

دانشگاه کردستان

عنوان درس: سنتز نامتقارن (Asymmetric Synthesis)

ارائه دهنده درس: دکتر سعدی صمدی

سنتز نامتقارن

تعداد واحد نظری: ۳	تعداد واحد عملی: ----
نوع درس: اصلی تخصصی (دکتری)	حل تمرین: ----
	پیش نیاز: سنتز مواد الی

هدف درس:

تبیین مبانی روش‌های سنتز نامتقارن و بررسی واکنش‌های مختلفی که منجر به تولید ترکیبات کایرال می‌شود...

رئوس مطالب:

۱: مقدمه ای بر سنتز نامتقارن

اهمیت و جایگاه سنتز نامتقارن، اصول سنتز نامتقارن، انواع روش‌های بدست آوردن ترکیبات خالص نوری، روش‌های ایجاد عناصر کایرال (الف: استفاده از مواد اولیه کایرال ب) استفاده از کایرال کمکی ج) استفاده معرف‌های کایرال د) استفاده از کاتالیست‌های کایرال، روش‌های شناسایی و جداسازی انانتیومرها، روش‌های تعیین پیکربندی انانتیومرها و دیاسترئومرها، روش‌های تعیین فزونی انانتیومری و فزونی دیاستریومری و

۲: لیگاندها و کاتالیست‌های کایرال:

لیگاندها و کاتالیست‌های کایرال ممتاز و چگونگی سنتز و تهیه آنها (الف: لیگاندهای نیتروژن دار (مانند امینوالکل ها، امین‌های کایرال و اکسازولین ها، شیف بازها) ب: لیگاندهای فسفردار (مانند لیگاندهای دی فسفینی و ...)) ج: لیگاندهای کایرال اکسیژن دار (مانند بی نفتل، لیگاندهای با پایه تارتاریک اسید) د: لیگاندهای گوگرددار) ، کاتالیست‌های همگن و ناهمگن کایرال، انواع روش‌های متداول برای تثبیت کردن کاتالیست کایرال همگن و

تهیه کاتالیست ناهمگن (شامل تثبیت از طریق تشکیل پیوند کووالانسی یا برهمکنش‌های غیرکووالانسی) مانند جذب فیزیکی، برهمکنش‌های الکترواستاتیک، پیوندهای هیدروژنی)

۳: واکنش اکسایش نامتقارن:

اکسایش الکن‌ها بوسیله پراسیده‌ها، اکسایش الکن‌ها بوسیله اکسازیریدین‌ها، تبدیل اپوکسیدها به ال‌ها، اپوکسیددار کردن نامتقارن الکل‌های الیلی (اپوکسیددار کردن شارپلس)، جداسازی سنتیکی بکمک معرف شارپلس، واکنش‌های ۲ و ۳ اپوکسی الکل‌ها، اکسایش الیلی نامتقارن سیکلوالکن‌ها، دی‌هیدروکسیل‌دار کردن الکن، اکسایش استرها و اسیدهای غیر اشباع، اکسایش نامتقارن سولفیدها و....

۴: واکنش افزایشی انانتیومرگزین

عوامل تاثیر گذار بر دیاسترنوگزینی در واکنش افزایشی، واکنش افزایش هسته دوست‌ها به ترکیبات کربونیلی در حضور کاتالیست‌های کایرال و کایرال کمکی‌ها، افزایش هسته دوست‌های مانند دی‌اتیل روی و یون سیانید به ترکیبات کربونیل‌دار کایرال (قاعده کرام و فلکین)، افزایش آلیل و گروه‌های وابسته به طریقه نامتقارن به آلدئیدها، سنتز نامتقارن با استفاده از دی‌ال کایرال و آلدئید، واکنش افزایشی بین ترکیبات کربونیل و نیتروآلکان‌ها (واکنش هنری)، واکنش نامتقارن موکایی‌یاما-مایکل و

۵: واکنش استخلاف درآ کردن در موقعیت الفا با استفاده از انولات‌های کایرال:

استخلاف دار شدن انولات‌های کایرال در موقعیت آلفا، عوامل موثر در فضاگزینی تشکیل انولات، راهکار کلی واکنش آلکیل‌دار نمودن یک انولات، هیدروکسی‌دار نمودن انولات، آمین‌دار نمودن انولات، برم دار نمودن انولات، واکنش‌های آلدول نامتقارن، تاثیرشیمی فضایی انولات روی فضاگزینی واکنش آلدول و ...

۶: واکنش کاهش و هیدروبودار کردن

معرف‌های کایرال بدست آمده از واکنش لیتیم الومنیوم هیدرید با لیگاندهای کایرال (مانند معرف کایرال نویوری و ...)، بوران‌های اصلاح شده مانند کاتالیست‌های اکسابورولیدین، ارگانو بوران‌های کایرال، افزایش معرف‌های کاهش دهنده به ترکیبات کایرال درآ پیوند دو گانه الکنی، کربونیلی، ایمینی، هیدروژن دار نمودن نامتقارن و ...

۷: واکنش‌های حلقه زایی و نوآرایی‌ها

واکنش دیلز الدر در حضور کایرال کمکی متصل به دی این دوست یا دی این، واکنش دیلز الدر در حضور کاتالیست های کایرال واکنش هترو دیلز الدر واکنش حلقه زایی ۱،۳ دو قطبی واکنش های نوآرایی سیگماتروپیک، ایزومری شدن آلکنها بصورت نامتقارن و

۸: کاربرد سنتز نامتقارن در سنتز ترکیبات طبیعی (سنتز جامع و هدف گرا):

استفاده از سنتز نامتقارن در تهیه ترکیباتی که دارای خواص دارویی بسیار مهمی مانند ضد سرطان، ضد باکتری، ضد التهاب، ضد آیدز می باشند از این ترکیبات مهم می توان به تاکسول، پروتکسین، آمیرین، پروستاگلاندین، اریترونولیدین ها، اریترومایسین، کمپاکتین، ترکیبات سرینی (مانند ربدو سین، ایزودونوبول، ایروراتین، ایسوجاپونینس). بررسی بعضی از سنتزهای جامع انجام شده توسط برخی از گروه های تحقیقاتی بزرگ شیمی مانند: وودوارد، کوری، دانیشفسکی، لهن، نیکلائو و

منابع اصلی:

1. 2. Principles Of Asymmetric Synthesis, Gawley Robert E Aube Jeffrey *Published By Elsevier 2012.*
2. Principles and Applications of Asymmetric Synthesis. Guo-Qiang Lin, Yue-Ming Li, Albert S.C. Chan. John Wiley & Sons, **2001**
3. Asymmetric Synthesis. Garry Procter, **1996**
4. Asymmetric Organic Reactions , James D. Morrison , Harry S. Mosher, **1971**
5. Mirror-Image Asymmetry An Introduction to the Origin and Consequences of Chirality, James P. Riehl, **2010**
6. Advanced Organic Chemistry , Part B: Reactions and Synthesis. Carey, Francis A., Sundberg, Richard J, **2007**
7. Stereochemistry of Organic Compounds, *Ernest L. Eliel* , Samuel H. Wilen, **2001**