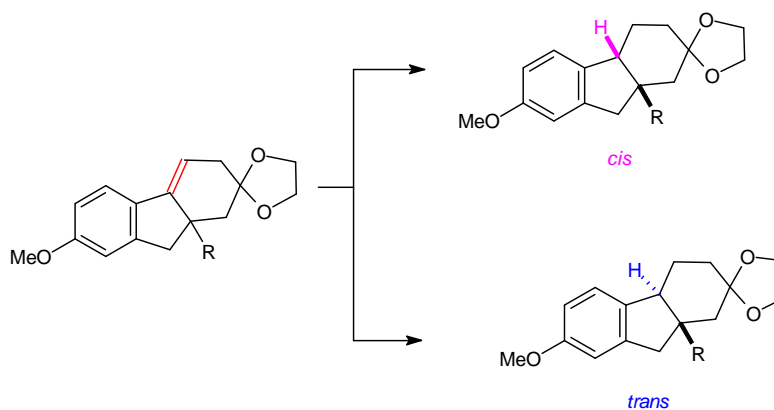
Rys. 104a. Schemat przegrupowania Wittiga eterów allilowych.



Rys. 104b. Przegrupowanie [2,3]sigmatropowe optycznie czynnej soli sulfoniowej.

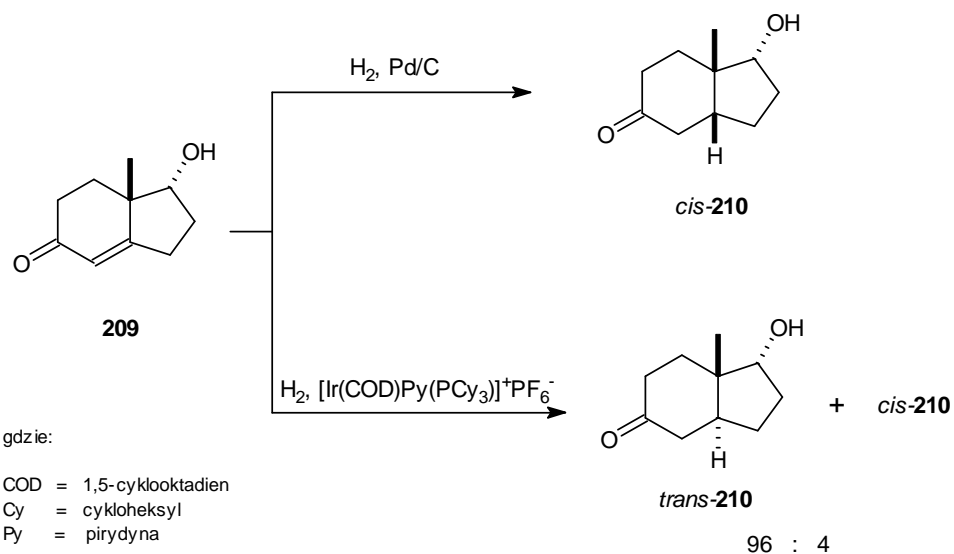


Rys. 104c. Transfer stereogenicności z atomu azotu na atom węgla.

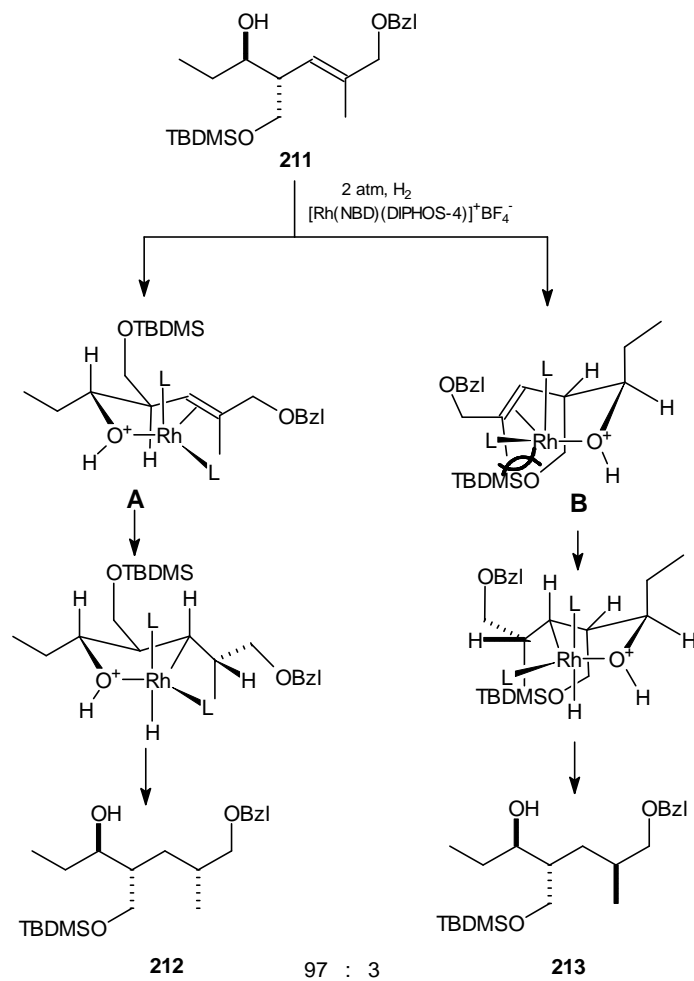


Rys. 105. Reakcja hydrogenowania w obecności heterogenicznego katalizatora.
Tabela. Diastereoselektywność w reakcjach hydrogenowania.

R	<i>cis</i> [%]	<i>trans</i> [%]
CH ₂ OH	95	5
CH=O	93	7
CN	75	25
CH=NOH	65	35
CO ₂ Na	55	45
CO ₂ Li	23	77
CO ₂ H	18	82
CO ₂ CH ₂	15	85
COCH ₃	14	86



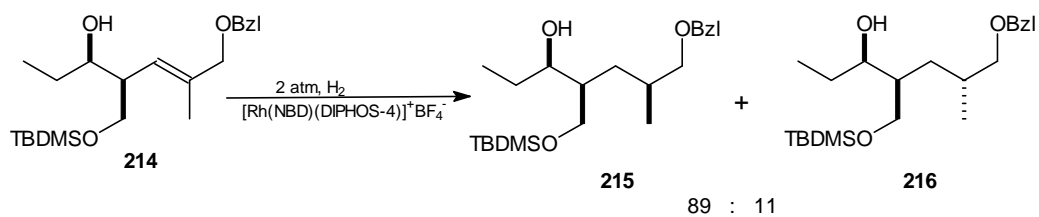
Rys. 106. Ukierunkowana przez grupę hydroksylową reakcja hydrogenowania w obecności rozpuszczalnego katalizatora.



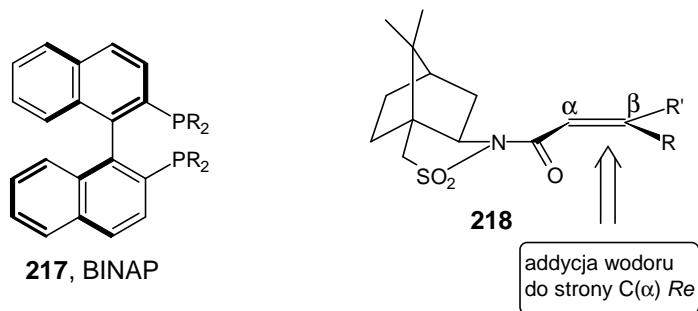
gdzie:

NBD = norbornadien
 DIPHOS-4 = 1,4-bis(difenylofosfino)butan
 TBDMS = *tert*-butyldimetylosiilo-

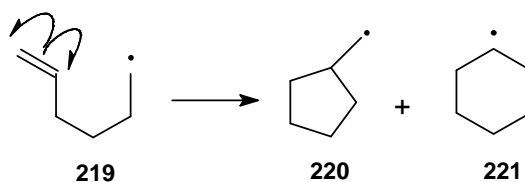
Rys.107a. Reakcja hydrogenowania ukierunkowana przez grupę hydroksylową – preferowany przebieg procesu.



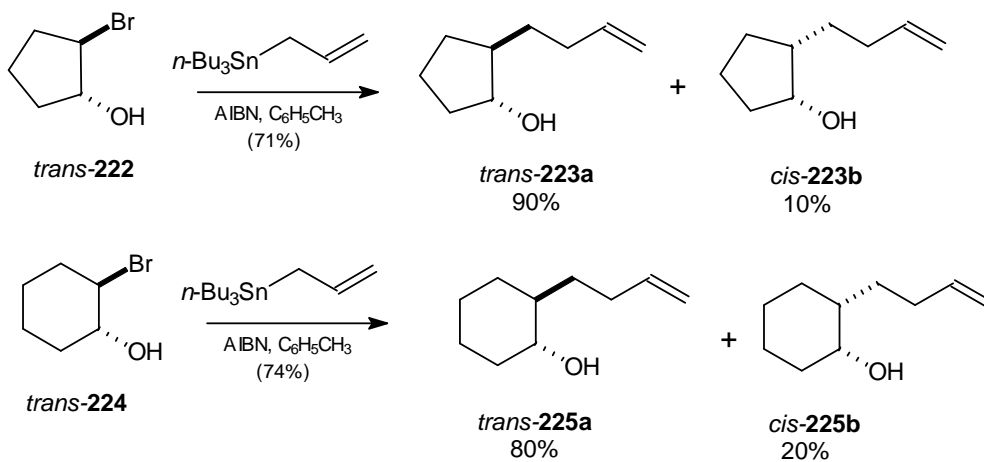
Rys. 107b. Reakcja hydrogenowania ukierunkowana przez grupę hydroksylową.



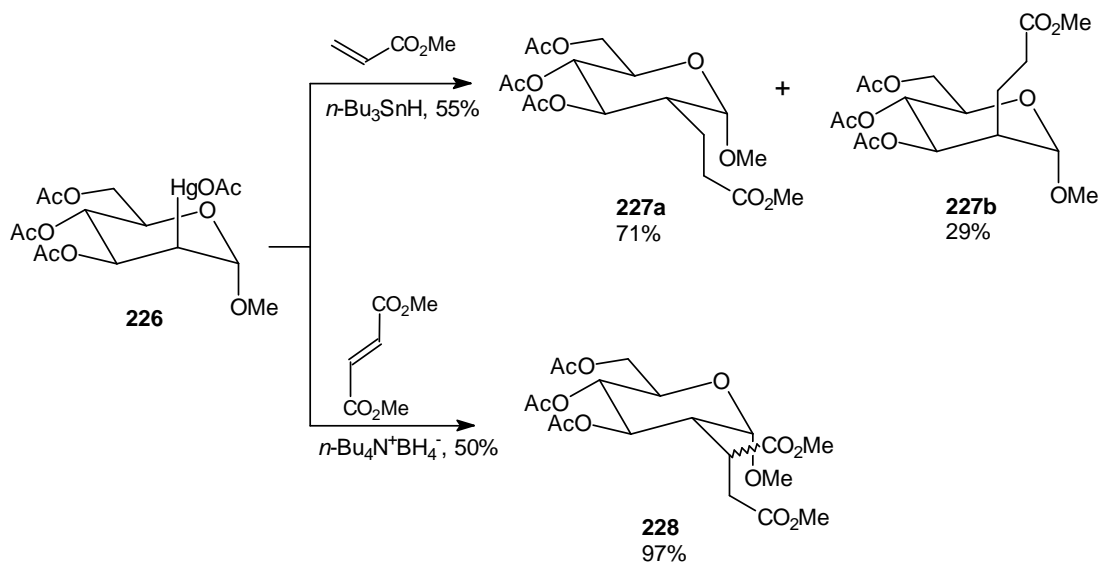
Rys. 107c. Rys. 107d. Katalityczne hydrogenowanie amidów α,β -nienasyconych kwasów połączonych z chiralnym pomocnikiem pochodzącym z sultamu kamforowego.



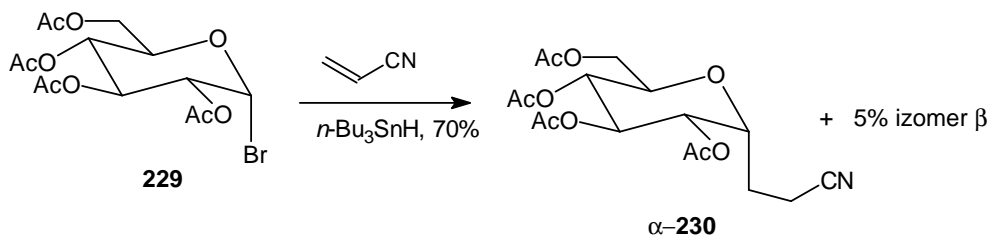
Rys. 108a. Cyklizacja rodnika 5-heksenylowego.



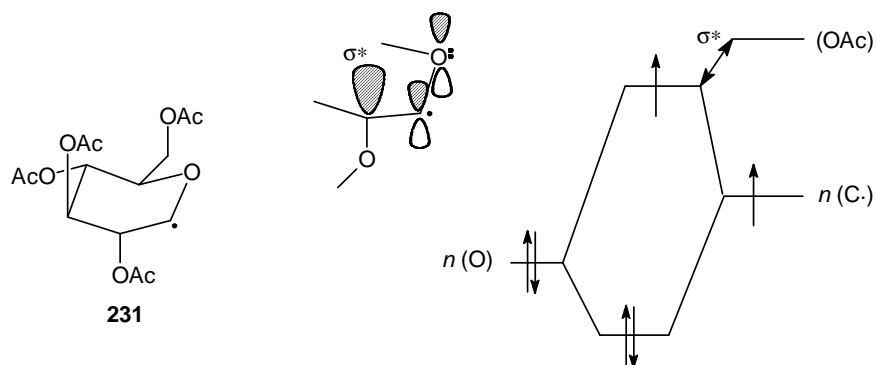
Rys. 108b. Stereoselektywna addycja wolnorodnikowa do monocyklicznych substratów.



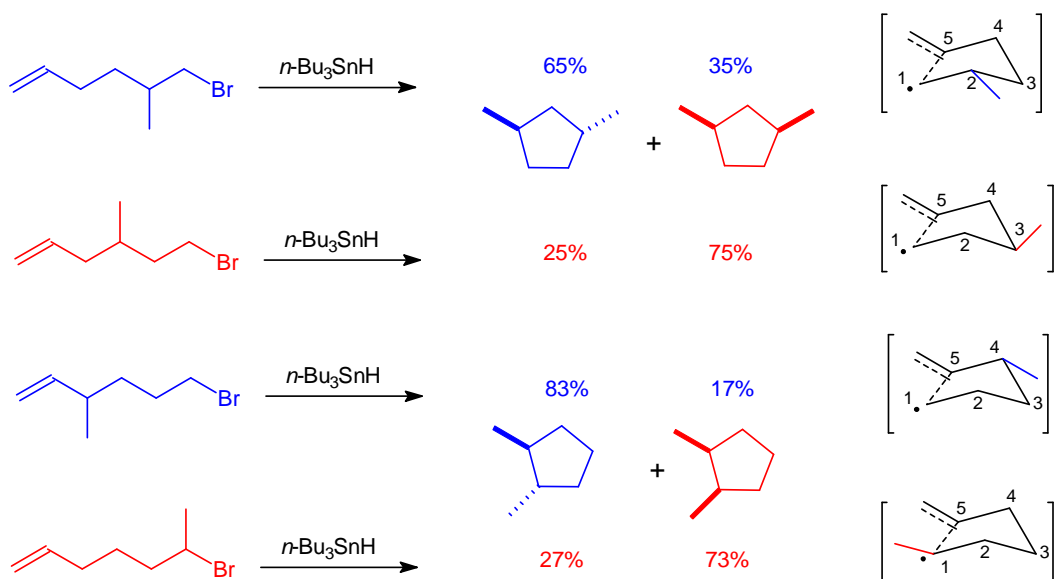
Rys. 108c. Stereoselektywna addycja wolnorodnikowa do pochodnych cukrych.



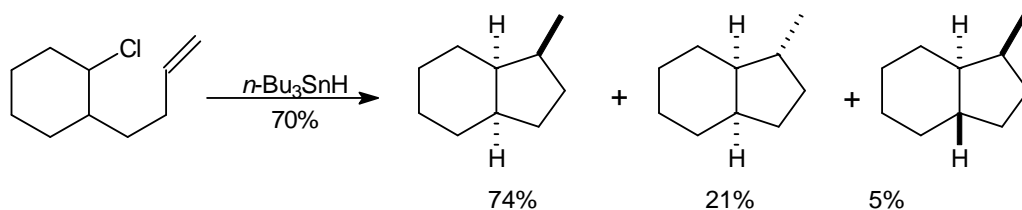
Rys. 109a. Stereoselektywna tworzenie się pochodnej α -glukozydowej.



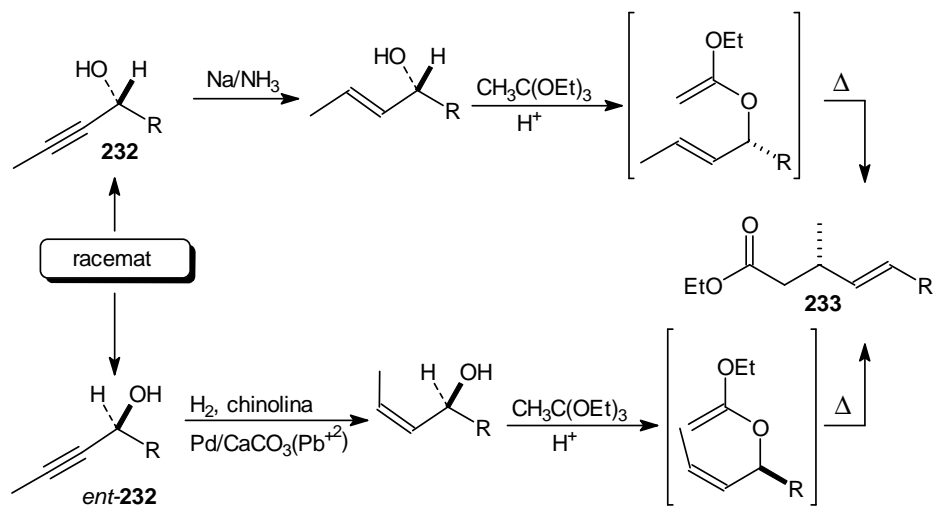
Rys. 109b. Orbitalowe oddziaływania w glukozyłowym rodniku.



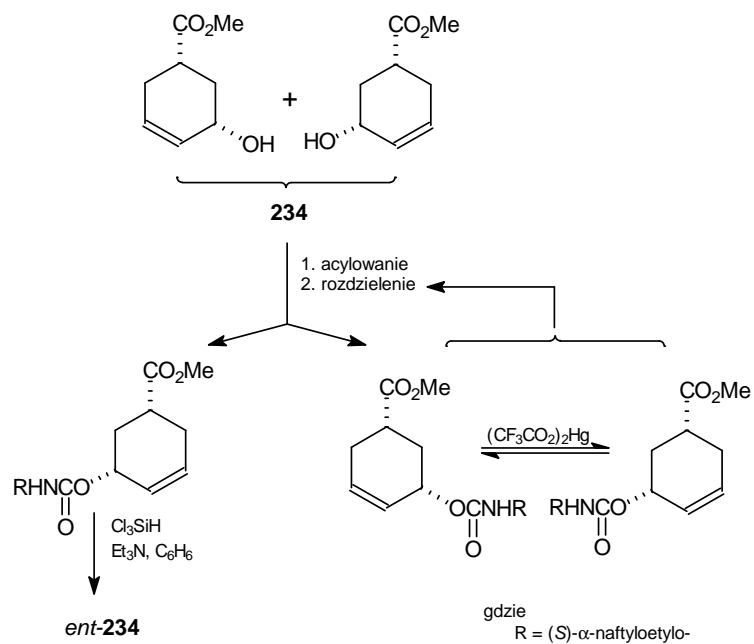
Rys. 110a. Stereochemiczne preferencje w cyklizacji heksen-5-yl rodników.



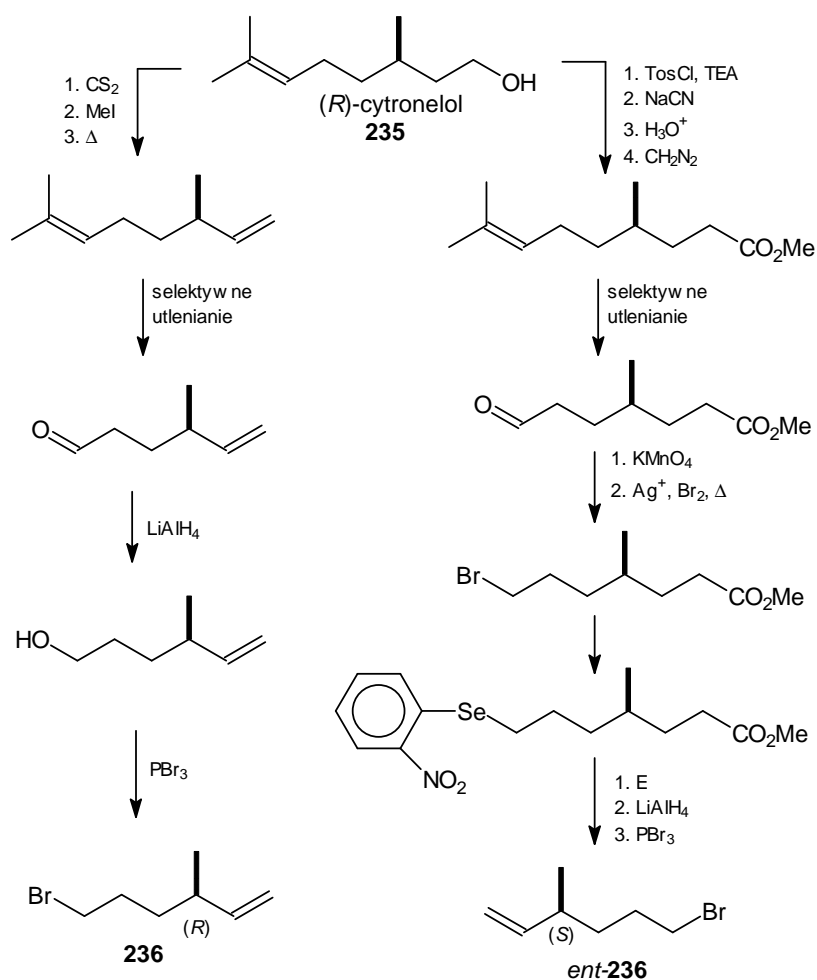
Rys. 110b. Stereochemiczne preferencje w tworzeniu skondensowanych układów bicyklicznych



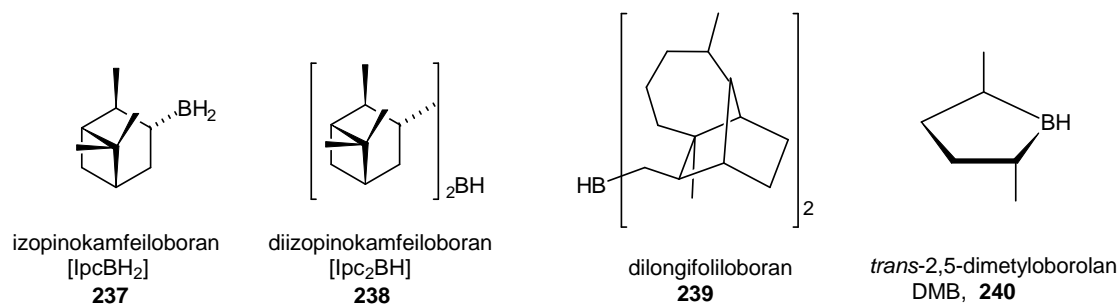
Rys. 111a. Syntezy enancjomerycznie zbieżna wykorzystująca przegrupowanie Claisena.



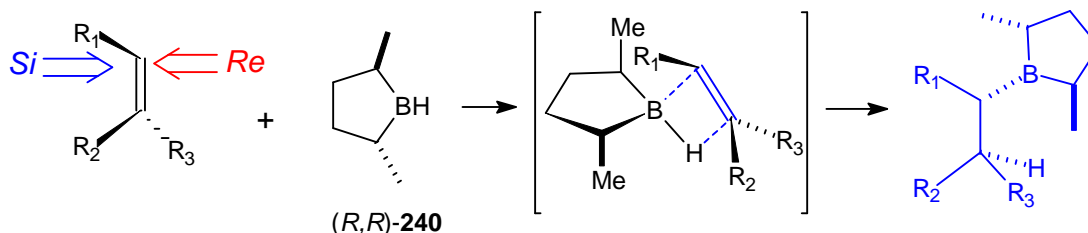
Rys. 111b. Synteza enancjomerycznie zbieżna substratu potrzebnego do otrzymywania prostaglandyn.



Rys. 112. Synteza enancjomerycznie rozbieżna enancjomerycznych bromków alkilowych.



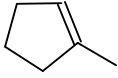


Rys. 113a. Przykłady syntetycznie użytecznych chiralnych boranów.



Rys. 113b. Struktura faworyzowanego stanu przejściowego w reakcji hydroborowania z użyciem borolanu.

Tabela. Przykłady enancjoselektywnego hydroborowania alkenów.

alken	reagent	wydajność [%]	es [%]	lit.
Z-2-buten	IpcBH ₂	78	99	lit ¹
	Ipc ₂ BH	74	99	lit ²
	DMB	73	97	lit ³
E-2-buten	IpcBH ₂	73	86	lit ⁴
	DMB	71	100	lit ³
Z-3-heksen	Ipc ₂ BH	68-81	95-96	lit ²
	DMB	83	100	lit ³
E-3-heksen	Ipc ₂ BH	83	87	lit ⁴
	DMB	83	>99	lit ³
norbornen	IpcBH ₂	69	82	lit ⁴
	Ipc ₂ BH	74	>99	lit ⁵
	X=O	87	>99	lit ⁵
	X=S	80	>99	
	IpcBH ₂	65	100	lit ¹
	DMB	79	98	lit ³

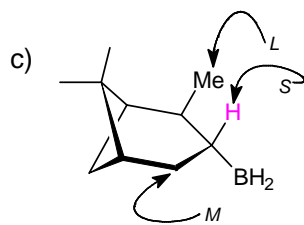
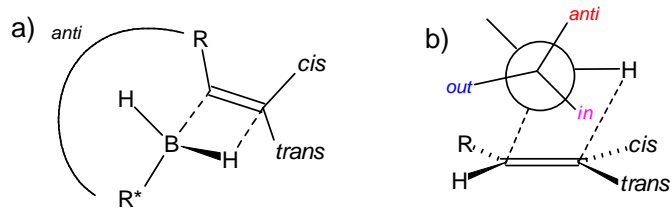
¹ H. C. Brown, B. Singaram *J. Am. Chem. Soc.* **1984** 106 1797

² H. C. Brown, G. Zweifel *J. Am. Chem. Soc.* **1961** 83 486; H. C. Brown, N. R. Ayyangar *J. Am. Chem. Soc.* **1964** 86 397; H. C. Brown, M. C. Desai, P. K. Jadhav *J. Org. Chem.* **1982** 47 5065

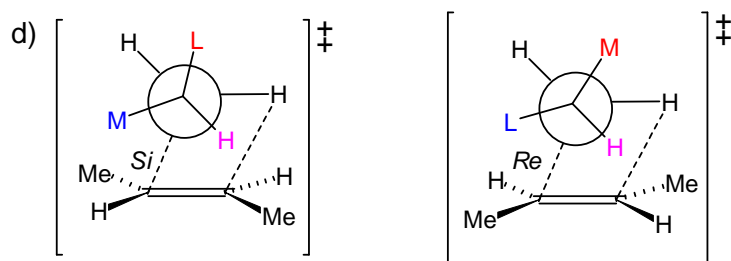
³ S. Masamune, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1985** 107 4549; 5832

⁴ H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal *J. Org. Chem.* **1982** 47 5074

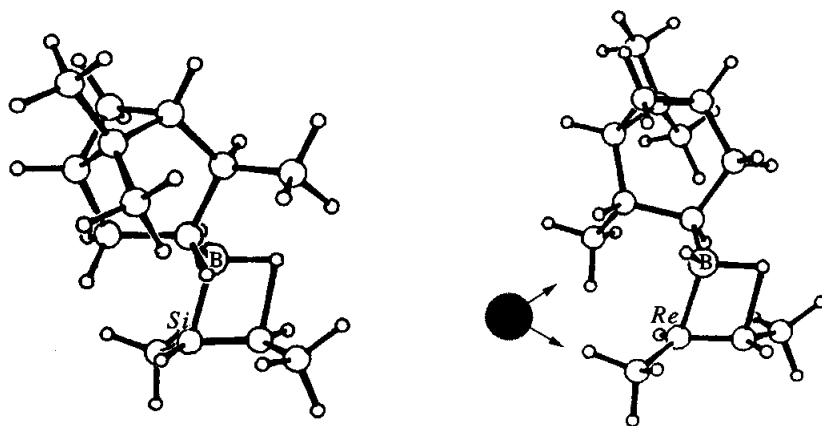
⁵ H. C. Brown, J. V. N. V. Prasad *J. Am. Chem. Soc.* **1986** 108 2049



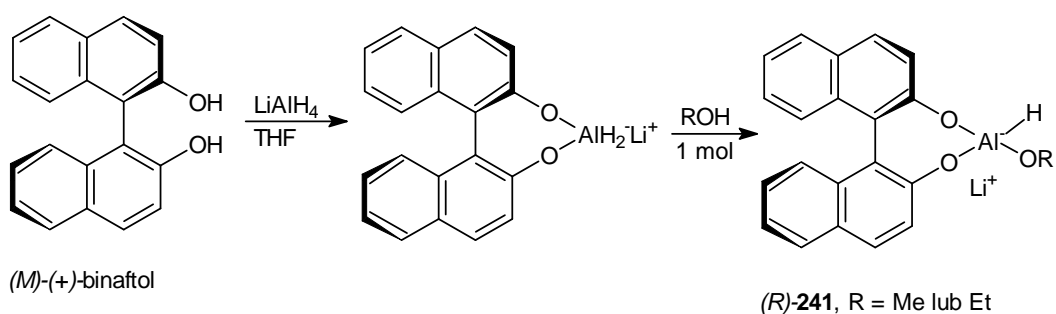
237



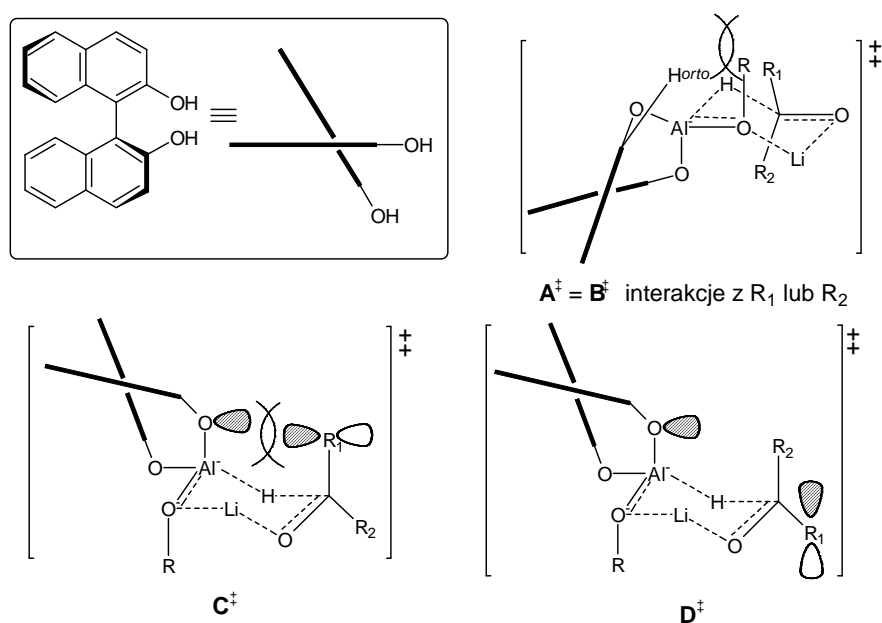
e)



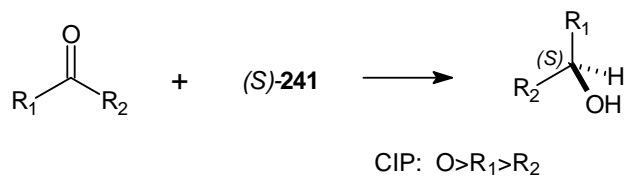
Rys. 114. Asymetryczne hydroborowanie *E*-2-butenu przy użyciu IpcBH₂.



Rys. 115a. Otrzymywanie modyfikowanego wodorku litowo-glinowego BINAL-H.



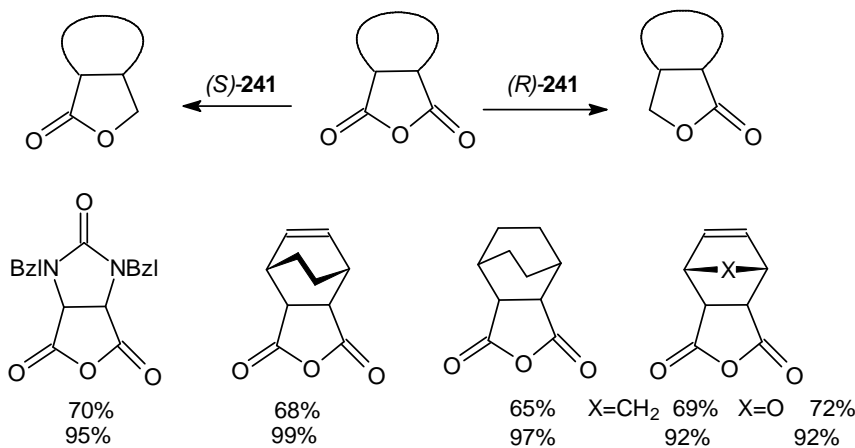
Rys. 115b. Stany przejściowe enantjoselektywnej redukcji ketonów z użyciem BINAL-H.



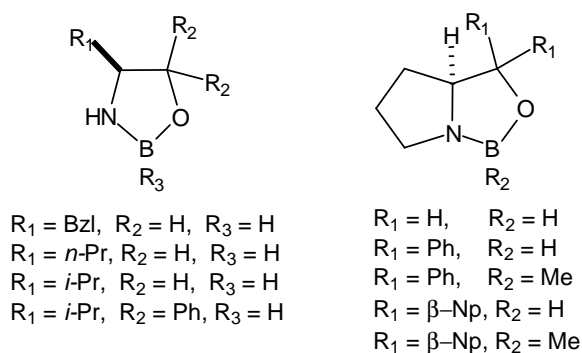
R_1	R_2	R	Wydajność [%]	es [%]	Lit.
C_6H_5	Me	Et	61	97	lit ¹
C_6H_5	Et	Et	80	98	lit ¹
C_6H_5	Pr	Et	92	100	lit ¹
C_6H_5	<i>i</i> -Pr	Et	68	85	lit ¹
<i>n</i> -BuC≡C	Me	Me	79	92	lit ²
<i>n</i> -BuC≡C	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	Me	85	95	lit ²

¹ R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa *J. Am. Chem. Soc.* **1984** 106 6709

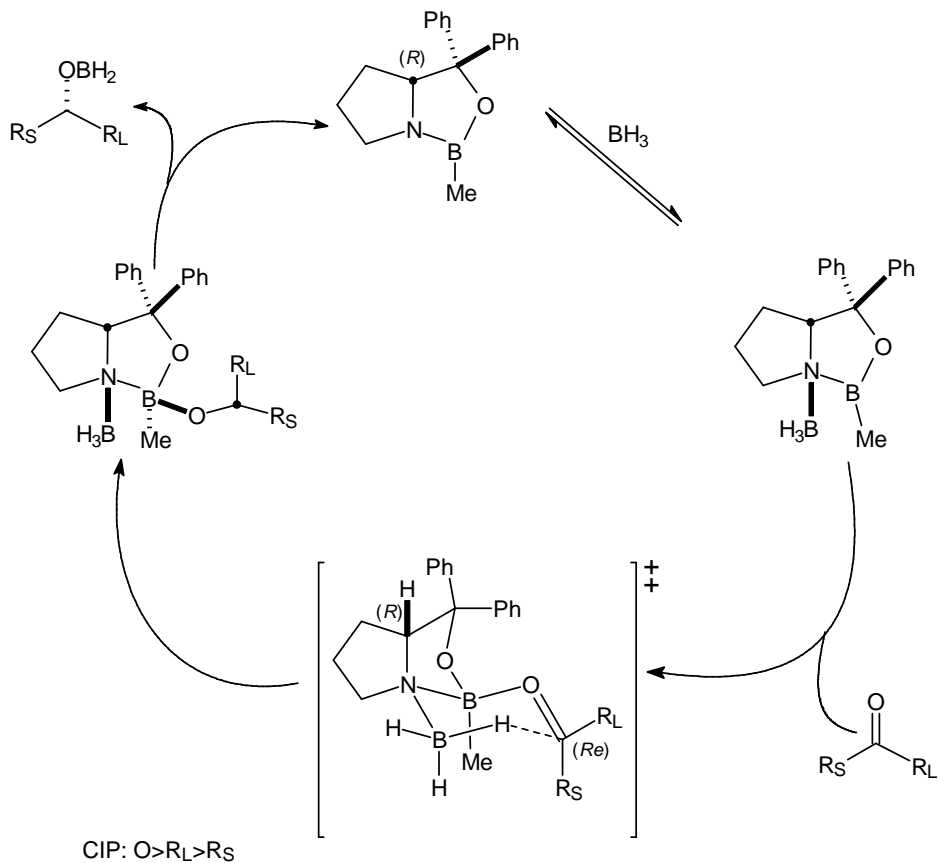
² R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa *J. Am. Chem. Soc.* **1984** 106 6717



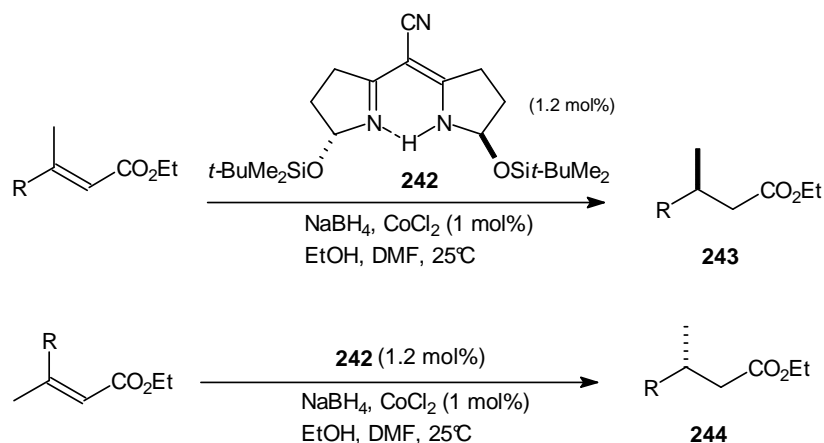
Rys. 116. Redukcja cyklicznych mezo-bezwodników przy użyciu BINAL-H.



Rys. 117a. Oksazaborolidyny stosowane do asymetrycznej redukcji ketonów.



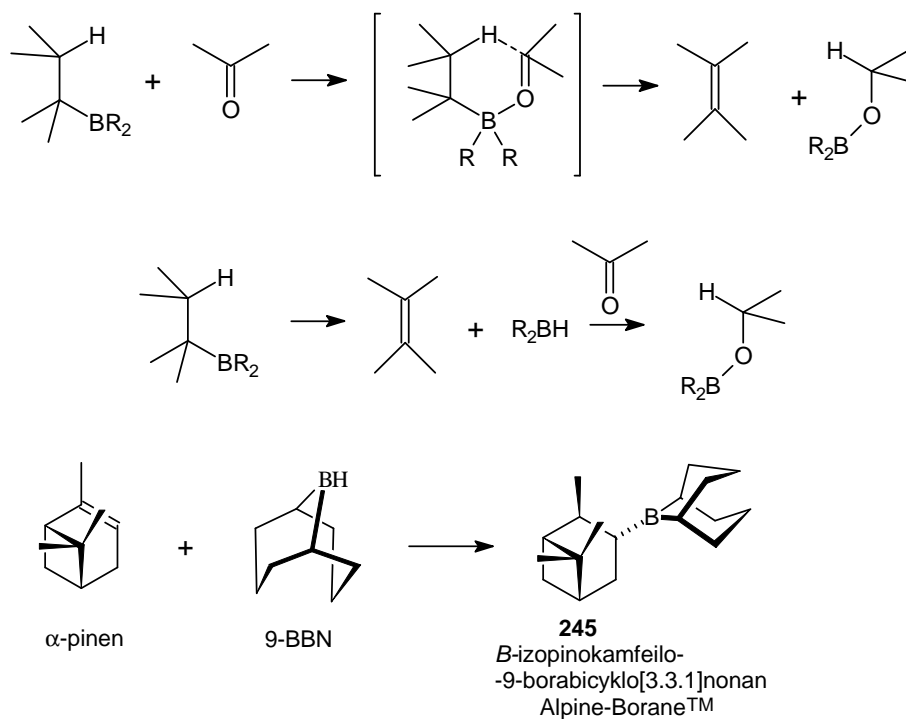
Rys. 117b. Asymetryczna redukcja ketonów w obecności katalizatora oksazaborolidynowego.



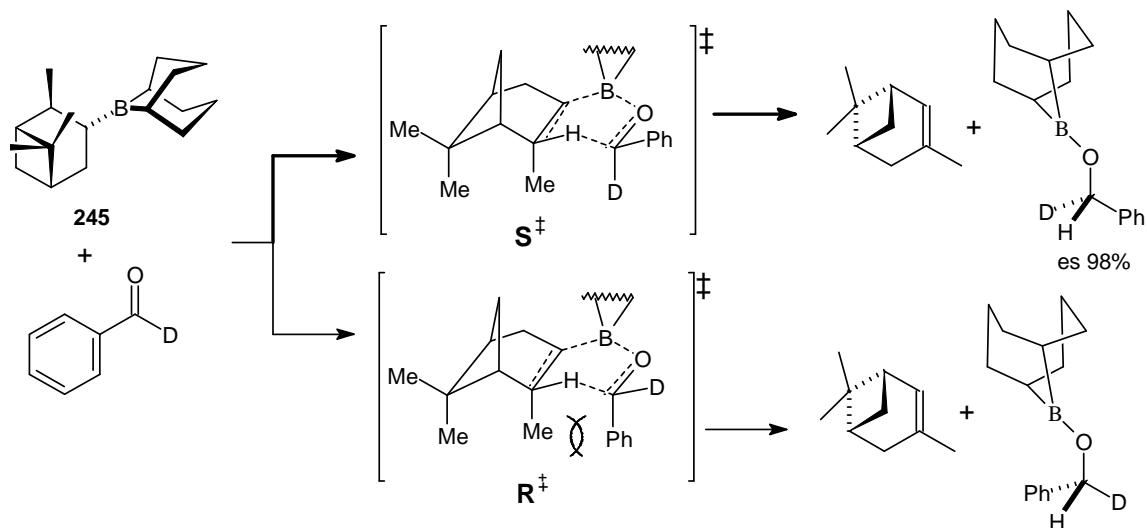
Rys.117c. Enancjoselektywna redukcja sprzężona estrów kwasu krotonowego katalizowana ‘semi-korrinem’.

Tabela. Enancjoselektywność w enancjoselektywnej redukcji sprzężonej krotonianów.

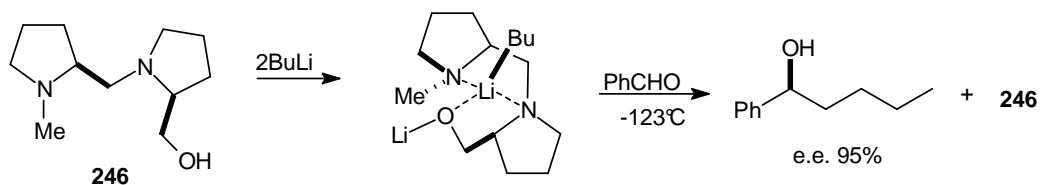
R	ee % 243	ee % 244
PhCH ₂ CH ₂	94	94
(CH ₃) ₂ CH=CHCH ₃	94	94
<i>i</i> -Pr	96	90
Ph	81	73



Rys. 118b. Synteza Alpine-Borane™.

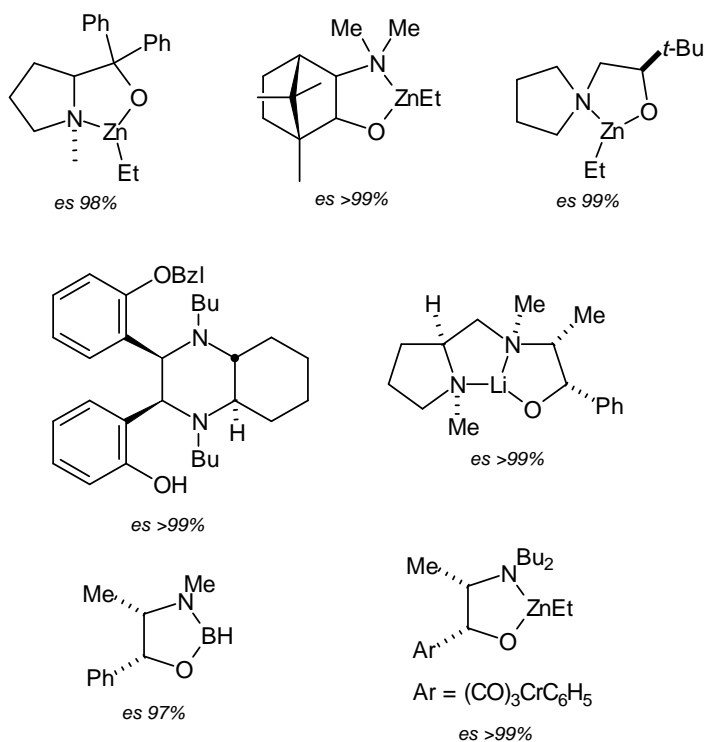


Rys. 118c. Enancjoselektywna redukcja deuterobenzaldehydu z Alpine-BoraneTM.

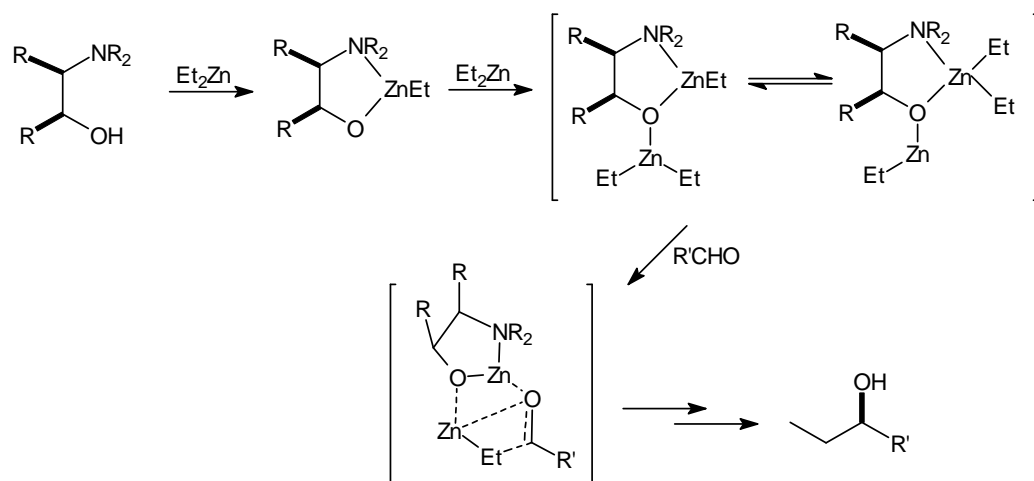


Mukaiyama et al., 1979

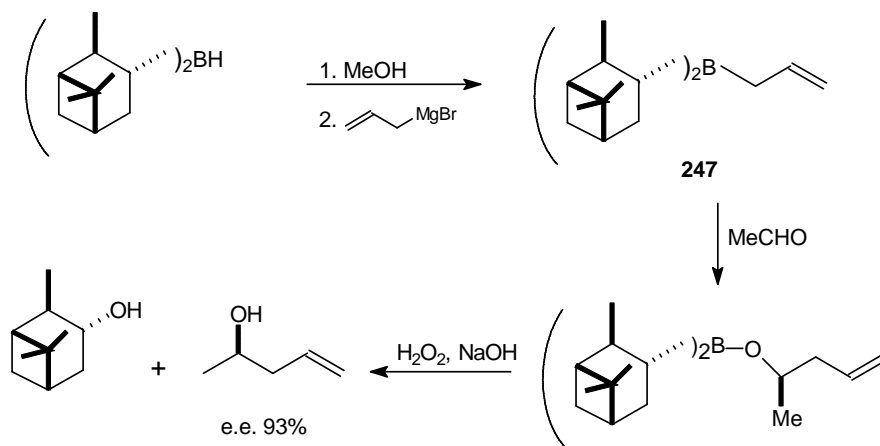
Rys. 119a. Enancjoselektywna synteza alkoholi przez addycję chiralnego związku litoorganicznego do aldehydu.



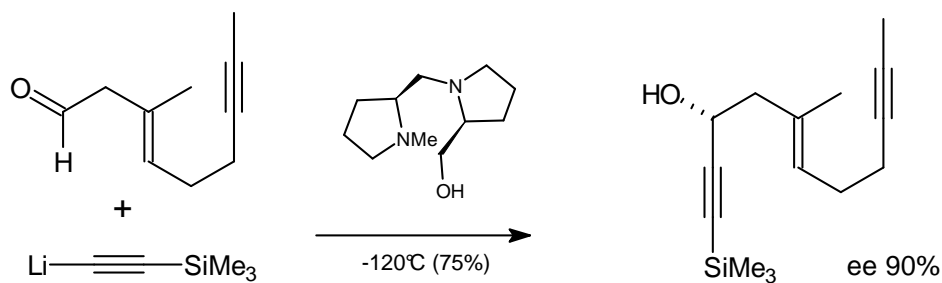
Rys. 119b. Katalizatory reakcji dietylozynku z benzaldehydem.



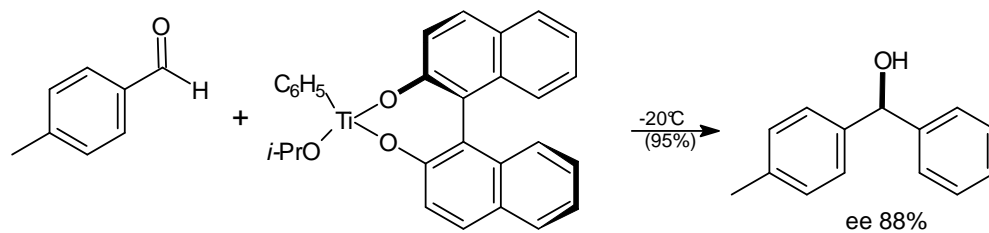
Rys. 119c. Schemat mechanizmu addycji dietylocynku do aldehydu w obecności chiralnego aminoalkoholu.



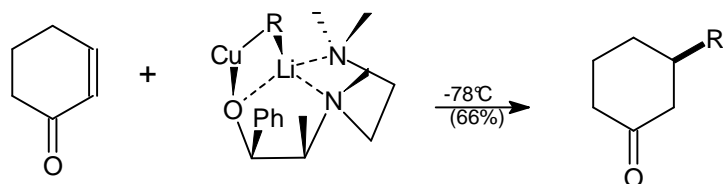
Rys. 120. Synteza chiralnych alkoholi z achiralnych aldehydów.



Mukaiyama et al., 1979
Johnson et al., 1981



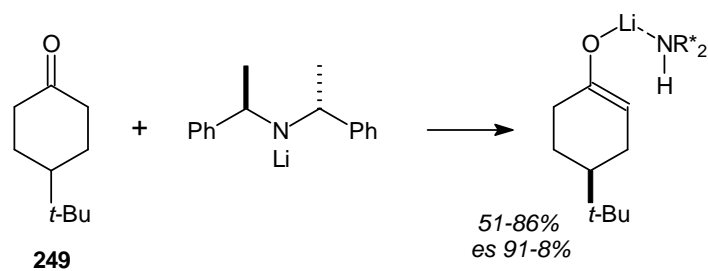
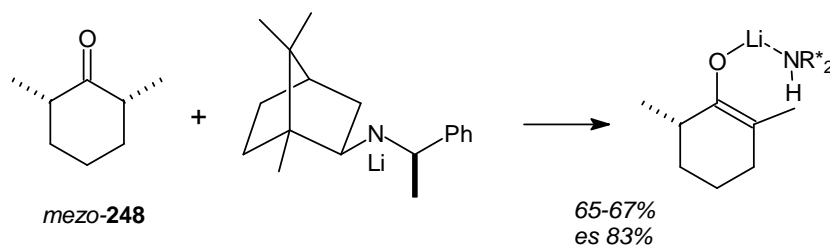
Oliviero et al., 1981



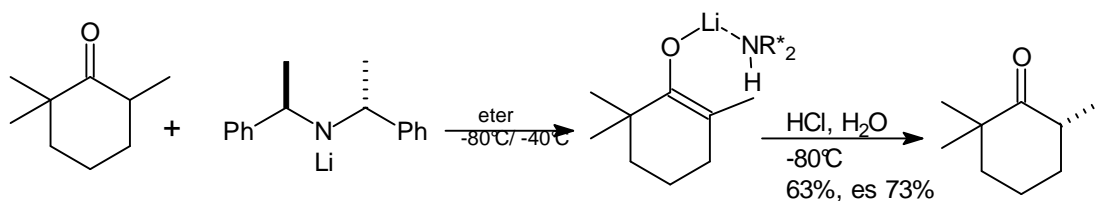
R = Et, 92-5% ee
 R = *n*-Bu, 89% ee
 R = *t*-BuOCH₂, 85% ee

Corey et al., 1986

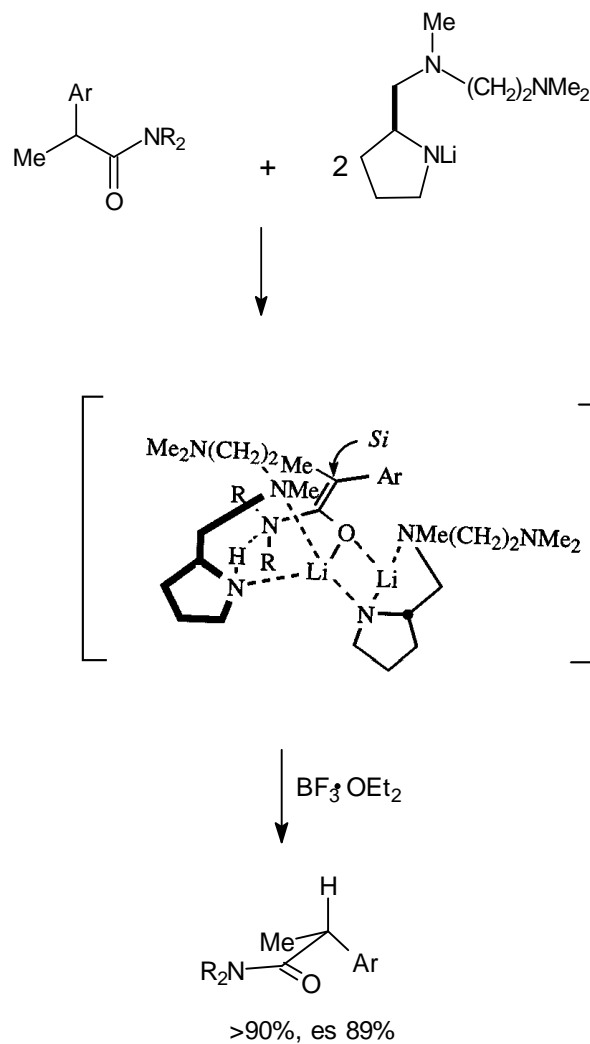
Rys. 121. Wybrane przykłady enancjoselektywnej addycji związków organometalicznych.



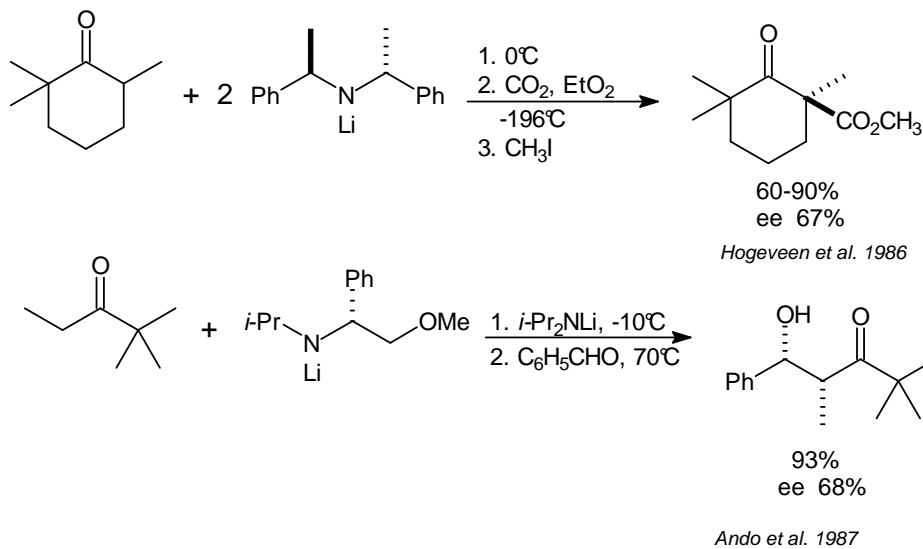
Rys. 122a. Enancjoselektywne deprotonowanie achiralnych ketonów chiralnymi zasadami.

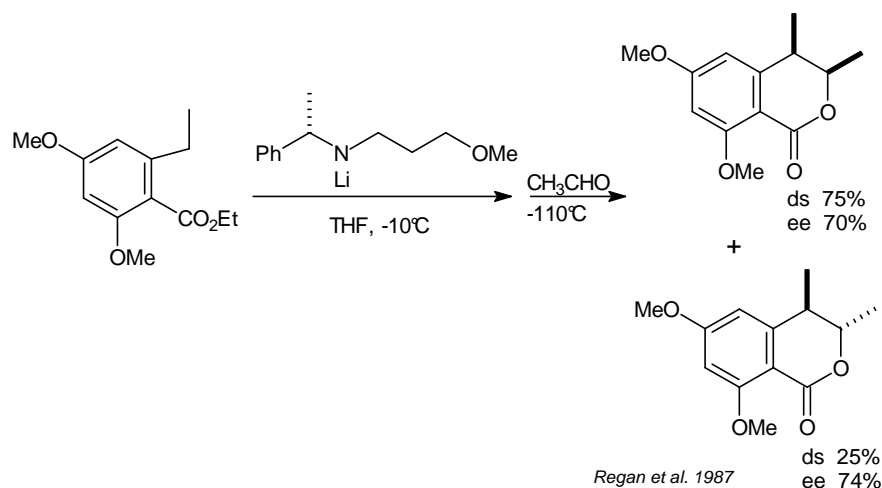


Rys. 122b. Enancjoselektywne zewnątrz supramolekularne protonowanie enolanu.

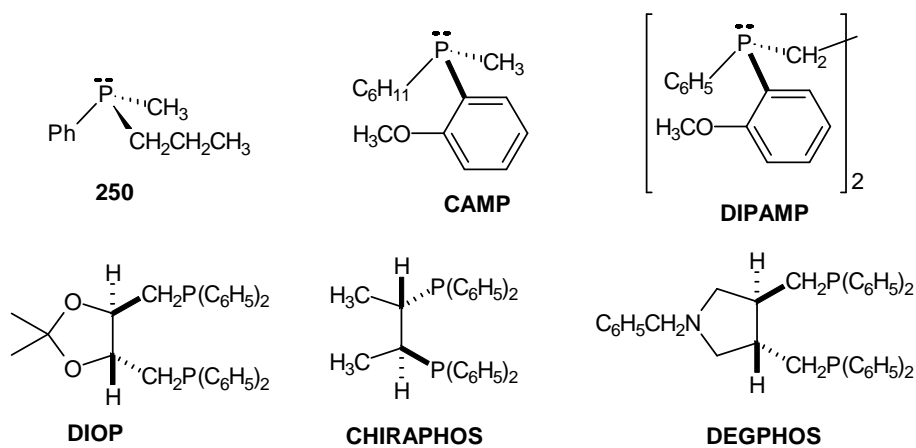


Rys. 122c. Enancjoselektywne zewnątrz supramolekularne protonowanie enolanu; struktura agregatu nie jest znana.

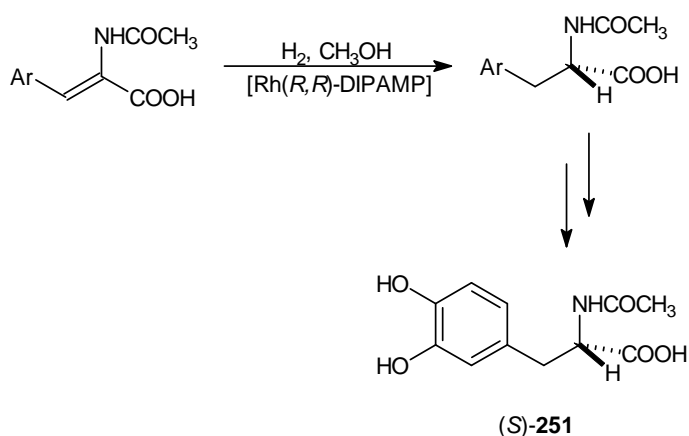




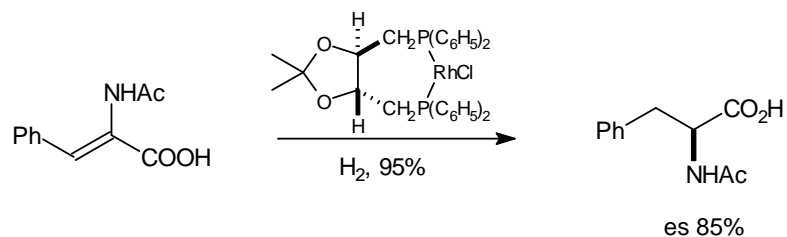
Rys. 123. Reakcje enancjoselektywne pomiędzy achiralnym ketonem, chiralną zasadą oraz elektrofilem.



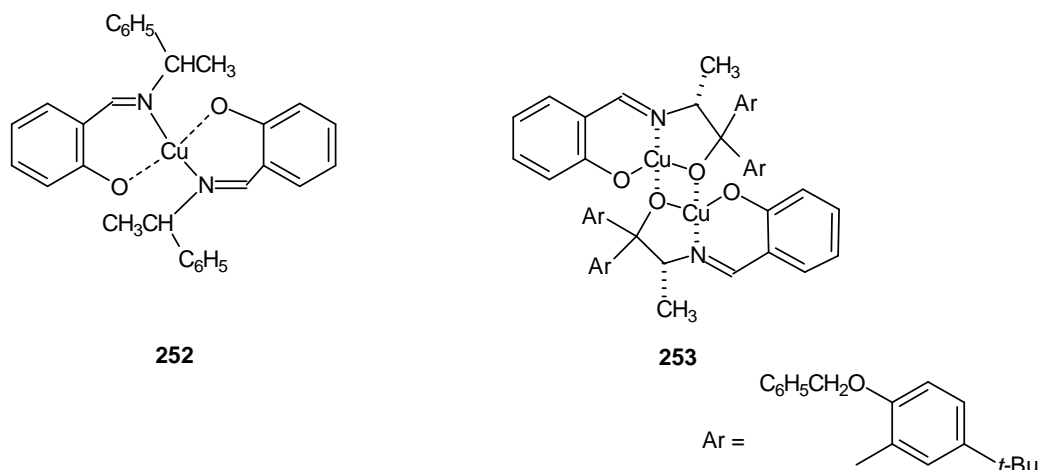
Rys. 124a. Chiralne ligandy fosfinowe stosowane w enancjoselektywnym hydrogenowaniu.



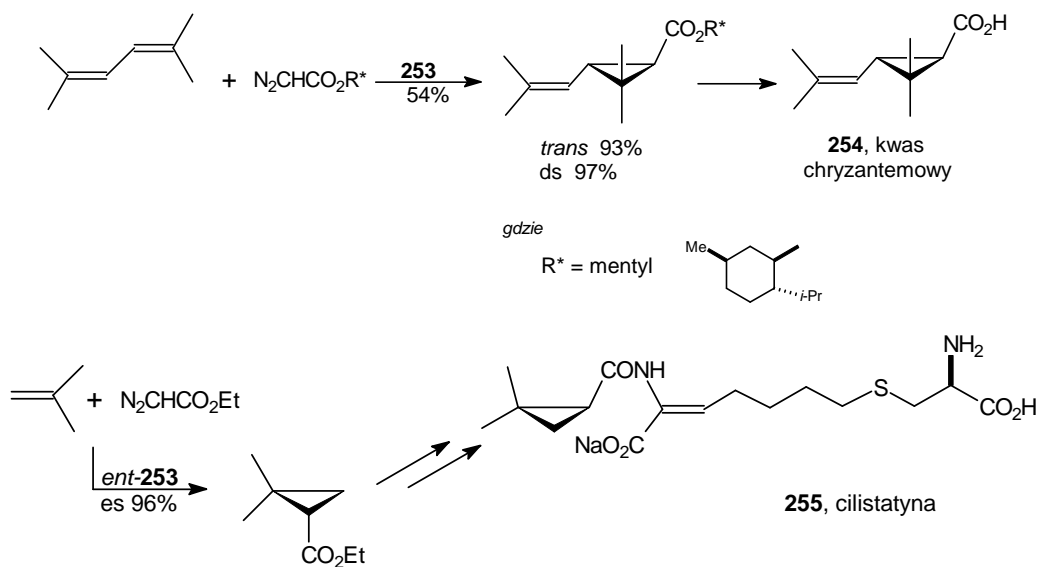
Rys. 124b. Enancjoselektywne hydrogenowanie stosowane przy produkcji L-DOPA (lek w chorobie Parkinsona).



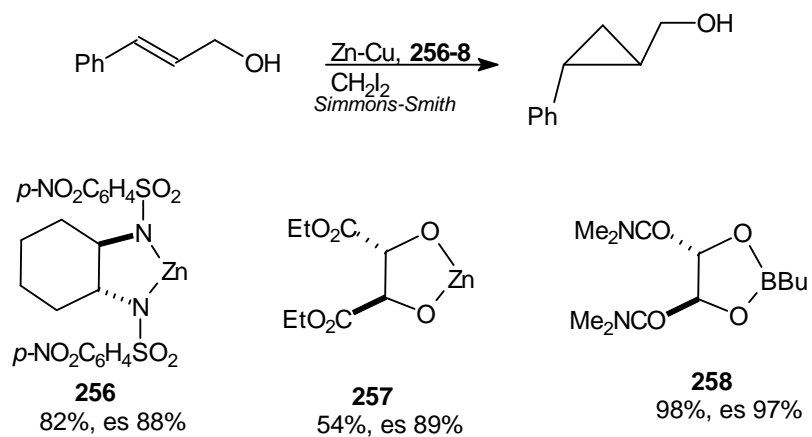
Rys. 124c. Asymetryczna redukcja Kagana (1971) *N*-acetylodehydrofenyloalaniny.



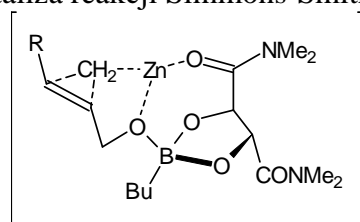
Rys. 125a. Katalizatory stosowane w enancjoselektywnym cyklopropanowaniu.



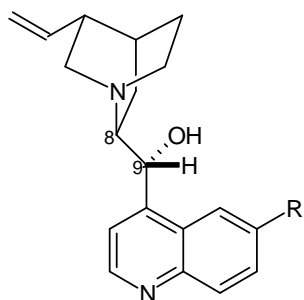
Rys. 125b. Produkty otrzymywane w enancjoselektywnym cyklopropanowaniu.



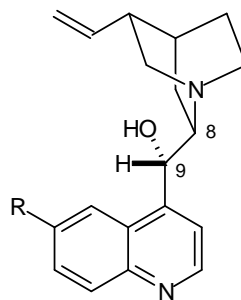
Rys. 125c. Asymetryczna kataliza reakcji Simmons-Smitha *E*-cynamyłowego alkoholu.



Rys. 125d. Modelowy stan przejściowy w reakcji cyklopropanowania w obecności Charette'a dioksaborolanu (dla przejrzystości pokazano tylko jeden atom cynku).

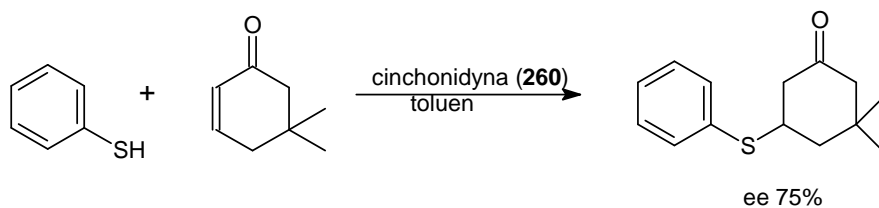


chinina, R = OCH₃, (8*S*,9*R*)-**259**
 cynchonidyna, R = H, (8*S*,9*R*)-**260**

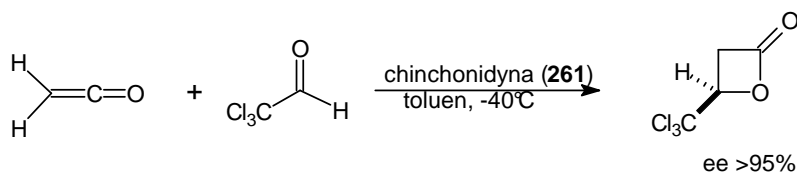


chinidyna, R = OCH₃, (8*R*,9*S*)-**261**
 cynchonina, R = H, (8*R*,9*S*)-**262**

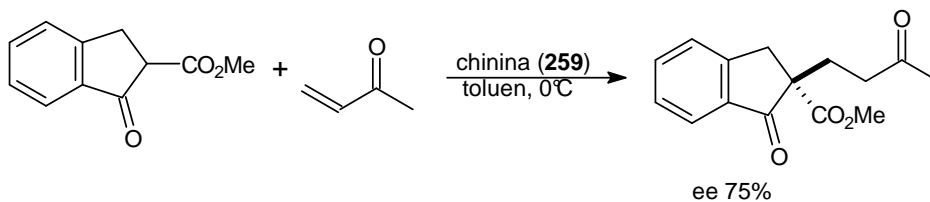
Rys. 126a. Alkaloidy z rodziny *Cinchona* używane jako chiralne katalizatory.



Hiemstra et al., 1981

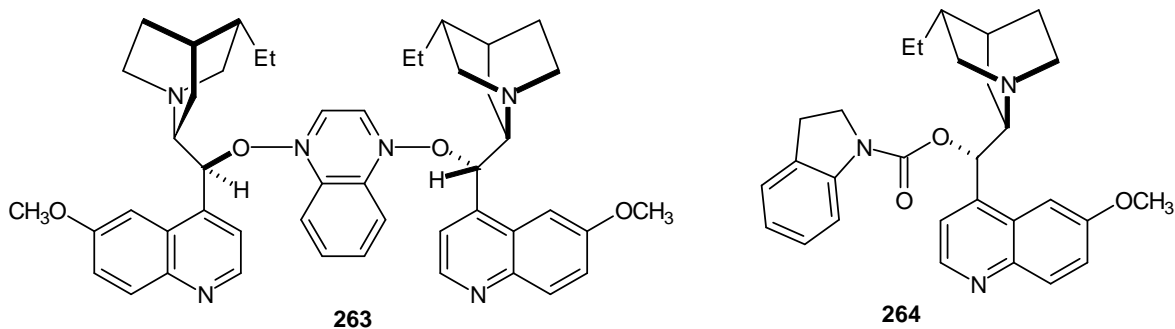


Wynberg et al., 1982

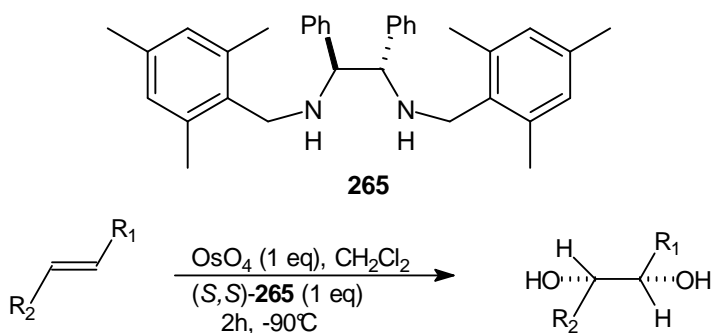


Wynberg et al., 1979

Rys. 126b. Przykłady enancjoselektywnych reakcji katalizowanych przez alkaloidy z rodziny *Cinchona*.

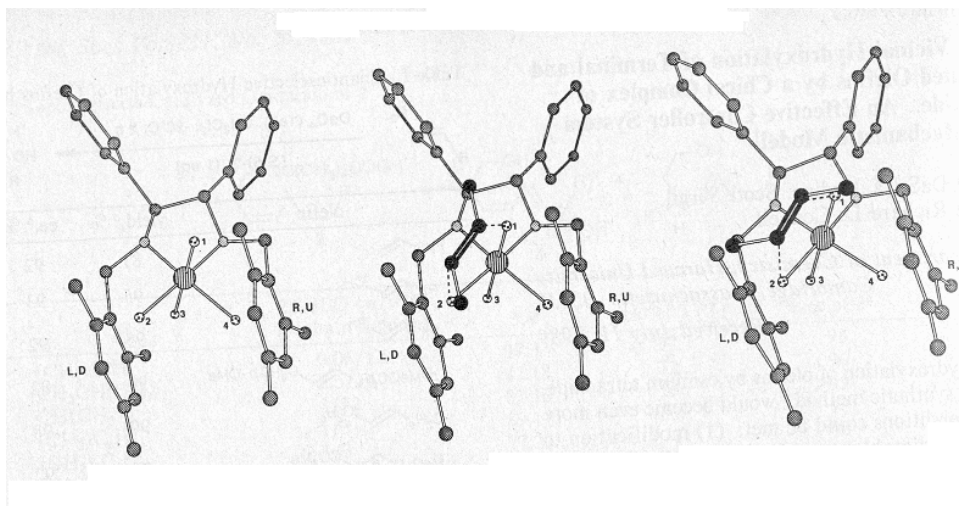


Rys. 126c. Nowe pochodne chinidyny wykorzystane do katalizowania reakcji osmylowania alkenów.

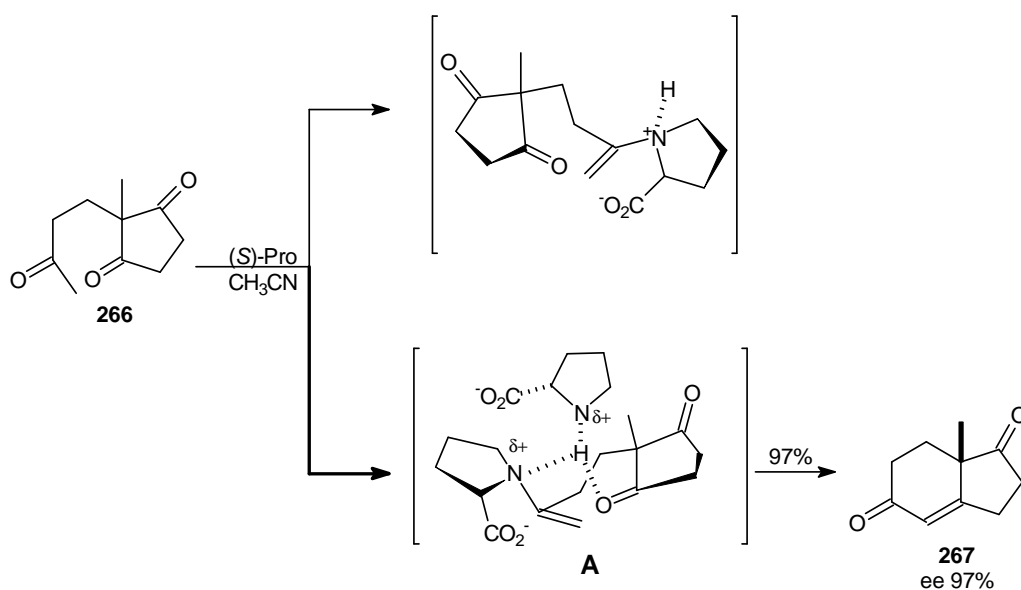


Reakcja osmylowania alkenów w obecności aminy **265** o symetrii C_2

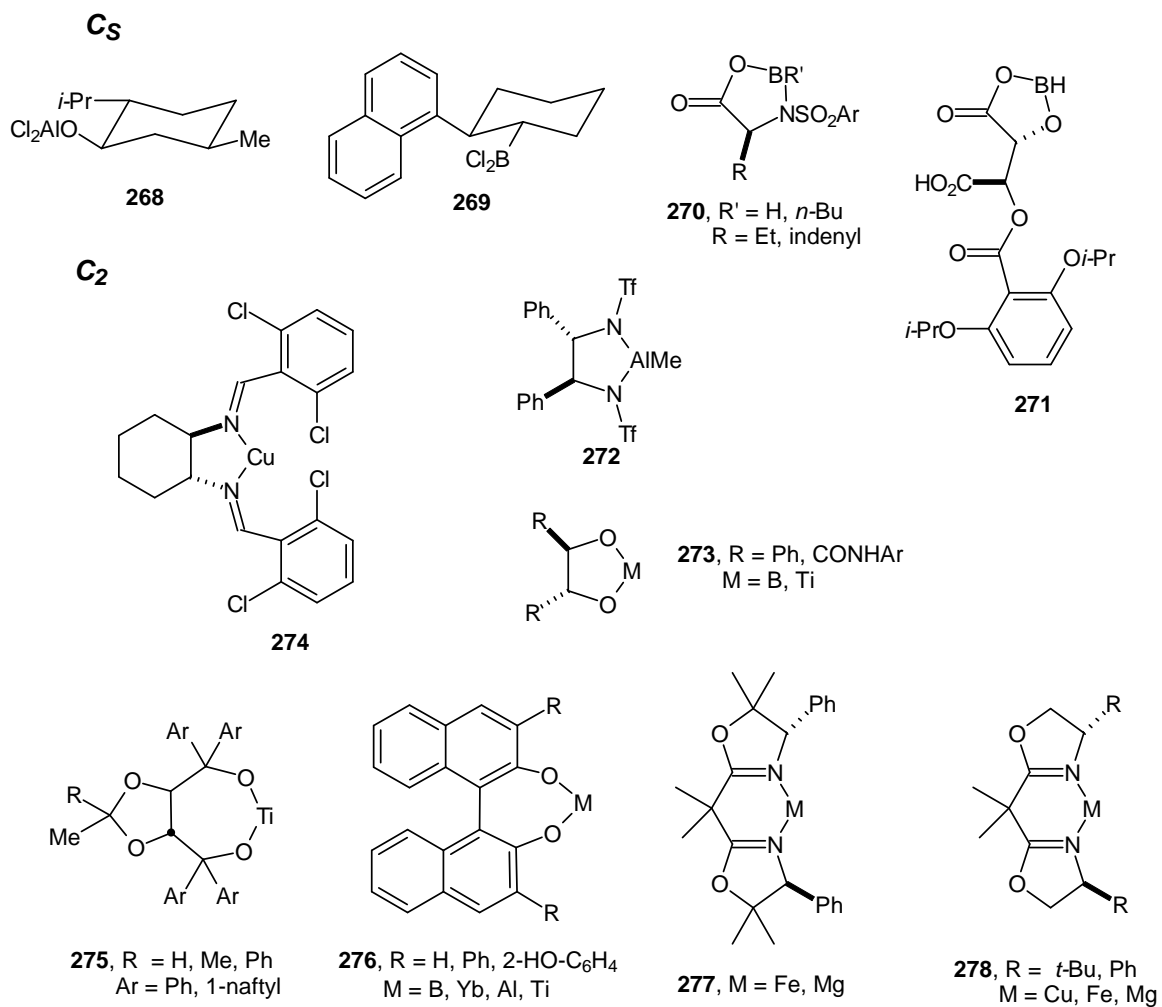
	wyd. [%]	ee [%]	konfiguracja
PhCH=CH ₂	81	92	S
(<i>E</i>)-PhCH=CHMe	95	93	<i>S,S</i>
(<i>E</i>)-PhCH=CHPh	95	92	<i>S,S</i>
(<i>E</i>)-EtCH=CHEt	90	98	<i>S,S</i>
(<i>E</i>)- MeO ₂ CCH=CHCO ₂ Me	75	92	<i>2R,3R</i>



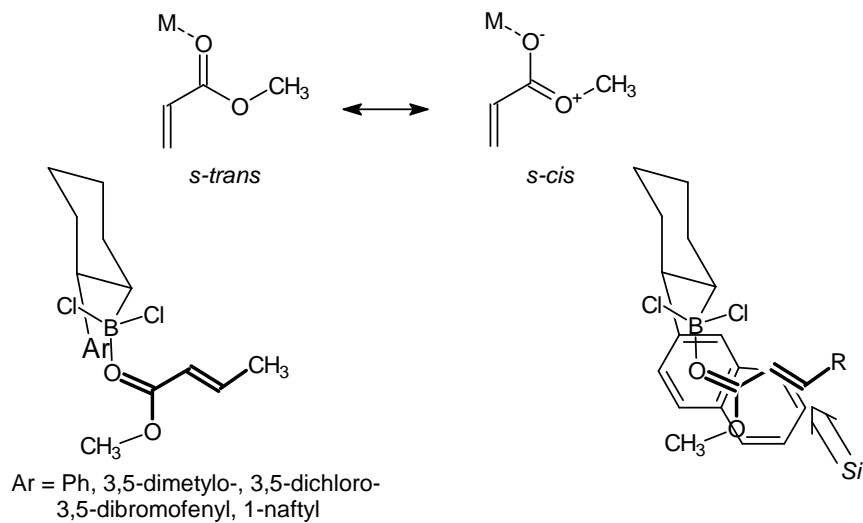
Rys. 127b. Reakcja osmylowania *E*-2-butenu.



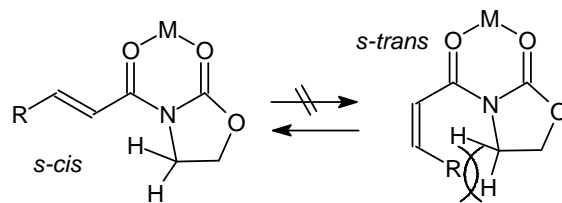
Rys. 127c. Mechanizm enancjoselektywnej aldolowej reakcji katalizowanej przez (*S*)-prolinę.



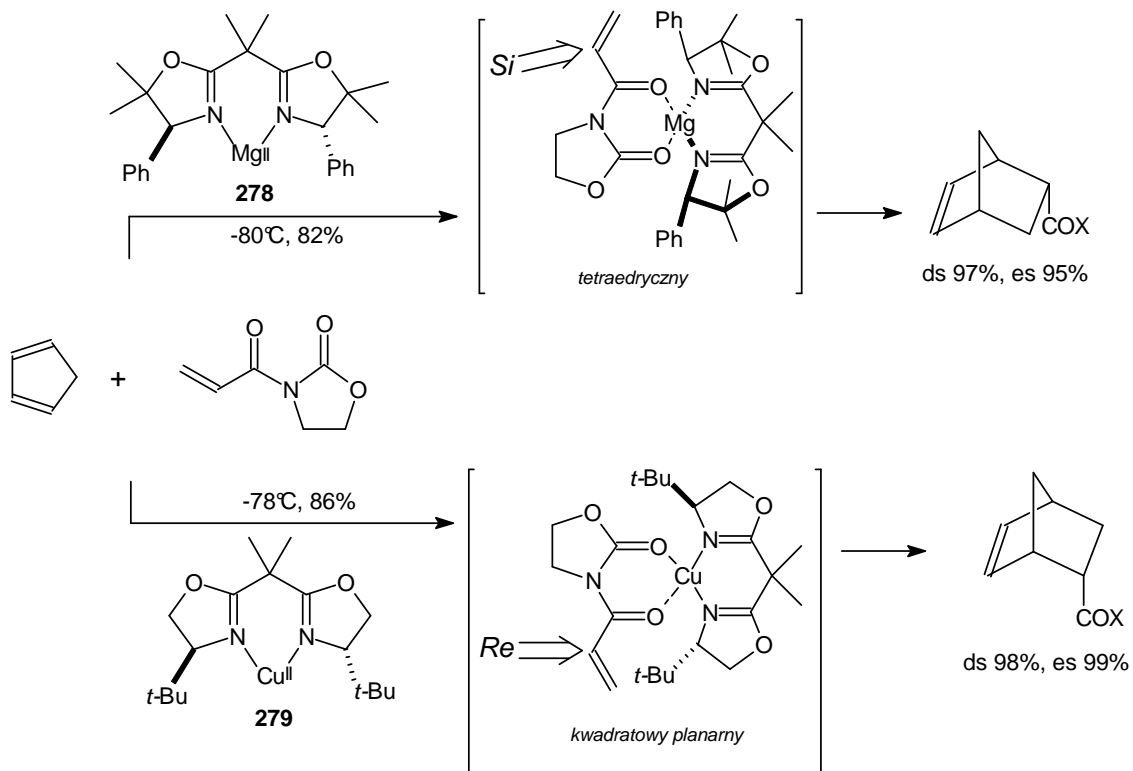
Rys. 128a. Wybrane katalizatory – kwasy Lewisa używane w asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera.



Rys. 128b. Kompleks katalizator-krotonian w cykloaddycji [4+2].

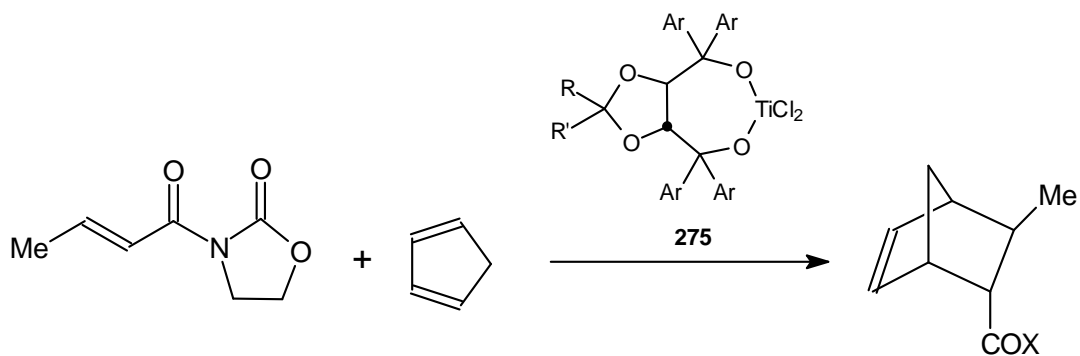


Rys.129a. Oddziaływania $A^{1,3}$ preferujące konformację *s-cis*.



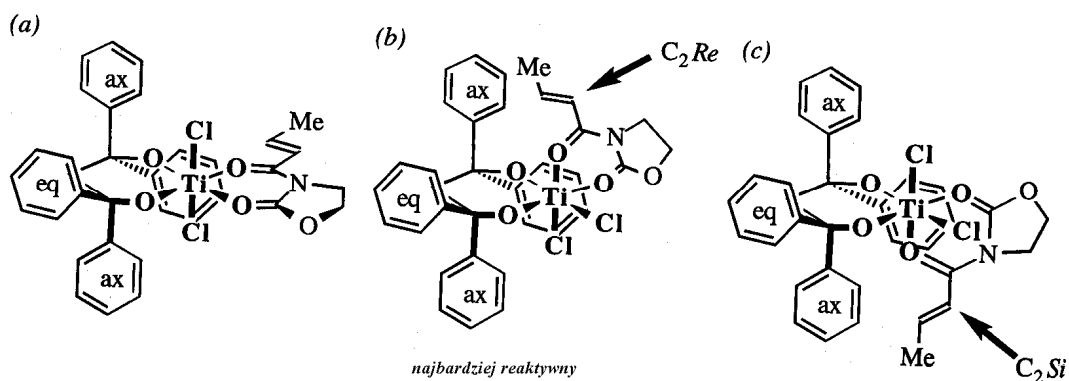
Rys. 129b. Cykloaddycja [4+2] cyklopentadienu z kompleksami o symetrii C_2 akryloilooksazolidynonu-CuII/MgII.

TADDOL'e **275** - $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -**tetra**arylo-1,3-**di**oksolan-4,5-**di**metanole.

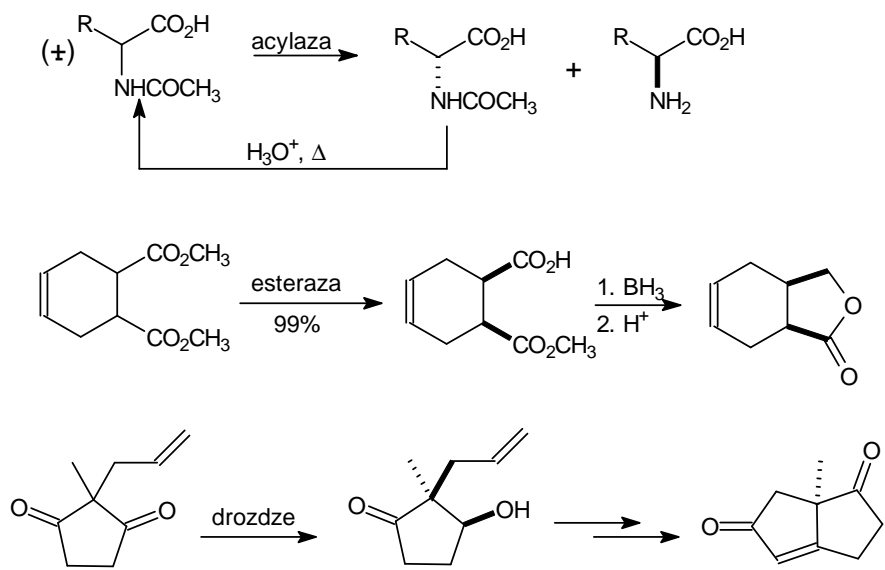


Asymetryczna cykloaddycja katalizowana kompleksem tytanu z TADDOL'ami.

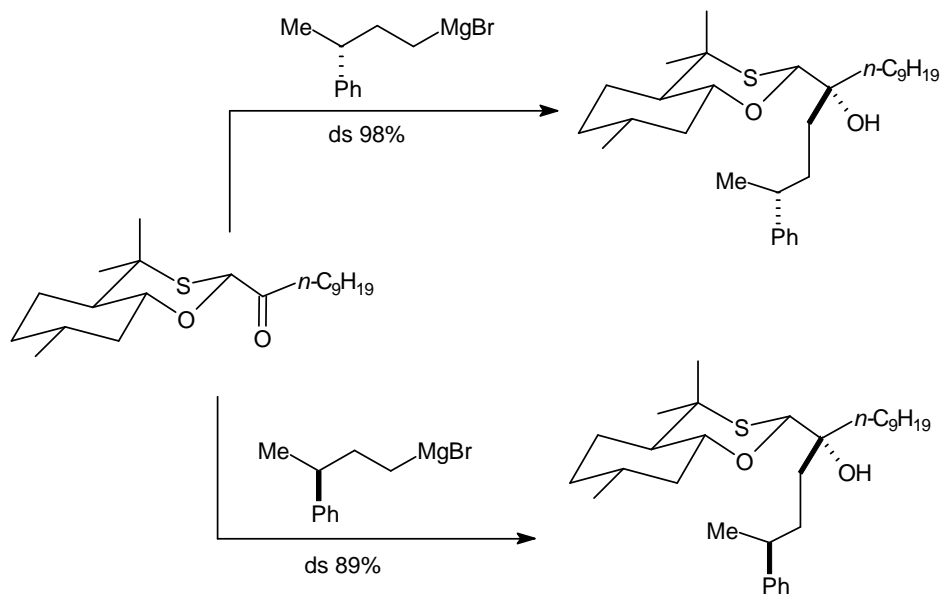
R	R'	Ar	Temp	Eq. kat.	Wy d.	ds %	es %
M	M	Ph	-	1	88	93	77
e	e		15°C				
M	M	Ph	-	0.15	25	83	72
e	e		15°C				
M	M	2- naftyl	-	0.15	96	90	94
e	e		15°C				
M	Ph	Ph	-	2	93	90	96
e	e		15°C				
M	Ph	Ph	0°C	0.10	87	92	95
e	e						



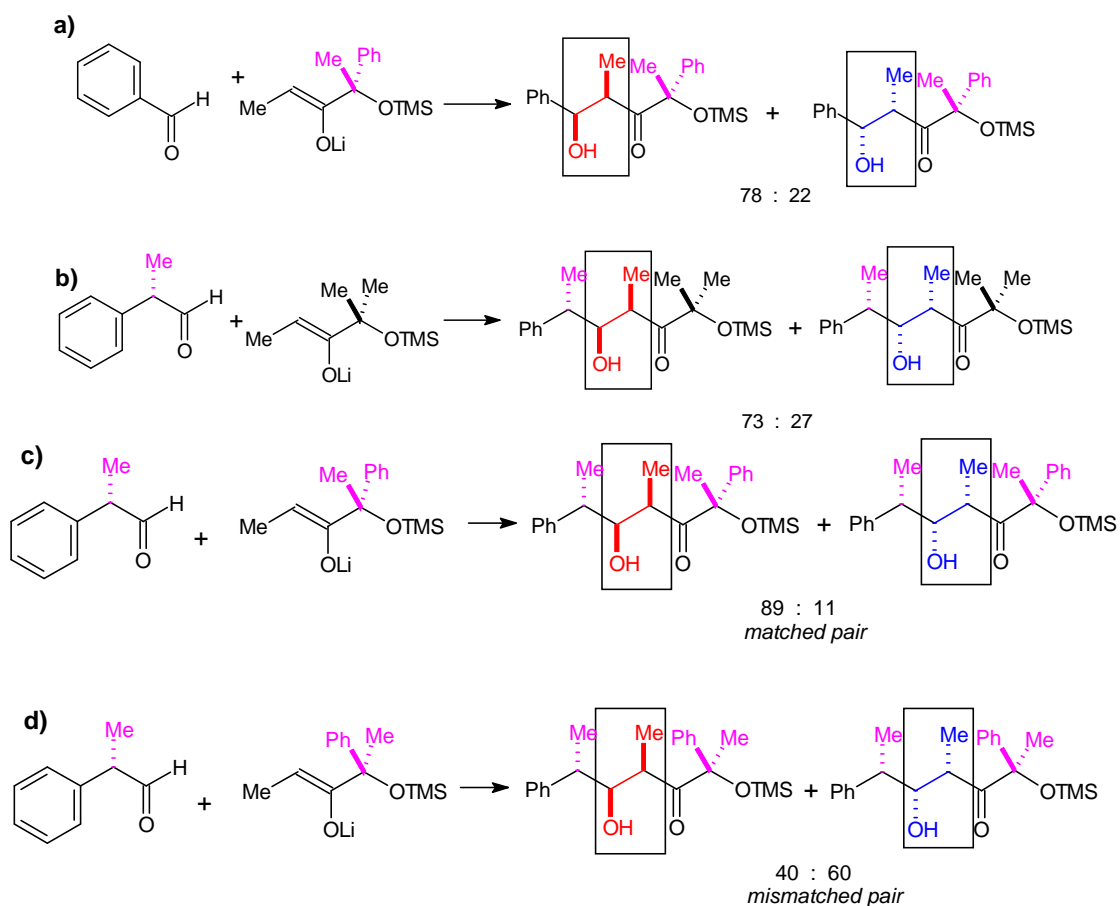
Rys. 128c. Struktura stanu przejściowego TADDOL-dichlorotytanu z krotonoilooksazolidinonem.



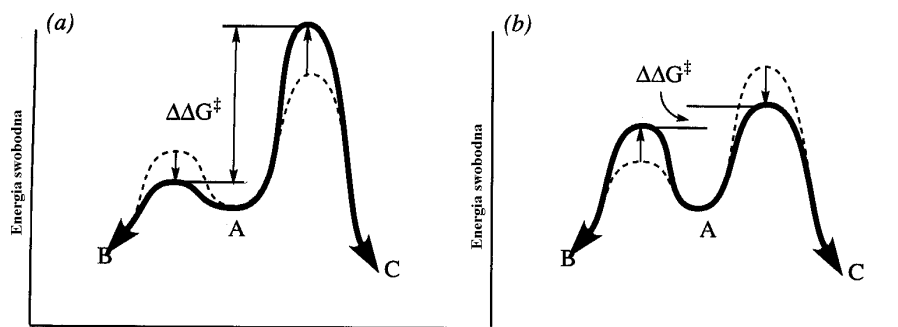
Rys. 130. Przykłady reakcji katalizowanych enzymami.



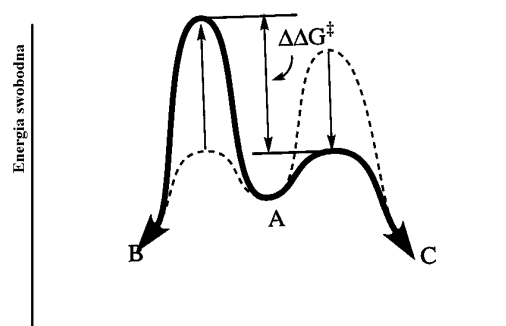
Rys. 131. Podwójne stereoróżnicowanie w reakcji addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej.



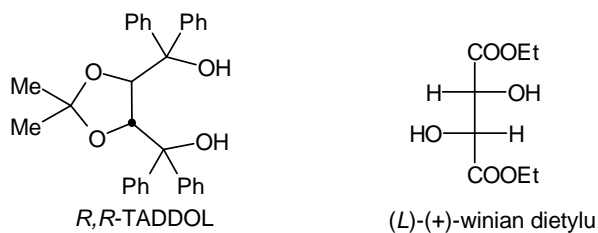
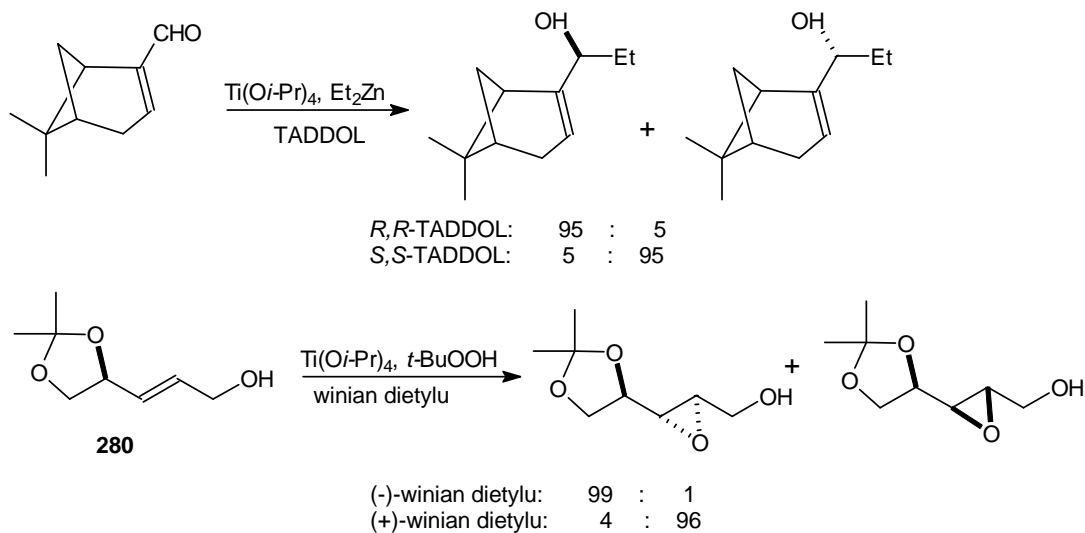
Rys. 132. Przykłady reakcji z pojedynczym i podwójnym stereoróżnicowaniem.



Rys. 133. Diagram energetyczny reakcji z podwójnym stereoróżnicowaniem (a) dla *matched pair* (b) dla *mismatched pair*; linie przerywane odzwierciedlają hipotetyczny przypadek pojedynczej indukcji asymetrycznej.



Rys. 134. Stereokontrola 'reagent-based' w reakcji podwójnie stereoróżnicującej.



Rys. 135. Stereokontrola 'reagent-based' w reakcjach podwójnie stereoróżnicujących.