

Katalizowane palladem perfluoroalkilujące karbonylowania alkinów

mgr Beata Gatlik

Promotor: dr hab. Wojciech Chaładaj

Pomimo powszechnego stosowania, tlenku węgla w licznych reakcjach chemii organicznej, ze względu na jego toksyczny, łatwopalny i bezwonny charakter, często jest on reagentem, którego użycie stanowi przeszkodę w prowadzeniu eksperymentów w małej skali. Problematyka jego stosowania nie ogranicza się, jedynie, do aspektów bezpieczeństwa, ale jest również związana ze zwiększeniem kosztów syntez z uwagi na wymóg zakupu wyposażenia niezbędnego do prowadzenia reakcji z jego udziałem (m.in. butli, reduktora, detektora CO). Wymusza to konieczność opracowywania nowych metodologii, wykluczających jego bezpośrednie zastosowanie. Od lat 60 opracowywane są nowe związki będące możliwymi źródłami CO w reakcji, zarówno *in situ* jak i *ex situ*, które z powodzeniem udało się zaimplementować do szeregu reakcji karbonylowania. Bardzo niewiele jest doniesień na temat użycia tego typu związków w reakcjach multikomponentowych, stąd duża potrzeba opracowywania tego typu metodologii, zwłaszcza dla reakcji prowadzących do uzyskania cennych związków fluorowanych.

Celem prowadzonych badań było opracowanie dogodnej metody tworzenia α,β -nienasyconych estrów z grupą fluoroalkilową w pozycji β na drodze reakcji perfluoroalkilowania alkinów z następczym karbonylowaniem, katalizowanej kompleksami palladu, w której tlenek węgla byłby generowany, w najlepszym przypadku, *in situ* z taniego i łatwego w stosowaniu źródła tlenku węgla. Dodatkowo, ze względu na pojawiające się w literaturze niejasności i kontrowersje związane z naturą powstających rodników winylowych oraz samym mechanizmem reakcji, istotnym aspektem było przeprowadzenie gruntownych badań mechanistycznych, obejmujących zarówno liczne eksperymenty, jak i interpretację danych uzyskanych na drodze obliczeń DFT.

W wyniku licznych reakcji optymalizacji udało się dobrać właściwe warunki prowadzenia reakcji w taki sposób, aby możliwe było generowanie tlenku węgla *in situ* z zastosowaniem mrówczanów, jako surogatów tlenku węgla. Zbadano zakres stosowalności metody dla alifatycznych i aromatycznych alkinów, szeregu mrówczanów aromatycznych i alifatycznych, różnych jodków perfluoroalkilowych oraz związków znakowanych izotopowo. Generalnie, uzyskiwano produkty z zadowalającymi i bardzo dobrymi wydajnościami (40-81%), ze znakomitą regio- i stereoselektywnością (zwykle >95:5, *E:Z*). Strukturę uzyskanych produktów potwierdzono za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Wnikliwe badania mechanistyczne pozwoliły ustalić, że opracowana reakcja multikomponentowa składa się z trzech etapów:

- rozpadu mrówczanu pod wpływem zasady z utworzeniem tlenku węgla i jonu aryloksylogowego,
- jodoperfluoroalkilowania alkinu z utworzeniem jodku winylowego (reakcja rodnikowa inicjowana kompleksem Pd(0))
- karbonylowania jodku winylowego na drodze reakcji z produktami rozpadu mrówczanu, katalizowanej kompleksem Pd(0).

Przeprowadzono badania kinetyczne zarówno całego procesu jak i poszczególnych etapów. Eksperymenty wykazały m.in. że etap karbonylowania jest reakcją limitującą w badanym ciągu przemian, natomiast, zarówno rozpad mrówczanu jak i jodoperfluoroalkilowanie alkinu są reakcjami

niezwykle szybkimi. Potwierdzono również, że jodek winylowy jest produktem pośrednim reakcji oraz to, że mrówczan ulega rozpadowi pod wpływem zasady. Obliczenia DFT pozwoliły poszerzyć uzyskany obraz mechanistyczny reakcji, potwierdzając m.in. możliwość tworzenia się nieaktywnego katalitycznie kompleksu palladu z tlenkiem węgla.