

Vývoj hybridních organokatalyzátorů založených na *in situ* tvorbě měďných komplexů

Development of hybrid organocatalysts based on *in situ* formation of copper(I) complexes

Supervisor: doc. RNDr. Jiří Pospíšil, PhD.

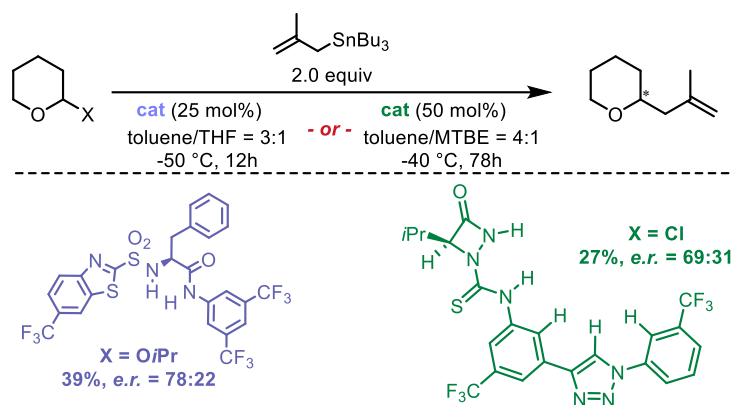
Tento projekt navazuje na naše předcházející práce v oblasti organokatalytických reakcí, které se zaměřovali na vývoj nových typů laditelných organokatalyzátorů jež by umožňovali primárně provádět reakce anion-specifickými organokatalyzátory (nepublikované výsledky, Obr. 1). Bohužel se ukázalo, že naše katalyzátory nejsou ani lepší (stereospecificita) ani reaktivnější než první konkurenti v dané oblasti a tedy jsme se zaměřili na implementaci nově postulované teorii v oblasti organické katalýzy, Pauliho-Lowering koncept.^{1,2} Z tohoto důvodu jsme se rozhodli vyvinout nový typ katalyzátoru, jež by umožnil jemné vyladění stereoelektronických vlastností struktury katalyzátoru tak aby bylo možné lépe snížit dvouorbitální čtyřelektronové Pauliho odpuzování v těsné blízkosti katalytického místa.

Jako cílový organokatalyzátor jsme pak vybrali enzymy-inspirovaný *in situ* vytvořený Cu(I)-komplex v jehož okolí se budou nacházet dva C₂-symetrické ligandy – vlastní organokatalyzátory.^{3,4} Tento typ katalyzátoru by nám pak měl umožnit modifikovat nejenom elektronické vlastnosti (viz), ale také sterické uspořádání kolem centrálního atomu (umístění chirálních center).

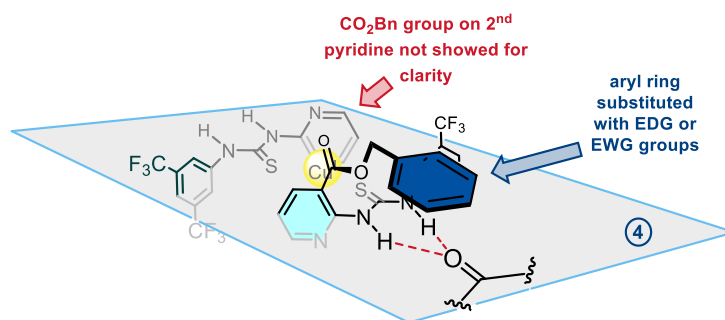
Tato práce se zaměří na prozkoumání vlivu stereogenního centra v benzylické pozici na tvorbu komplexu a stereoselektivitu následných organokatalytických reakcí.

Cíle práce:

- 1) Napsat literární přehled o využití přechodových kovů v kombinaci s organokatalytickými ligandy v rámci organokatalýzy.
- 2) Vývoj a otestování nových typů organokatalyzátorů založených na využití Cu(I) komplexů pyridiniových ligandů.
- 3) Charakterizovat všechny připravené sloučeniny pomocí dostupných charakterizačních technik.



Obr. 1. Předchozí typy organokatalyzátorů vyvinutých ve skupině.



Obr. 2. Základní skelet organokatalyzátoru a jeho mode of operandi.

Literatura

- (1) Hamlin, T. A.; Bickelhaupt, F. M.; Fernández, I. The Pauli Repulsion-Lowering Concept in Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (8), 1972–1981. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00016>.
- (2) Fukui, K. The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21* (11), 801–809. <https://doi.org/10.1002/anie.198208013>.
- (3) Larionov, V. A.; Feringa, B. L.; Belokon, Y. N. Enantioselective “Organocatalysis in Disguise” by the Ligand Sphere of Chiral Metal-Templated Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (17), 9715–9740. <https://doi.org/10.1039/D0CS00806K>.
- (4) Jiang, X.; Wang, R. Recent Developments in Catalytic Asymmetric Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5515–5546. <https://doi.org/10.1021/cr300436a>.