

# **Стратегия органического синтеза**

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

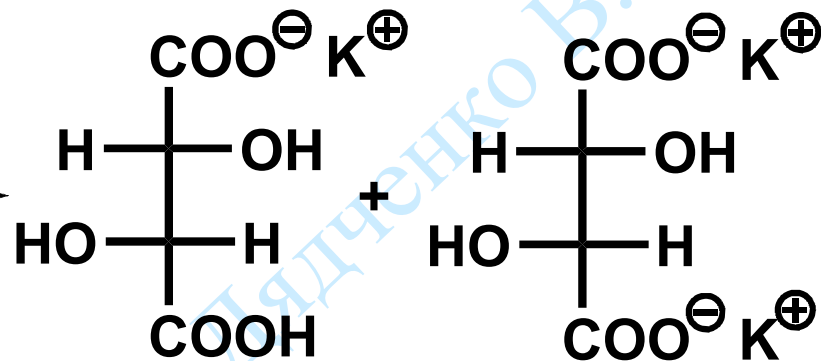
*Автор и лектор  
доктор химических наук  
Дядченко В. П.*

# Лекция 16

# Получение L-винной кислоты

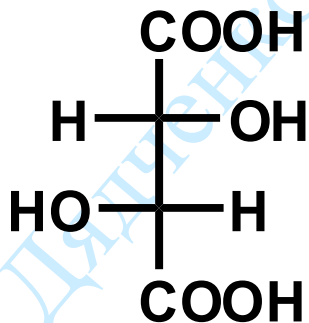
Виноградный  
сок

**дрожжи**



**винный камень**

$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$

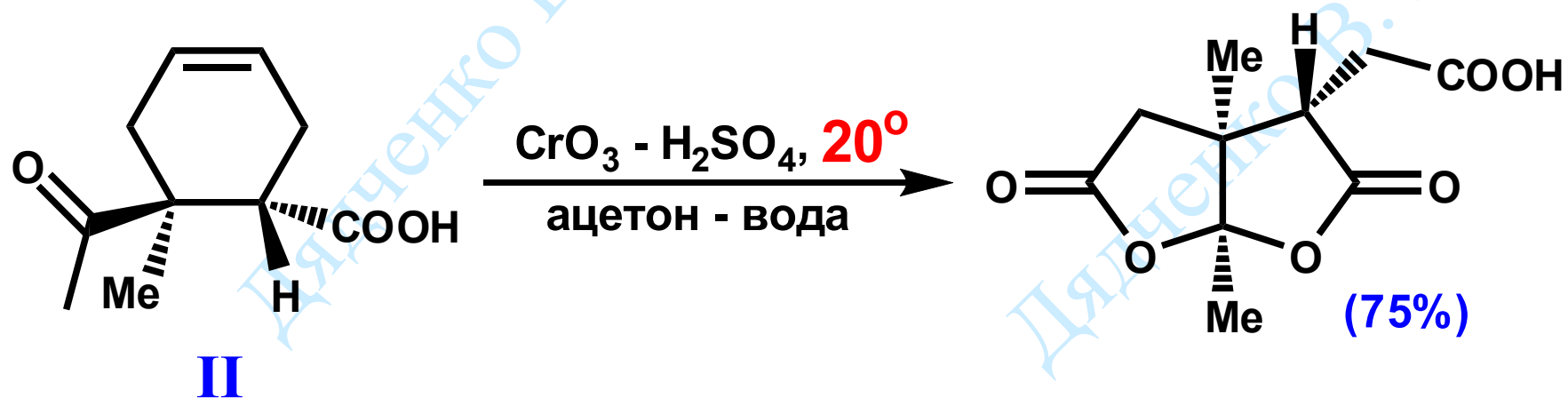
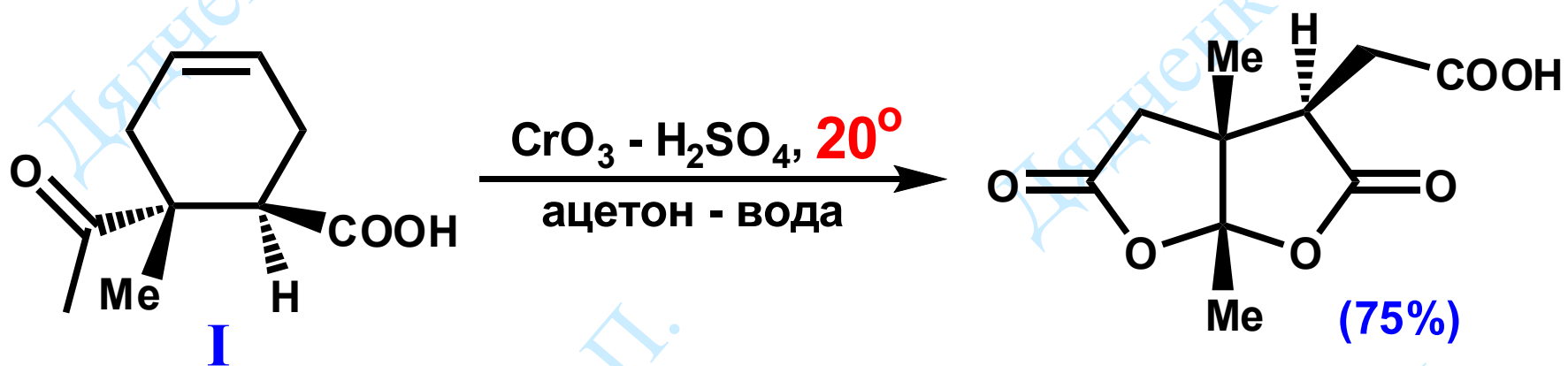


**L-(+)-винная кислота**

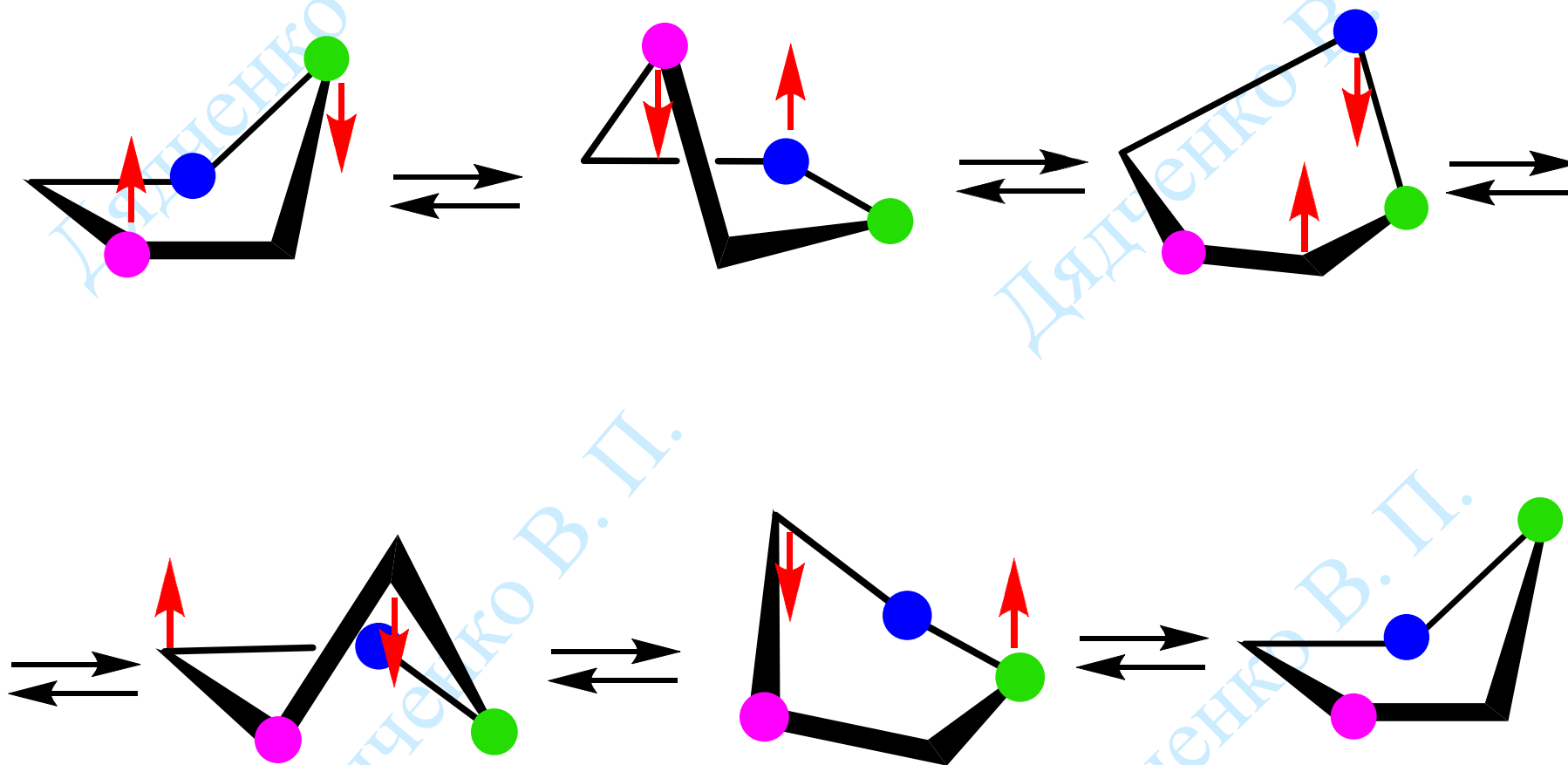


# Окисление по связи C=C с образованием двойных лактонов

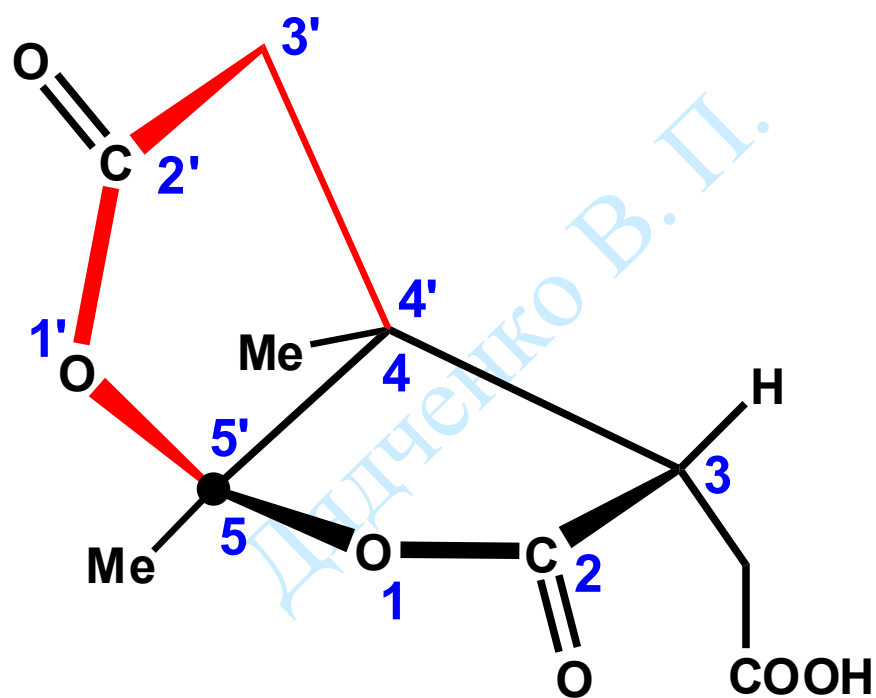
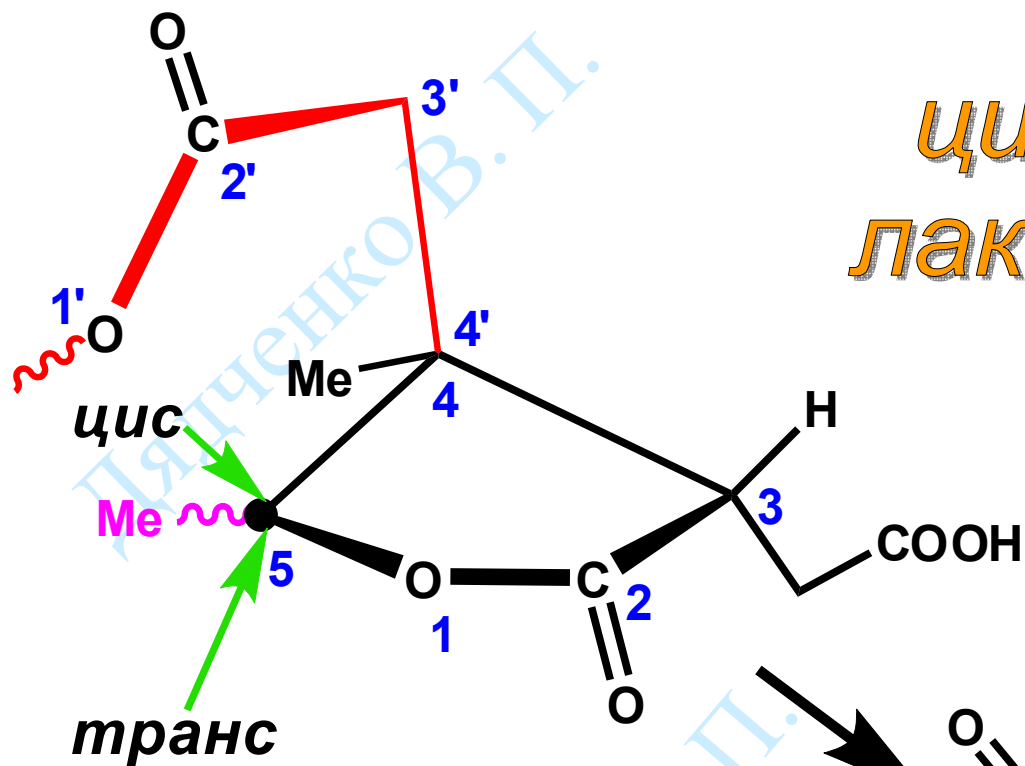
A. Eschenmoser, C. E. Winter, *Science*, 1977, v. 196, p. 1410



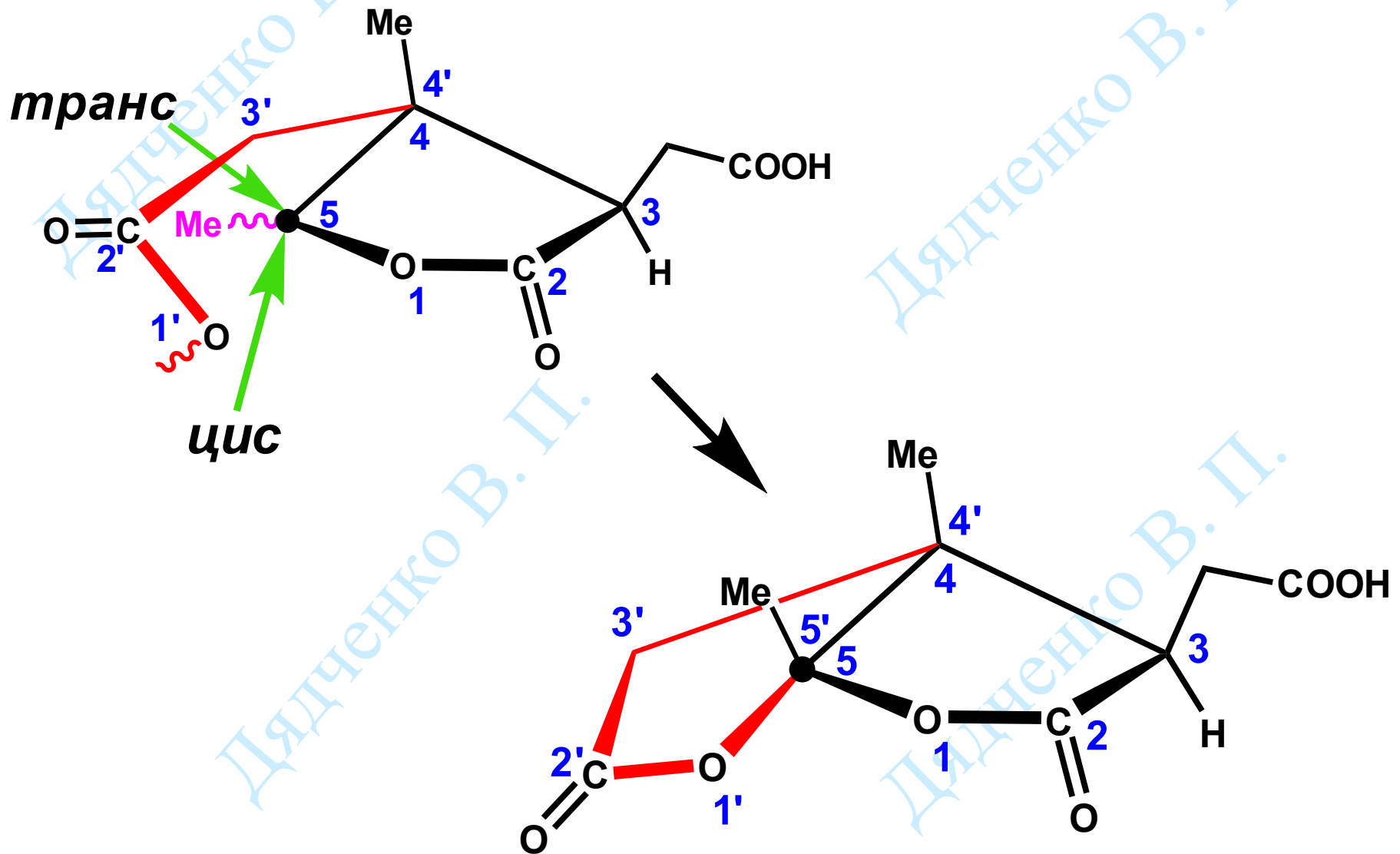
# Псевдовращение циклопентана



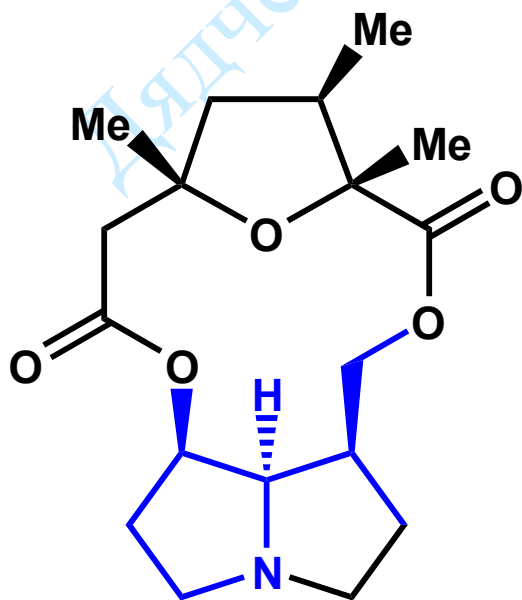
# цис-Сочленение лактонных циклов



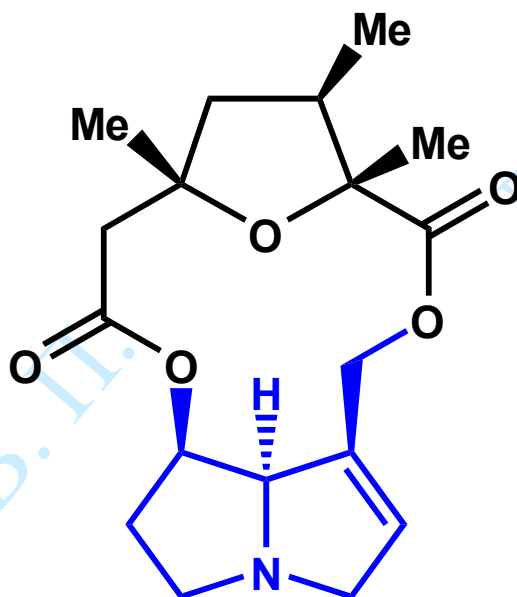
# цис-Сочленение лактонных циклов



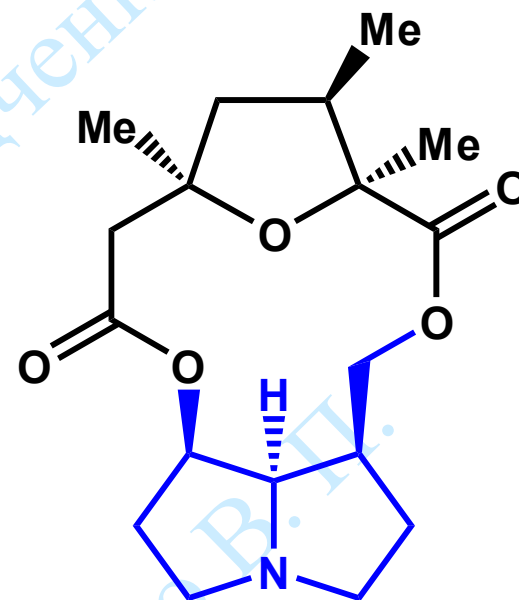
# Алкалоиды - производные неморензовых кислот



Nemorensine



Retroisosensine

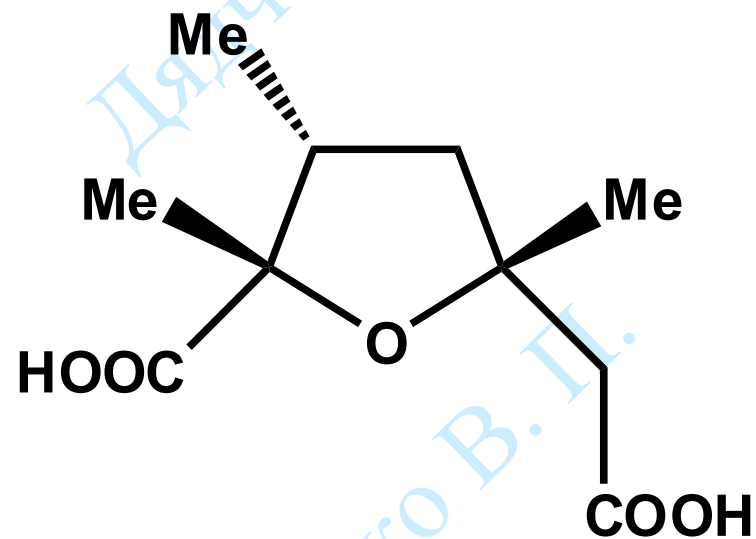
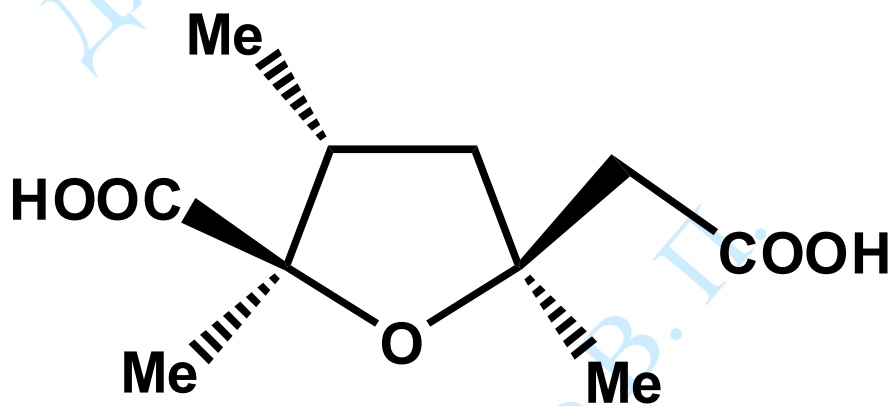


Mulgediifoline

## Противоопухолевое действие

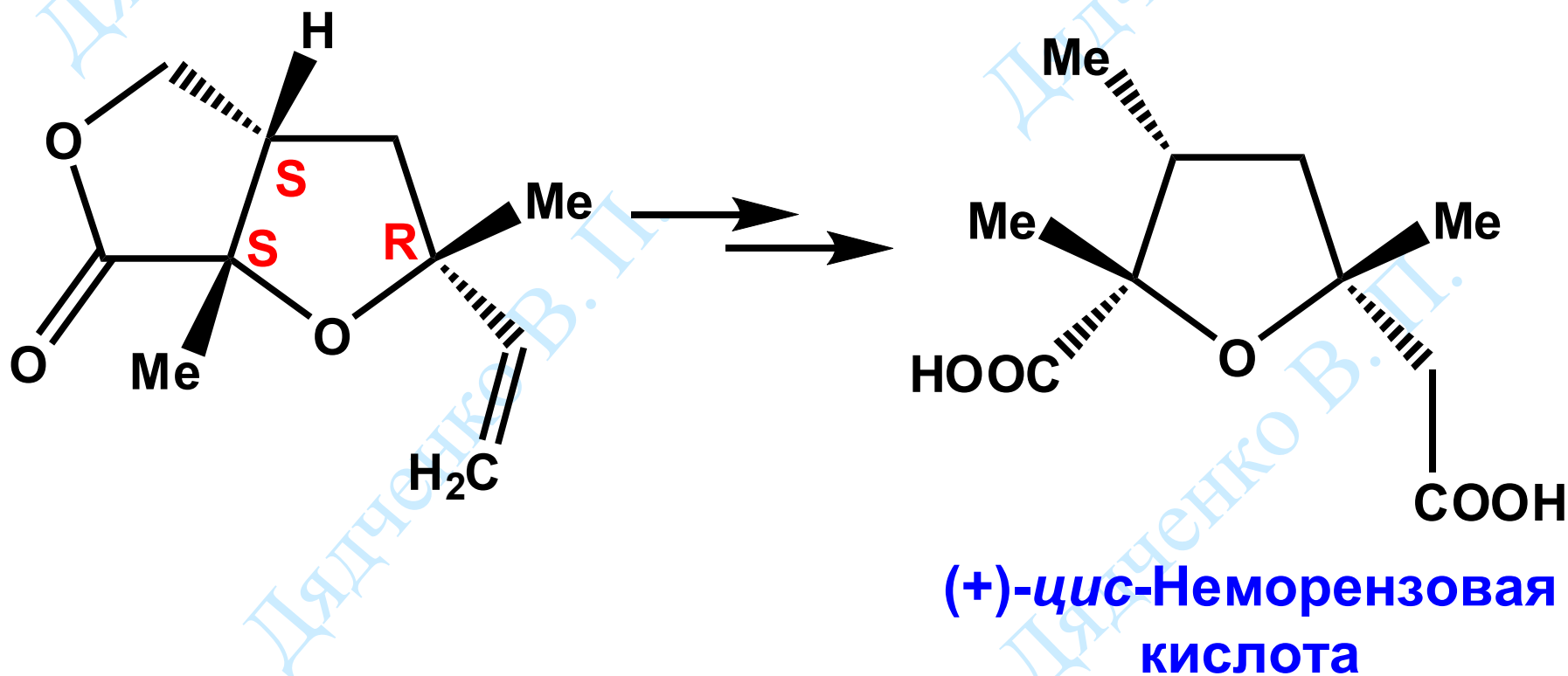


# Неморензовые кислоты



# Синтез неморензовой кислоты

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



# Энантотопными

являются две стороны

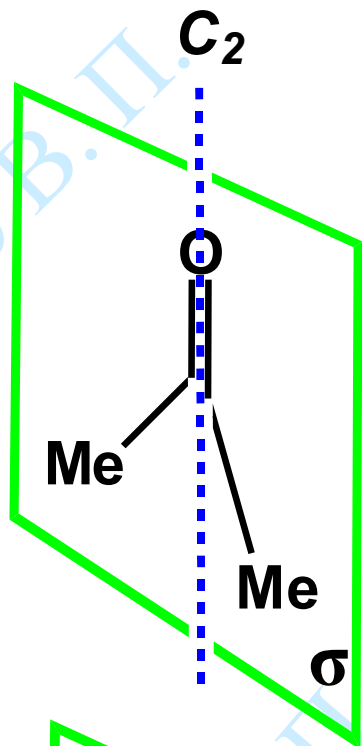
любой молекулярной плоскости,

которая одновременно служит

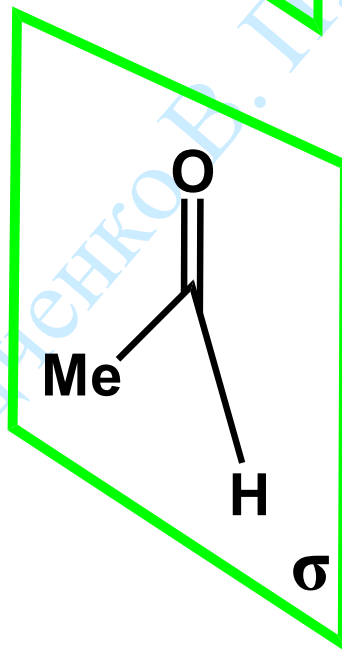
**плоскостью симметрии молекулы**

*и не содержит копланарной оси симметрии*

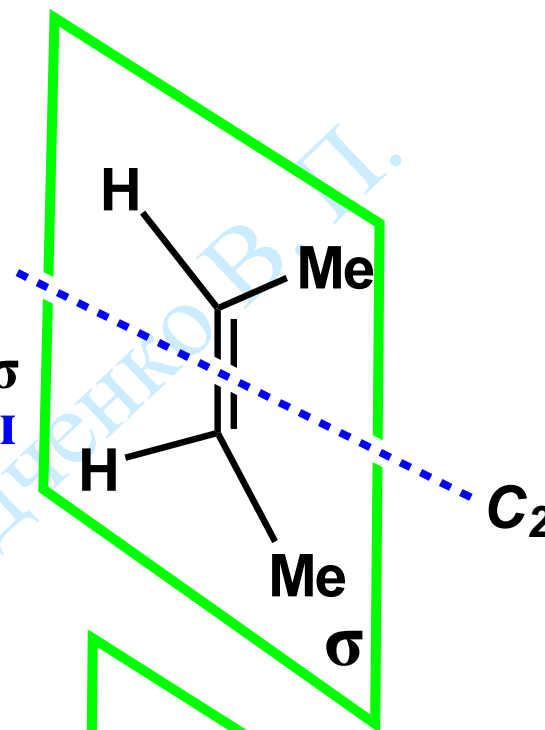
Стороны  
плоскости  $\sigma$   
**ГОМОТОПНЫ**



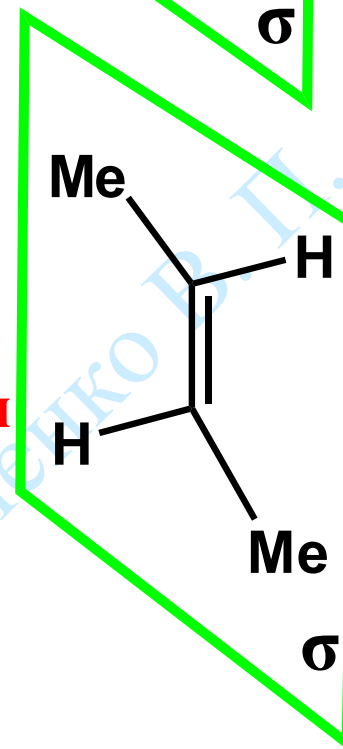
Стороны  
плоскости  $\sigma$   
**ЭНАНТИОПНЫ**



Стороны  
плоскости  $\sigma$   
**ГОМОТОПНЫ**



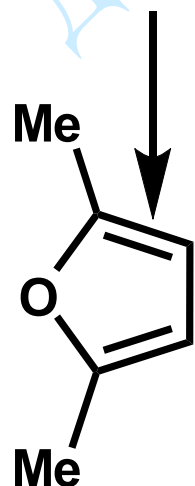
Стороны  
плоскости  $\sigma$   
**ЭНАНТИОПНЫ**



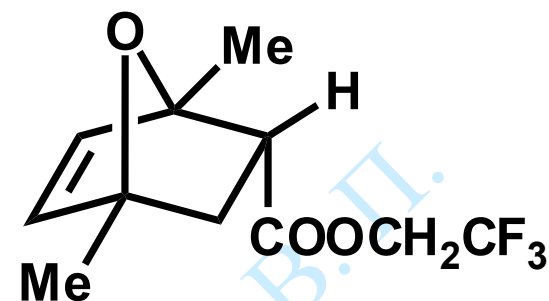
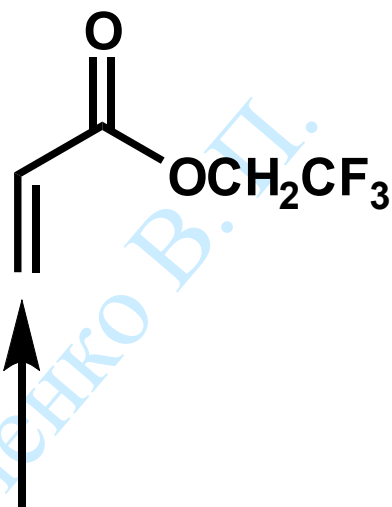
# Энантиселективная реакция Д-А

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

стороны плоскости  
гомотопны



+



99%

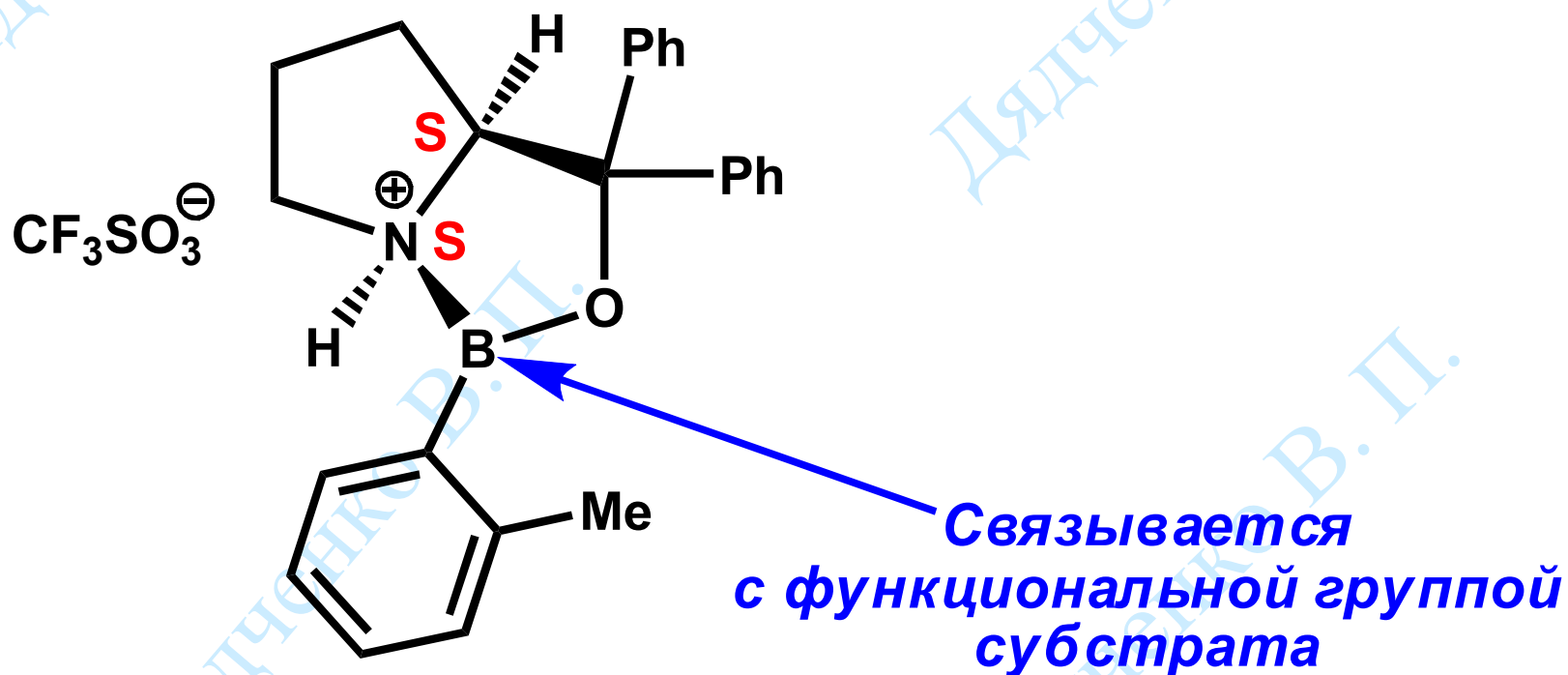
эндо : экзо = 96 : 4

ee > 99%

стороны плоскости  
энантиотопны

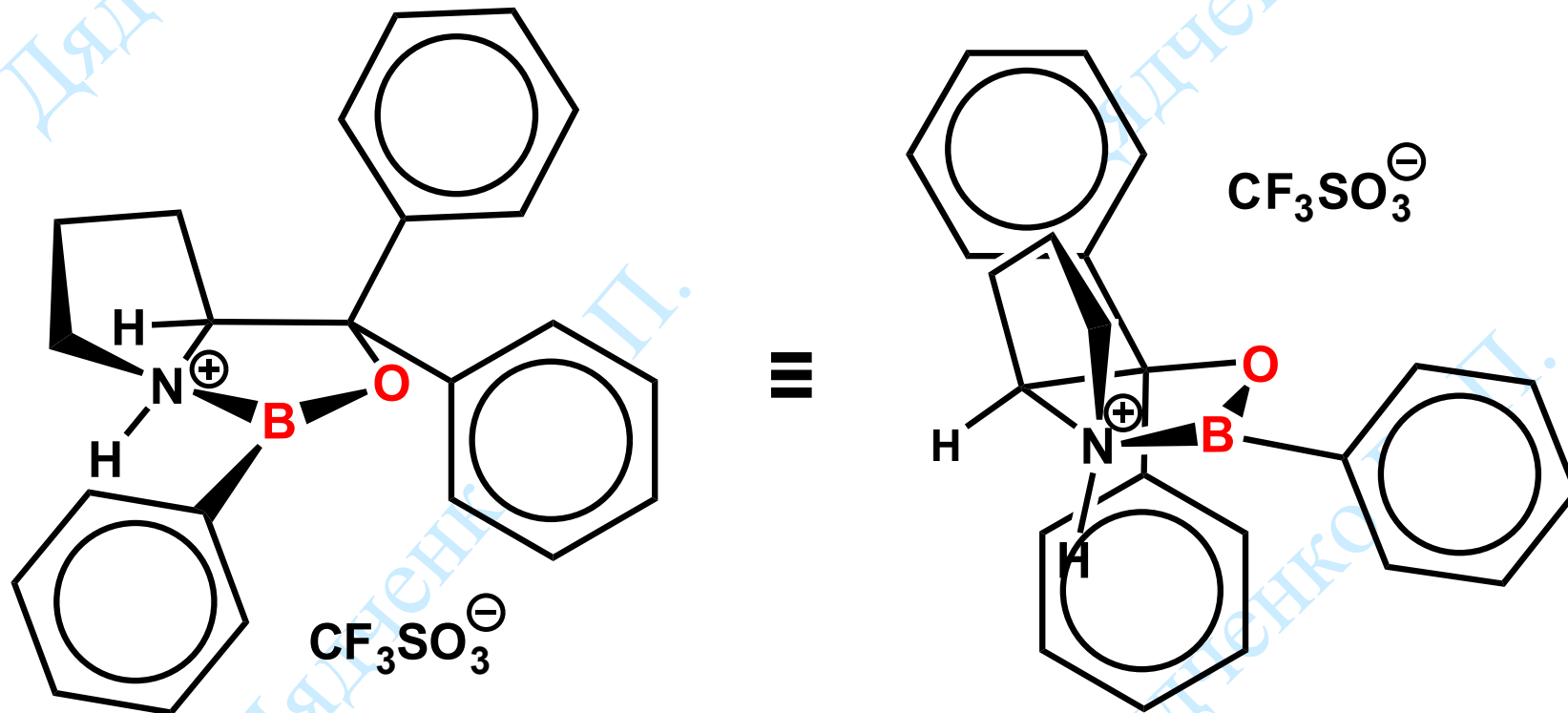
# Катализатор Кори-Бакши-Шибата (CBS)

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



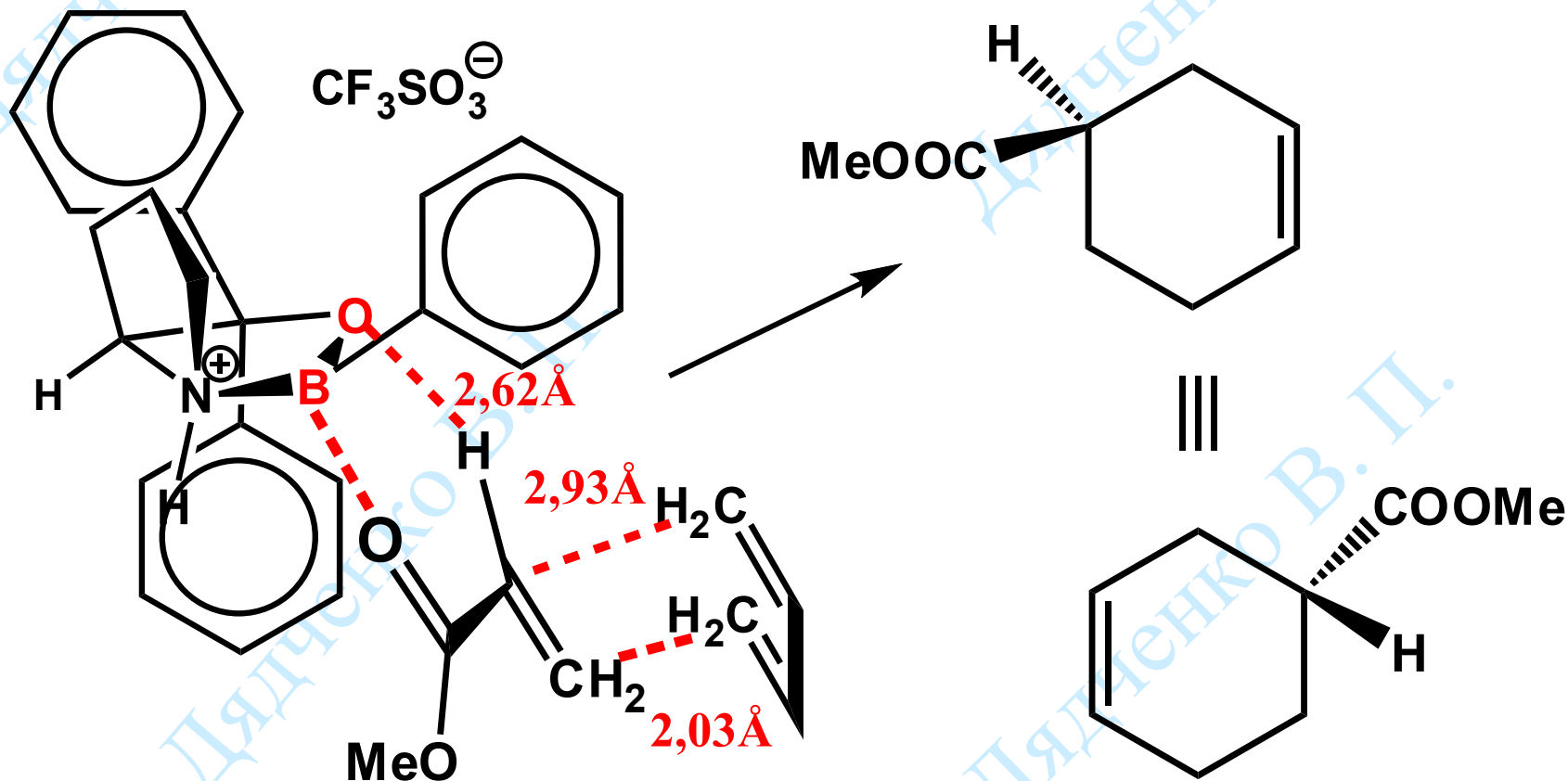
Высокая энантиоселективность

# Два ракурса изображения катализатора CBS



# DFT-расчет переходного состояния реакции метилакрилата с бутадиеном

M. N. Paddon-Row, C. D. Anderson, K. N. Houk,  
*J. Org. Chem.*, 2009, v. 74, p. 861

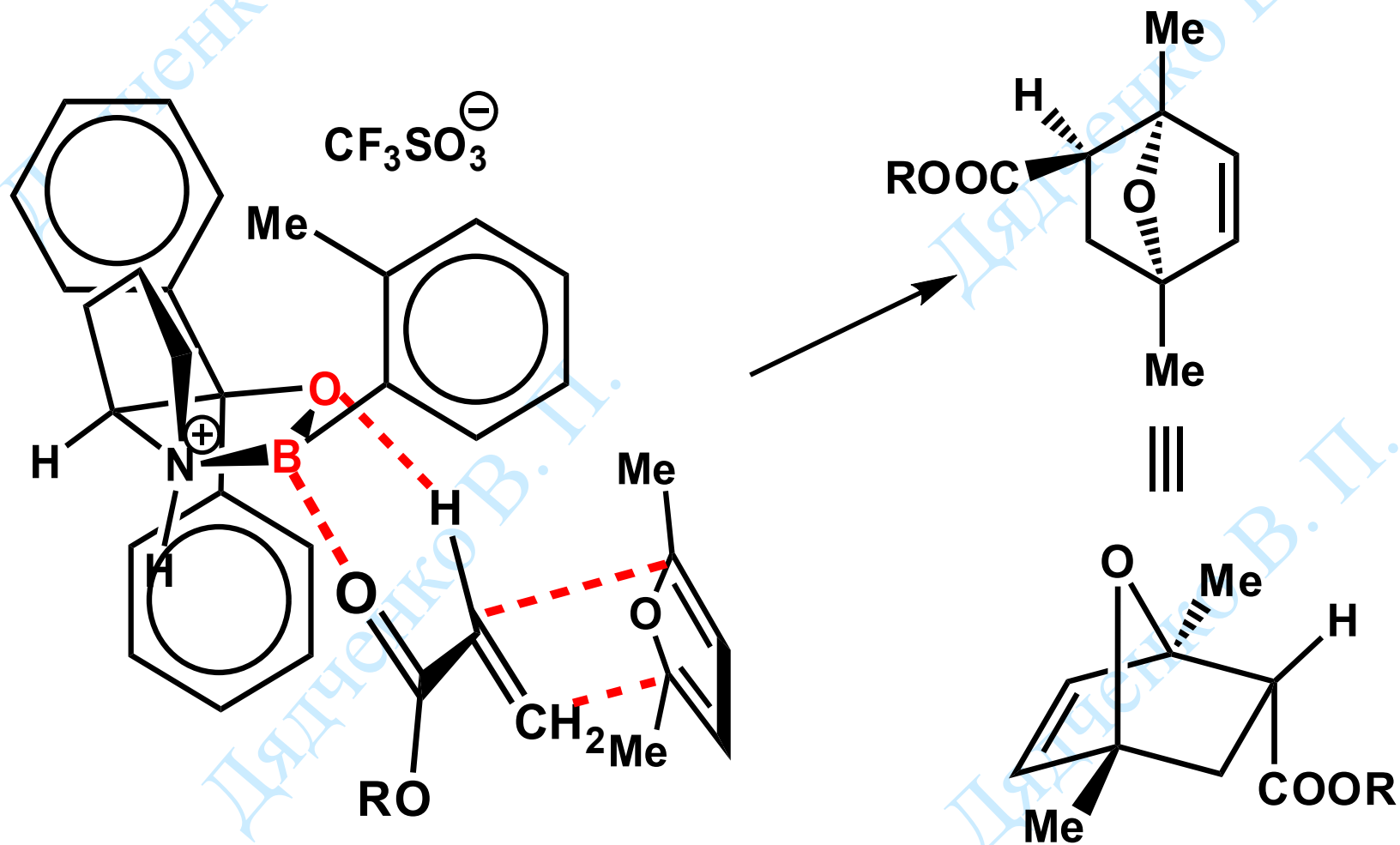


ван-дер-ваальсовы радиусы: Н 1,20 (Å); С 1,70 (Å); О 1,52 (Å)



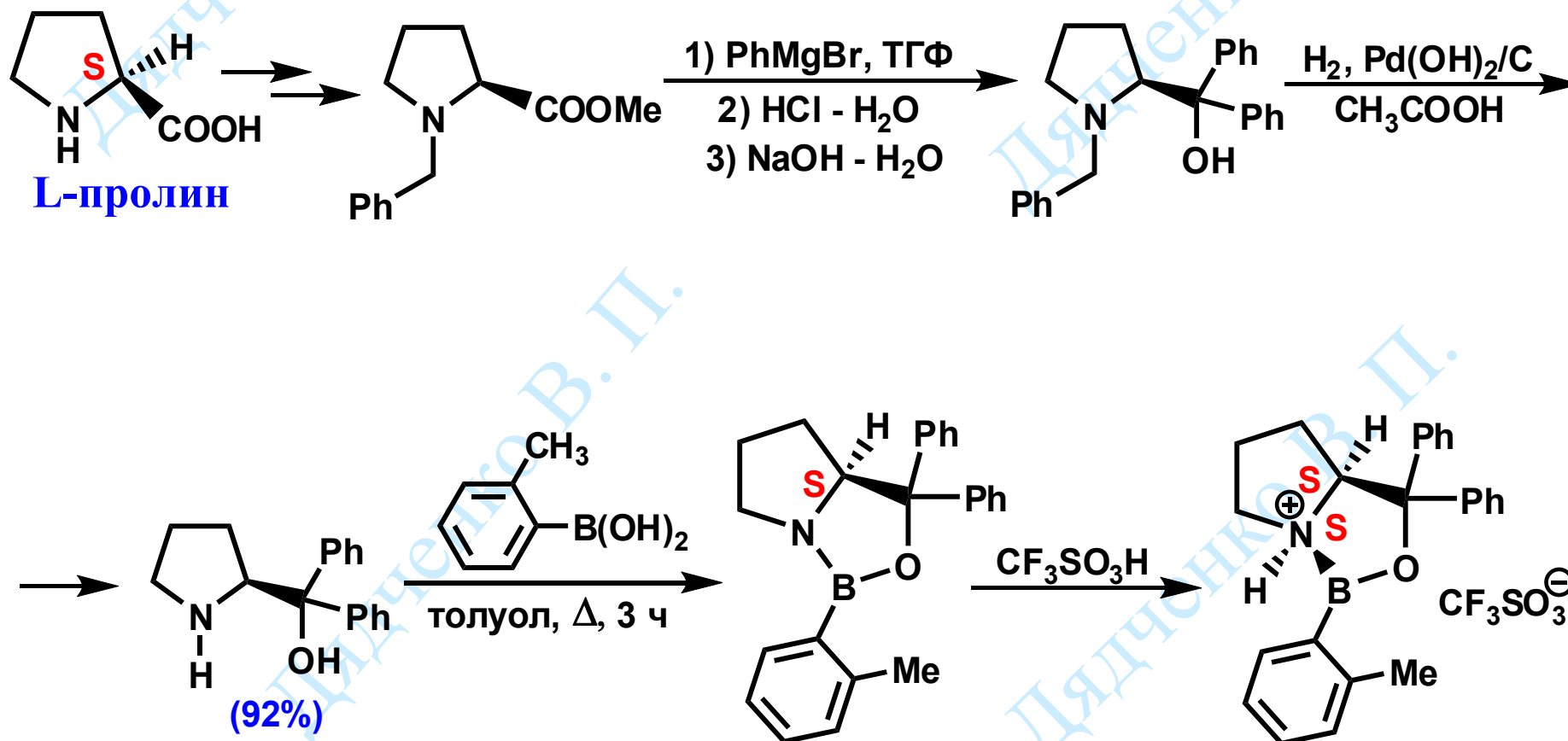
# Реакция акрилата с 2,5-диметилфураном

D. H. Ryu, K. H. Kim, J. Y. Sim, E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.*, 2007, v. 48, p. 5735



# 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.



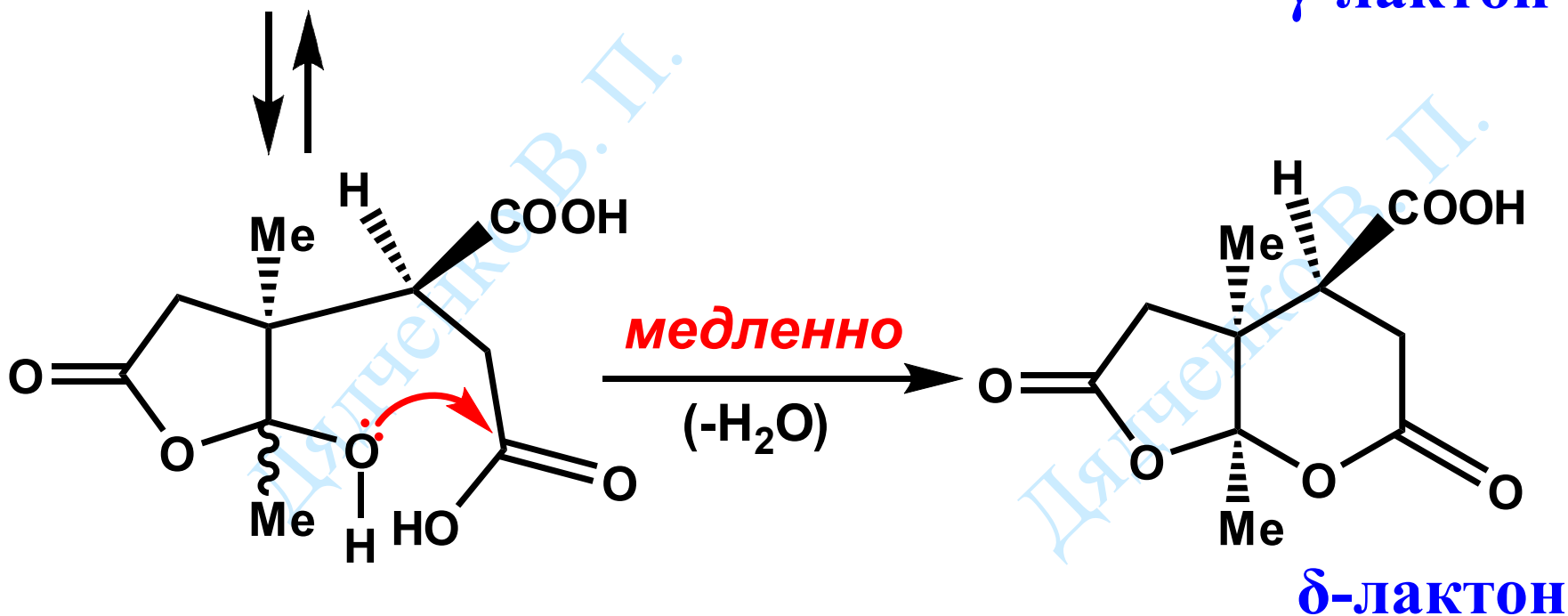
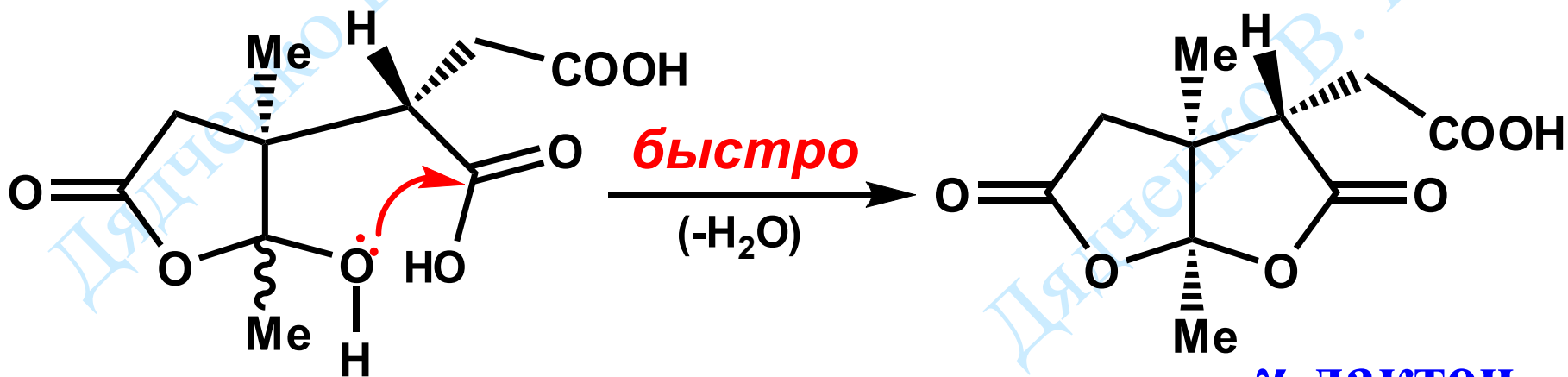
# Создание циклических структур

# Циклизация

межмолекулярная

внутримолекулярная

# Замыкание лактонных циклов

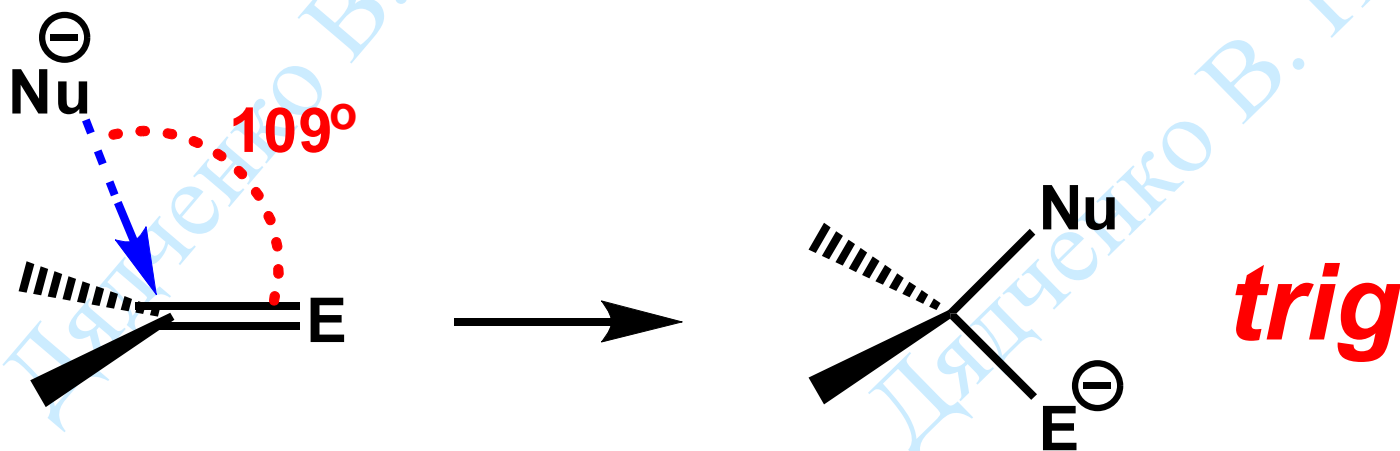
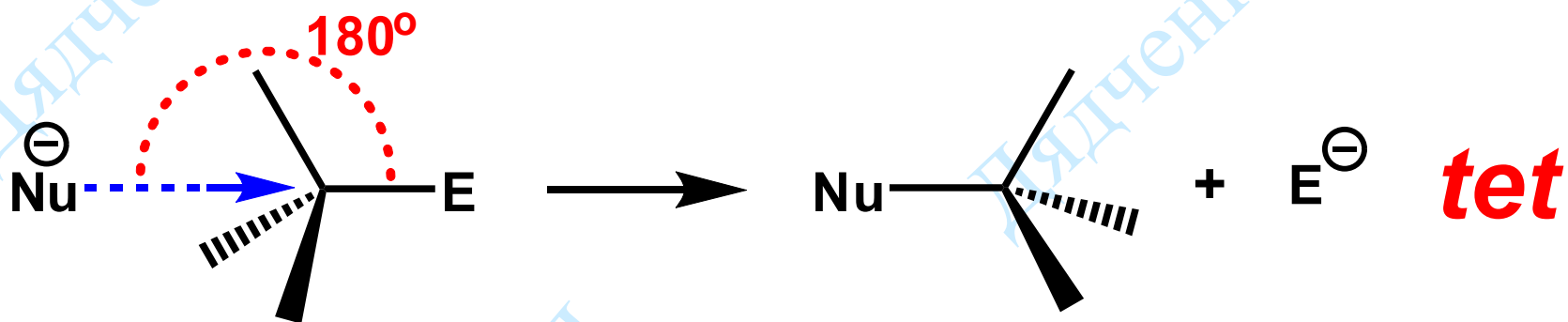


# К правилам Болдуина

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

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

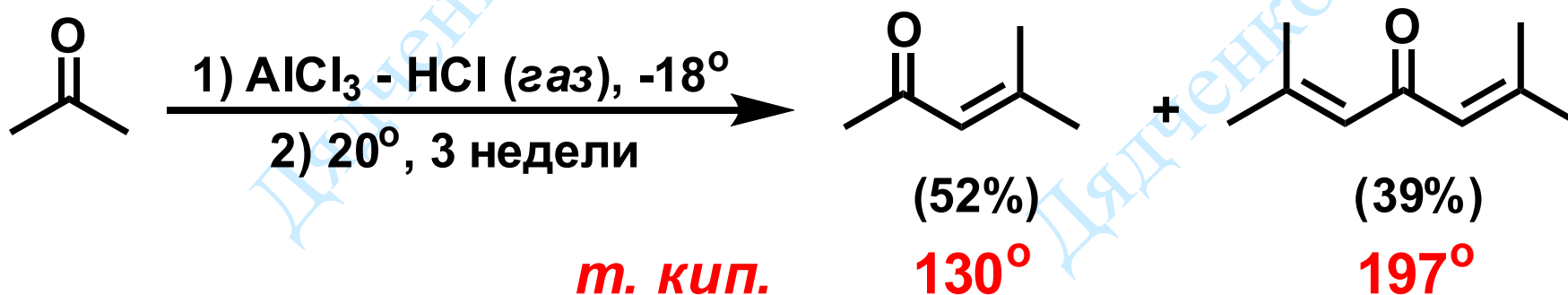
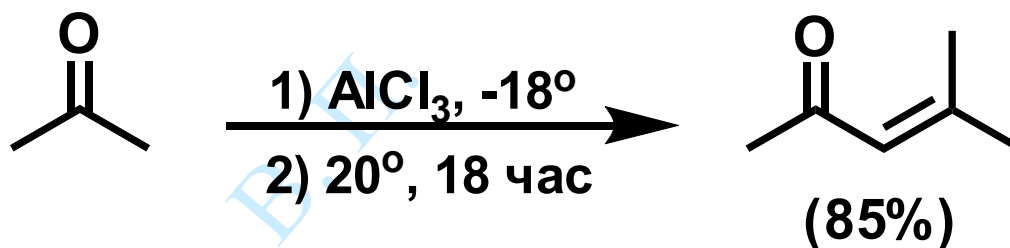
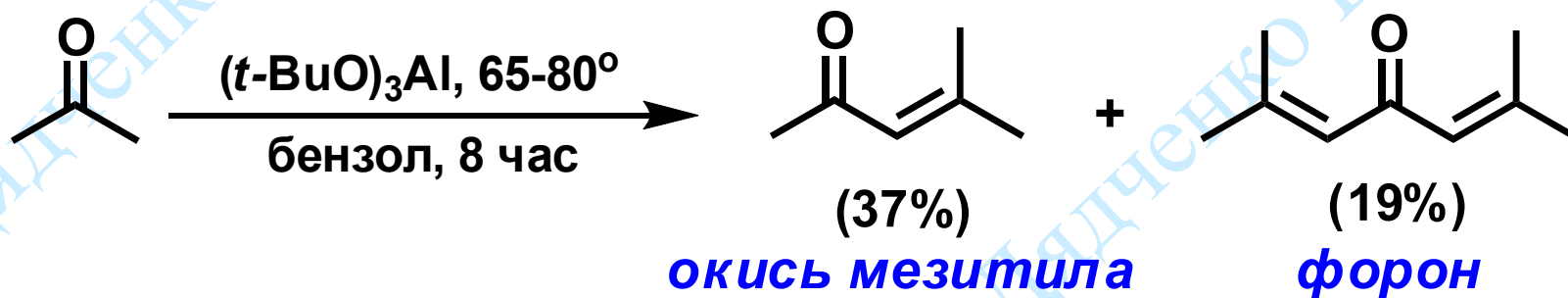
J. E. Baldwin, J. Cutting, W. Dupont, L. Kruse, L. Silberman, R. C. Thomas,  
*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, p. 736.



# Конденсация ацетона

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

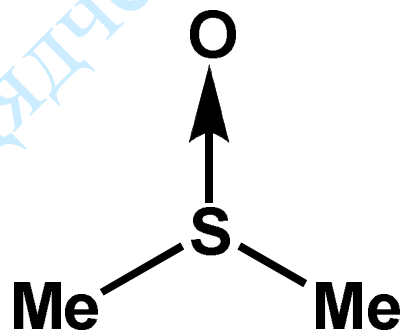
M. Konieczny, G. Sosnovsky, *Zeitschr. Naturforsch.*, 1978, v. 33b, p. 454



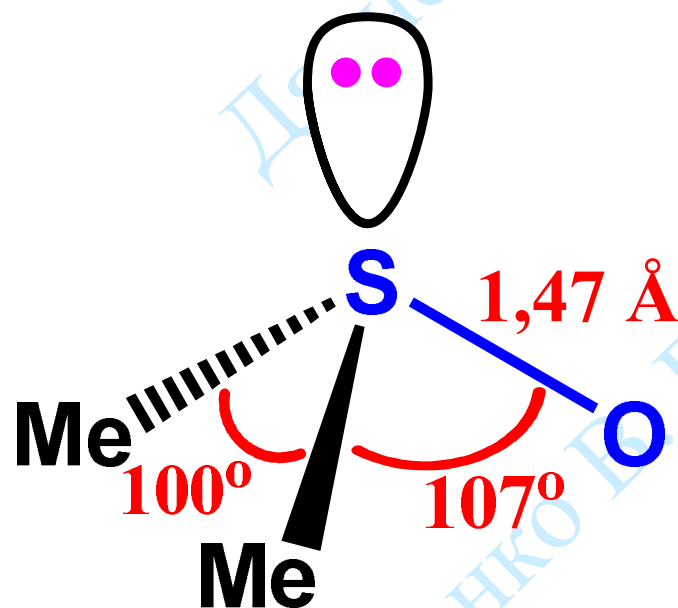
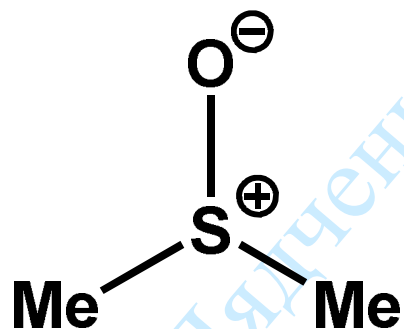
# Структура молекулы диметилсульфоксида

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

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



или



Порядок связи S-O = 1,5