

DVOJNA VLOGA PALADIJEVEGA KATALIZATORJA V ALKINILIRANJU ARIL HALIDOV

Povzetek

V doktorskem delu smo predstavili nova spoznanja, poti in metode Sonogashirovega alkiniliranja (hetero)aril bromidov in kloridov pri sobni temperaturi, brez bakra kot katalizatorja.

S sočasno uporabo dveh različnih paladijevih predkatalizatorjev, pri čemer je eden omogočal oksidativno adicijo (hetero)aril bromidov, drugi pa aktivacijo terminalnih acetilenov, smo razvili katalitski sistem, ki temelji na Pd–Pd transmetalaciji. Z omenjenim katalitskim sistemom smo uspešno sintetizirali serijo alkil, aril in heteroaril substituiranih alkinov pri sobni temperaturi brez uporabe bakra. Neodvisno smo pripravili dva ključna intermedijata, oksidativni adukt in paladijev acetilid, ter z njima ponazorili korak transmetalacije, ki je vodila do nastanka zelenih produktov. S tandemom Pd–Pd smo prav tako uspešno pripravili sintezni intermedijati zdravilne učinkovine (API) in izvedli reakcijo na več-gramski skali, pri čemer smo uporabili zgolj 0.125 mol % celokupnega paladija.

Poleg tega smo razvili še dva katalitska sistema za alkiniliranje (hetero)aril bromidov in kloridov pri sobni temperaturi. Sistem $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2/\text{JohnPhos}$ nam je omogočal pretvorbe aktiviranih in deaktiviranih (hetero)aril bromidov ob uporabi zgolj stehiometrijske količine aril in alkil acetilenov pri sobni temperaturi. Sistem je bil tudi uporabljen na več-gramski skali, kjer smo za doseg želenega rezultata potrebovali zgolj 0.0125 mol % paladija. S sistemom $\text{PdCl}_2/\text{XPhos}$ pa smo uspešno pretvorili slabše reaktivne aril kloride v pripadajoče alkinilirane produkte ter s tem predstavili do sedaj prvi katalitski sistem zmožen alkiniliranja aril kloridov brez bakra pri sobni temperaturi oziroma pri temperaturi 60 °C.

Ključne besede: paladij, reakcije spajanja, Sonogashira, transmetalacija, mehanizem