

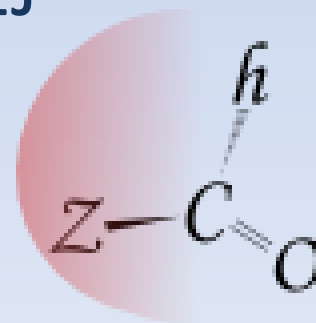


# SYNTEZA ASYMETRYCZNA

Dr inż. Tomasz Rowicki

ZAKŁAD CHEMII ORGANICZNEJ

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

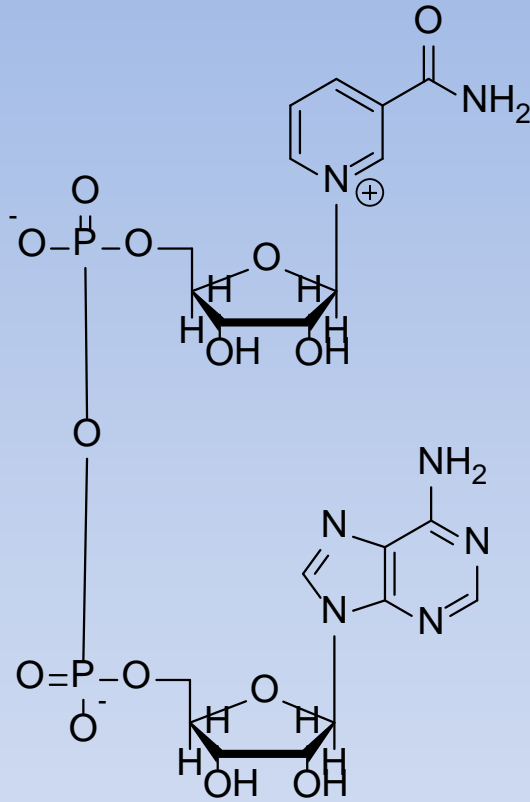


# Zagadnienia na dziś

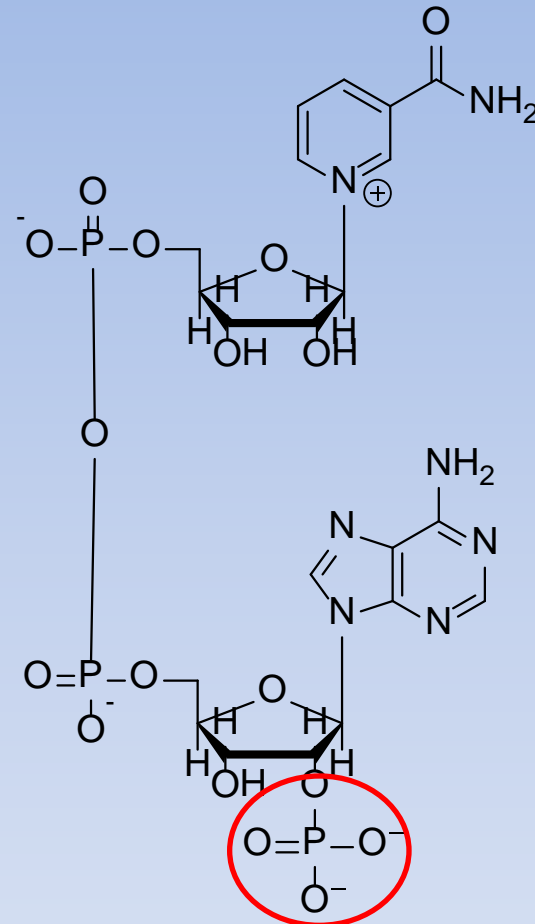
## 1. Redukcja wiązania podwójnego C=O i C=N

- metody enzymatyczne
- biomimetyki procesów enzymatycznych
- redukcja Meerwein'a-Ponndorf'a-Verley'a

# Redukcja enzymatyczna



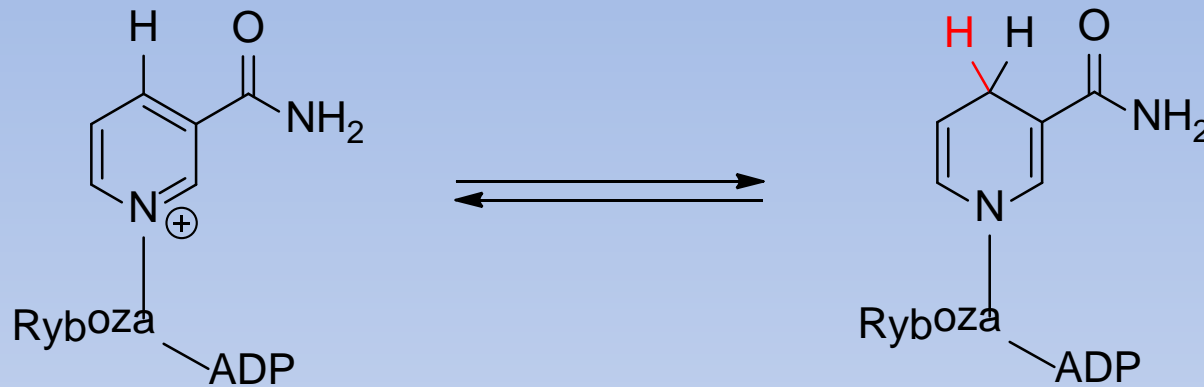
NAD<sup>+</sup>  
(forma utleniona)



NADP<sup>+</sup>  
(forma utleniona)

Dinukleotydy nikotynoamidoadeninowy

# Redukcja enzymatyczna



Potencjał redox komórki

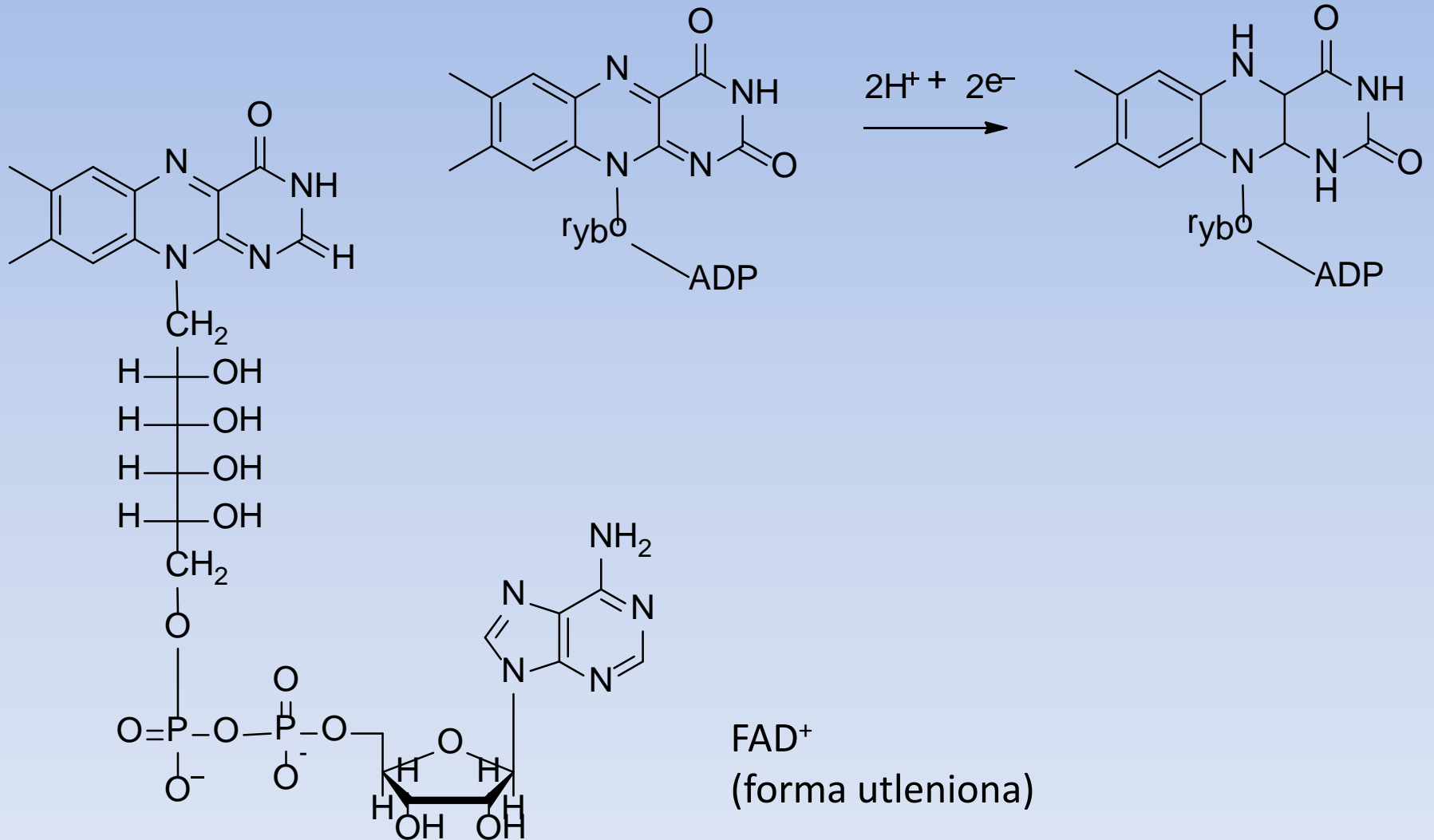
$\text{NAD}^+/\text{NADH} \approx 3 - 700$

$\text{NADP}^+/\text{NADPH} \approx 0,005$

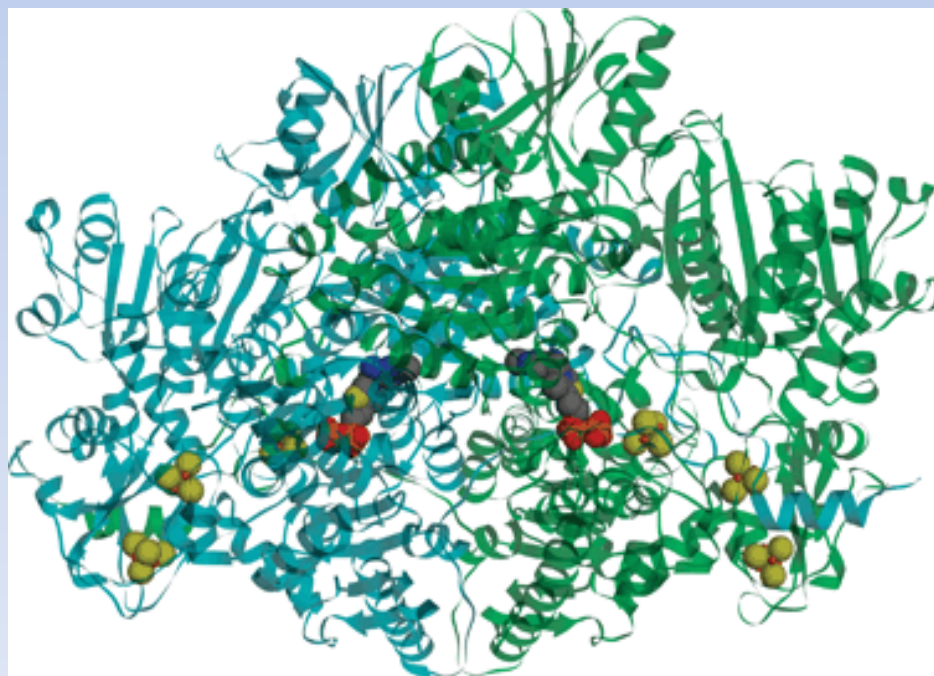
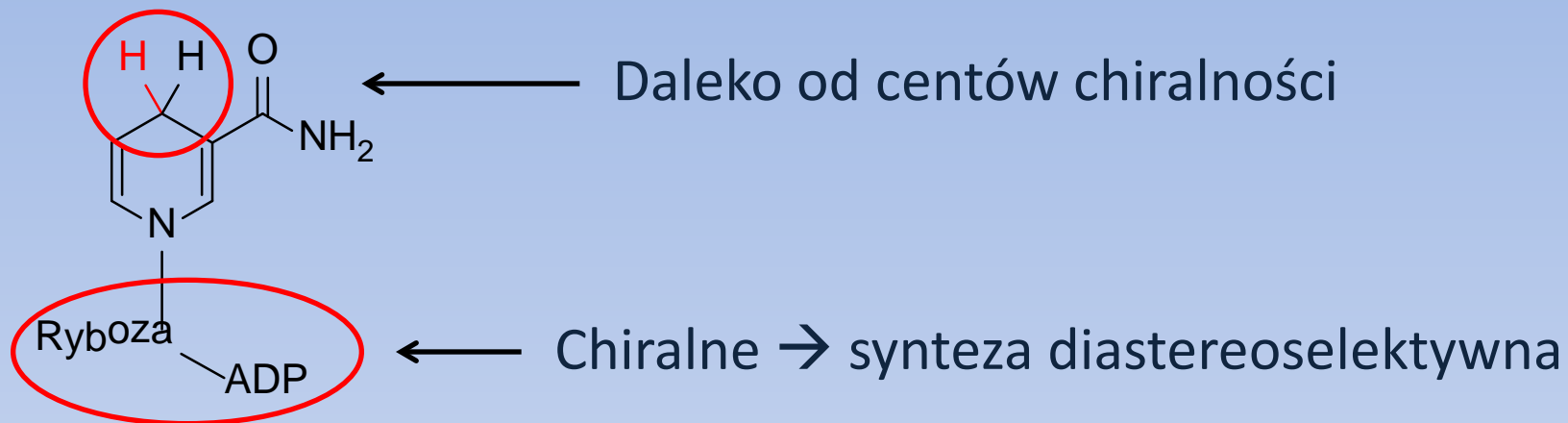


Odpowiedzialne  
za różne procesy

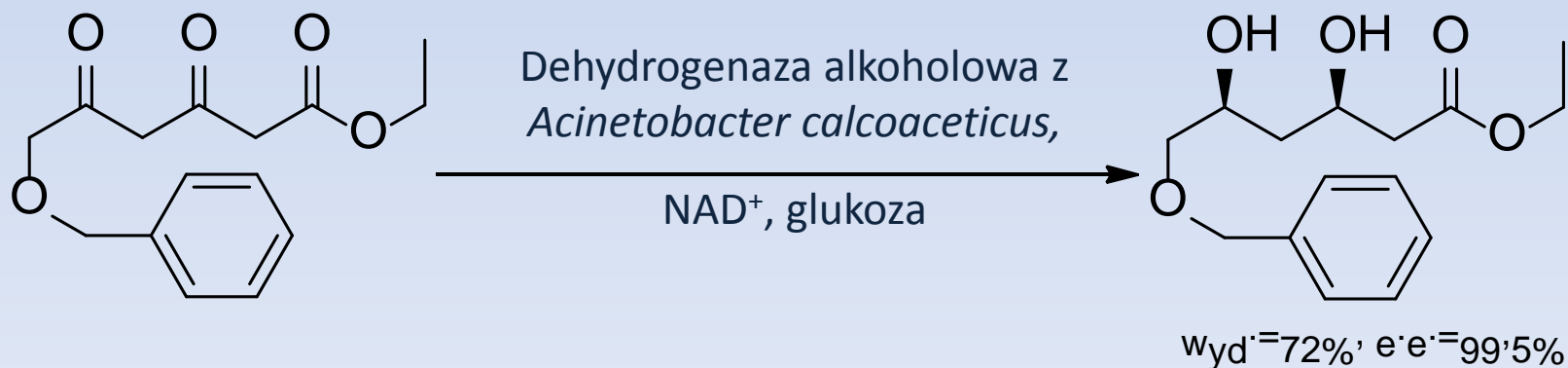
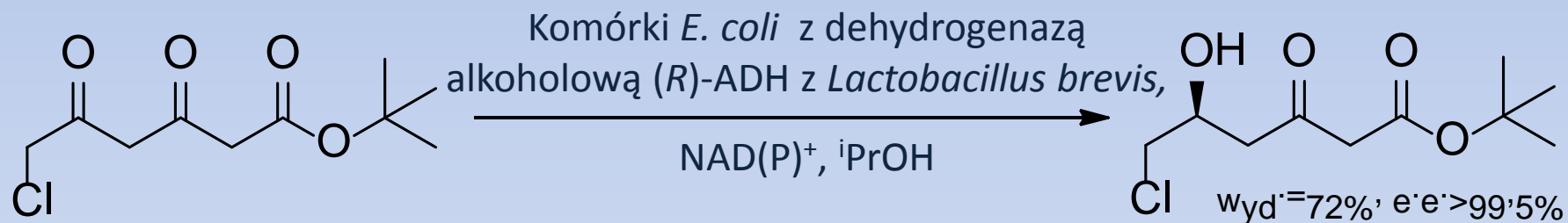
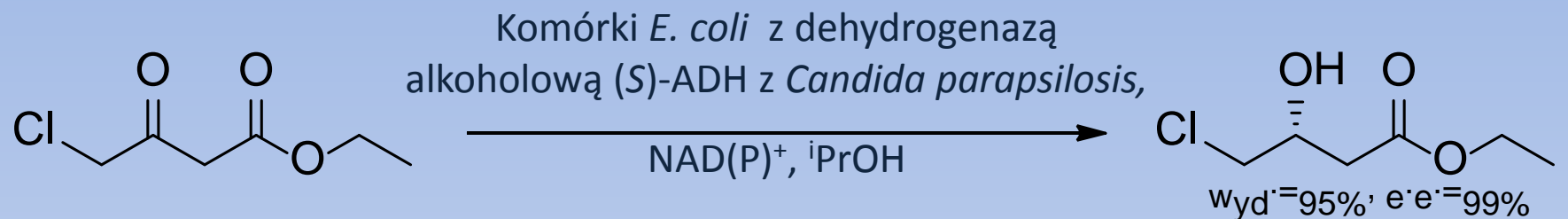
# Redukcja enzymatyczna



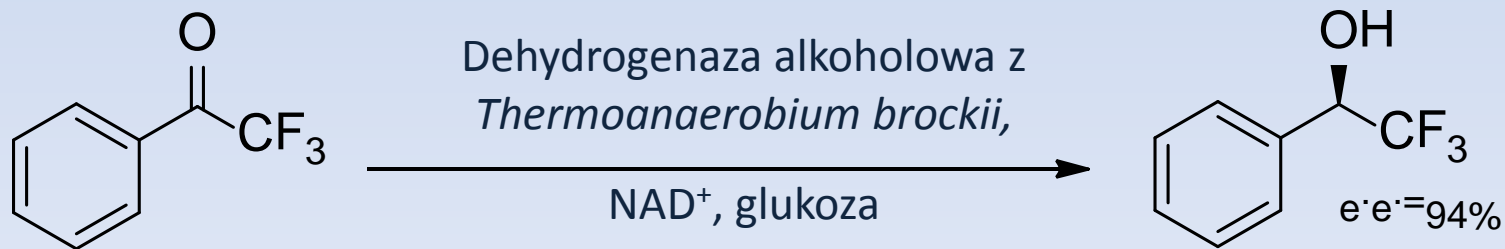
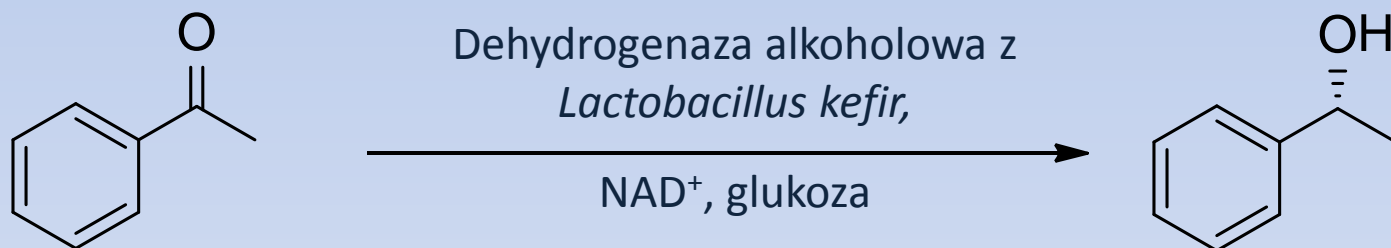
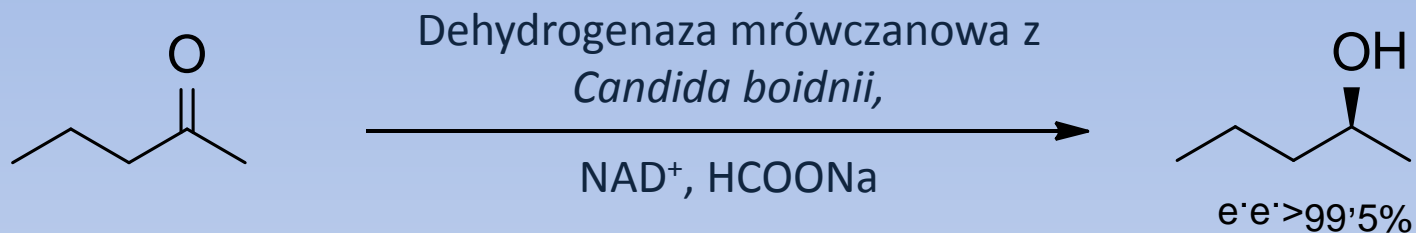
# Redukcja enzymatyczna



# Redukcja enzymatyczna

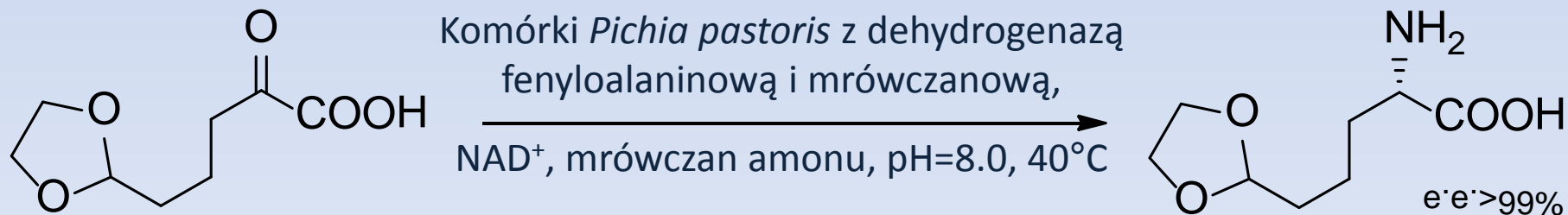
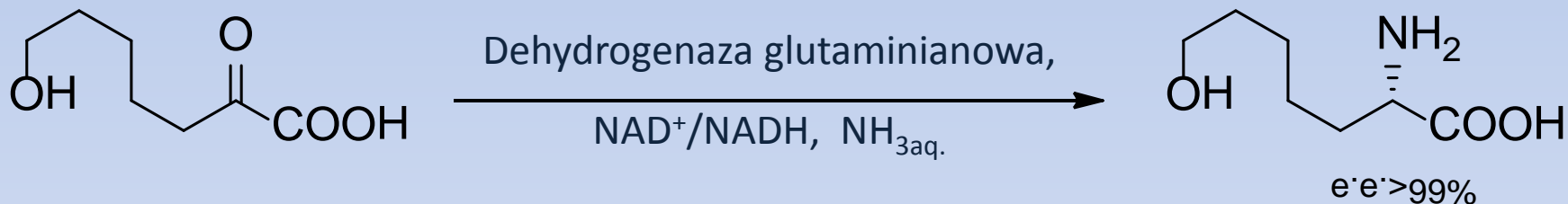
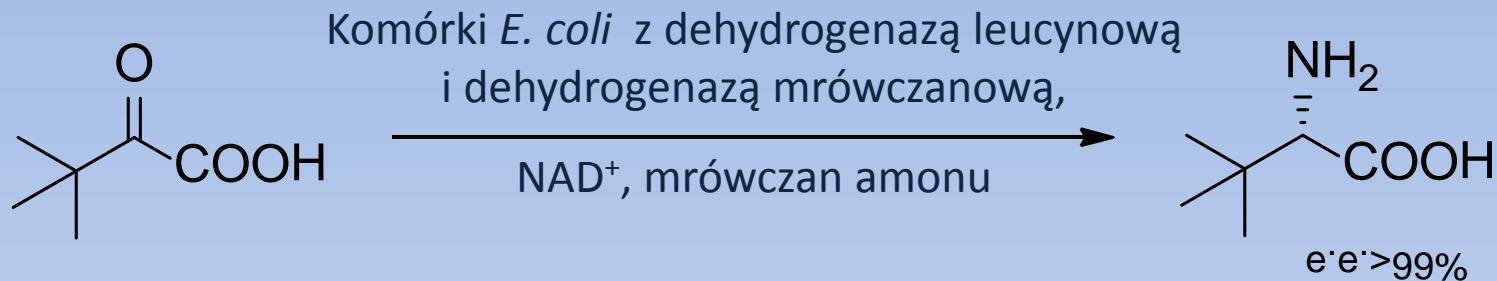


# Redukcja enzymatyczna

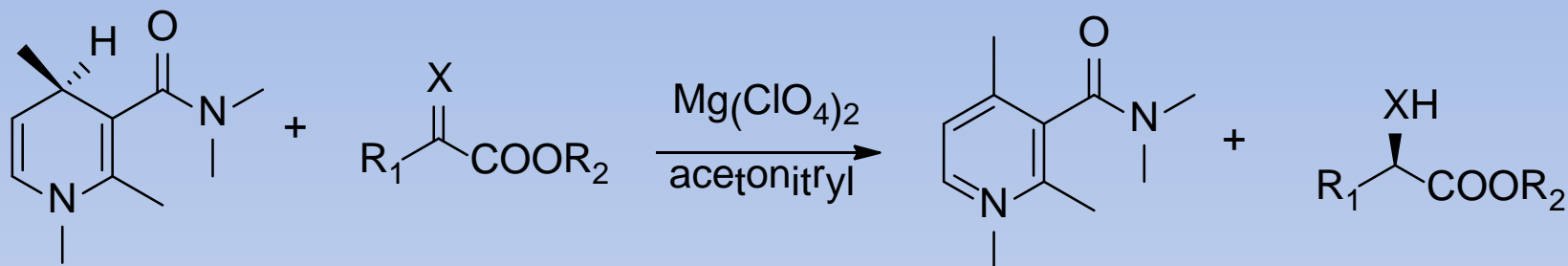




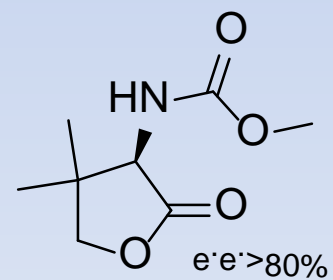
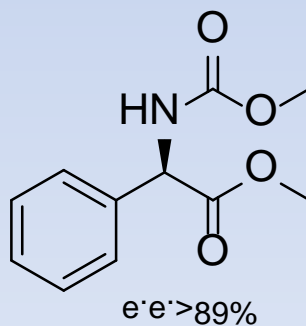
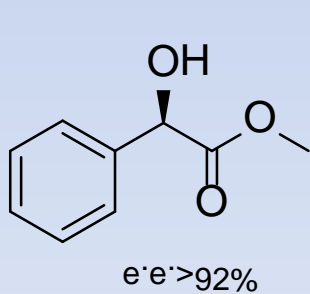
# Redukcja enzymatyczna



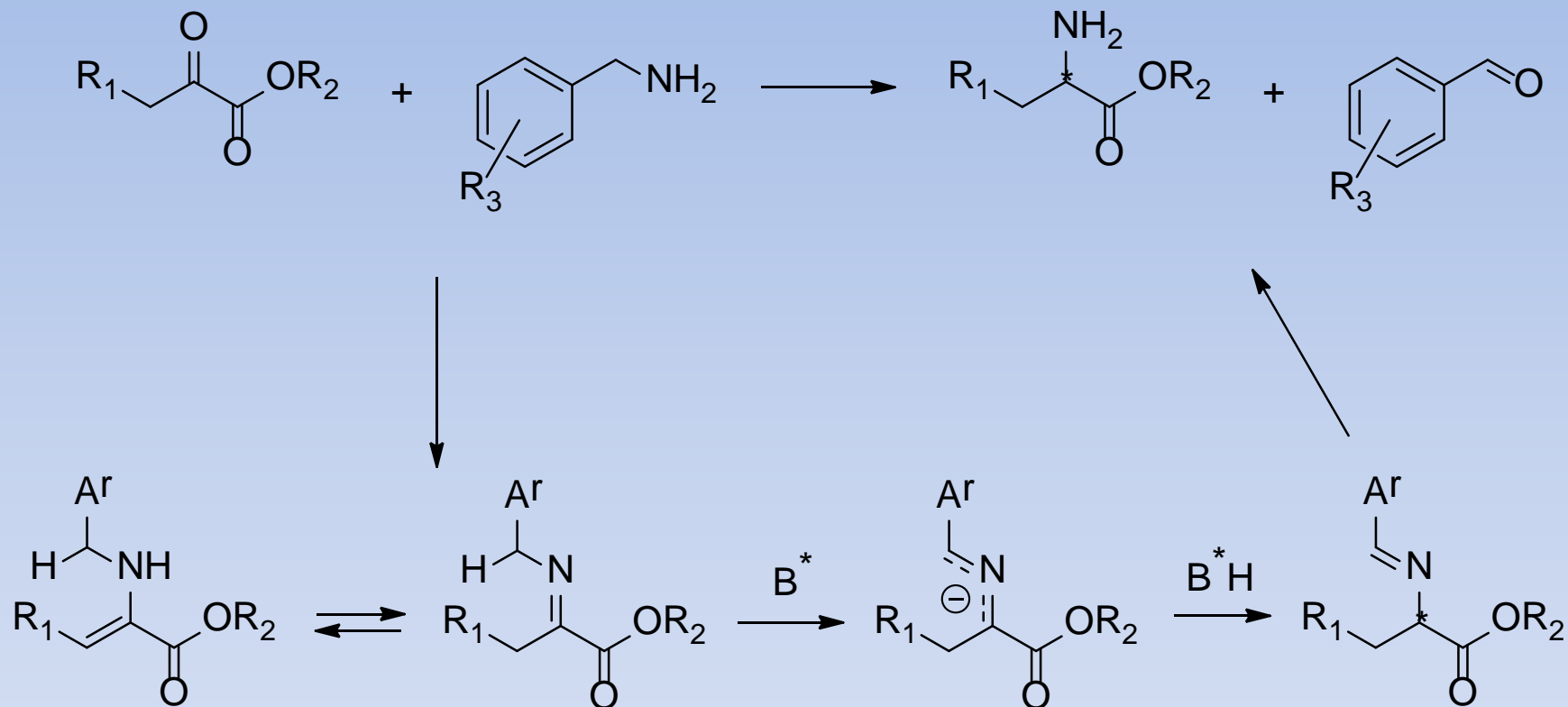
# Biomimetyczne procesy redukcji



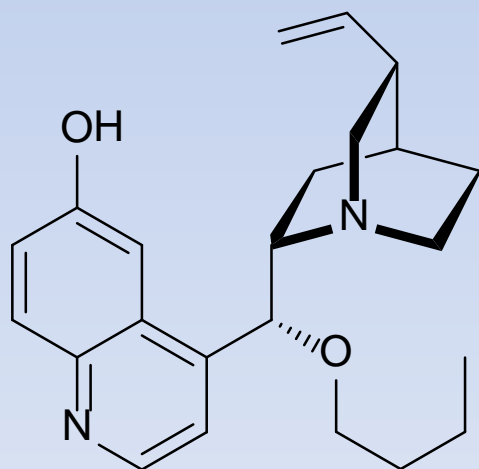
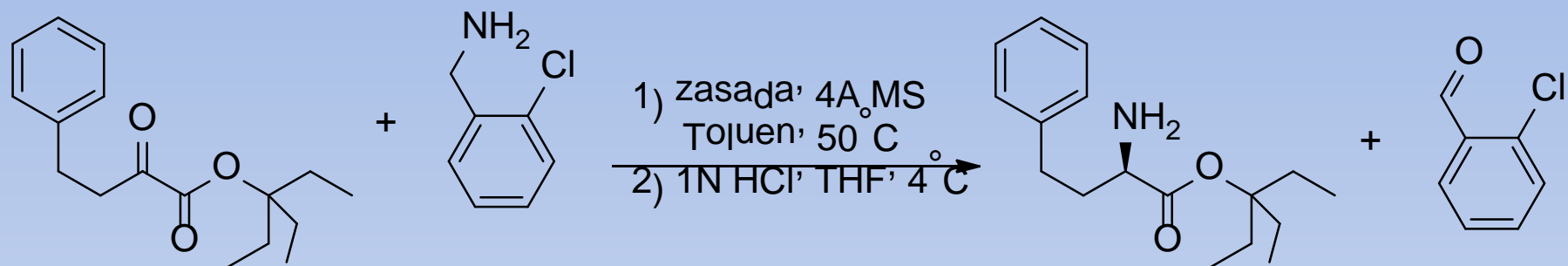
Transfer chiralności: (*R*)-nikotynoamid  $\rightarrow$  (*R*)-produkt



# Biomimetyczne procesy redukcji

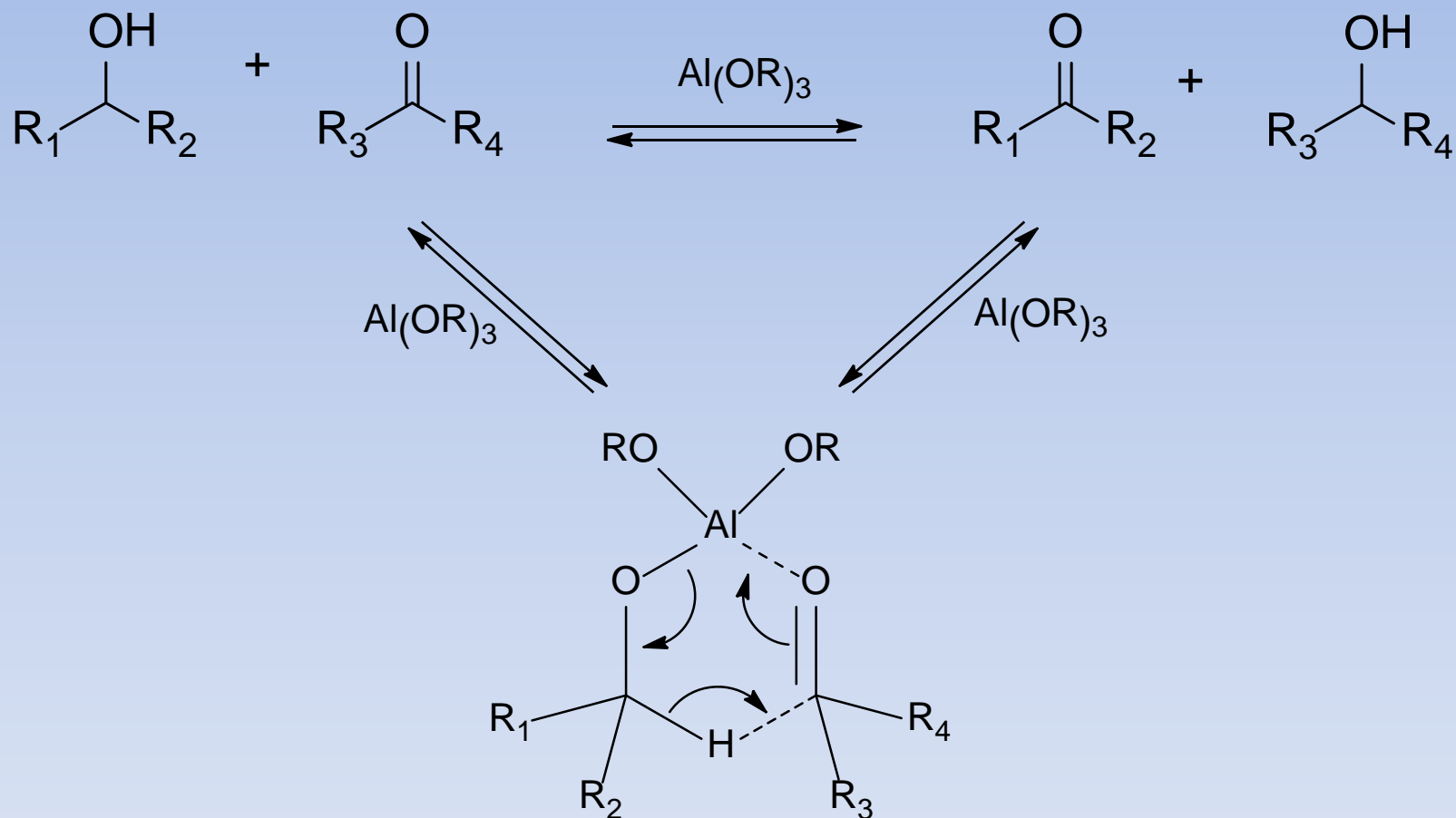


# Biomimetyczne procesy redukcji

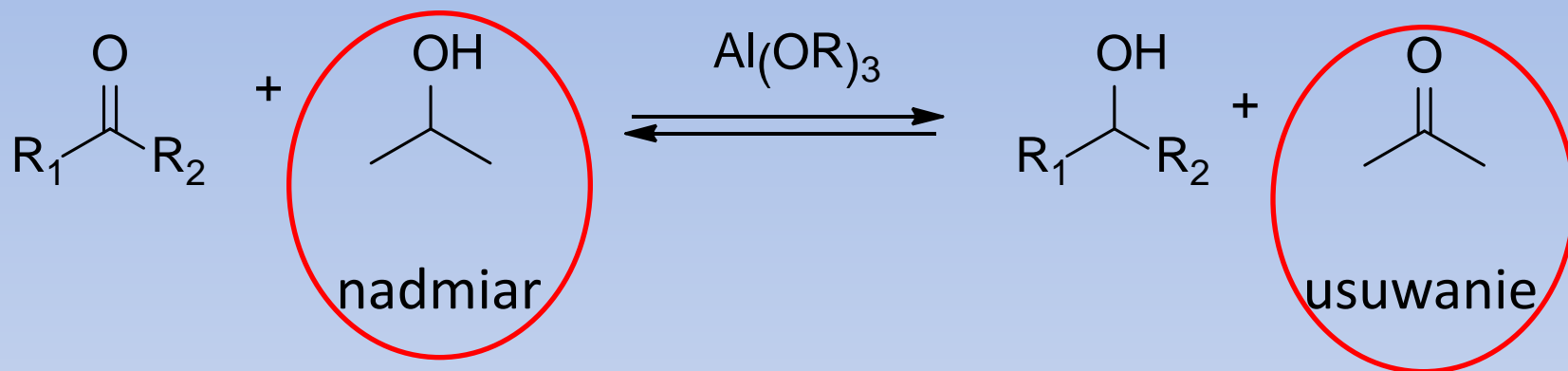


← Chiralna zasada,  
pochodna chininy

# Redukcja Meerwein-Ponndorf-Verley

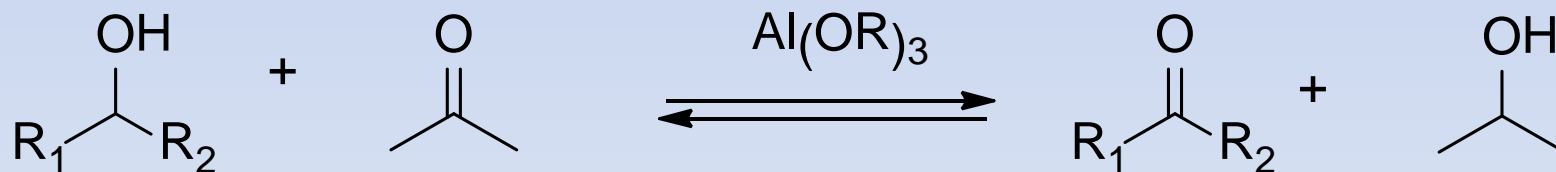
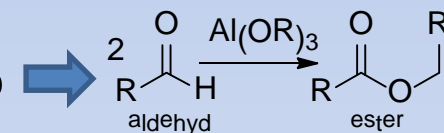


# Redukcja Meerwein-Ponndorf-Verley



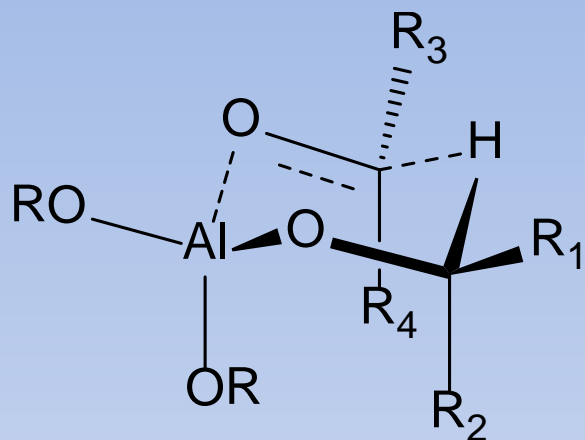
Inne metale: Sm, Ru, Pu

Reakcje uboczne: kondensacja aldolowa, reakcja Tishchenko

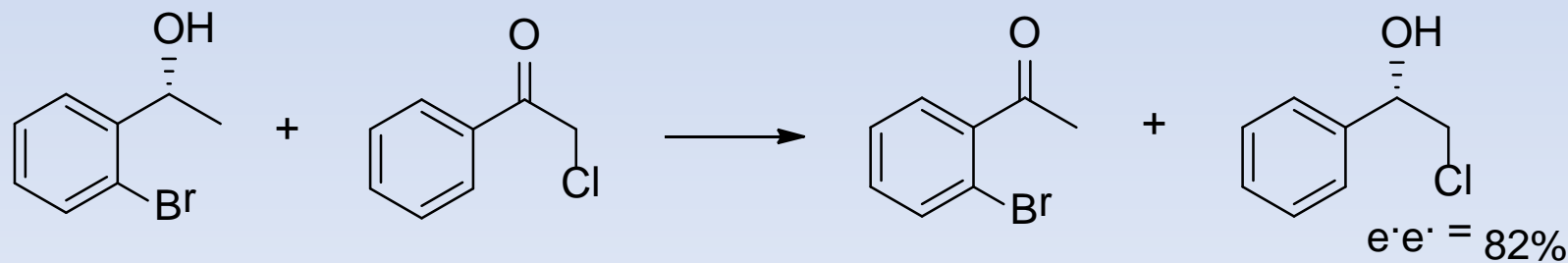
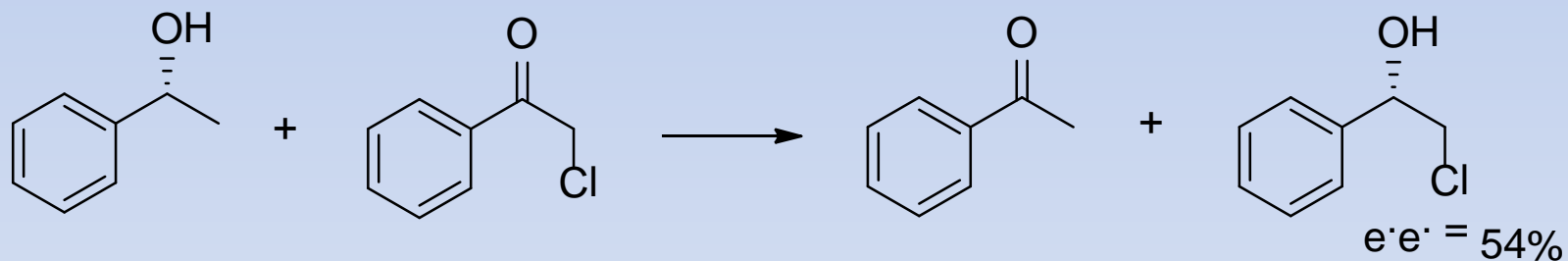


Utlenianie Oppenauera

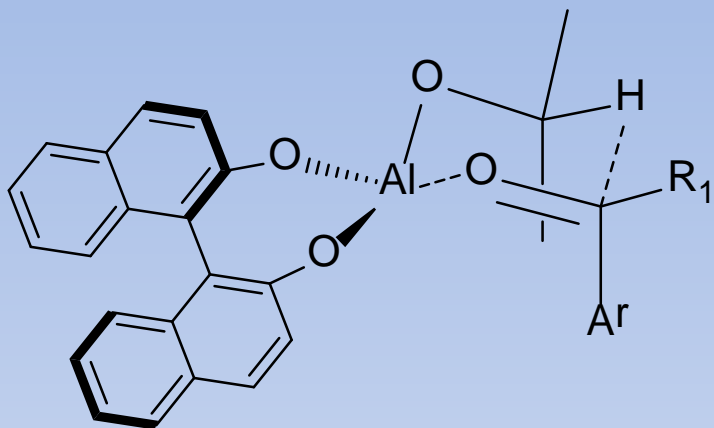
# Redukcja Meerwein-Ponndorf-Verley



Ilościowe zużycie  
chiralnego reduktora

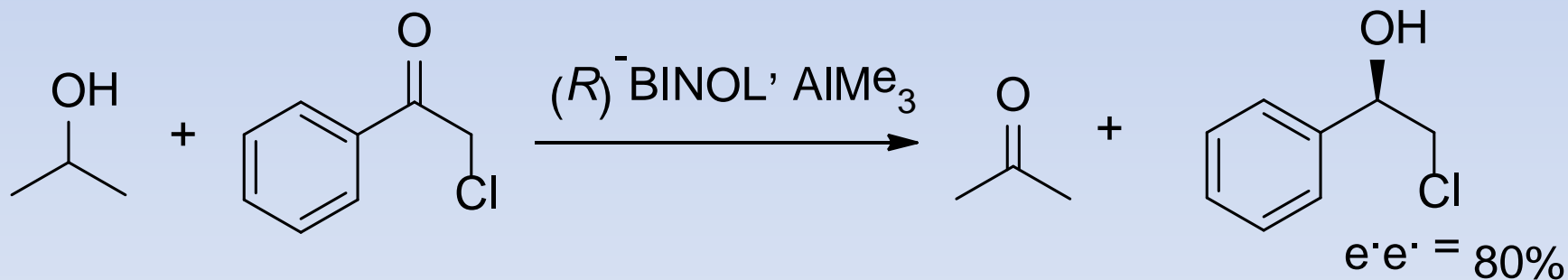


# Redukcja Meerwein-Ponndorf-Verley



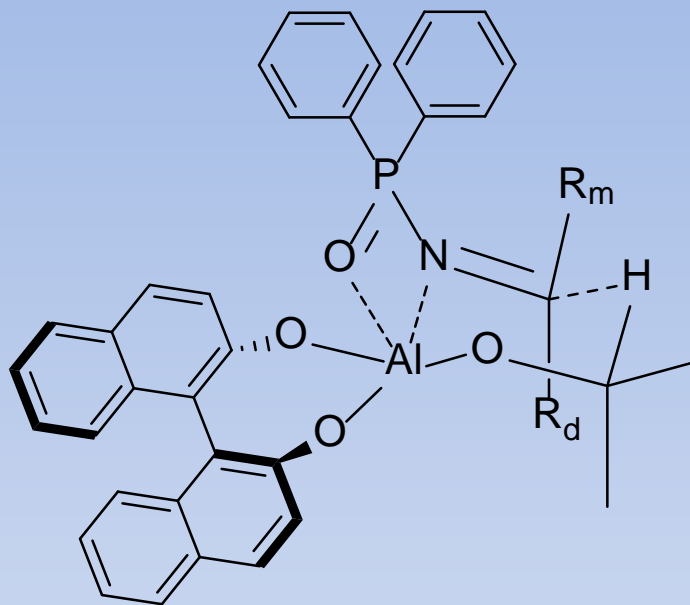
$R_1 = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_3,$   
 $\text{C}_2\text{H}_5, \text{iPr}, \text{iBu} \dots$

$\text{Ar} = \text{Ph}, 2\text{-naftyl} \dots$

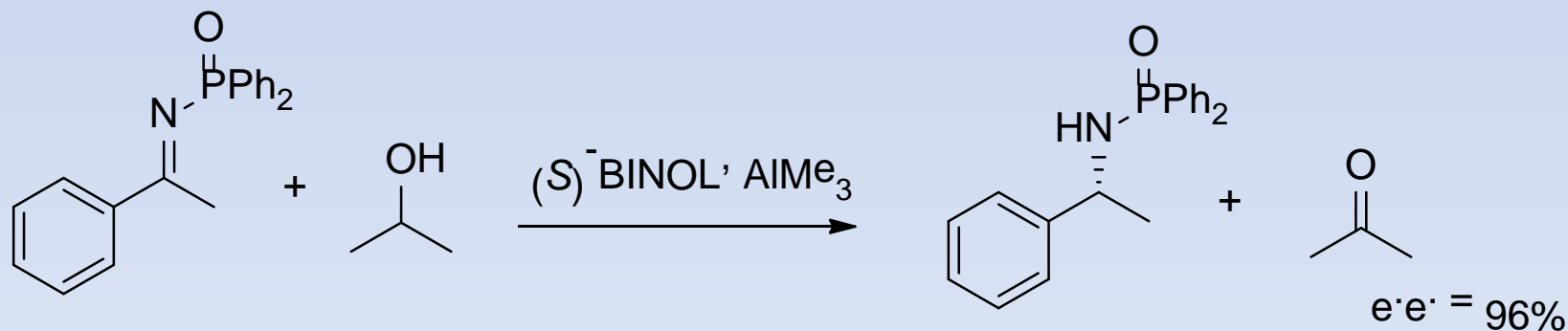




# Redukcja Meerwein-Ponndorf-Verley



Transfer chiralności:  
(*S*)-BINOL  $\rightarrow$  (*R*)-produkt  
(*R*)-BINOL  $\rightarrow$  (*S*)-produkt



# Literatura do dzisiejszych zagadnień

1. J.P. Versleijen, M.S. Sanders-Hovens, S.A. Vanhommerig, J.A. Vekemans, E.M. Meijer, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 7793–7802
2. G. Bender, E. Pierce, J.A. Hill, J.E. Darty, S.W. Ragsdale, *Metallomics*, **2011**, 3, 797-815
3. X. Xiao, Y. Xie, C. Su, M. Liu, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 12914-12917
4. H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 444, 221-238
5. W.Z. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138-143
6. M. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 37, 871-874
7. E.J. Campbell, H. Zhou, S.B.T. Nguyen, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2391-2393
8. C.R. Graves, K.A. Scheidt, S.B.T. Nguyen, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1229-1232



# SYNTEZA ASYMETRYCZNA

Dziękuję za uwagę

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

