

# PROLINOL-ÉTER ALAPÚ ORGANOKATALIZÁTOR MŰKÖDÉSÉNEK ELMÉLETI VIZSGÁLATA

Földes Tamás, II. évfolyam, vegyész MSc  
ELTE TTK Kémiai Intézet  
MTA TTK Elméleti Kémiai Laboratórium

Témavezető: Dr. Pápai Imre tudományos osztályvezető  
MTA TTK Szerves Kémiai Intézet

Egyszerű prolinol-származékok igen hatékonyak bizonyultak aldehidek és nitroolefinek aszimmetrikus Michael-addíciójának katalizálásában [1,2,3], azonban az  $\alpha$ -szubsztituált aldehidek és nitroalkének esetében a reaktivitás erősen lecsökken [4,5]. Hogy közelebb kerüljünk a jelenség értelmezéséhez, az MTA TTK Elméleti Kémiai Laboratóriumának munkatársai által javasolt új mechanizmust [6] alkalmazva kíséreltem meg a szubsztituált aldehidek reakciójának modellezését. Elméleti kémiai vizsgálataim középpontjában a feltételezett sebességmeghatározó lépést (protonálás) megelőző szén-szén kapcsolat állt.

A folyamatban résztvevő énamin konformációs analízise, és az addíciós lépés elemzése után sikeresen megtaláltam a mechanizmus által jósolt intermediereket. A kvantumkémiai számítások eredményei szerint a ciklobután köztitermék stabilitását nem változtatja meg számottevően az  $\alpha$ -helyzetben szubsztituált aldehid oldalcsoportjainak szterikus befolyása. Viszont az oxazin-oxid species jelentősen destabilizálódik, illetve a vizsgált átalakulások gátjai is megnőnek. A számításokból levont következtetéseket a finn Jyväskylä-i Egyetem laboratóriumában végzett *in situ* NMR spektroszkópiai vizsgálatok is alátámasztották.

A modell és az általa kapott eredmények felhasználásával nemcsak teljesebb képet kaphatunk a prolinol-éter alapú katalizátorok működésével kapcsolatban, de a tapasztalatokat kihasználva a katalizátor jövőbeni fejlesztésével kapcsolatban is könnyebben előreléphetünk.

- [1] Hayashi, Y., Gotoh, H., Hayashi, T., Shoji, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 4212-4215.
- [2] Jørgensen, K. A., Franzén, J., Marigo, M., Fielenbach, D., Wabnitz, T. C., Kjærsgaard, A., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 18296-18304.
- [3] Seebach, D., Hayashi, Y., Patora-Komisarska, K., Benohoud, M., Ishikawa, H., *Helv. Chim. Acta* 2011, **94**, 719-745.
- [4] Blackmond, D. G., Burés, J., Armstrong, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 8822-8825.
- [5] Blackmond, D. G., Burés, J., Armstrong, A., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 6741-6750.
- [6] Sahoo, G., Rahaman, H., Madarász, Á., Pápai, I., Melarto, M., Valkonen, A., Pihko, P. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, elfogadva (DOI: 10.1002/anie.201204833)