

# Nowe *N*-heterocykliczne karbenowe kompleksy palladu – synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna

Sylwia Ostrowska

Ważnym zadaniem współczesnej chemii i katalizy metaloorganicznej jest opracowanie nowych wysokowydajnych i selektywnych metod syntezy chemicznej w oparciu o procesy katalityczne prowadzone z użyciem przyjaznych dla środowiska procedur i reagentów. Istotnym obszarem badań podjętych w pracy doktorskiej jest znalezienie nowych, udoskonalonych układów katalitycznych dla katalizowanych kompleksami palladu reakcji sprzęgania, które są obecnie jednymi z najważniejszych metod tworzenia pojedynczych wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom. O randze reakcji sprzęgania świadczy przyznanie w 2010 roku Nagrody Nobla profesorom Heckowi, Negishi i Suzukiemu za „katalizowane palladem reakcje kosprzęgania w syntezie organicznej”. Pomimo spektakularnego postępu jaki się dokonał w badaniu katalitycznych metod syntezy organicznej, wydaje się że dalsza eksploracja tej tematyki może doprowadzić do znalezienia nowych, znacząco udoskonalonych układów katalitycznych.

Rozwój metod katalitycznego sprzęgania stanowi niesłabnący przedmiot zainteresowania grup badawczych, o czym świadczy uderzająca coroczna liczba publikacji (ponad 1000 publikacji różnego typu w 2017 roku według bazy SciFinder).

Jednym z czynników mających istotny wpływ na aktywność katalityczną oraz stabilność kompleksów metali jest rodzaj występujących w nich ligandów. Ligandy w znacznym stopniu determinują właściwości związków koordynacyjnych, w tym ich aktywność katalityczną. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się kompleksy metali przejściowych zawierające *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe. Dzięki swoim właściwościom znalazły one ważne zastosowania jako katalizatory.

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza nowych kompleksów palladu z *N*-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi. Skupiono się na syntezie kompleksów zawierających ligandy anionowe inne niż powszechnie stosowany w chemii kompleksów palladu ligand chlorkowy.

Równorzędnym celem pracy było badanie właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów w wybranych reakcjach prowadzących do utworzenia wiązań węgiel-węgiel tj. w reakcjach Suzukiego–Miyaura, Sonogashiry, Hecka, oraz w procesie dimeryzacji monopodstawionych acetylenów. W literaturze naukowej nie opisano dotychczas wpływu właściwości ligandów anionowych na aktywność katalityczną *N*-heterocyklicznych kompleksów karbenowych.

W wyniku prowadzonych badań otrzymano nowe dimeryczne kompleksy palladu typu  $[{\text{Pd}(\mu\text{-X})\text{Y}(\text{NHC})}_2]$  (gdzie X i Y są ligandami anionowymi) oraz kompleksy palladu o wzorze ogólnym  $[\text{PdX}_2(\text{NHC})(\text{py})]$ , zawierających takie ligandy anionowe jak  $\text{HO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{COCO}^-$  oraz  $\text{F}_3\text{COCO}^-$ . Łącznie otrzymano i scharakteryzowano ponad trzydzieści kompleksów, w tym dwadzieścia kompleksów nieopisanych dotychczas w literaturze. Opracowano efektywne procedury syntezy nowych kompleksów.

Aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów zbadano w reakcjach homosprzęgania kwasów boronowych, sprzęgania Suzukiego–Miyaura, Sonogashiry, a także w reakcji dimeryzacji terminalnych acetylenów.

Wykazano, że dimer hydroksylowy  $[{\text{Pd}(\mu\text{-OH})\text{Cl}(\text{NHC})}_2]$  charakteryzuje się szczególnie wysoką produktywnością i aktywnością katalityczną w reakcji homosprzęgania kwasów

boronowych i ich kosprężania z halogenkami aryłowymi. Umożliwia efektywny przebieg reakcji w stężeniach sięgających 0,1 ppm (w stosunku do regentów). Opisano efektywne procedury syntezy szeregu symetrycznych i niesymetrycznych biaryli. Aktywność katalityczna kompleksu w warunkach nieobecności zasady, umożliwia syntezę związków niestabilnych w środowisku zasadowym.

Wykazano wysoką aktywność i reaktywność kompleksów [ $\text{Pd}(\mu\text{-OH})\text{Cl}(\text{NHC})_2$ ] w reakcji sprężania bromo-, chloroarenów z terminalnymi arylocetylenami (sprężanie Sonogashiry). Optymalizując warunki reakcji w obecności kompleksów typu [ $\text{Pd}(\mu\text{-OH})\text{Cl}(\text{NHC})_2$ ] wykazano, że reakcja terminalnych aryloacetylenów z halogenkami aryłowymi może prowadzić do wysokowydajnego i selektywnego otrzymania *Z*-stilbenów. Wykazano, że w stosowanych warunkach prowadzenia reakcji, sprężaniu Sonogashiry towarzyszy wysokowydajne i selektywne uwodornienie potrójnego wiązania węgiel-węgiel do wiązania podwójnego.

Właściwości katalityczne kompleksów typu [ $\text{Pd}(\mu\text{-F})\text{Cl}(\text{NHC})_2$ ] były wstępnie testowane w reakcjach Suzukiego–Miyaura, Sonogashiry i Hecka. Wykazano ich wysoką aktywność katalityczną, także w nieobecności zasady.

Aktywność katalityczną zsyntetyzowanych kompleksów typu PEPPSI badano w reakcjach sprężania Suzukiego–Miyaura. Zaobserwowano po raz pierwszy wysokowydajną regio- i stereoselektywną reakcję dimeryzacji arylo- i sililoacetylenów w obecności katalizatorów PEPPSI oraz dimerycznych *N*-heterocyklicznych karbenowych kompleksów palladu. Opracowano wysokowydajne procedury chemo-, regio- i stereoselektywnej syntezy szeregu sprzężonych 1,4-dipodstawionych 1,3-enynów o konfiguracji *trans*. Zaproponowano mechanizm przebiegu reakcji.

Podsumowując w ramach dysertacji otrzymano szereg nowych *N*-heterocyklicznych karbenowych kompleksów palladu z różnymi ligandami anionowymi. Wykazano ich cenne właściwości katalityczne w szeregu reakcji sprężania a także dimeryzacji i uwodornienia acetylenów. Opracowano nowe efektywne procedury otrzymywania biaryli, 1,2-diaryloacetylenów i *E*-1,3-enynów. Część wyników uzyskanych w ramach realizacji pracy została opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych, co świadczy o tym, iż stanowią one istotny wkład w rozwój katalitycznych metod syntezy organicznej.