

Методы органической химии

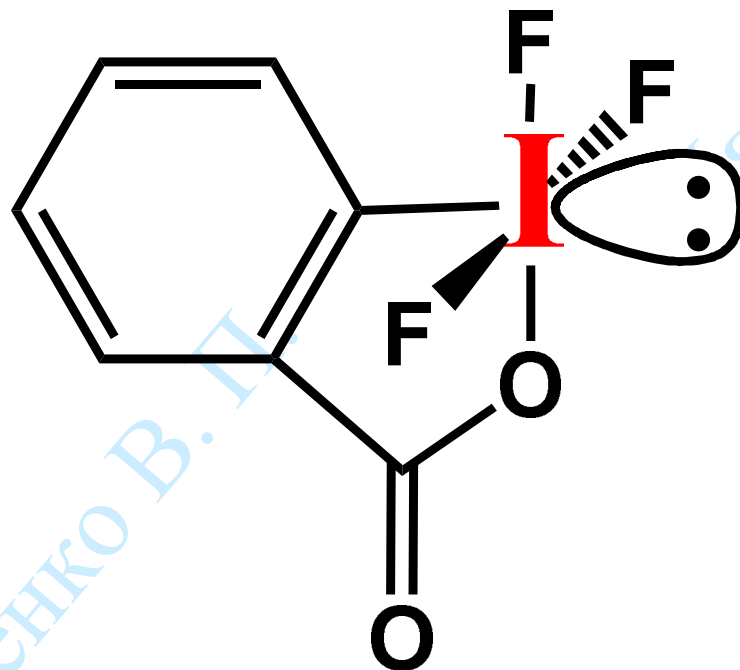
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

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

Лекция 14

Строение периодинана

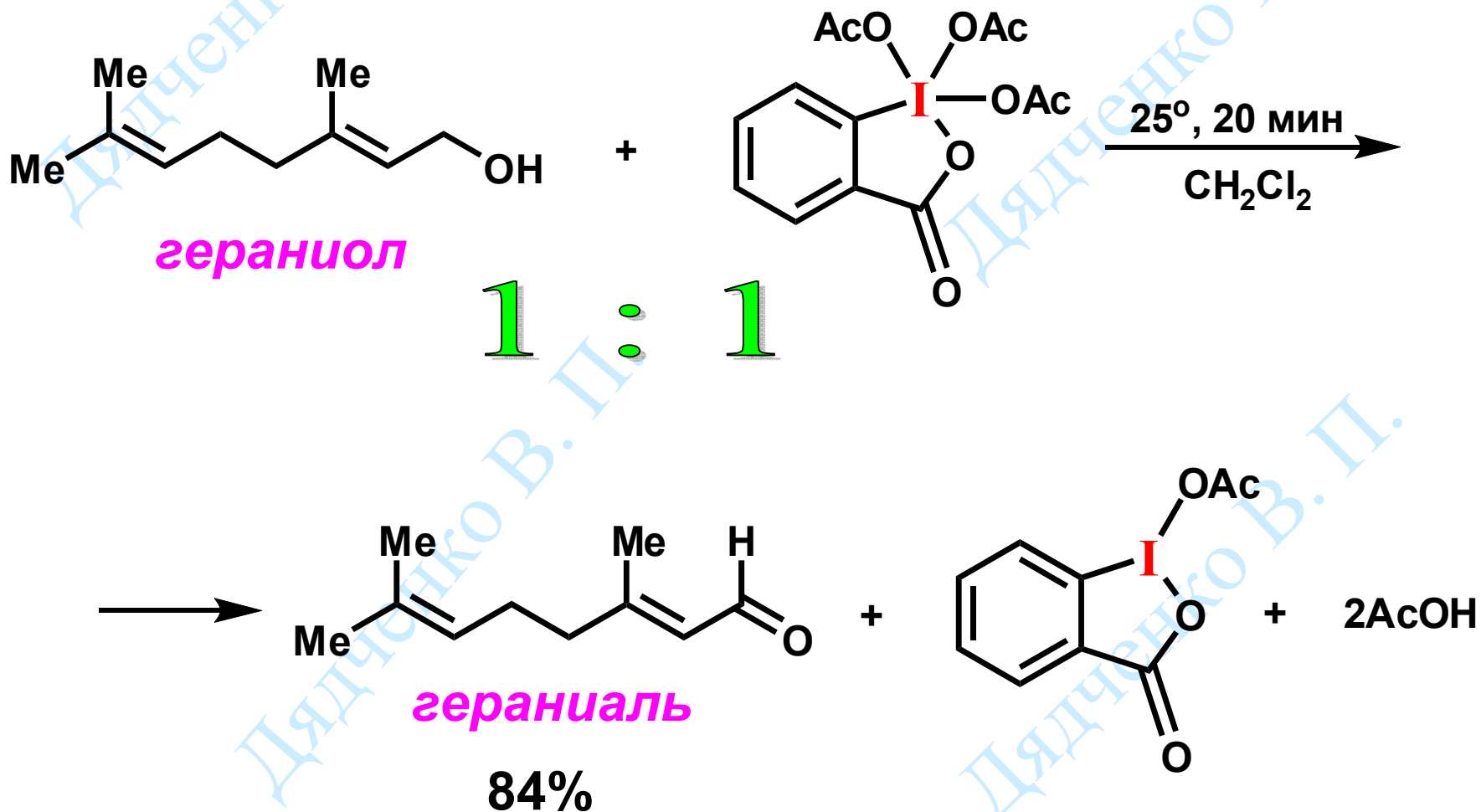
R. L. Amey, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 5294



**Псевдо-октаэдрическая
координация иода**

Окисление периодинаном

D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, p. 7277



Окисление периодинаном

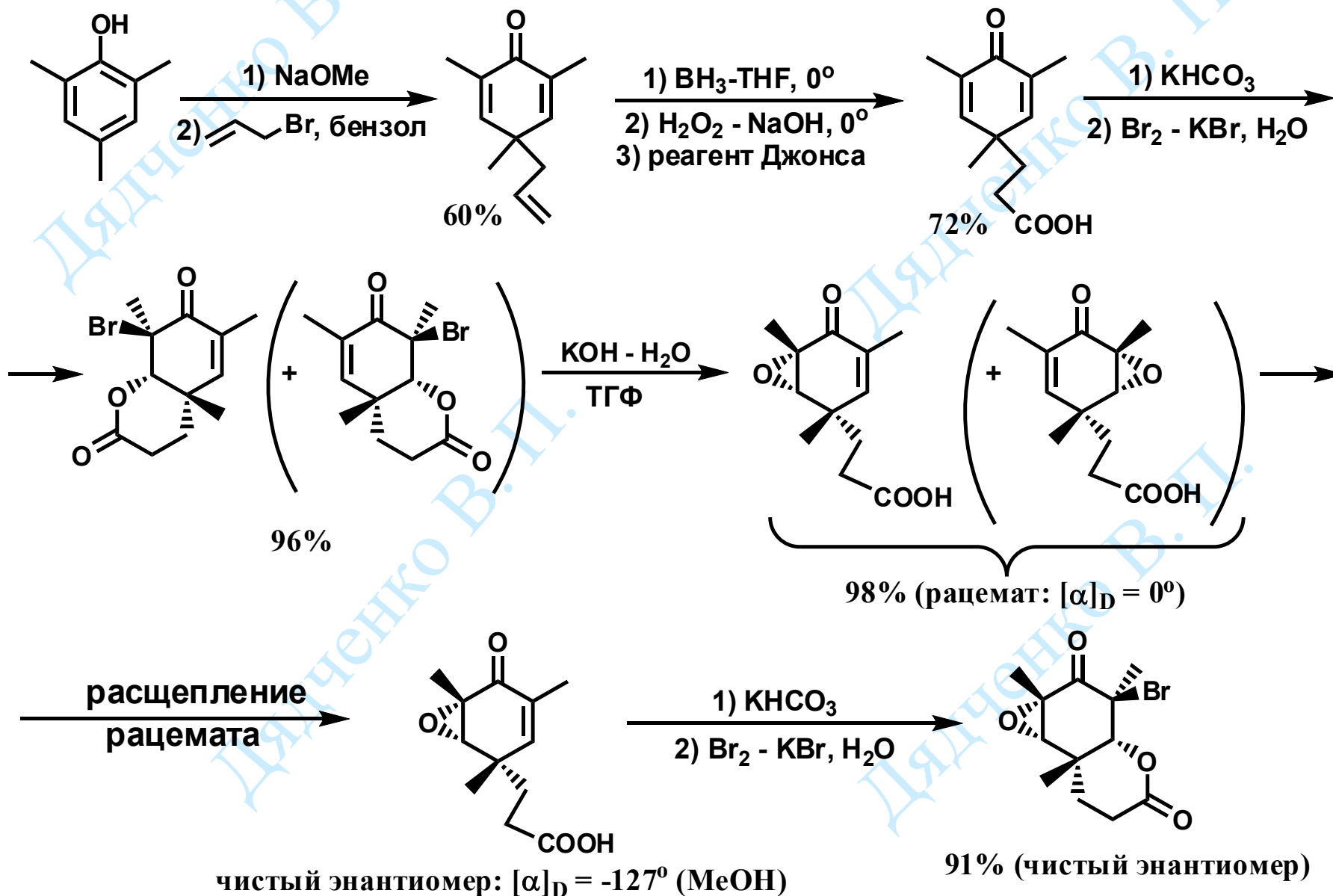
J. Suzuki, R. Nishimaki, M. Ishikawa, T. Murata, K.-i. Takao, K.-i. Tadano,
J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 8595



MOM = CH₃OCH₂

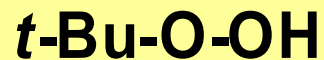
Начальные стадии синтеза эритронолида В

E. J. Corey, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4618

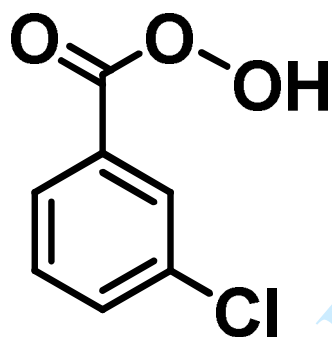


Окисление пероксидными соединениями

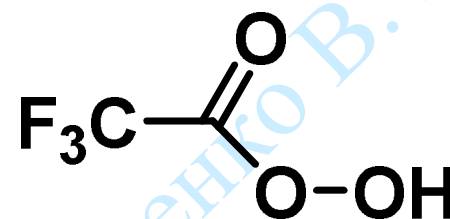
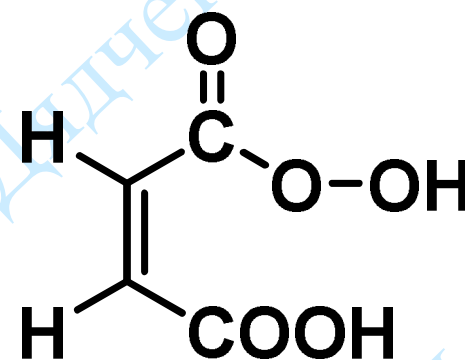
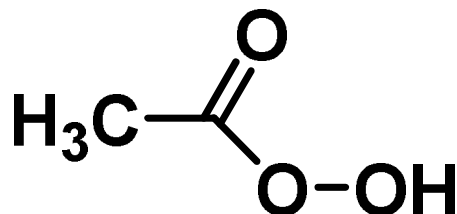
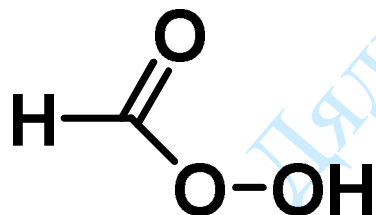
Органические перокси-соединения



трет.-бутилгидропероксид



м-хлорнадбензойная
кислота (MCPBA)



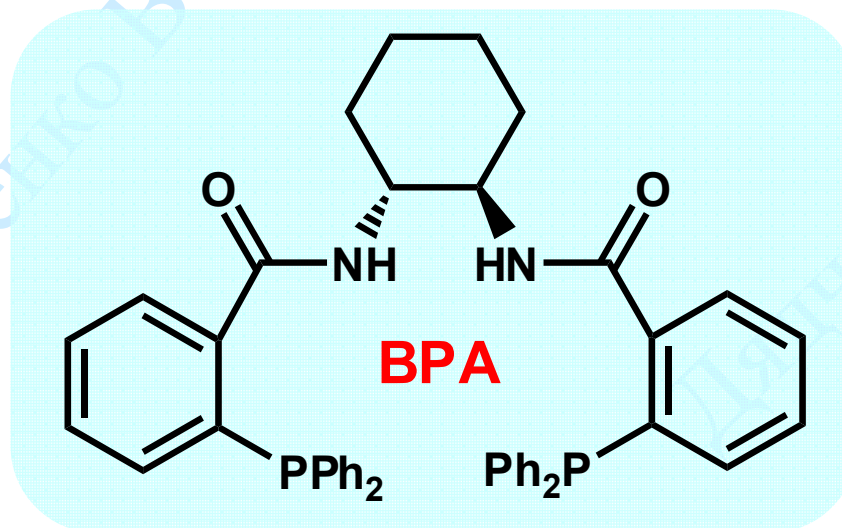
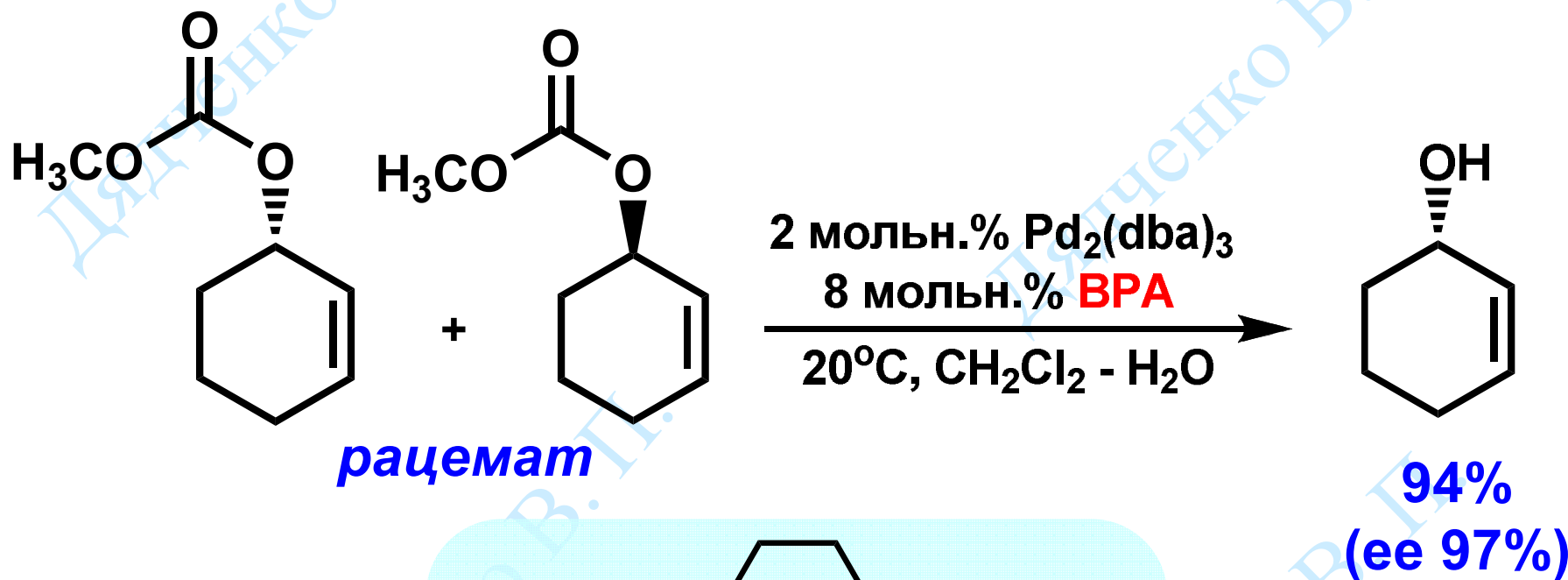
наиболее сильные
окислители

Эпоксидирование алкенов

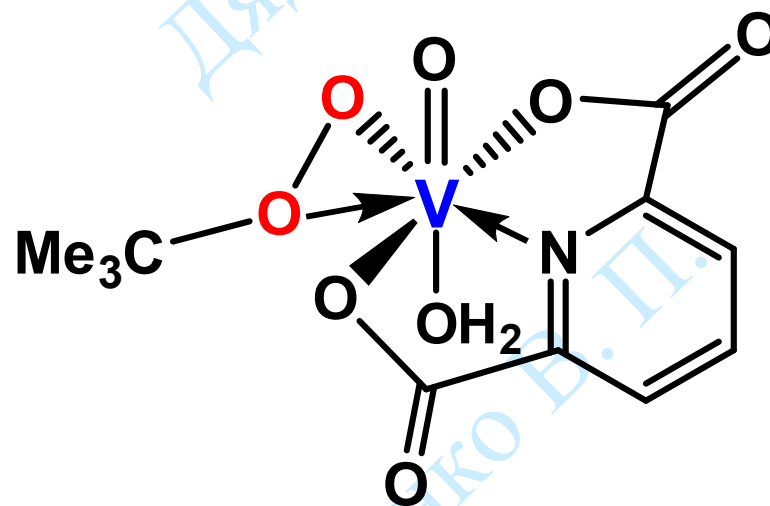
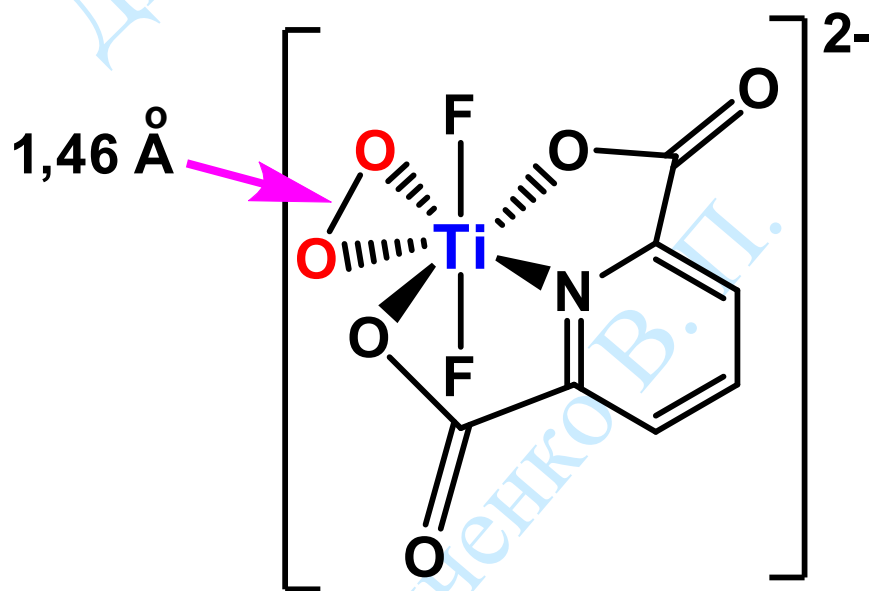
**Реакция эпоксидирования
весьма чувствительна
к пространственным затруднениям
и происходит преимущественно
с наименее затрудненной стороны
связи $C=C$.**

Палладий-катализируемая дерацемизация

B. J. Lüssem, H.-J. Gais, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, p. 6066



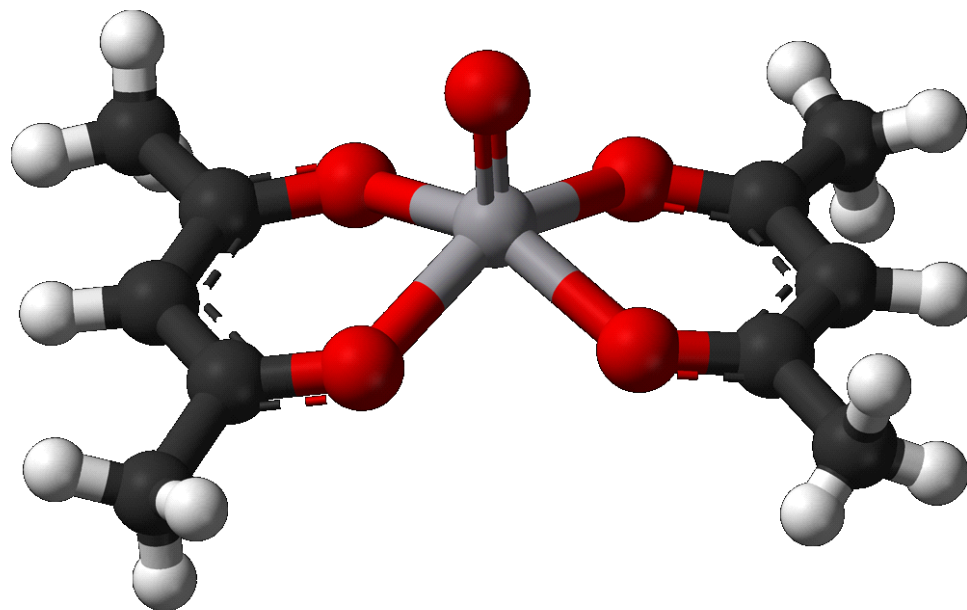
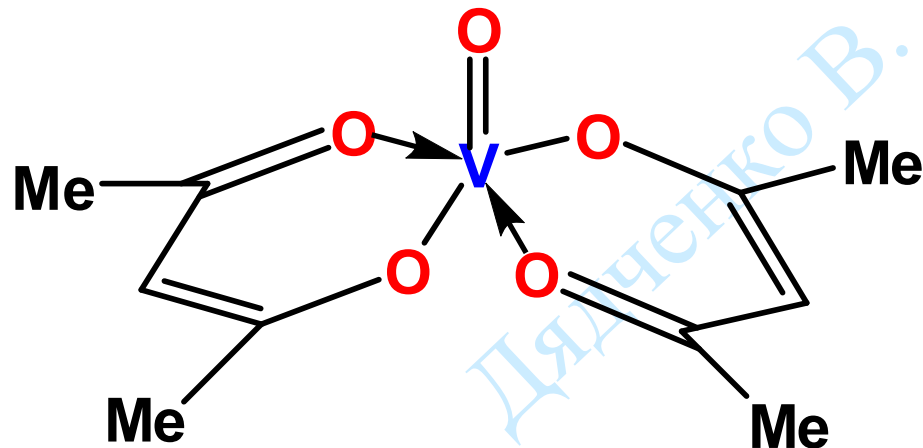
Примеры пероксо-комплексов титана и ванадия



H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mingard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss,
Nouv. J. Chim., 1983, v. 7, p. 467;

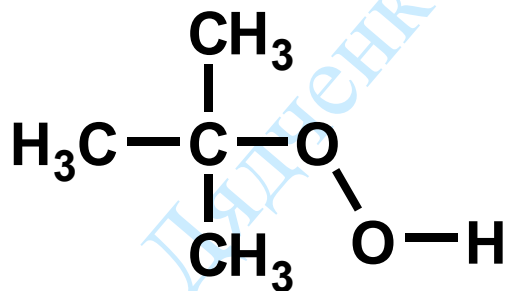
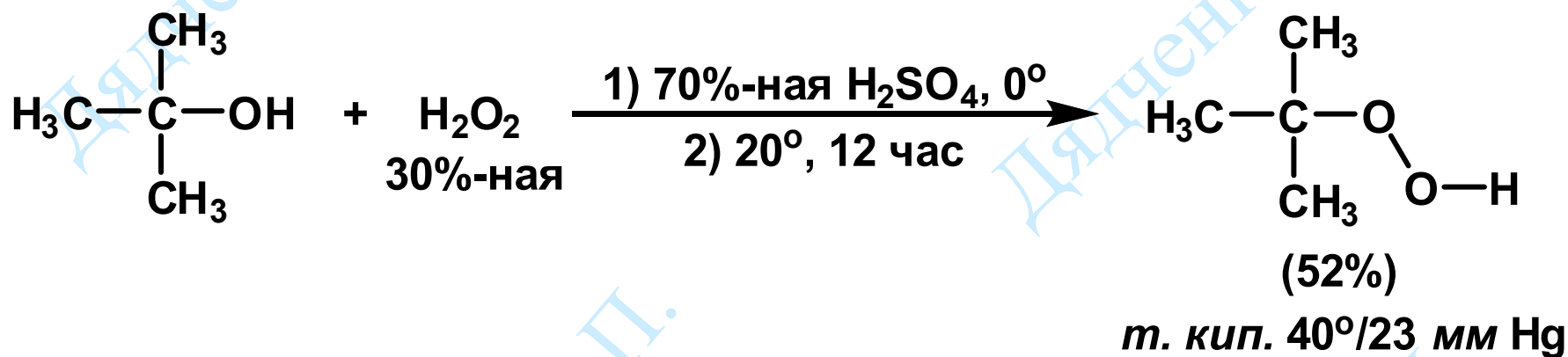
A. Butler, M. J. Clague, G. E. Maister, *Chem. Rev.*, 1994, v. 94, p. 625.

Ацетилацетонат ванадила



Гидроперекись трет.-бутила

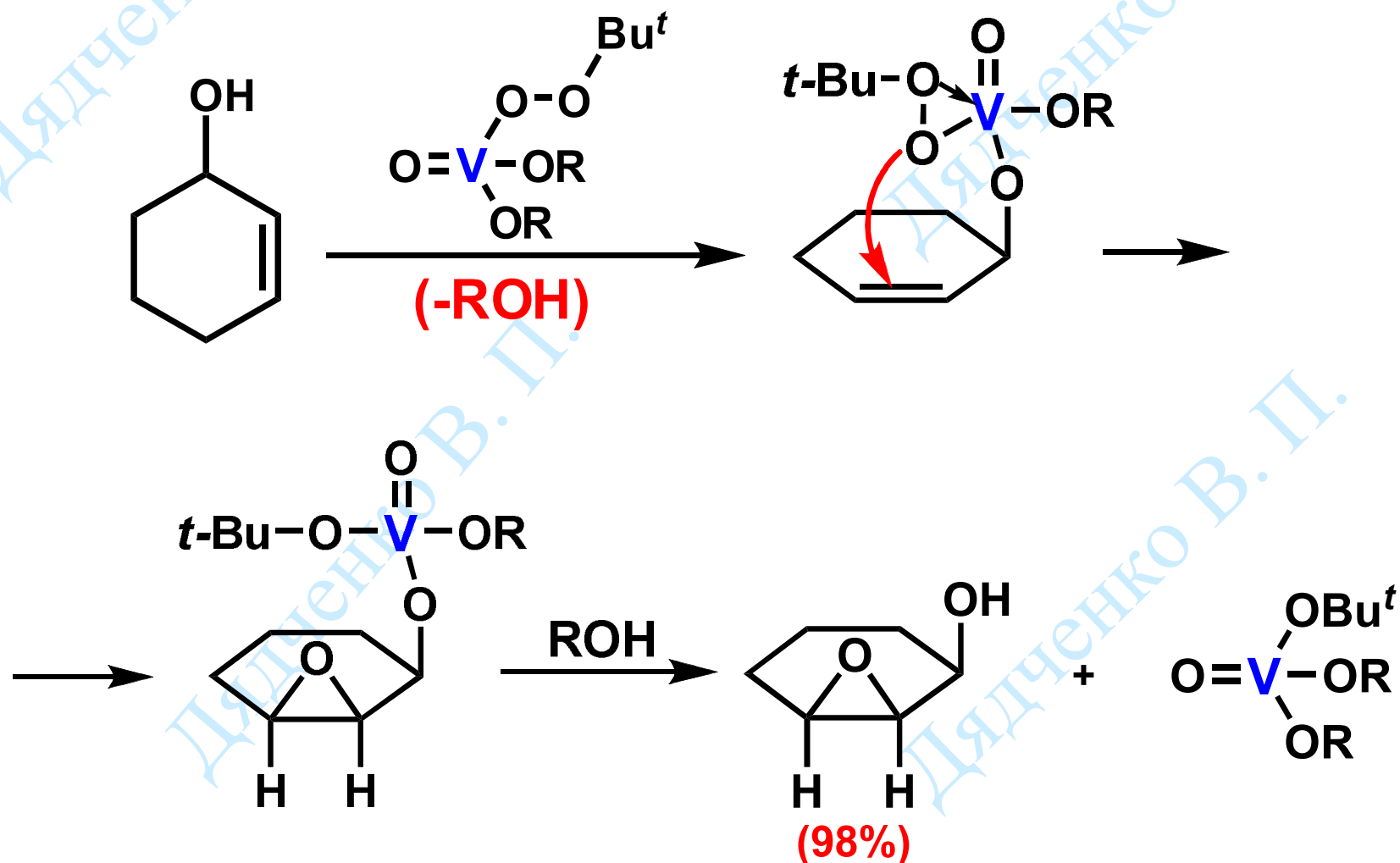
N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, v.68, p. 205



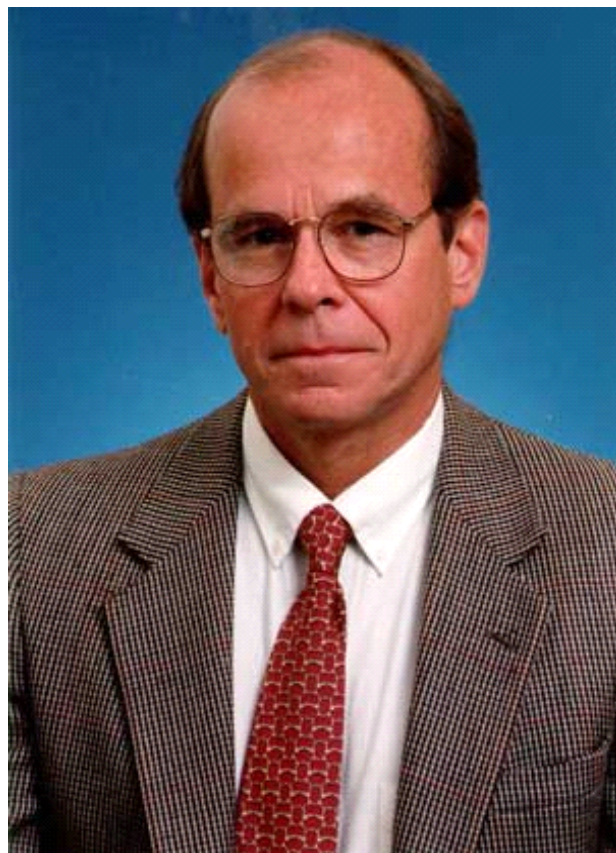
Устойчива до 75°C
Взрывается при нагревании
выше 100°C

Эпоксидирование, катализируемое комплексом ванадия

K. B. Scharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta*, 1979, v. 12, p. 63

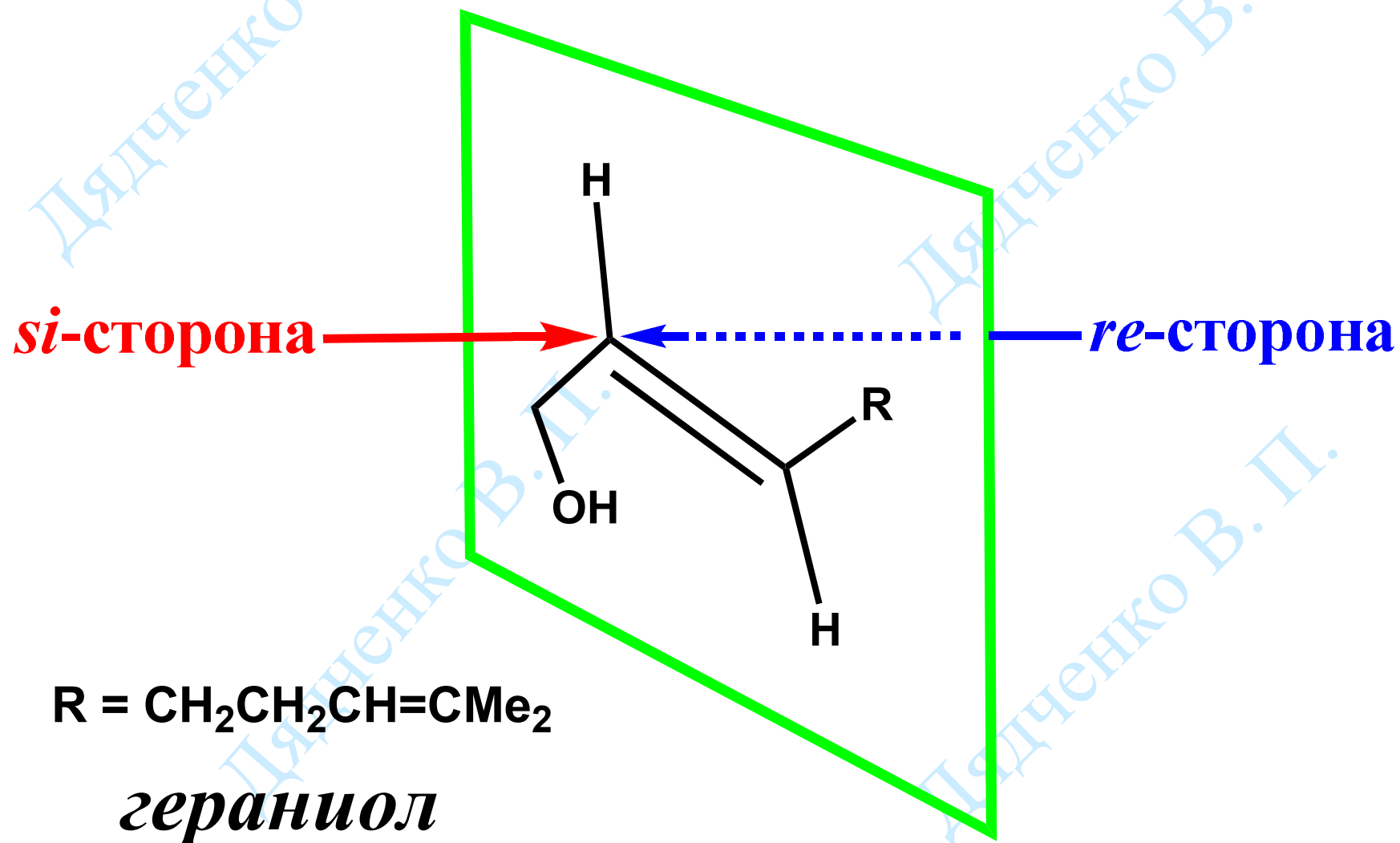


Нобелевская премия по химии за 2001 г.



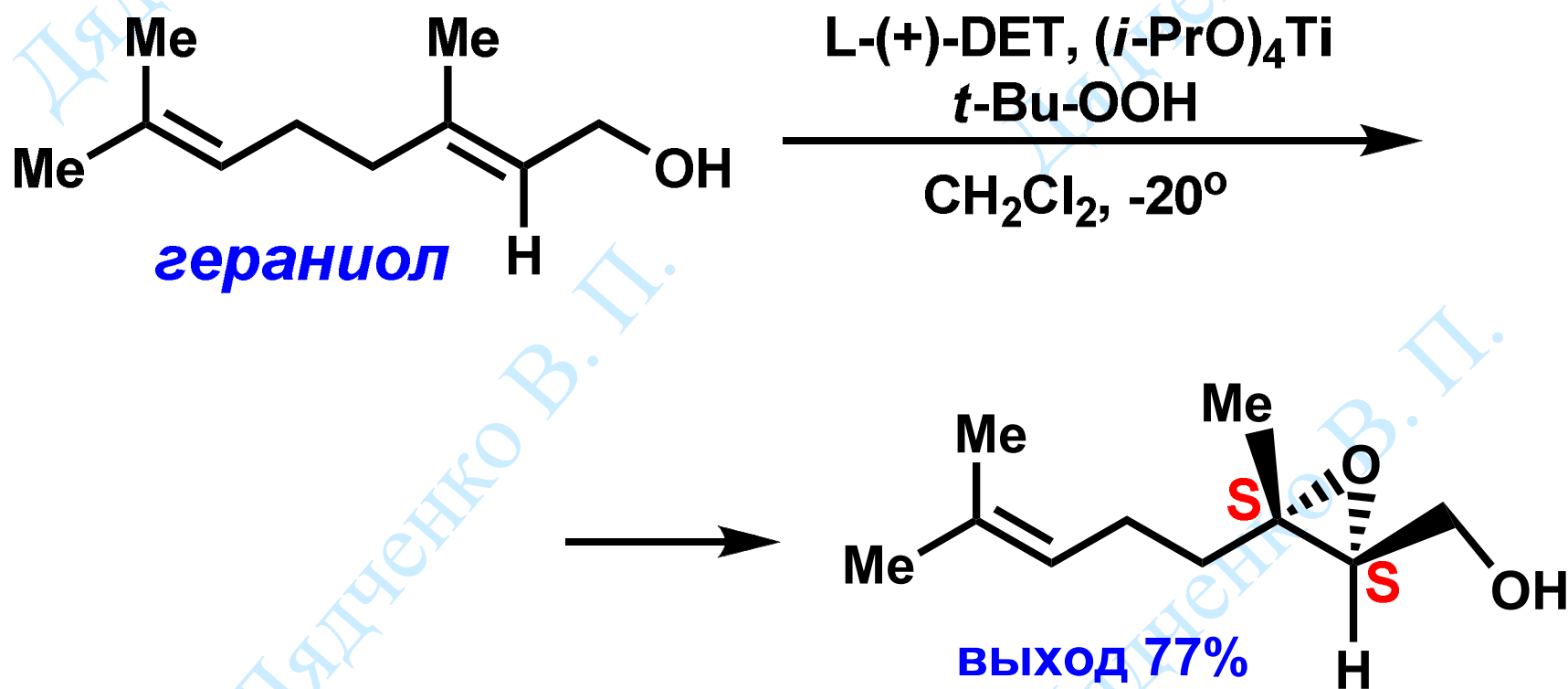
Karl Barry Sharpless
род. 1941 г.

Энантиотопные стороны молекулярной плоскости



Энантоселективное эпоксидирование по Шарплессу

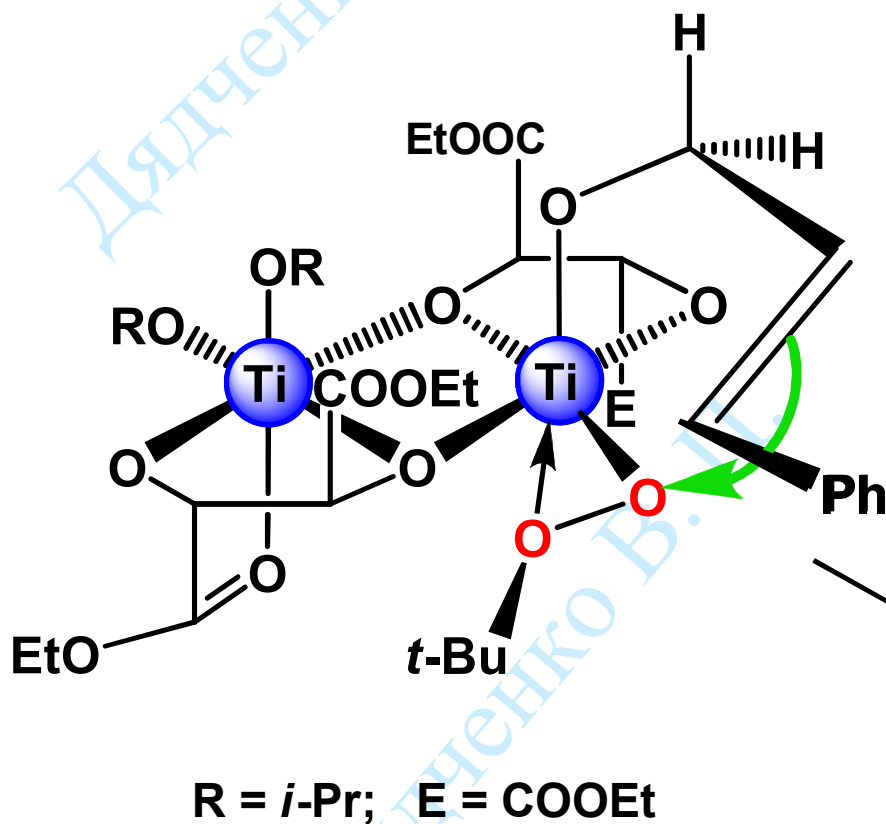
T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 5974



ee = 95%

Хиральный титановый темплат

C.J. Burns, C.A. Martin, K.B. Sharpless, *J.Org.Chem.*, 1989, v.54, p. 2826



Координационное число
титана = 6

