Fotoredoks Katalizli Yeni Bir Yöntem ile Tersiyer Aminlerden Amitlerin Sentezi ve Reaksiyon Mekanizmasının Aydınlatılması

TÜBİTAK-3501

Özgür YILMAZ

Merve DOĞAN, İrem AKGÜL, Marion H. EMMERT

Mersin Üniversitesi

PROJE TANIMI

Amit Fonksiyonel Grubuna Sahip Bileşikler

✓Amit fonksiyonel grubu içeren moleküller, sahip oldukları biyolojik özelliklerin yanı sıra plastik ve agrokimya gibi birçok endüstriyel alanda kullanılan önemli bir molekül sınıfıdır. Bu moleküllerin sentezlenmesi için Schmidt reaksiyonu, Staudinger reaksiyonu, Ugi reaksiyonu gibi bilinen klasik yöntemler bulunmasına rağmen, uygulama potansiyeli yüksek ve çevre dostu yeni yöntemlerin geliştirilmesine hala ihtiyaç duyulmakta ve birçok grup tarafından çalışılmaktadır.

✓Tersiyer ve sekonder aminlerden direkt olarak amitlerin sentezlenmesine ait literatürde mevcut sınırlı sayıdaki yöntemler incelendiğinde, hepsinin yüksek sıcaklık gerektirmesi, fonksiyonel grup toleransının ve dolayısıyla substrat kapasitesinin sınırlı olması, yalnızca tek tip çıkış molekülüne uygulanabilmesi gibi bazı sınırlamaları olduğu görülmektedir.

Neden Fotokataliz ?

Hazır, temiz ve yenilenebilirdir. Organik sentez için çekici bir reaktiftir.

- ✓ Potansiyel yan ürünleri en aza indirir
- ✓ Çevre dostudur
- ✓ Bilinen yöntemlere kıyasla uygulaması çok daha kolay alternatiftir
- ✓ Atom ekonomiktir

PROJE AMACI

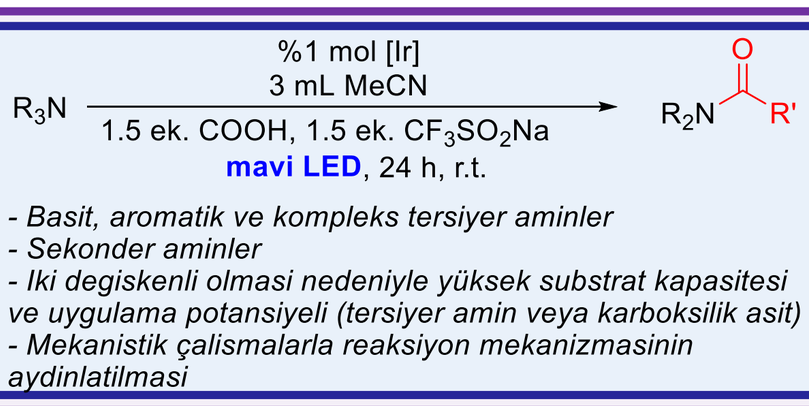
Projedeki temel hedef, ilaç etken maddeleri dahil olmak üzere birçok önemli molekülün yapısında bulunan tersiyer aminleri yine ilaç etken maddelerinin yapısında bulunan amit türevlerine direkt olarak dönüştürebilecek, fonksiyonel grup toleransı ve uygulanabildiği molekül kapsamı yüksek bir yöntemin fotokimyasal tekniklerle geliştirilmesidir.

✓Basit, aromatik ve kompleks olmak üzere tüm tersiyer ve sekonder amin yapıları üzerinden amit türevlerinin sentezlenmesi için fonksiyonel grup toleransı yüksek ve tek basamaklı yeni bir yöntemin, son yıllarda çokça kullanılan temiz ve etkili bir teknik olan fotoredoks katalizörleri kullanılarak geliştirilmesi.

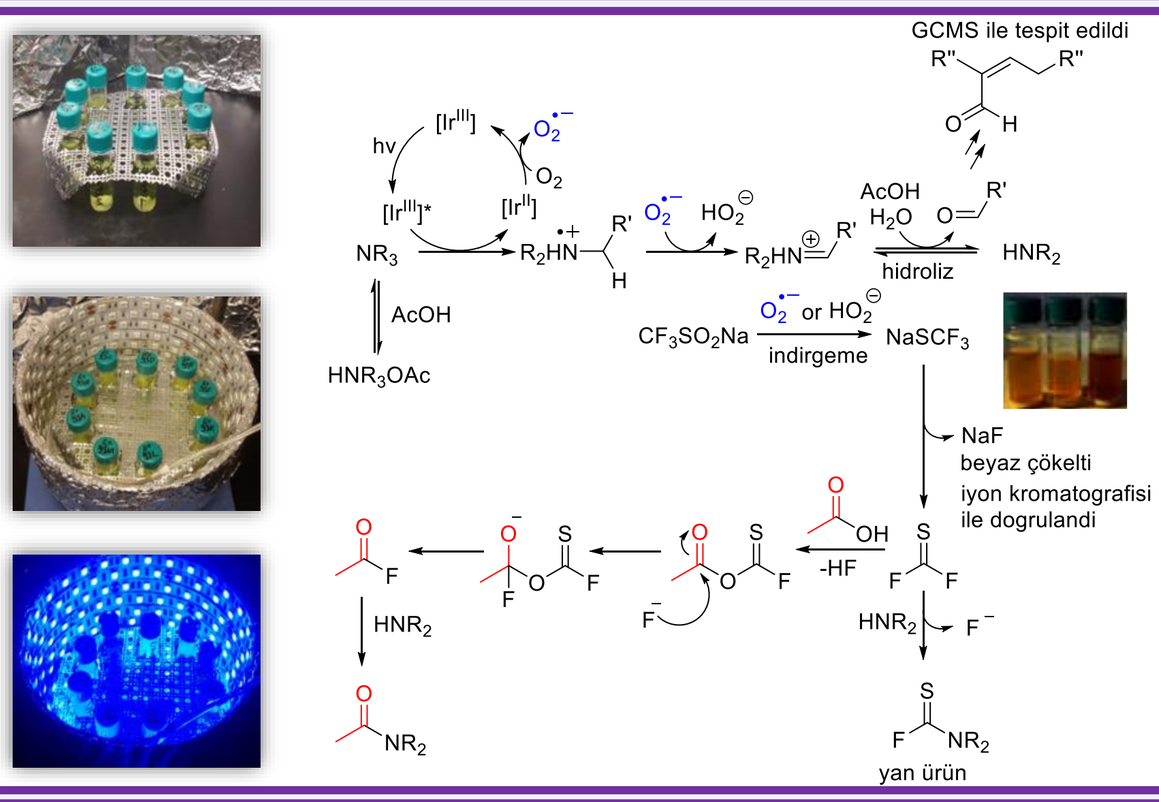
✓Karboksilik asit bileşiğinin değiştirilmesi ile istenilen alkil uzunluğuna ya da yapıya sahip amit moleküllerinin sentezlenmesi için de geliştirilen yöntemin kullanılabileceğinin gösterilmesi amacıyla, farklı karboksilik asitler kullanılarak tepkimelerin yapılması ve substrat kapsamının daha da genişletilmesi.

✓Mekanistik çalışmalar yaparak tepkime mekanizmasının aydınlatılması ve ileri çalışmalara yön verilmesi

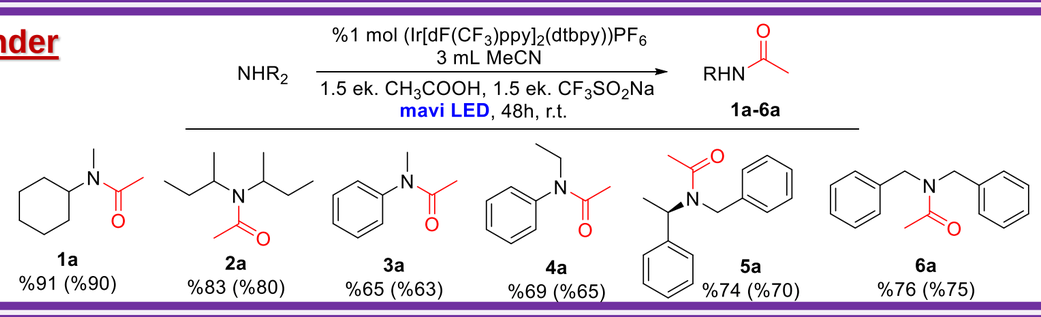
PROJE KAPSAMI



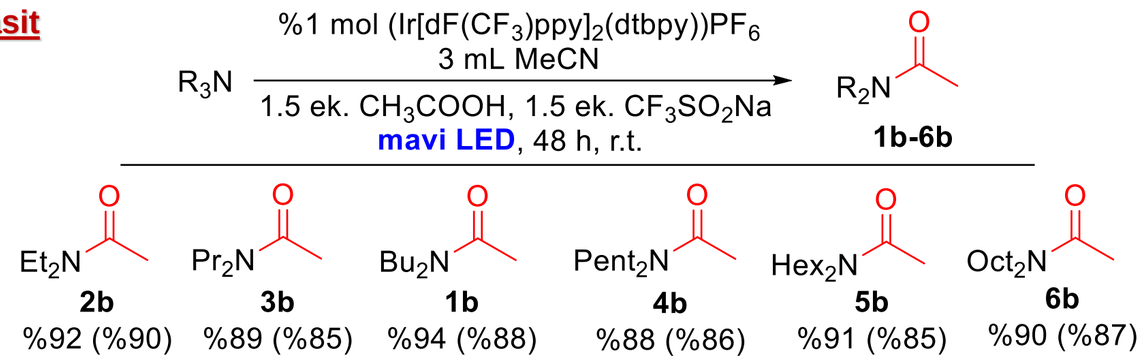
- *Basit, aromatik ve kompleks tersiyer aminler*
- *Sekonder aminler*
- *Iki degiskenli olmasi nedeniyle yüksek substrat kapasitesi ve uygulama potansiyeli (tersiyer amin veya karboksilik asit)*
- *Mekanistik çalismalarla reaksiyon mekanizmasinin aydinlatilmasi*



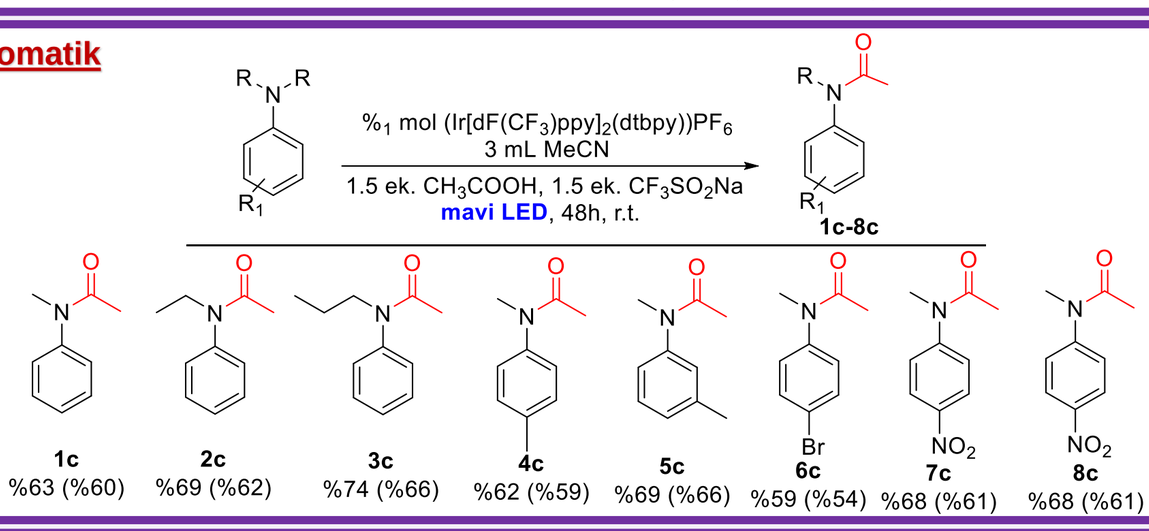
Sekonder



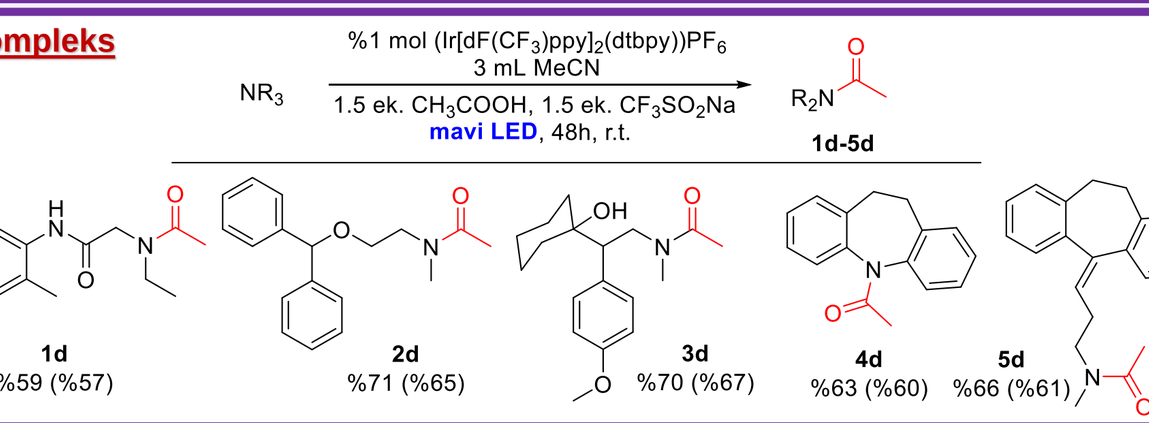
Basit



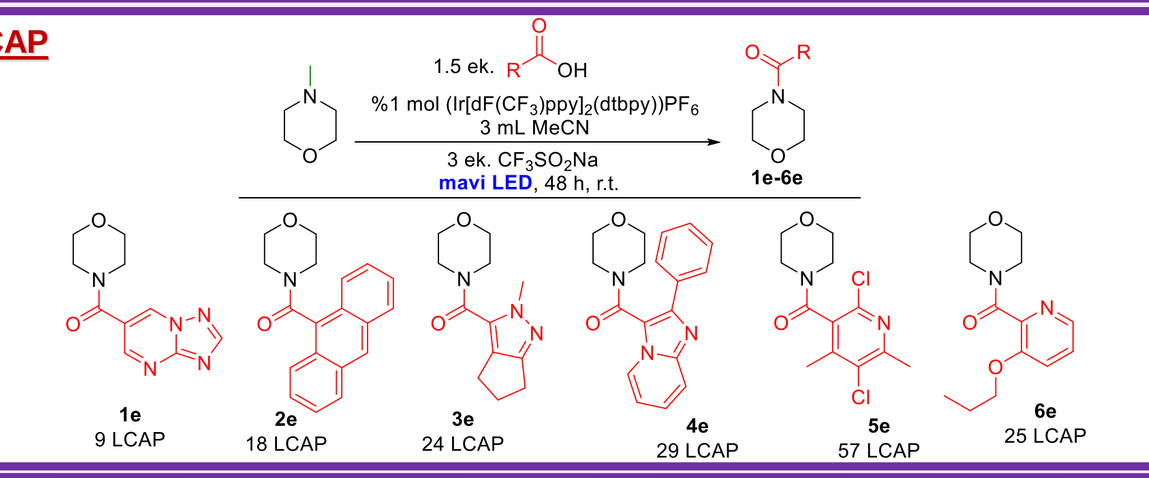
Aromatik



Kompleks



LCAP



Kaynaklar

[1] Han, Q., Xiong, X., Li, S. Catalysis Communications, 2015, 58, 85–88.

[2] Ghorpade, S. A., Sawant, D. N., Sekar, N. Tetrahedron, 2018, 74(48), 6954–6958.

3] Ghosh, T., Das, A., & König, B. (2017). Photocatalytic N-formylation of amines via a reductive quenching cycle in the presence of air. Organic & Biomolecular Chemistry, 15(12), 2536–2540.

[4] Srivastava, V., & Singh, P. P. (2017). Eosin Y catalysed photoredox synthesis: a review. RSC Advances, 7(50), 31377–31392.

[5] Li, Y.; Ma, L.; Jia, F.; Li, Z. Amide Bond Formation through Iron-Catalyzed Oxidative Amidation of Tertiary Amines with Anhydrides. J. Org. Chem. 2013, 78 (11), 5638–5646.

[6] Yilmaz, O.; Oderinde, M. S.; Emmert, M. H.. J. Org. Chem. 2018, 83 (18), 11089–11100.

[7] Murahashi, S.; Naota, T.; Yonemura, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110 (24), 8256–8258.