

POVZETEK

V okviru doktorske disertacije sem raziskoval in razvijal nove sintezne pristope za učinkovite in selektivne oksidativne transformacije organskih spojin, v skladu s principi zelene kemije za dolgoročni trajnostni razvoj. Tako razvite in optimizirane nove reakcijske sisteme sem nato širše uporabil za oksidacijo primarnih in sekundarnih alkoholov do pripadajočih karbonilnih derivatov ter po metodologiji oksidativnega halogeniranja za pripravo kloro-, bromo in jodofunkcionaliziranih organskih spojin. Študije sem nadgradil z uspešno izvedbo posameznih transformacij na večji skali in pri tem z regeneracijo reagentov ter topil dodatno izboljšal zelen profil razvitih reakcijskih sistemov in tako nakazal njihovo potencialno uporabnost tudi na industrijskem nivoju.

Razvil sem popolnoma nekovinski štiri-komponentni reakcijski sistem zrak/ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{kat.})/\text{TEMPO}(\text{kat.})/\text{HCl}(\text{kat.})$ v katerem je zračni kisik kot terminalni oksidant ob prisotnosti enostavnih katalizatorjev NH_4NO_3 in nitroksilnega radikala (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, TEMPO) v kislem mediju, sposoben oksidirati vrsto primarnih in sekundarnih benzilnih, aromatskih, heteroaromatskih, alilnih in alkilnih alkoholov do pripadajočih karbonilnih derivatov na učinkovit in selektiven način. Z uporabo imobilizirane oblike nitroksilnega katalizatorja, OXYNITROX[®]S100, v kombinaciji s ko-katalizatorjem NH_4NO_3 v kislem mediju pri odprtem sistemu, pa sem uspel benzilni alkohol kvantitativno pretvoriti na 100 mmol skali in tako pokazati potencialno uporabo reakcijskega sistema zrak/ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{kat.})/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{kat.})/\text{OXYNITROX}^{\text{®}}\text{S100}(\text{kat.})$ tudi na industrijskem nivoju. Hkrati sem zelen profil reakcijskega protokola še nadgradil z uspešno regeneracijo topila in vseh komponent reakcijskega sistema ter izolacijo benzaldehida izpeljal brez uporabe organskih topil.

Odkril in razvil sem učinkovit in selektiven, popolnoma nekovinski reakcijski sistem zrak/ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{kat.})/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{kat.})/\text{I}_2$, ki z uporabo nitrata katalizatorja in močne kisline ($\text{pK}_a > -2.6$) ob prisotnosti kisika iz zraka kot terminalnega oksidanta, uspešno katalizira jodiranje organskih spojin. Učinkovitost in selektivnost razvitega reakcijskega sistema sem nato uspešno uporabil za elektrofilno jodofunkcionalizacijo aktiviranih aromatskih molekul ter aromatskih, heteroaromatskih in alkilnih metil ketonov na α -mestu ob karbonilnem ogljikovem atomu. Ugotovil sem, da je selektivnost in učinkovitost reakcijskega sistema zelo odvisna od reakcijskih parametrov (vrste topila, deleža in moči kisline, deleža NH_4NO_3 in temperature). Na primeru učinkovitega in selektivnega jodiranja 1-(4-metoksifenil)etanona na 20 mmol skali sem demonstriral sintetsko uporabnost reakcijskega sistema.

Odkril sem, da inventivna uporaba katalitskih količin molekularnega joda v reakcijskem sistemu zrak/ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{kat.})/\text{HCl}$ omogoča kvantitativno in regioselektivno kloriranje širšega izbora različnih metil ketonskih derivatov na α -mestu ob karbonilnem ogljikovem atomu. Predlagal sem reakcijsko pot, ki v prvi stopnji predvideva aerobno oksidativno jodiranje katalizirano z redoks ciklom dušikovih oksidov, v naslednji stopnji pa $\text{S}_{\text{N}}2$ nukleofilno halogensko izmenjavo jodovega atoma s klorovim. Z uporabo reakcijskega sistema na 20 mmol skali pri odprtem dostopu zraka do reakcijske zmesi, in protokolu, ki vključuje regeneracijo topila ter amonijevih ionov, sem prav tako demonstriral uporabnost te nove metode na sintetskem nivoju.

Razvil sem tudi postopke za bromiranje in kloriranje aromatskih molekul pod aerobnimi oksidativnimi pogoji z uporabo enostavnih, lahko pripravljenih multifunkcijskih ionskih tekočin $[\text{RNH}_3^+][\text{NO}_3^-]/\text{HX}$ in $[\text{BMIM}(\text{SO}_3\text{H})][(\text{NO}_3)_x(\text{X})_y]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$).

Ključne besede: zelena kemija, zrak, amonijev nitrat, oksidacije, halogeniranje