



# Рацемизация. Асимметриялық синтез.

**Дәріскер: х.ғ.к., доцент**

**Дюсебаева Мөлдір Әкімжанқызы**



## Асимметриялық синтез

Асимметриялық синтез-оптикалық белсенді заттарды алудың екінші маңызды жолы. Асимметриялық синтездің мәні стереоселективті реакцияларды жүргізуден тұрады, оның барысында антиподтар тең емес мөлшерде түзіледі немесе жойылады. Естеріңізге сала кетейік, рацематтардың бөлінуі антиподтардың бөлінуіне дейін азаяды, асимметриялық синтезде антиподтар реакция өнімдерінде олардың біреуінің басым болуы оптикалық белсенділіктің пайда болуына әкеледі



## Асимметриялық синтездердің келесі түрлері бар:

1. Тірі табиғат құрған көмекші оптикалық белсенді заттардың қатысуымен жүзеге асырылатын ішінара асимметриялық синтез. Ішінара асимметриялық синтездің бір түрі кинетикалық түрлендірулер және кинетикалық бөлінулер болып табылады.
2. Абсолютті асимметриялық синтез-көмекші оптикалық белсенді заттардың немесе тірі табиғатқа тәуелді басқа факторлардың қатысуынсыз оптикалық белсенді заттарды алу процестері.

### А. асимметриялық түрлендірулер және кинетикалық бөліну

Көптеген оптикалық белсенді заттар уақыт өте келе шектеулі тұрақтылыққа ие: олардың оптикалық белсенділігі біртіндеп төмендейді және ақырында жоғалады. Бұл құбылыс рацемизация деп аталады

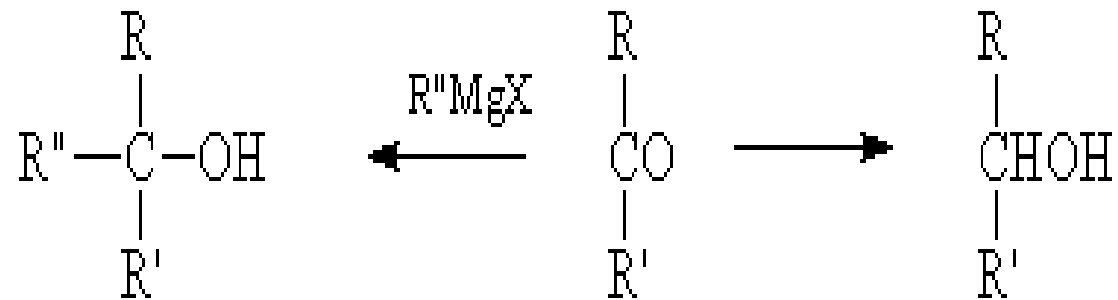


Көбінесе рацемизация өздігінен пайда болмайды, бірақ кез-келген физикалық-химиялық әсерден туындайды (мысалы, қышқыл және сілтілі микро қоспалар рацемизацияны жиі тудырады). Егер асимметриялық орталықтың конфигурациясын өзгерту процесі заттың өзінде немесе оның айналасында (еріткіш, катализатор) орналасқан хиральдылықтың басқа элементтерінің әсерінен жүзеге асырылса, онда тепе-теңдікке жету сәті екі антиподтың тең молекулалық қоспасын құрумен сәйкес келмеуі керек: екінші хиральды Орталықтың немесе хиральды ортаның әсерінен формалардың бірі. диастереомерлер, екіншісінде - антиподтардың бірі) екіншісіне қарағанда тиімдірек болуы мүмкін. Бұл жағдайда рацематқа сүйене отырып, олардың біреуі басым болатын антиподтардың қоспаларын алуға болады: шын мәнінде, біз рацемизацияның кері процесі туралы айтып отырмыз. Мұндай процестер **асимметриялық түрлендірулер** деп аталады.



## Б. карбонил тобынан асимметриялық орталықтың пайда болуы

Жаңа асимметрия орталығын құру үшін ішінара асимметриялық синтездер көбінесе карбонил тобын схемалар бойынша екінші немесе үшінші реттік спиртке айналдыру арқылы жүзеге асырылады:



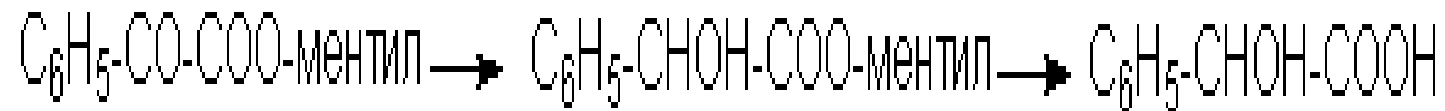


Осы схемаға негізделген синтездердің кейбір мысалдарын келтірейік.

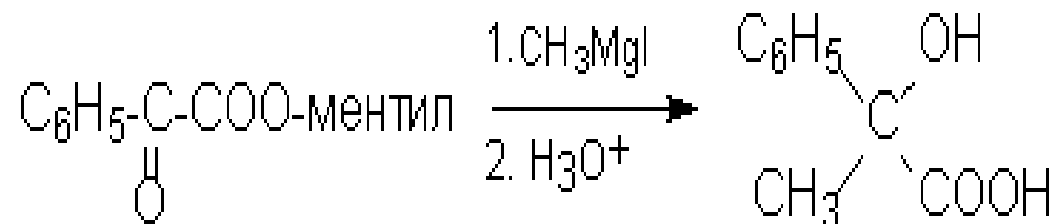
1. Асимметриялық синтезді жүргізу үшін сүйікті объектілердің бірі-бензойл құмырсқасы (фенилглиоксил) қышқылы  $C_6H_5C(=O)COOH$ . Ол үшін және басқа кетоқышқылдар үшін, негізінен, асимметриялық синтездерді жүргізудің екі нұсқасы мүмкін: көмекші оптикалық белсенді затты қышқыл молекуласына енгізуге болады (көбінесе ментол эфирлері осы уақытқа дейін қолданылған) немесе асимметриялық әсер қолданылатын оптикалық белсенді реагентке әсер етеді.



Бірінші нұсқаны бензоилқұмырсқа қышқылының ментил эфирін қалпына келтіру кезінде пайда болатын эфирден оптикалық белсенді Мандел қышқылын алу арқылы суреттеуге болады:

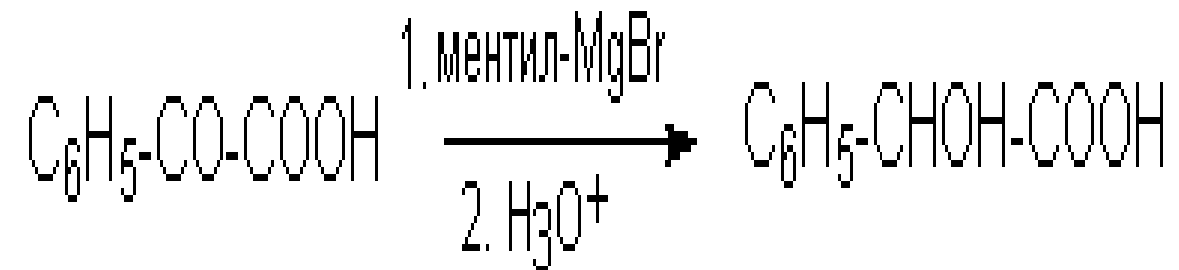


Магнийорганикалық қосылыстардың бірдей бастапқы затына әсер еткенде асимметриялық синтез жүреді, үшіншілік-спирттік топ түзіледі:





2. Оптикалық белсенді метилмагний бромидінің фенилглиоксил қышқылына реакциясы кезінде 35% оптикалық таза Мандел қышқылын алуға болады. Бұл реакция оптикалық белсенді реагенттің асимметриялық синтезіне қатысудың мысалы болып табылады:

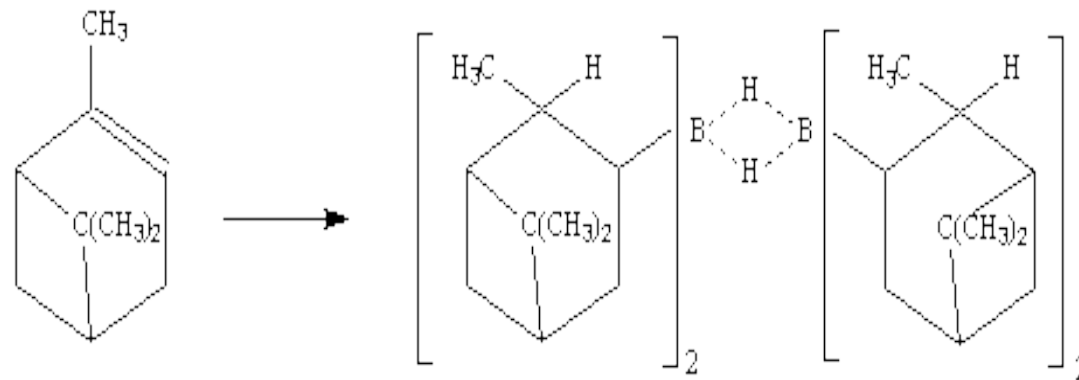






## В. Қос байланыс бойынша қосылу C=C

Қос көміртекті көміртекті байланыс реакциялары ішінара асимметриялық синтездердің маңызды түрі болып табылады. Мысалдар:1. Оптикалық белсенді спирттері бар эфирлер түріндегі қанықпаған қышқылдарды каталитикалық гидрлеу.2. (-)-Пиненнен алынған реагент көмегімен гидроборация реакциялары:





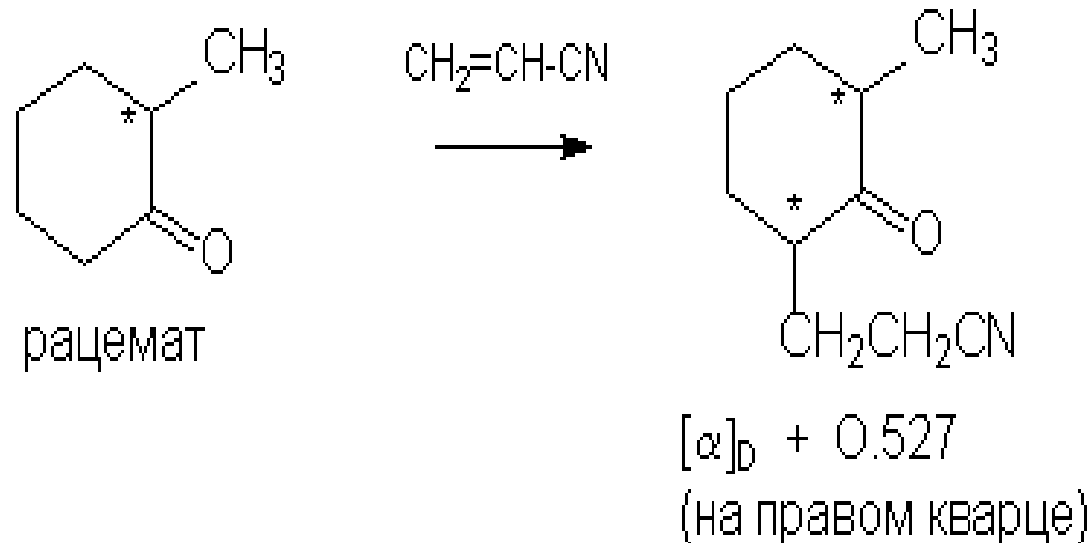
3. Алкалоидтардың қатысуымен Қос көміртекті-көміртекті байланыс арқылы бромның қосылуы оптикалық белсенді дибромидтерге әкеледі.

### Г. асимметриялық катализаторлардағы синтездер

Оптикалық белсенді заттарды алудың перспективалық тәсілі-асимметриялық әсері бар катализаторлардың қатысуымен реакциялар жүргізу (негізінен гидрлеу). Сонымен, Жібек фиброиніне қолданылатын палладийдің асимметриялық катализаторы ретінде қолданған кезде оксимдердің  $c=N$  байланысын стереоселективті түрде ылғалдандыруға болады. Сондай-ақ, оптикалық белсенді затпен гидрлеу алдында оны өңдеу арқылы қаңқа никель катализаторына асимметриялық қабілет беруге болады.



Асимметриялық кристалдарға, мысалы, оптикалық белсенді кварц кристалдарына Катализ жүргізу кезінде абсолютті асимметриялық синтез мүмкіндігі бар. Сонымен, жұмсақ жағдайларда (бөлме температурасы) кварцқа қолданылатын сілтілі катализатордың әсерінен асимметриялық цианэтилдену реакциясы кезінде оптикалық белсенді өнімдер пайда болады, мысалы:



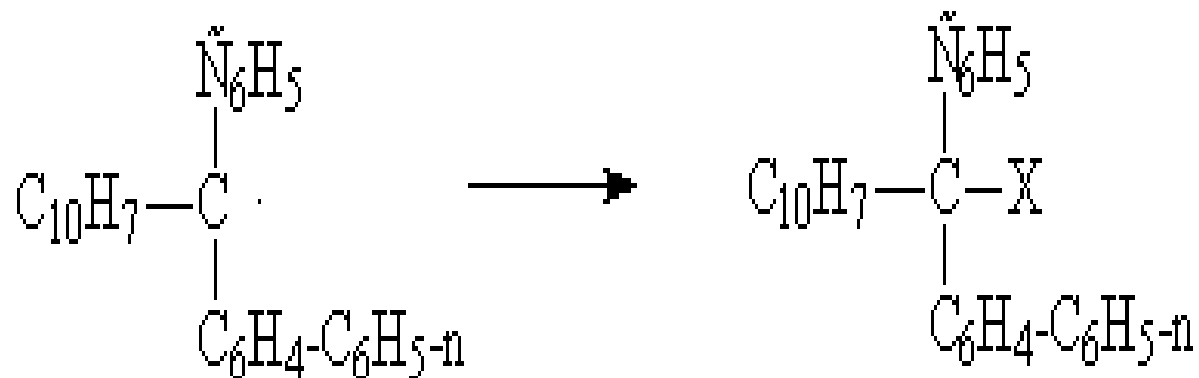


## Д. Абсолютті асимметриялық фотохимиялық синтез

Оптикалық белсенді сіңіру жолақтары аймағында дөңгелек (дөңгелек) дихроизм байқалады - оптикалық антиподтармен оң және сол жақ дөңгелек поляризацияланған жарықтың сіңіру коэффициенттерінің теңсіздігі. Антиподтардың бірі дөңгелек поляризацияланған жарықтың бір компонентін, екіншісі антиподты екіншісін көбірек сіңіреді. Осылайша, егер рацемат біртекті (оң немесе сол) дөңгелек поляризацияланған жарықпен жарықтандырылса, онда антиподтардың бірі екіншісіне қарағанда көбірек жарық энергиясын сіңіреді және фотохимияның негізгі заңына сәйкес жұтылған Жарық химиялық өзгерістерді тудыруы мүмкін болғандықтан, сипатталған құбылыс дөңгелек поляризацияланған жарықтың әсерінен асимметриялық синтездерді жүргізуге негіз жасайды.



Мысалы, галогеннің триарилметилді радикалға циркулярлы поляризацияланған жарықпен қосылуы 0.2 градусқа дейін айналатын реакция өнімін береді:





## Е. Ферментативті асимметриялық синтез.

Жасушалардан бөлінетін ферменттер-биологиялық катализаторлар-әдеттегі "химиялық" асимметриялық синтездердің стереоселективтілігінен бірнеше есе жоғары жоғары стереоспецификалық асимметриялық реакцияларды жүзеге асыруға қабілетті. Мысалы, бұлшықет тінінен немесе бауырдан бөлінетін фермент Канницароның асимметриялық молекулалық реакциясын катализдей алады:

