



PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek
Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija – smjer Organska kemija



Kontrola stereoselektivnosti pomoću nekovalentnih interakcija kiralnih fosforinih kiselina

Lucija Žonja, mag. appl. chem.

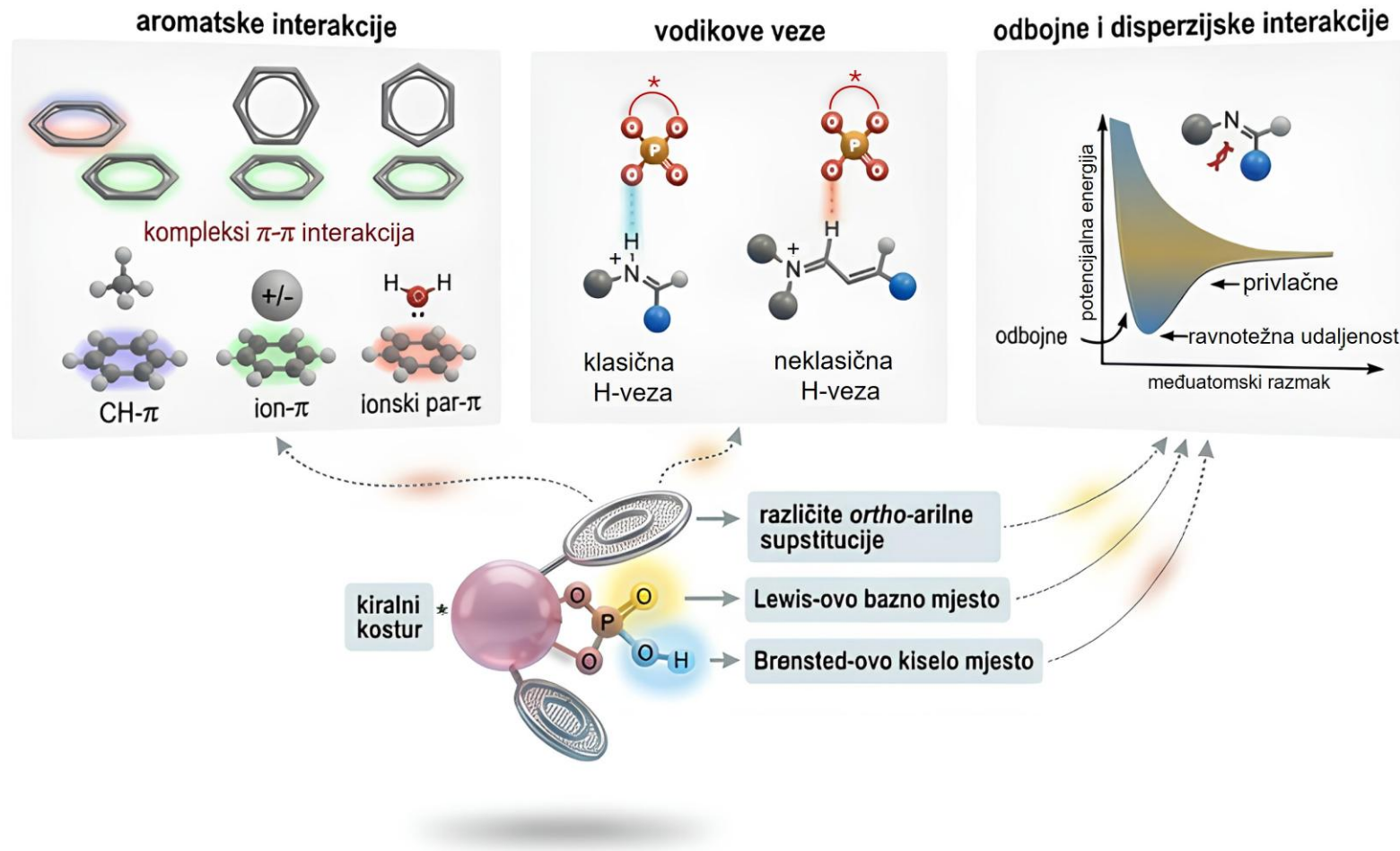
Kemijski seminar I

Izrađen prema radu:

I. O. Betinol, Y. Kuang, B. P. Mulley, J. P. Reid, *Chemical Reviews* 2025 **125** (8), 4184-4286.

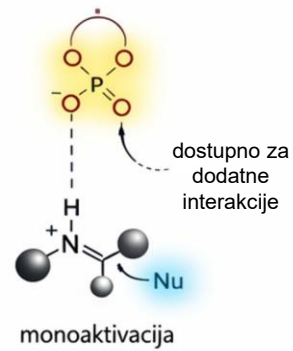
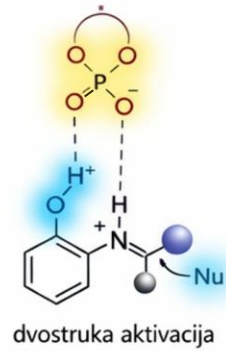
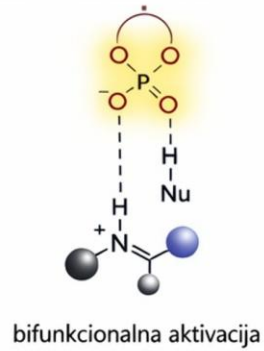
15. travnja 2026., Zagreb

NEKOVALENTNE INTERAKCIJE



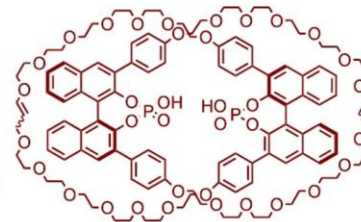
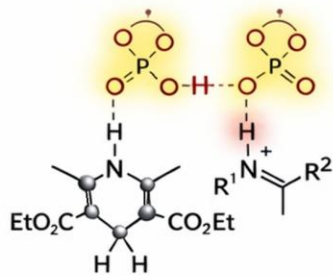
NAČINI AKTIVACIJE

Monomerni put



- Visoke temperature
- Niži udio katalizatora
- Niska koncentracija supstrata

Dimerni put



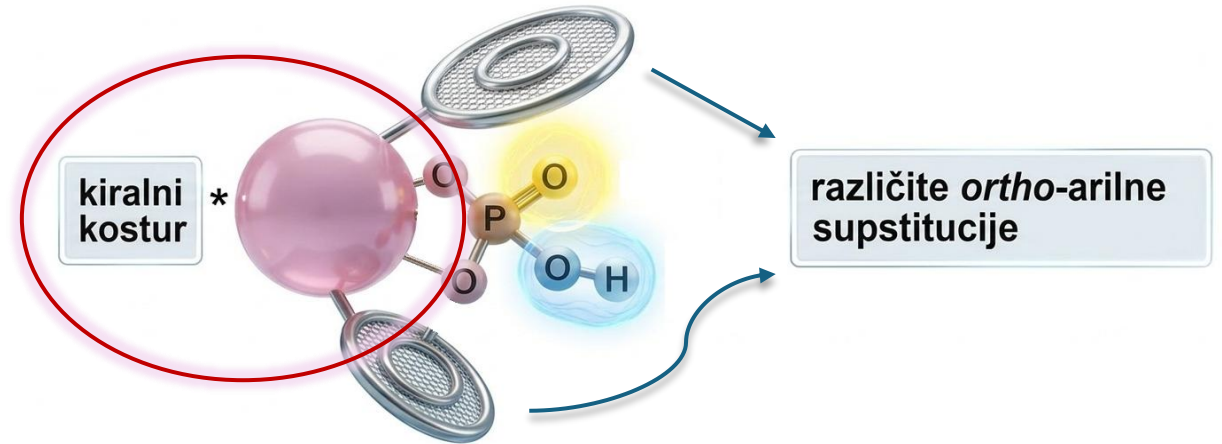
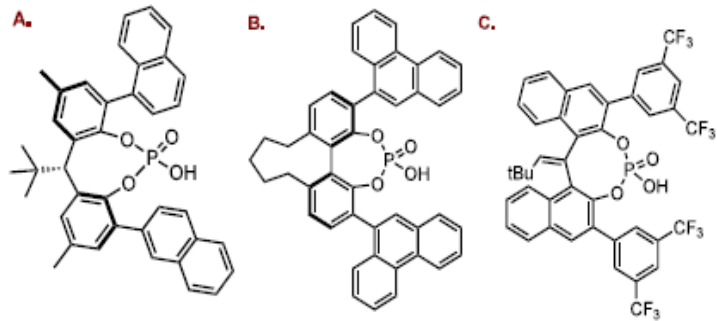
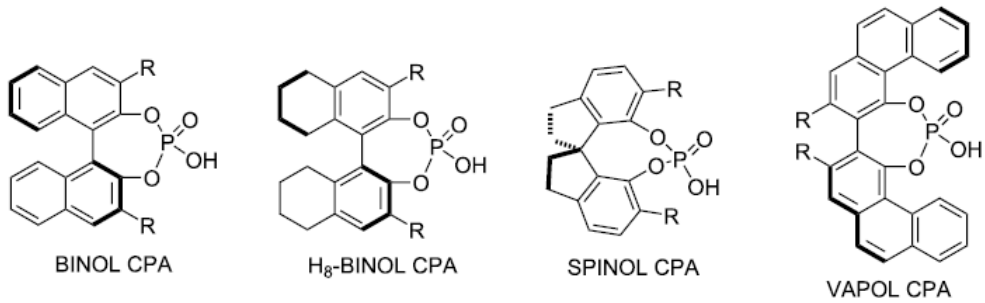
- Niske temperature
- Viši udio katalizatora
- Visoka koncentracija supstrata

Parmar D., Sugiono E., Raja S., Rueping M., *Chem. Rev.* 2014, **114** (18), 9047–9153.

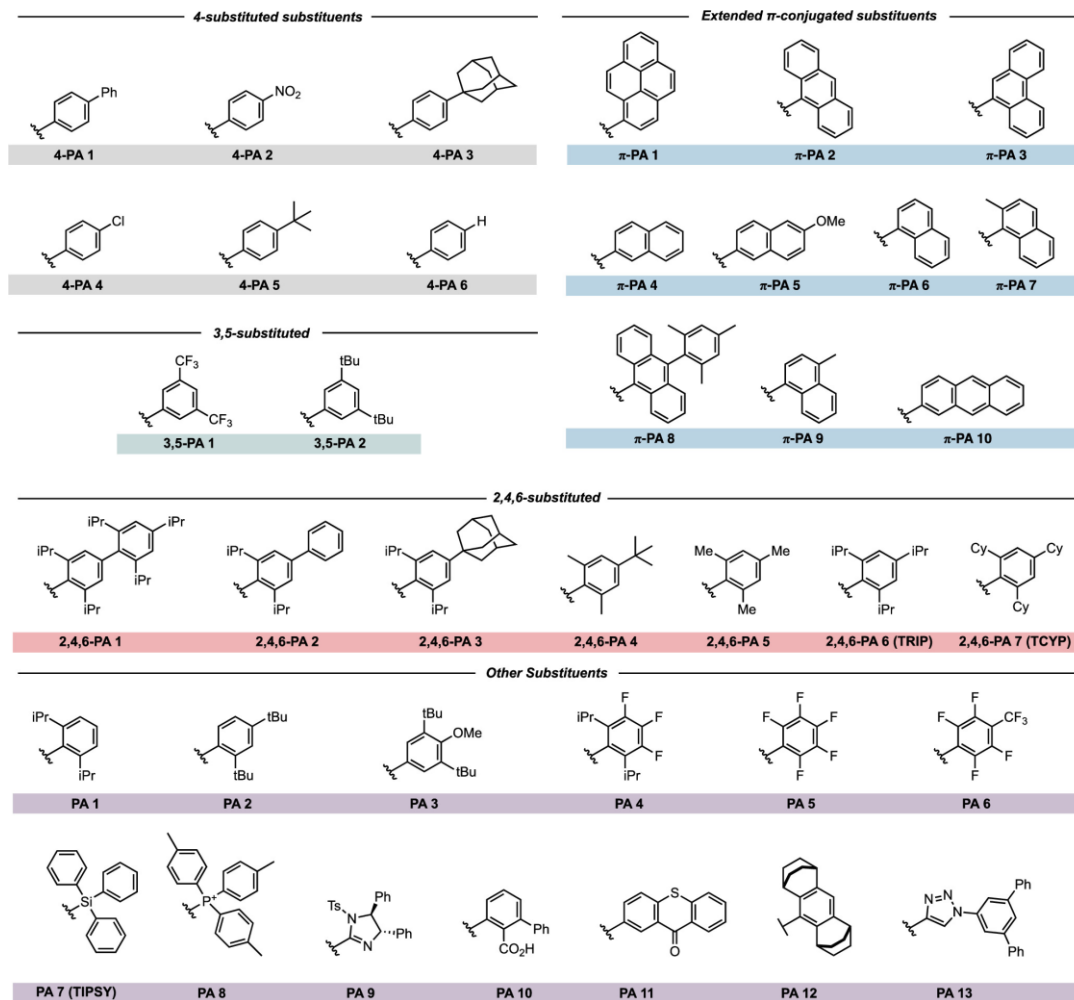
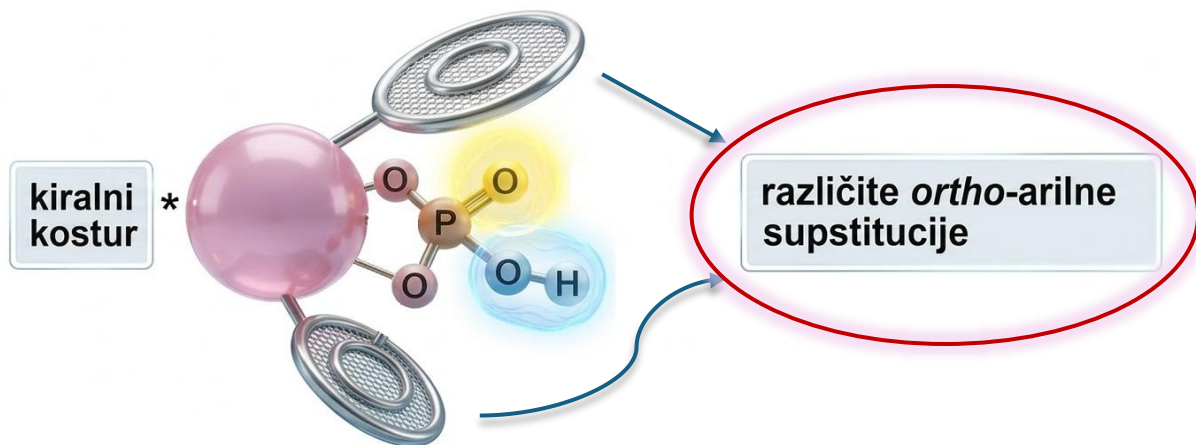
Franta M., Gramüller J., Dullinger P., Kaltenberger S., Horinek D., Gschwind R. M., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2023, **62** (27), No. e202301183.

Tian X., Hofmann N., Melchiorre P., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, **53** (11), 2997–3000.

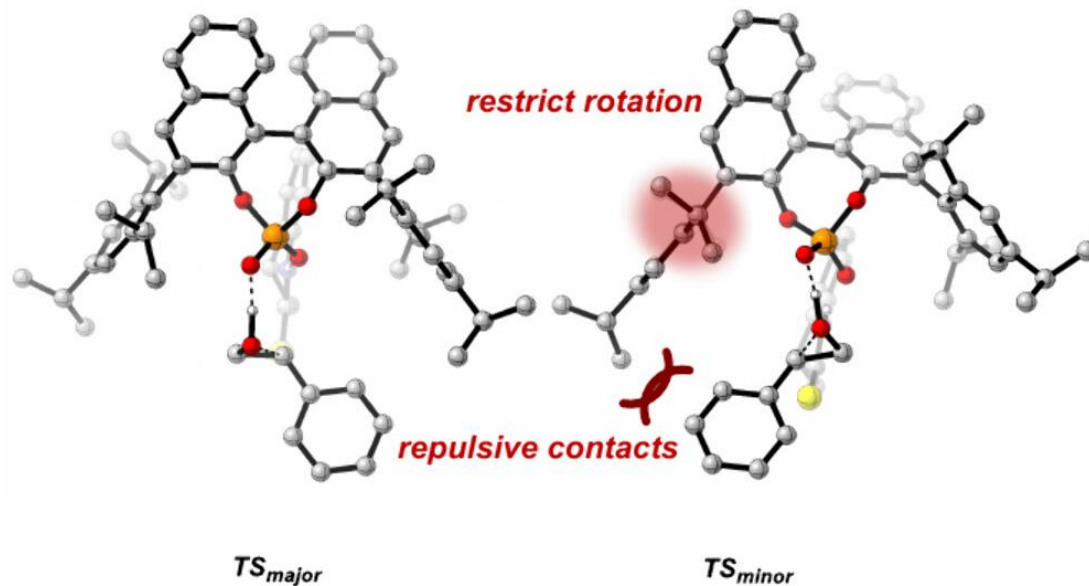
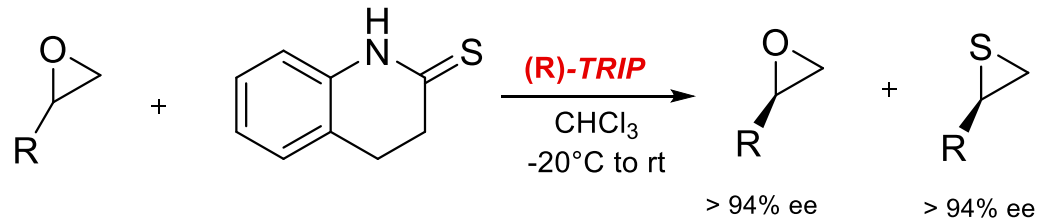
KIRALNO OKRUŽENJE



KIRALNO OKRUŽENJE



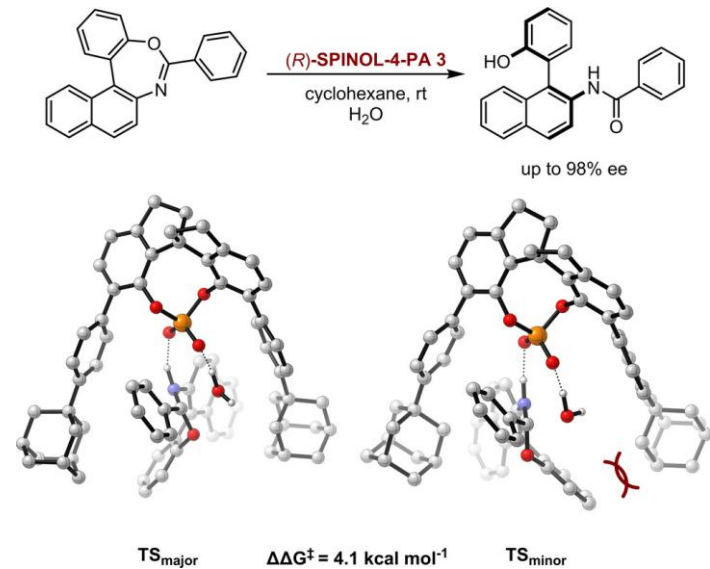
KIRALNO OKRUŽENJE



- Selektivnost CPA-kataliziranih reakcija ovisi o **sinergiji bliske i udaljene steričke zapreke**
- Bliska sterika fiksira orijentaciju supstrata u kiralnom džepu
- Supstituenti udaljeni od reakcijskog centra destabiliziraju TS_{minor}

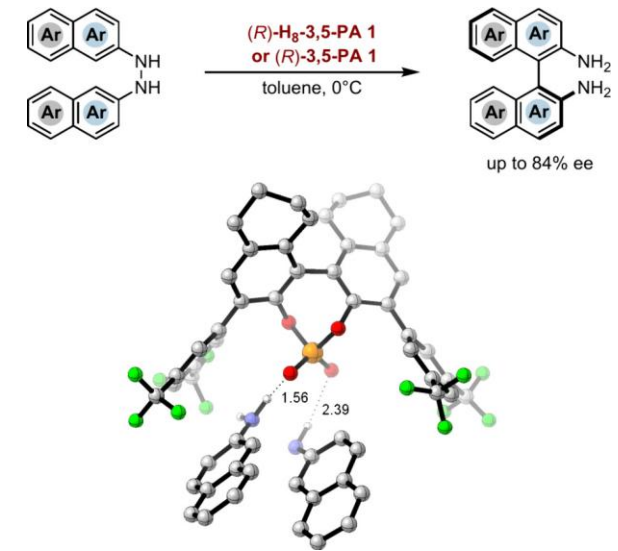
KIRALNO OKRUŽENJE

4-supstituirani katalizatori



- Oblikuju prostorno ograničen kiralni džep i reguliraju stereoishod putem steričkog odbijanja.
- Učinkovitost proizlazi iz ravnoteže između steričkog ograničenja i atraktivnih nekovalentnih interakcija.

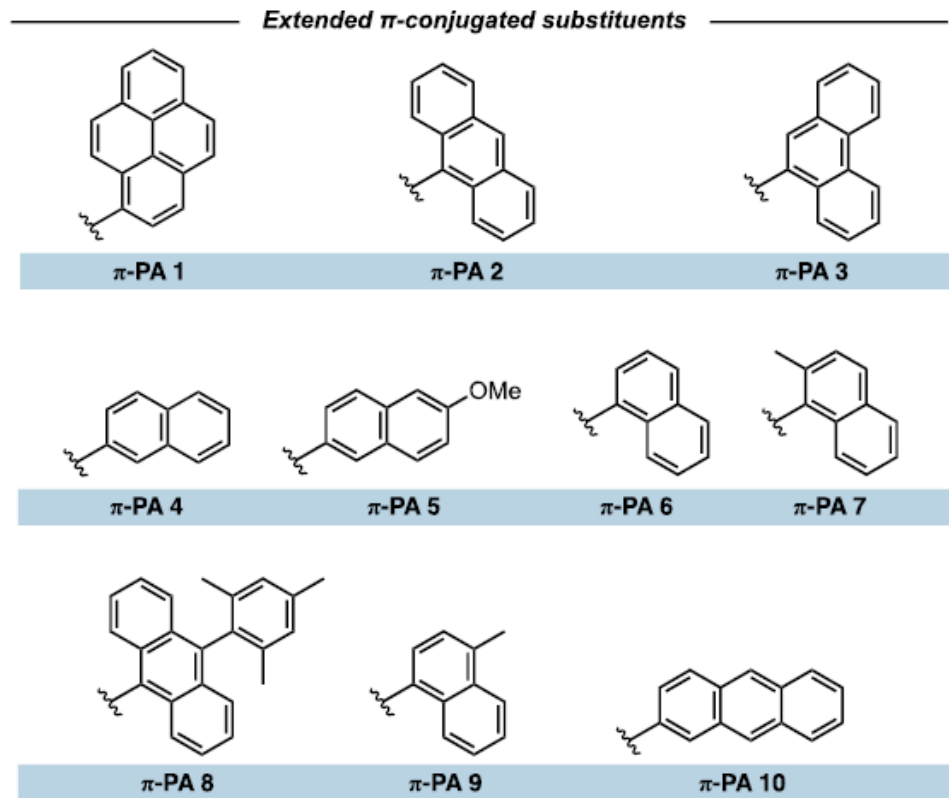
3,5-supstituirani katalizatori



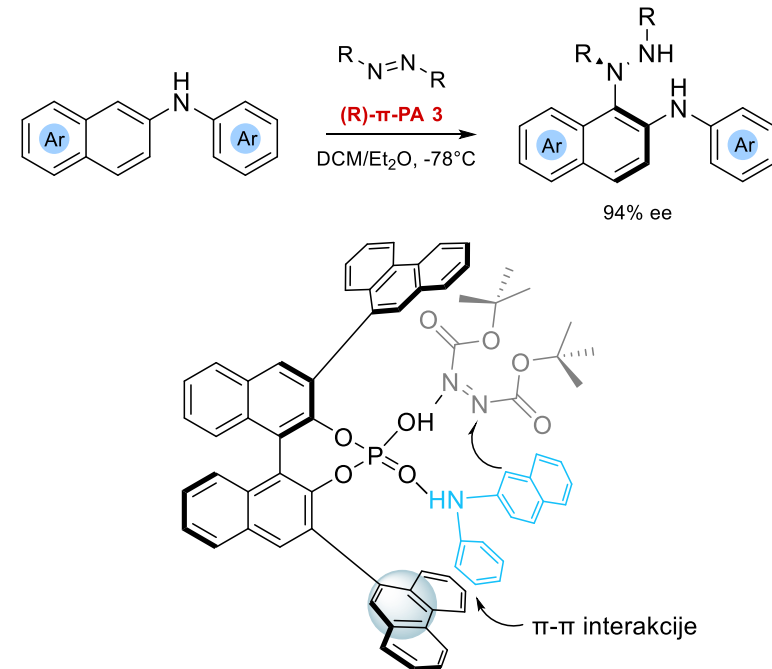
- Najčešća klasa disupstituiranih sustava
- Oblikuju dobro definiran kiralni džep koji omogućuje učinkovitu predorganizaciju supstrata u prijelaznom stanju.

KIRALNO OKRUŽENJE

Supstituenti s proširenim π -sustavom

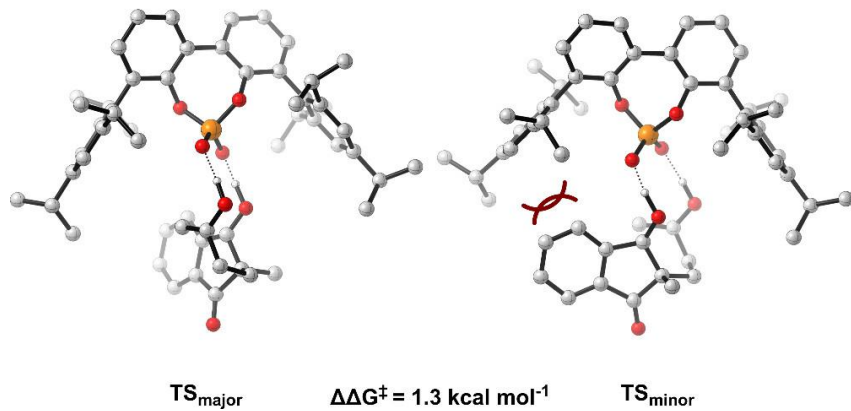
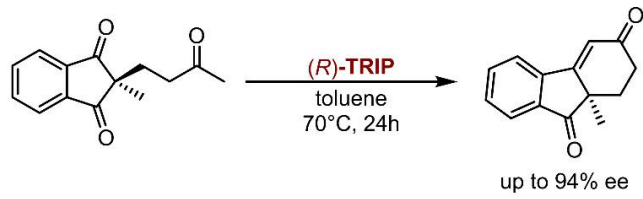


Osim steričke modulacije kiralnog džepa, prošireni aromatski sustavi omogućuju učinkovitu stereoindukciju putem π - π , C-H \cdots π i disperzijskih interakcija.



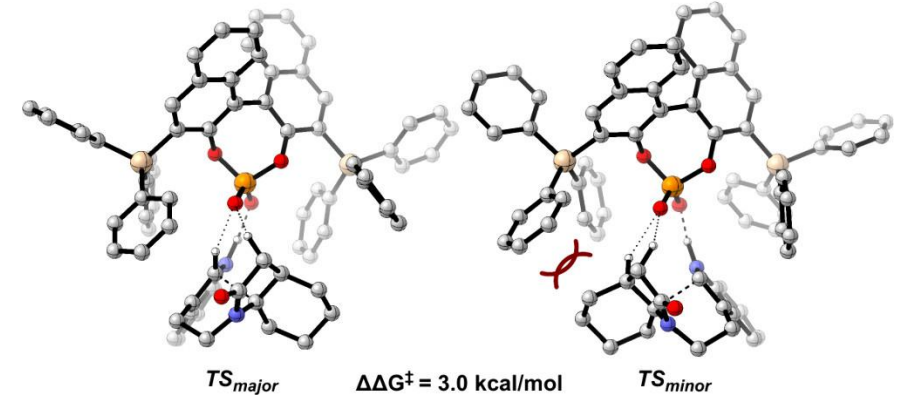
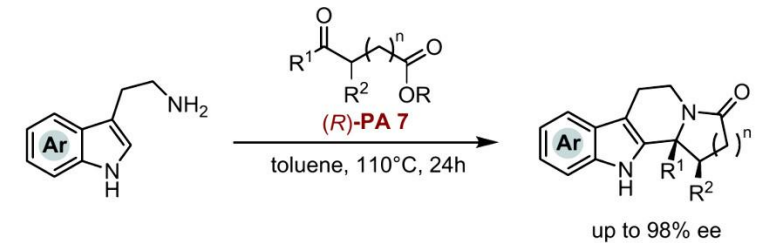
KIRALNO OKRUŽENJE

Katalizatori supstituirani u položajima 2, 4, 6



Stereokontrola kroz kombinaciju neposrednih i udaljenih steričkih učinaka, uz doprinos disperzijskih i drugih nekovalentnih interakcija.

SiAr₃ katalizatori – TIPSY



Dulja C–Si veza pomiče voluminozne skupine dalje od aktivnog centra te oblikuje ‘neklasični’ katalitički džep.

ZAKLJUČAK



KLJUČNI REZULTATI



Učinkovito stvaranje **C-C**, **C-H** i **C-X** veza uz **visoku enantioselektivnost**



Široka primjena **BINOL-izvedenih** Brønstedovih fosfornih kiselina



Razvoj brojnih katalitičkih sustava s **dokazanim potencijalom**



Mogućnost **racionalnog dizajna** novih asimetričnih metodologija



IZAZOVI I PERSPEKTIVE



Ograničena **predvidivost** u složenim sustavima



Uloga **nekovalentnih interakcija**



Potreba za **optimizacijom** količine katalizatora



Integracija eksperimentalnih i računalnih pristupa



Budući razvoj CPA katalize ovisit će o integraciji **eksperimentalnih**, mehanističkih i **računalnih** pristupa za **racionalni dizajn katalizatora**.

HVALA NA POZORNOSTI