

STRESZCZENIE

Celem pracy doktorskiej było porównanie dwóch sposobów syntezy arylowanych związków opartych na metodzie Hecka. Reakcja aryłacji Hecka jest obszernie i szczegółowo badana od lat siedemdziesiątych minionego stulecia, czego dowodem jest wciąż rosnąca liczba publikacji z tego zakresu. W uzupełnieniu do tej popularnej metody prowadzącej do uzyskania m.in. arylowanych olefin, mamy do dyspozycji reakcję typu Hecka wykorzystującą kwas fenyloboronowy, jako donor grupy aryłowej. Ten utleniający wariant reakcji Hecka jest mniej zbadany niż aryłacja Hecka i dlatego postanowiono sprawdzić, która z tych metod jest efektywniejsza dla wybranej grupy olefin. Ponadto w toku badań wykonano optymalizację warunków reakcji katalitycznych uwzględniając zasady „Zielonej chemii” i stosując proste układy katalityczne.

W wyniku realizacji badań opracowano warunki reakcji sprzęgania alkoholu allilowego z jodobenzenem i jego pochodnymi. Pozwoliło to na otrzymanie wysokich wydajności nasyconych arylowanych aldehydów (>70%) i ich halogenowych pochodnych. Zoptymalizowane warunki reakcji pozwoliły na efektywne przeprowadzenie reakcji Hecka z udziałem alkoholu cynamonowego i linalolu. Wykazano, że aryłacja alkoholu cynamonowego zgodnie z procedurą typu Hecka prowadzi głównie do 2,3-difenylo-2-propen-1-olu (wydajność 75%) oprócz nasyconych aldehydów diarylowanych obserwowanych w reakcji Hecka.

W dalszej części rozprawy doktorskiej opracowano procedurę reakcji Hecka i typu Hecka dla eugenolu i estragolu. Dla estragolu szybkość obu reakcji była podobna, natomiast w przypadku użycia eugenolu reakcja Hecka okazała się szybsza niż metoda utleniającego sprzęgania Hecka. W obu typach reakcji efektywnie wykorzystano nowe katalizatory z ligandami fosfinowymi heterogenizowane w materiałach typu MOF: Pd-1@Ni-MOF i Pd-2@Ni-MOF. W przypadku Pd-2@Ni-MOF w reakcji Hecka z udziałem estragolu i jodobenzenu udało się wykonać z dobrymi wynikami pięciokrotny recykling (z konwersją jodobenzenu w zakresie 57-68%). Oba katalizatory wykorzystano w reakcji typu Hecka aryłacji eugenolu i zaobserwowano podobne wydajności produktów. Analizy ICP i SEM przeprowadzone dla materiałów Pd@Ni-MOFs zarówno przed reakcją, jak i po reakcji pokazały, że kompleks palladu z fosfinami jest wymywany z materiałów MOF w trakcie reakcji.

W ostatnim etapie badań skutecznie użyto pochodną estragolu, 4-allilo-1,2-dimetoksybenzen, i trans-anetol w reakcji sprzęgania z jodobenzenem. Przeprowadzono także utleniające sprzęganie typu Hecka i w obu metodach uzyskano podobne wydajności produktów. Poza tym udowodniono, że w warunkach utleniającej reakcji Hecka 4-allilo-1,2-dimetoksybenzen reaguje szybciej aniżeli trans-anetol (trans-1-metoksy-4-(1-propenylo)benzen). Dodatkowo reakcja typu Hecka dla trans-anetolu przebiegała ze zmienioną selektywnością w kierunku tworzenia produktu α -aryłacji.