

# ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΟΙΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΑΘΗΝΩΝ

Δρ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ

Email: [ckokotos@chem.uoa.gr](mailto:ckokotos@chem.uoa.gr)

# ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Τα σχήματα προέρχονται από τα παρακάτω βιβλία και υπόκεινται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων:

1. Οργανική Χημεία I, Μετάφραση D. Klein, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-01-2, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 50657700
2. Οργανική Χημεία II, Μετάφραση D. Klein, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-02-9, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 50657702
3. Οργανική Χημεία, Μετάφραση Clayden-Greeves-Warren, Τόμος I, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-20-3, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 59380842
4. Οργανική Χημεία, Μετάφραση Clayden-Greeves-Warren, Τόμος II, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-21-0, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 59384178
5. Οργανική Χημεία, Μετάφραση John E. McMurry, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, ISBN 978-960-524-054-7, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 22689357

# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

**Εναντιομερή** λέγονται τα στερεοισομερή όπου έχουν σχέση κατόπτρου-ειδώλου, πχ όπως τα γάντια, και έχουν τις ίδιες ιδιότητες εκτός από τη στροφή του επιπέδου του πολωμένου φωτός.

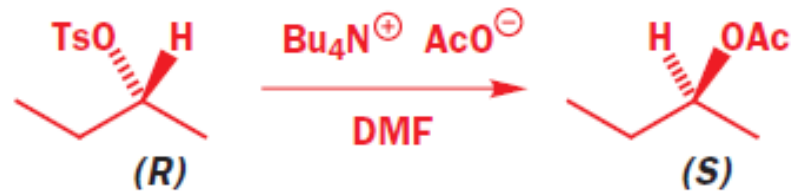
**Διαστερομερή** λέγονται τα στερεοισομερή όπου δεν έχουν σχέση κατόπτρου-ειδώλου, και δεν έχουν τις ίδιες ιδιότητες

**Στερεοειδική αντίδραση** ονομάζεται η αντίδραση όπου η στερεοχημεία του αντιδρώντος καθορίζει την στερεοχημεία του προϊόντος

**Στερεοεκλεκτική αντίδραση** ονομάζεται η αντίδραση όπου ένα μόνο στερεοισομερές του προϊόντος σχηματίζεται. Ενώ υπάρχει επιλογή λόγω διαφορετικών μονοπατιών για να σχηματισθούν διαφορετικά στερεοισομερή, εν τέλει μόνο ένα σχηματίζεται λόγω του ότι το ένα μονοπάτι είναι πιο εκλεκτικό

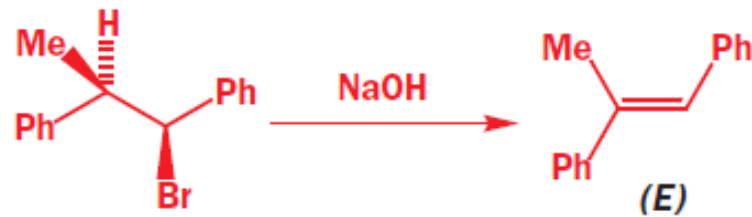
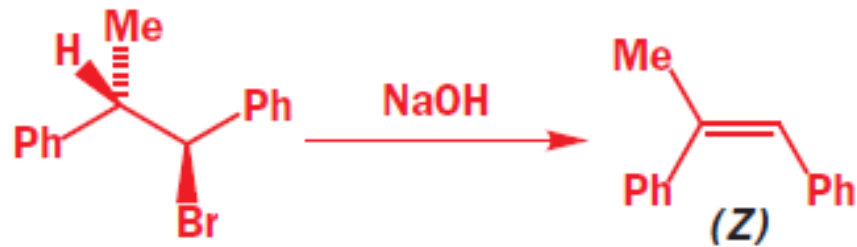
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι αντιδράσεις SN2 είναι στερεοειδικές



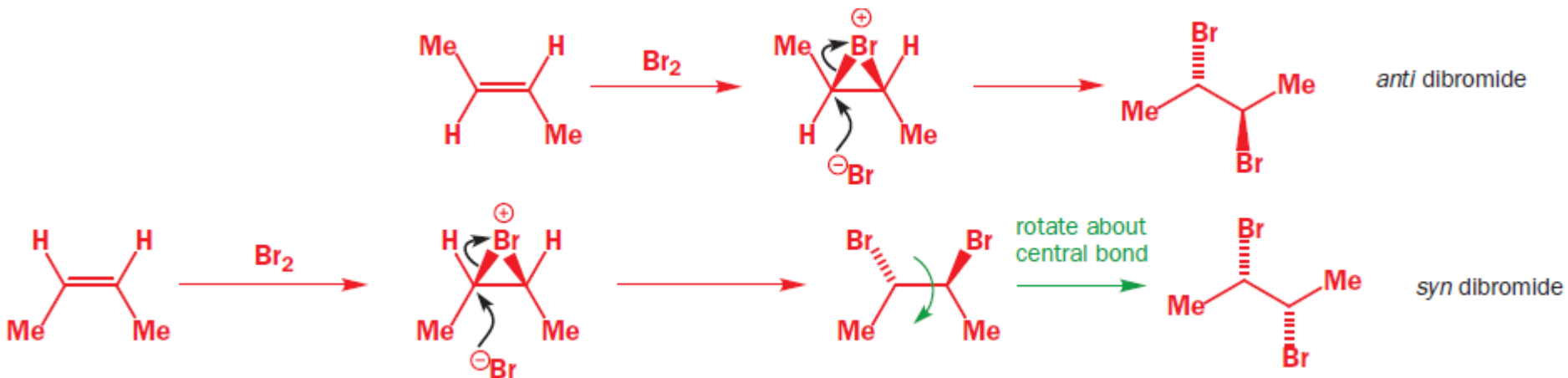
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι αντιδράσεις E2 είναι στερεοειδικές



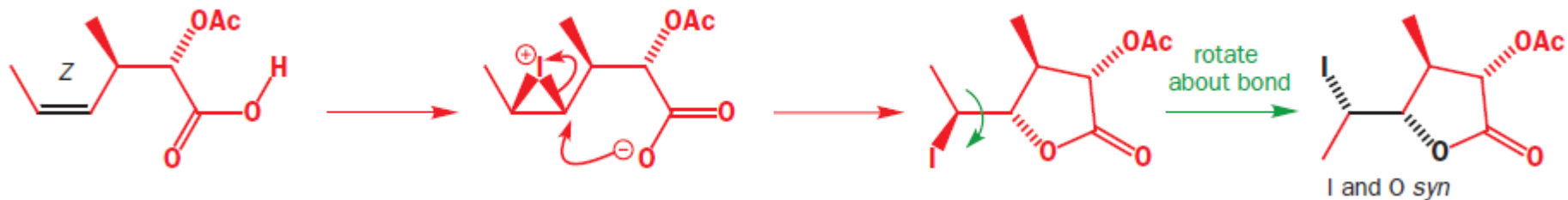
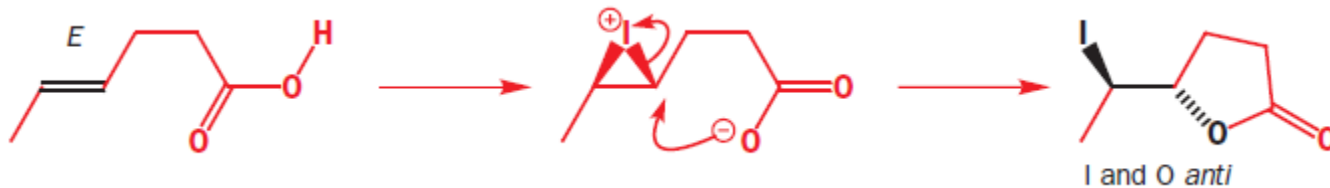
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι αντιδράσεις βρωμίωσης είναι στερεοειδικές



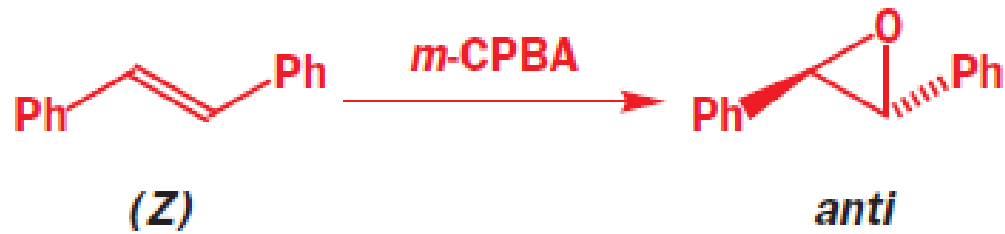
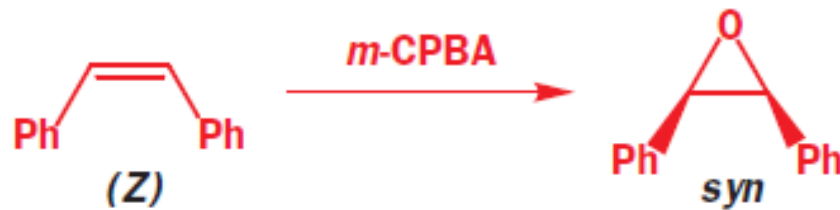
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι αντιδράσεις ιοδολακτονοποίησης είναι στερεοειδικές



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

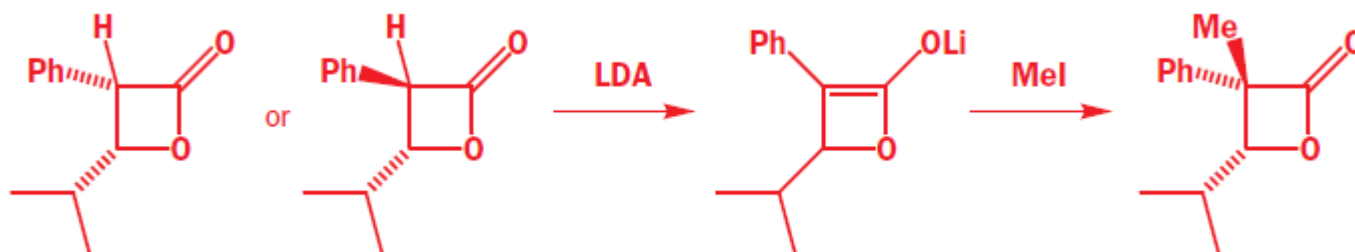
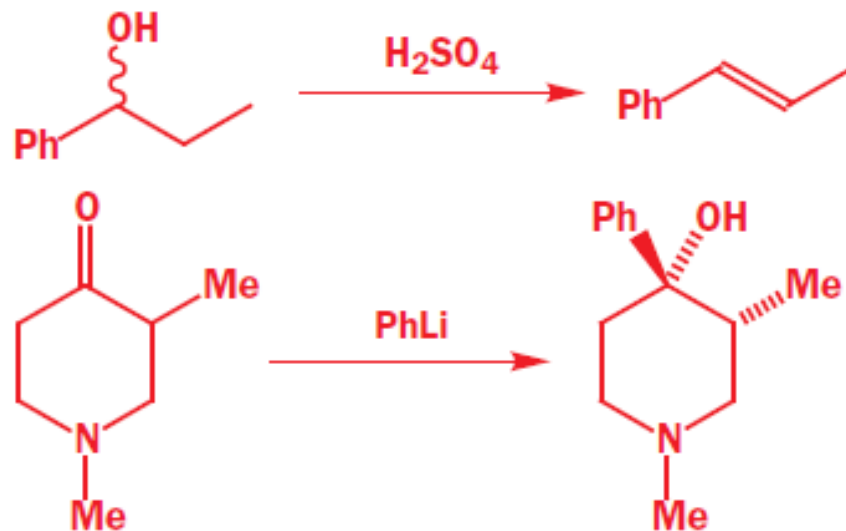
Οι αντιδράσεις εποξείδωσης με *m*-CPBA είναι στερεοειδικές





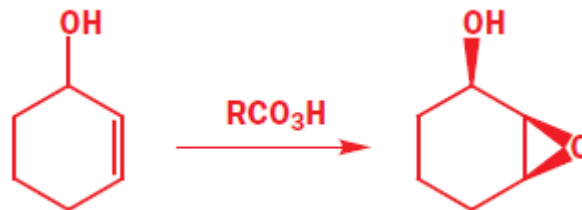
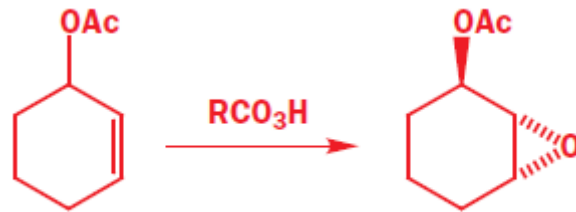
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## Στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις



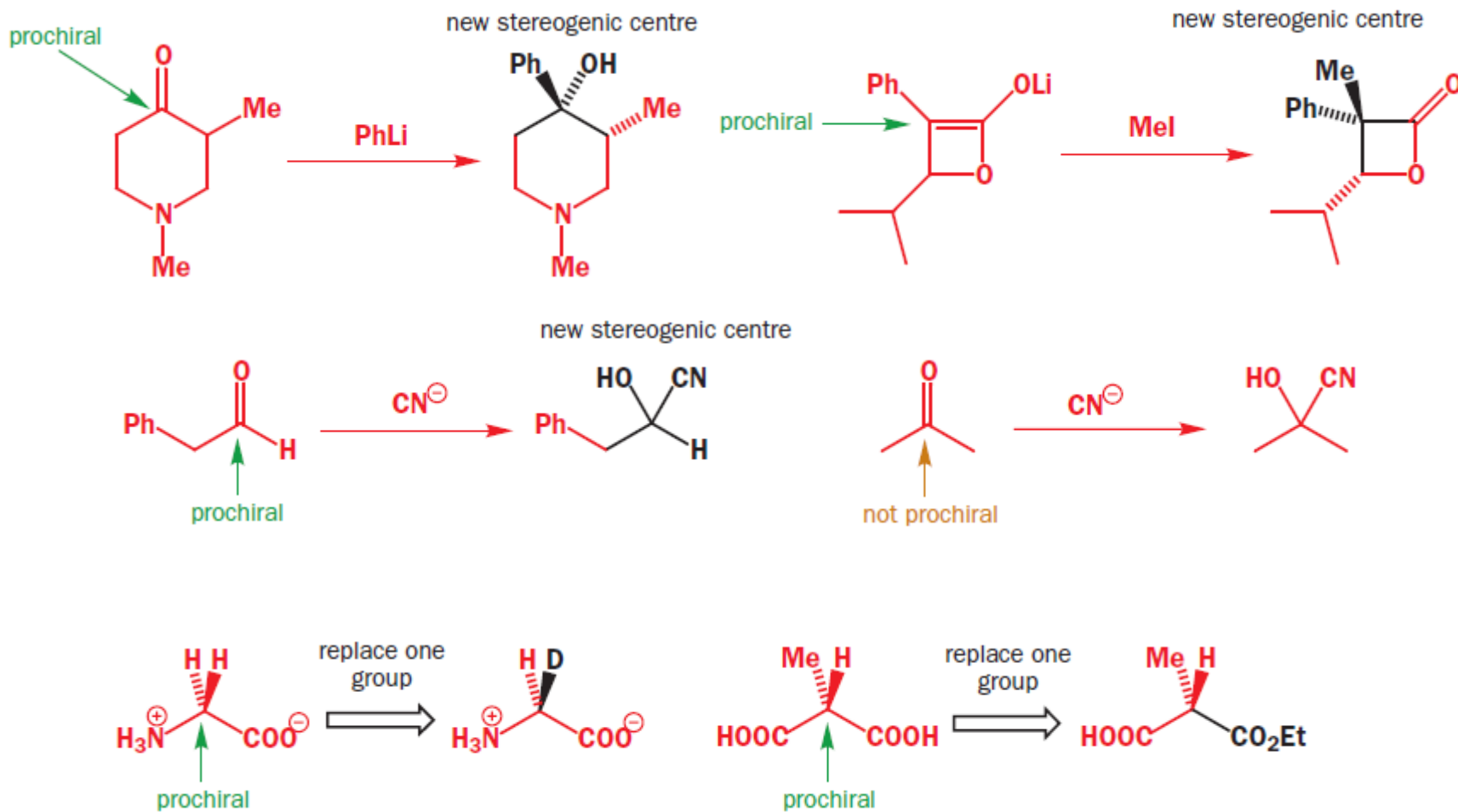
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## Στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις



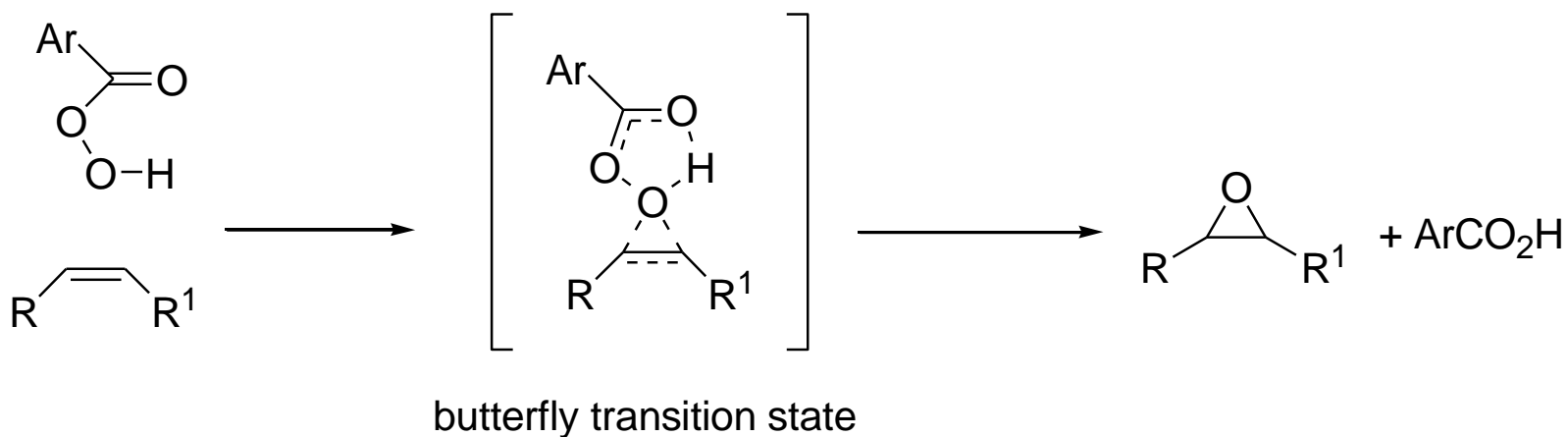
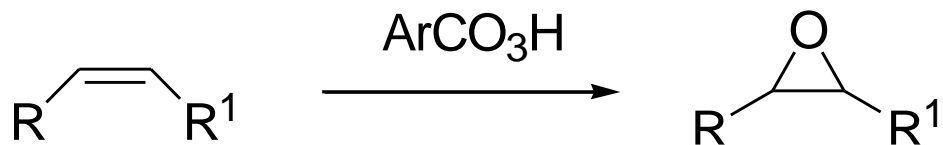
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΠΡΟΧΕΙΡΟΜΟΡΦΙΑ (PROCHIRALITY)



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

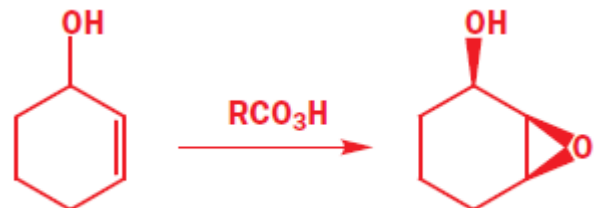
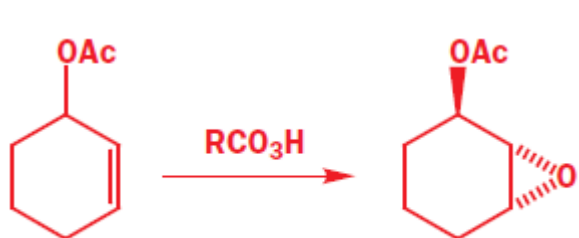
## ΕΠΟΞΕΙΔΩΣΗ PRILEZHAEV



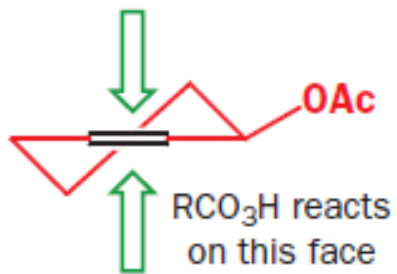
Prilezhaev, N. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, *64*, 8041.

# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

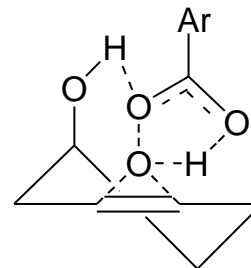
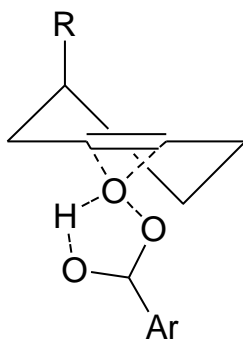
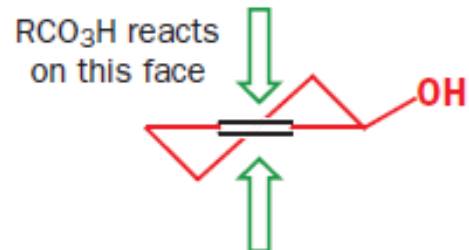
## Στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις



diastereotopic faces

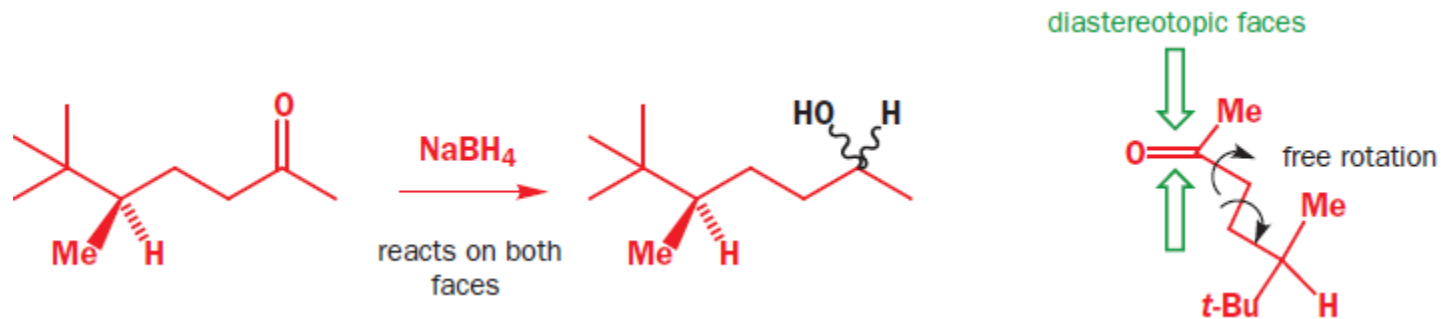
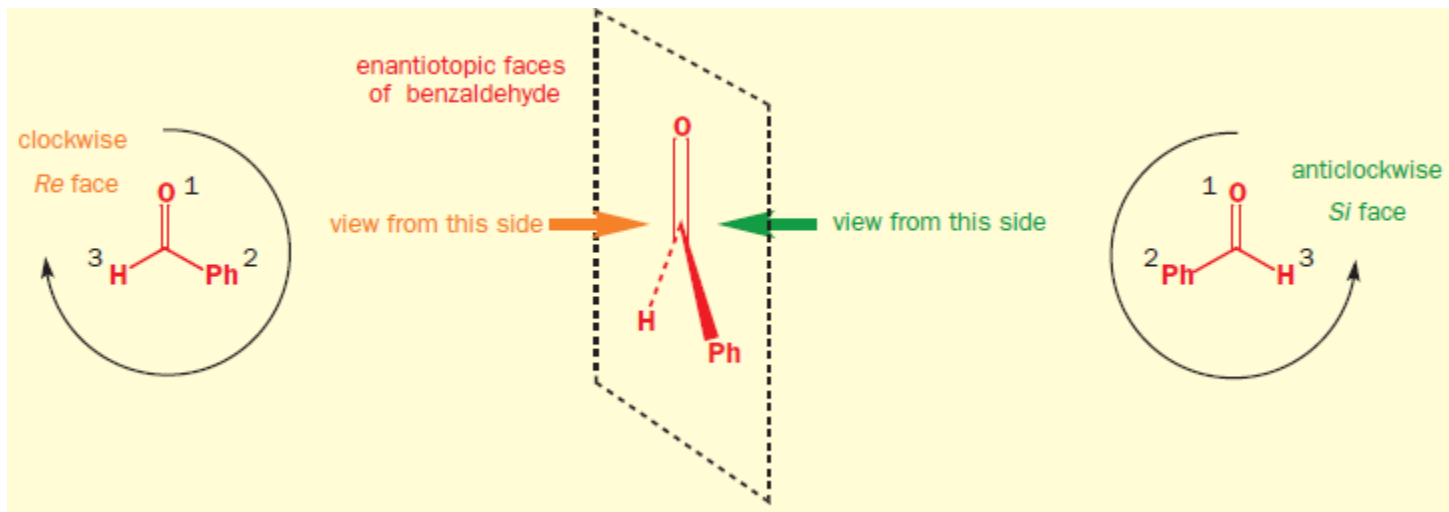


diastereotopic faces



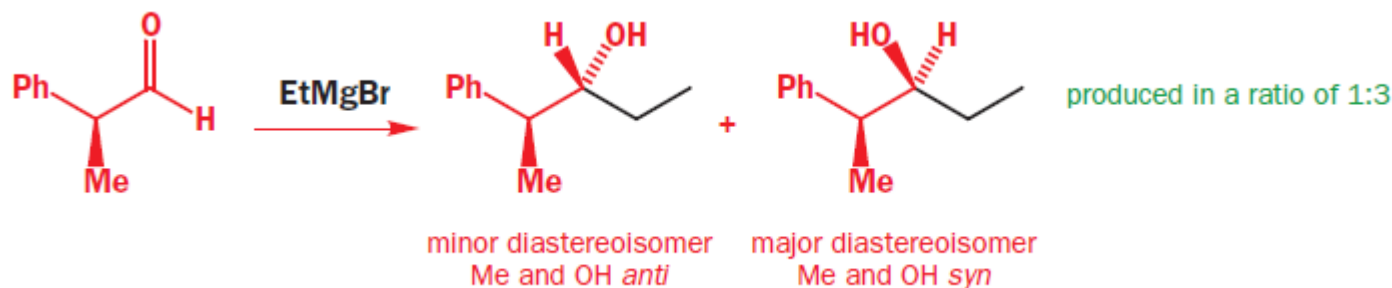
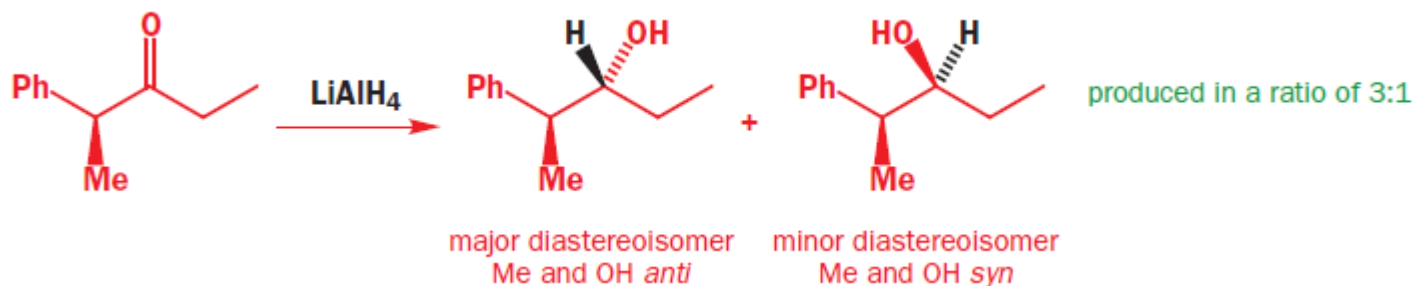
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΠΡΟΧΕΙΡΟΜΟΡΦΙΑ (PROCHIRALITY)



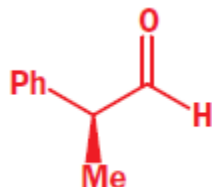
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΕ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ

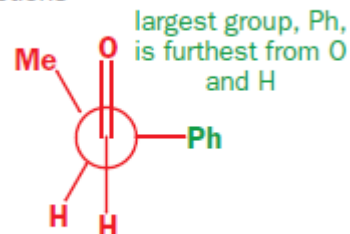


# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ

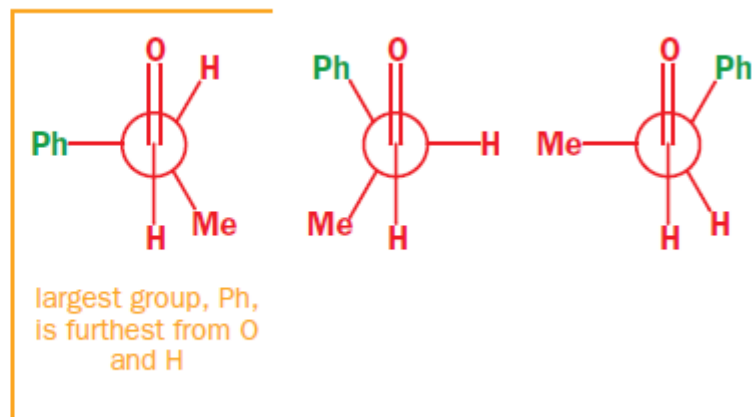
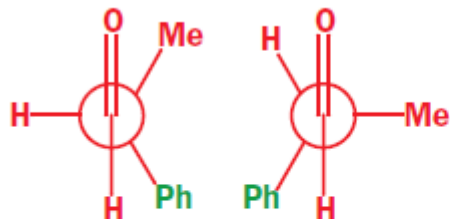
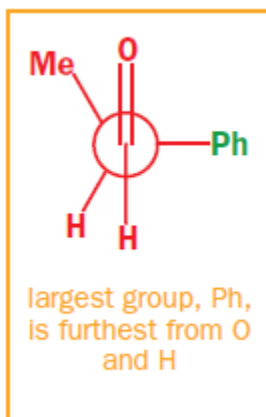


no eclipsing interactions



largest group, Ph, is furthest from O and H

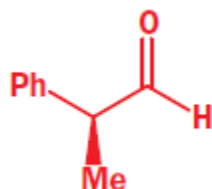
Newman projection of one possible conformation



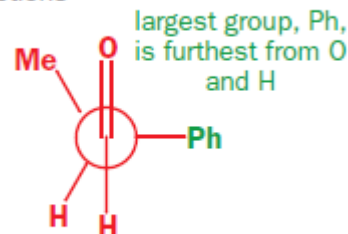


# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



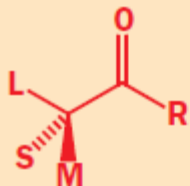
no eclipsing interactions



Newman projection of one possible conformation

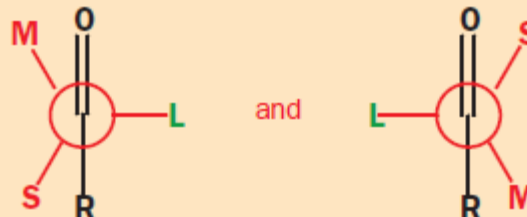
### ● Lowest energy conformations of a carbonyl compound

The most important conformations of a carbonyl compound with a stereogenic centre adjacent to the carbonyl group are those that place the largest group perpendicular to the carbonyl group.



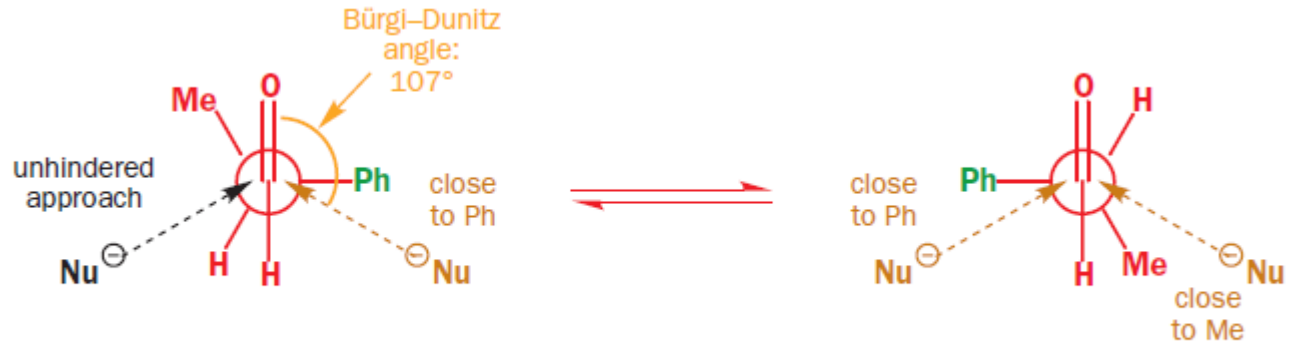
most important conformations are

L = large group, e.g. Ph  
M = medium-sized group, e.g. Me  
S = small group, e.g. H



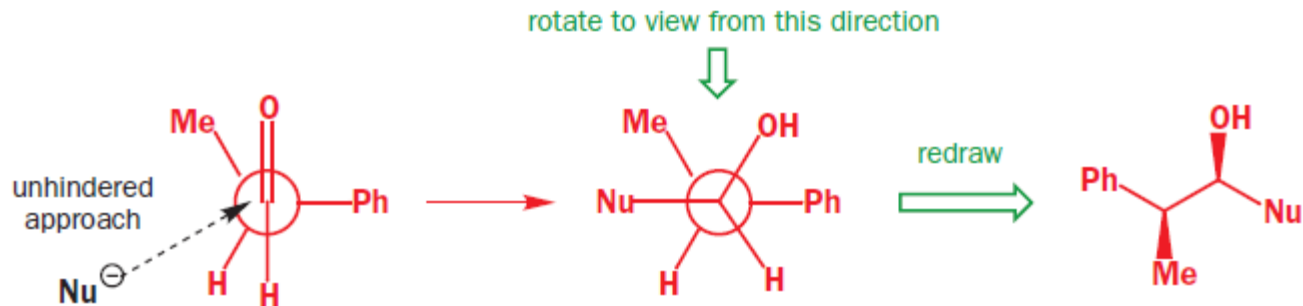
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



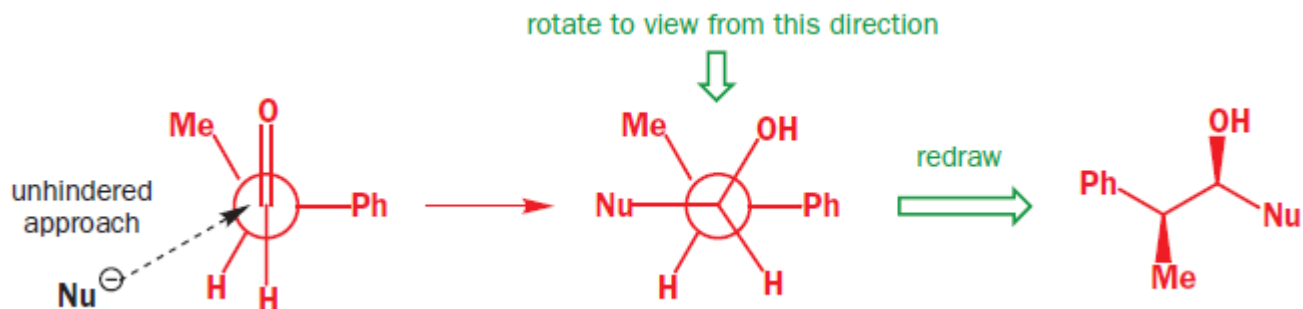
the black flight path is the best

the three brown flight paths are hindered by Ph or Me



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

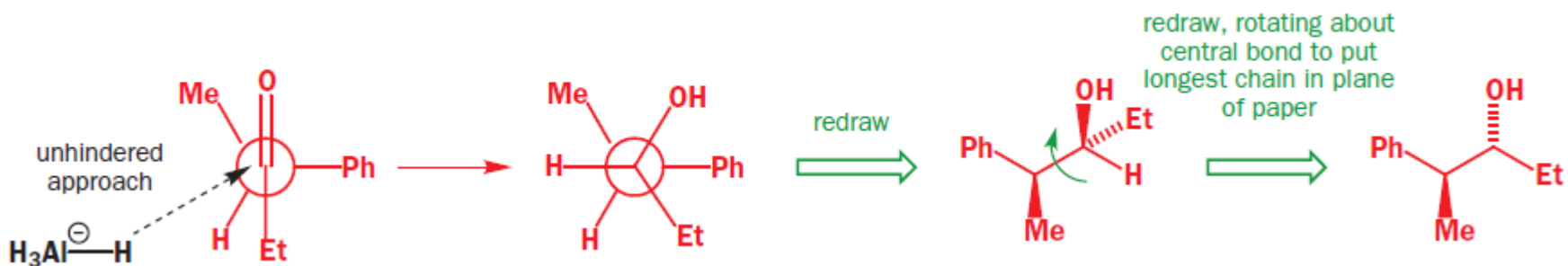
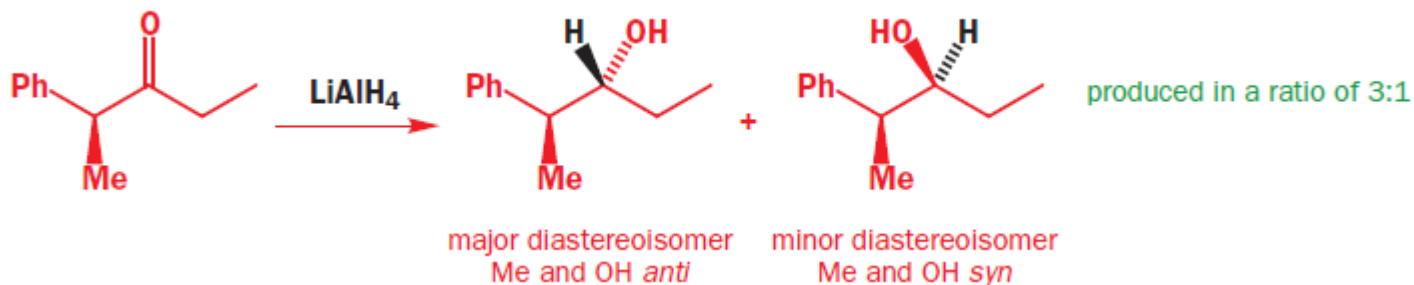
## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



**Felkin-Anh Model:** Η προσθήκη του πυρηνόφιλου γίνεται υπό  $107^\circ$  και η μεγαλύτερη ομάδα (Ph) βρίσκεται  $90^\circ$  από το καρβονύλιο.

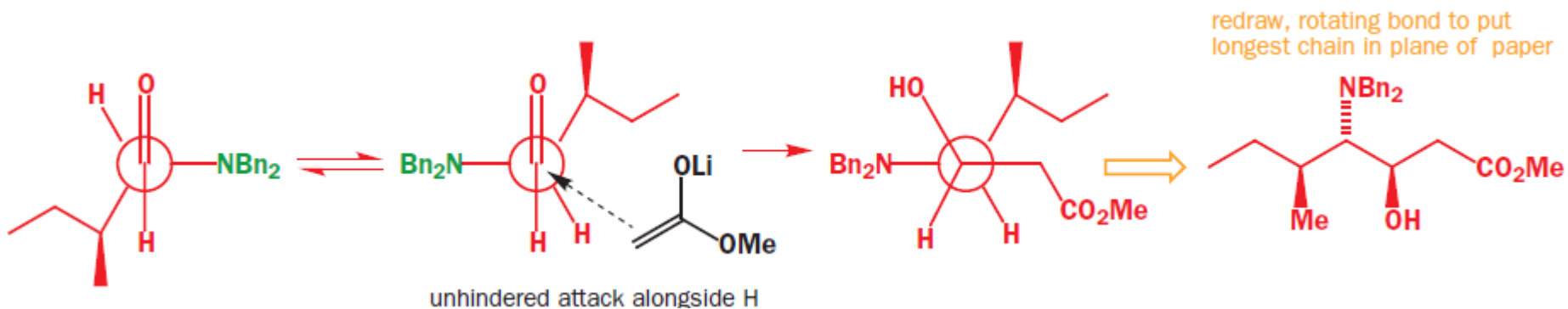
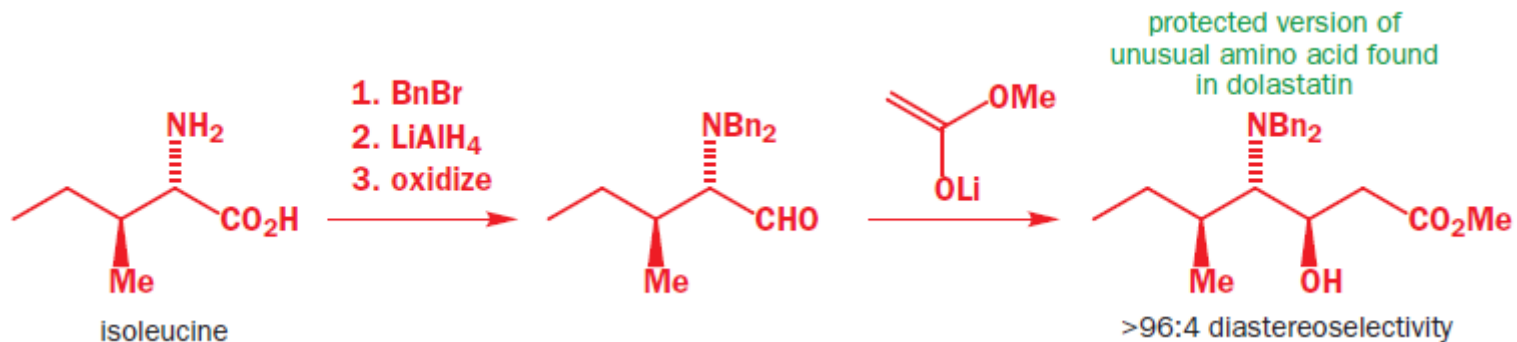
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



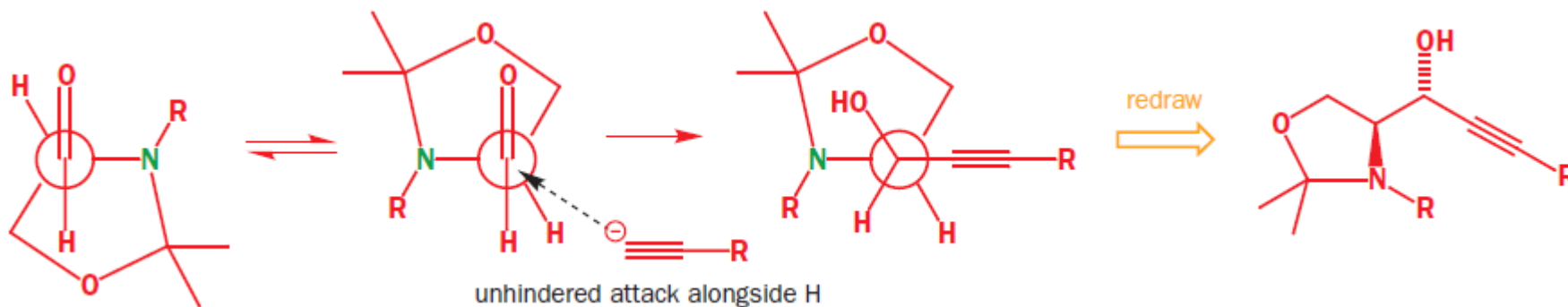
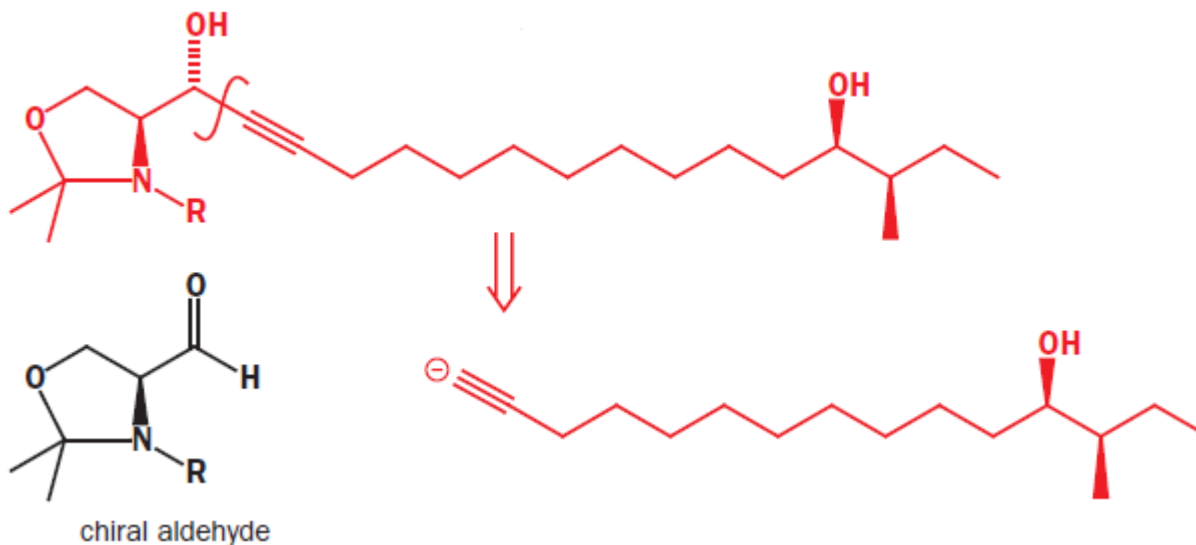
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



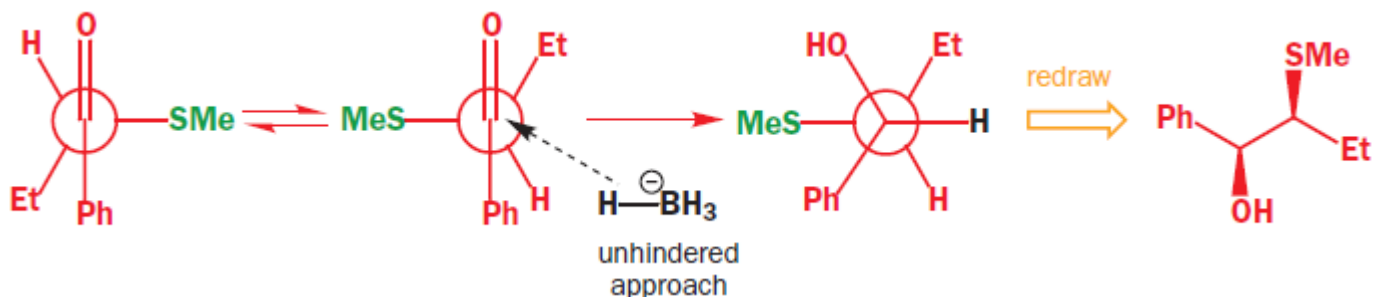
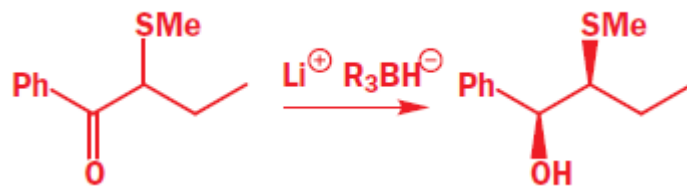
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



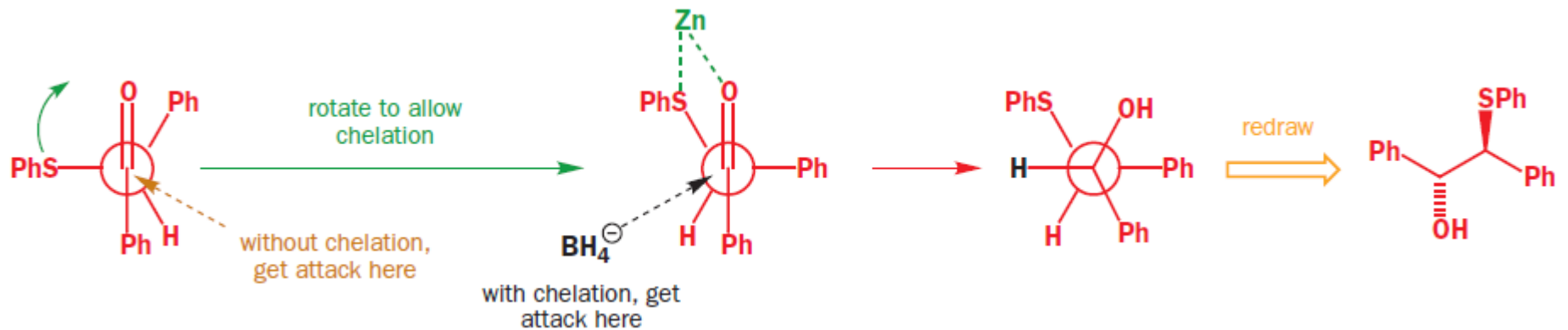
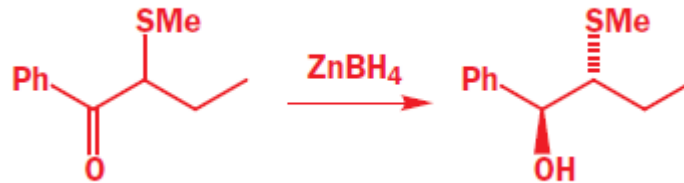
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

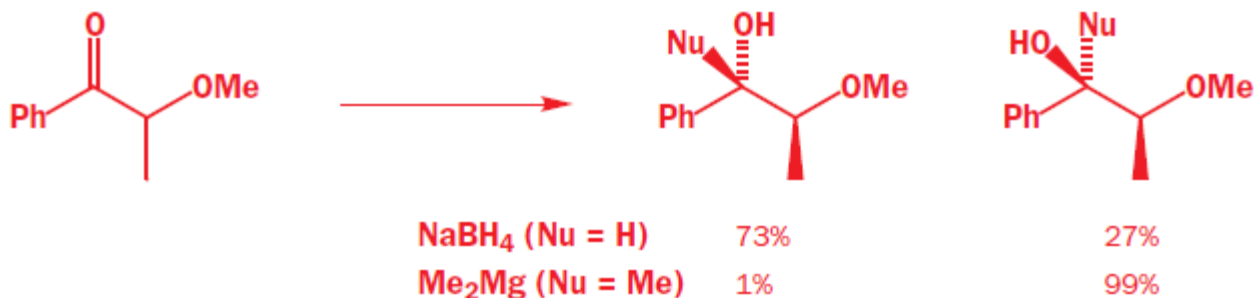
## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ





# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ

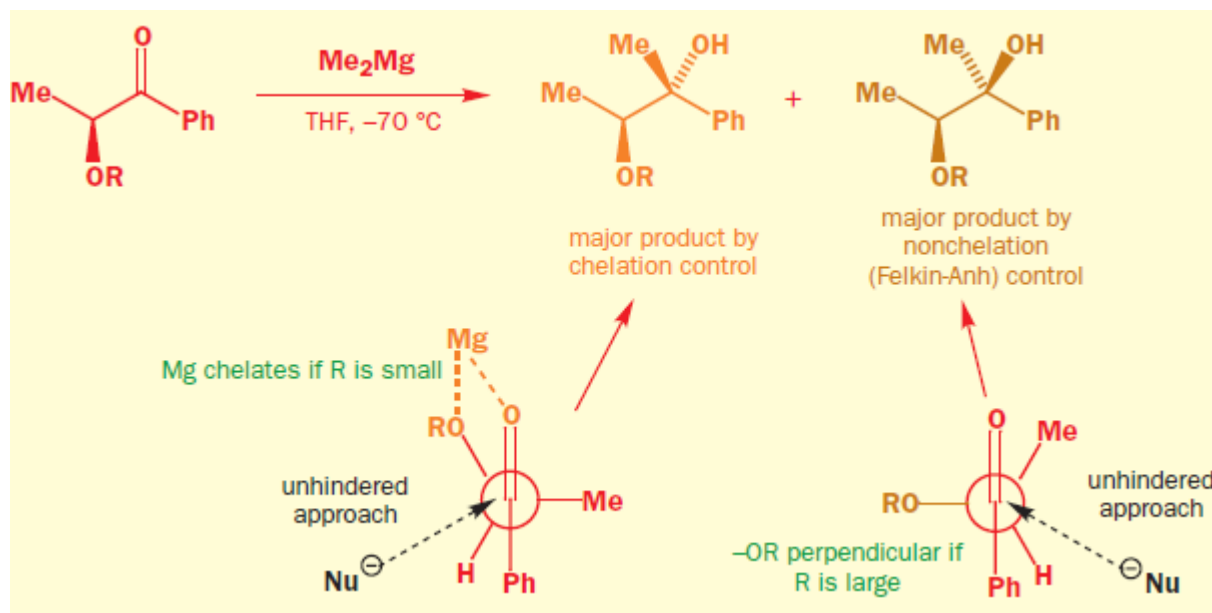


Metals commonly involved in chelation	Metals not usually involved in chelation
$\text{Li}^+$ sometimes	$\text{Li}^+$ often
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{K}^+$
$\text{Cu}^{2+}$	
$\text{Ti}^{4+}$	
$\text{Ce}^{3+}$	
$\text{Mn}^{2+}$	

**Cram Chelation Model**: Το μόριο περιστρέφεται έτσι ώστε να υπάρξει σταθεροποίηση με το μεταλλικό ιόν. Η προσθήκη του πυρηνόφιλου γίνεται από τη λιγότερο παρεμποδισμένη θέση. Για να συμβεί χρειάζεται να υπάρχει ετεροάτομο με ελεύθερο ηλεκτρονιακό ζεύγος και ένα μέταλλο ικανό για αυτή τη σταθεροποίηση (Mg, Zn, Cu, Ti, Ce, Mn).

# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

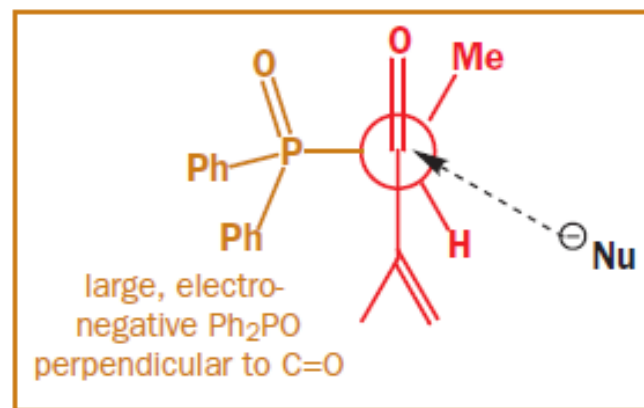
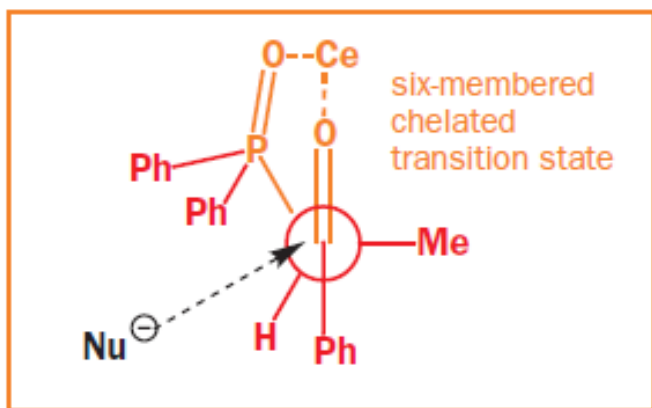
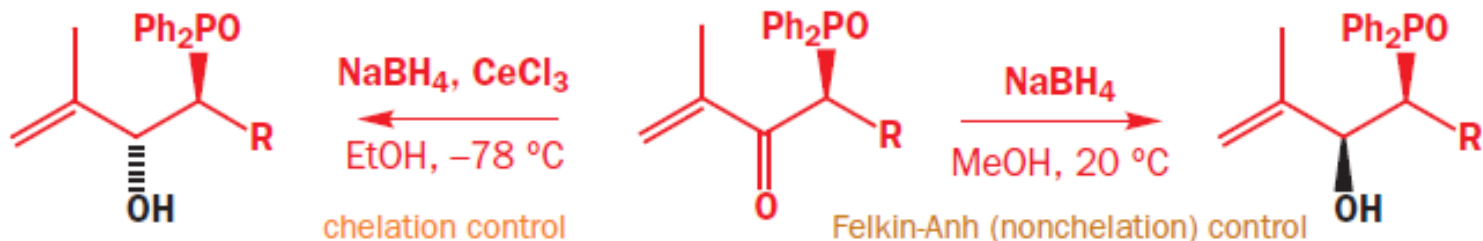
## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



R	Ratio	Relative rate
Me	>99:1	1000
SiMe <sub>3</sub>	99:1	100
SiEt <sub>3</sub>	96:4	8
SiMe <sub>2</sub> t-Bu	88:12	2.5
SiPh <sub>2</sub> t-Bu	63:37	0.82
Si( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	42:58	0.45

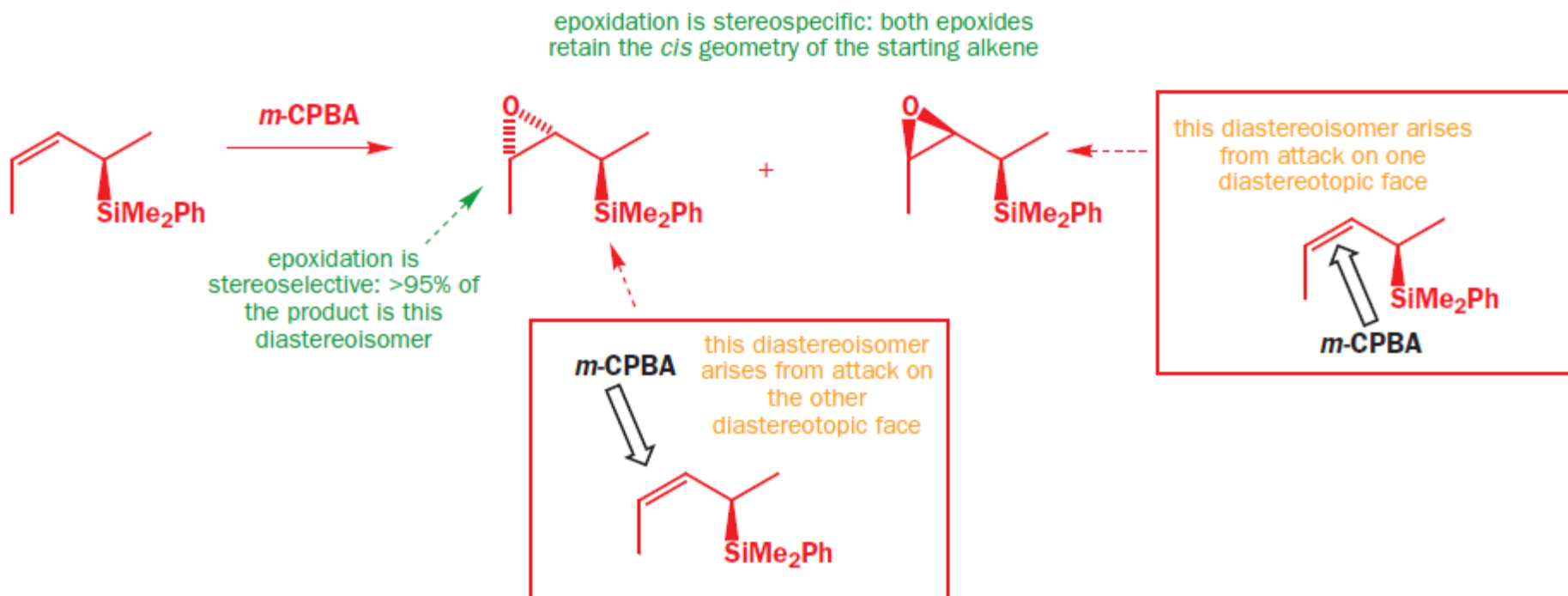
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΙΑΣ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΗΣ ΑΛΔΕΥΔΗΣ



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

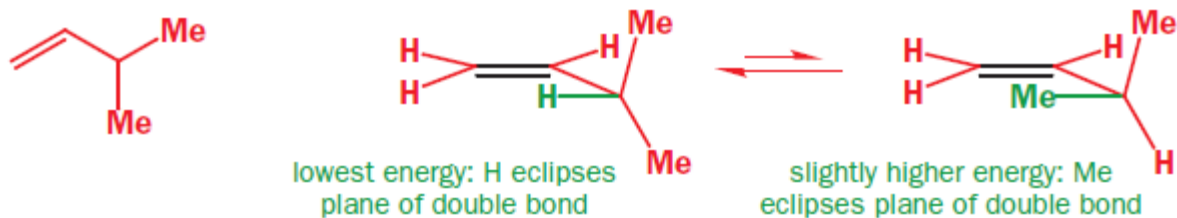
## ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΥΚΛΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ



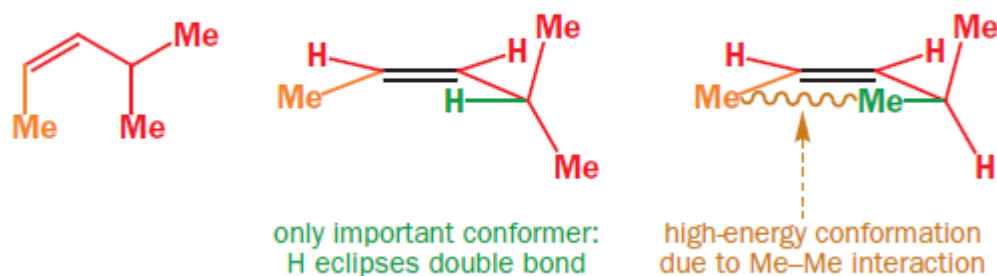
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΥΚΛΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ ΗΟΥΚ)

this alkene has two low-energy conformations

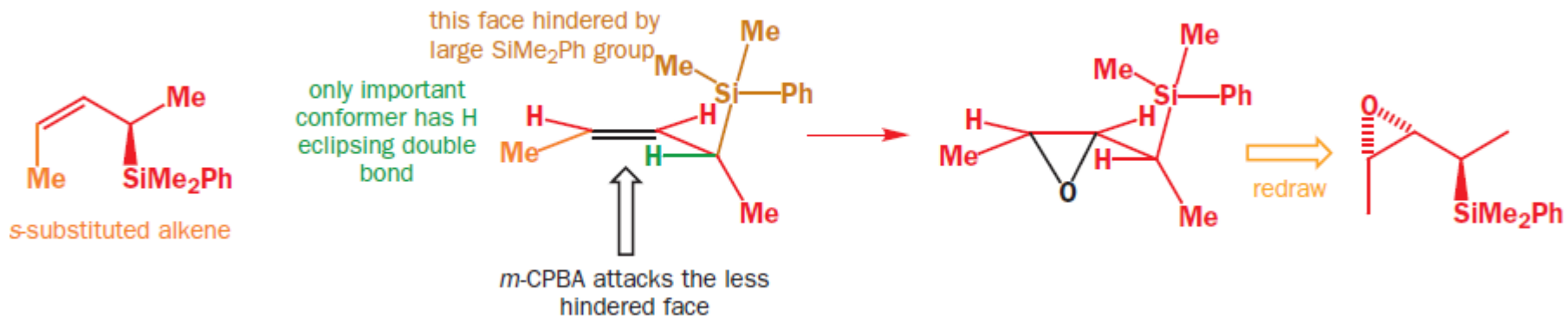


this alkene has only one low-energy conformation



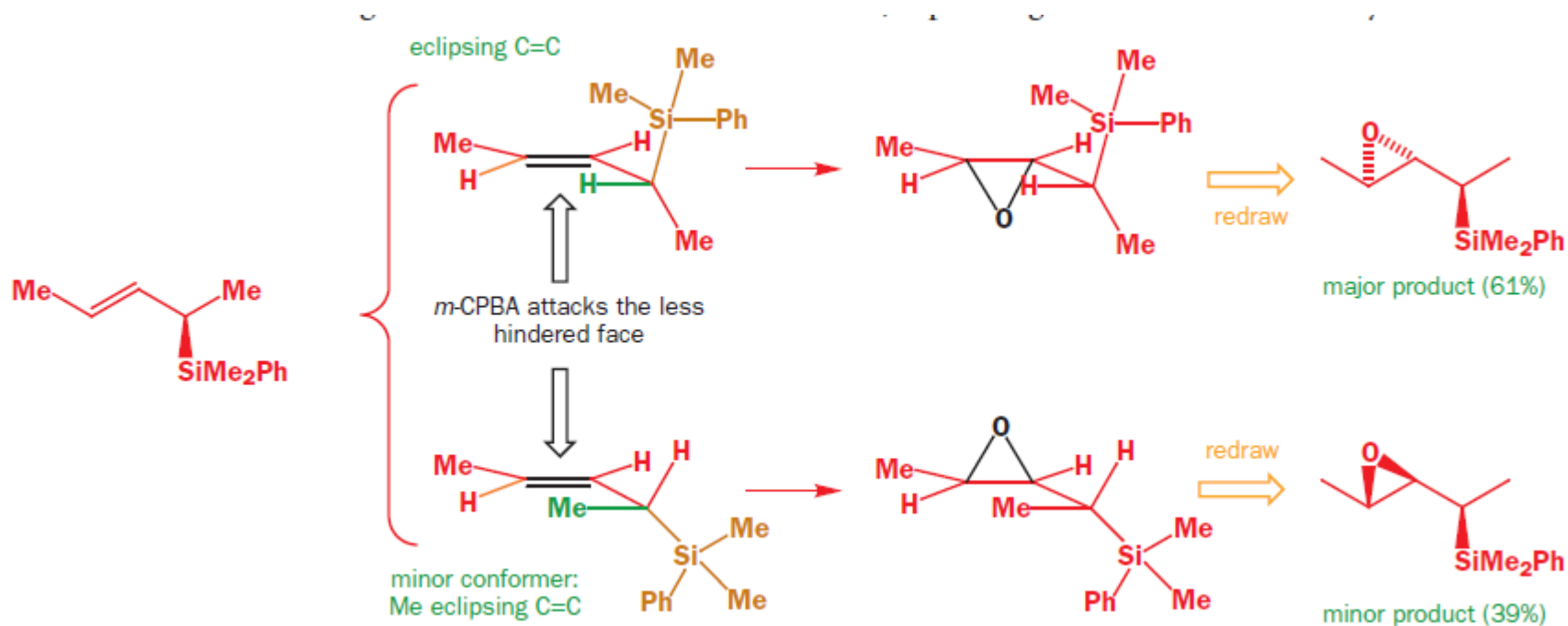
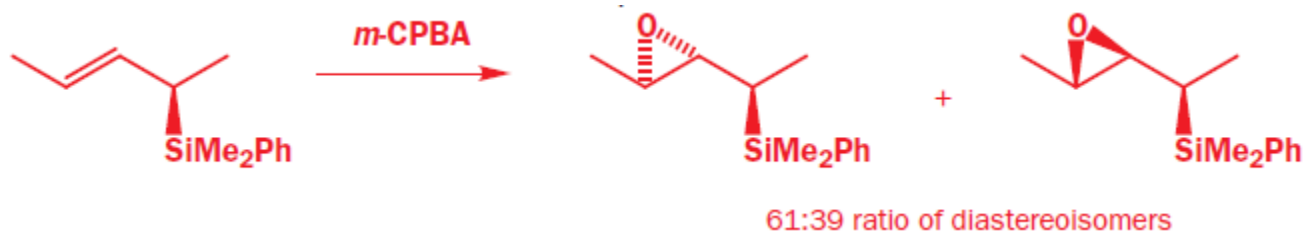
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΥΚΛΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ ΗΟΥΚ)



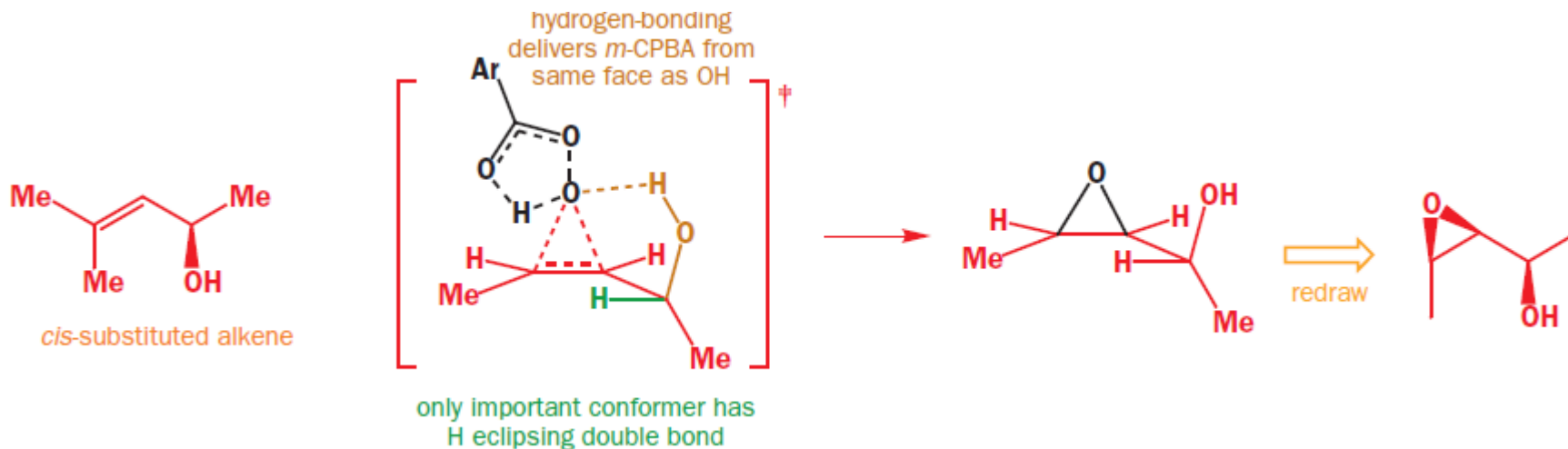
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΥΚΛΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ ΗΟΥΚ)



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

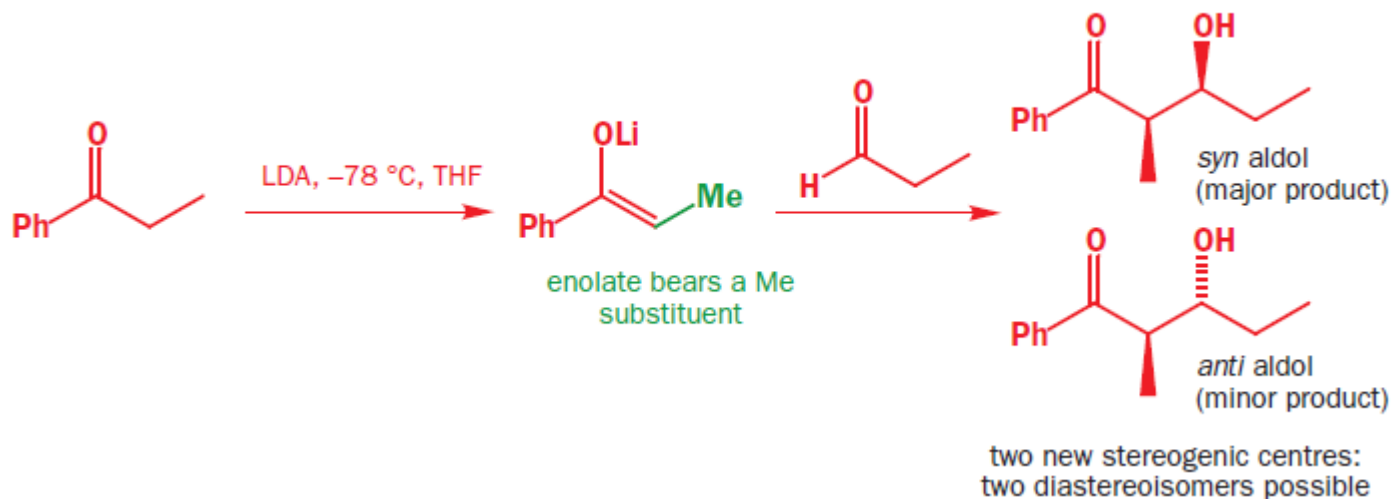
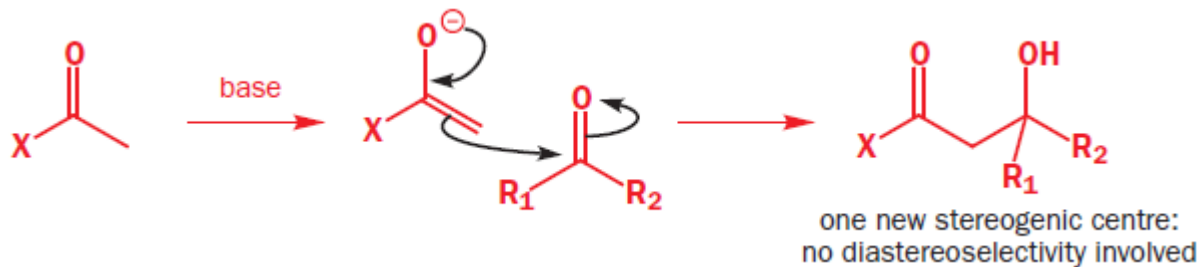
## ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΥΚΛΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ ΗΟΥΚ)





# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

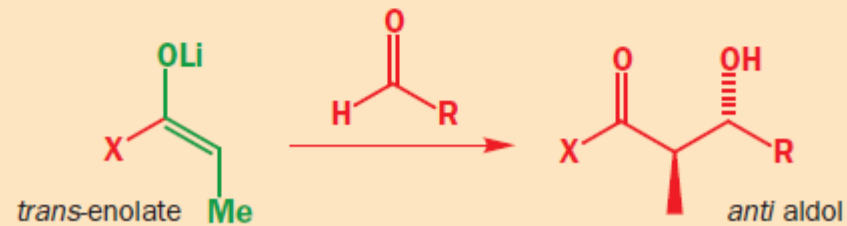
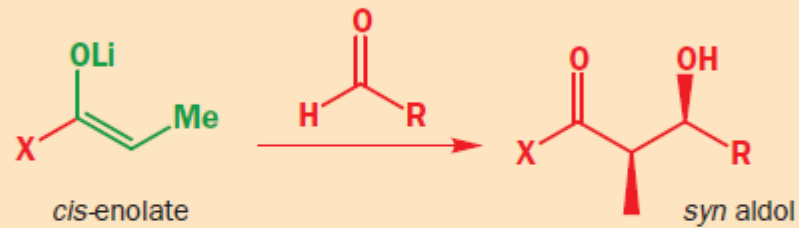


# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

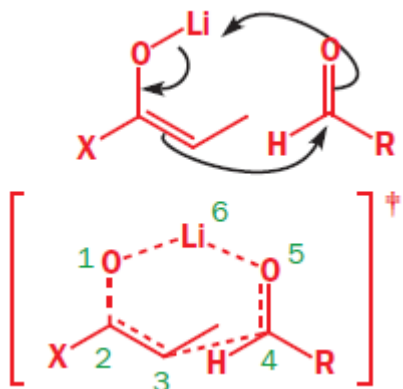
### ● Diastereoselectivity in aldol reactions

*Generally* (but certainly not always!) in aldol reactions:



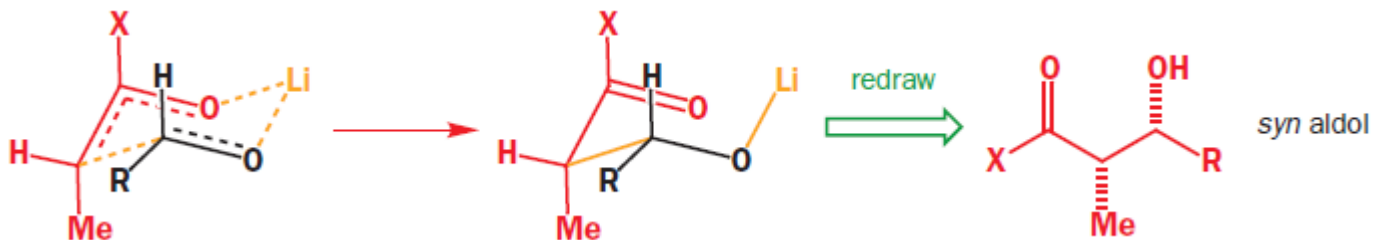
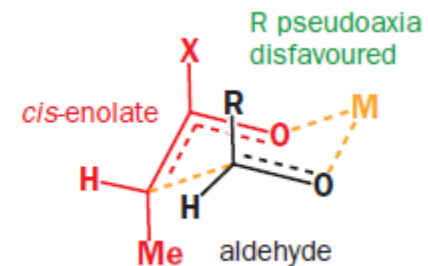
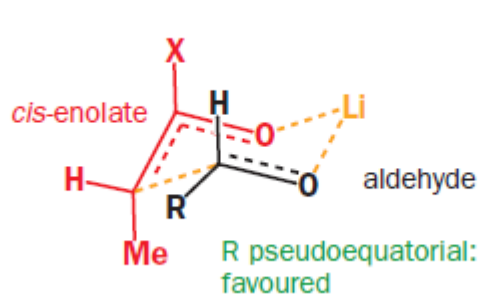
# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



enolate has no choice over orientation: Me must be pseudoaxial

aldehyde chooses to react with R pseudoequatorial

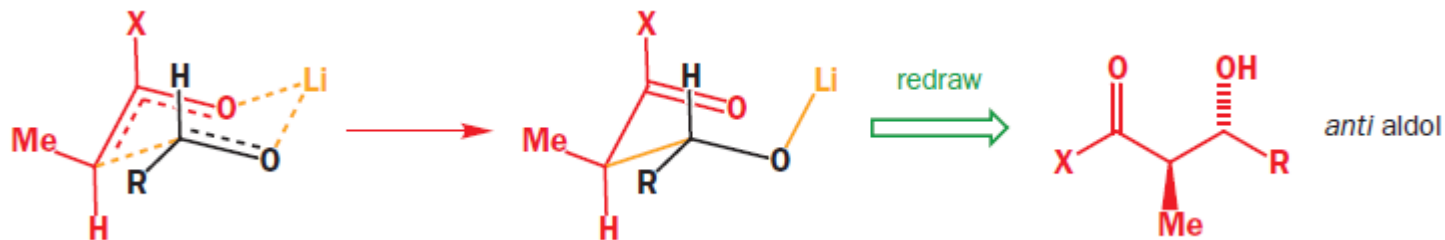
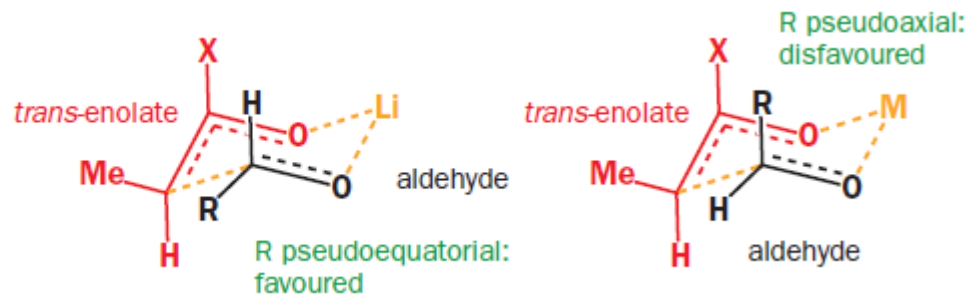


# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

enolate has no choice over orientation: Me must be pseudoequatorial

aldehyde chooses to react with R pseudoequatorial



# ΔΙΑΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

## ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΤΕΡΕΟΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΟΛΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

