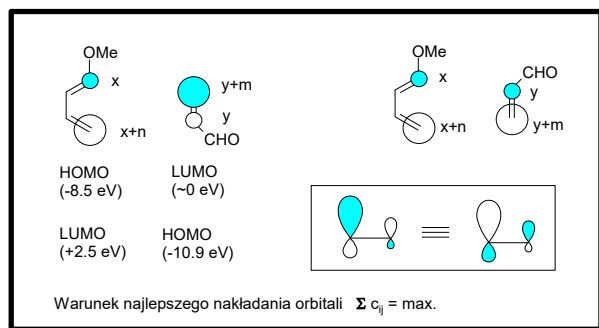
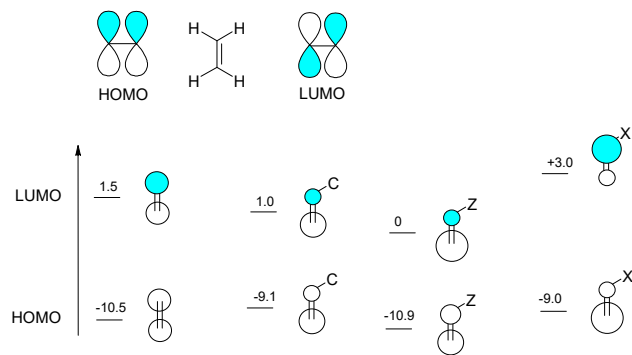
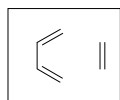
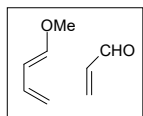
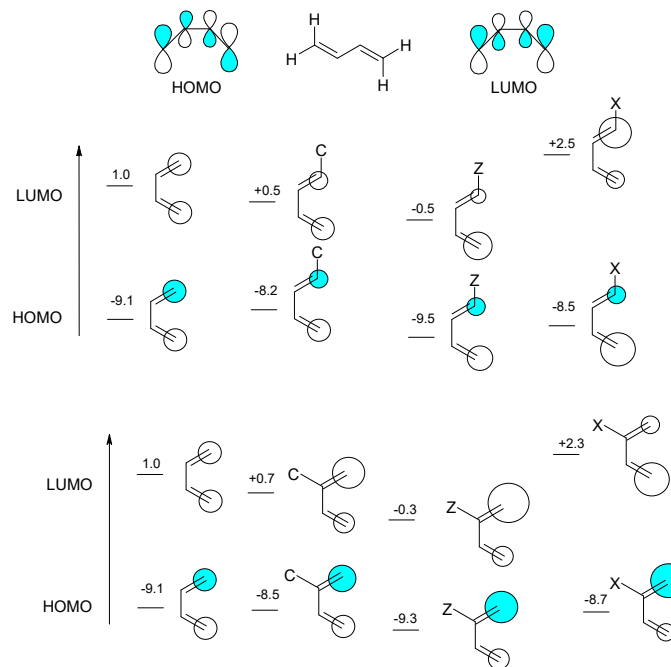
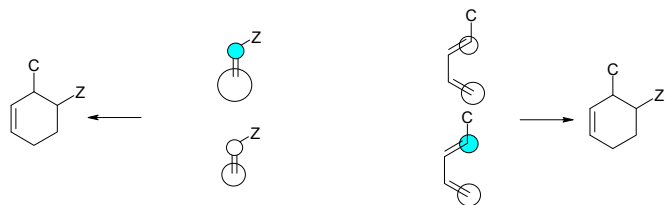
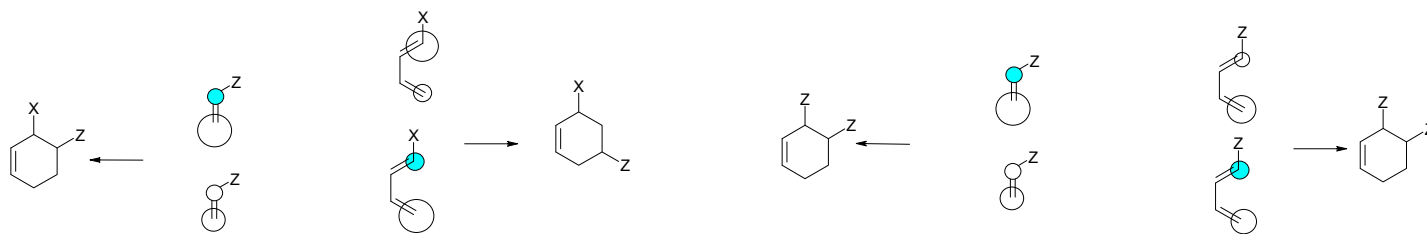


# STEREOCHEMIA ORGANICZNA Wykład 6

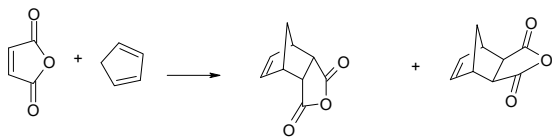


## Typowe energie (eV) i współczynniki orbitalne

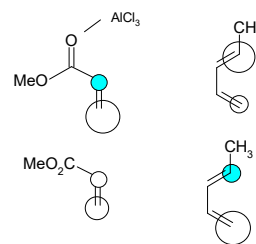
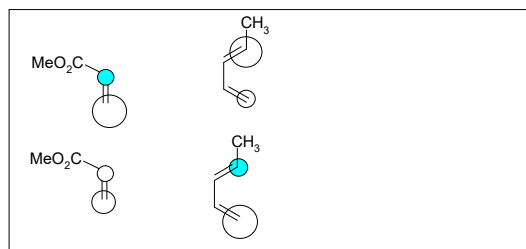




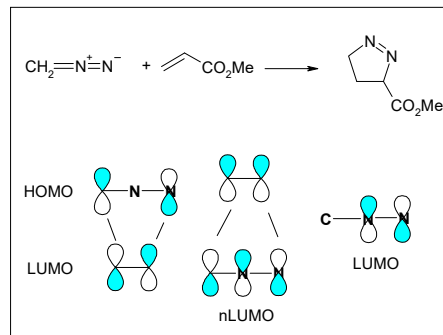
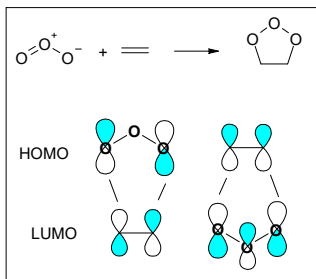
Drugorzędowe efekty stereochemiczne reakcji pericyklicznych



Kataliza reakcji Diels-Aldera kwasami Lewisa

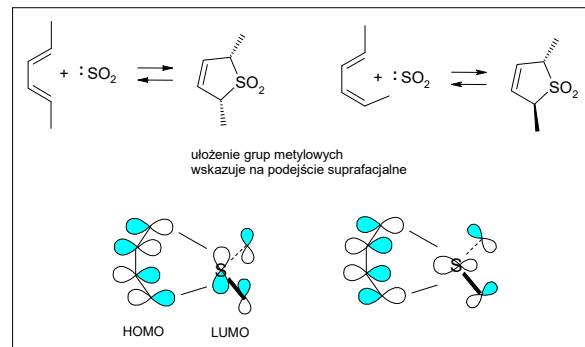
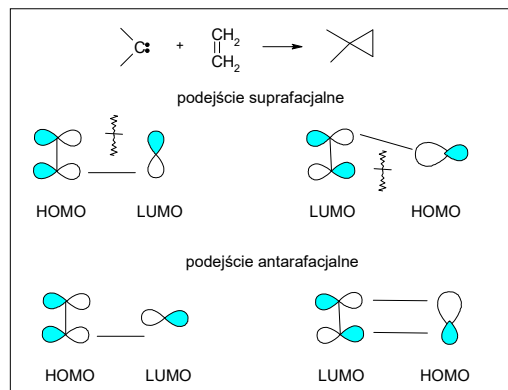
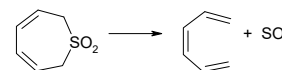
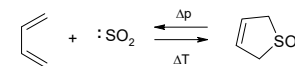
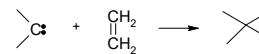


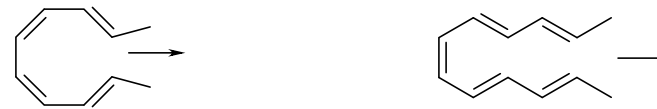
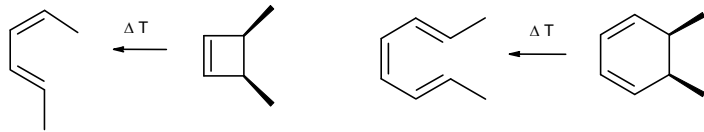
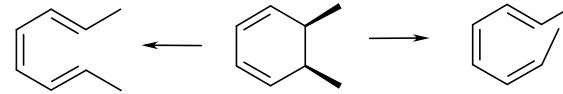
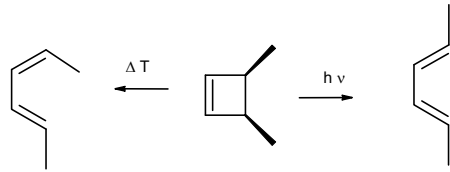
# 1,3-cykloaddycja dipolarna



## reakcje cheletropowe

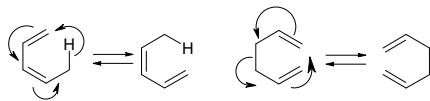
Jest to sub-klasa reakcji cykloaddycji. Jedyną różnicą polega na tym, że oba nowe wiązania są tworzone na jednym atomie jednego z reagentów



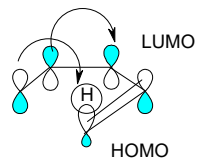


### Przegrupowania sigmatropowe

Są to takie reakcje, w których wiązanie przesuwa się wzdłuż systemu sprzężonego w nowe położenie. Typowym przykładem jest przegrupowanie [1,5] oraz [3,3]

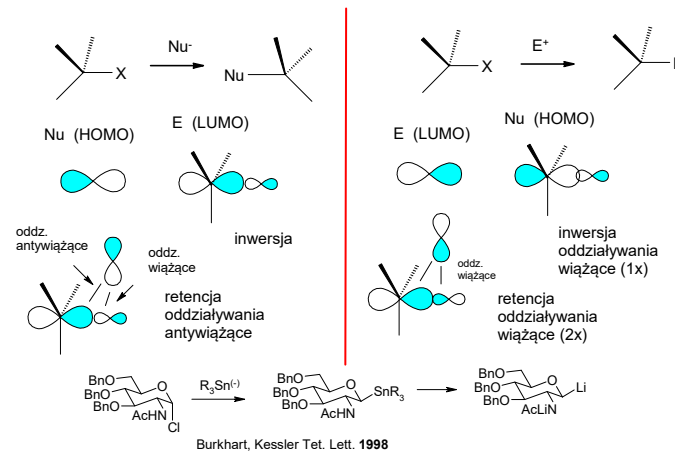


Jeśli proces jest uzgodniony ('concerted') to wiązania powinny tworzyć się (i rozrywać) w tym samym czasie. Ponieważ liczba par elektronowych jest nieparzysta ( $n = 3$ ) to proces powinien być suprafacjalny.



### Substytucja nukleofilowa ( $S_N2$ ) i elektrofilowa ( $S_E2$ )

Podstawienie  $S_N2$  biegnie z inwersją konfiguracji, zaś podstawienie  $S_E2$  zwykle z retencją



## Jak powstały związki optycznie czynne i optycznie czyste??

Przegląd: B. Feringa *et.al.* Angewandte **1999**, 38, 3418-3438

---

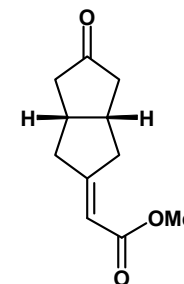
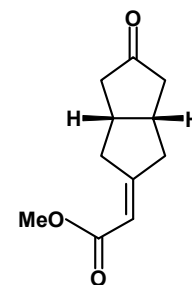
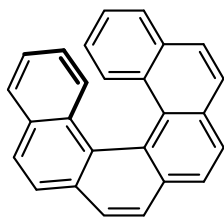
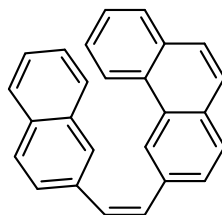
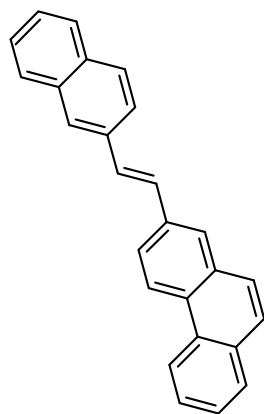
W reakcjach chemicznych związków nieczynnymy optycznie pod nieobecność 'zewnętrznych' źródeł chiralności powstają zawsze związki nieczynne optycznie

Mogą to być albo układy achiralne (np. kwas mezo-winowy)

albo też racemiczne (równomolowe mieszaniny) np. kwasu R,R-winowego oraz S,S-winowego)

Racematy mogą różnić się temperaturą topnienia od czystych enancjomerów!!!

Jeśli zatem mamy 'wzbogacony' racemat (tzn. mieszaninę enancjomerów np. w proporcji 85:15) to czysty enancjomer można otrzymać przez krystalizację.



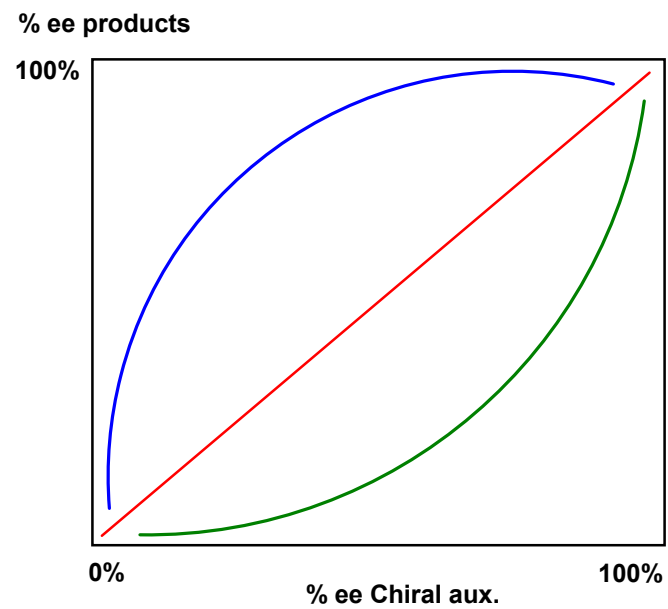
# 'CHIRAL AMPLIFICATION'

enancjoselektywność  
syntezy  
asymetrycznej

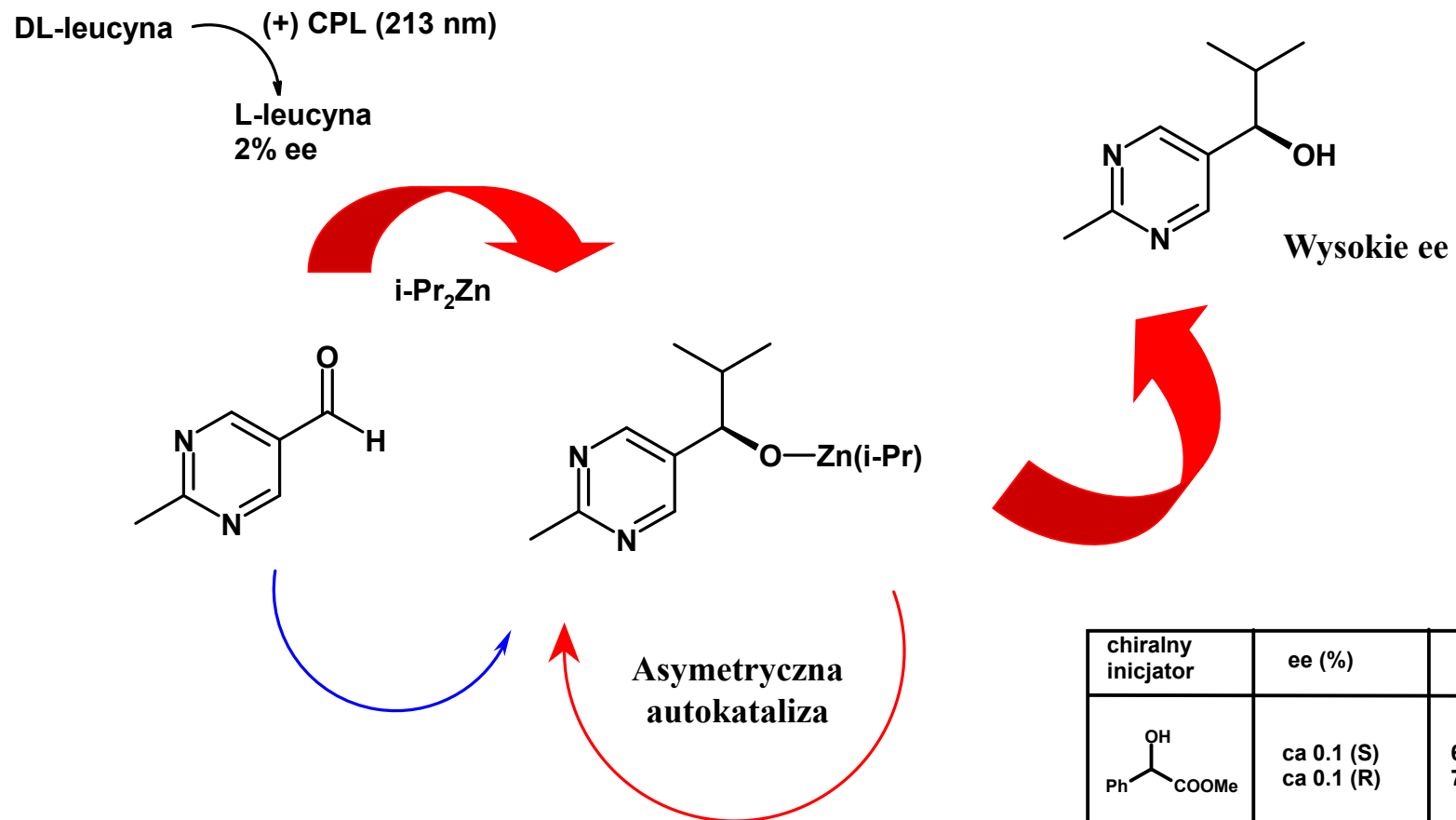
$$E E_{\text{prod}} = E E_0 e e_{\text{aux}}$$



Kagan H.B.\* *JACS* 1994, 116, 9430-9439



## Jak powstały związki optycznie czynne i optycznie czyste??



chiralny inicjator	ee (%)	produkt ee (%)
	ca 0.1 (S) ca 0.1 (R)	68 (R) 70 (S)
	ca 0.1 (S) ca 0.1 (R)	79 (R) 85 (S)



Jak otrzymać związki optycznie czynne ???

### **Ze związków chiralnych**

Rozdział racematu

a. 'Klasyczny': A (rac)  $\longrightarrow$  50% A(R) + 50%A(S)

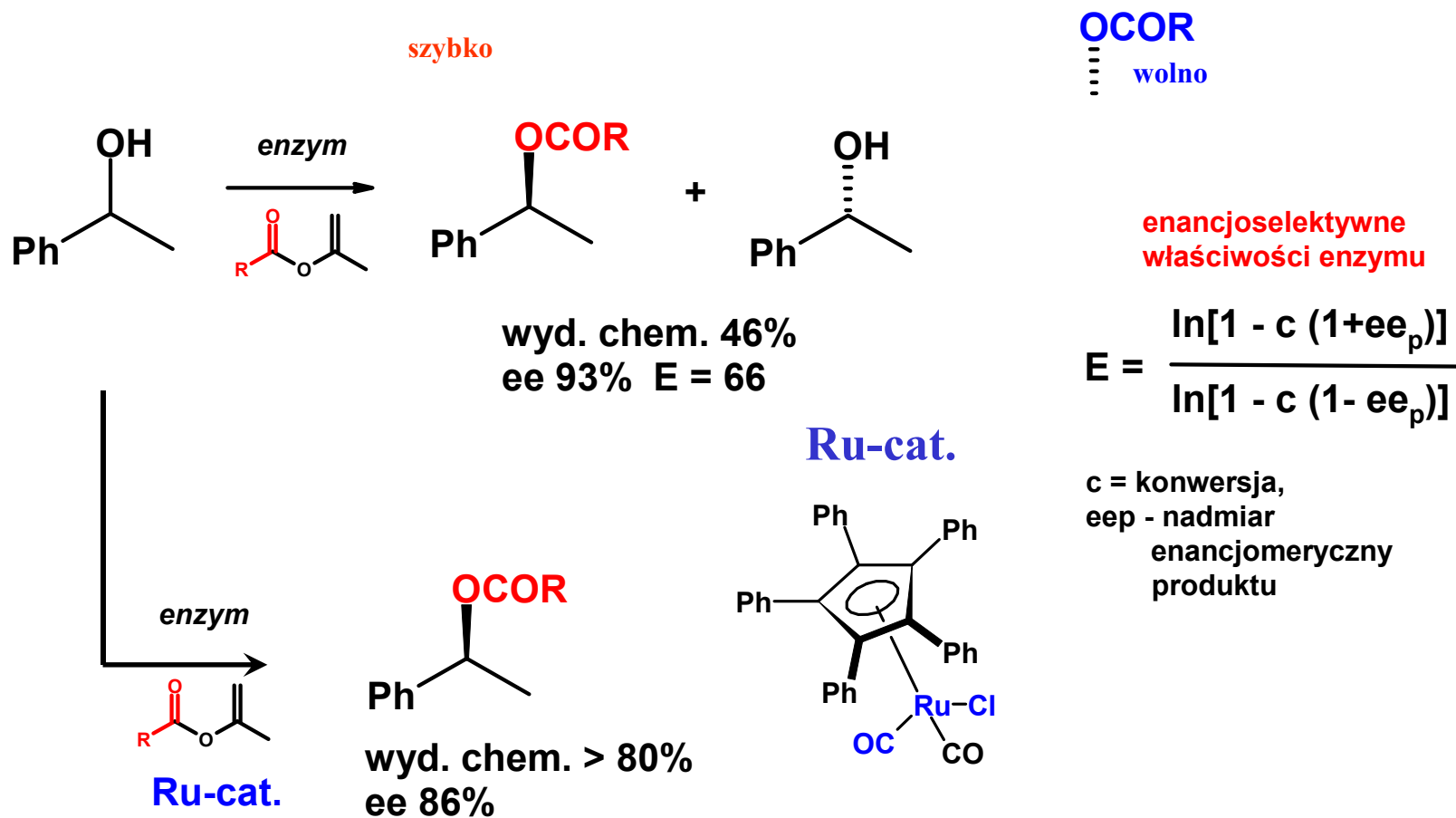
b. Rozdział mieszaniny racemicznej na CHIRALNEJ kolumnie (Y. Okamoto, T. Ikai, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 2593-2608)

c. 'Kinetyczny': A (rac)  $\longrightarrow$  50% A(R) + 50%**B**(S)

d. Dynamiczny: A (rac)  $\longrightarrow$  100% A(R) lub 100%A(S)

---

# Dynamiczny rozdział racematu

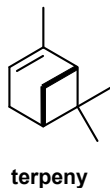
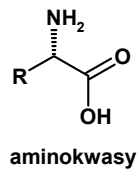
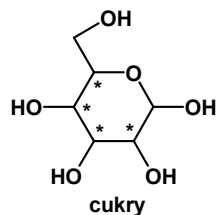


Enzymatyczny rozdział: Bäckvall and co-workers, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 225-232

Ogólnie o enzymach w biotransformacjach: K. Faber, *Angew.* **2008**, *47*, 8782-8793 (minireview)

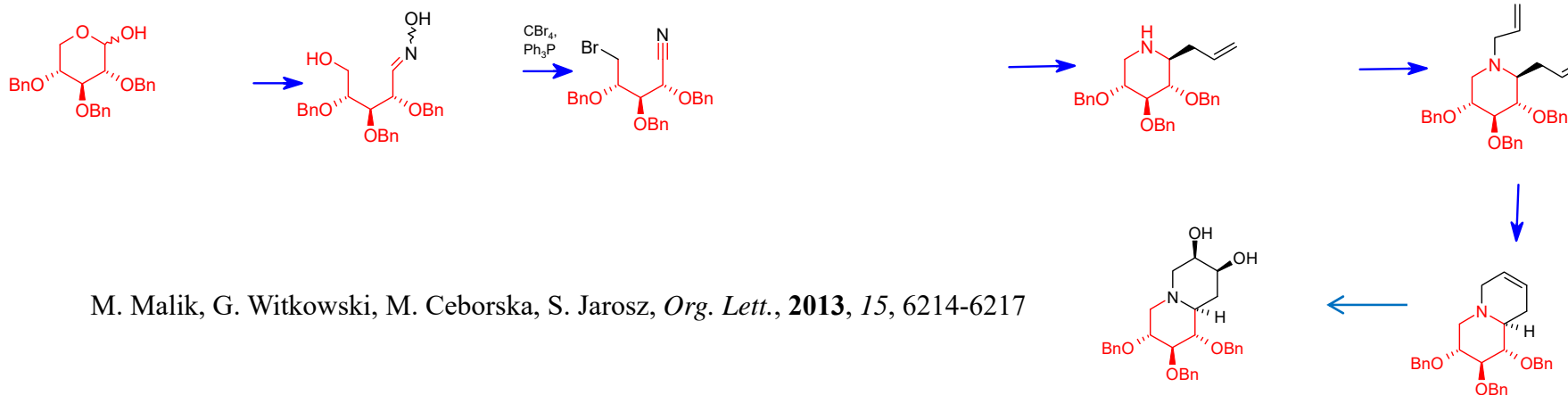
Jak otrzymać związki optycznie czynne ???

Ze nieracemicznych związków chiralnych **Chiron approach**



S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach*;  
B. Fraser-Reid, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29(2), 57-66

Przykład



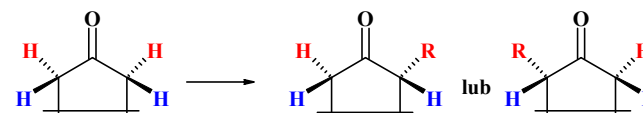
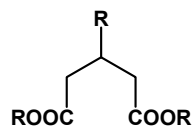
Jak otrzymać związki optycznie czynne ???

## Ze związków achiralnych

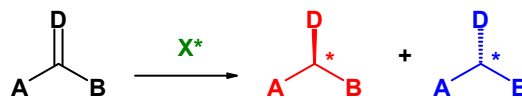
**Synteza asymetryczna**    Kataliza (w tym organokataliza)    Reakcje diastereoselektywne z użyciem pomocników

Desymetryzacja związków symetrycznych

Chemiczna, Enzymatyczna



Reakcje enancjoróżniczące



Reakcje diastereoróżniczące

