

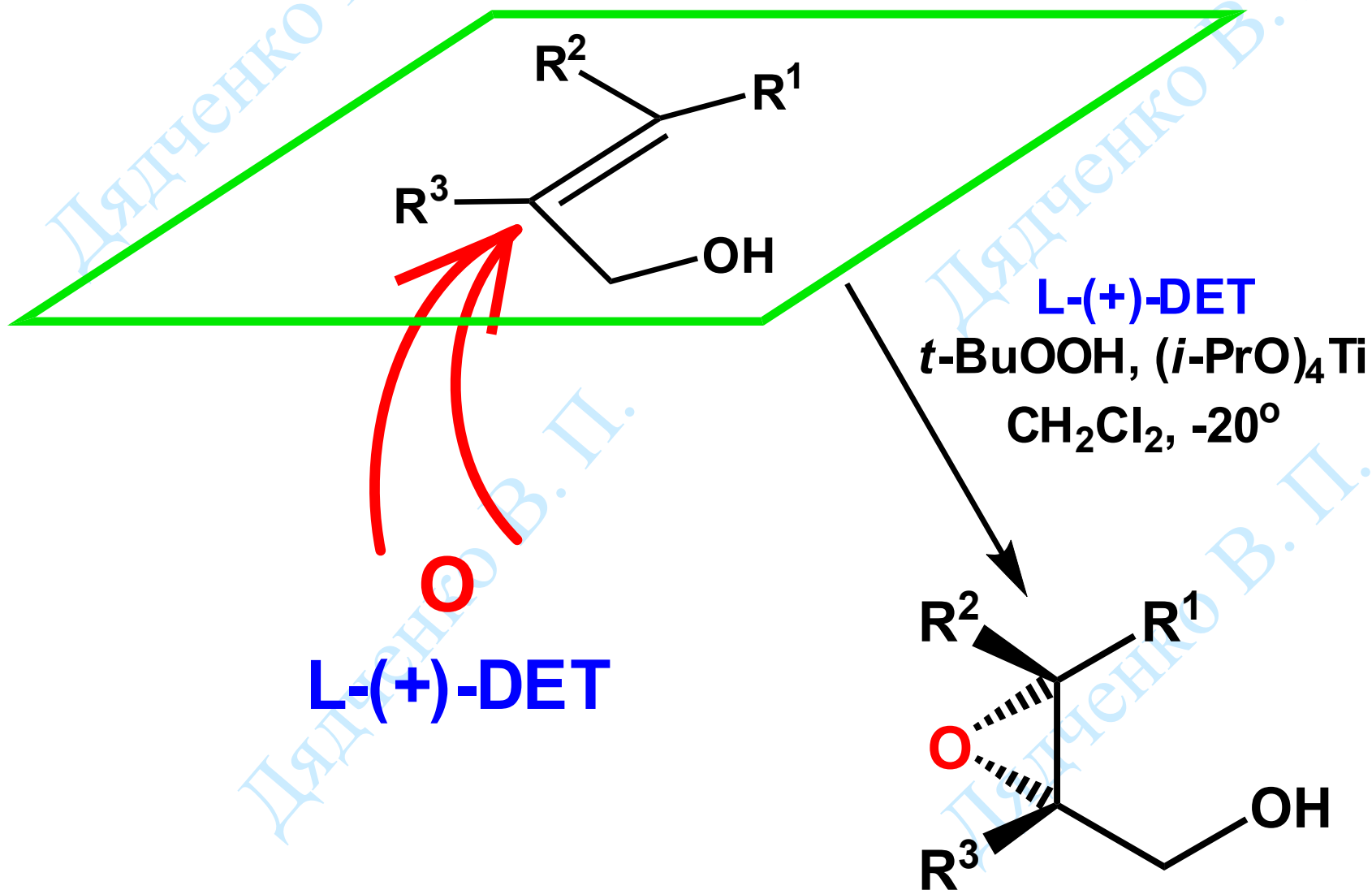
Методы органической химии

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

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

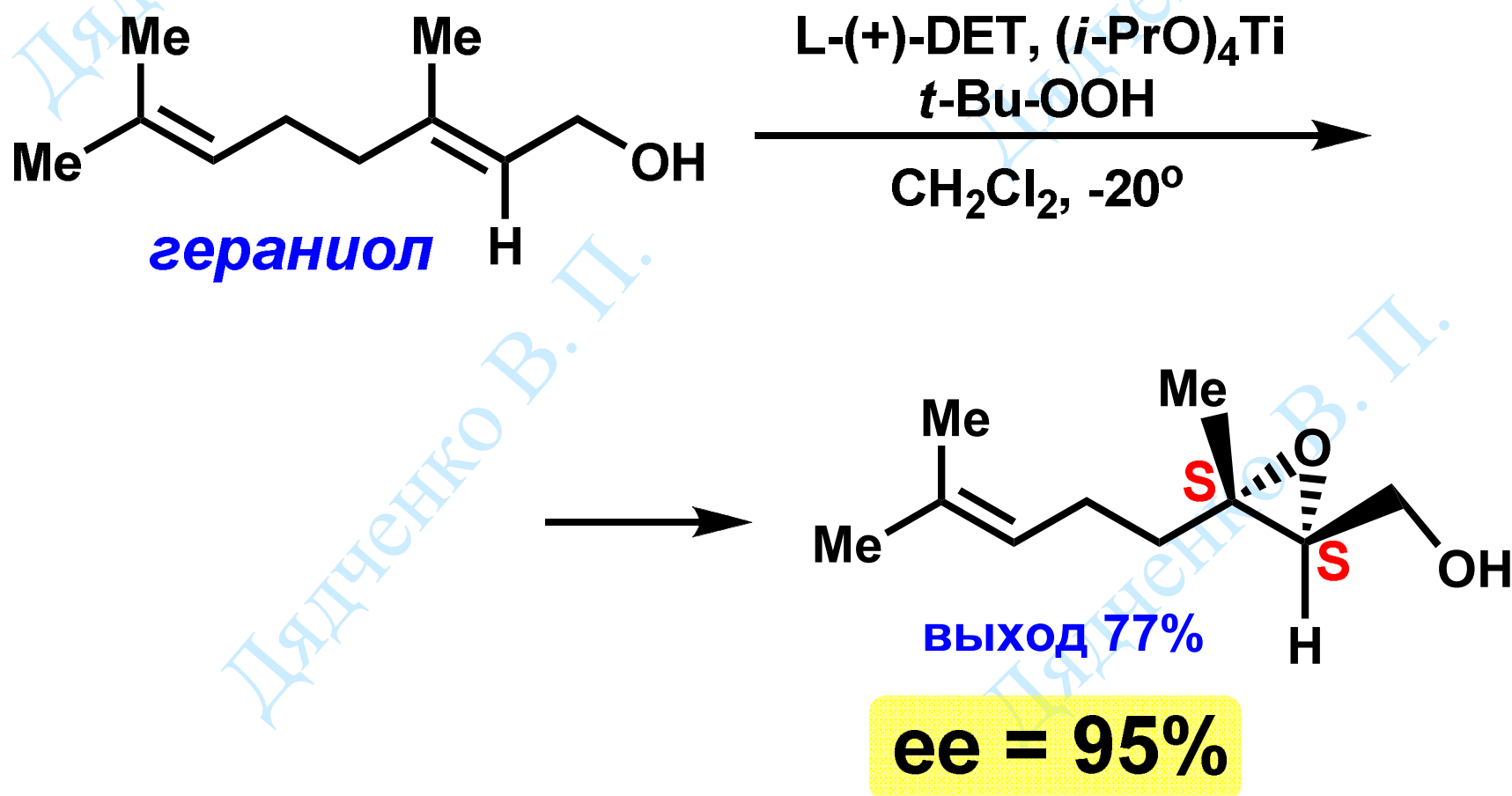
Лекция 15

Правило Шарплесса



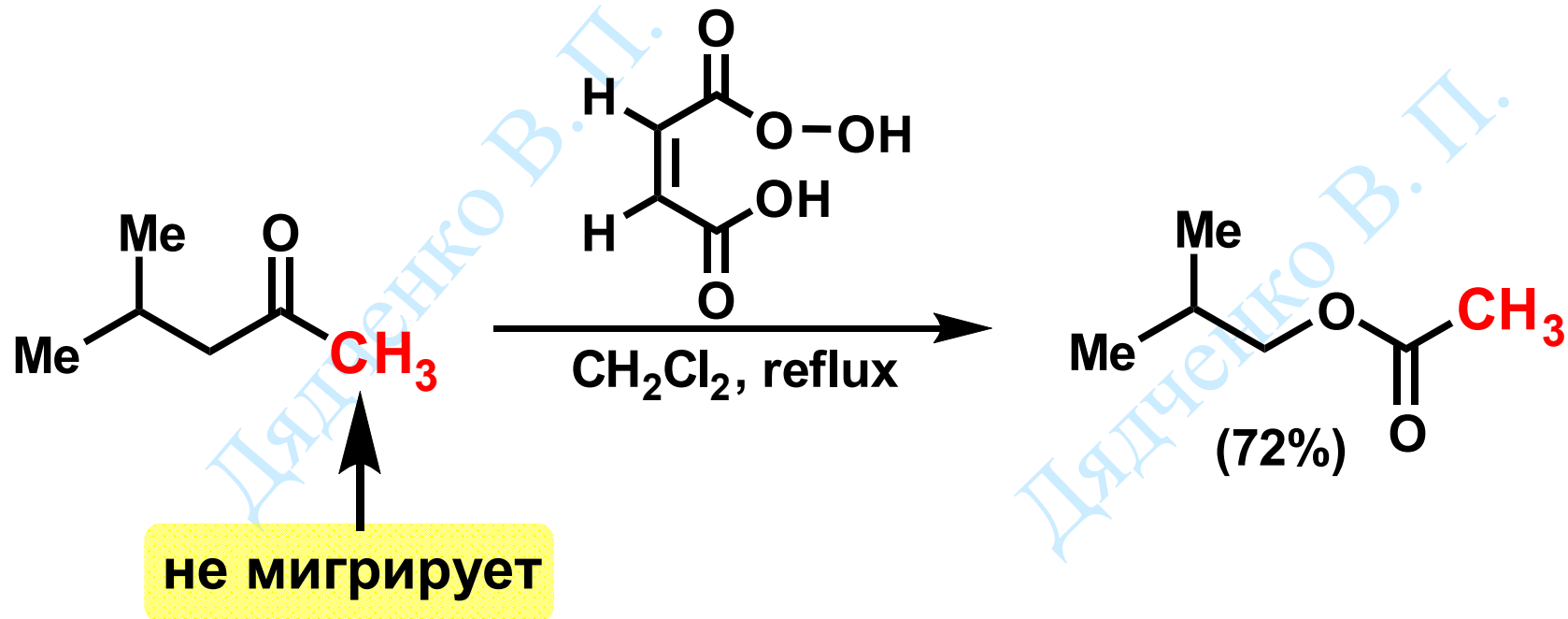
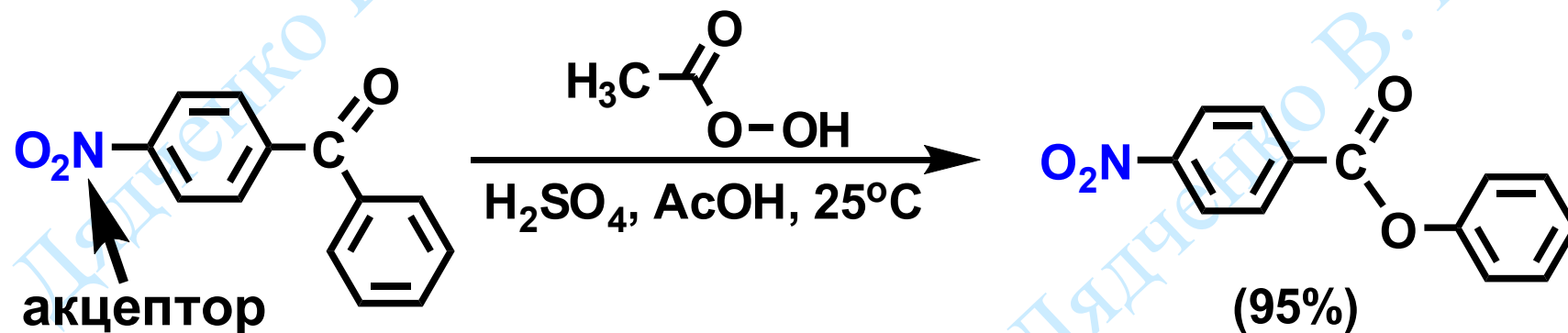
Энантиоселективное эпоксидирование по Шарплессу

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



Дихотомия:
эпоксидирование
или
реакция Байера-Виллигера?

Реакция Байера-Виллигера

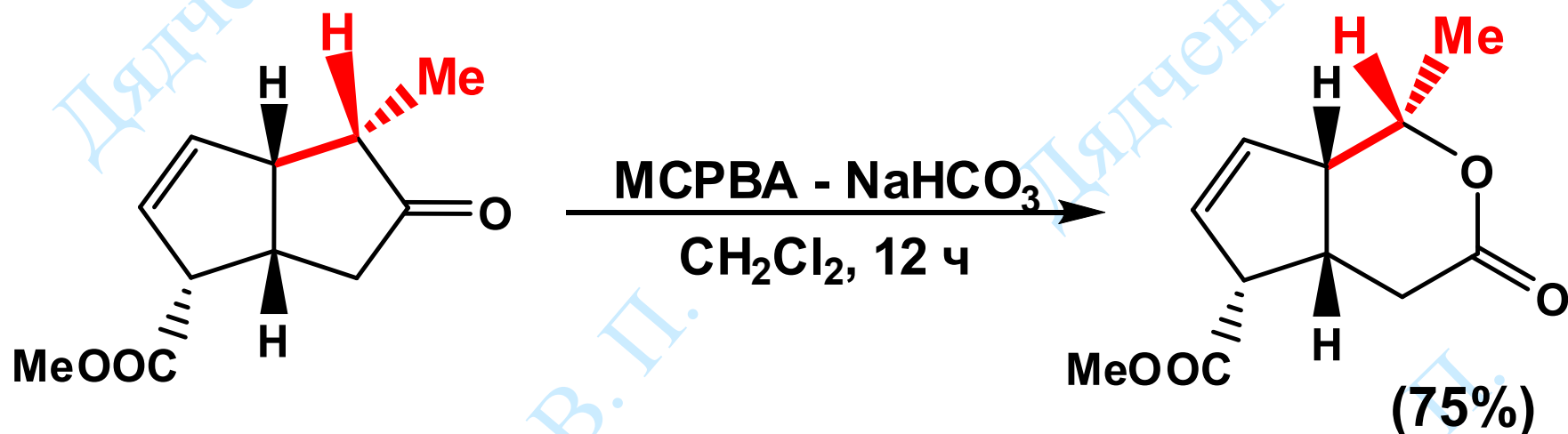


Способность групп к миграции в реакции Байера-Виллигера

H > трет.-Алкил > втор.-Алкил, Фенил >
> Винил > перв.-Алкил >> **CH₃**

Реакция Байера-Виллигера

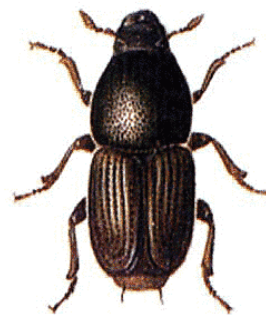
M.-Y. Chang, C.-P. Chang, W.-K. Yin, N. C. Chang, *J. Org. Chem.*, 1997, v. 62, p. 641



Стереохимическая конфигурация
мигрирующей группы
сохраняется

Вяз

(ильм, берест, карагач)
и его вредитель

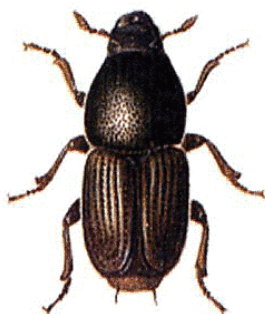
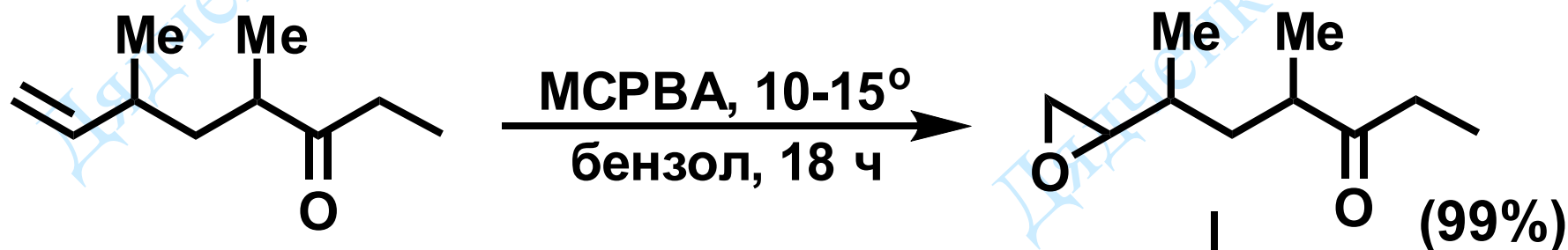


Жук-короед

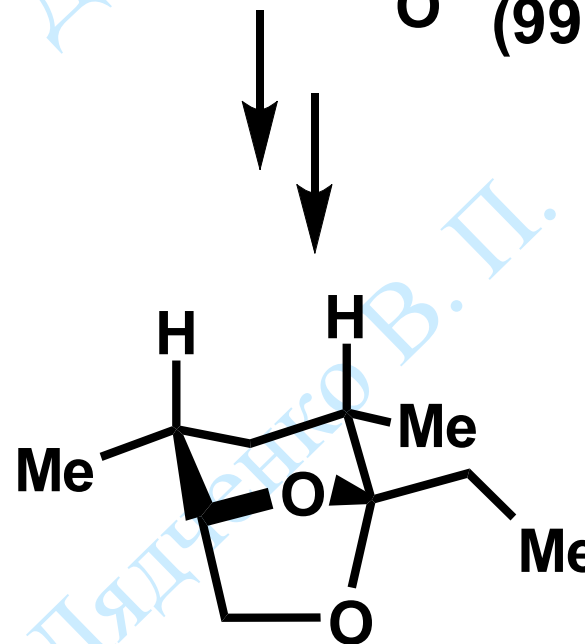


Эпоксидирование в синтезе феромона жука-короеда

G. T. Pearce, W. E. Core, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 2797

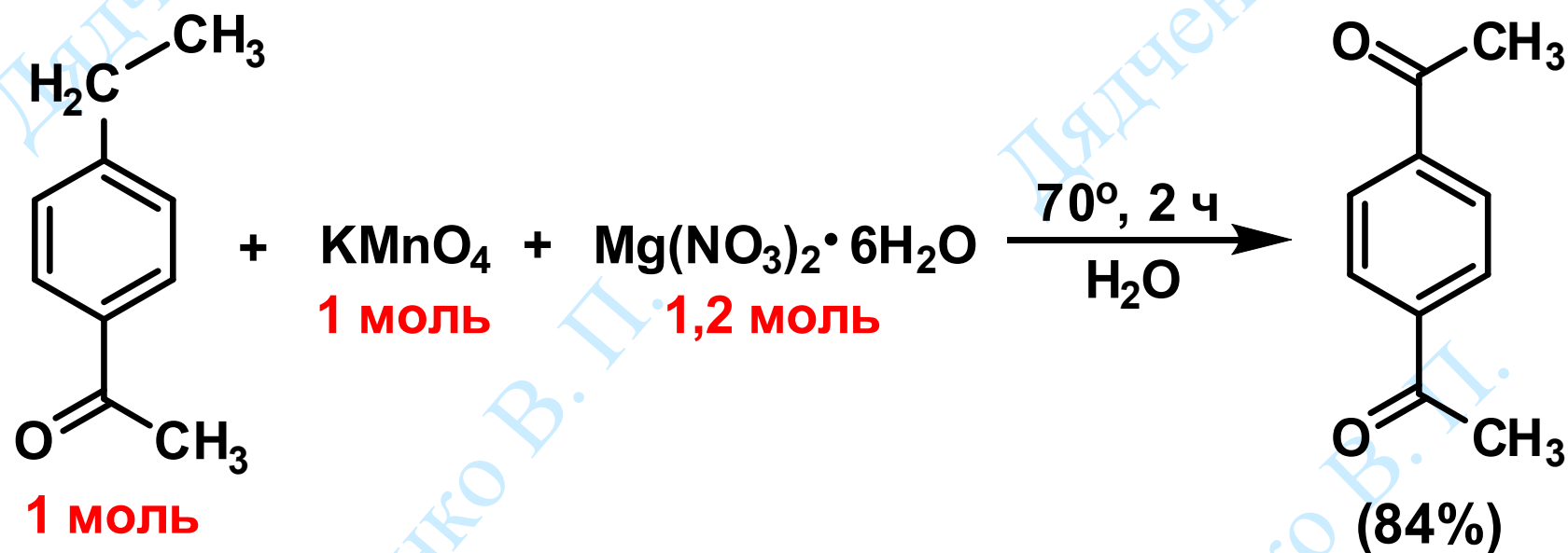


Мультистриатин



Синтез 1,4-диацетилбензола

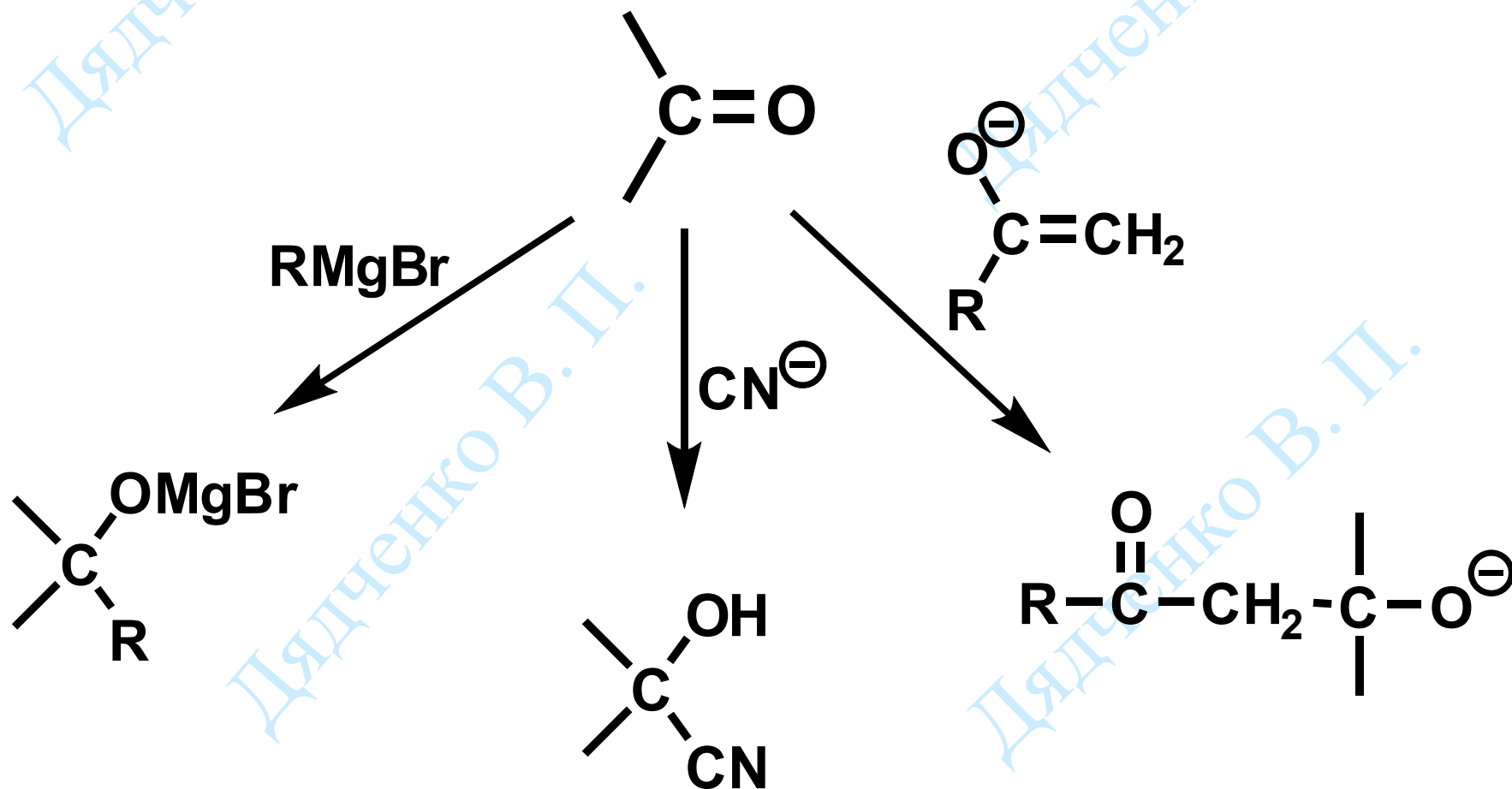
А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров,
Лабораторные работы в органическом практикуме,
М., Химия, 1974, с. 114



Какую роль здесь играет
нитрат магния?

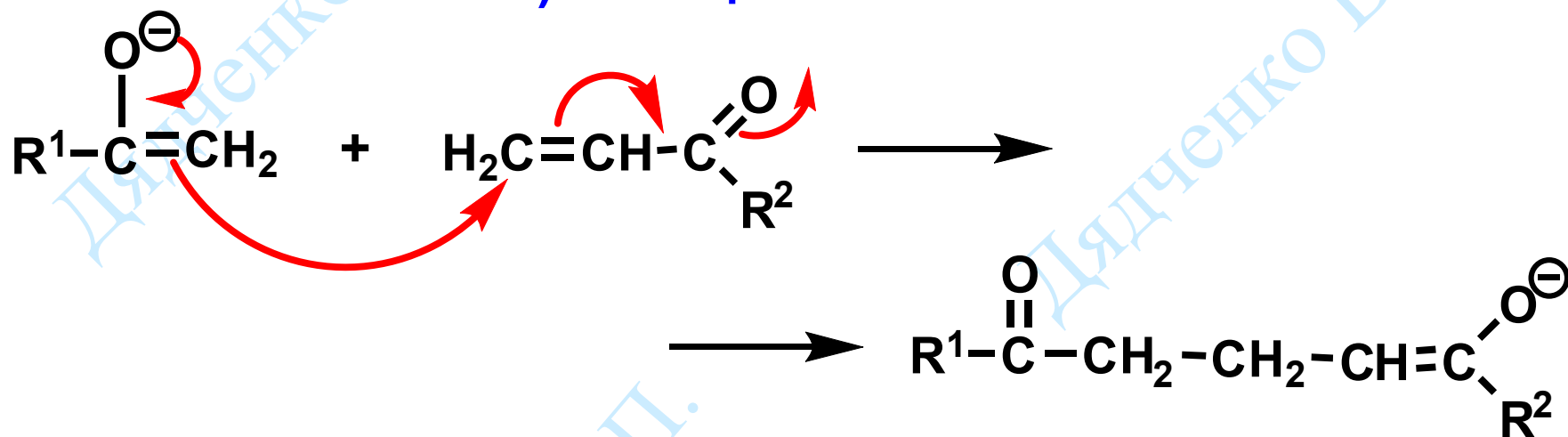
Методы создания связи углерод-углерод

1) Присоединение углеродных нуклеофилов по карбонильной группе

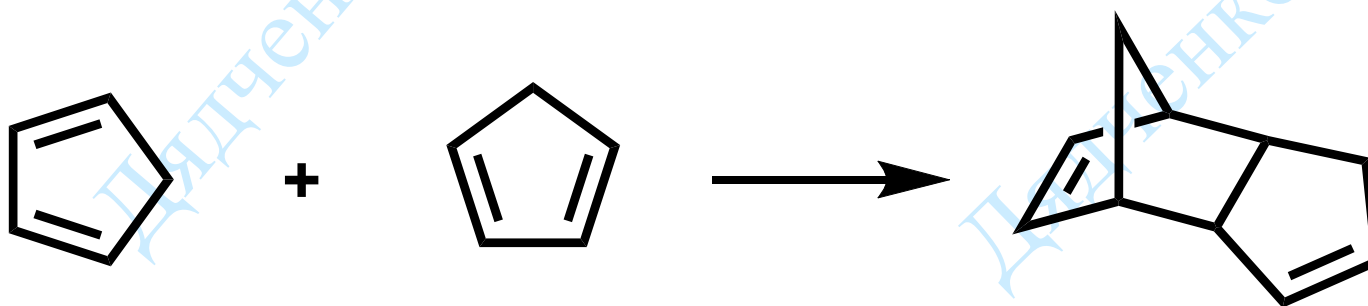


Методы создания связи углерод-углерод

2) Реакция Михаэля

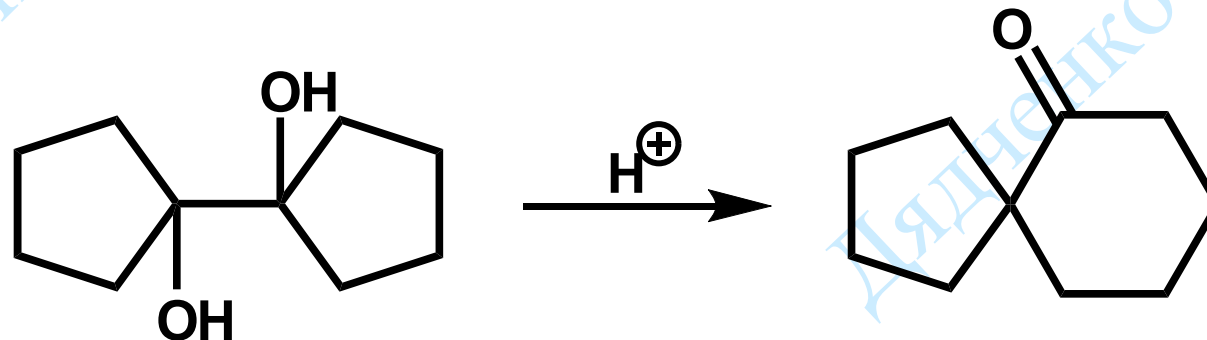


3) Реакции циклоприсоединения

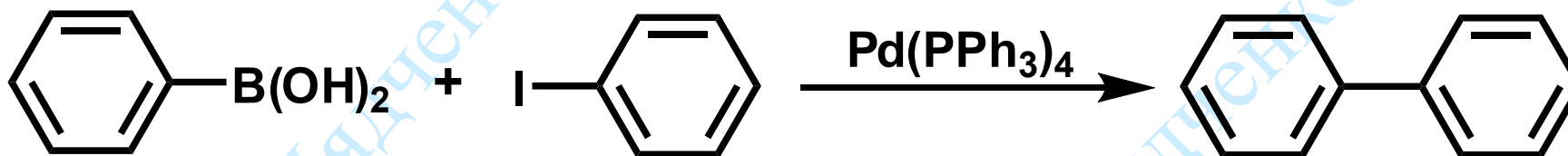


Методы создания связи углерод-углерод

4) Скелетные перегруппировки

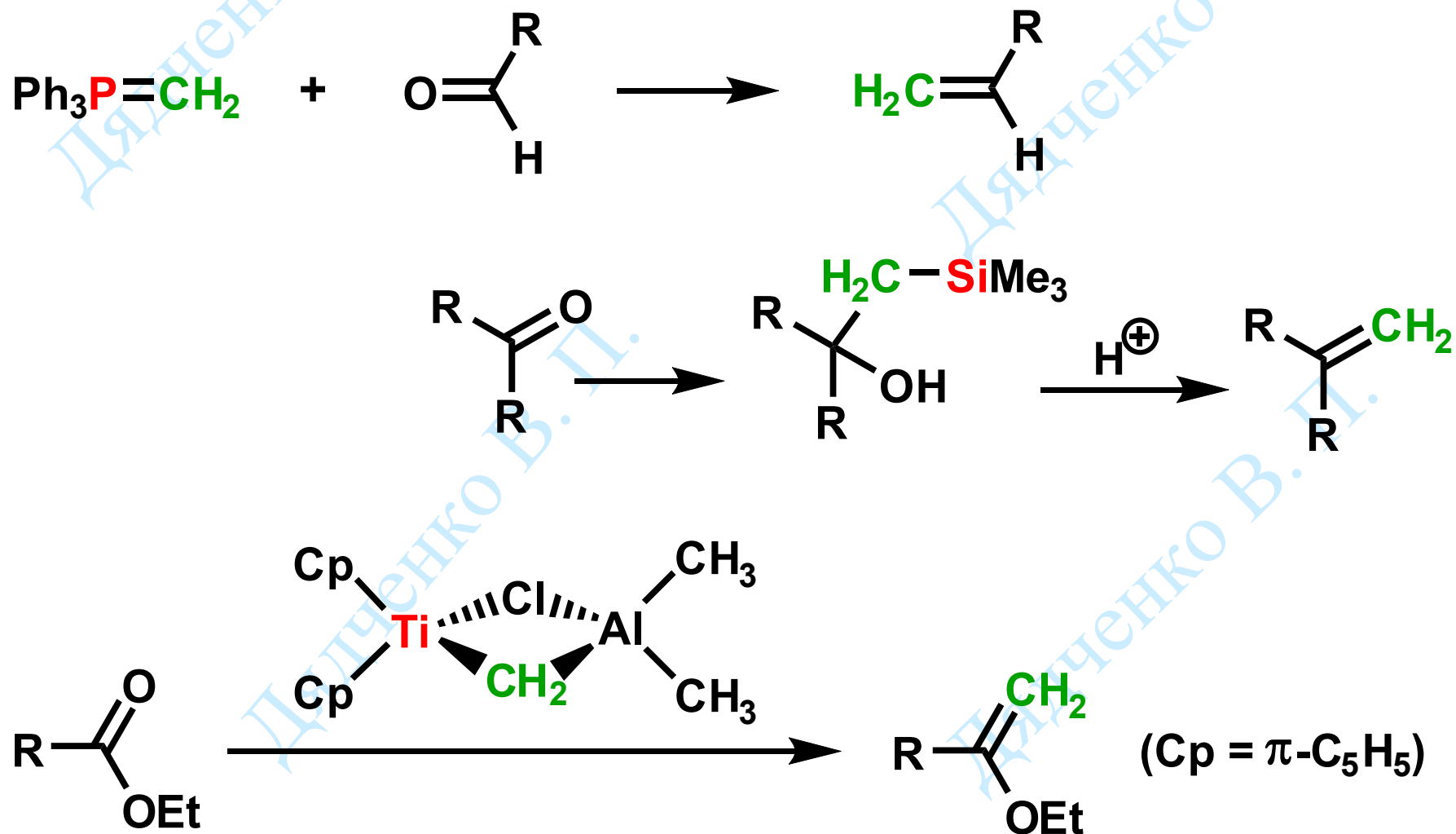


5) Реакции кросс-сочетания



Методы создания связи углерод-углерод

6) Синтезы на основе производных P, Si и Ti



Создание связи углерод-углерод

с помощью

металлоорганических реагентов

Нобелевская премия по химии за 1912 г.



1914 г. - Призван
на войну капралом

Victor Grignard
1871-1935

Температура кипения растворителей

Диэтиловый эфир 34,5°C

Тетрагидрофуран 66°C

Винильное и аллильное магнийорганические соединения

D. Seyferth, *Org. Synth. Coll. Vol. 4*, 1963, p. 258



1) H. L. Otto, B. van Zanten, *Recl. trav. Chim. Pays-Bas*,
1962, v. 81, p. 380;

2) *Houben-Weil Methoden der organischen Chemie*,
Bd. XIII/2a, S. 91. Thieme, Stuttgart, 1973



Получение магния Рике

**1) R. D. Riecke, S. E. Bales,
J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1775**

**2) R. D. Riecke, S. E. Bales, P. M. Hudnall,
T. P. Burns, G. S. Poindexter,
Org. Synth. Coll. Vol. 6, 1988, p. 845**