



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Loodusteaduskond

Keemia ja biotehnoloogia instituut

## **Halogeen- ja vesiniksideme katalüüsi uurimine**

### **Diels-Alderi reaktsioonis**

Magistritöö

Üliõpilane: Maria Volokhova

Juhendaja: Kadri Kriis,  
TTÜ keemia ja biotehnoloogia instituudi Vanemteadur

Õppekava: Rakenduskeemia ja biotehnoloogia

Tallinn 2018

# 1 LÜHIKOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli uurida halogeensidemel (XB) põhinevat organokatalüütilist efektiivsust ja selektiivsust hetero-Diels-Alderi reaktsioonis. Halogeensideme doonorsete ühendite mõju uuriti kasutades neid nii iseseisvate katalüsaatorite kui ka kiraalsete vesiniksideme (HB) katalüsaatorite aktiveerijatena. Selleks sünteesiti mitmeid kiraalseid XB- ja HB-katalüsaatoreid ning kasutati neid Diels-Alderi reaktsioonis. Samuti vaadeldi kuidas mõjutab reaktsiooni selektiivsust kiraalse vesiniksideme katalüsaatori juures akiraalne halogeensidet andev ühend ko-katalüsaatorina.

Sünteesitud HB-katalüsaatorid põhinevad tiourea ja uurea funktsionaalsusel, lähtuti *tert*-L-leutsiinist. Uued XB-katalüsaatorid on triasooli keskse struktuurifragmendiga ühendid. Nende katalüütilise mõju uurimiseks hetero-Diels-Alderi reaktsioonis, sünteesiti nii mono- kui ka bis-triasool-katalüsaatoreid, varieerides ka neis sisalduvat halogeenaatomit. Kiraalsete XB-katalüsaatorite sünteesil kasutati enantiomeerselt puhtaid amiine. Seeläbi lisati katalüsaatorile täiendav vesiniksideme doornoorne funktsionaalsus (hüdroksüül- või sulfoonamidorühm) ja ka potentsiaalselt steerilist mõju avaldav struktuuriosa.

Hetero-Diels-Alderi reaktsioonis kasutati erinevaid lähteaineid: Danishevski ja Rawali dieeni ja aldehüüde (glüoksülaati, bensaldehüüdi ja kaneelaldehüüdi). Produkt saadi madala selektiivsusega (kuni 20% ee), selektiivset toimet täheldati vaid vesiniksidemete mõjul. Kiraalse HB-katalüsaatori toime koos XB-katalüsaatori kui ko-katalüsaatoriga osutus pigem negatiivseks, reaktsiooni selektiivsus langes.

## 2 ABSTRACT

### *Studies of the Halogen and Hydrogen Bond Catalysis in Diels-Alder reaction*

The aim of this work was to investigate the efficiency and selectivity in the hetero-Diels-Alder reaction based on halogen-bonding (XB) organocatalysis. The effects of halogen-bonded donor compounds were studied by using them as catalysts and as chiral hydrogen bond donor (HB) activators. Several chiral XB and HB catalysts were synthesized for this, and their catalytic activity was studied in the Diels-Alder reaction. It was also studied how achiral halogen bonding catalyst with hydrogen bonding catalyst affects the reaction selectivity.

The synthesized HB catalysts are based on thiourea and urea functionality, which are based on *tert*-L-leucine. New XB catalysts are triazole-based compounds. To investigate their catalytic activity in the hetero-Diels-Alder reaction, both the mono- and bis-triazole catalysts were synthesized by varying the halogen atom. Enantiomerically pure amines were used in the synthesis of chiral XB catalysts. An additional functionality (hydroxyl- or sulfonamido) was added to the catalyst to give hydrogen bonds, as well as sterically hindered moiety to rise stereoselectivity.

Different substrates were used in the hetero-Diels-Alder reaction: Danishevsky and Rawal diene and aldehydes (glyoxylate, benzaldehyde and cinnamaldehyde). The product was obtained with low selectivity (up to 20% *ee*), the selective effect was observed only by hydrogen bonds. Chiral HB catalyst usage with the XB catalyst as a co-catalyst turned out to be negative, the reaction selectivity was decreased.