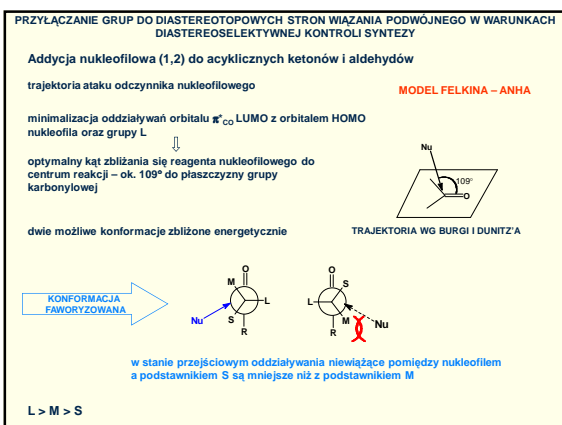


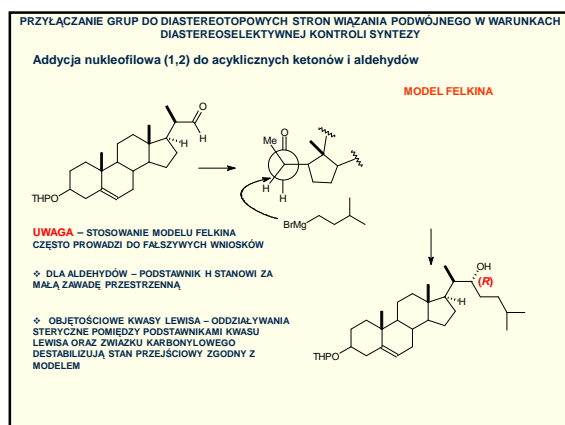
PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTEREOSELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

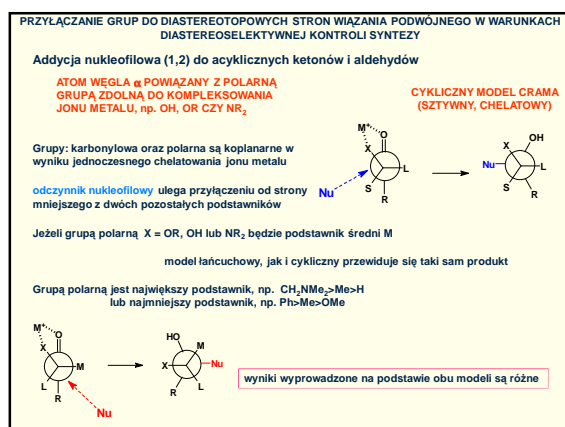
Addycja nukleofilowa (1,2) do acyklicznych ketonów i aldehydów

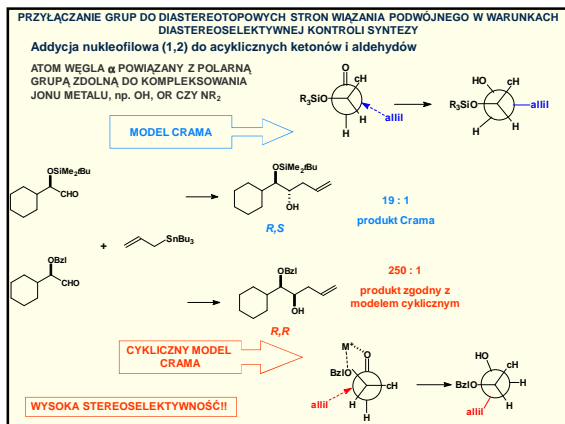
<p>REGUŁA CRAMA DLA ACYKLICZNYCH KETONÓW BEZ POLARNYCH PODSTAWNIKÓW</p> <p>atom węgla α jest centrum chiralnym</p> <p>związek o konformacji: <ul style="list-style-type: none"> grupa karbonylowa znajduje się pomiędzy dwoma mniejszymi podstawnikami (S i M) największy podstawnik na atomie węgla α (L) zajmuje położenie synperiplanarne względem podstawnika R </p> <p>odczynnik nukleofilowy zbliża się od strony najmniejszej grupy S powiązanej z atomem węgla α</p>	<p>REGUŁA FELKINA</p> <p>Z powodu naprężeń torsyjnych: największy podstawnik na atomie węgla α (L) zajmuje położenie prostopadłe do płaszczyzny grupy karbonylowej</p> <p>atak odczynnika nukleofilowego jest skierowany <i>anti</i> do największej grupy (L) powiązanej z atomem węgla α</p>
--	---

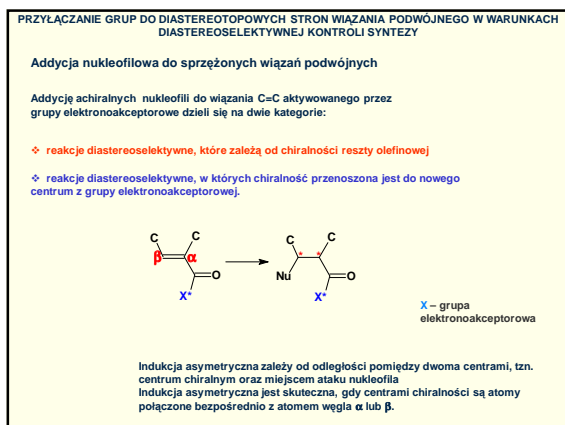
L > M > S

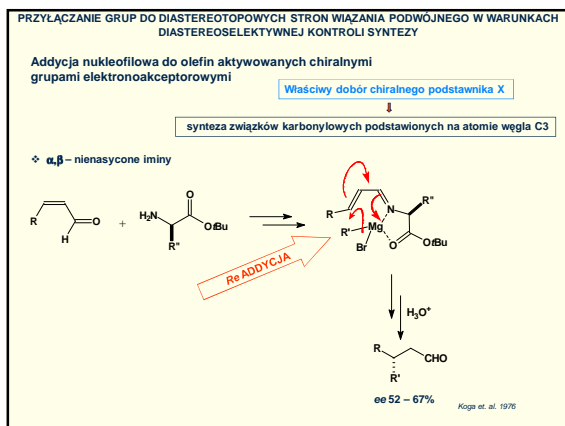


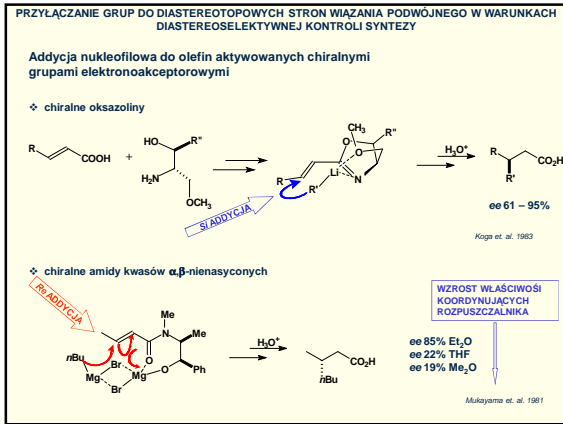


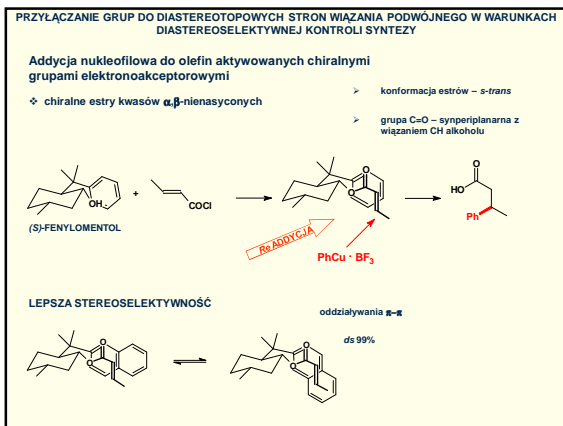


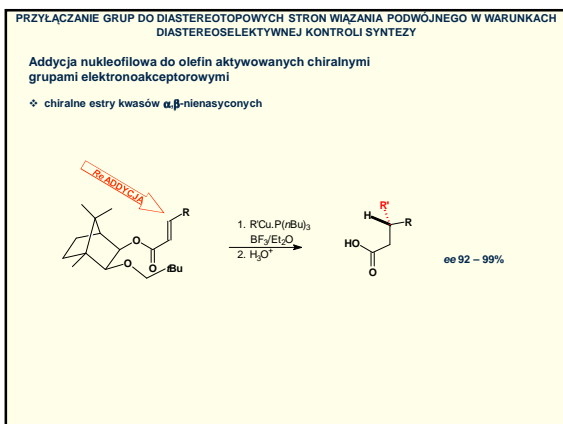


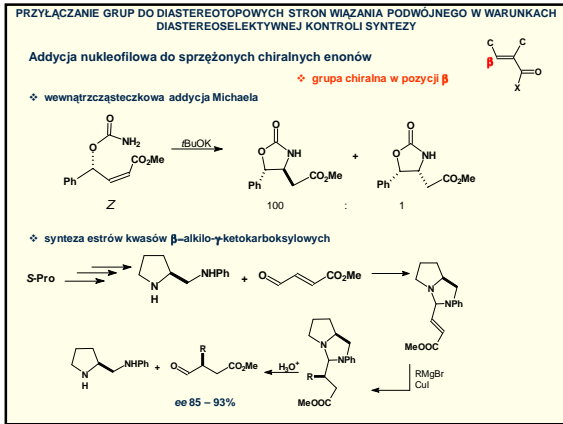


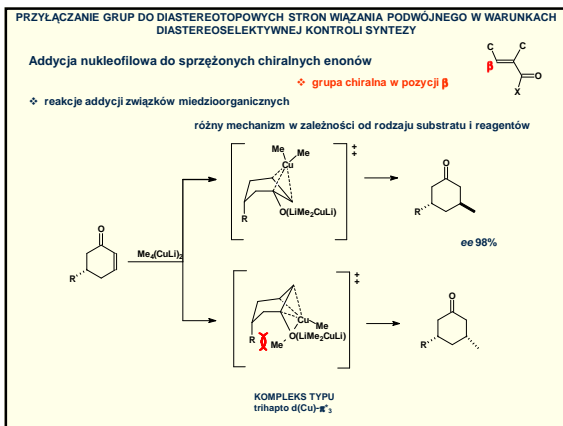


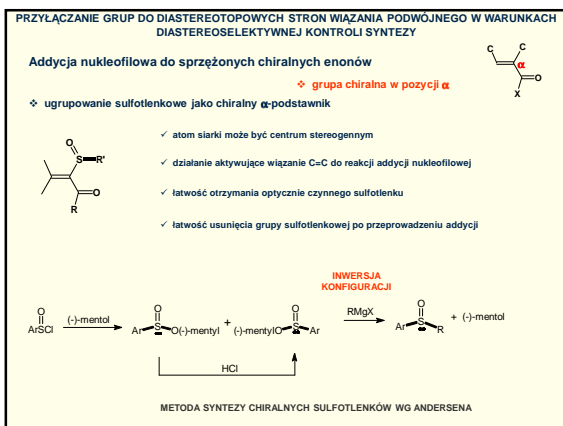


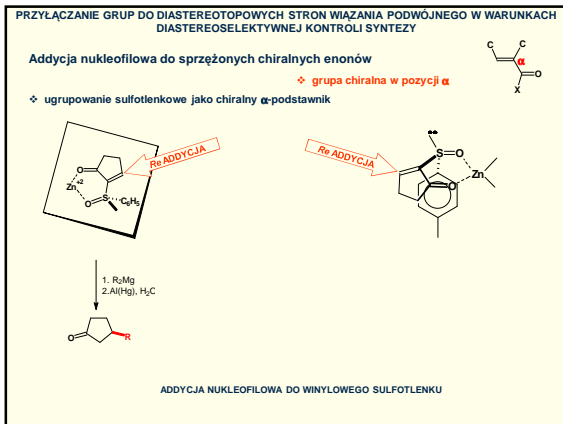


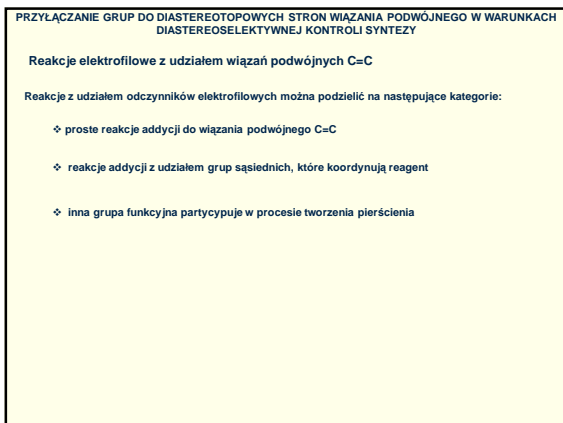


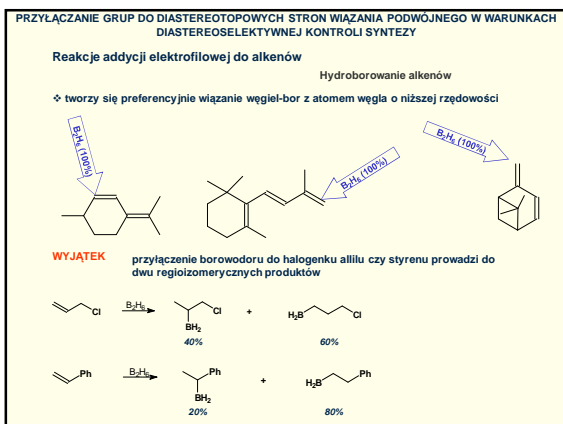


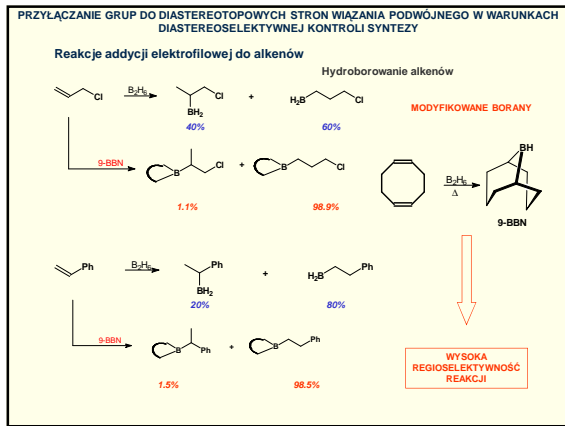


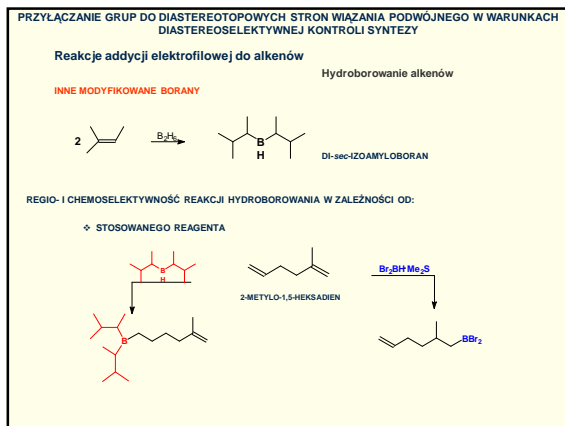


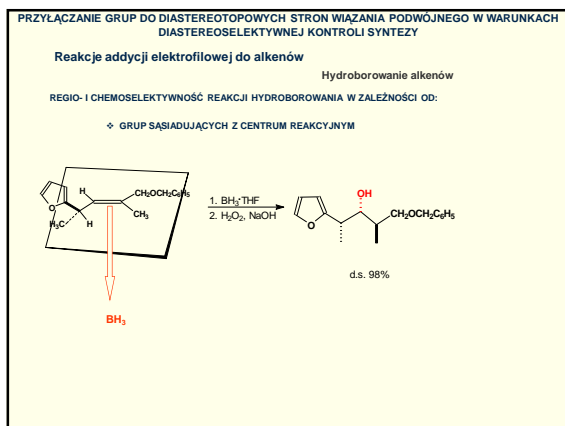












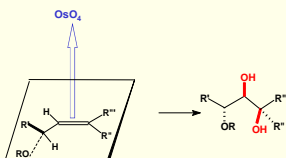
PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTEREOSELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

Reakcje addycji elektrofilowej do alkenów

Hydroksylowanie alkenów

Cykliczne, acykliczne etery i alkohole allylowe

- REAKCJA PRZEBIEGA W UKŁADZIE *syn*
- POWSTAJĄCA GRUPA HYDROKSYLOWA – *trans* W STOSUNKU DO GRUPY PIERWOTNEJ
- O STEREOCHEMII PRODUKTU DECYDUJE MINIMALIZACJA NAPIĘC TYPU A^{1,3}
- REAGENT ZBLIŻA SIĘ DO CENTRUM REAKCJI OD STRONY *anti* ATOMU TLENU



PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTEREOSELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

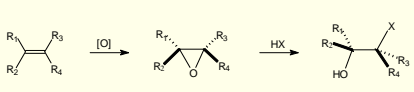
Reakcje ukierunkowanej addycji elektrofilowej

Udział sąsiadujących polarnych grup w reakcjach elektrofilowego przyłączenia polega na:

- tworzeniu wiązań wodorowych
- koordynowaniu do metalicznego centrum

sąsiadująca polarna grupa – 'organizator' ograniczający swobodę konformacyjną substratu

Reakcje epoksydowania



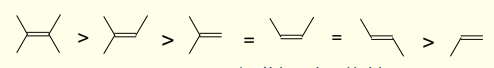
- epoksydacja jest reakcją *syn*-addycji
- gdy R₁ ≠ R₂ oraz R₃ ≠ R₄, to otrzymany oksiran jest chiralny
- w wyniku otwarcia pierścienia można generować chiralne związki łańcuchowe

PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTEREOSELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

Reakcje ukierunkowanej addycji elektrofilowej

Reakcje epoksydowania alkenów

REAKTYWNOŚĆ ALKENÓW

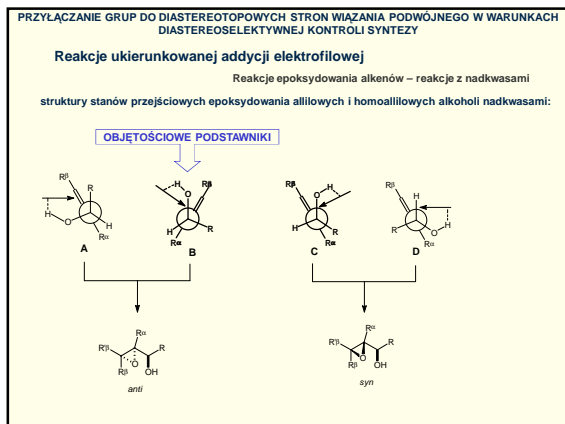


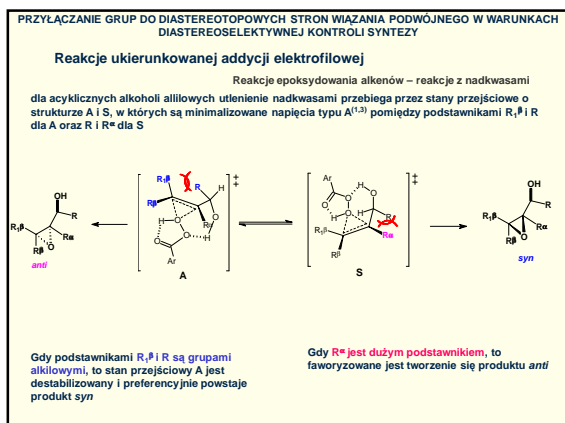
małe zróżnicowanie szybkości epoksydowania Z I E-alkenów

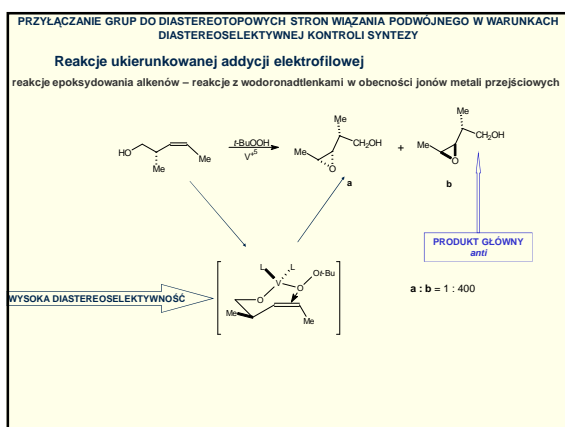
EFEKT INDUKCYJNY GRUP ALKILOWYCH > ZAWADA PRZESTRZENNA

ASYMETRYCZNEMU EPOKSYDOWANIU SPRZYJA:

- wiązania wodorowe utworzone pomiędzy czynnikiem utleniającym a polarną grupą funkcyjną, np. hydroksylową w położeniu α lub β do wiązania podwójnego (alkohol allylowy lub homoallylowy)
- kataliza kompleksami metali







PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTERESELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

Reakcje ukierunkowanej addycji elektrofilowej

asymetryczne epoksydowanie – Sharpless

chiralność z estru kwasu winowego przekazana jest na tworzący się epoksyd poprzez kompleks z tytanem

2 MOLE (+)-(R,R)-L-WINIAN METYLU
R = Me

2 MOLE Ti(OiPr)₄
R = iPr

WODORONADTLENEK tert-BUTYLU
R⁺ = tBu

maksymalne oddziaływanie niewiążącej pary e⁻ atomu tlenu przyłączonego w reakcji epoksydowania z orbitalami antywiążącymi σ* alkenu

PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTERESELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

Reakcje ukierunkowanej addycji elektrofilowej

asymetryczne epoksydowanie – Sharpless

ZASTOSOWANIA

Synteza Sharplessa substratu do syntezy metymocyny

Chemoselektywne i enancjoselektywne epoksydowanie geraniolu

PRZYŁĄCZANIE GRUP DO DIASTEREOTOPOWYCH STRON WIĄZANIA PODWÓJNEGO W WARUNKACH DIASTERESELEKTYWNEJ KONTROLI SYNTEZY

Reakcje ukierunkowanej addycji elektrofilowej

asymetryczne epoksydowanie – Sharpless

ZASTOSOWANIA

KINETYCZNE ROZSZCZEPIENIE RACEMICZNYCH ALKOHOLOW ALLILOWYCH

Pure Appl. Chem. 1983, 55, 1823
