

Shrnutí

Frustrované Lewisovy páry (FLPs) jsou kombinace Lewisových kyselin a Lewisových bází, které nejsou ze sterických důvodů schopny vytvořit Lewisův adukt. FLPs představené v této práci jsou zaměřeny na vývoj nových hydrogenačních metod, zejména pro reduktivně kondenzační reakce CO_2 s aminy. Nejprve představujeme FLPs založené na Lewisových kyselinách R_3SnX (R = alkyl a $\text{X} = \text{Cl}^-$, OTf^- , NTf_2^- nebo ClO_4^-) pro reduktivně kondenzační reakce CO_2 a aminů v přítomnosti H_2 plynu pro syntézu N-formamidů. Lewisovy kyseliny R_3SnX s většími R skupinami (např. cyklohexyl) a slabě koordinujícími X skupinami (např. OTf^- , NTf_2^- nebo ClO_4^-) vykazují vyšší aktivitu než Lewisovy kyseliny s menšími R substituenty (např. isopropyl) a silně koordinujícími X skupinami (Cl^-). Mezi testovanými katalyzátory Cy_3SnOTf vykázal nejvyšší aktivitu ($\text{TON} > 300$), stabilitu v přítomnosti vody a selektivitu pro redukci CO_2 . Různé funkčně substituované aminy byly selektivně N-formylovány bez současné redukce nenasycených skupin přítomných v molekule substrátu. Dále představujeme syntézu azolů asistovanou rozpouštědlem z *ortho*-substituovaných anilinů, CO_2 a H_2 plynu. Aminové rozpouštědla jsou N-formylovány reakcí katalyzovanou R_3SnX FLP CO_2 a H_2 . Následný přenos formylové skupiny katalyzovaný Lewisovou kyselinou R_3SnX na jinak nereaktivní *ortho*-substituovaný anilinový substrát a cyklizace N-formylovaného meziproductu vede k požadovanému azolu. Směsi rozpouštědel polyethyleniminu a N-methylmorfolinu (1:1) byly neúčinnější a umožnily 70-násobné zvýšení katalytické aktivity systému ve srovnání s jednoduchými N-formylacemi podporovanými Lewisovými kyselinami R_3SnX v sulfolanu. Zaznamenané aktivity jsou srovnatelné s nejlepšími katalyzátory přechodných kovů pro tuto reakci. Následně byly různé funkčně substituované *ortho*-aniliny úspěšně přeměněny na odpovídající azoly při nízkém zatížení katalyzátorem (<1 mol%). Dále jsme nahradili čtyřmocné Lewisovy kyseliny R_3SnX hexa-koordinovanými komplexy cínu se salenovými a salofenovými ligandy, což umožňuje větší variabilitu ve sterických a elektronických vlastnostech Lewisových kyselin a jejich FLPs. Komplexy mohou aktivovat H_2 plyn při pokojové teplotě a působí jako katalyzátory hydrogenací při teplotách nad 150°C . Tyto nové Lewisovy kyseliny hydrogenovaly různé iminy a působily jako katalyzátory hydrogenace CO_2 v N-formylačních reakcích. Nakonec byly provozní teploty a tlaky N-formylací sníženy použitím přenosových hydrogenací s γ -terpinenem místo H_2 . Reakce jsou katalyzovány kovovými trifláty a probíhají při 130°C a 4 barů CO_2 místo 180°C a >100 barů s H_2 a FLPs na bázi R_3SnX .

Klíčová slova: FLP, Lewisovy kyseliny, Lewisovy báze, katalýza, hydrogenace, oxid uhličitý, formamidy