

# ІЗОГІПСИЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ. ГІДРОБОРУВАННЯ

Сучасні методи  
органічного синтезу



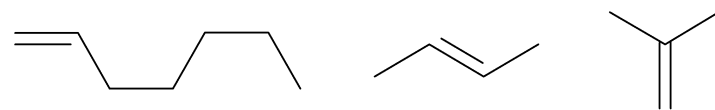
# Гідроборування за участі борану

## Загальні положення

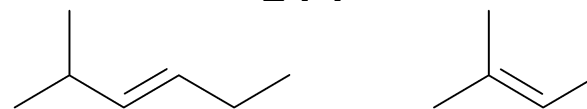
- У більшості випадків реакція йде швидко і кількісно.
- Спостерігається *син*-приєднання, імовірно через чотиричленний перехідний стан.
- Реакція йде регіо- та стереоселективно – атом бору приєднується за менш стерично утрудненим положенням.
- За звичайних температур не спостерігаються перегрупування.
- За умови контролю стехіометрії, у молекулі алкену можуть бути присутні навіть групи, що реагують з бораном.

## Стехіометрія

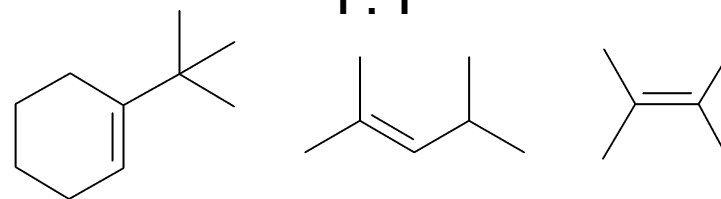
**3 : 1**



**2 : 1**



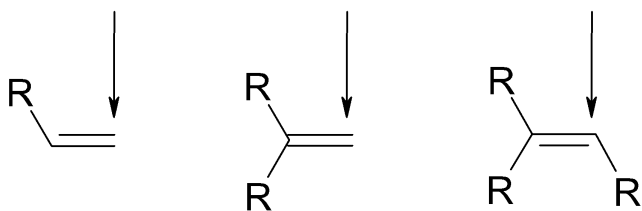
**1 : 1**



# Гідроборування за участі борану

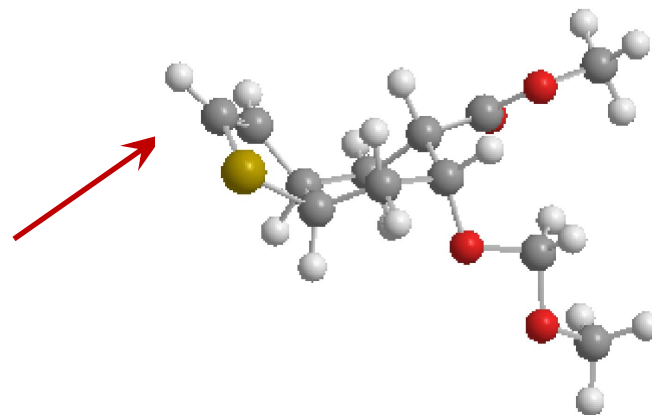
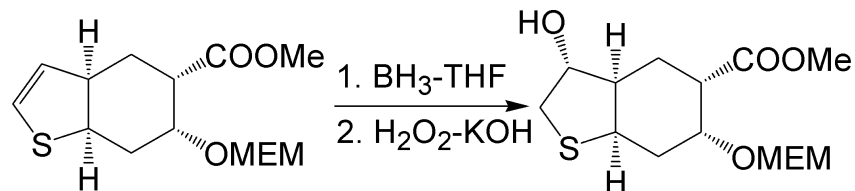
## Регіоселективність

- Монозаміщені алкени (крім (гете-ро) ароматичних) – селективність >90%.
- 1,1-Дизаміщені та тризаміщені алкени – селективність >98%.
- 1,2-Дизаміщені алкени – селективність практично відсутня.
- 1,3-Дієни – проблема конкуренції 1,2- та 1,4-заміщення.
- Термінальні алкіни – проблема утворення 1,1-диборанільних похідних.
- Дизаміщені алкіни – селективність практично відсутня

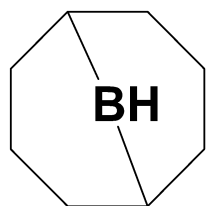


## Стереоселективність

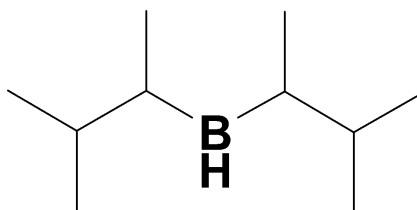
- Завжди *син*-приєднання.
- Приєднання з менш стерично утрудненого боку, проте селективність висока лише у випадку значних стеричних перешкод.



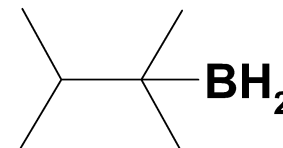
# Підвищення селективності: похідні борану



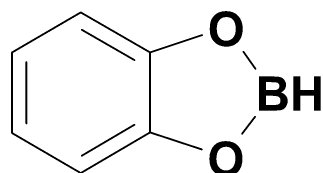
9-BBN



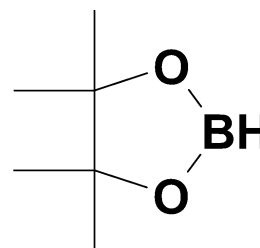
(Sia)<sub>2</sub>BH



ThexylBH<sub>2</sub>



Catecholborane



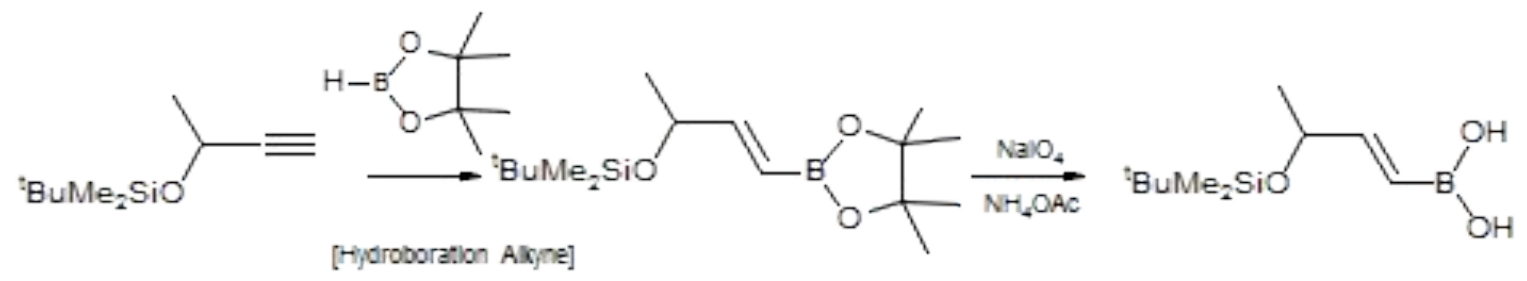
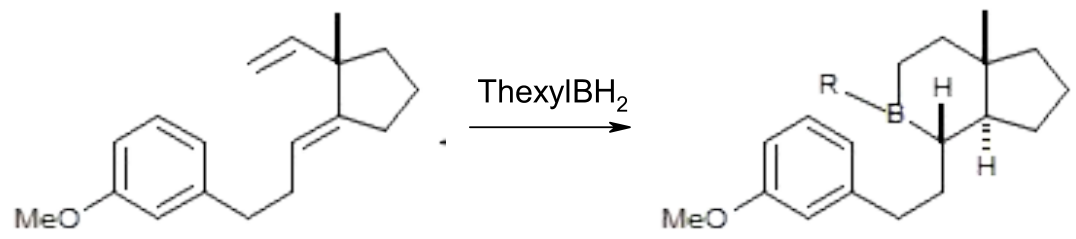
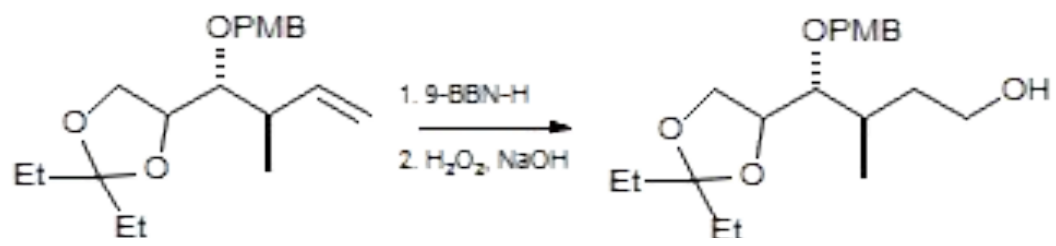
Pinacolborane

9-BBN: 9-**B**ora**B**icyclo**N**onane

(Sia)<sub>2</sub>BH: Di(**S**ec-**I**so**A**myl)Borane, Disiamylborane

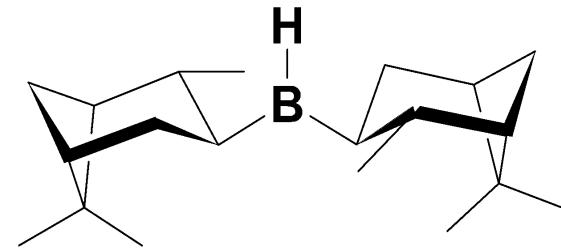
ThexylBH<sub>2</sub>: **T**ert-**H**exylBorane, thexylborane

# Підвищення селективності: похідні борану



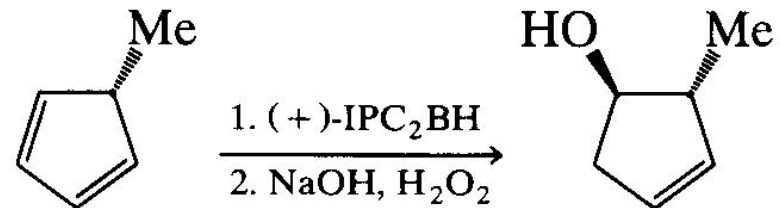
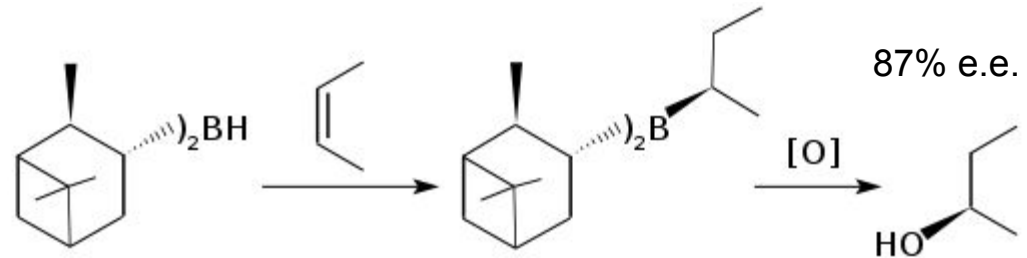
# Енантіоселективне гідроборування

- Реагент має порівняно низьку реакційну здатність (ефективний лише для дизаміщених алкенів)
- Висока енантіоселективність спостерігається для *цис*-1,2-дизаміщених алкенів, особливо циклічних
- (+)-(ірс)<sub>2</sub>ВН одержують з (S)- $\alpha$ -пінену – дає (R)-ізомер спирту
- (-)-(ірс)<sub>2</sub>ВН одержують з (R)- $\alpha$ -пінену – дає (S)-ізомер спирту



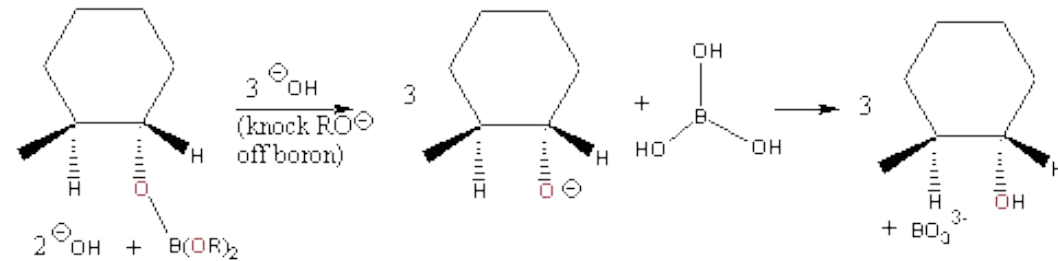
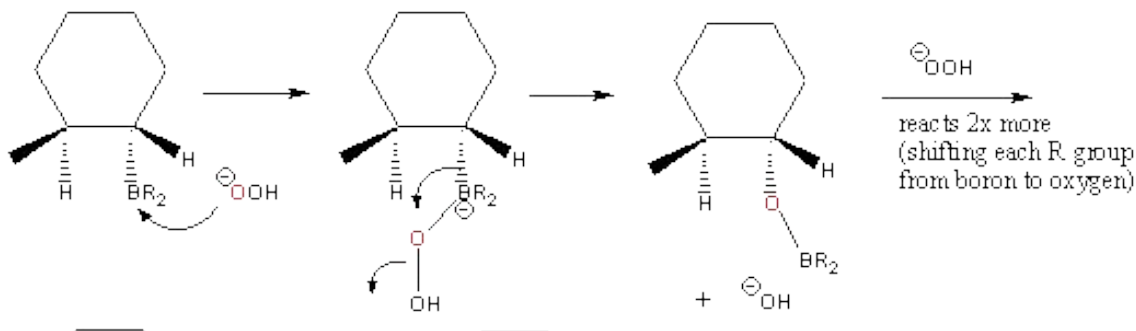
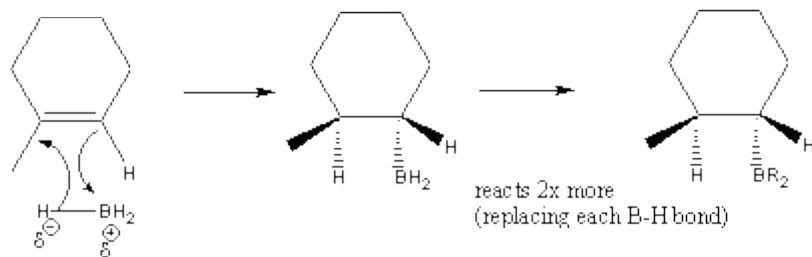
(+)-(ірс)<sub>2</sub>ВН

ірс: IsoPinoCampheryl

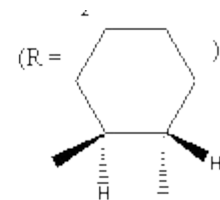


# Гідратація алкенів

## Гідроборування-окиснення



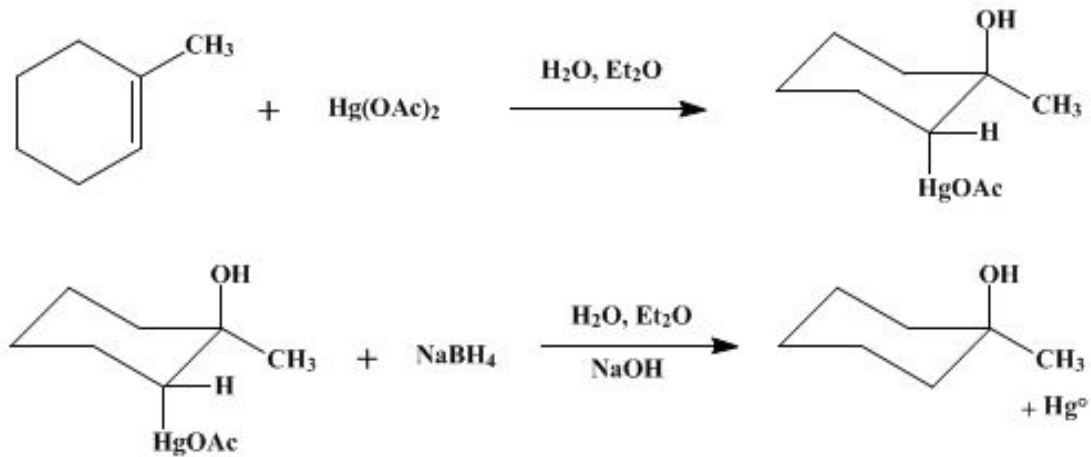
- Приєднання проти Марковнікова
- Гідроборування – *син*-приєднання
- Окиснення – збереження конфігурації



# Гідратація алкенів

## Оксимеркурування-відновлення

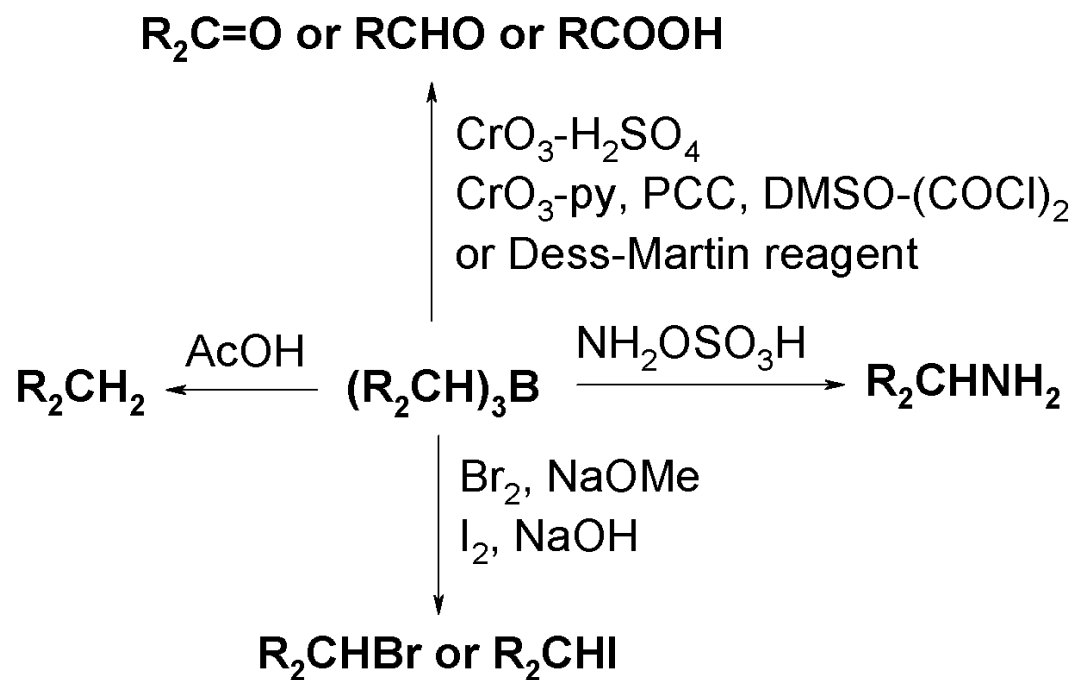
- Приєднання за Марковніковим
- Меркурування – *анти*-приєднання
- Відновлення – нестереоспецифічне





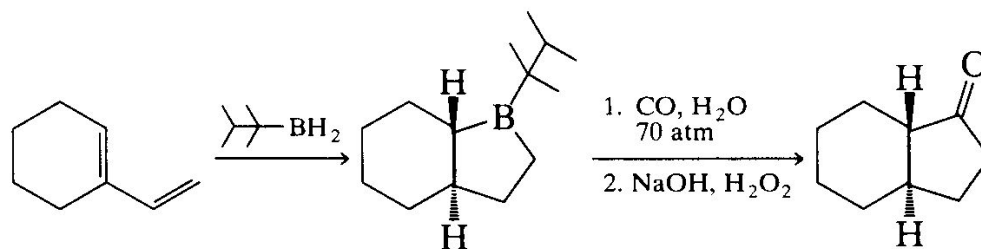
# Інші реакції боранів

*Введення інших функціональних груп (крім гідроксилу)*



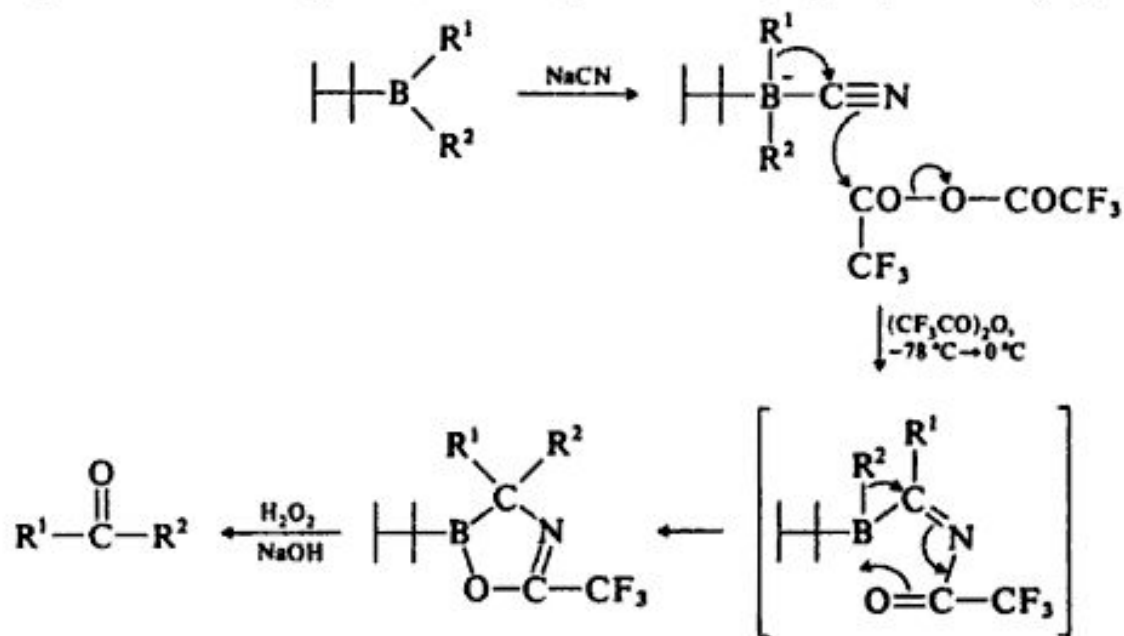
# Інші реакції боранів

## Карбонілювання

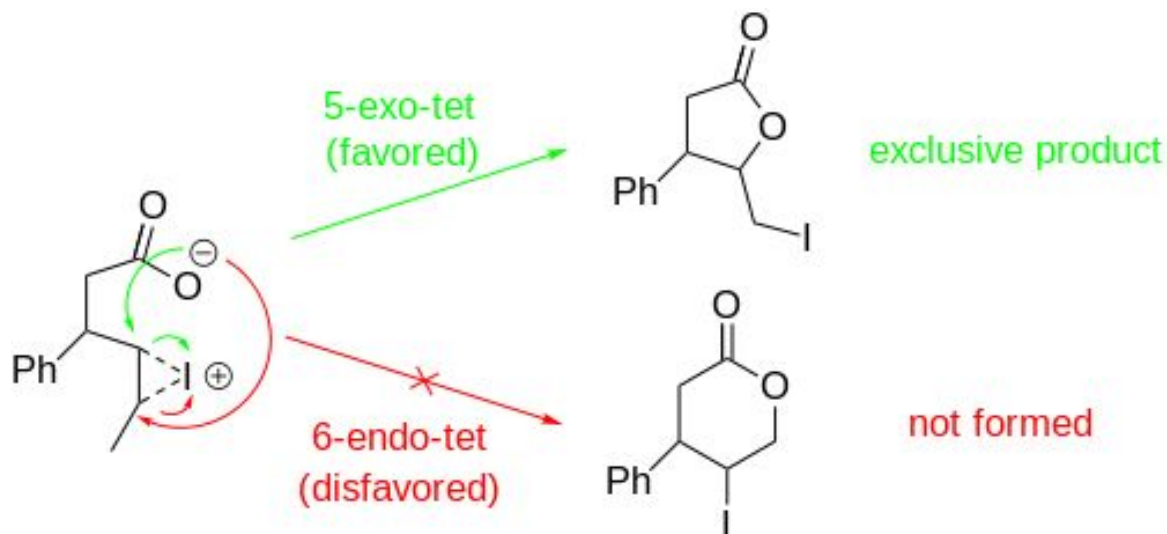
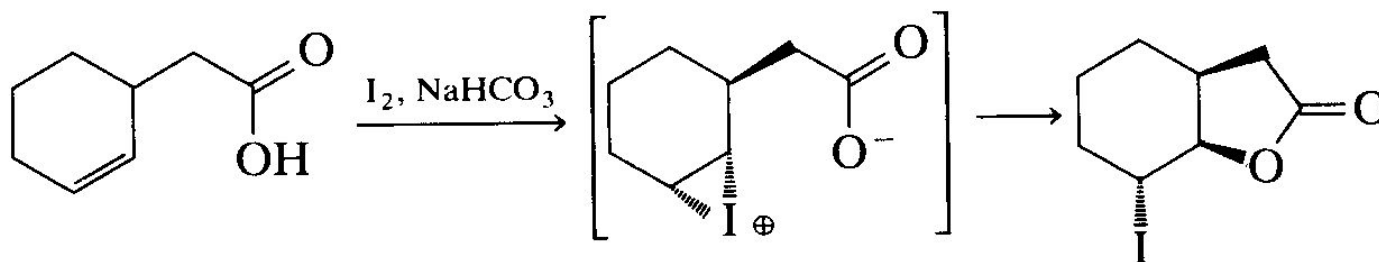


1. KCN
2.  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
3.  $\text{H}_2\text{O}_2$

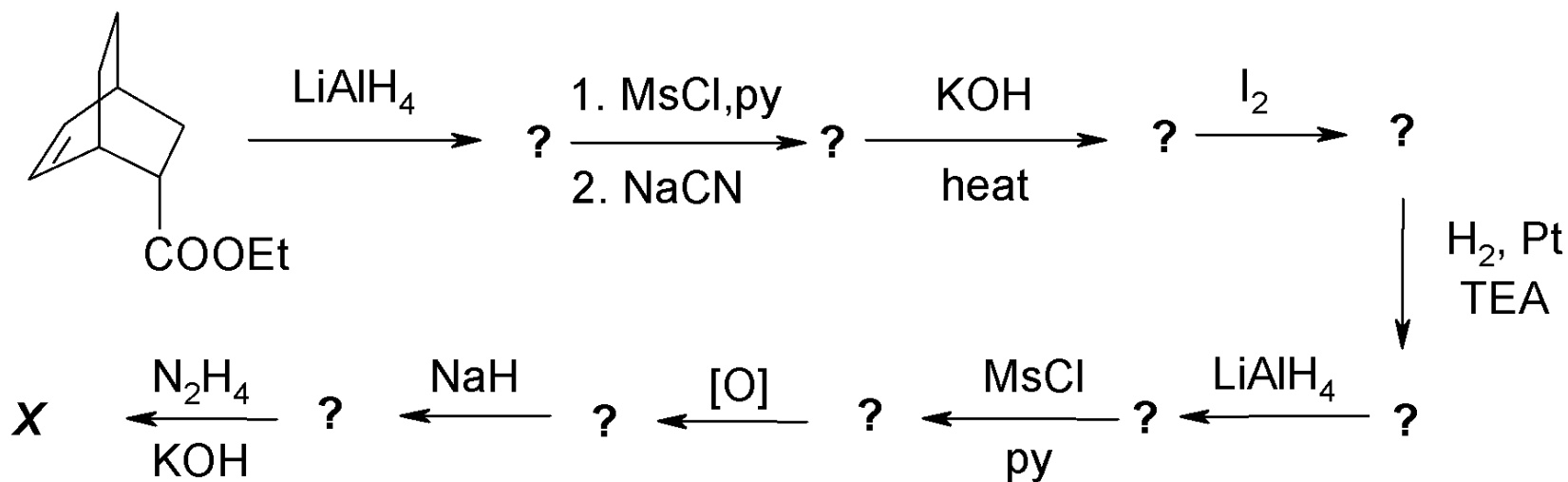
1.  $\text{Cl}_2\text{CHOMe}$ ,  $t\text{-BuOK}$
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$



# Йодолактонізація



# Задача 1: Вуглеводень X



# Задача 2: Thromboxane A<sub>2</sub> model

