

# OBSAH

## I. ÚVOD

1

## KAPITOLA 1 – OBECNÉ POJMY A PRINCIPY

2

- 1.1. Hammondův postulát 2
- 1.2. Curtinův-Hammettův princip 2
- 1.3. Princip mikroskopické reverzibility 4
- 1.4. Kinetický a termodynamický průběh reakce 4
- 1.5. Kinetika intra- a intermolekulárních reakcí 7
- 1.6. Baldwinova pravidla 7
- 1.7. Faktory ovlivňující stereoselektivitu reakcí 13
- 1.8. Nelineární efekty v asymetrické syntéze 17
- 1.9. Asymetrická autokatalýza 19
- 1.10. Aktivace (deaktivace) racemických katalyzátorů pomocí chirálních látek 20

## KAPITOLA 2 – CHEMIE ENOLÁTŮ

22

- 2.1. Kyselost organických sloučenin 22
- 2.2. Geometrie enolátů 26
- 2.3. Reakce enolátů 31
  - 2.3.1. Alkylace enolátů 31
  - 2.3.2. Aldolové reakce 37
    - 2.3.2.1. Regio- a stereoselektivita aldolových reakcí 38
    - 2.3.2.2. Asymetrická indukce při aldolových reakcích 41
    - 2.3.2.3. Modifikace aldolových reakcí 46
  - 2.3.3. Claisenova kondenzace 48
  - 2.3.4. Dieckmannova kondenzace 49
  - 2.3.5. Robinsonova anelace 50
  - 2.3.6. Knoevenagelova kondenzace 51

## KAPITOLA 3 – STEREOSELEKTIVNÍ 1,2- A 1,4-NUKLEOFILNÍ ADICE NA KARBONYLOVOU SKUPINU A PŘÍBUZNÉ REAKCE

52

- 3.1. Modely asymetrické adice na karbonylovou skupinu 52
- 3.2. Praktické aplikace 60
  - 3.2.1. Vliv objemnosti nukleofilu na selektivitu adiční reakce 60
  - 3.2.2. Vliv chelatace a rozpouštědla na selektivitu adiční reakce 62
- 3.3. Aplikace Felkinova-Ahnova modelu na aldolové reakce 63
  - 3.3.1. 1,2-Asymetrická indukce 63
  - 3.3.2. 1,3-Asymetrická indukce 65
- 3.4. Reakce allylderivátů organických sloučenin boru 67
- 3.5. Stereoselektivní adice organozinečnatých sloučenin na karbonylové sloučeniny 67
- 3.6. Stereoselektivní nukleofilní adice na vazbu C=N 70
- 3.7. Konjugované adice 72
  - 3.7.1. Stereoselektivní konjugované adice 74

## KAPITOLA 4 – VZÁJEMNÉ PŘEMĚNY FUNKČNÍCH SKUPIN

79

- 4.1. Hydroborace 79
  - 4.1.1. Hydroborace alkenů 79
  - 4.1.2. Hydroborace alkynů 81
  - 4.1.3. Asymetrická hydroborace 82
  - 4.1.4. Reakce organoboranů 86
    - 4.1.4.1. Oxidace na alkoholy 86
    - 4.1.4.2. Příprava aminosloučenin 88
- 4.2. Wittigova reakce 88
- 4.3. Weinrebovy amidy 94
- 4.4. Jodolaktonizace 94

4.5. Makrolaktonizace	95
4.6. Mitsunobuova reakce	97
4.7. Některé metody fluorace organických sloučenin	98
4.8. Nefova reakce	99
4.9. Diazo sloučeniny	100

## **KAPITOLA 5 – OXIDACE** **103**

5.1. Obecný úvod	103
5.2. Oxidace sloučeninami chromu	103
5.3. Oxidace pomocí aktivovaného dimethylsulfoxidu a příbuzné reakce	104
5.4. Oxidace pomocí 2-jodoxybenzoové kyseliny (IBX)	108
5.5. Dessova-Martinova oxidace	109
5.6. Oppenauerova oxidace	110
5.7. Baeyerova-Villigerova oxidace	111
5.7.1. Stereoselektivní Baeyerova-Villigerova oxidace	112
5.8. Oxidace olefinů	113
5.8.1. Epoxidace olefinů	113
5.8.1.1. Řízené epoxidace	114
5.8.1.2. Enantioselektivní epoxidace olefinů	114
5.8.1.2.1. Sharplesova katalytická asymetrická epoxidace	114
5.8.1.2.2. Asymetrická epoxidace olefinů neobsahující v allylové pozici hydroxy skupinu	118
5.8.1.2.3. Epoxidace olefinů pomocí chirálních dioxiranů	121
5.8.1.2.4. Asymetrická dihydroxylace	122
5.8.1.2.5. Asymetrická aminohydroxylace	125
5.9. Ylidy síry	126
5.10. Oxidace pomocí oxidu seleničitého	128

## **KAPITOLA 6 – REDUKCE V ORGANICKÉ CHEMII** **130**

6.1. Úvod	130
6.2. Katalytická hydrogenace	130
6.2.1. Katalytická hydrogenace olefinů	131
6.2.2. Katalytická hydrogenace alkynů	132
6.2.3. Katalytická hydrogenace aromatických sloučenin	133
6.2.4. Asymetrická katalytická hydrogenace	134
6.2.5. Katalytická asymetrická izomerace	136
6.3. Redukce karbonylových sloučenin	137
6.3.1. Redukce pomocí komplexních hydridů kovů	137
6.3.2. Redukce pomocí derivátů alanu a boranu	141
6.3.3. Hydrogenace karbonylových sloučenin	142
6.3.4. Stereoselektivní redukce karbonylové skupiny	143
6.3.5. Shapirova redukce	148
6.3.6. Wolffova-Kižněrova redukce	150
6.3.7. McMurryho reakce	152
6.4. Redukce rozpuštěnými kovy (dissolving-metal reductions)	154
6.4.1. Birchova redukce	154
6.4.2. Redukce alkynů sodíkem v kapalném amoniaku	155
6.5. Redukce pomocí diimidu (diazanu)	155
6.6. Redukce pomocí stannanu a silanu	156

## **KAPITOLA 7 – PERICYKlickÉ REAKCE** **159**

7.1. Úvod	159
7.2. Elektrocyklické reakce	160
7.3. Cykloadiční reakce	163
7.3.1. Dielsova-Alderova reakce	164
7.3.1.1. Hetero Dielsova-Alderova reakce	172
7.3.1.2. Enantioselektivní Dielsovy-Alderovy reakce	174

7.3.2. 1,3-Dipolární cykloadiční reakce	178
7.4. Sigmatropní reakce	181
7.4.1. Úvod	181
7.4.2. Claisenův přesmyk	182
7.4.3. Copeho přesmyk	186
7.4.4. [2,3]-Wittigův přesmyk	188
7.5. Enové reakce	190
7.6. Cheletropní reakce	191

## **KAPITOLA 8 – ORGANICKÁ SYNTÉZA S VYUŽITÍM ORGANOKOVŮ** **194**

8.1. Úvod	194
8.2. Chemie sloučenin lithia a hořčíku	194
8.3. Organozinečnaté sloučeniny	197
8.3.1. Reformatského reakce	198
8.4. Cyklopropanace (Simmonsova-Smithova reakce)	200
8.4.1. Stereoselektivní Simmonsova-Smithova reakce	201
8.5. Organické sloučeniny mědi	202
8.5.1. Ullmanova reakce	204
8.6. Reakce s využitím sloučenin paladia	205
8.6.1. Oxidativní adice	205
8.6.2. Reduktivní eliminace	205
8.6.3. Sonogashirova reakce	206
8.6.4. Suzukiho reakce	208
8.6.5. Stilleho reakce	209
8.6.6. Heckova reakce	212
8.7. Monsanto proces výroby kyseliny octové	214
8.8. Metathese olefinů	215
8.9. Wackerův proces	219

## **KAPITOLA 9 – MULTIKOMPONENTNÍ REAKCE** **221**

9.1. Úvod	221
9.2. Mannichova reakce	222
9.3. Streckerova reakce	226
9.3.1. Stereoselektivní Streckerova reakce	227
9.4. Multikomponentní reakce využívající izokyanidy	229
9.4.1. Passeriniho reakce	229
9.4.1.1. Stereoselektivní Passeriniho reakce	231
9.4.2. Ugiho reakce	232
9.4.2.1. Stereoselektivní Ugiho reakce	236
9.5. Další typy multikomponentních reakcí	238

## **KAPITOLA 10 – VYBRANÉ SYNTETICKÉ METODY PŘÍPRAVY STRYCHNINU** **240**

10.1. Úvod	240
10.2. Woodwardova syntéza strychninu	240
10.3. Rawalova syntéza strychninu	248
10.4. Bodwellova a Volhardtova syntéza strychninu	250
10.5. Overmannova syntéza strychninu	254
10.6. Bonjochova-Boschova syntéza strychninu	259
10.7. Kuehnova syntéza strychninu	262
10.8. Shibasakiho syntéza strychninu	265

## **DOPORUČENÁ LITERATURA** **271**

## **REJSTŘÍK** **275**