

KIRÁLIS (TIO)NÉGYZETAMID ORGANOKATALIZÁTOROK

ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA

Dargó Gyula, Nagy Sándor, Kisszékelyi Péter, Bagi Péter, PhD, Huszthy Péter, DSc, Kupai József, PhD

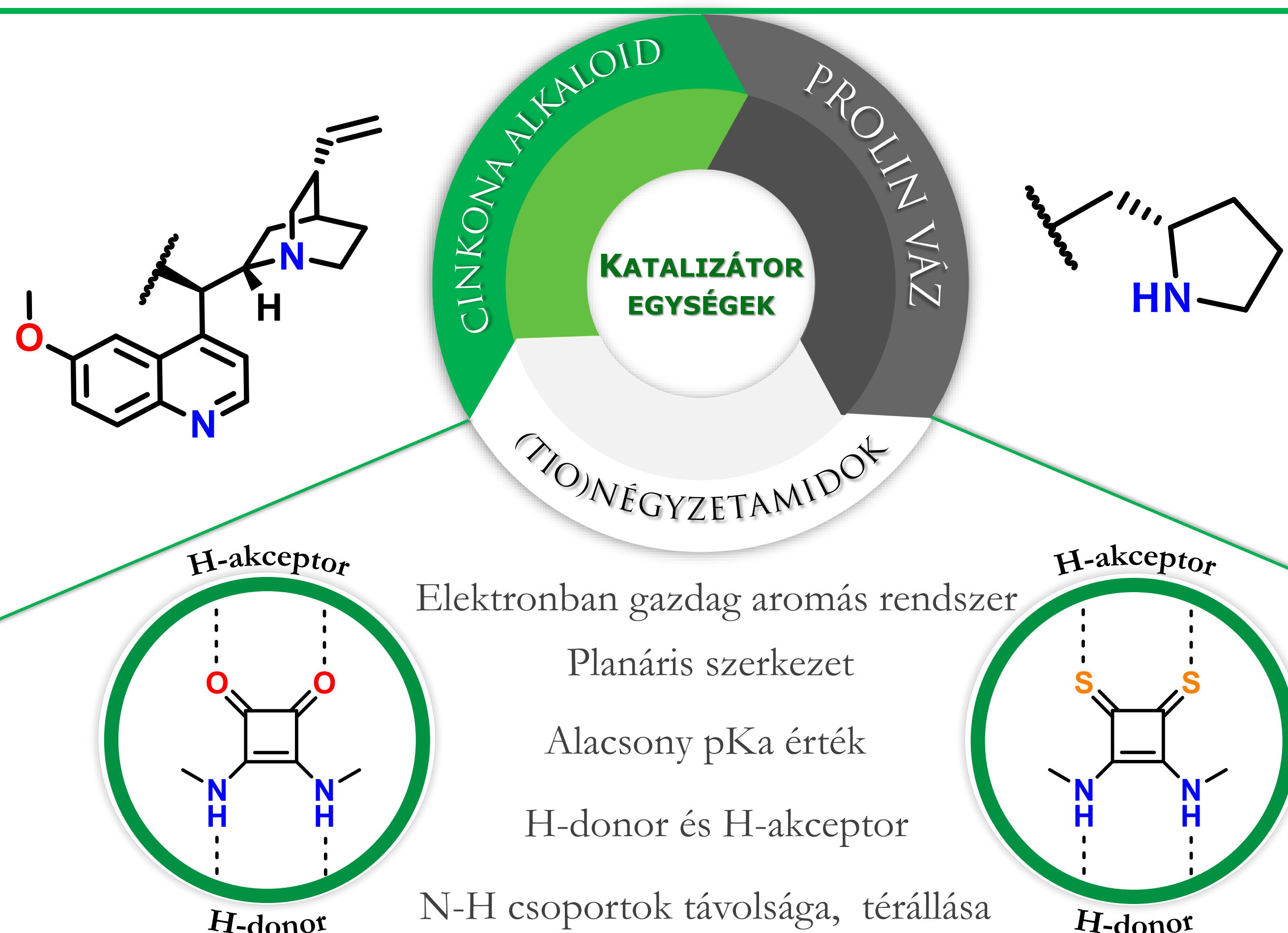
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

BEVEZETÉS

Az organokatalízis során kis – egyre gyakrabban akár közepes – méretű, a katalitikus centrumban fématomot nem tartalmazó szerves molekulák (pl. L-prolin) segítségével katalizáljuk a reakciókat.^[1] Kutatómunkám során királis, bázikus karakterrel rendelkező négyzetamid, valamint tionégyzetamid organokatalizátorokat állítottam elő. A katalizátorok királis egységének a természetből enantiomertiszta formában izolálható L-prolint, valamint cinkona alkaloid származékokat választottam. Az előállított organokatalizátorok katalitikus aktivitását szén–szén kötés kialakítására alkalmas enantioszelektív reakciókban *Michael*-addícióban, valamint *Diels–Alder*-cikloaddícióban vizsgáltam.

CINKONA ALKALOIDOK ALKALMAZÁSI TERÜLETEI^[2]

- Élelmiszeripar
- Malária gyógyítására
- Fázistranszfer katalizátor
- Királis katalizátor egységként
- NMR királis shift reagens
- Rezolválás
- Királis bázis

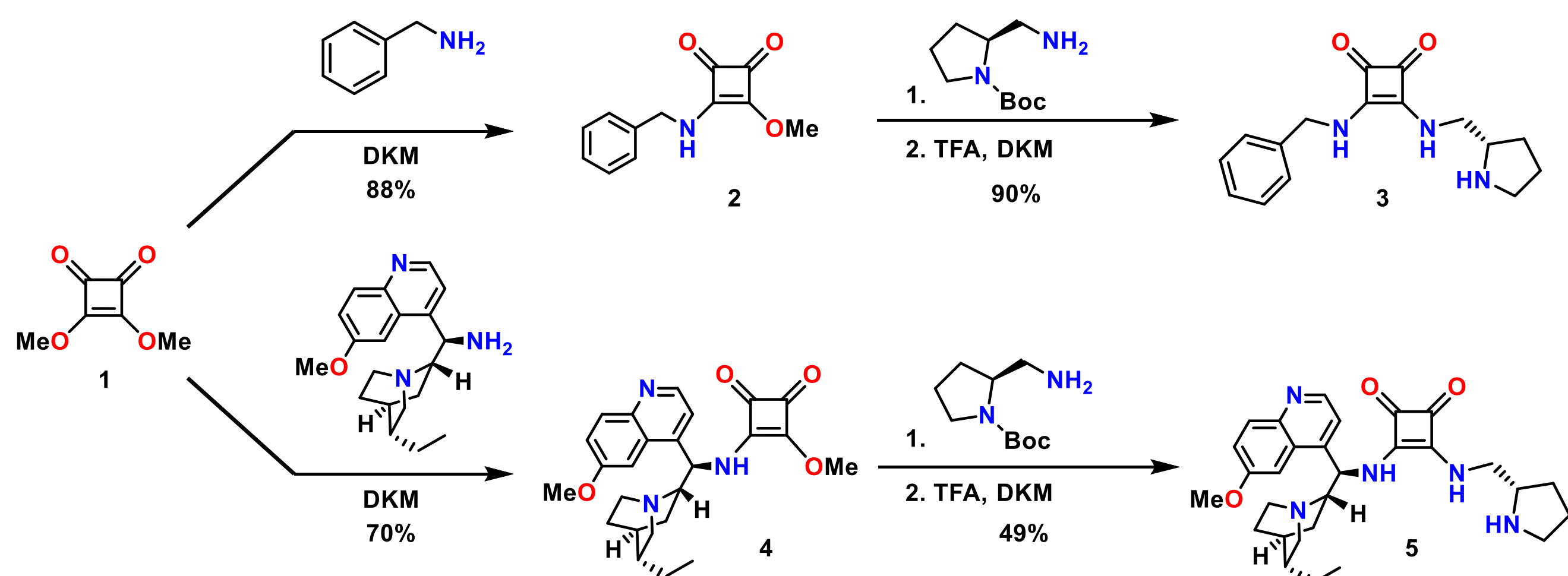


PROLIN SZÁRMAZÉKOK ELŐNYEI

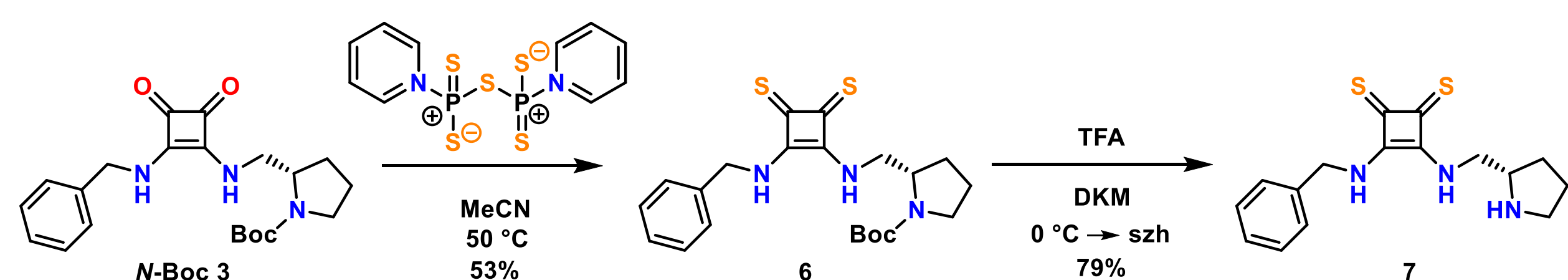
- Bázikus karakter
- Mindkét enantiomer elérhető
- Könnyen funkcionálizálható
- Kedvező ár
- Nem toxikusak

ORGANOKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

- A királis **négyzetamidokat** a négyzetsav dimetil észteréből (1) kiindulva a megfelelő primer aminok segítségével alakítottam ki

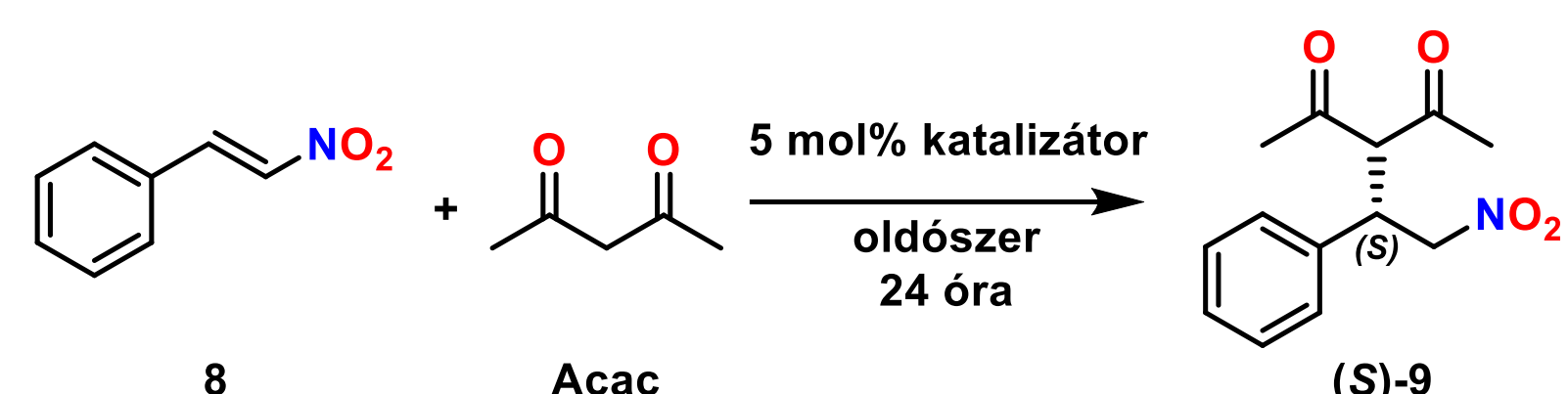


- A benzil-prolin organokatalizátor **tionégyzetamid** analógját (7) P_2S_5 piridin komplexével^[3] történő tionálásával állítottam elő

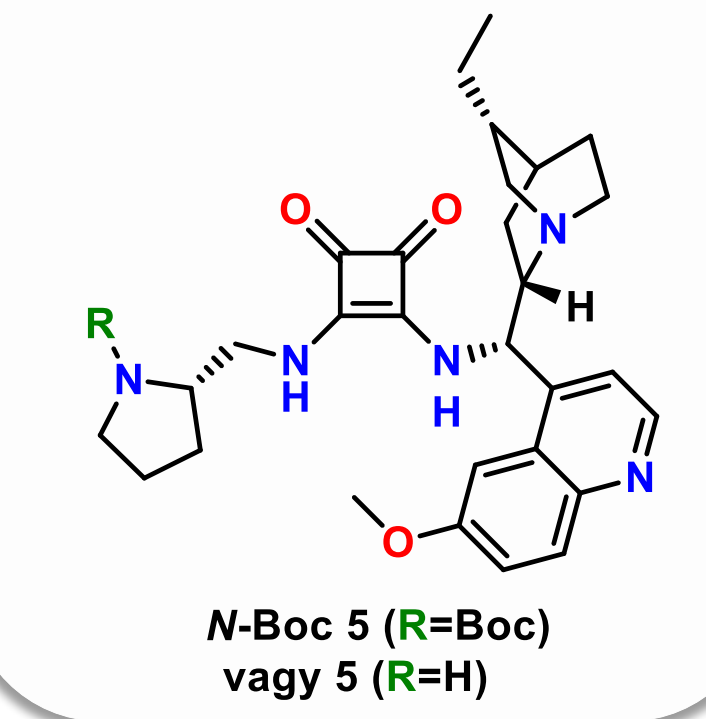


MICHAEL-ADDÍCIÓ

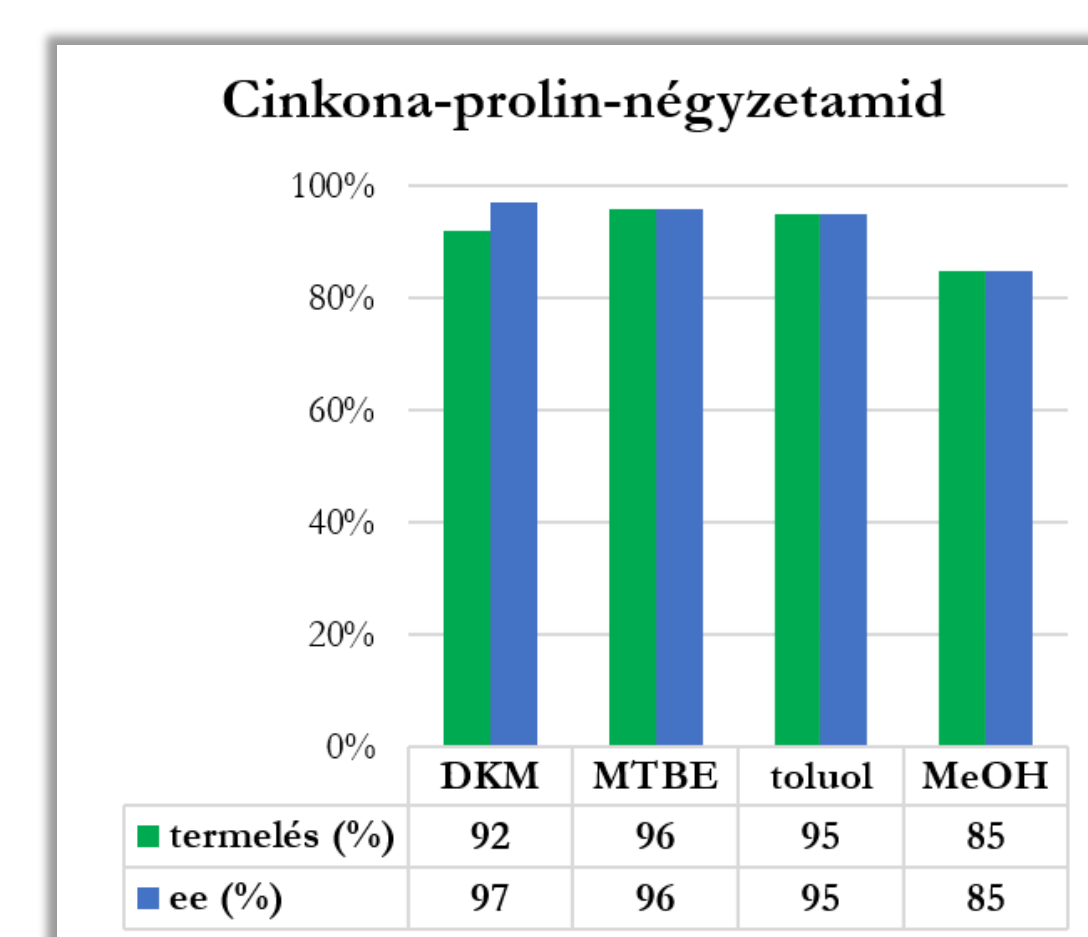
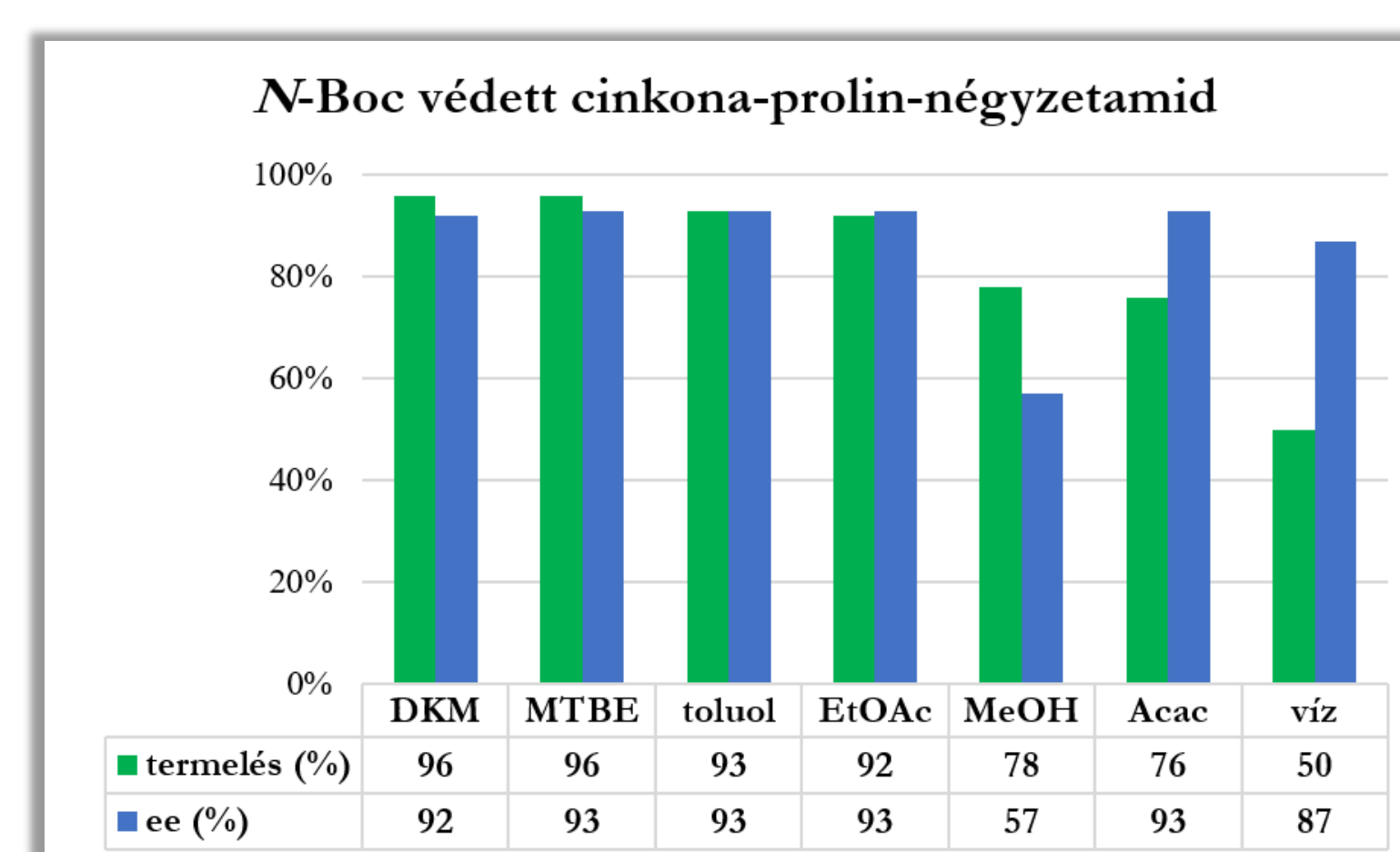
- Az előállított királis **cinkona-prolin-organokatalizátorok** katalitikus aktivitását aszimmetrikus *Michael*-addícióban vizsgáltam



Alkalmazott organokatalizátorok

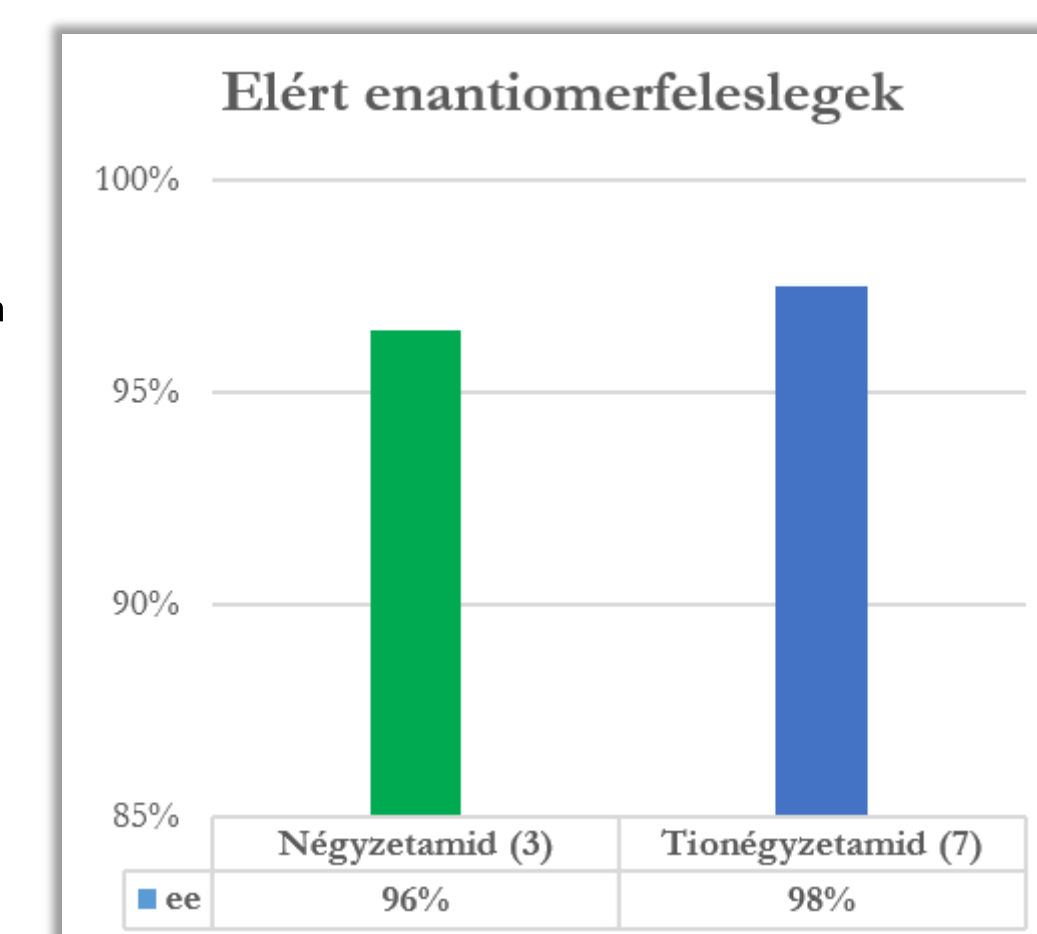
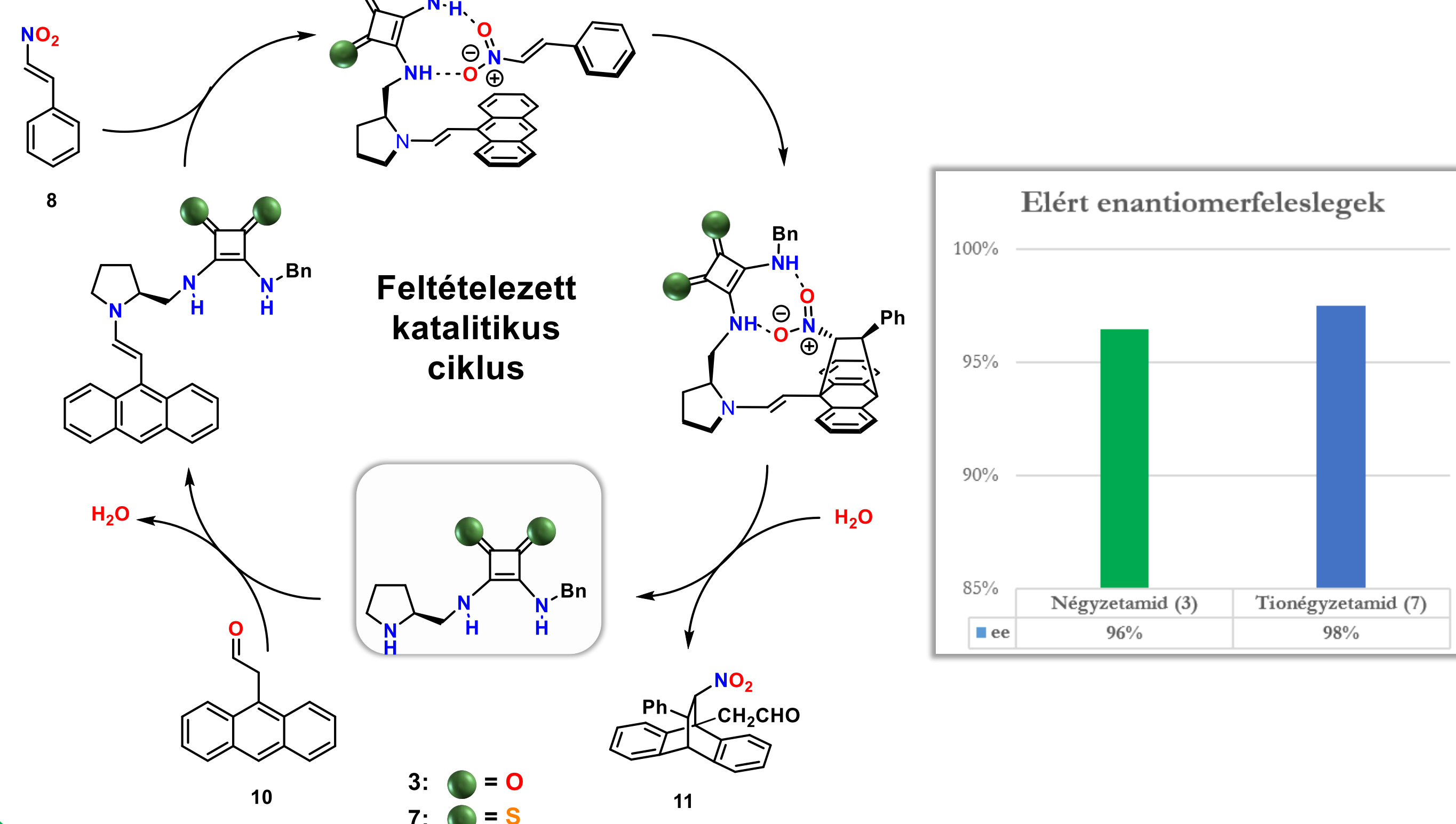
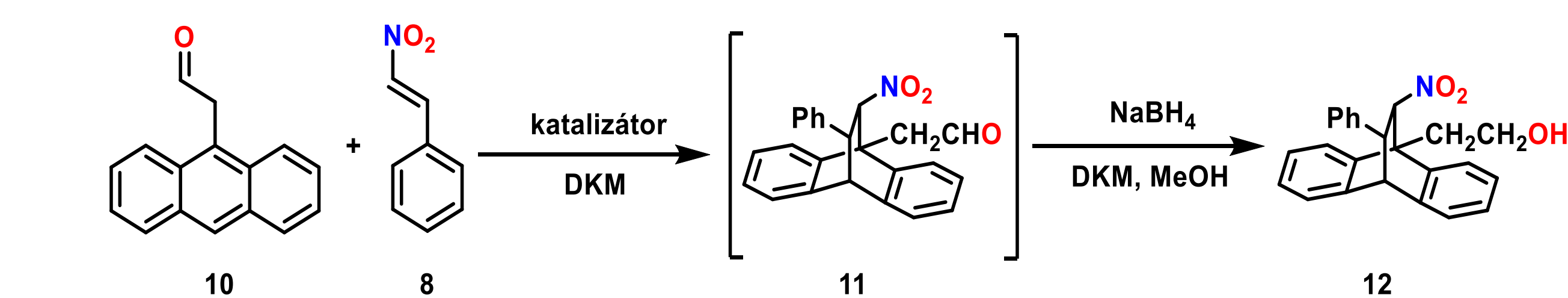


ELÉRT TERMELÉSEK ÉS ENANTIOMERFELESLEGEK



DIELS–ALDER-CIKLOADDÍCIÓ

- Benzil-prolin-(tio)négyzetamid (3, 7) organokatalizátorokat enamín katalízisben alkalmaztam *Diels–Alder*-reakcióban^[4]



FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.
- [2] Kacprzak, K.; Gawronski, J. *Synthesis* **2001**, *7*, 961–998.
- [3] Nagy, S.; Dargó, G.; Kisszékelyi, P.; Fehér, Z.; Simon, A.; Barabás, J.; Höltzl, T.; Mátravölgyi, B.; Kárpáti, L.; Drahos, L.; Huszthy, P.; Kupai J. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 5948–5959.
- [4] Lu, T.; Wheeler, S. E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15141–15147.

JELÖLÉSJEYZÉK

- TFA= trifluoecetav
DKM= diklórmetán
Boc= *tert*-butoxikarbonil
Bn= benzil
MeCN= acetonitril
MTBE= *tert*-butil-metil-éter
Acac= acetylaceton

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS



A szerzők köszönik az OTKA (K128473), a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj, a Servier Beregi ösztöndíj és a Richter Gedeon Talantum Alapítvány anyagi támogatását. A poszter az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-2-I-BME-378, ÚNKP-20-5-BME-322 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.