

Стратегия органического синтеза

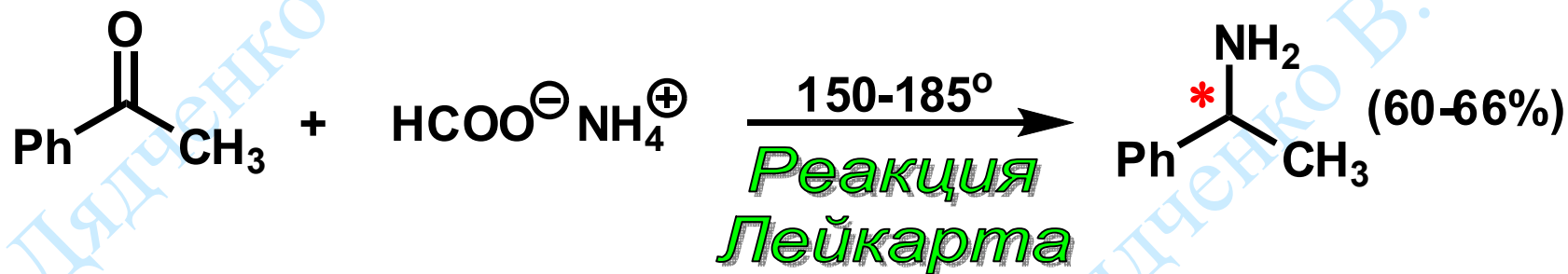
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

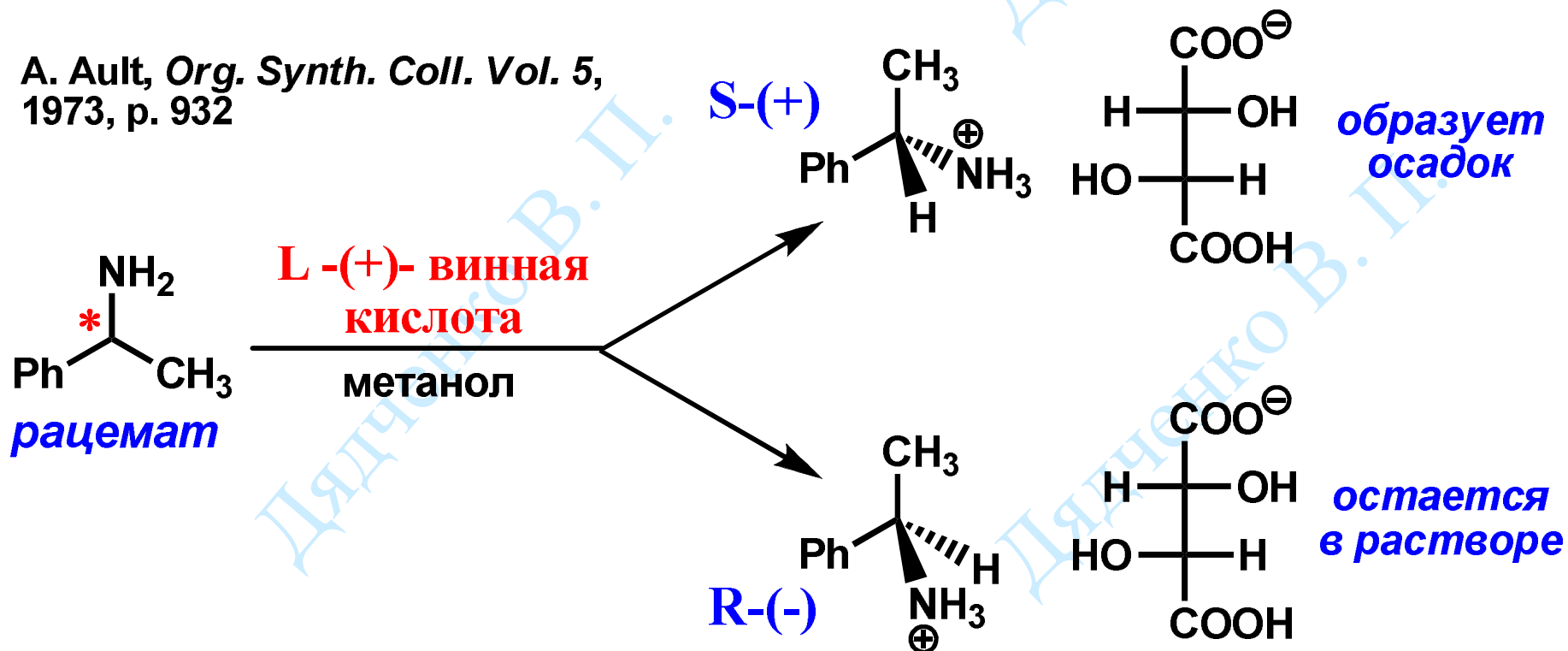
Лекция 15

Хиральные фенилэтиламины

А. Ингерсолл, Синтезы органических препаратов, сб. 2, М., ИЛ, 1949, с. 523.



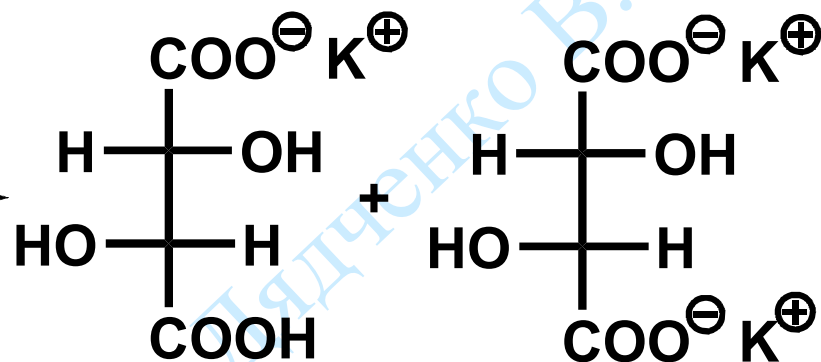
А. Ault, Org. Synth. Coll. Vol. 5, 1973, p. 932



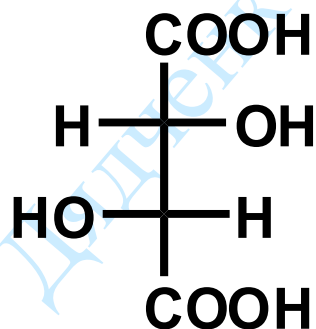
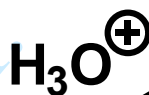
Получение L-винной кислоты

Виноградный
сок

дрожжи



винный камень

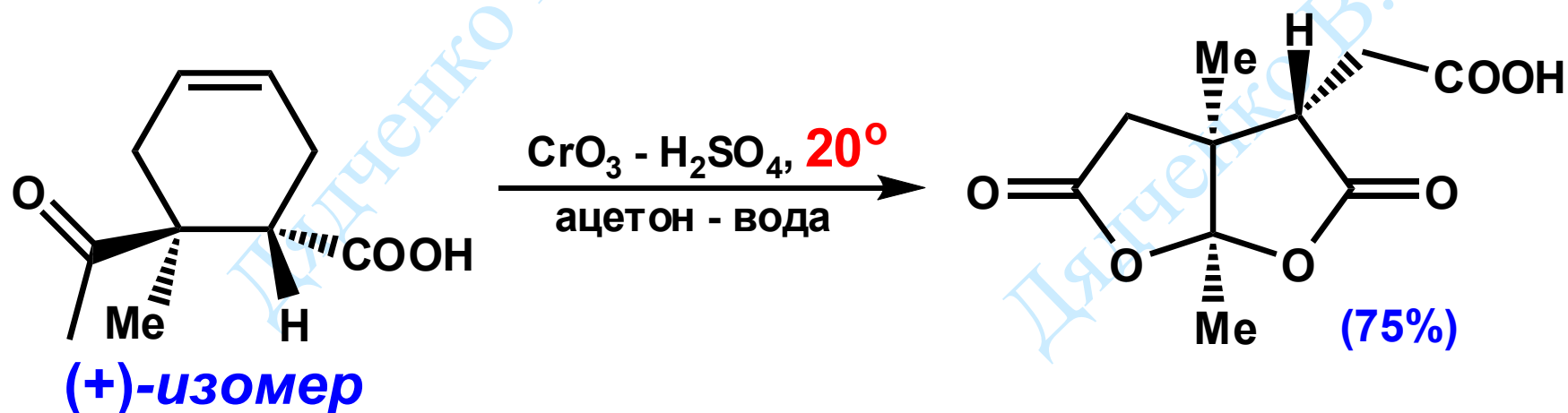
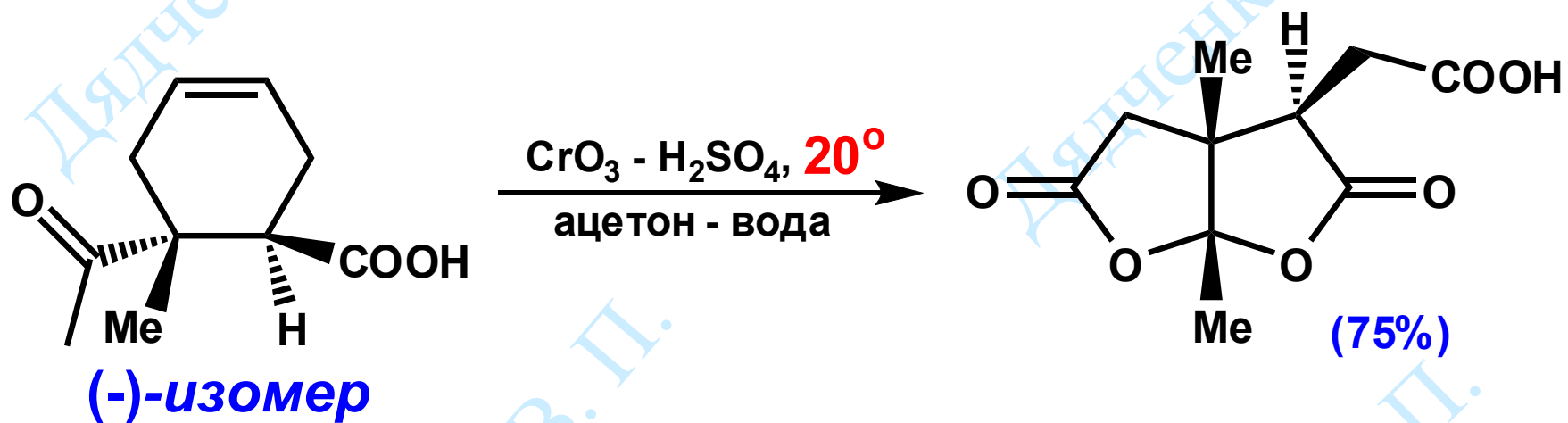


L-(+)-винная кислота

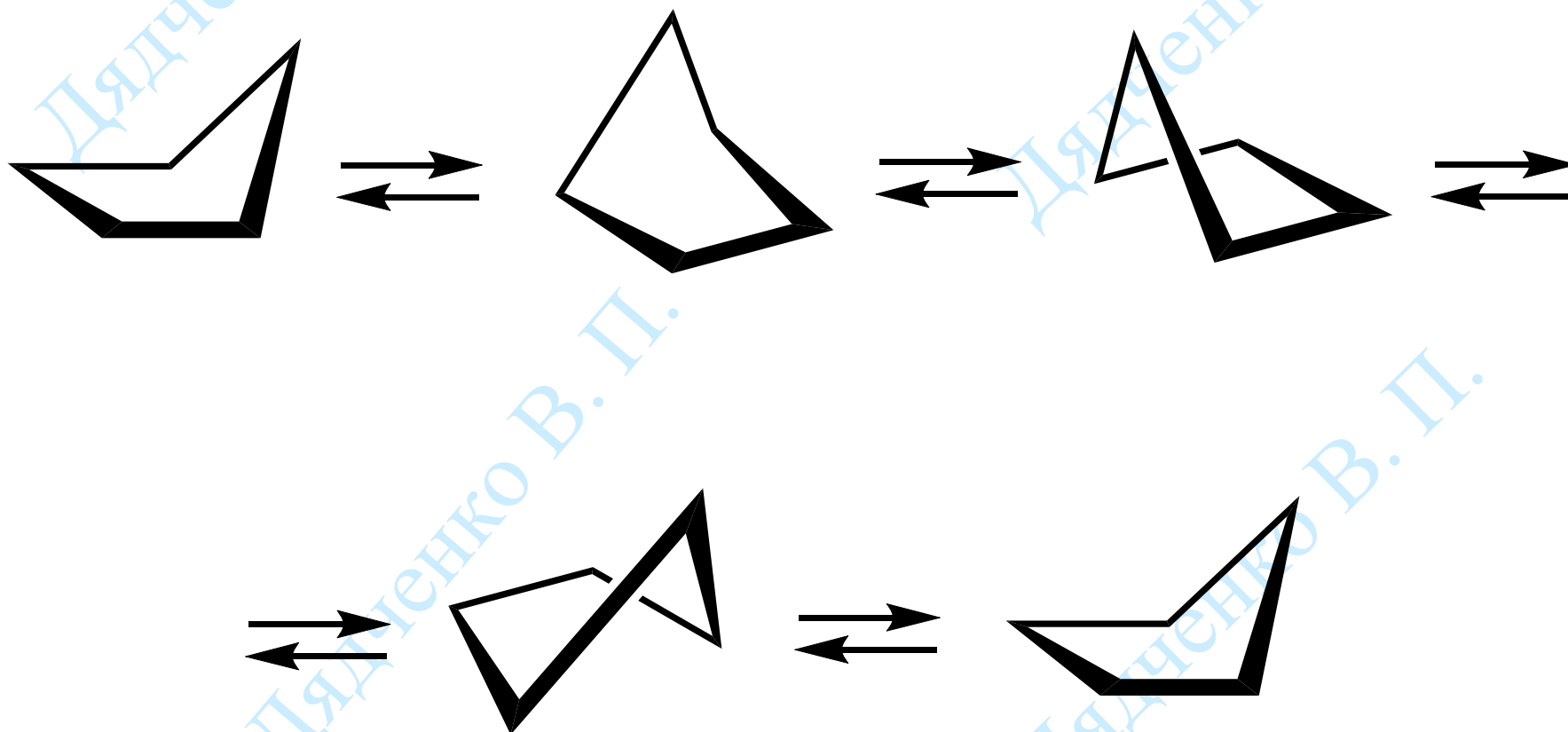


Двойные лактоны в синтезе витамина B_{12}

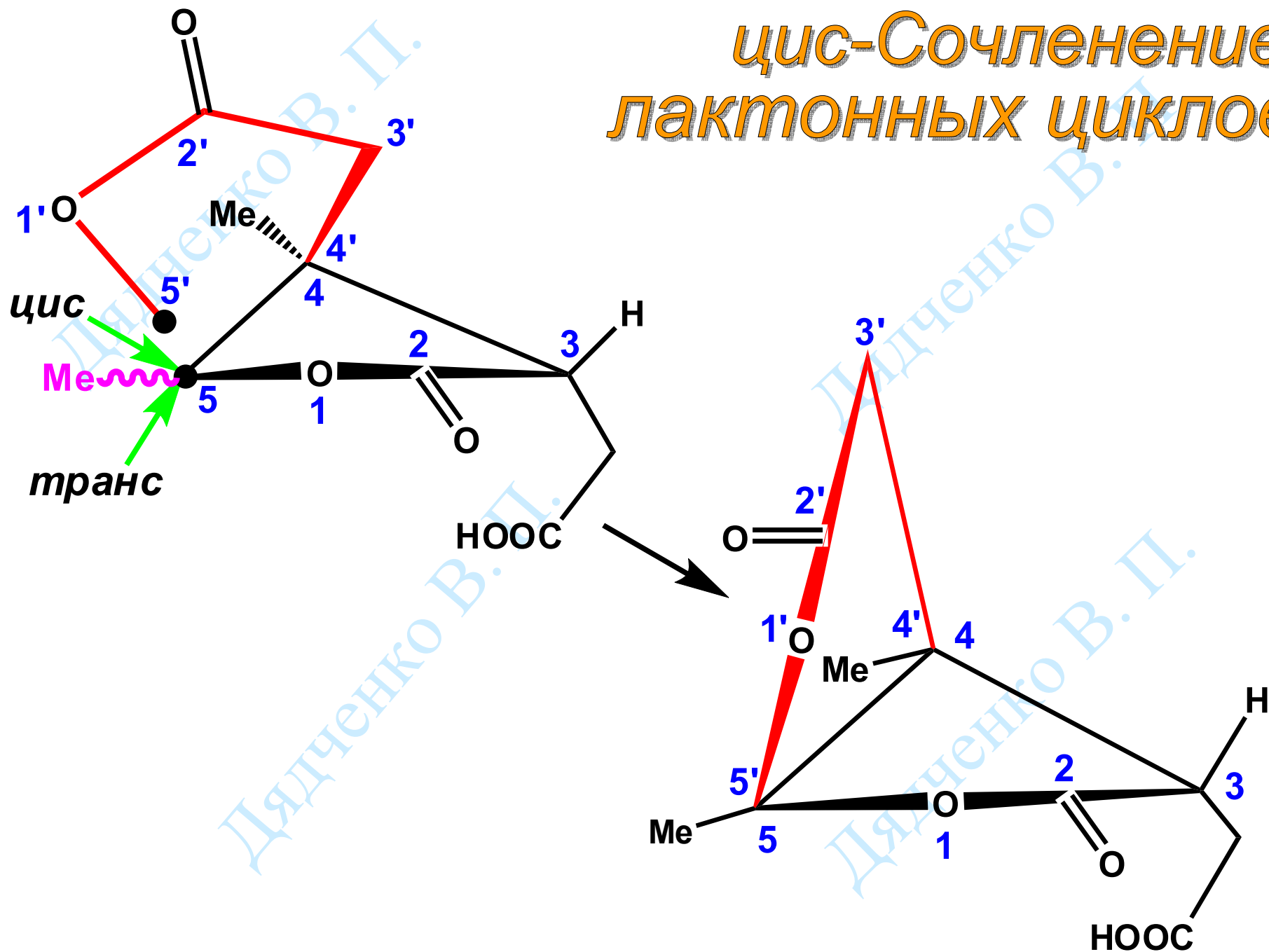
A. Eschenmoser, C. E. Winter, *Science*, 1977, v. 196, p. 1410



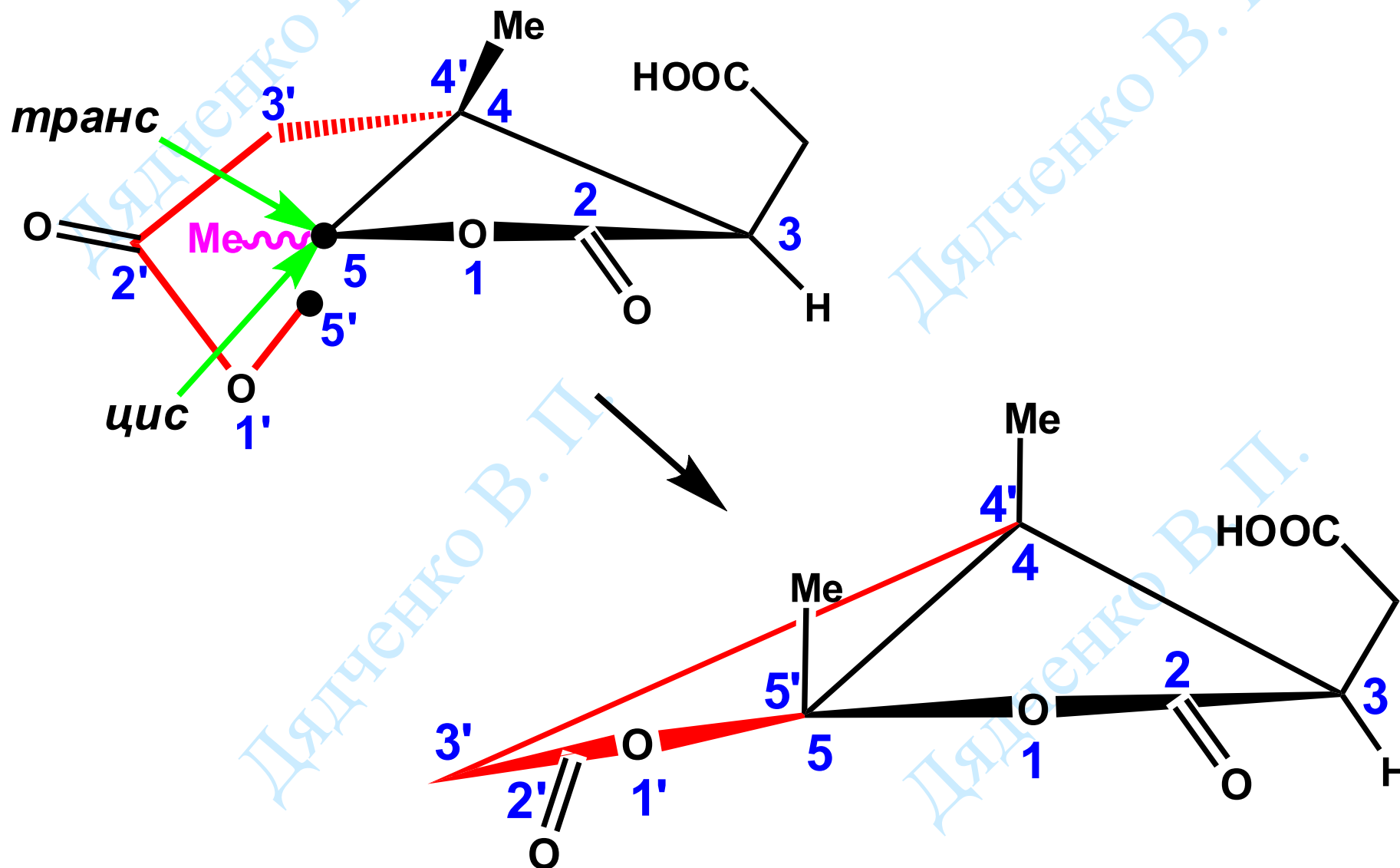
Псевдовращение цикlopентана



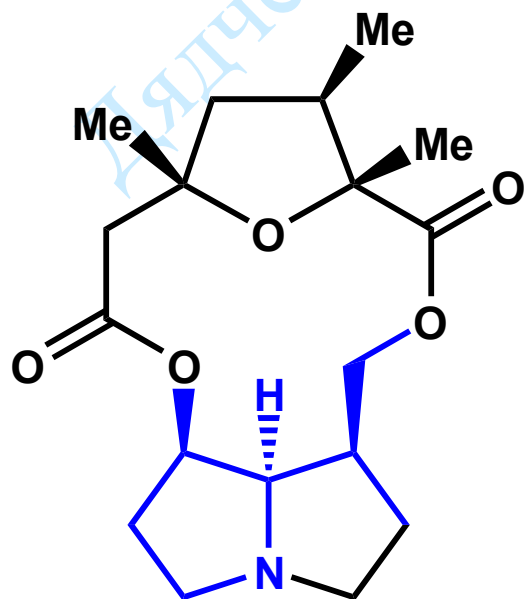
цис-Сочленение лактонных циклов



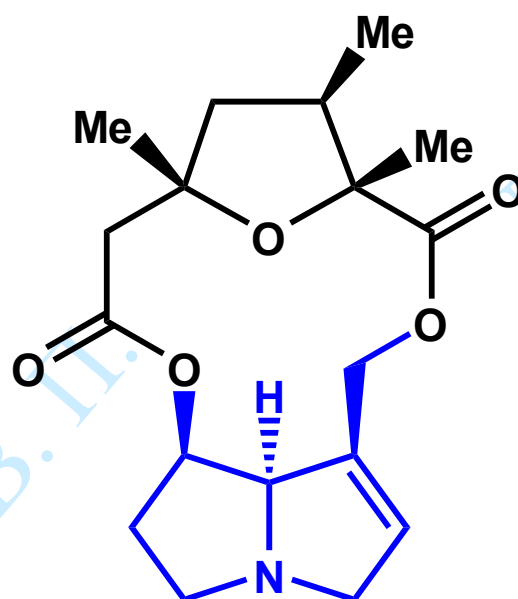
цис-Сочленение лактонных циклов



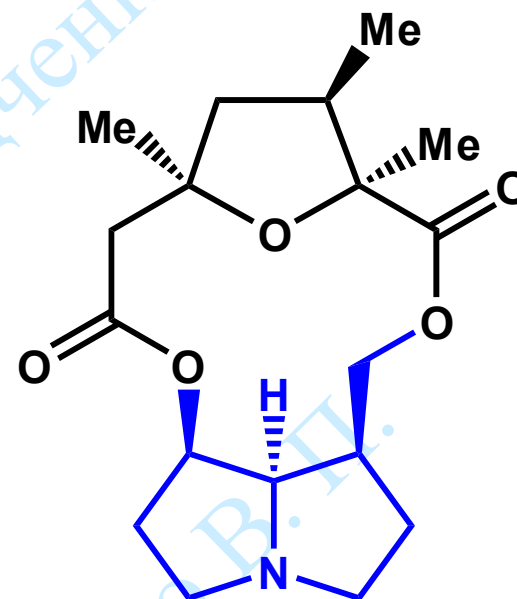
Алкалоиды - производные неморензовых кислот



Nemorensine



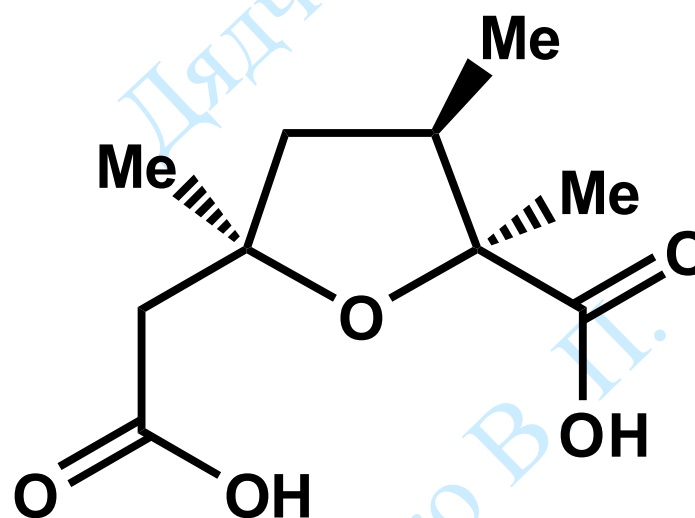
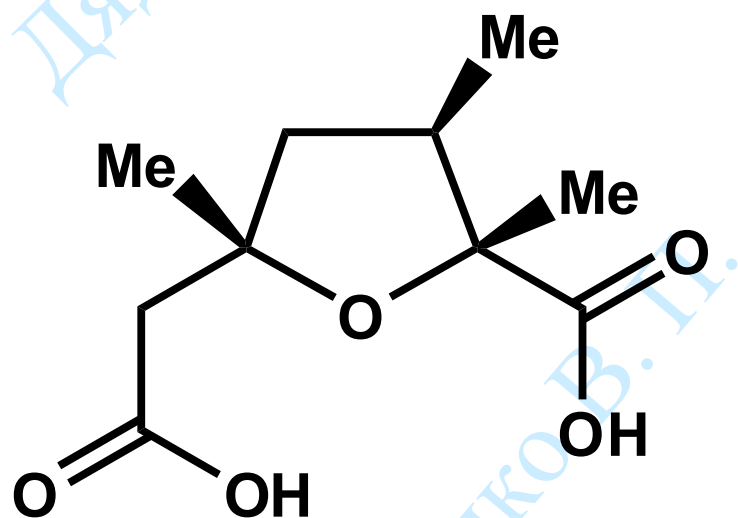
Retroisosensine



Mulgediifoline

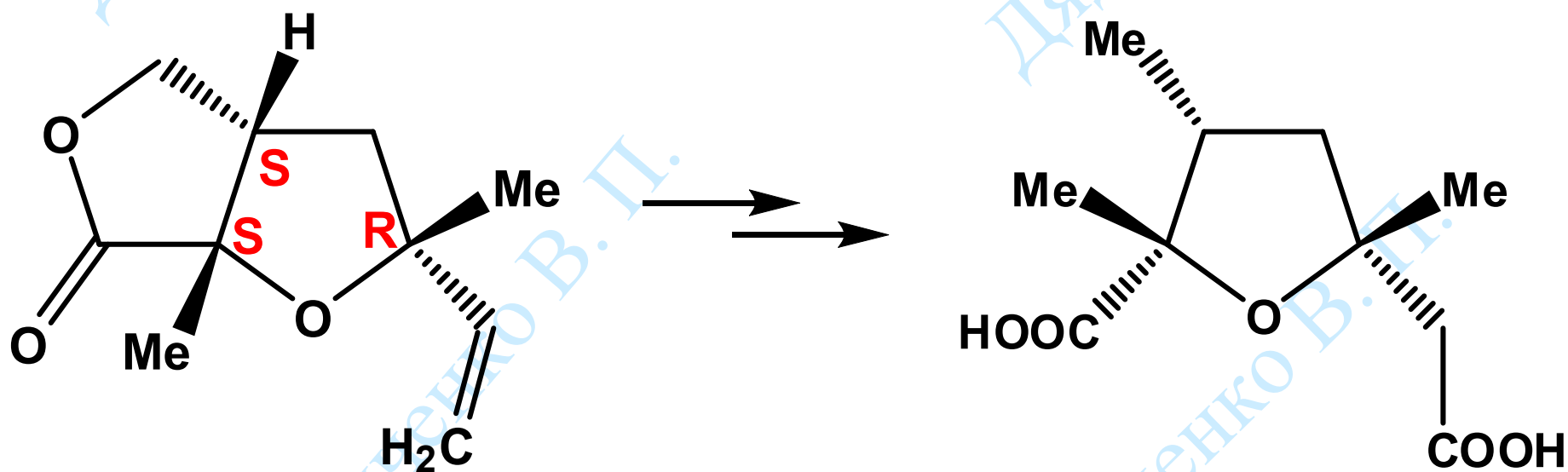
Противоопухолевое действие

Немореновые кислоты



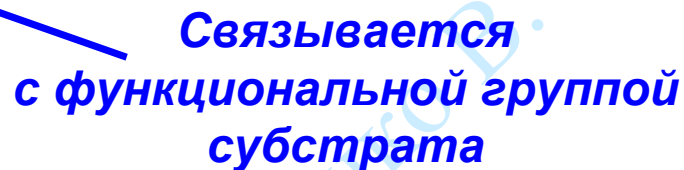
Синтез неморензовой кислоты

J. Y. Sim, G.-S. Hwang, K. H. Kim, E. M. Koa, D. H. Ryu,
Chem. Commun., 2007, 5064



(+)-цис-Неморензовая
кислота

E. J. Corey, T. Shibata, T. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, v. 124, p. 3808



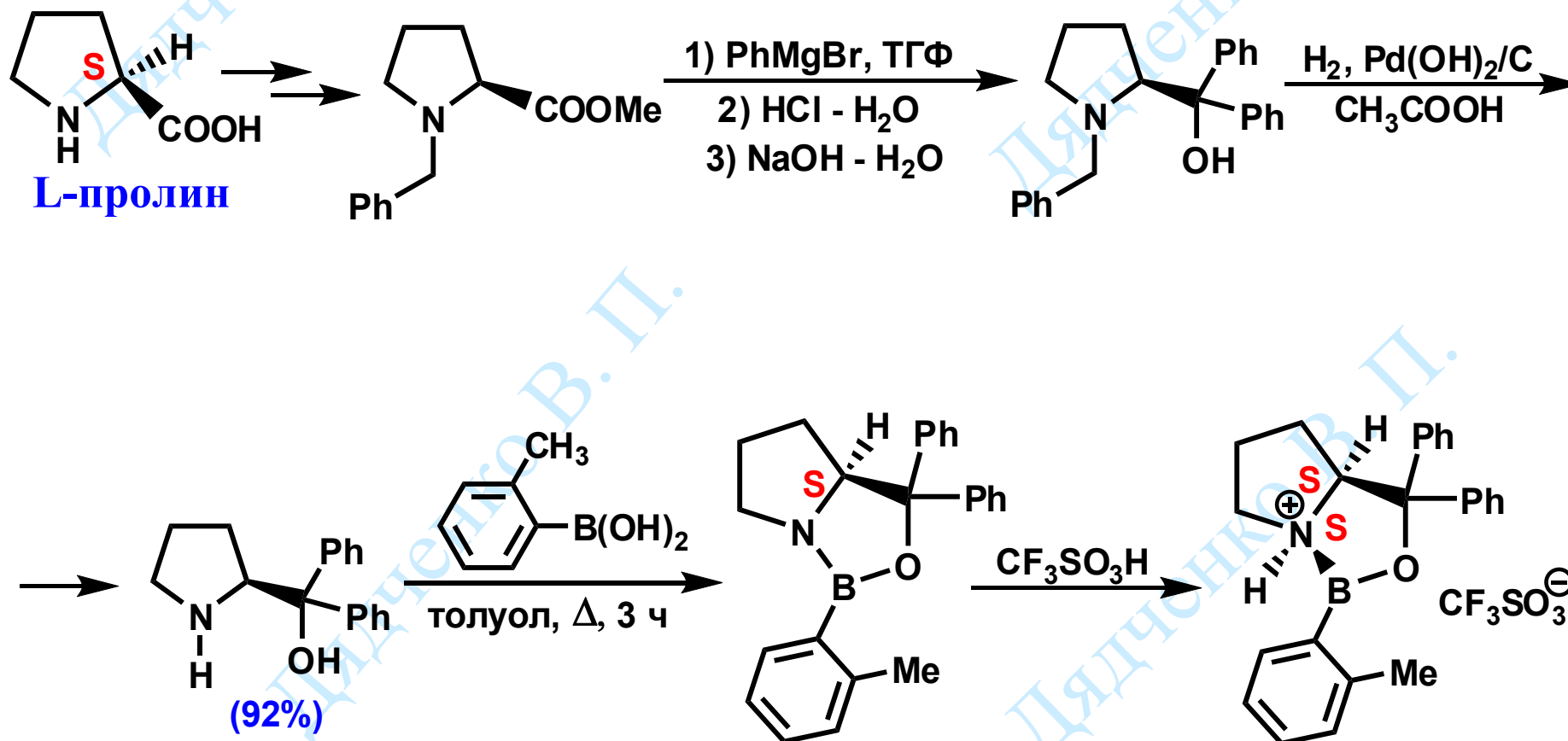
Высокая энантиоселективность

Синтез катализатора CBS

K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, p. 5501.

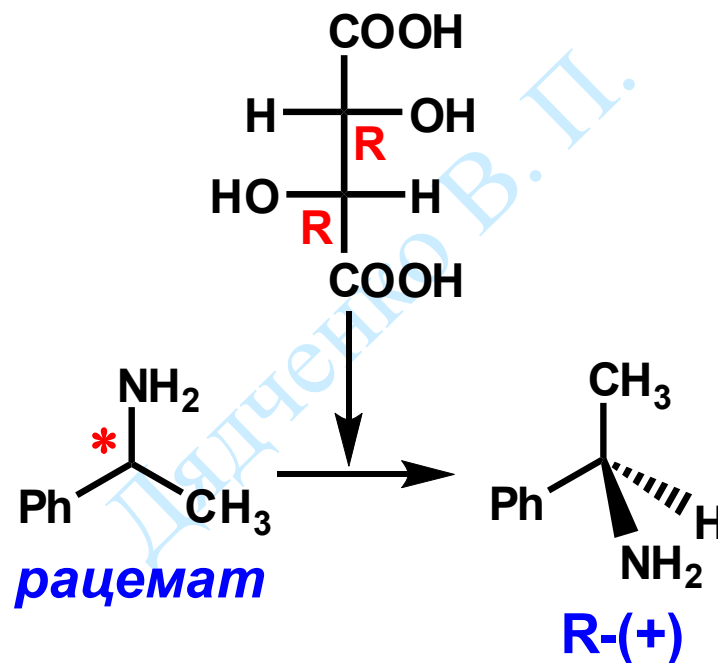
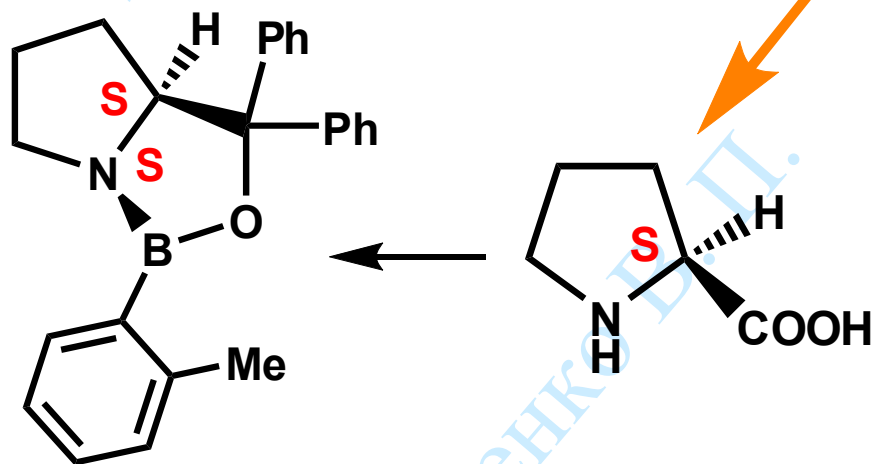
S. Jones, D. Valette, *Org. Lett.*, 2009, v. 11, p. 5358.

E. J. Corey, T. Shibata, T. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, v. 124, p. 3808.

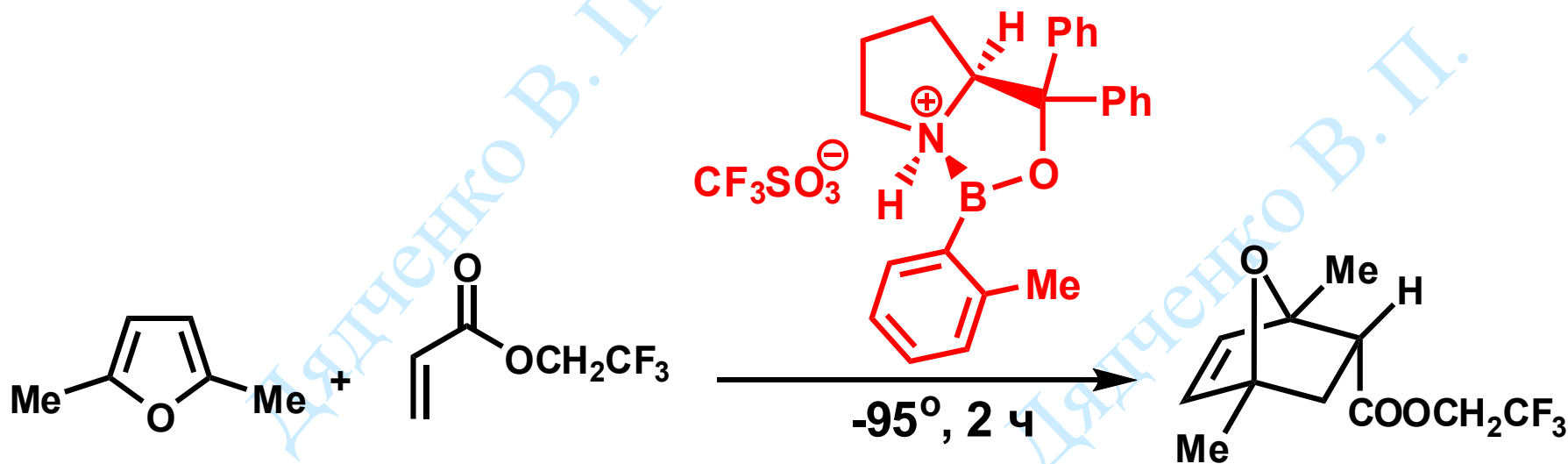
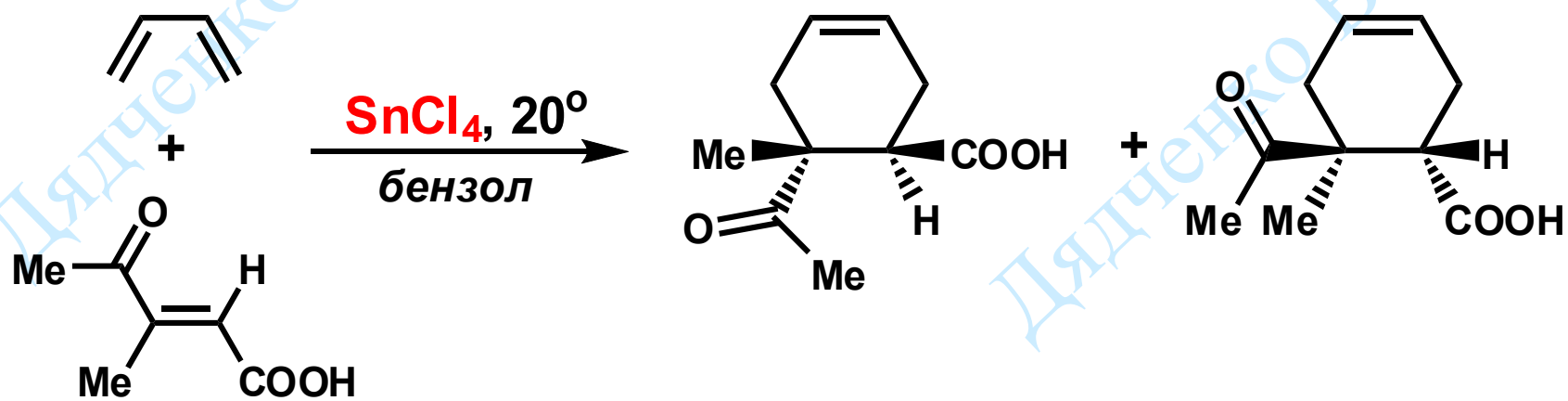


Что служит источником энантиомерной чистоты?

ПРИРОДА



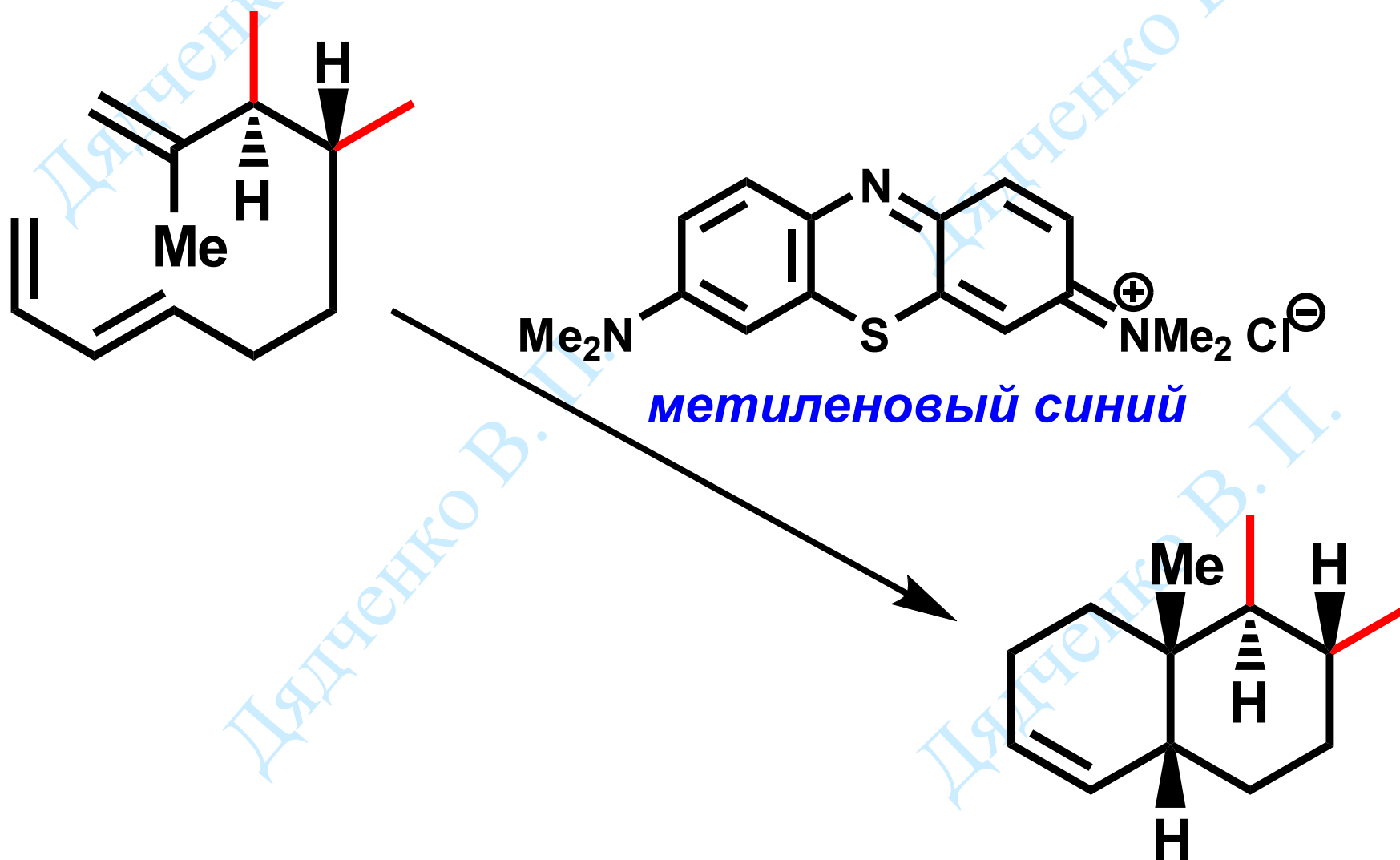
Катализ кислотами Льюиса



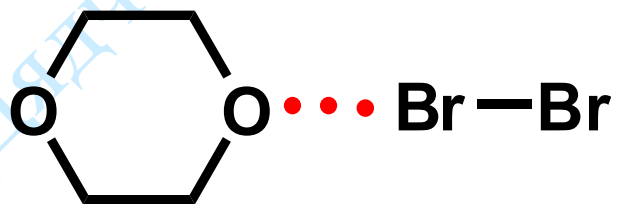
Катализ за счет образования КПЗ

M. Ihara, I. Sudow, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1986, p. 117

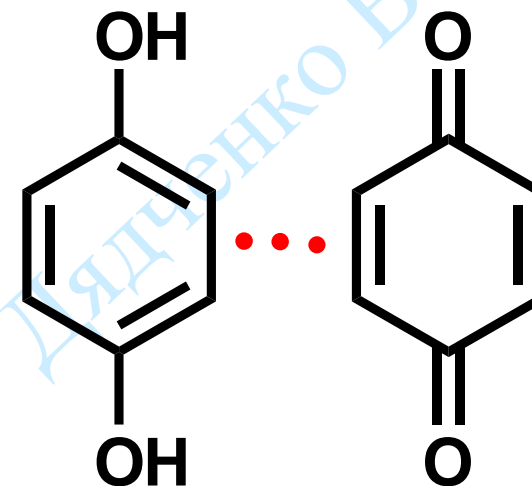
(синтез тестостерона)



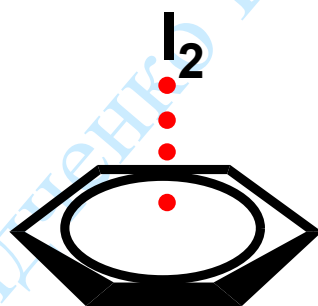
Молекулярные (донорно-акцепторные) комплексы



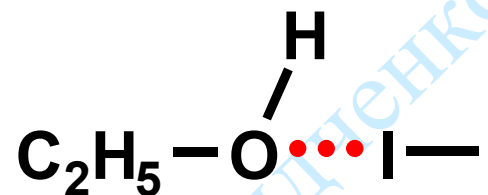
диоксан-дибромид



хингидрон
(черный)



розовый



коричневый

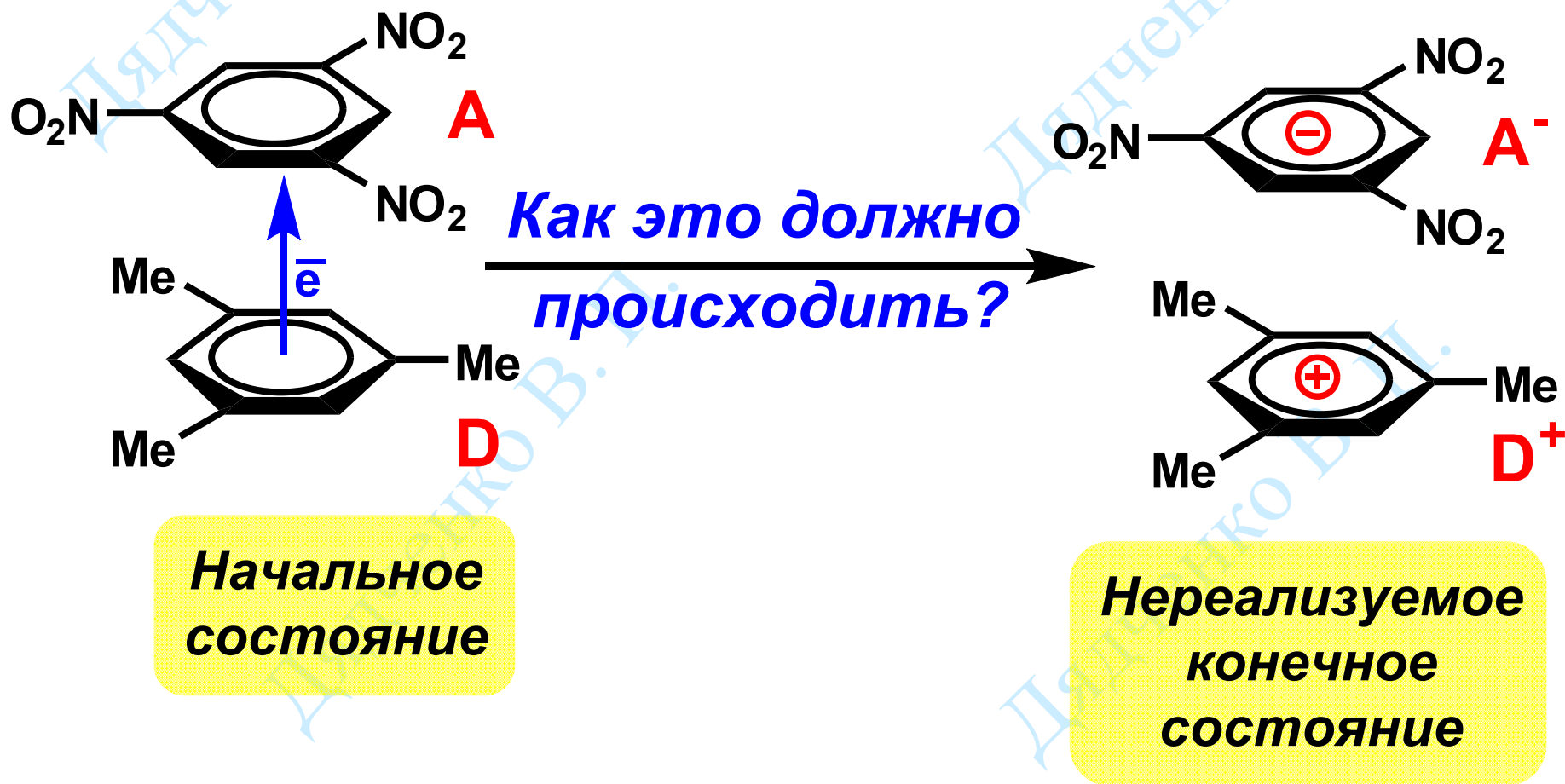
Нобелевская премия по химии за 1966 г.

**Молекулярная
орбиталь
1932 г.**

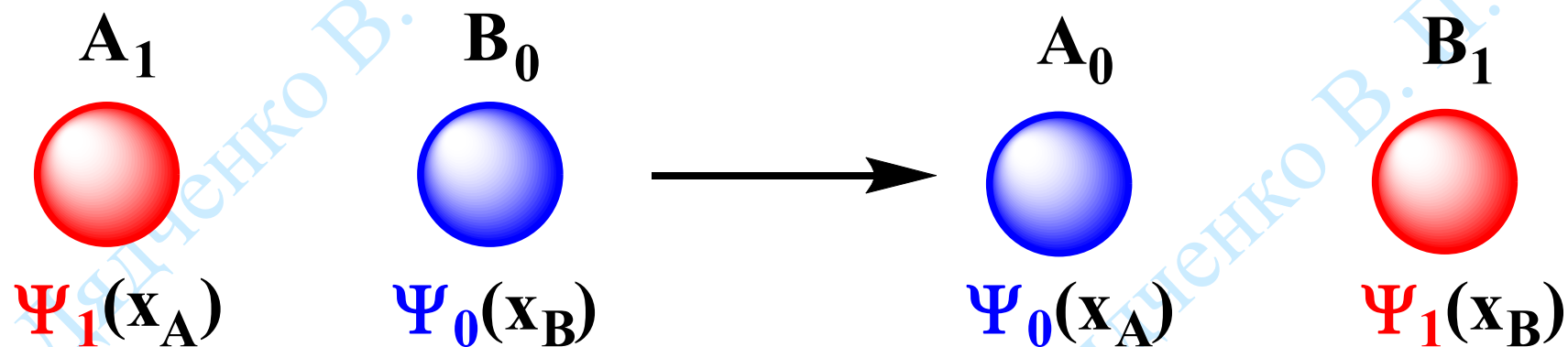


Robert Sanderson Mulliken
(1896 –1986)

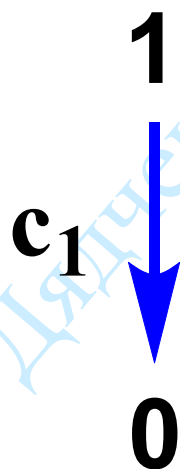
Полный перенос электрона (гипотетическая ситуация)



Обмен энергией между атомами



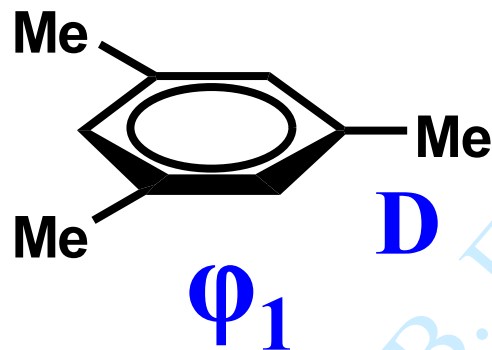
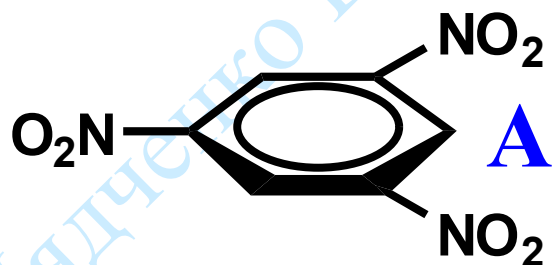
$$\Psi(x_A, x_B) = c_1 \Psi_1(x_A) \Psi_0(x_B) + c_2 \Psi_0(x_A) \Psi_1(x_B)$$



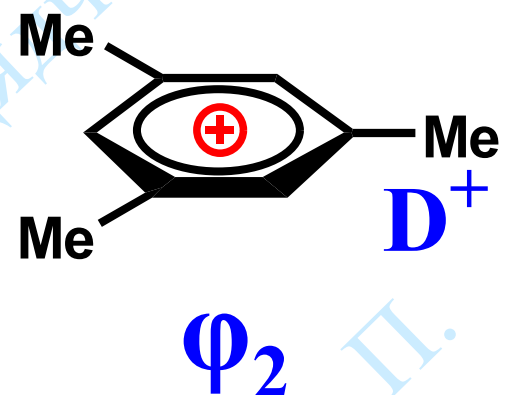
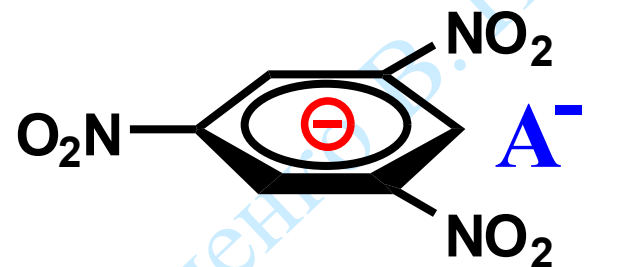
в процессе
квантового
перехода



Донорно-акцепторный комплекс (КПЗ)



Нет связи



Есть связь

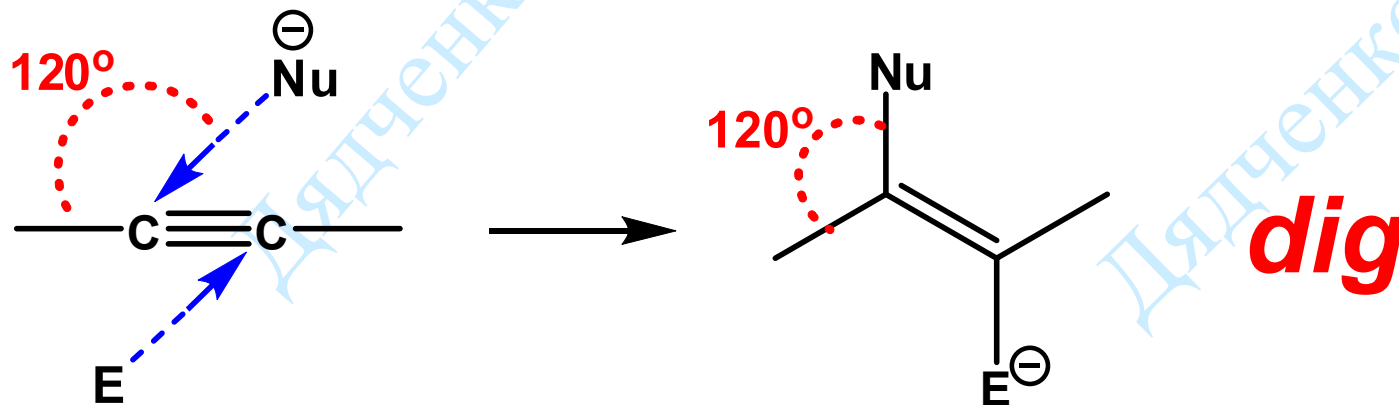
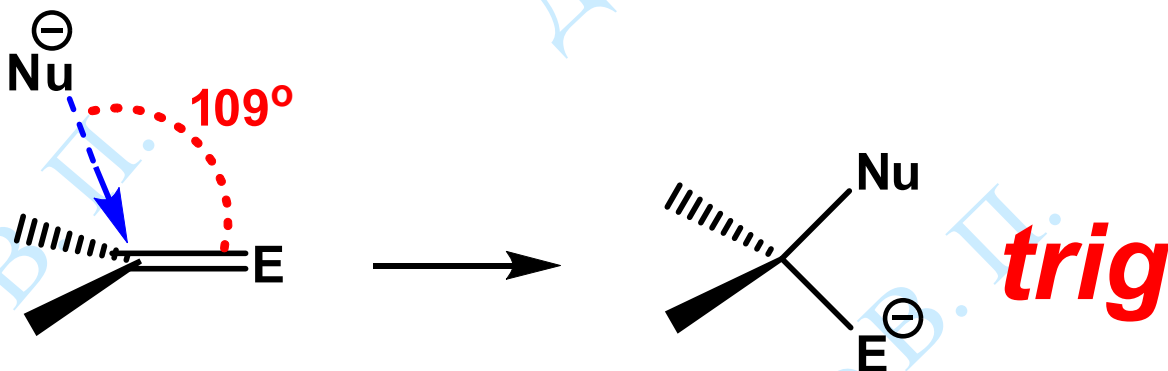
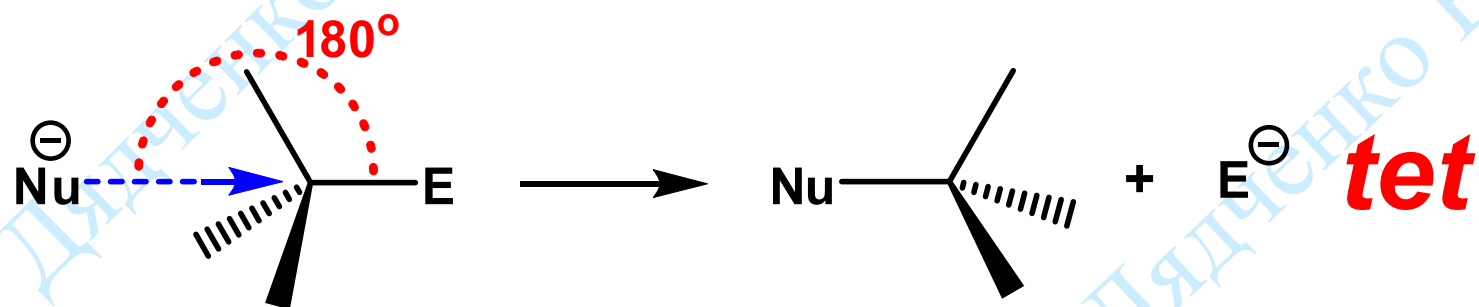
Реальная ситуация:

$$\Psi = c_1 \phi_1(\text{A}, \text{D}) + c_2 \phi_2(\text{A}^-, \text{D}^+) \quad (\text{КПЗ})$$

К правилам Болдуина

M. B. Smith, *Organic Synthesis*, 2nd Ed., McGraw-Hill, 2002, p. 517-523.

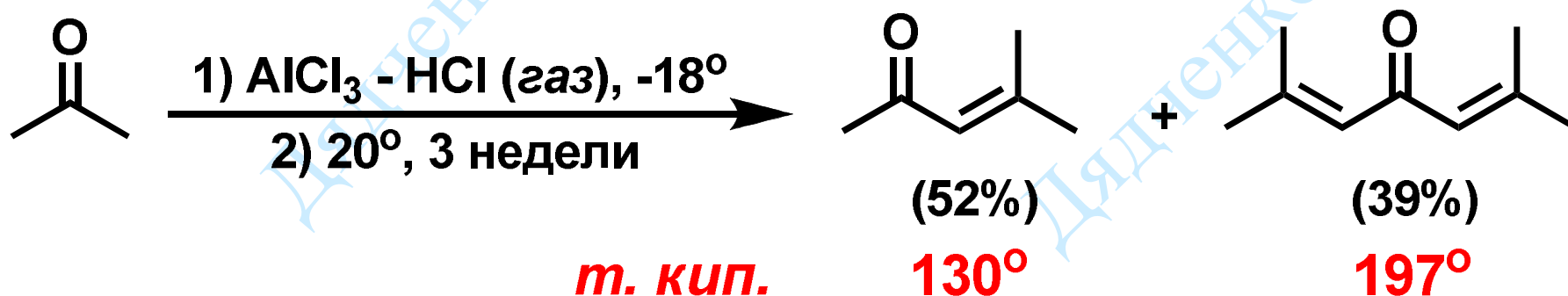
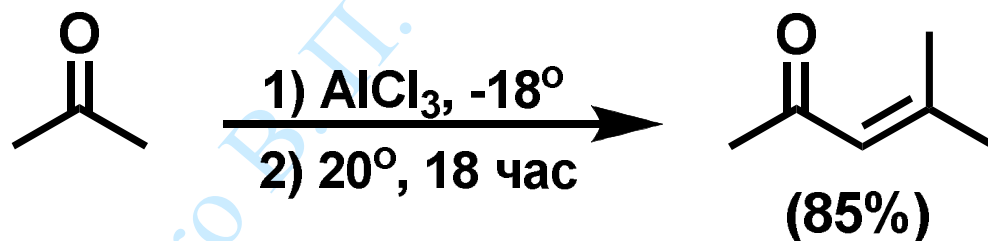
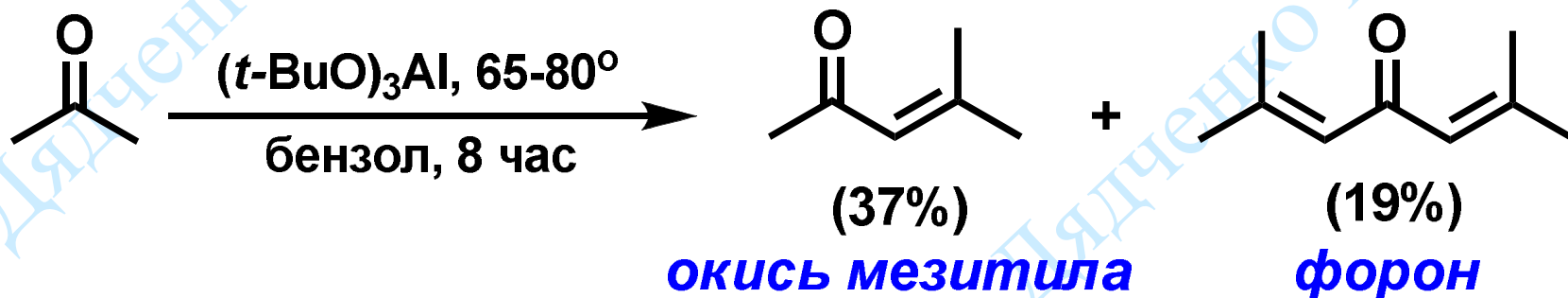
J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, p. 734.



Конденсация ацетона

W. Wayne, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 3401

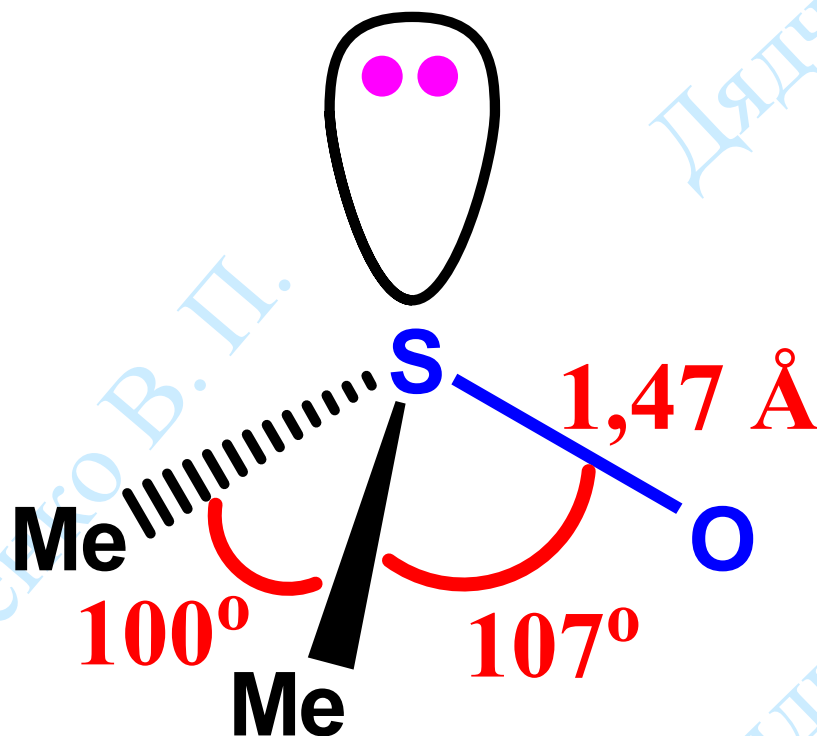
M. Konieczny, G. Sosnovsky, *Zietschr. Naturforsch.*, 1978, v. 33b, p. 454



Структура молекулы диметилсульфоксида

O. Bastiansen, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1948, v. 2, p. 702

R. J. Gillespie, *Angew. Chem.*, 1967, v. 79, p. 885



Порядок связи S-O = 1,5

Получение циклопропил-сульфониевой соли

B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3773

