

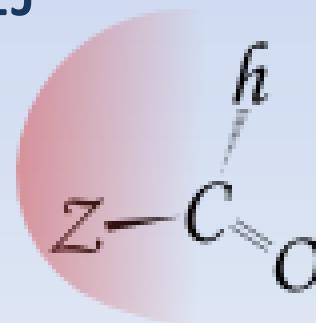


# SYNTEZA ASYMETRYCZNA

Dr inż. Tomasz Rowicki

ZAKŁAD CHEMII ORGANICZNEJ

Konsultacje: pon. 14<sup>15</sup>-16<sup>00</sup>, pok. 135, G.Ch.

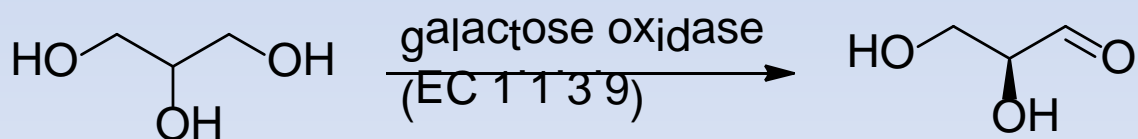
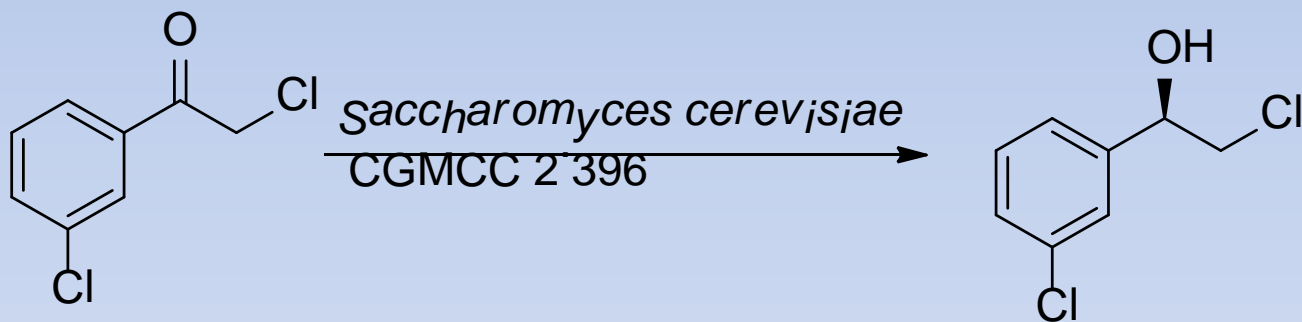


# Zagadnienia na dziś

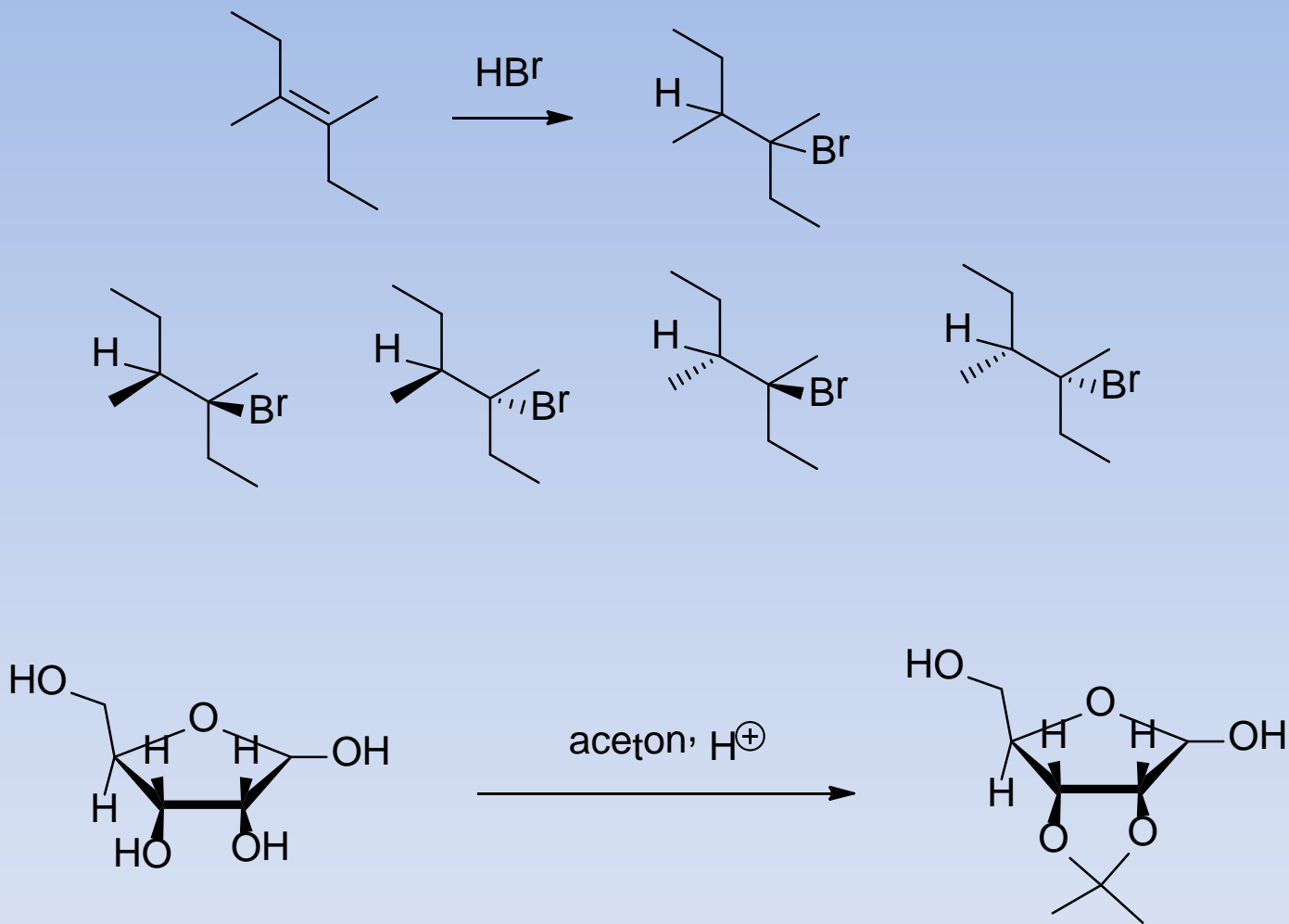
1. Co jest, a co nie jest syntezą asymetryczną?
2. Preorganizacja substratów – prochiralne grupy i strony
3. Synteza enancjo- i diastereoselektywna
4. Kontrola kinetyczna i termodynamiczna w syntezie asymetrycznej
5. Nadmiar izomeryczny produktów

# Synteza asymetryczna (stereoselektywna)

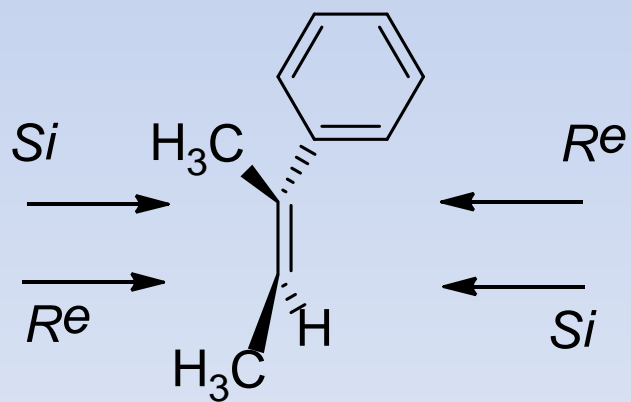
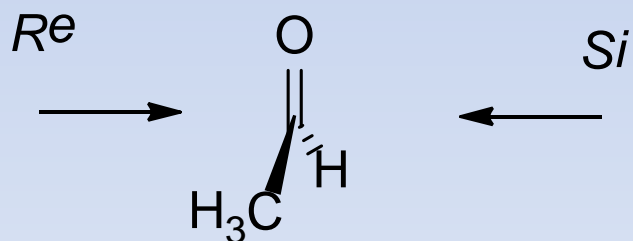
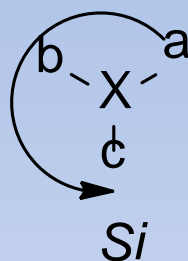
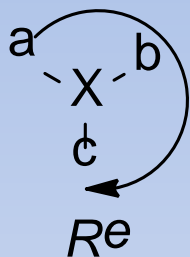
Reakcja, lub sekwencja reakcji, w których w cząsteczce substratu powstaje jeden lub więcej nowych elementów chiralności, i która wytwarza stereoizomeryczne produkty (enancjomery lub diastereoizomery) w nierównych ilościach.



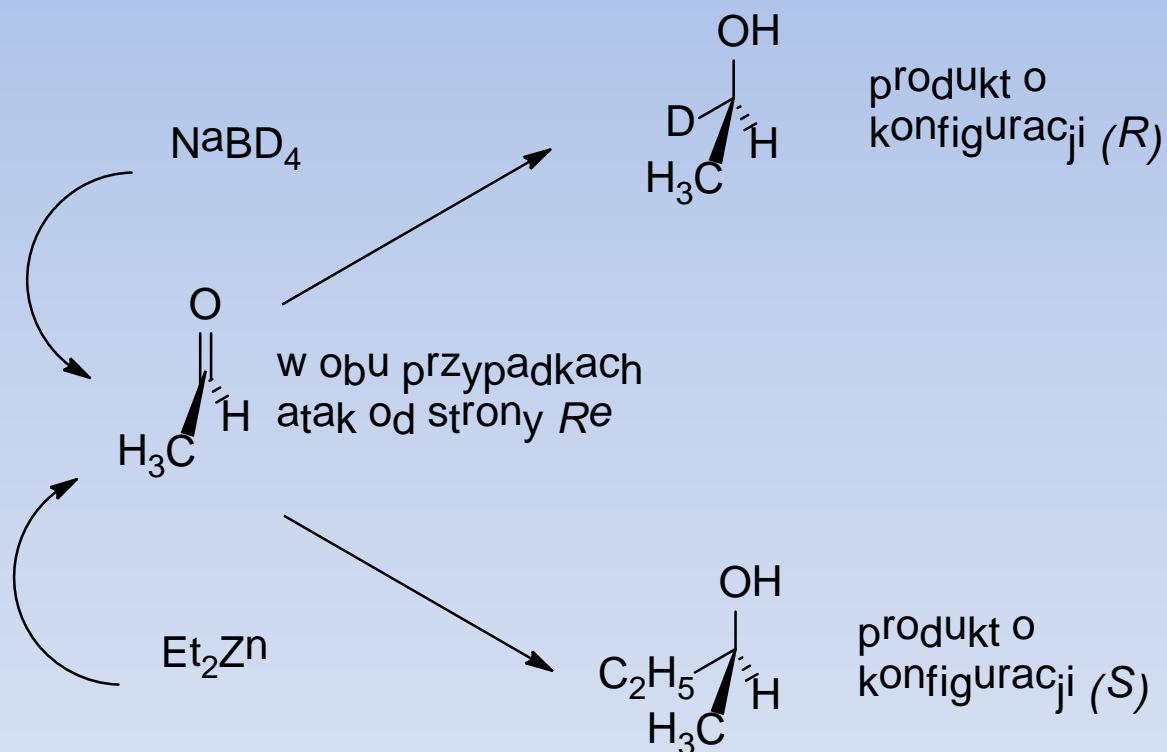
# Co nie jest syntezą asymetryczną



# Preorganizacja substratów – prochiralne strony

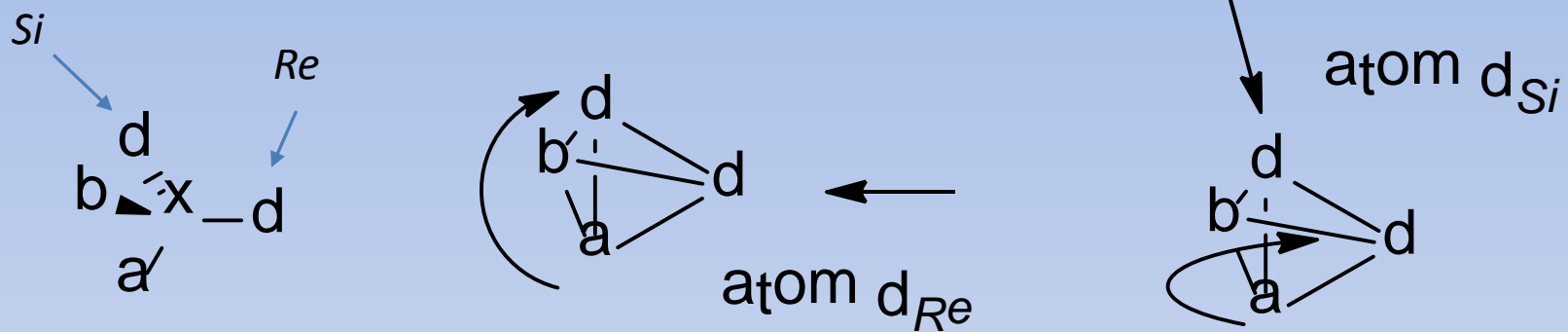


# Preorganizacja substratów – prochiralne strony

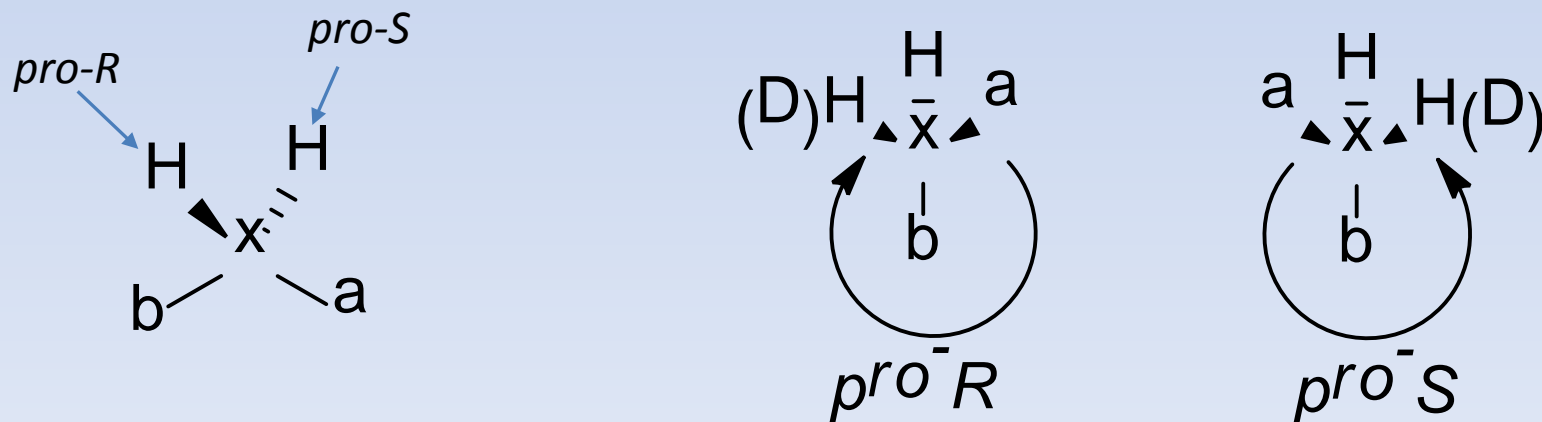


Konfiguracja nowego centrum stereogenicznego zależy zarówno od strony „ataku” reagenta jak i od pierwszeństwa grup!

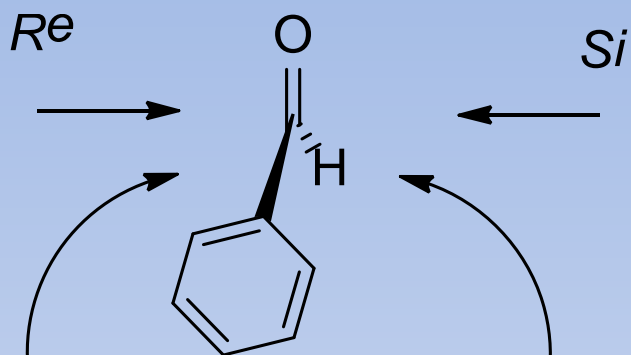
# Preorganizacja substratów – prochiralne grupy (atomy)



Drugi sposób: prochiralne atomy wodoru w grupie metylenowej



# Synteza enancjo- i diastereo-selektywna



achiralny reagent

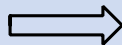


Enancjomeryczny stan przejściowy



Brak stereoselektywności

chiralny reagent



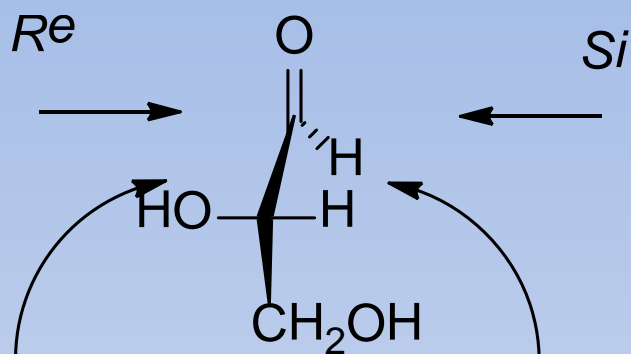
Diastereoizomeryczny stan przejściowy



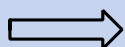
Możliwa reakcja stereoselektywna



# Synteza enancjo- i diastereo-selektywna



achiralny reagent



Diastereoizomeryczny stan przejściowy



Możliwa reakcja stereoselektywna

chiralny reagent

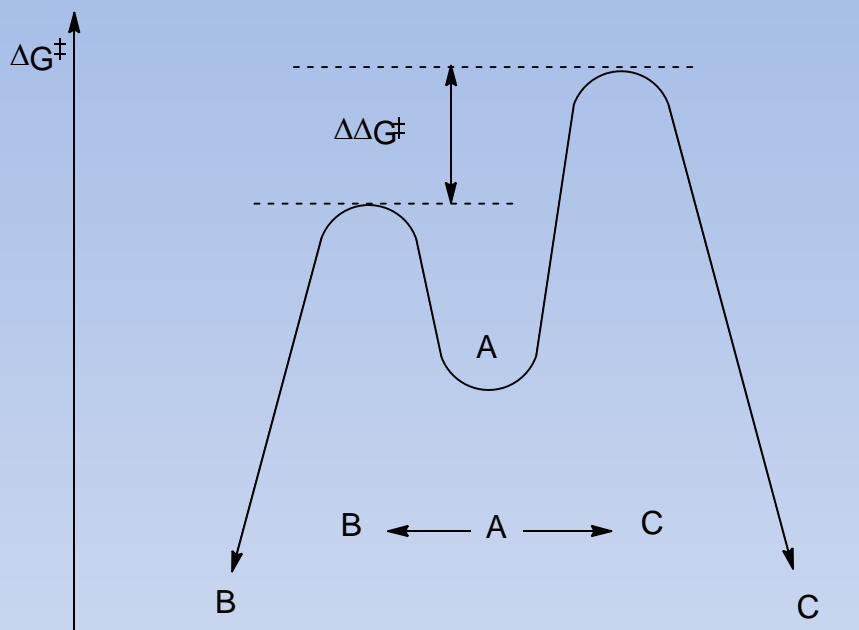


Diastereoizomeryczny stan przejściowy



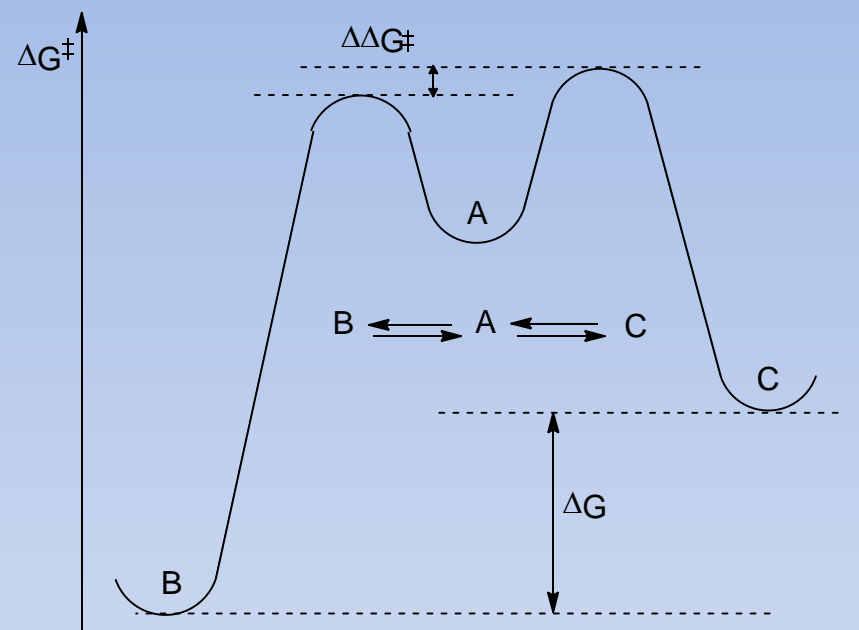
Możliwa reakcja stereoselektywna

# Kontrola kinetyczna i termodynamiczna



Reakcja nieodwracalna

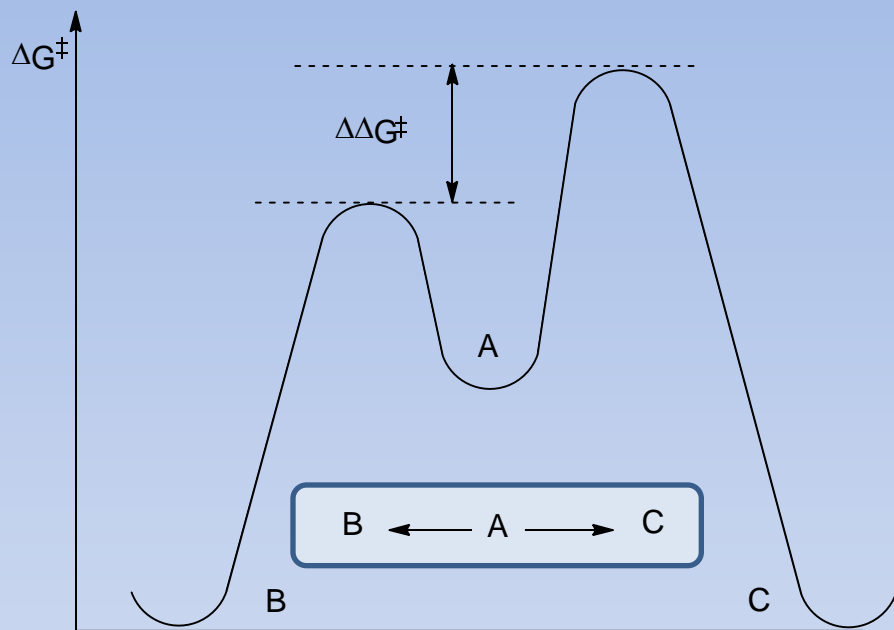
O stosunku ilości produktów  
decyduje różnica  
szybkości ich tworzenia



Reakcja odwracalna

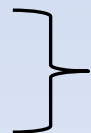
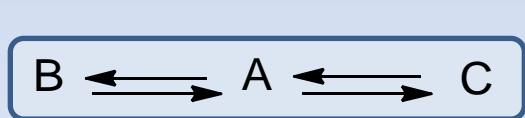
O stosunku ilości produktów  
decyduje różnica  
ich trwałości

# Synteza enancjoselektywna - kontrola kinetyczna



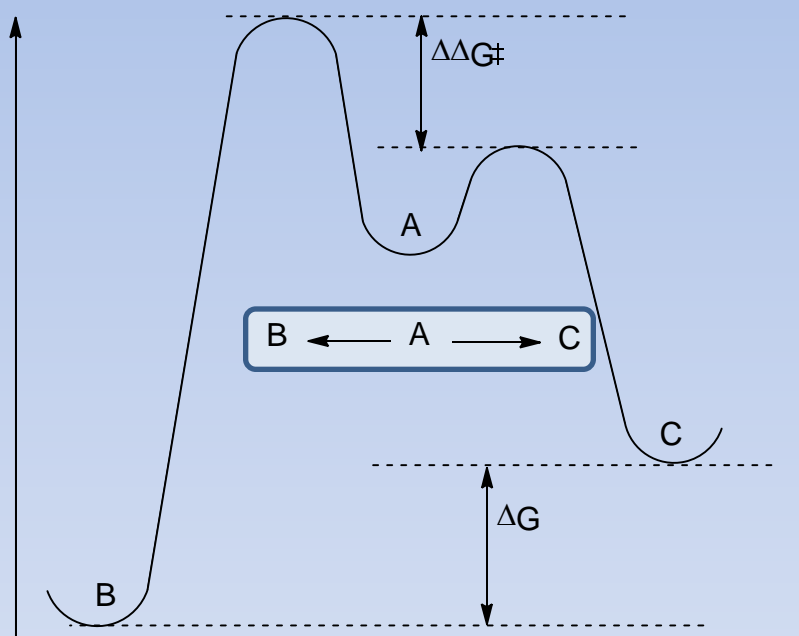
Enancjomery  
nie różnią się energią.

Synteza enancjoselektywna  
jest możliwa wyłącznie na  
drodze kontroli kinetycznej

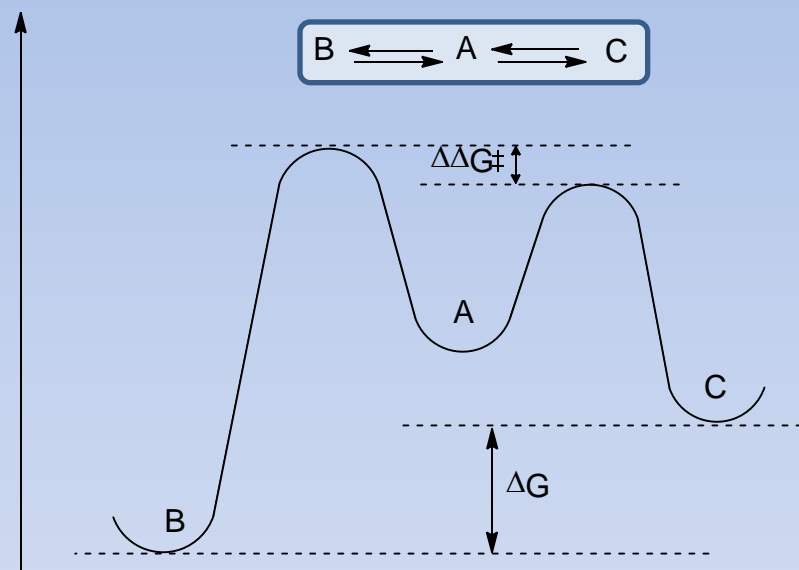


Istnienie równowagi oznacza  
racemizację produktu.

# Synteza diastereooselektywna – kontrola kinetyczna lub termodynamiczna



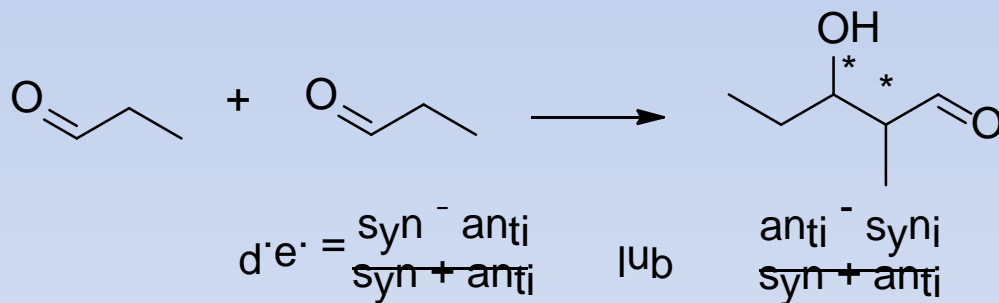
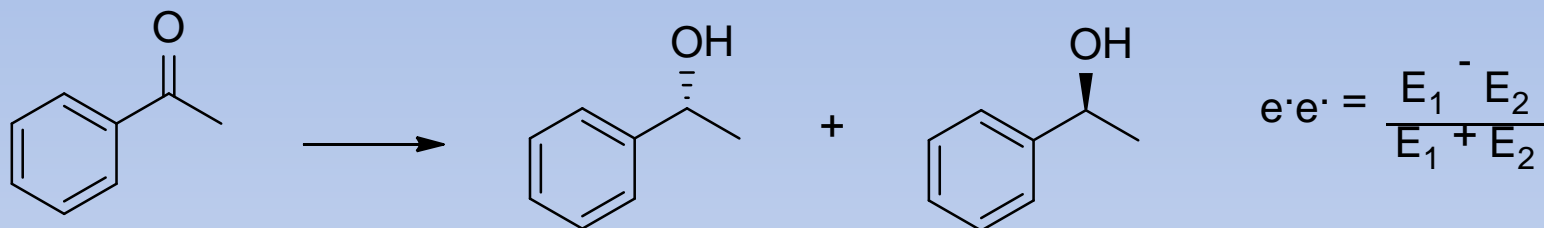
Reakcja nieodwracalna



Reakcja odwracalna

Synteza diastereooselektywna możliwa zarówno na drodze kontroli kinetycznej jak i termodynamicznej

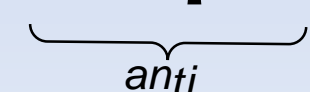
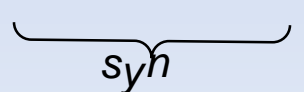
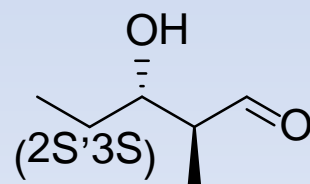
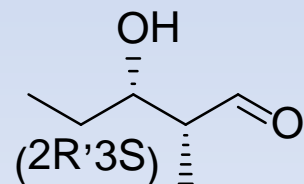
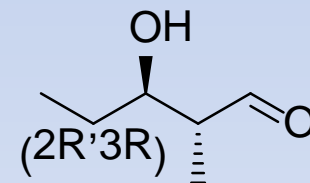
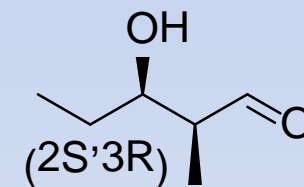
# Nadmiar enancjomeryczny i diastereoizomeryczny produktów



4 izomery

$$e \cdot e' (\text{syn}) = \frac{(2S'3R) - (2R'3S)}{(2S'3R) + (2R'3S)}$$

$$e \cdot e' (\text{anti}) = \frac{(2R'3R) - (2S'3S)}{(2R'3R) + (2S'3S)}$$



# Literatura do dzisiejszych zagadnień

1. Asymmetric Synthesis – The Essentials, pr. zbior., red. M. Christmann, S. Bräse, Wiley-VCH, Weinheim 2008
2. Principles of Asymmetric Synthesis, Praca zbiorowa, red. R. E. Gawley, J. Aubé, Elsevier Science & Technology Books, 1996. BG – dostęp on-line



# SYNTEZA ASYMETRYCZNA

Dziękuję za uwagę

Konsultacje: pon. 14<sup>15</sup>-16<sup>00</sup>, pok. 135, G.Ch.

