

**AIR-STABLE METAL CATALYSTS FOR SUZUKI-MIYaura
CROSS-COUPLING AND MIYaura BORYLATION
REACTIONS**



JADSADA RATNIYOM

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
(INORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2014

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

AIR-STABLE METAL CATALYSTS FOR SUZUKI-MIYAJIURA CROSS-COUPPLING AND MIYAJIURA BORYLATION REACTIONS

JADSADA RATNIYOM 5337130 SCIC/D

Ph.D. (INORGANIC CHEMISTRY)

THESIS ADVISORY COMMITTEE: SUPAVADEE KIATISEVI, Dr.rer.nat.,
PREEYANUCH SANGTRIRUTNUGUL, Ph.D., SIRILATA YOTPHAN, Ph.D.**ABSTRACT**

This thesis consists of two research projects. The first one focuses on the synthesis of a series of new, air- and moisture-stable palladium complexes with imine ligands based on *N*-arylated imidazoles and their application in Suzuki–MiyajIura cross-coupling reactions. Under optimized reaction conditions, coupling products from a wide range of aryl halides and aryl boronic acids were obtained in excellent yields.

The second project involves an investigation of a highly efficient and practical borylation reaction of aryl iodides with bis(pinacolato)diboron. By using Pd(OAc)₂, CuI and PPh₃ as ligand at room temperature under air in the presence of Cs₂CO₃, the protocol was proved to be general. Various functionalized arylboronates were obtained in moderate to excellent yields. In addition, a possible reaction mechanism was proposed.

KEY WORDS: IMIDAZOLE-IMINE LIGAND / AIR-STABLE COMPLEXES /
SUZUKI-MIYAJIURA CROSS-COUPPLING REACTION / BORON /
PALLADIUM / COPPER / ATMOSPHERIC CONDITIONS

225 pages

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ทนต่ออากาศสำหรับปฏิกิริยาซูกุคิมิยาอูระครอสคัปปลิงและปฏิกิริยามิยาอูระบอริลเลชัน

AIR-STABLE METAL CATALYSTS FOR SUZUKI-MIYAUURA CROSS-COUPPLING AND MIYAUURA BORYLATION REACTIONS

เจษฎา ราชฤทธิ์นิคม 5337130 SCIC/D

ปร.ค. (เคมีอินทรีย์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: สุภาวดี เกียรติเสวี, Dr.rer.nat., ปรียานุช แสงไตรรัตน์กุล Ph.D., ศิริลดา ยศแผ่นดิน, Ph.D.

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้ประกอบไปด้วยงานสองส่วน งานวิจัยส่วนแรกมุ่งเน้นการสังเคราะห์อนุกรมของสารประกอบเชิงซ้อนของแพลเลเดียมกับลิแกนด์ชนิดอิมิโนอิมิดาโซลแบบใหม่ที่ทนต่อความชื้นและอากาศ และนำไปประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาซูกุคิมิยาอูระครอสคัปปลิงซึ่งเกิดกับสารอัลริลเฮไลด์และกรดอัลริลโบรอนิกหลากหลายชนิด และสามารถทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์คัปปลิงในปริมาณมาก ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

งานวิจัยส่วนที่สองเกี่ยวข้องกับการศึกษาปฏิกิริยาบอริลเลชันระหว่างอัลริลไอโอไดด์กับบิสฟิโนนาโคลาโตไดโบรอนที่ทรงประสิทธิภาพและทำได้ง่าย โดยวิธีนี้ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, CuI , PPh_3 ที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ และ Cs_2CO_3 ที่อุณหภูมิห้องภายใต้อากาศ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยานี้สะดวกต่อการนำมาใช้ได้จริงในห้องปฏิบัติการ อัลริลโบโรเนตที่มีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายถูกสังเคราะห์ได้ในปริมาณตั้งแต่ปานกลางถึงสูงมาก นอกจากนี้วิทยานิพนธ์นี้ยังได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้อีกด้วย

225 หน้า