

Povzetek

S paladijem katalizirane reakcije predstavljajo pomembno področje v organski kemiji. V naši raziskovalni skupini je bil razvit mezoionski paladijev NHC kompleks $[\text{Pd}(\text{Py-tzNHC})_2]^{2+} 2(\text{BF}_4^-)$, ki je bil predhodno uspešno uporabljen za katalizo reakcij spajanja, za tvorbo nove vezi ogljik-ogljik (C–C). Naš namen je bil, da raziščemo uporabo omenjenega Pd kompleksa za tvorbo vezi ogljik-heteroatom, natančneje, za tvorbo vezi ogljik-dušik (C–N) in ogljik-fluor (C–F). V predloženem delu smo raziskovali dve reakciji in sicer s paladijem katalizirano intermolekularno hidroaminiranje, pri čemer pride do tvorbe nove vezi C–N in s paladijem katalizirano elektrofilno aromatsko fluoriranje, kjer pride do tvorbe vezi C–F.

Reakcija s paladijem kataliziranega hidroaminiranja je precej slabo raziskana. Znanih je le nekaj primerov uporabe paladijevih NHC kompleksov za katalizo intermolekularnega hidroaminiranja terminalnih acetenov s primarnimi anilini. Pri tem so bile v večini primerov reakcije izvedene pod ostrimi reakcijskimi pogoji. Poleg tega do sedaj še ni bil potrjen noben od predlaganih mehanističnih predlogov reakcije. S pomočjo eksperimentalnih in teoretičnih metod smo dobili podroben vpogled v mehanizem reakcije intermolekularnega hidroaminiranja kataliziranega s paladijevim $[\text{Pd}(\text{Py-tzNHC})_2]^{2+} 2(\text{BF}_4^-)$ kompleksom. Pokazali smo, da ligand kompleksa, poleg stabilizacijske in aktivacijske vloge, prevzame še vlogo interne baze. Natančneje, struktura kompleksa omogoča disociacijo piridinskega krila, pri tem se sprosti piridinski substituent. Nekoordiniran piridin, v bližini paladijevega centra, lahko prevzame vlogo interne baze in s tem zmožnost prenosa protona. Tako smo pokazali edinstveno vlogo liganda pri katalizi reakcije. Vpogled v mehanizem reakcije nam je omogočil načrtovanje optimalnih reakcijskih pogojev. Uspešno smo razvili sintezni postopek za s paladijem katalizirano intermolekularno hidroaminiranje terminalnih acetenov s primarnimi anilini, ki izpolnjuje zahteve glede dostopnosti izhodnih reagentov, atomske ekonomičnosti, selektivnosti in same izvedbe sinteze. Reakcija poteka pri sobni temperaturi v odsotnosti kakršnegakoli aditiva in že pri nizki količini paladijevega katalizatorja (1 mol%) ter vodi do iminskih produktov z visokimi izkoristki.

Fluorirane spojine predstavljajo pomembne učinkovine v farmacevtski in agrokemijski industriji. Z uvedbo fluorovega atoma lahko modificiramo hidrofobnost molekule, preprečimo morebitne oksidacije, itd. zaradi tega je v zadnjem času veliko truda

usmerjenega v razvoj blagih sinteznih metod za selektivno uvedbo fluorovega atoma. Nedavno je bila objavljena metoda za s paladijem katalizirano elektrofilno aromatsko fluoriranje, kar je edinstven primer tovrstne reakcije. Ugotovili smo, da dodatna koordinacija $[\text{Pd}(\text{Py}-tz\text{NHC})_2]^{2+} 2(\text{BF}_4^-)$ s fenantrolinom, s čimer se popolnoma zasede kvadratno planarna koordinacijska sfera paladija, pri tem se tvori $[\text{Pd}(\text{Py}-tz\text{NHC})_2(\text{Phen})]^{2+} 2(\text{BF}_4^-)$, omogoči reakcijo paladijevega kompleksa z elektrofilnim fluorirnim reagentom. Na ta način se tvori reaktiven paladijev(IV)-fluoro kompleks, ki lahko fluorira elektronsko revne aromatske sisteme. Po optimizaciji reakcijskih pogojev smo reakcijo prikazali na različnih aromatskih spojinah.

Naloga zajema razvoj novih metod za tvorbo vezi ogljik-heteroatom, natančneje vezi ogljik-dušik in ogljik-fluor. Razvoj postopkov je bil usmerjen tako, da omogoča pripravo do sedaj nedostopnih organskih spojin in hkrati izpolnjuje zahteve glede dostopnosti materialov, atomske ekonomičnosti, selektivnosti in same izvedbe sinteze. S tem smo dosegli izboljšanje sinteznih metod v primerjavi z literaturno znanimi. Hkrati smo z eksperimentalnimi študijami raziskali mehanizme reakcij, kar je imelo ključni pomen pri racionalnem načrtovanju in optimizaciji reakcijskih pogojev ter hkrati odprlo nove poti za nadaljnje raziskovalno delo.

Ključne besede paladij, kataliza, vez C–N, vez C–F, hidroaminiranje, fluoriranje