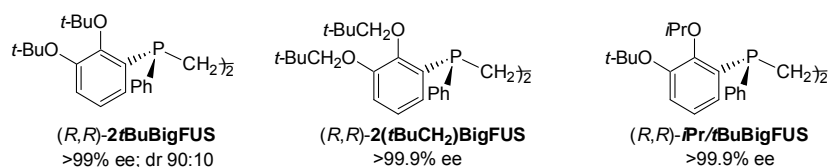


## Povzetek

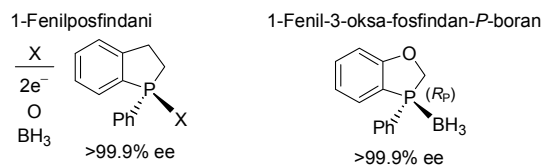
Sintezirali smo nove *P*-stereogene difosfine s sterično zelo velikimi *P*-(*o*-RO-aril) skupinami in jih uporabili kot ligande pri Rh(I)-kataliziranem hidrogeniranju olefinov. V ta namen smo razvili novo zanesljivo pripravo *o*-di(RO)-benzenov, kjer je R = *t*-Bu, *t*-BuCH<sub>2</sub>, ali mešanih derivatov *O*-dialkoksibenzenov, ki so služili kot vstopne spojine za Jugé–Stephanovo sintezno pot do željene BigFUS serije ligandov s sterično zelo velikimi skupinami.



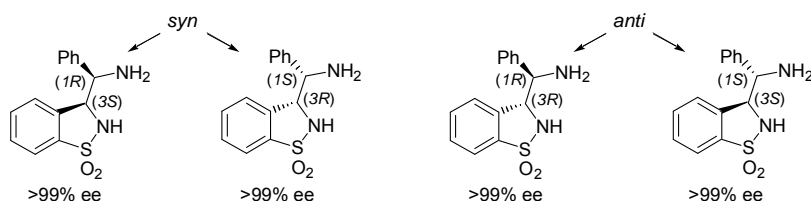
Ti ligandi so se pokazali kot odlično zmogljivi pri Rh (I)-kataliziranem hidrogeniranju referenčnih olefinov, zlasti itakonatov in  $\alpha$ -acetamidostirenov, dosegajoč praktično popolno enantioselektivnost in visoke reakcijske hitrosti.

Poleg tega je nokavt dizajn difosfinov PCCP tipa, kjer je bila nokavtirana fleksibilnost stranskega skeleta in identična narava *P,P*-substituentov sorodnih C<sub>2</sub>-simetričnih fosfinov z etilenskim mostom, doprinesel k nadaljnjemu vpogledu v mehanizem v povezavi s steričnimi in elektronskimi faktorji, ki vplivajo na Rh(I)-katalizirano hidrogeniranje olefinov.

Pripravili smo tudi nov enantiomerno čist ciklični fosfinit-*P*-boranski intermediat in zasnovali novo strategijo ciklizacije v fosforjevi kemiji, kar nam je služilo, da smo kot prvi pripravili *P*-stereogeni fosfaciklični strukturi z >99% ee, kot sta 1-fenilfosfindan in 1-fenil-3-oksa-fosfindan. Te *P*-stereogene molekule lahko služijo kot prekursorji za nove generacije fosfinskih ligandov.



Na področju Ru(II)-kataliziranega asimetričnega transfer hidrogeniranja smo razvili novi komplementarni sintezni strategiji do kiralnih aminobenzil-benzo- $\gamma$ -sultamov v diastereomerno čistih oblikah in enantiomerna para nadalje ločili s pomočjo HPLC na kiralnih kolonah. Te nove ligande smo ovrednotili na standardnih referenčnih ketonih.



Ključne besede: asimetrično hidrogeniranje, asimetrično transfer hidrogeniranje, N-ligandi, P-ligandi, rodij, rutenij