

50. RTU STUDENTU ZINĀTNISKĀS
UN TEHNISKĀS
KONFERENCES MATERIĀLI

2009. gada aprīlī

III

EKONOMIKA
UZŅĒMĒJDARBĪBA UN VADĪŠANA
ĶĪMIJA UN ĶĪMIJAS TEHNOLOĢIJA

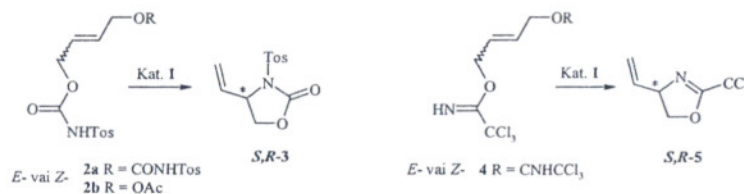
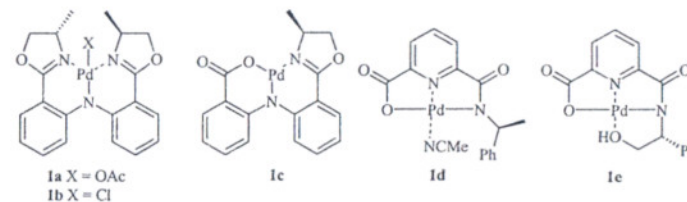
RTU Izdevniecība

RĪGA – 2009

L. Grigorjeva, A. Jirgensons (zinātniskais vadītājs)

PALĀDIJA(II) KATALIZATORU SINTĒZE UN IZMANTOŠANA
ASIMETRISKAJĀ KATALĪZĒ

Darba mērķis bija iegūt hirālus palādija(II) aza-spīļveida kompleksus **1a-e**, lai pārbaudītu to katalītisko aktivitāti un asimetrisko indukciju iekšmolekulārajās aminopalādēšanas reakcijās. Kā modeļsubstrātus šīm reakcijām izvēlējāmies no alilspirtiem atvasinātus *N*-tozilkarbamātus **2** un *N*-trihloracetimidātus **4**, kuri δ -pozīcijā satur aizejošo grupu - imidātu, acetātu vai tozilkarbamātu. Šādos substrātos ciklizācija var realizēties pēc aminopalādēšanas, - de-oksipalādēšanas mehānisma, kas nodrošina palādija reģenerāciju tā sākotnējā oksidācijas pakāpē.



N-Tozilkarbamātu *Z*-**2a** ciklizācijas reakcijās palādija(II) kompleksi **1a,c-e** uzrādīja vāju katalītisko aktivitāti un zemu asimetrisko indukciju. Kā piedevu pievienojot LiBr, katalizatoru **1a,c-e** katalītiskā aktivitāte uzlabojās, taču samazinājās asimetriskā indukcija. Katalizators **1b** bija pilnībā neefektīvs, arī katalizatora aktivēšana, nomainot hlorīdjonu pret nekoordinatīvo trifluoracetāta jonu *in situ*, neuzlaboja katalizatora aktivitāti. Kompleksa **1a** katalītisko aktivitāti pārbaudījām arī *N*-tozilkarbamāta *E*-**2a** ciklizācijas reakcijā. Palādija(II) katalizators **1a** uzrādīja nedaudz labāku asimetrisko indukciju, salīdzinot ar *Z*-substrātu, taču istabas temperatūrā konversija bija niecīga. Karsējot 110 °C temperatūrā konversija bija apmierinoša, taču asimetriskā indukcija netika novērota, kas skaidrojams ar katalizatora sadalīšanos. Iekšmolekulārajās ciklizācijas reakcijās ar *N*-tozilkarbamātiem *Z*- un *E*-**2b** istabas temperatūrā katalizators **1a** bija neefektīvs.

N-Trihloracetimidātu *Z*- un *E*-**4** gadījumā komplekss **1a** uzrādīja labu katalītisko aktivitāti, taču hirālā indukcija bija zema.