

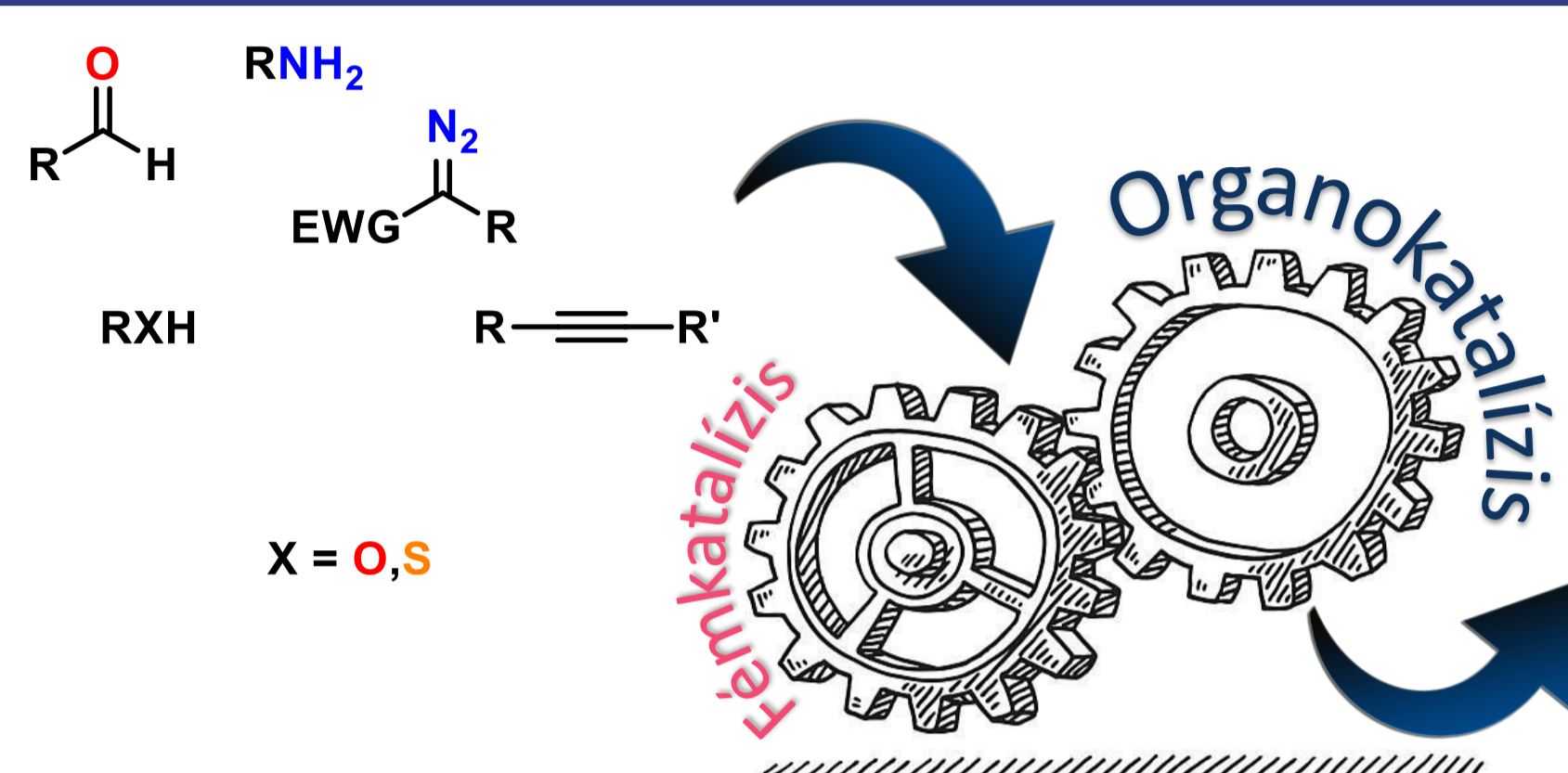
Fém-mel kombinált cinkona organokatalizátorok szintézise és alkalmazása aszimmetrikus reakciókban

Richter Dóra¹, Németh Réka¹, Dargó Gyula¹, Nagy Sándor², Huszthy Péter¹, Mátravölgyi Béla¹, Kupai József¹

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék
²EUROAPI Hungary Kft., 1045 Budapest, Tó utca 1-5.

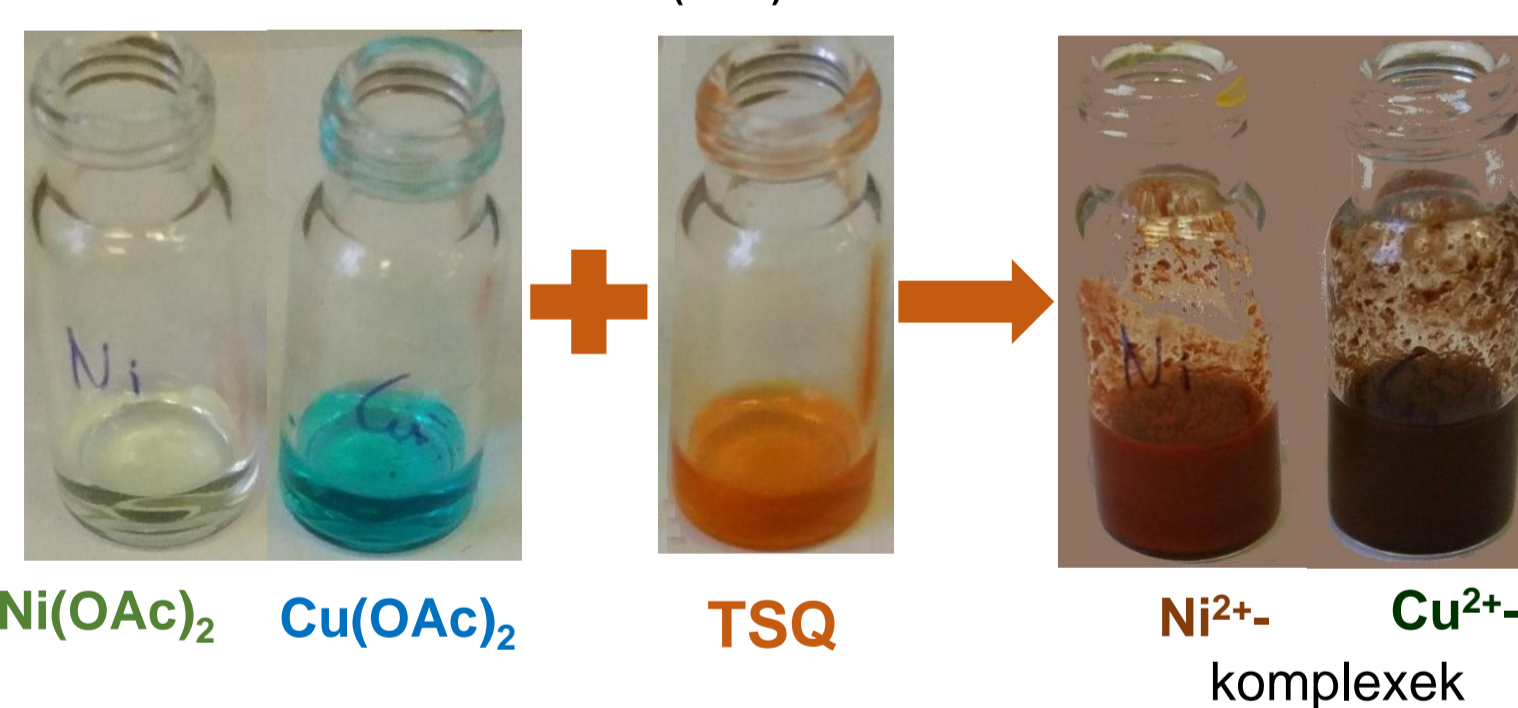
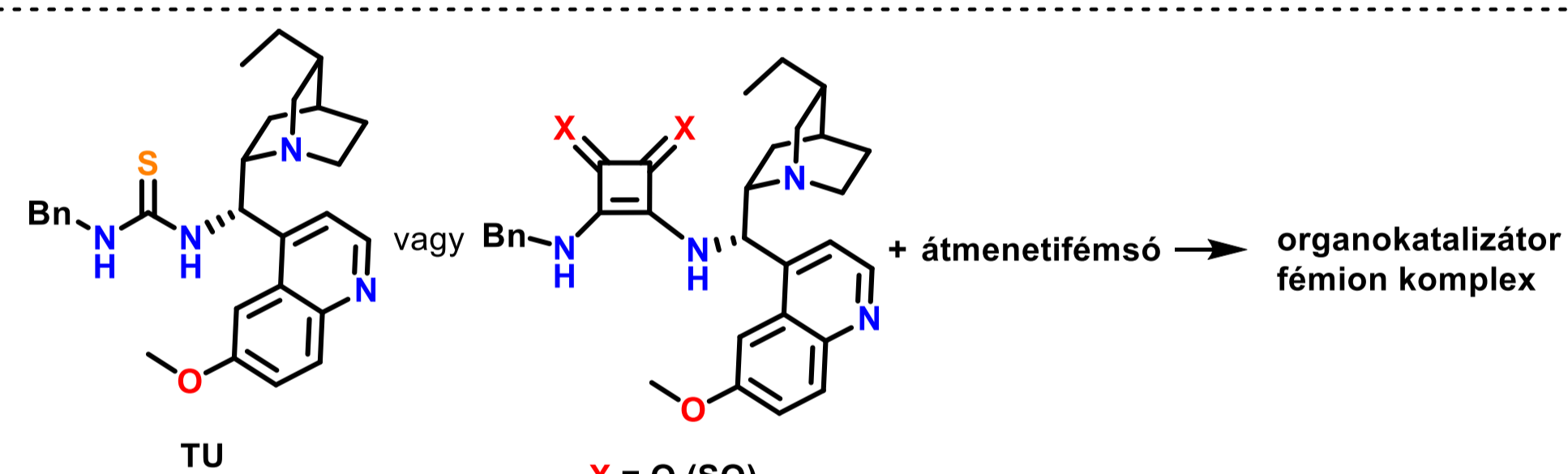
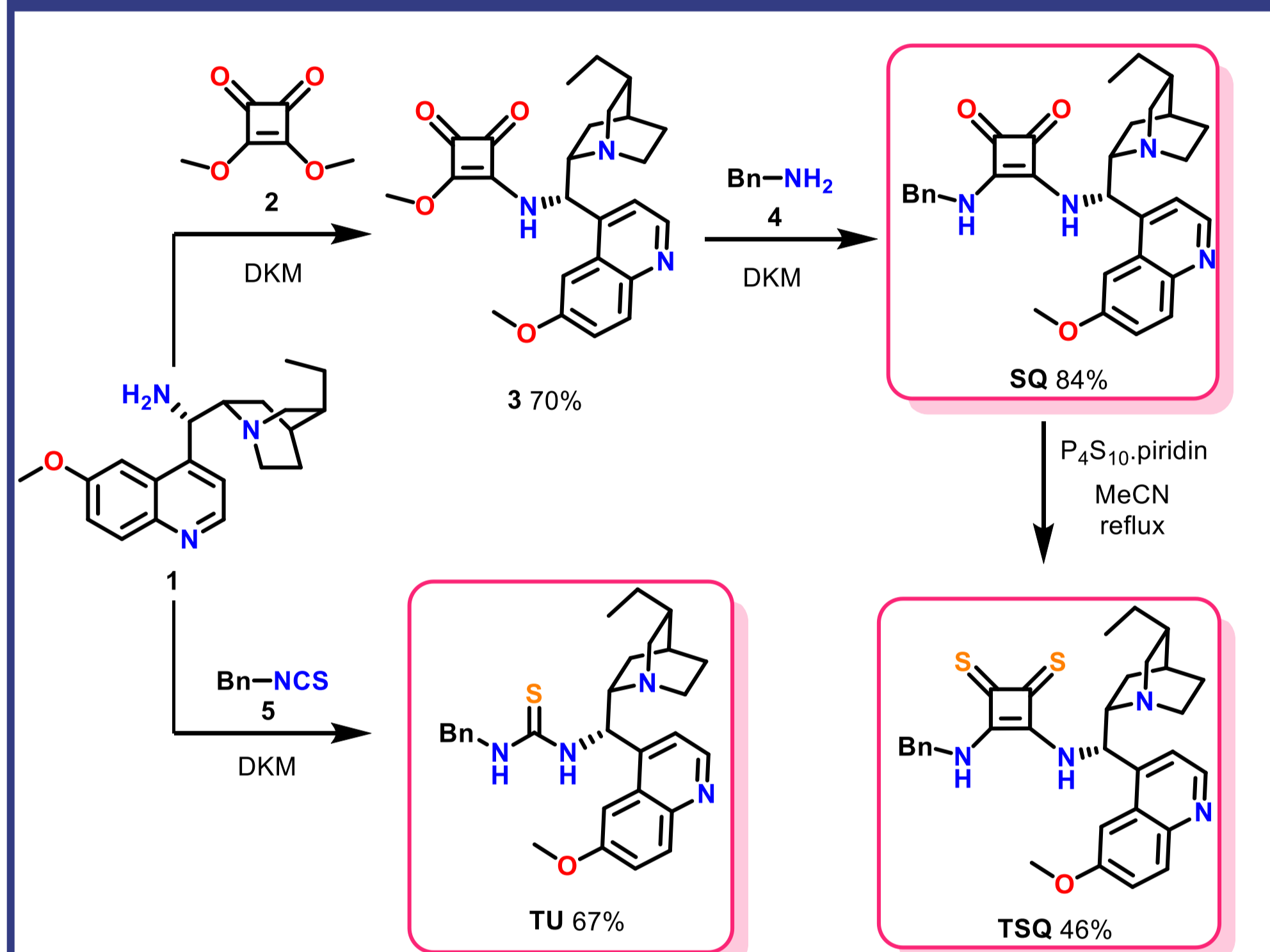
I. Bevezetés

- Organokatalizátorok és fémkatalizátorok kombinálása
- Lehetőség új típusú reakciók végrehajtására
- Instabil organokatalizátorból stabil komplex előállítása



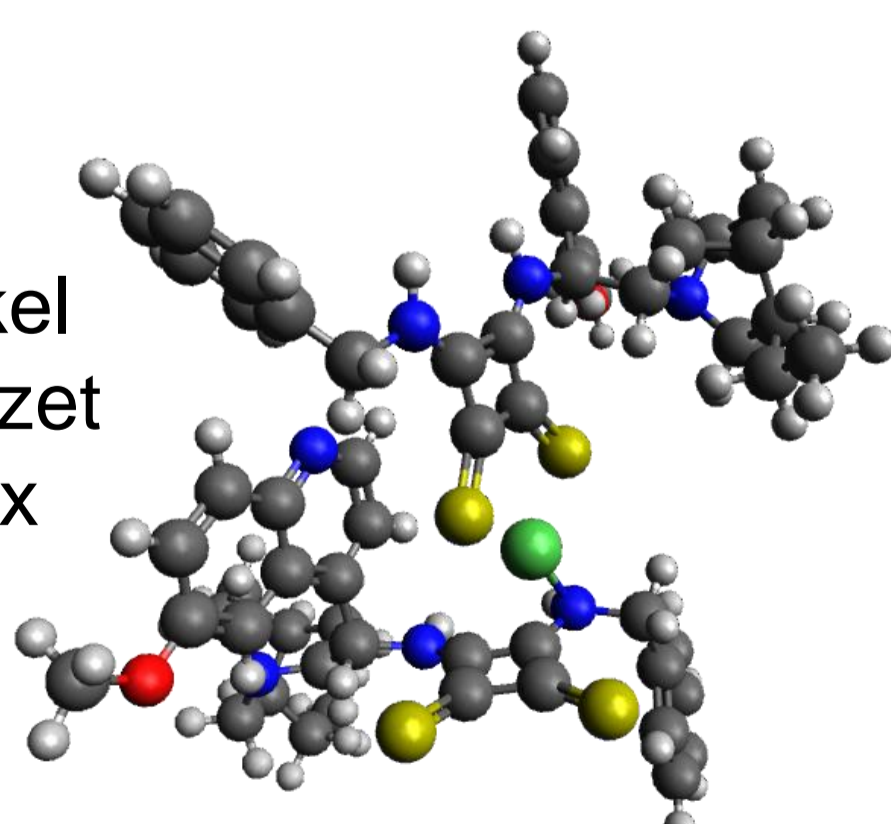
Enantiomertiszta, összetett szerkezetű molekulák

II. Katalizátorok és fémkomplexek előállítása



IV. Kvantumkémiai számítások

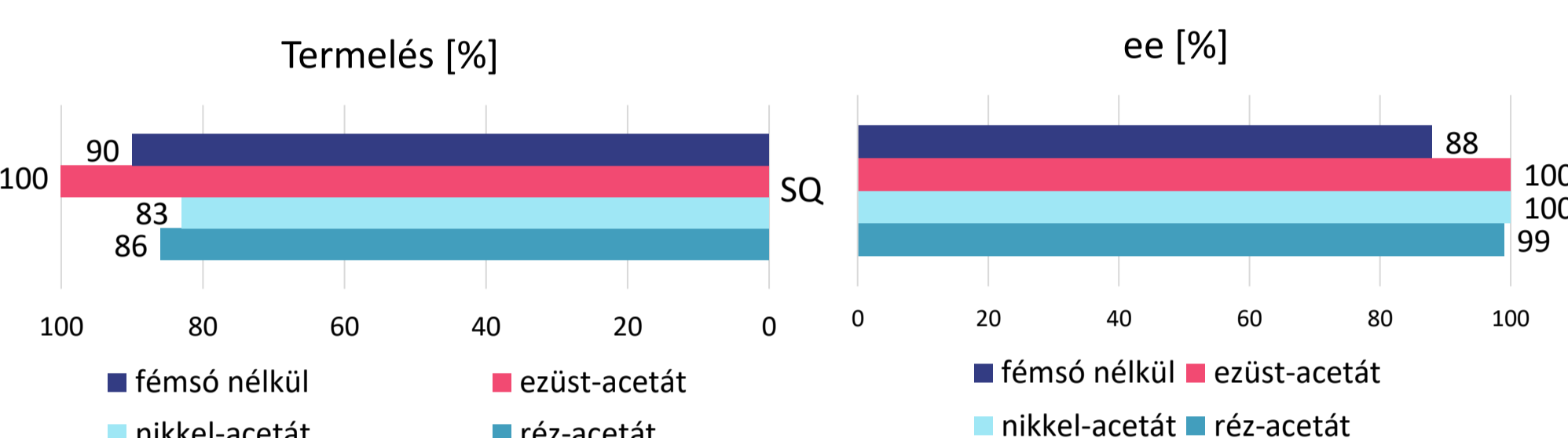
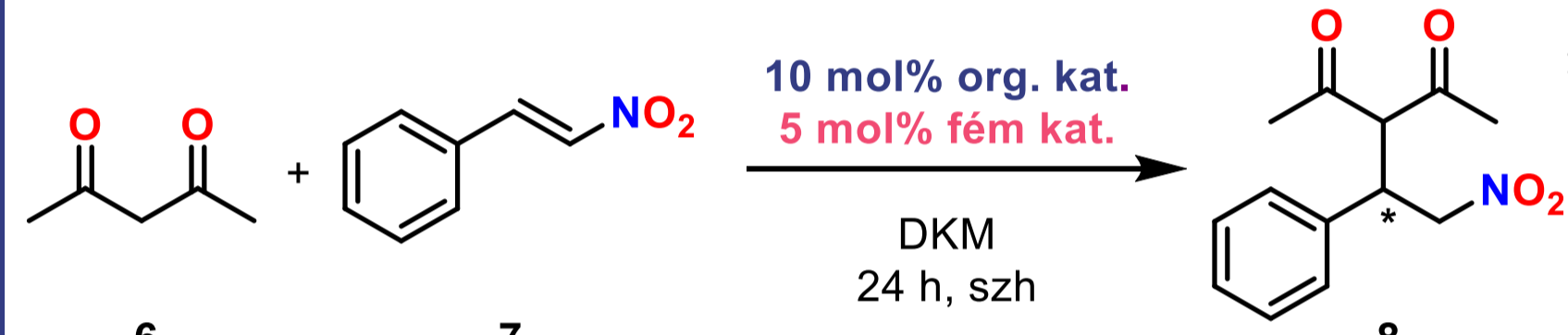
- Két ligandós komplex
- Szerkezet igazolva HRMS és NMR mérésekkel
- Nem szimmetrikus szerkezet
- Legkevésbé stabil komplex kialakítása THF-ben és toluolban



Módszer: B3LYP-D3/def2-SVP

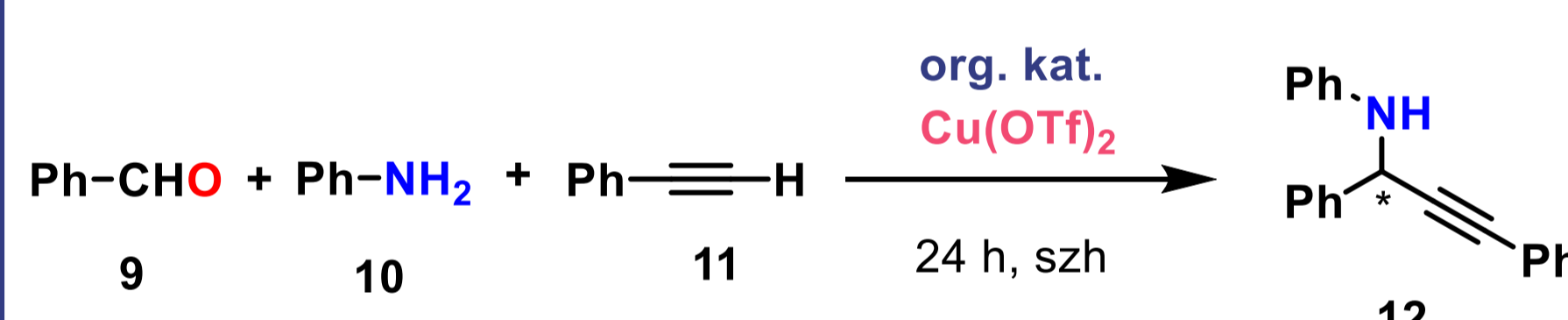
III. Alkalmazások

1. Michael-addíció



- Kiváló termelések és enantiomerfelesleg értékek
- Jobb eredmények a katalizátor komplexekkel az organokatalizátorokhoz képest

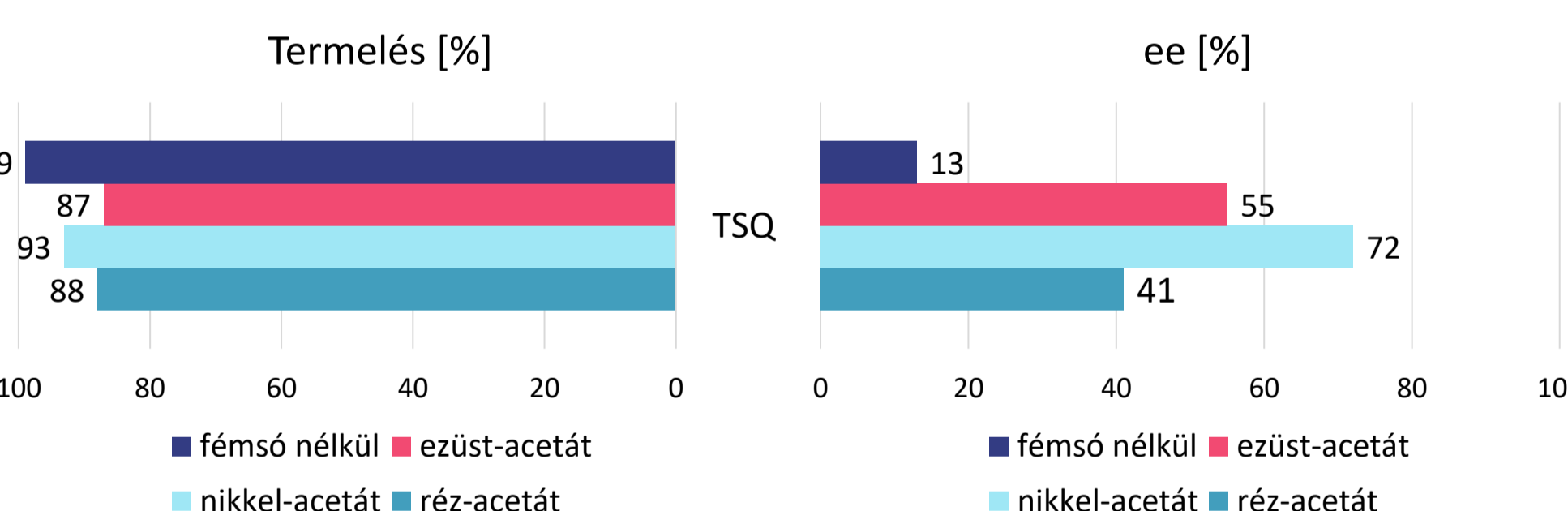
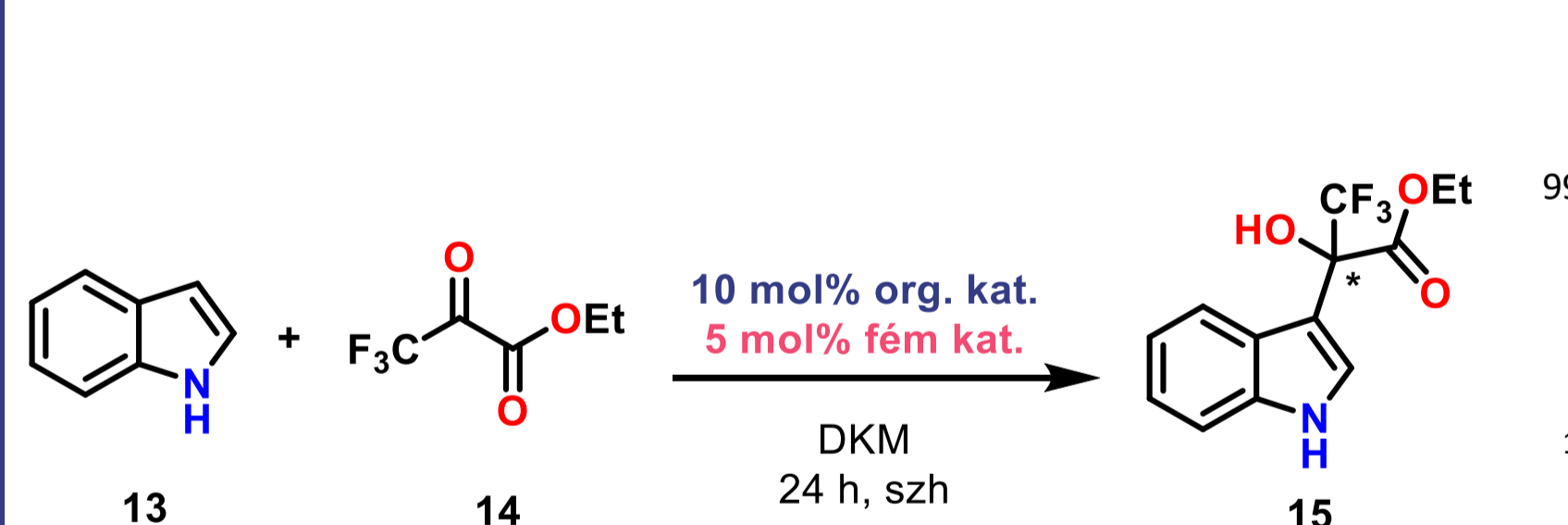
2. A³-reakció



Termelés [%]	org. kat.:Cu			ee [%]		
	toluol	THF	THF	org. kat.:Cu	toluol	THF
SQ	1:1,2	6	17	1:1,2	19	3
	1,2:1	34	7	1,2:1	23	racém
	2:1	8	-	2:1	6	-
TU	1:1,2	26	22	1:1,2	racém	-14
	1,2:1	18	33	1,2:1	5	-15
	2:1	9	5	2:1	9	-12

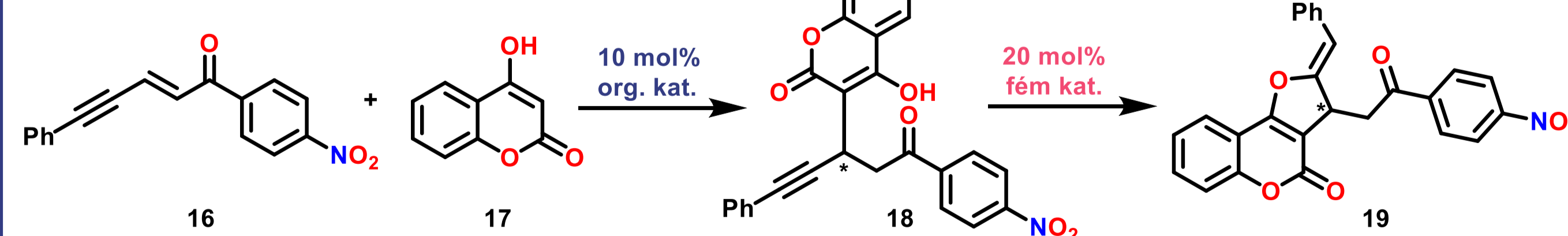
- Szerény termelések és enantiomerfelesleg értékek
- Széleskörű paramétervizsgálat se hozott jelentős javulást

3. Friedel-Crafts-reakció

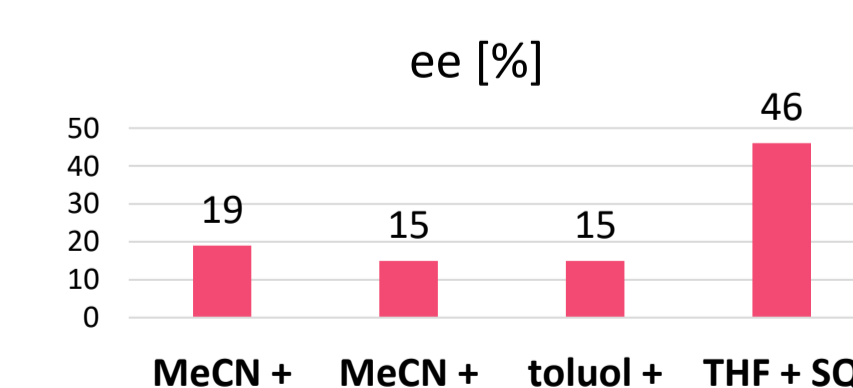


- Kiváló termelések és jó enantiomerfelesleg értékek
- Jelentős javulás az enantioszelektivitásban a TSQ tartalmú komplex katalizátorokkal

4. Tandem Michael-addíció



	Termelés [%]	ee [%]
Ag(OAc)	9	12
Cu(OAc) ₂	10	racém



- Hatékony Michael-addíció, de szerény termelés a gyűrűzárásnál
- Jobb eredmények a két lépést külön elvégezve

Rövidítések jegyzéke

DKM – diklórometán
Bn – benzilcsoport
Org. – organo
Kat. – katalizátor
THF – tetrahydrofuran
HRMS – nagy felbontású tömegspektrometria
NMR – mágneses magrezonancia-spektroszkópia

Hivatkozások

[1] Nagy, S.; Fehér, Z.; Dargó, G.; Barabás, J.; Garádi, Z.; Mátravölgyi, B.; Kisszékelyi, P.; Dargó, G.; Huszthy, P.; Hóltzi, T.; Balogh, G. T.; Kupai, J. *Materials* **2019**, *12*, 1–15.
[2] Gao, X. T.; Gan, C. C.; Liu, S. Y.; Zhou, F.; Wu, H. H.; Zhou, J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8588–8593.
[3] Nagy, S.; Dargó, G.; Kisszékelyi, P.; Fehér, Z.; Simon, A.; Barabás, J.; Hóltzi, T.; Mátravölgyi, B.; Kárpáti, L.; Drahos, L.; Huszthy, P.; Kupai, J. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 5948–5959.
[4] Hack, D.; Chauhan, P.; Deckers, K.; Hermann, G. N.; Mertens, L.; Raabe, G.; Enders, D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5188–5191.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA (FK138037), és a Richter Gedeon Centenáriumi Alapítvány anyagi támogatását. A poszter az Innovációs és Technológiai Minisztérium Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült (ÚNKP-22-2-III-BME-165, ÚNKP-21-2-I-BME-165).



BME SzKT

KUPAIGROUP.COM

