

LIPOFIL OLDALLÁNC CAL MÓDOSÍTOTT CINKONA ORGANOKATALIZÁTOROK

Molnár Balázs; Dargó Gyula; Kisszékelyi Péter; Fehér Zsuzsanna; Huszthy Péter, DSc és Kupai József, PhD
 Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék
 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Organokatalízis

Organokatalizátorok:

Fématomot nem tartalmazó, kisméretű szerves molekulák, melyek kémiai reakciók sebességét növelik azáltal, hogy csökkentik azok aktiválási energiáját.

Előnyeik a hagyományos katalizátorokkal szemben:

- + Kedvezőbb ár
- + Kisebber érzékenység
- + Kisebber toxicitás
- + Könnyebb kezelhetőség

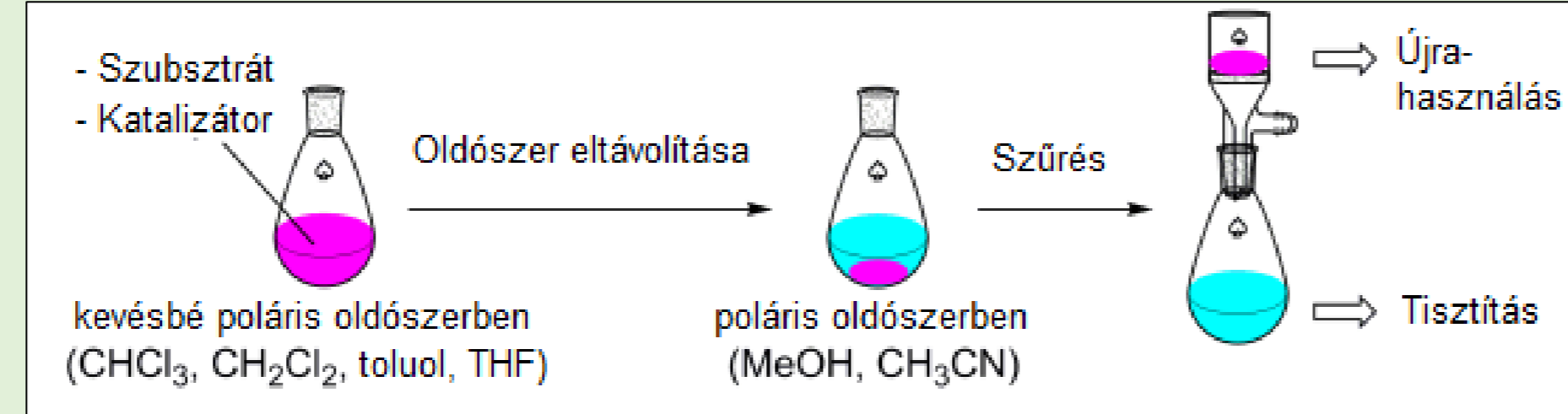
Katalizátorok visszanyerése lipofil oldallánc bevitelével



- Gazdaságossági szempont
- Környezetvédelmi szempont

Katalizátor visszanyerése az oldószer megváltoztatásával

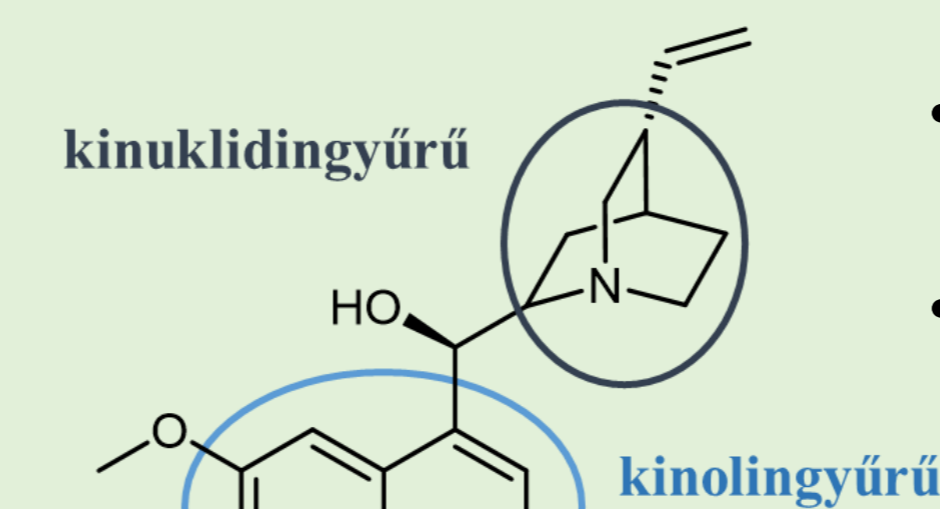
- Ennek feltétele: a katalizátor és a termékek eltérő oldhatósága
- **Jelentősen eltérő polaritás** szükséges



A **lipofil oldallánc** cal ellátott katalizátor visszaforgatása

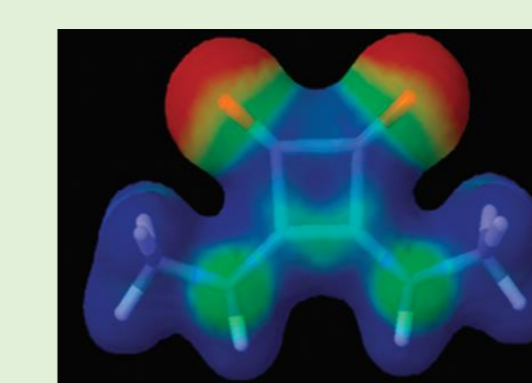
Enantioszelektív cinkona-négyzetamid organokatalizátor

Cinkona alapú organokatalizátorok

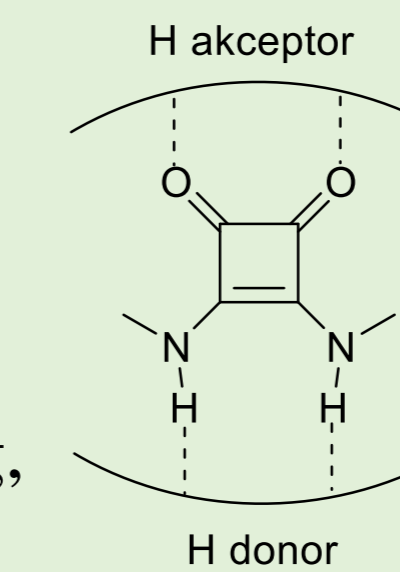


- Enantioszelektív reakciók elősegítése
- Sok módosítási lehetőség a cinkona-vázon

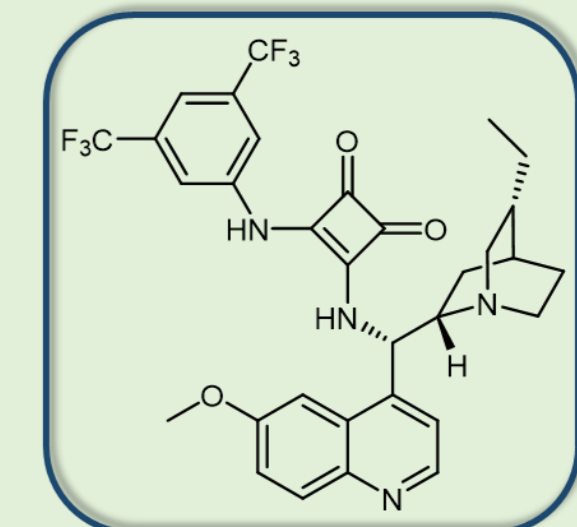
Négyzetamid egység^[1]



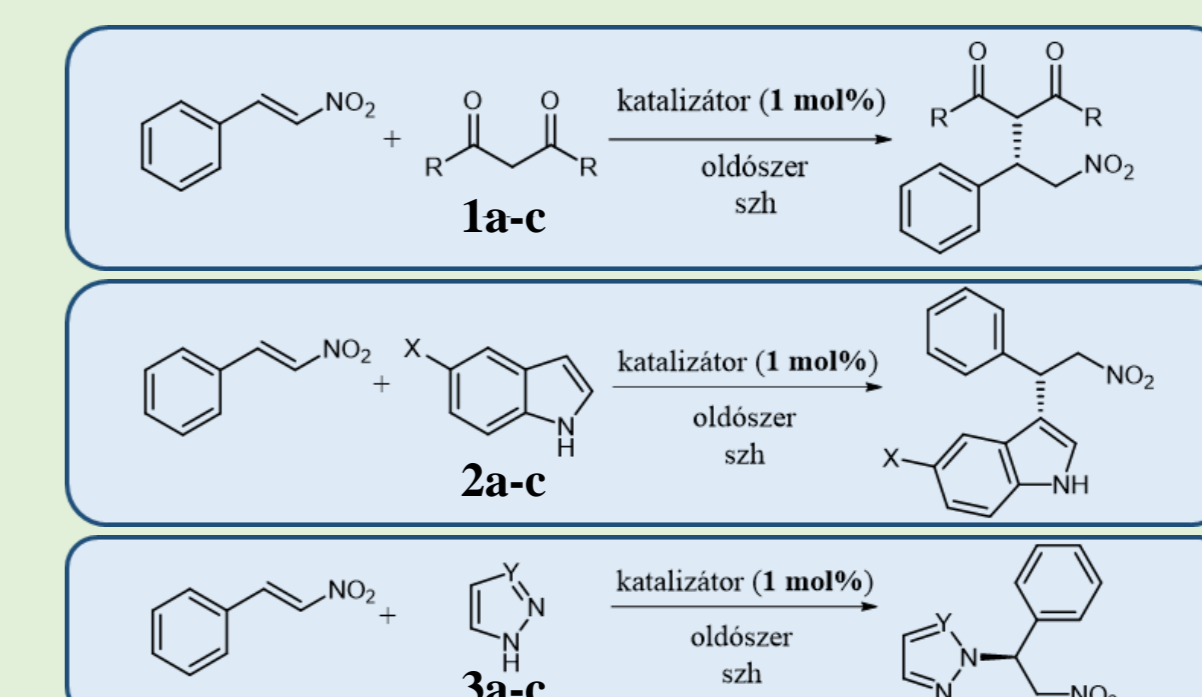
- Bifunkciós organokatalizátor
- Planáris, elektronban gazdag, aromás rendszer



A kutatócsoportban korábban sikerrel alkalmazott **cinkona-négyzetamid** katalizátor^[2,3]:

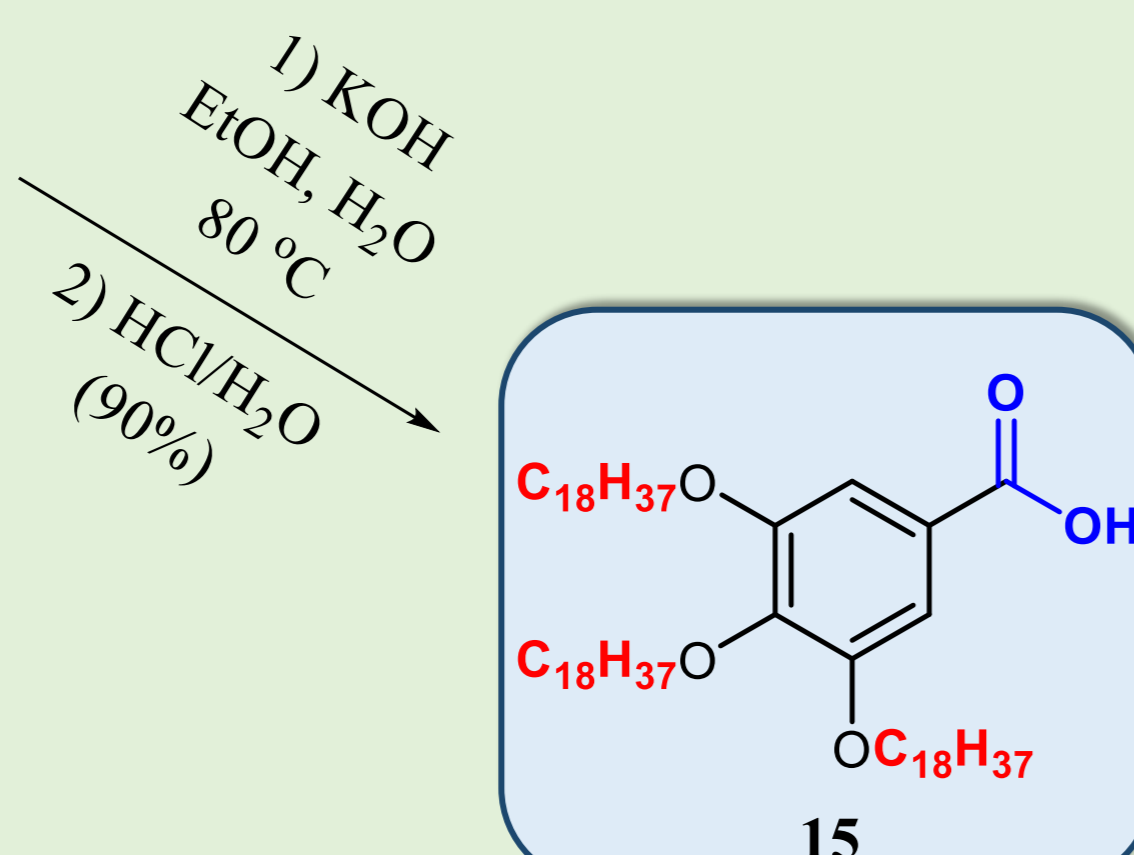
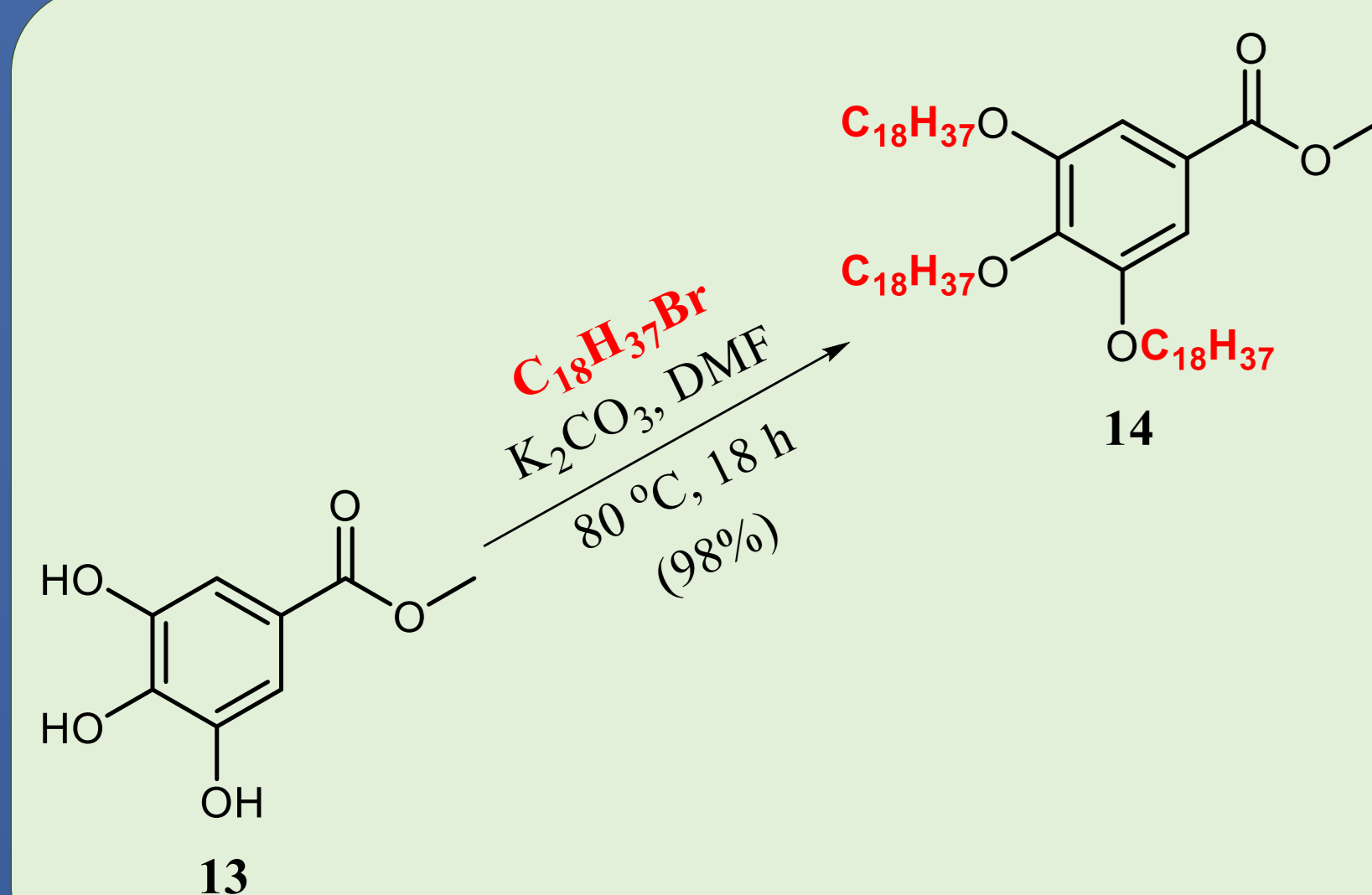


A katalizált aszimmetrikus *Michael*- és *aza-Michael*-addíciós reakciók

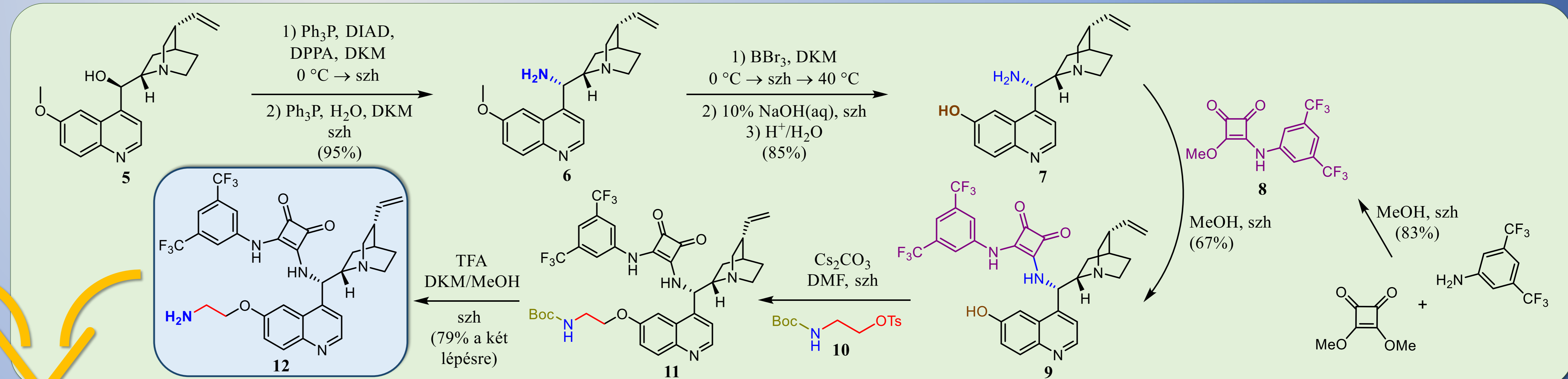


Az alkalmazott nukleofil	A legjobb oldószer	e.e. (%)
(1a) R = Me	toluol	99
(1b) R = Ph	toluol	99
(1c) R = OBn	MTBE	99
(2a) X = H	MTBE	99
(2b) X = OMe	toluol	99<
(2c) X = Cl	toluol	99
(3a) Y = CH	toluol	99<
(3b) Y = N	toluol	99

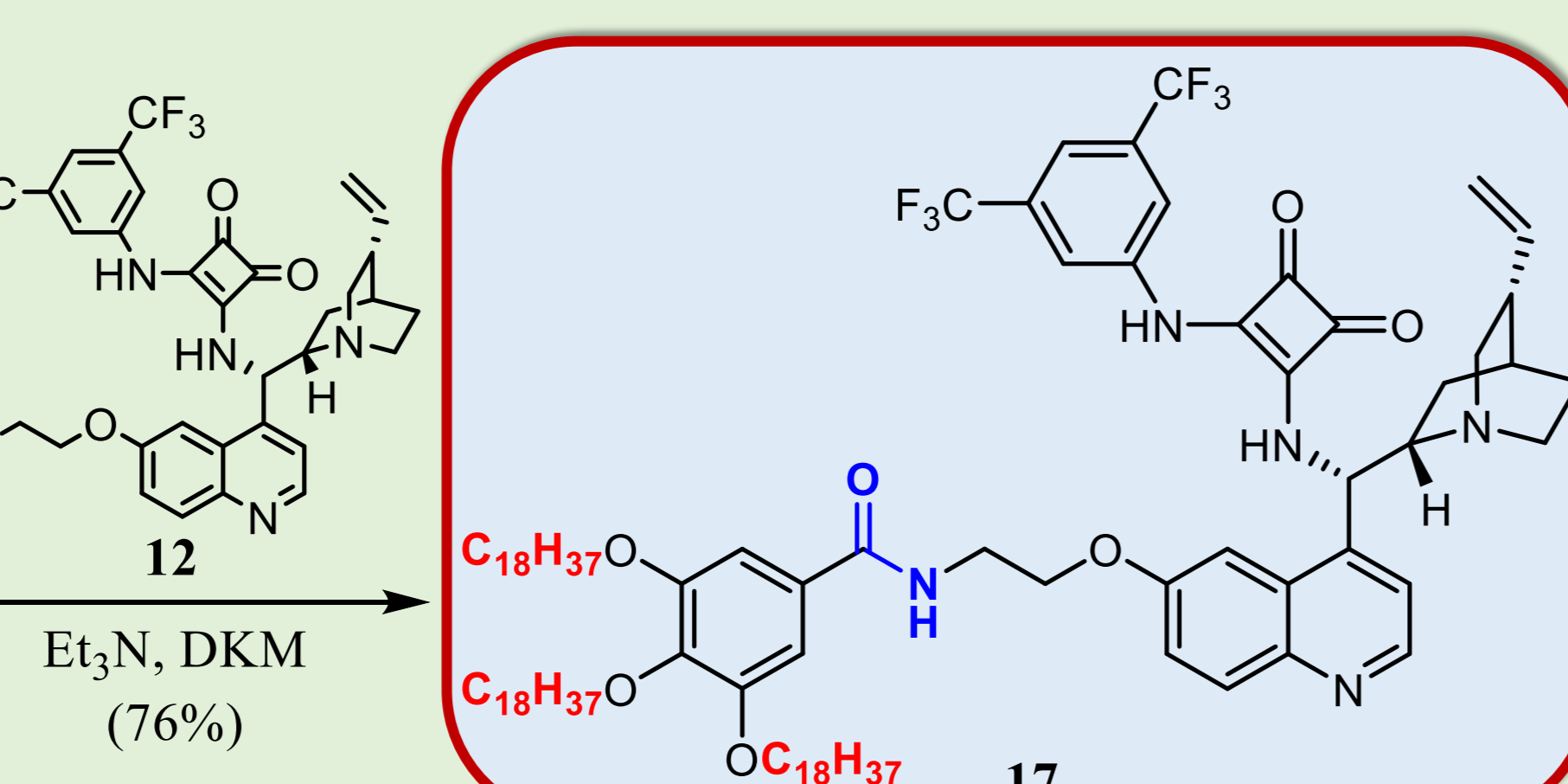
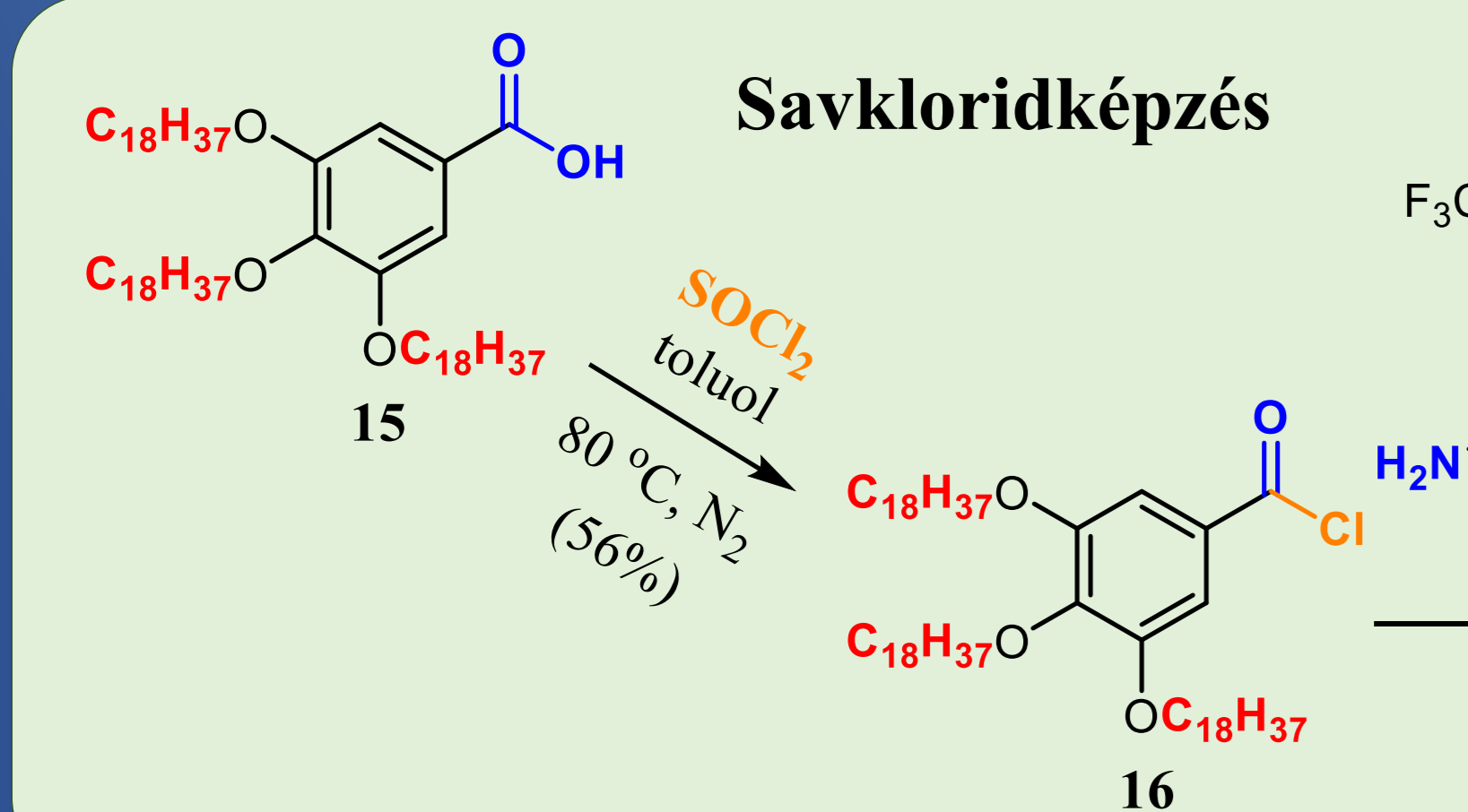
Lipofil csoport bevitelére alkalmas molekula szintézise^[6]



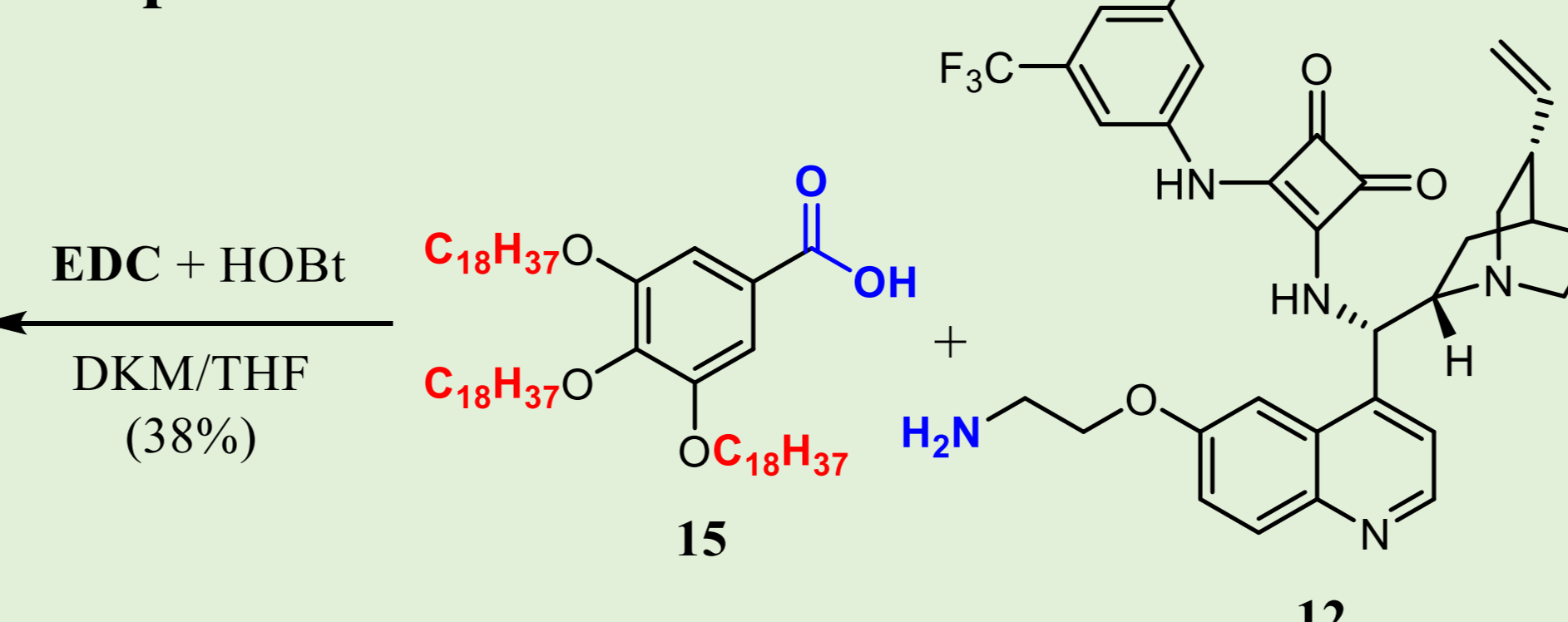
A cinkona-négyzetamid szintézise és az aminoetil linker beépítése^[4,5]



A savamidképzéssel történő kapcsolás

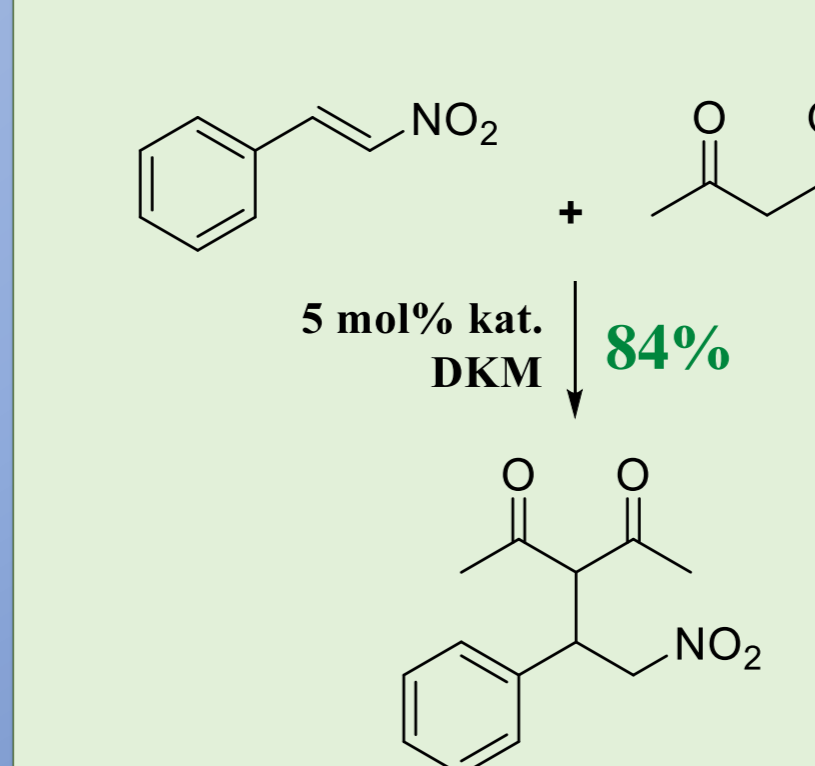


Kapcsolószer alkalmazása



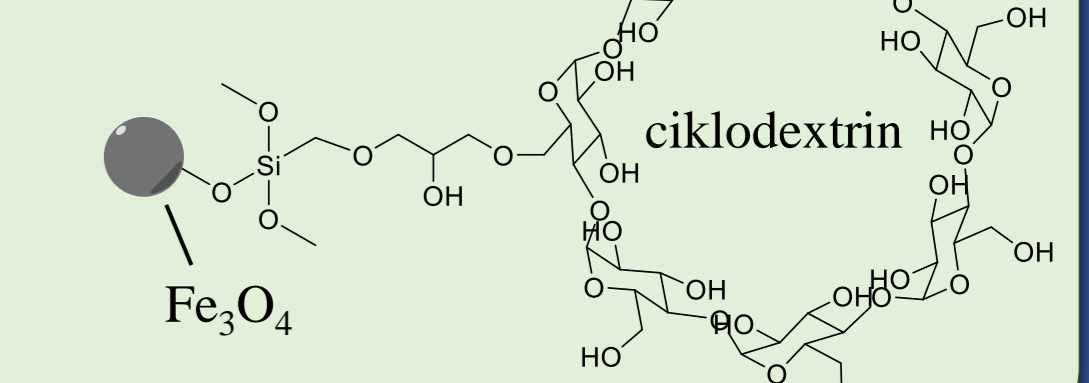
A katalizátor alkalmazása és visszaforgatása

Próbareakció:



A katalizátor visszaforgatásának lehetőségei:

- Oldószercserét követő szűrés
- **Mágneses nanorészecskéhez rögzített ciklodextrin^[7]**:
 - A ciklodextrin hidrofób belső üregébe illeszkedhet a lipofil egység.



Jelölésjegyzék

Boc = *tert*-butoxikarbonil
 DIAD = diizopropil-azodikarboxilát
 DKM = diklórmétán
 DMF = dimetilformamid
 DPPA = difenilfoszforil-azid

EDC = etil-3-(*N,N*-dimetil-amino)propilkarbodiimid
 HOBt = *N*-hidroxibenzotriazol
 MTBE = *tert*-butil-metil-éter
 THF = tetrahidrofurán

Felhasznált irodalom

- [1] Storer, R. I.; Aciro, C.; Jones, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2330.
- [2] Nagy, S.; Fehér, Z.; Dargó, G.; Barabás, J.; Garádi, Z.; Mátravölgyi, B.; Kisszékelyi, P.; Dargó, G.; Huszthy, P.; Hóltzl, T.; Balogh, G. T.; Kupai, J. *Materials* **2019**, *12*, 3034.
- [3] Didaskalou, C.; Kupai, J.; Cseri, L.; Barabás, J.; Vass, E.; Hóltzl, T.; Székely, G. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7430.
- [4] Bae, H. Y.; Some, S.; Lee, J. H.; Kim, J.-Y.; Song, M. J.; Lee, S.; Zhang, Y. J.; Song, C. E. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3196.
- [5] Didaskalou, C.; Kupai, J.; Cseri, L.; Barabás, J.; Vass, E.; Hóltzl, T.; Székely, G. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7430.
- [6] Jichu, T.; Inokuma, T.; Aihara, K.; Kohiki, T.; Nishida, K.; Shigenaga, A. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3402.
- [7] Li, Q.; Li, Y.; Wang, J.; Lin, Y.; Wei, Z.; Duan, H.; Yang, Q.; Bai, F.; Li, Y. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 827.

Köszönetnyilvánítás

AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM ÚNKP-20-1-I-BME-240, ÚNKP-20-5-BME-322 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.

A SZERZŐK KÖSZÖNIK EZENKÍVÜL A BOJAI JÁNOS KUTATÓI ÖSZTÖNDÍJ, AZ OTKA (K128473) ÉS RICHTER GEDEON TÁLENTUM ALAPÍTVÁNY ANYAGI TÁMOGATÁSÁT.

