

Povzetek

S paladijem katalizirane reakcije spajanja so eno ključnih orodij sintezne organske kemije. Poznavanje reakcijskega mehanizma je ključno tako za optimizacijo že odkritih kot tudi za razvoj novih kataliziranih reakcij. V sklopu raziskovalnega dela smo raziskovali mehanizem s paladijem kataliziranega spajanja aril halidov in terminalnih alkinov, ki kljub številnim poskusom razlage še vedno ni dokončno potrjen. Problem smo poskusili rešiti z novim pristopom k analizi opisanega mehanizma in sicer z razdelitvijo predpostavljenega mehanizma na posamezne stopnje, ki smo jih nato ločeno analizirali z jedrsko magnetno resonanco (NMR). Da bi študij posameznih korakov katalitskega procesa lahko izvedli, smo morali najprej pripraviti ključne intermediate predpostavljenega reakcijskega mehanizma – paladijeve alkinil halide, paladijeve bisalkinile in paladijeve aril halide. Čeprav je bila sinteza slednjih že opisana, pa so paladijevi alkinil halidi oz. bisalkinili manj poznani. Prve smo pripravili iz izhodnih terminalnih alkinov v dveh, druge pa v treh sinteznih korakih. Za sintezo simetričnih paladijevih bisalkinilov smo razvili tudi sintezno metodo, s katero je te koordinacijske zvrsti mogoče pripraviti v enem sinteznem koraku.

Pripravljene paladijeve organokovinske zvrsti smo uporabili za študij vpliva substituentov na posameznem intermediatu na hitrost transmetalacije, ki je ključen korak predpostavljenega reakcijskega mehanizma. Z analizo reakcijske kinetike stehiometričnih reakcij med paladijevimi organokovinskimi zvrstmi smo odkrili, da ima halidni anion v paladijevem aril halidu največji vpliv na hitrost transmetalacije, kar smo uspešno uporabili za pospeševanje katalitskih reakcij med fenilacetylenom in 4-jodotoluenom, kataliziranih s preprostim paladijevim predkatalizatorjem ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$). Ovrednotili smo tudi vpliv ostalih snovi, denimo liganda (trifenilfosfin) ali organske baze (pirolidin), na posamezne korake predpostavljenega reakcijskega mehanizma. Nova spoznanja nam omogočajo boljši vpogled v reakcije terminalnih alkinov in aril jodidov, kataliziranih s paladijem.

Opisano metodo izolacije ključnih intermediatov in študija transmetalacij med njimi smo uporabili za napoved uspešnosti nekaterih drugih, še neopisanih katalitskih reakcij, z njihovo uspešno izvedbo pa potrdili splošno uporabnost metode.

Ključne besede: paladij, mehanizem, kooperativna kataliza, paladijevi bisalkinili, kinetika