

## POVZETEK

Doktorsko delo obsega proučevanje in razvoj homogenih paladijevih katalitskih sistemov. Obravnava različne vidike v razvoju katalitskih procesov skozi obravnavo reakcij za funkcionalizacijo terminalnih acetenov.

Na začetku smo v delu razvili metodo za pripravo nove generacije prekurzorjev N-heterocikličnih karbenov (NHC), natančneje 1,3,4-triaril-1*H*-1,2,3-triazolijevih soli. Ariliranje klik triazolov z diariljodonijevimi solmi v prisotnosti bakrovega katalizatorja vodi do selektivnega nastanka N-3 ariliranih produktov z dobrimi izkoristki. Metoda omogoča pripravo nesimetrično substituiranih triazolijevih soli, med katerimi so posebej zanimivi derivati funkcionalizirani s piridinskim substituentom. Te smo uporabili v postopkih sinteze Pd<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup> in Ir<sup>III</sup> kompleksov. Medtem ko nam paladijevih kompleksov ni uspelo pripraviti v čisti obliki zaradi nastanka kompleksnih zmesi produktov, smo novi generaciji Ru-NHC in Ir-NHC kompleksov izolirali z dobrimi izkoristki. Katalitsko aktivnost kompleksov z novo serijo ligandov smo testirali na primeru katalitskega hidrogeniranja s prenosom vodika. Primerjave rezultatov testiranja s predhodnimi podatki iz študij z alkil-substituiranimi solmi so pokazale, da so kompleksi s triariliranimi triazolijevimi ligandi, ki vsebujejo piridinski substituent, precej bolj stabilni, kar vodi do boljših izkoristkov pretvorb po daljših reakcijskih časih.

Sonogashirova reakcija je pomembna s paladijem katalizirana reakcija spajanja za funkcionalizacijo terminalnih acetenov. Mehanizem njene različice brez uporabe bakrovih kokatalizatorjev je kljub intenzivnim študijam ostal neraziskan. Z novim vpogledom v reakcijski mehanizem, ki ga je omogočil tip katalizatorjev na osnovi *i*PEPPSI ligandov (interna s piridinom olajšana priprava, stabilizacija in iniciacija predkatalizatorja), smo uspeli to uganke razrešiti. Kombinirana eksperimentalno-teoretična študija je s prepletom NMR analiz, kinetičnih raziskav in kvantnomehanskih DFT izračunov pokazala, da reakcija poteka preko dveh paladijevih katalitskih ciklov, ki ju povezuje stopnja transmetalacije. Nov vpogled v reakcijski mehanizem omogoča razvoj novih katalitskih sistemov za pripravo internih acetenov.

V delu je opisana tudi študija tvorbe substituiranih 1,3-eninov. V njej je predstavljena s paladijem katalizirana metoda za pripravo tovrstnih eninov s sililnimi substituenti. Gre za Heckovo reakcijo med geminalnimi dimeri acetenov in aril halogenidi.

Na koncu je v DFT mehanistični študiji reakcije hidroaminiranja organskih acetenov katalizirane s Pd-*i*PEPPSI kompleksom predstavljen nov tip katalize. Študija je pokazala, da piridin poleg klasične stabilizacijske vloge deluje tudi kot aktiven ligand, ki v vlogi interne baze omogoči intramolekularni prenos protonov.

**Ključne besede:** paladij, triazolijeve soli, karbeni, kataliza, reakcijski mehanizem