

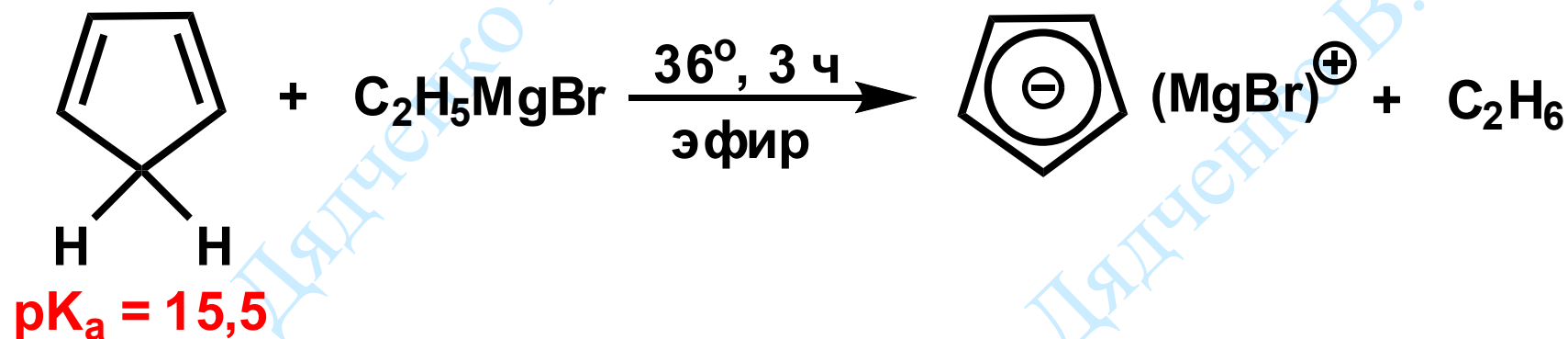
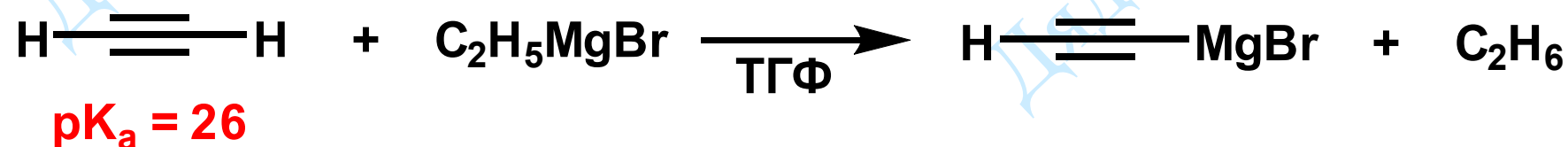
Методы органической химии

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

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

Лекция 17

Магнийорганические соединения реагируют только с достаточно сильными СН-кислотами:



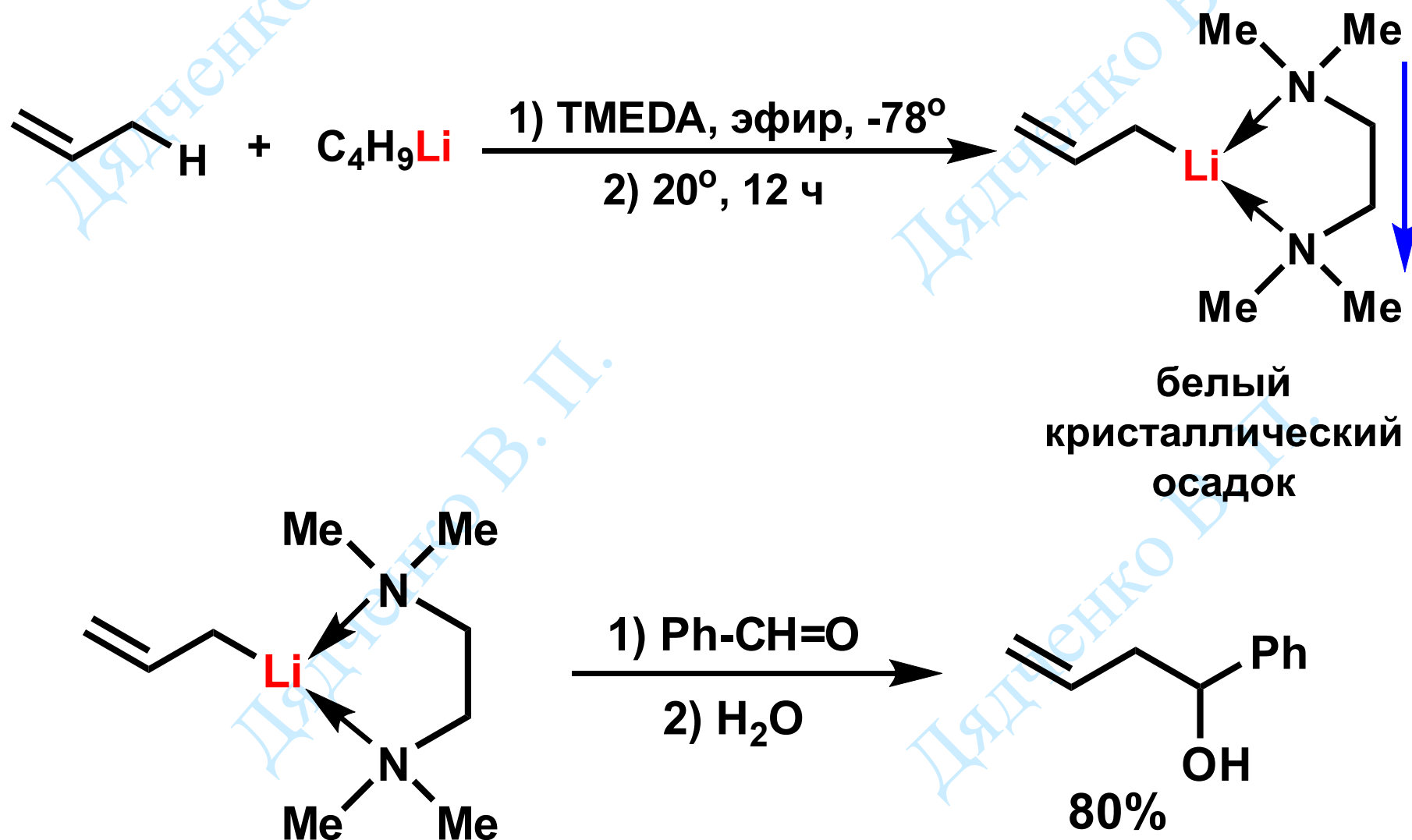
Алкильные производные лития реагируют
с большинством NH- и SH-кислот:



*Такие реакции называются
реакциями металлирования*

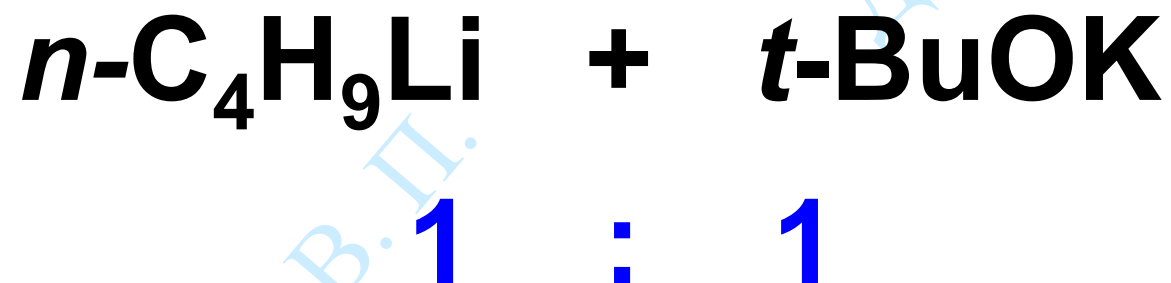
Металлирование пропилена

S. Akiyama, J. Hooz, *Tetrahedron Lett.*, 1973, v. 14, p. 4115



Смесь LICKOR

M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.*, 1967, v. 8, p. 9



супероснование

Обзоры, посвященные реакциям металлирования и супероснованиям

M. Schlosser,
Pure Appl. Chem., 1988, v. 60, p. 1627.

P. Caubère,
Chem. Rev., 1993, v. 93, p. 2317.

M. Schlosser,
Angew. Chem. Intern. Ed., 2005, v. 44, p. 376.

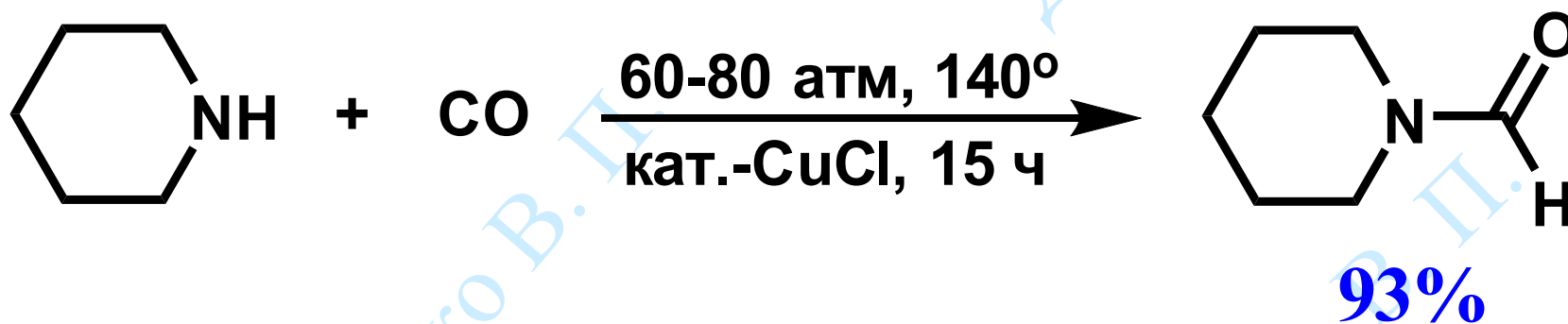
Литий- и магнийорганические
соединения - это:

- 1) *сильные основания;*
- 2) *выраженные нуклеофилы.*

N-Формилпиперидин

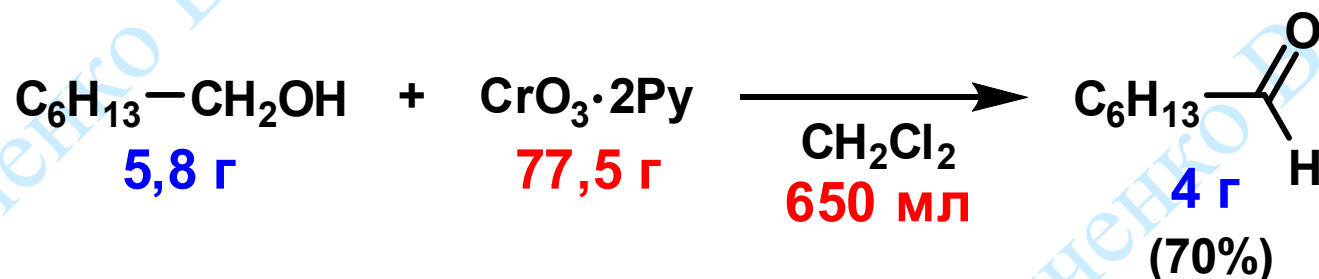
T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hirota, Y. Ito,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, v. 42, p. 2610



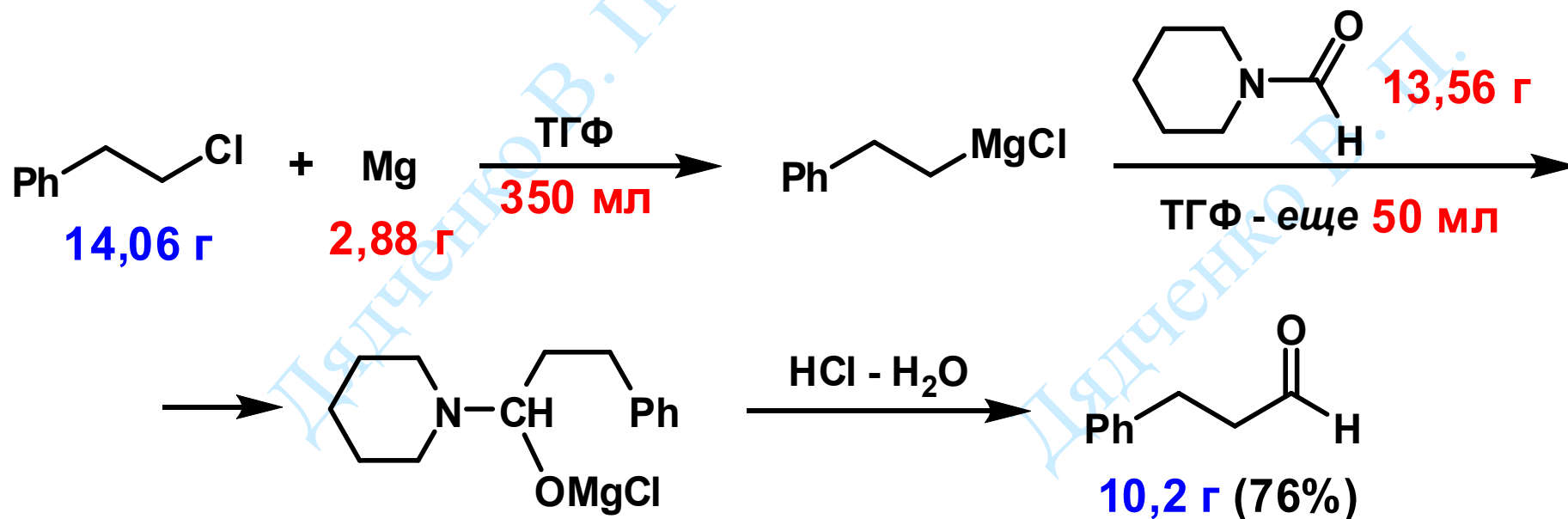
Синтез альдегида по Дж. Коллинзу

J. C. Collins, W. W. Hess, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 644



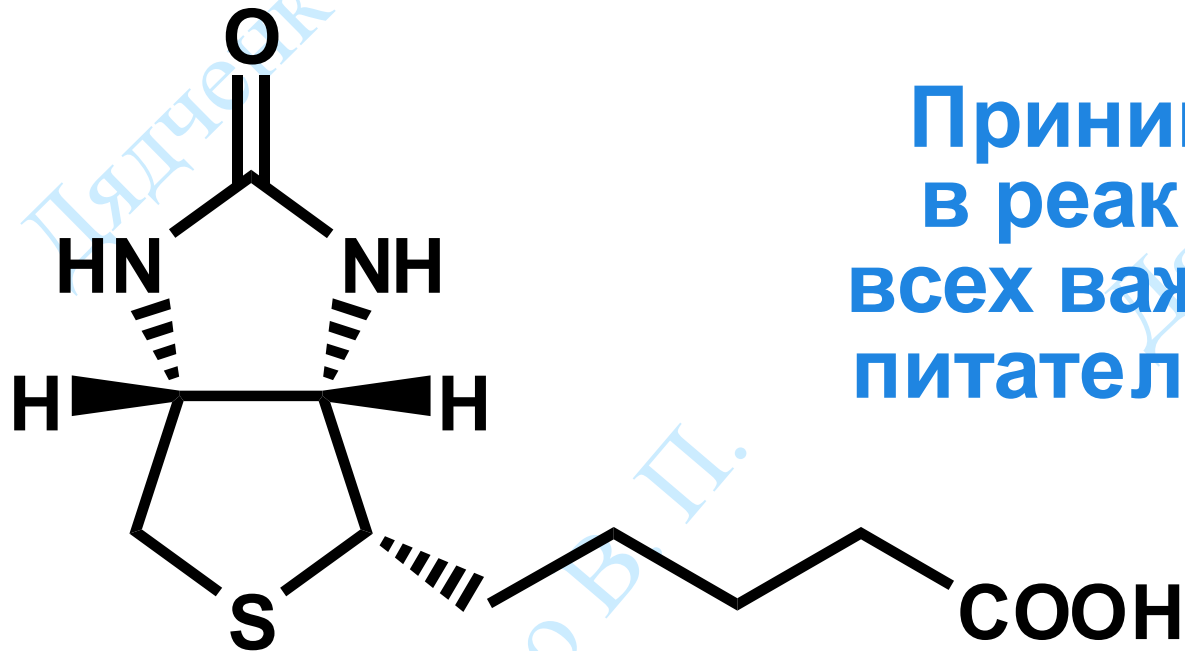
Синтез альдегида по Г. Ола

G. A. Olah, M. Arvanaghi, *Org. Synth. Coll. Vol. 7*, 1990, p. 451



Биотин

(витамин H, витамин B7, кофермент R)



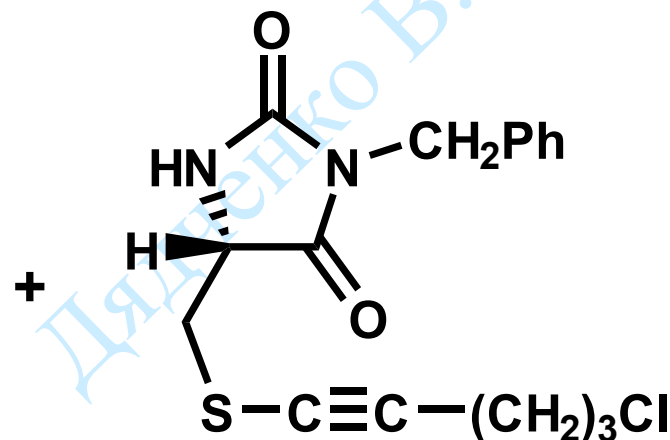
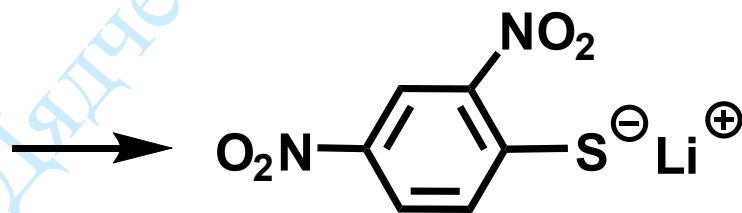
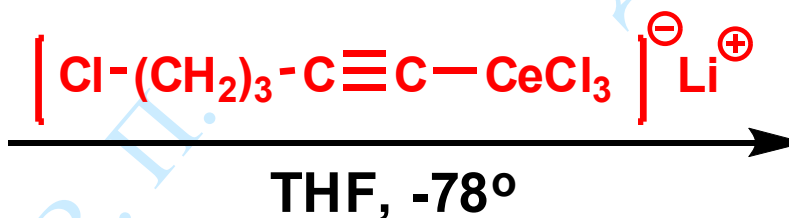
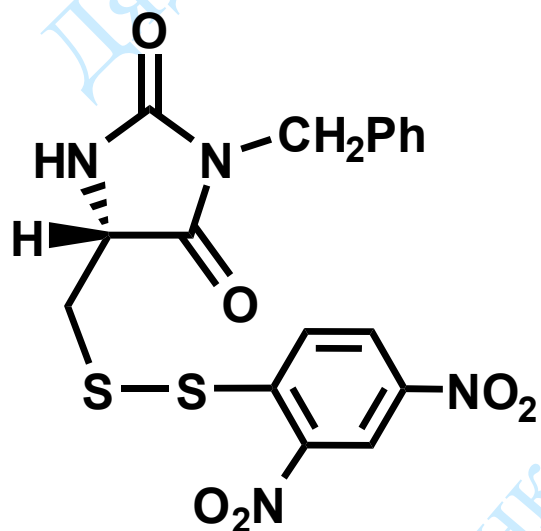
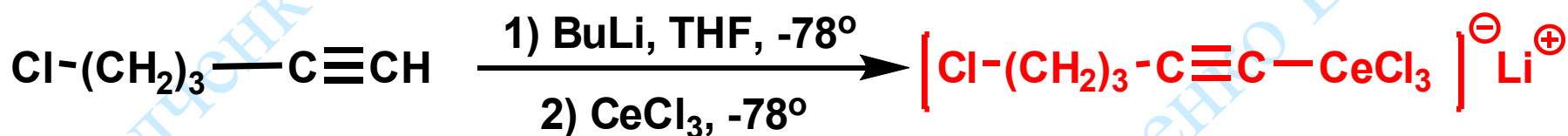
Принимает участие
в реакциях обмена
всех важнейших групп
питательных веществ

Способствует поддержанию в норме
состояния кожи и волос.

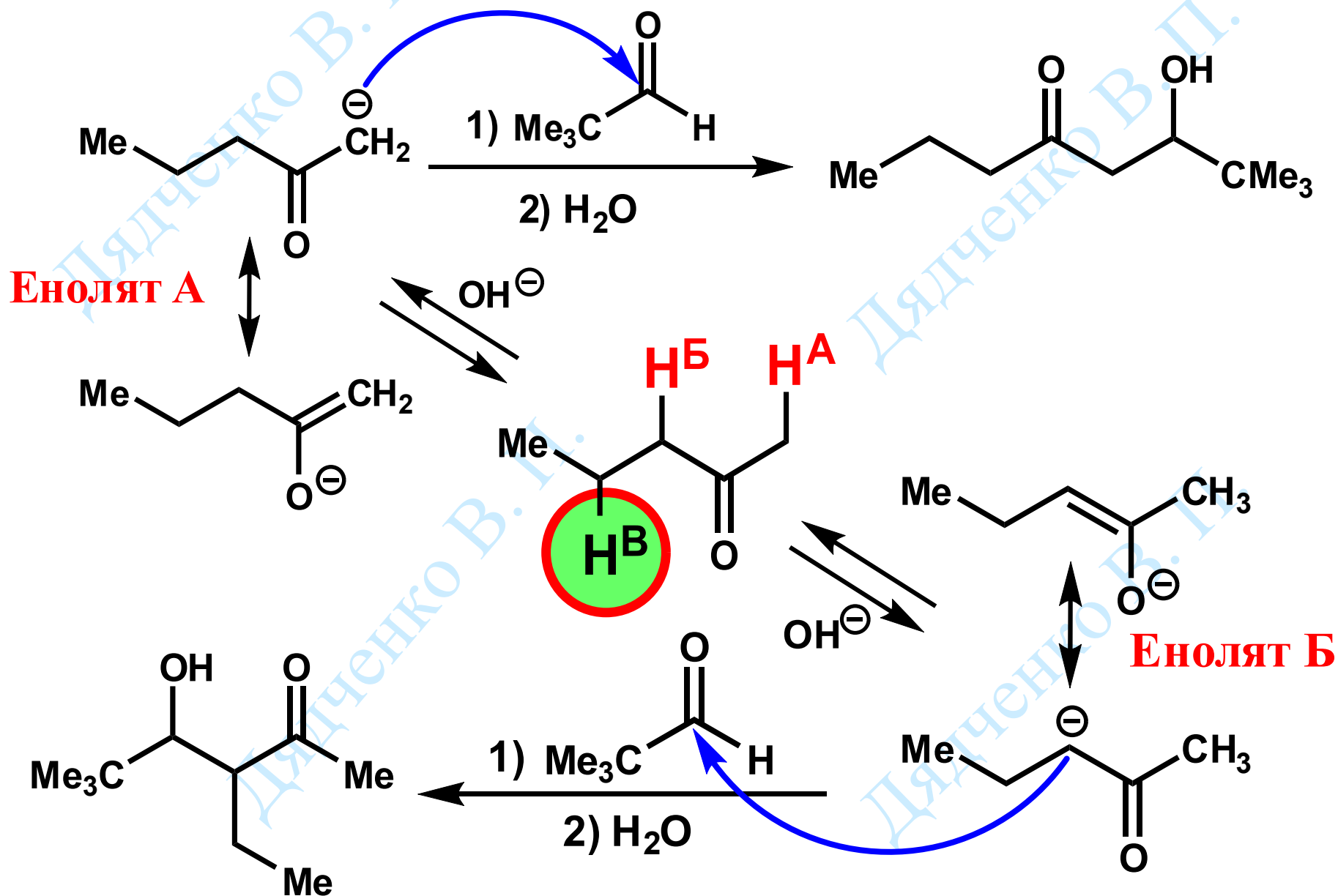
Для интенсивно тренирующихся спортсменов
потребность в биотине возрастает.

Одна из стадий синтеза биотина

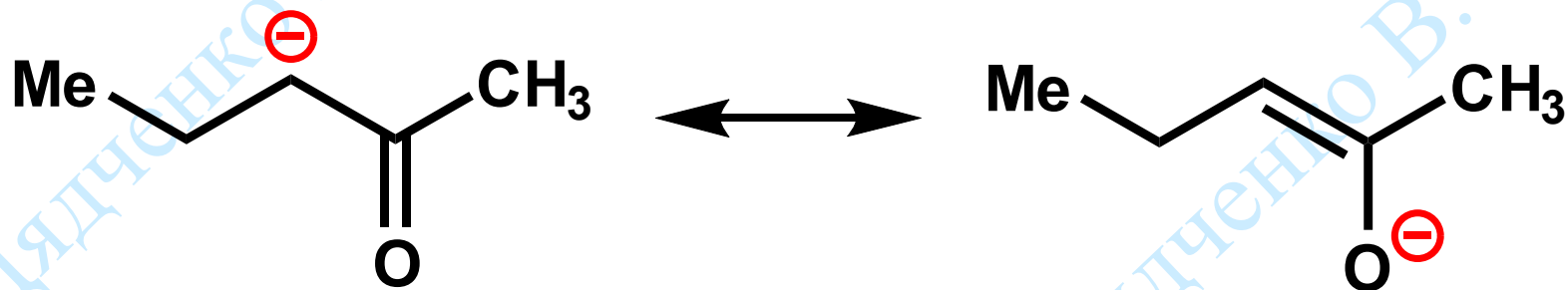
E. J. Corey, M. N. Mehrotra, *Tetrahedron Lett.*, 1988, v. 29, p. 57



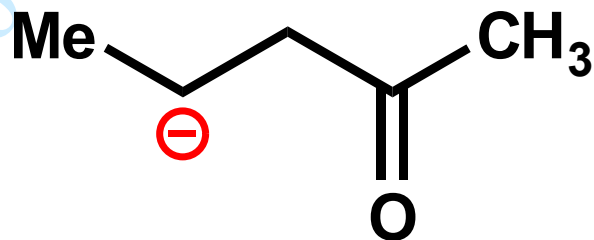
Альдольная конденсация



Енолят



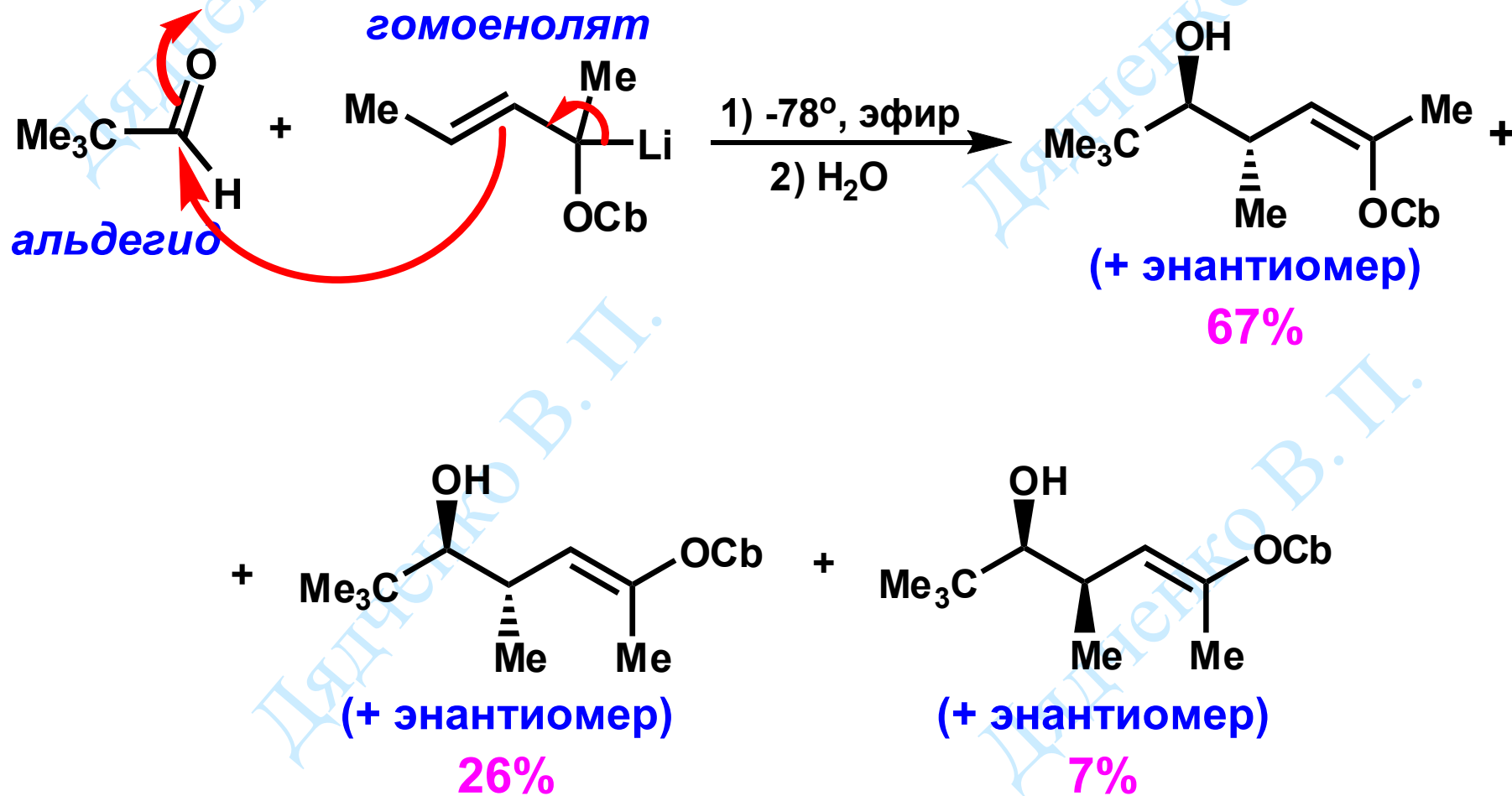
Гомоенолят



гипотетический

Гомоальдольное присоединение

D. Hoppe, A. Hanko, F. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülse,
Chem. Ber., 1985, Bd 118, S. 2822



Диастереоселективность в альдольной конденсации

C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. Van Derveer,
J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 1296

1. Простая диастереоселективность

наблюдается в альдольной конденсации
между ахиральным альдегидом
и ахиральным кетоном.

2. Диастереофациальная селективность

наблюдается в тех случаях, когда либо енолят,
либо карбонильная компонента конденсации
имеют асимметрический атом
рядом с реакционным центром.

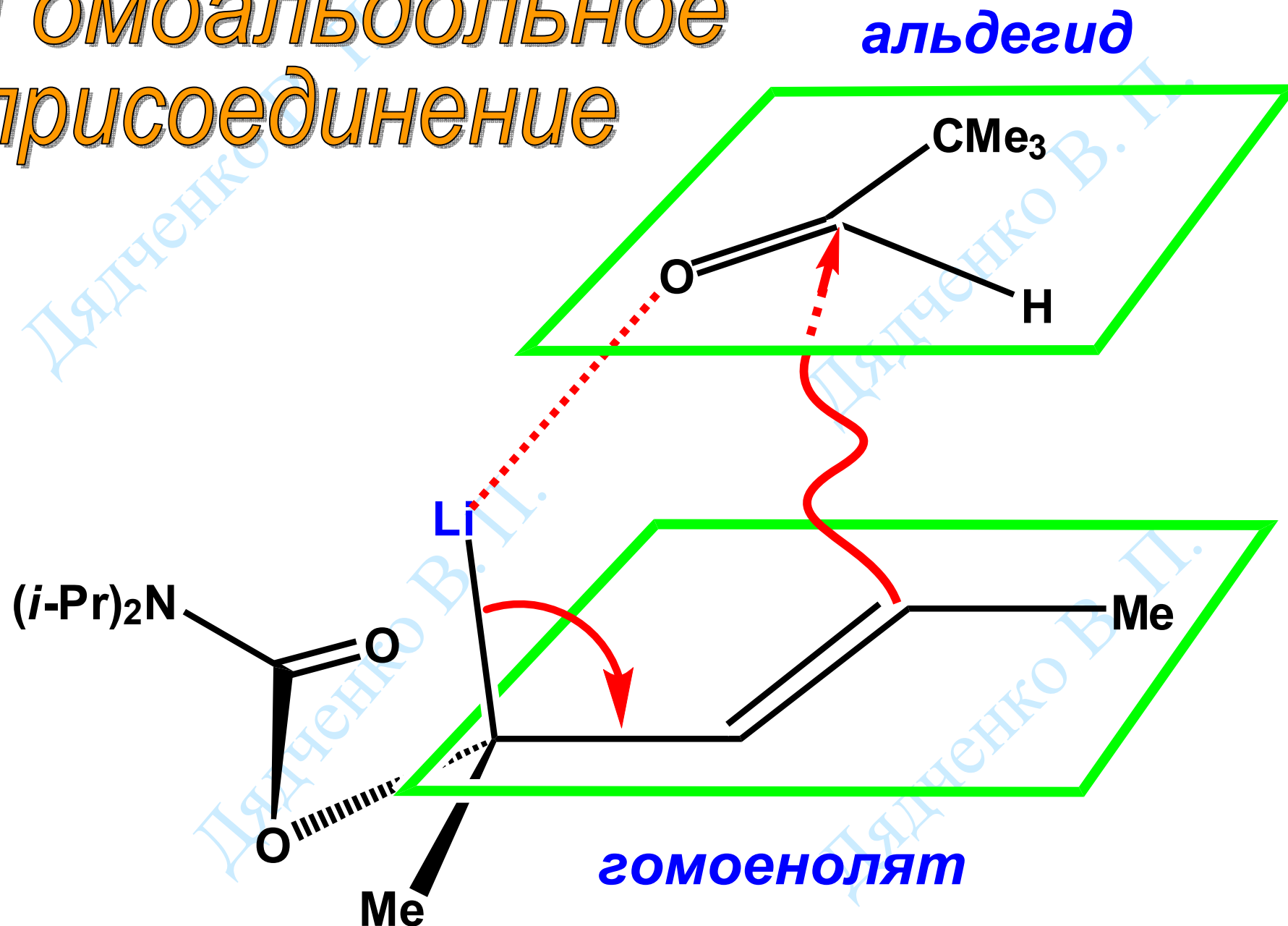
Диастереоселективность в альдольной конденсации

C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. Van Derveer,
J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 1296

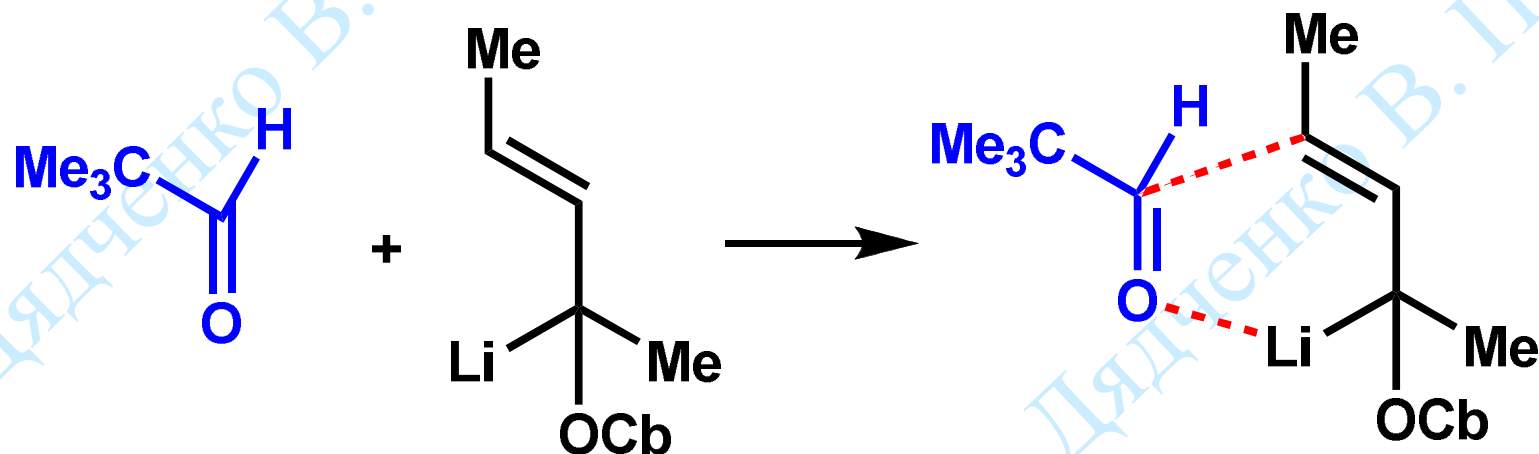
3. Двойная стереодифференциация

наблюдается в тех случаях,
когда оба компонента конденсации
имеют стереогенные центры.

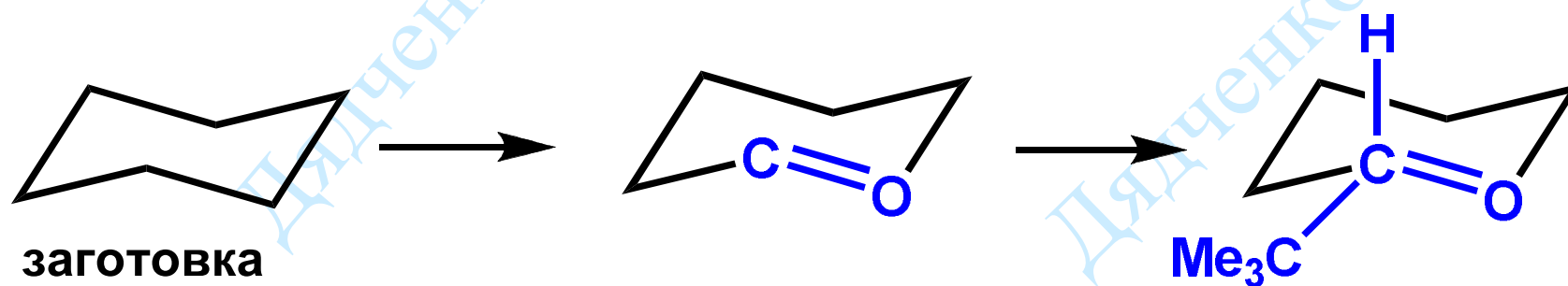
Гомоальдольное присоединение



Модель Циммермана-Трэкслер

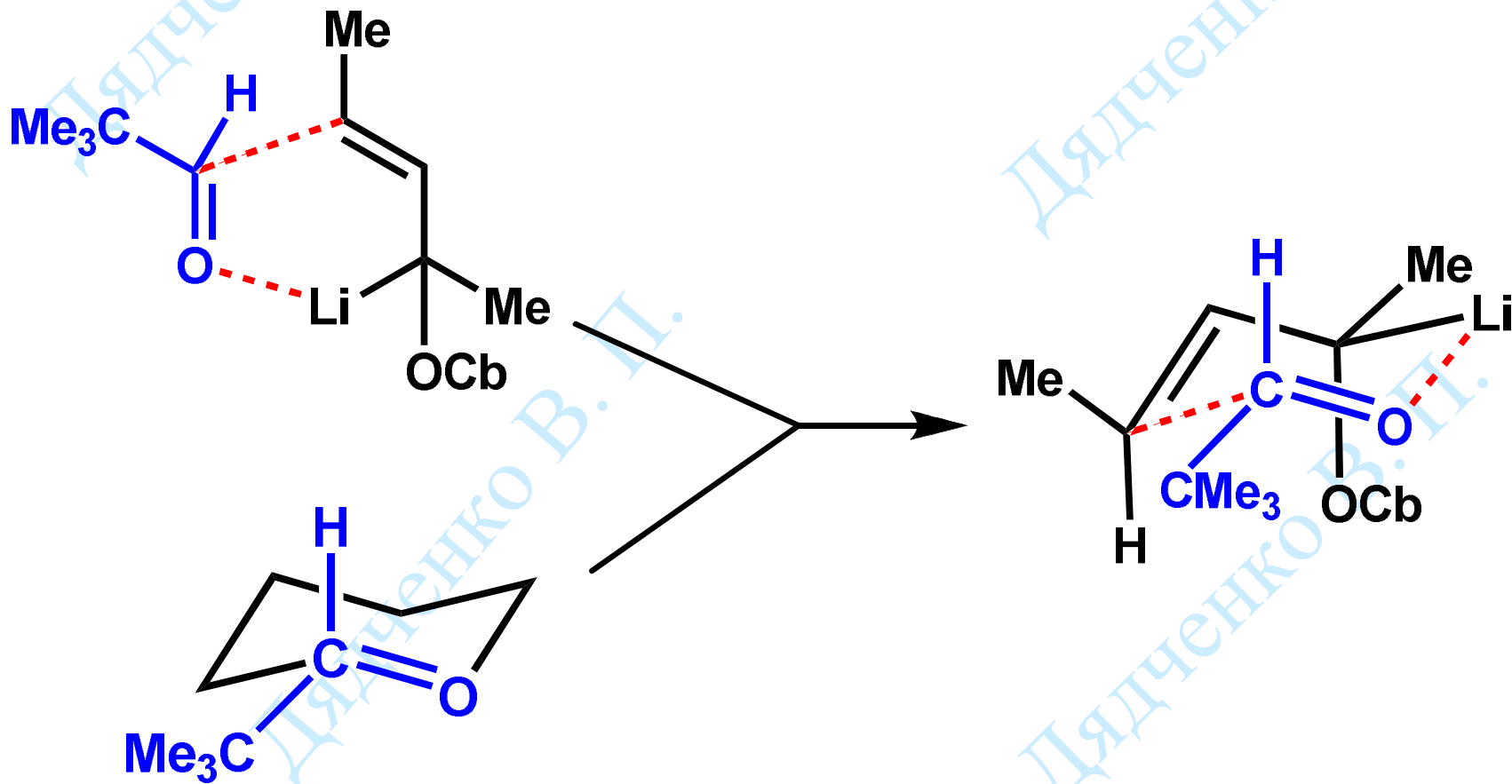


Первый этап построения
переходного состояния:

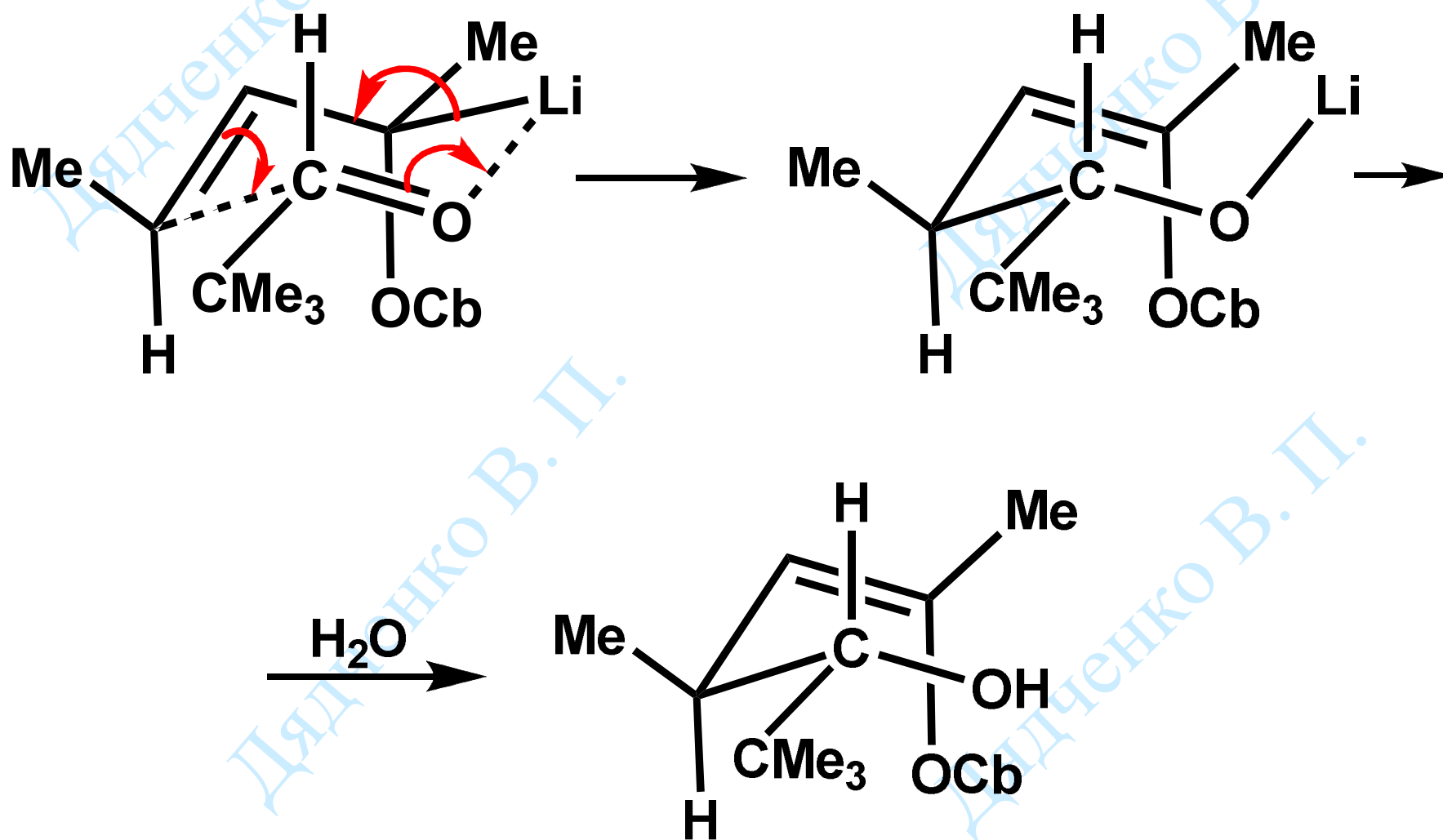


Модель Циммермана-Трэкслер

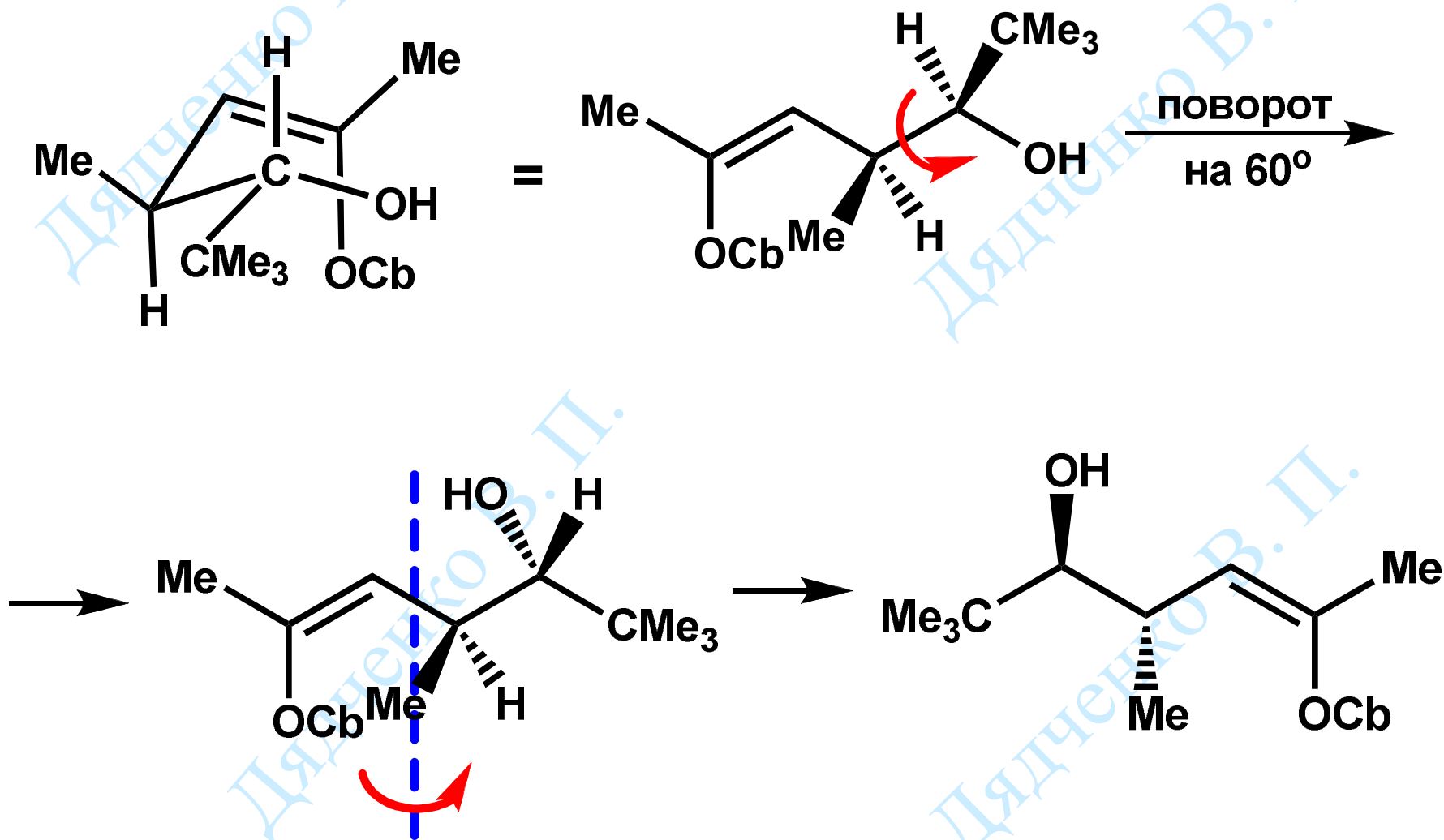
Дальнейшие действия:



Гомоальдольное присоединение



Преобразование формулы



Гомоальдольное присоединение

D. Hoppe, A. Hanko, F. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülse,
Chem. Ber., 1985, Bd 118, S. 2822

