

Streszczenie

Zastosowanie katalizowanych palladem reakcji krzyżowego sprzęgania i karbonylacji w syntezie chemicznej oferuje znaczące korzyści w porównaniu do klasycznych metodologii organicznych. Przykładowo, można prowadzić reakcje w łagodniejszych warunkach i z wysoką selektywnością do pożądaných produktów.

W przedstawionej pracy doktorskiej otrzymano w łagodnych warunkach katalizatory palladowe immobilizowane na nośniku DNA (Pd/DNA) i zastosowano je w reakcjach sprzęgania i karbonylacji. Potwierdzono oddziaływanie pomiędzy DNA i palladem, oraz wpływ rodzaju i ilości użytego prekursora palladowego na morfologię syntezowanych katalizatorów Pd/DNA. Potwierdzono, że otrzymane katalizatory zawierają nanocząstki palladu.

Otrzymane katalizatory Pd/DNA wykazały dobrą aktywność katalityczną w reakcji Suzuki-Miyaura pomiędzy bromkami aryłowymi i pochodnymi kwasu fenyloboronowego w roztworze wodnym. Dodatkowo potwierdzono stabilność katalizatorów Pd/DNA i możliwość ich ponownego wykorzystania w kolejnych siedmiu cyklach reakcji Suzuki-Miyaura z podobną wydajnością.

Katalizator Pd/DNA wykazał zadowalające wyniki w syntezie różnych amidów z jodków aryłowych oraz pierwszorzędowych amin aromatycznych i alifatycznych. W reakcjach z aminami alifatycznymi lepsze wyniki uzyskano wykorzystując jako źródło tlenu węgla Mo(CO)_6 , zamiast gazowego CO. Ponadto potwierdzono możliwość wykorzystania katalizatora Pd/DNA w recyklingu w reakcji syntezy *N*-fenylobenzamidu.

Po raz pierwszy zbadano aktywność otrzymanych katalizatorów Pd/DNA w reakcjach karbonylującego sprzęgania Sonogashiry, wykorzystując Mo(CO)_6 oraz gazowy CO. Zaobserwowano wpływ rodzaju biopolimeru DNA użytego do syntezy katalizatora Pd/DNA na wydajność prowadzonej reakcji katalitycznej. Zaobserwowano także wpływ wody na przebieg reakcji, a zastosowanie wody jako rozpuszczalnika spowodowało całkowitą zmianę selektywności reakcji w kierunku klasycznego produktu reakcji Sonogashiry. Użycie nadmiaru DNA powoduje poprawę stabilności katalizatora, co umożliwiło jego ponowne wykorzystanie w kolejnych reakcjach.

Katalizator Pd/DNA został także wykorzystany w syntezie β -enaminonów z użyciem trzeciorzędowych amin w czteroskładnikowej reakcji karbonylacji prowadzonej w jednym naczyniu (*one-pot synthesis*). Ta tandemowa synteza obejmuje dwa procesy: utworzenie alkinonu w reakcji karbonylującego sprzęgania Sonogashiry oraz utleniającą *N*-dealkilację aminy trzeciorzędowej. Dodatkowo potwierdzono stabilność katalizatora Pd/DNA i możliwość jego ponownego wykorzystania w kolejnych pięciu cyklach syntezy β -enaminonu.

Słowa kluczowe: pallad, nanocząstki Pd, DNA, sprzęganie Suzuki-Miyaura, aminokarbonylacja, karbonylujące sprzęganie Sonogashiry, β -enaminony