

Методы органической химии

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

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

Лекция 19

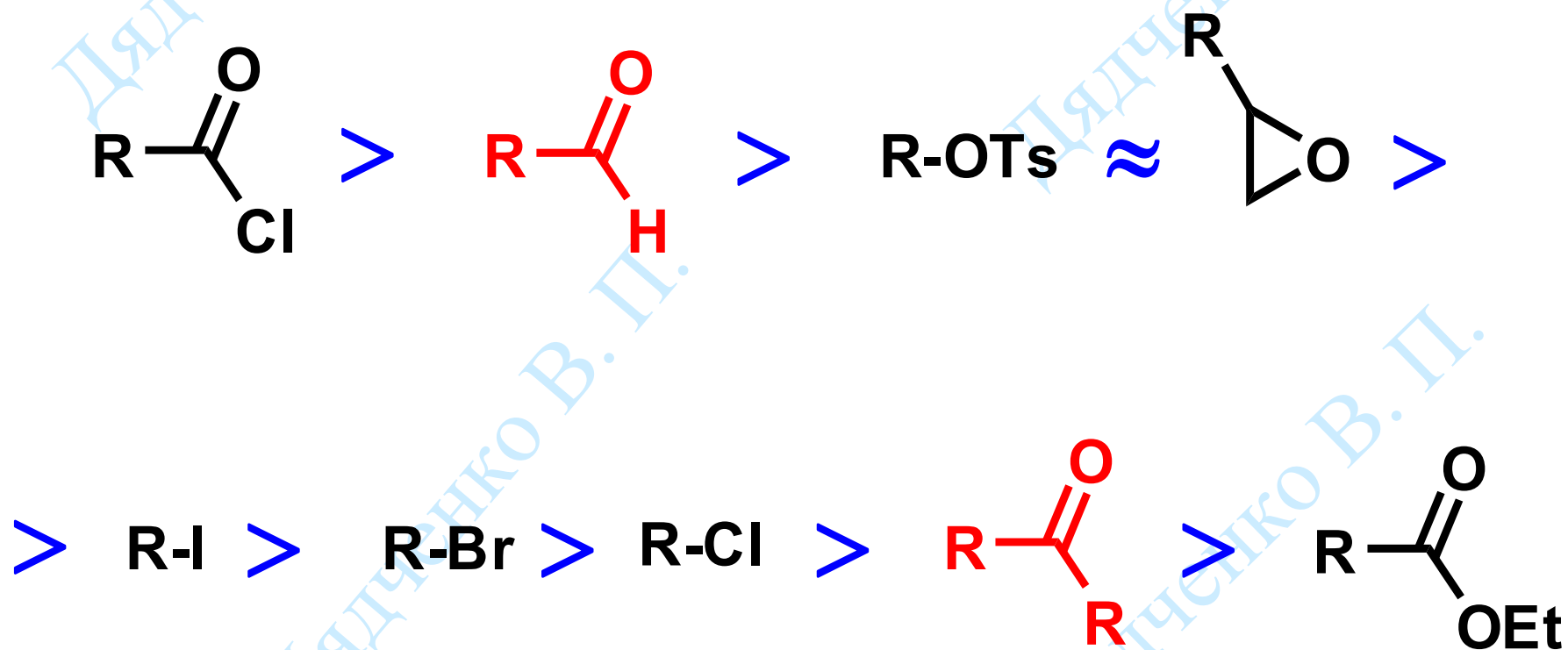
Применение купратов

- 1) Сочетание с алкилгалогенидами и тозилатами.
- 2) Присоединение к эпоксидам и оксетанам.
- 3) Присоединение к α,β -енонам.
- 4) Карбокуприрование.

Реакции сочетания купратов с алкилгалогенидами и тозилатами

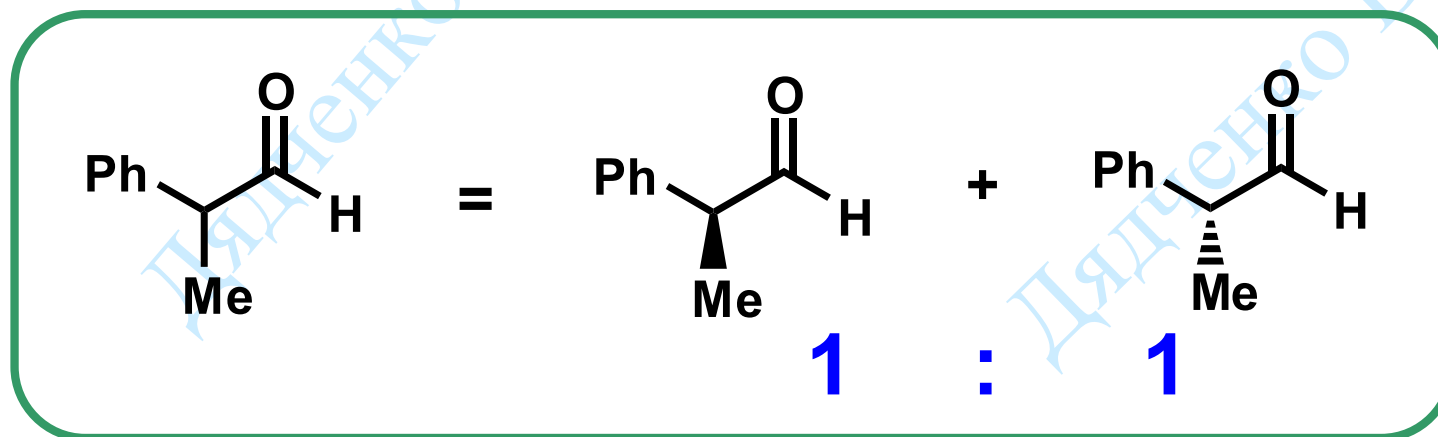
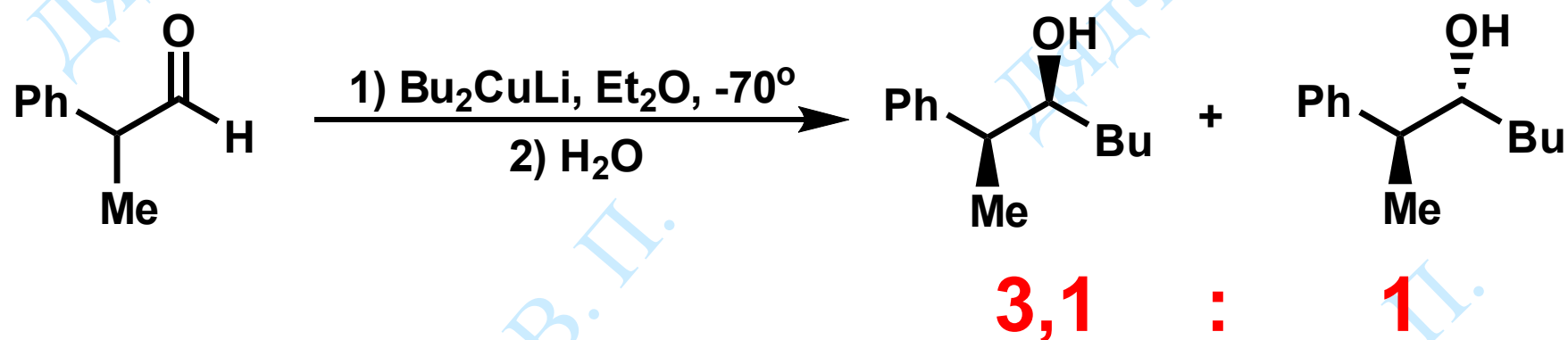
1. Наилучшие результаты получаются в случае **первичных** алкилгалогенидов и алкилтозилатов.
2. **Вторичные** алкилгалогениды дают низкие выходы продуктов сочетания с купратами.
3. **Третичные** алкилгалогениды не реагируют с купратами в тех условиях, в которых хорошо проходит сочетание с первичными алкилгалогенидами.

Реакционная способность органокупратов

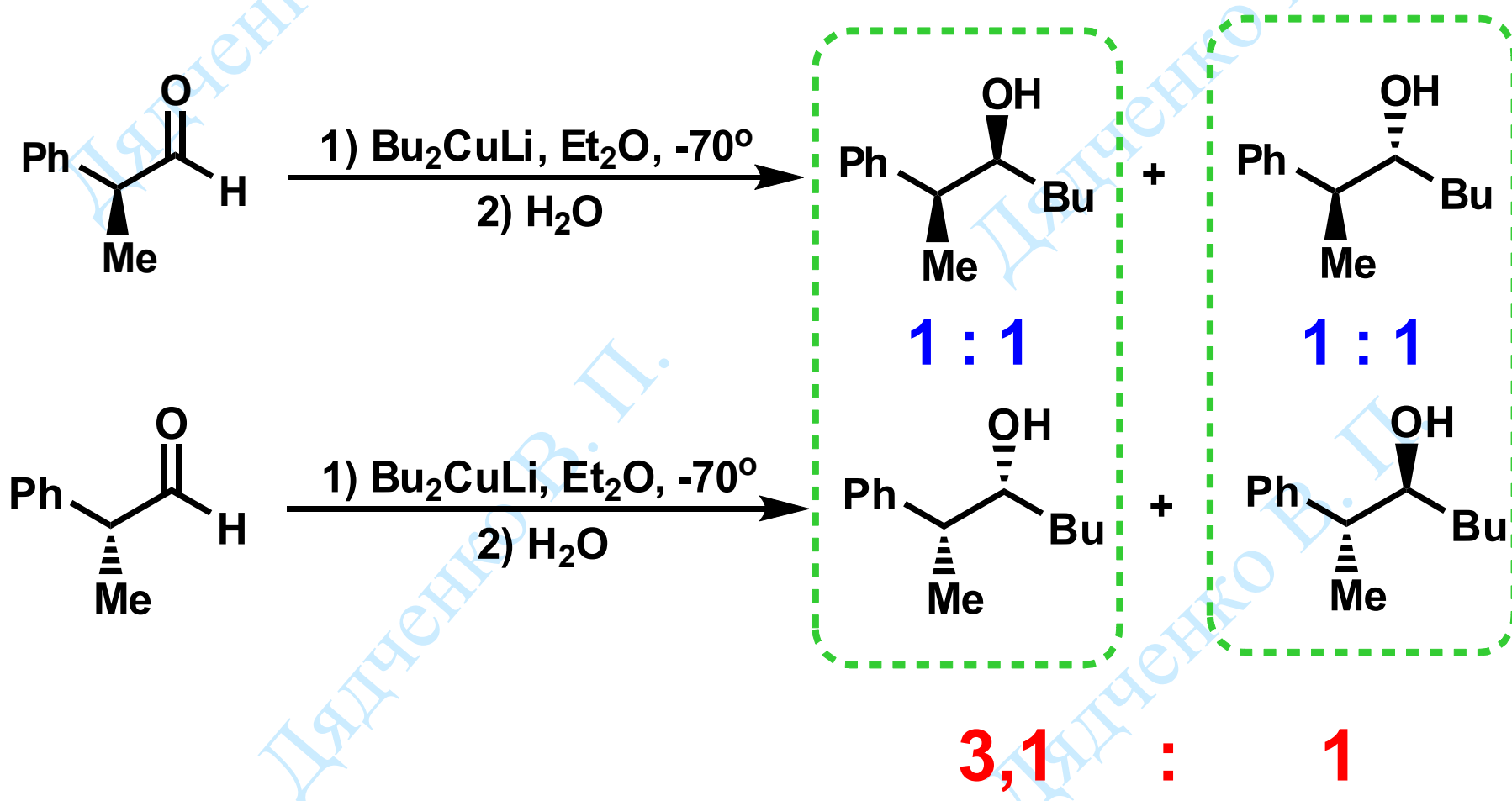


Диастереоселективность присоединения купрата к альдегиду

S. Matsuzawa, M. Isaka, E. Nakamura, I. Kuwajima,
Tetrahedron Lett., 1989, v. 30, p. 1975.



Диастереоселективность присоединения купрата к альдегиду



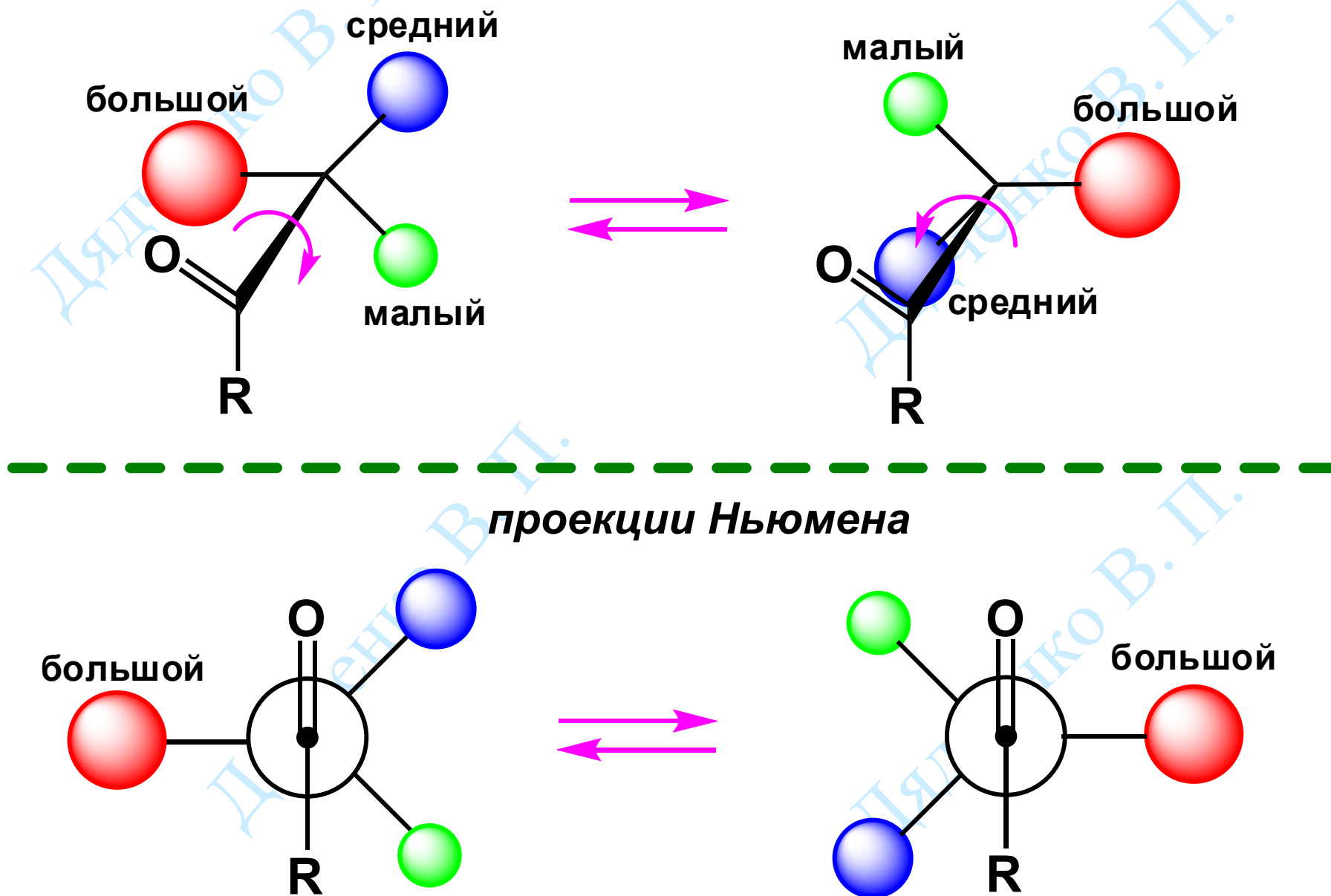
Диастереофациальная селективность

Модель Фелкина-Ана

**M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent,
Tetrahedron Lett. 1968, 18, p. 2199;**

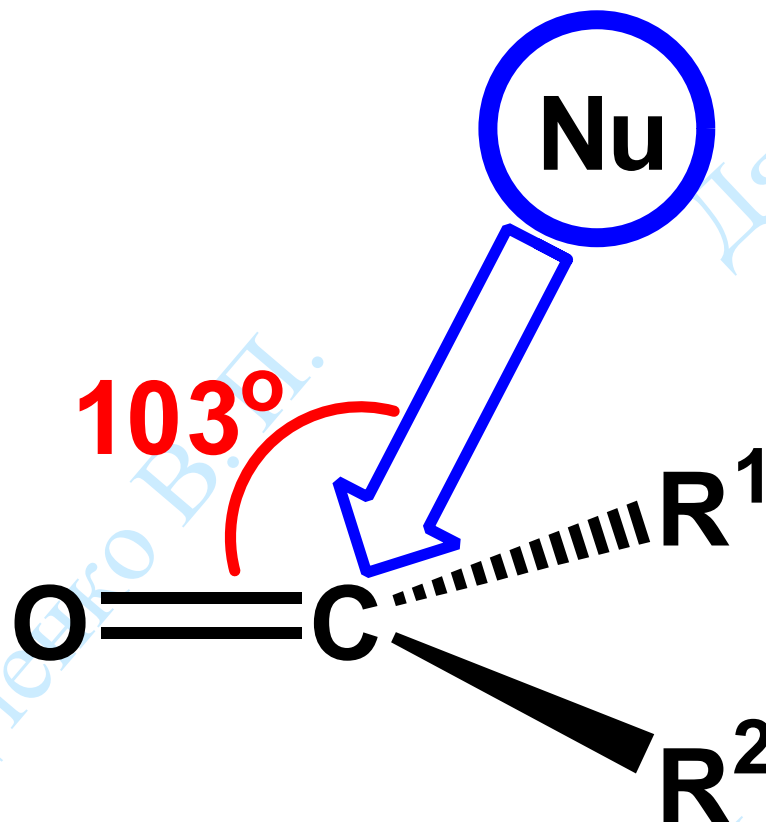
**N. T. Ahn, O. Eisenstein,
Tetrahedron Lett. 1976, 3, p.155**

Модель Фелкина-Ана

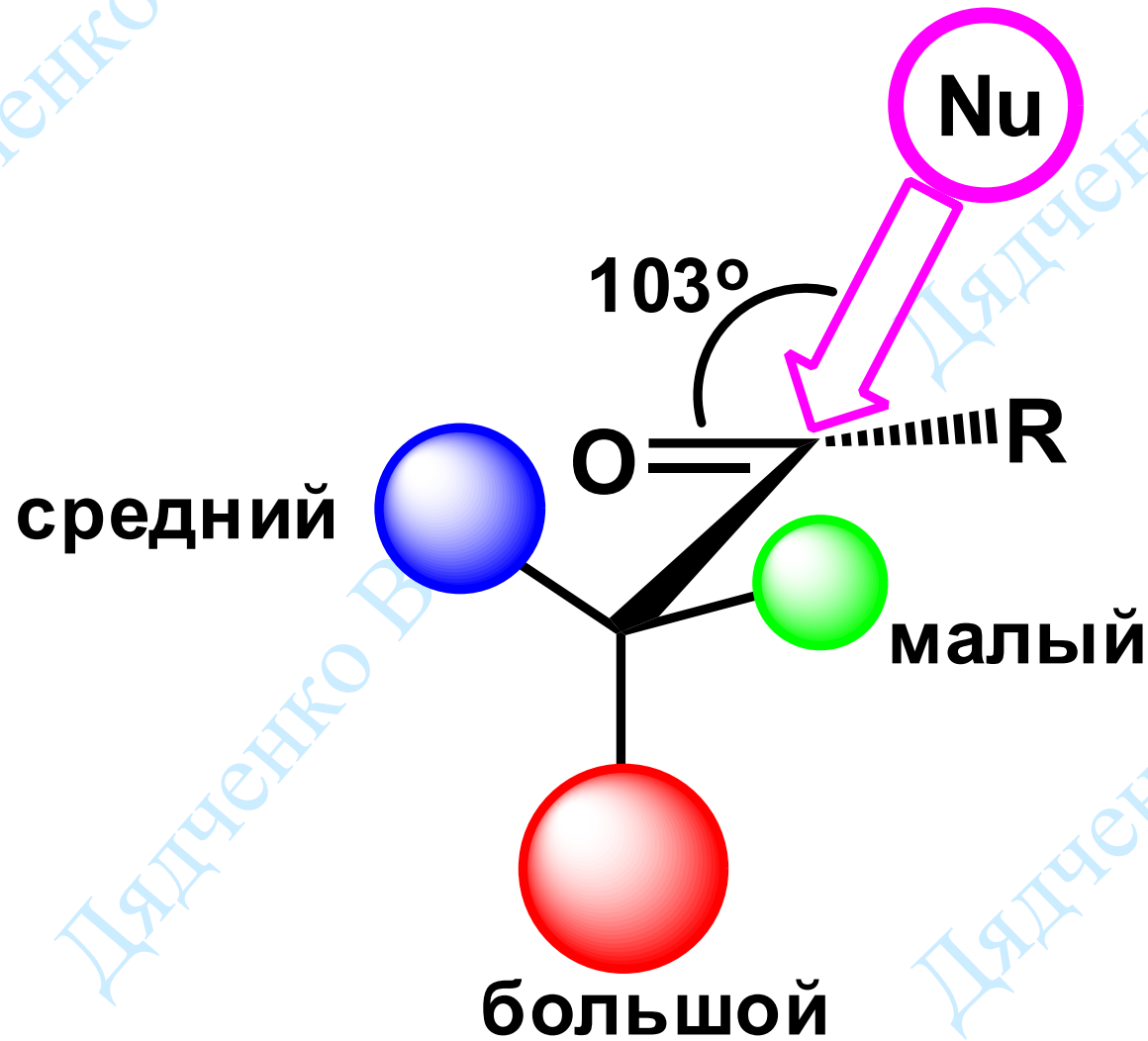


Правило Бюрги-Дунитца

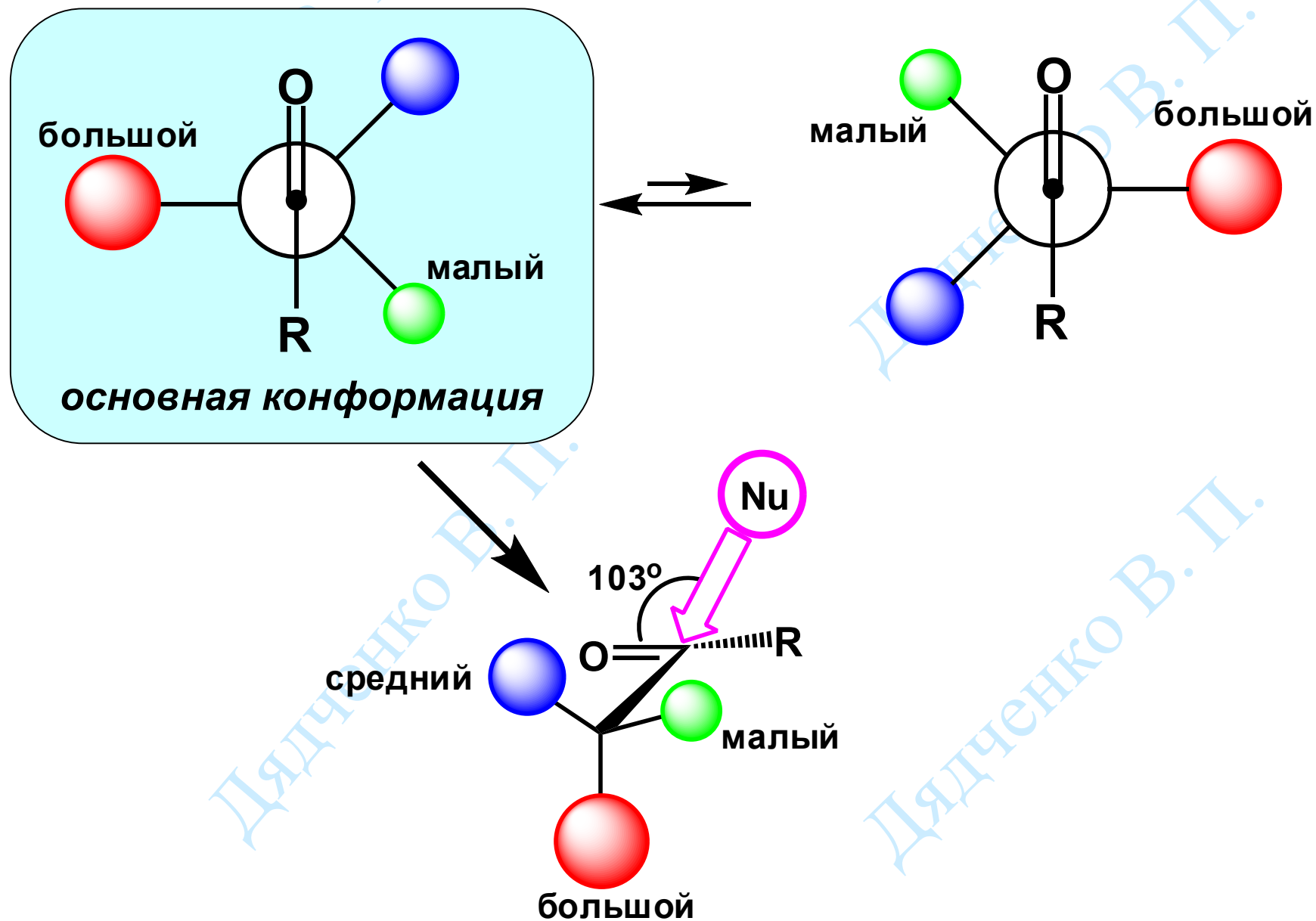
H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, v. 95, p. 5065



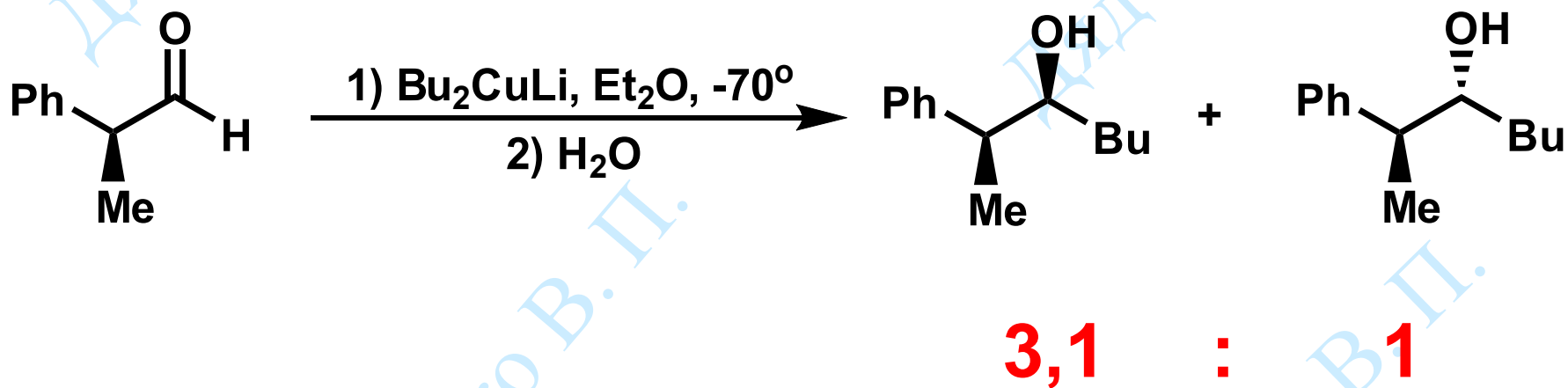
Модель Фелкина-Ана



Модель Фелкина-Ана

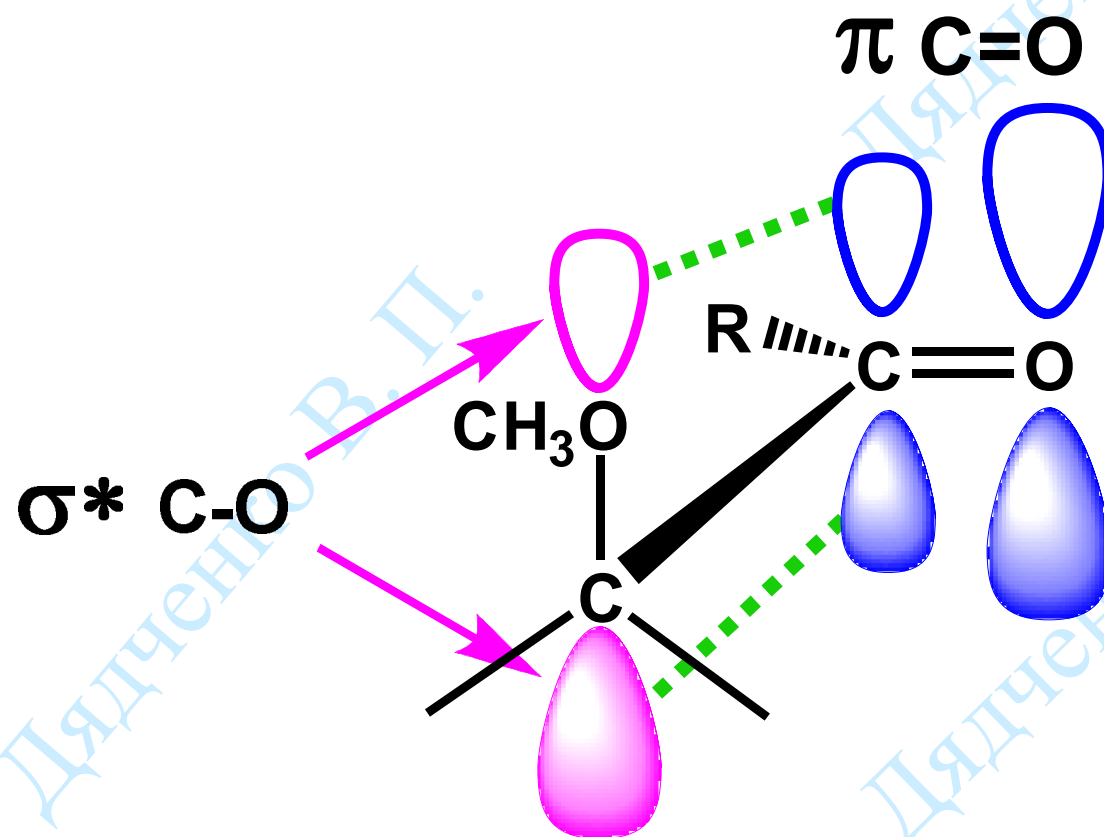


Диастереоселективность присоединения купрата к альдегиду



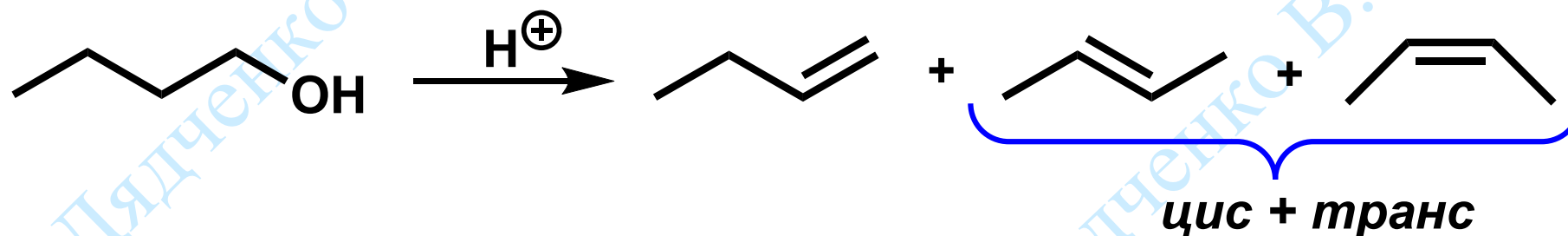
Гиперконъюгация группы C=O с акцепторным заместителем

A. Mengel, O. Reiser, *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p. 1191



Дегидратация бутанола-1

W. G. Young, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, v. 52, p. 1964



Катализатор, температура	Выходы продуктов, %	
60% H_2SO_4 , 140-160°	0,1	99,9
P_2O_5 , 100-140°	0,2	99,8
H_3PO_4 на пемзе, 390-400°	19,1	80,9
$AlPO_4$, 440-450°	56,0	44,0
Al_2O_3 , 340-370°	72,9	27,1