

# SINTEZA I PRIMJENA DIIMINSKIH LIGANADA U OKSIDATIVNOJ HECKOVOJ REAKCIJI

Jasmin Suljagić\*,  
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, BiH

ISSN 2232-755X

DOI: 10.7251/GHTE1410001S

UDC: 547.587.2:542.943

Originalni naučni rad

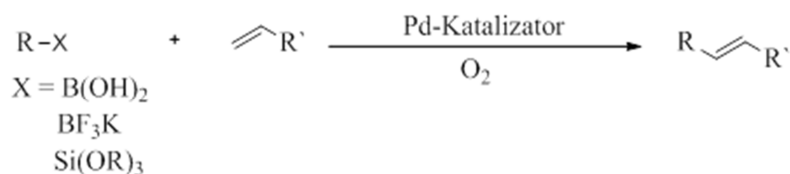
*Nastajanje veze ugljik-ugljik jedna je od najvažnijih reakcija organske sintetske hemije. Oksidativnu Heckovu reakciju je prvi puta predložio 1969. godine Richard F. Heck ali ova reakcija nije pobudila veliki interes sve dok Uemura i njegova grupa nisu predložili primjenu oksidativne Heckove reakcije na bornim kiselinama. Bidentatni nitrogen ligandi su najviše do sada korišteni ligandi za ovu reakciju zbog njihovih specifičnih osobina naročito zbog sposobnosti efikasne reoksidacije paladijum (0) u paladijum (II) korištenjem molekularnog kiseonika. Takođe, njihova jeftina cijena kao i otpornost i velika stabilnost u prisustvu kiseonika je velika prednost u poređenju sa fosfatnim ligandima. Nedavno je otkriveno da diiminski ligand (BIAN) može katalizirati oksidativnu Heckovu reakciju znatno efikasnije nego prethodno korišteni ligandi. Ovo istraživanje pokazuje sintezu i primjenu nove klase BIAN liganada za reakciju između 2-cikloheksen-1-ona i fenilborne kiseline i daje odnose između strukture i reaktivnosti za ove ligande. Za karakterizaciju sintetiziranih diiminskih liganada korištene su metode: nuklearna magnetna rezonancija (NMR), gasna hromatografija – masena spektrometrija (GC-MS) i spektrometrija masa (MS).*

**Ključne riječi:** oksidativna Heckova reakcija, paladij, ukršteno kuplovanje, diimin ligandi.

## UVOD

Izučavanje i primjena kompleksa prelaznih metala u sintezi složenih organskih molekula danas je toliko učestalo da se hemija organskih kompleksa prelaznih metala smatra jednom od najperspektivnijih i najegzotičnijih oblasti organske hemije. Jedan od veoma korištenih prelaznih metala u organskim sintetičkim reakcijama je paladijum. Metalni paladijum se koristi u klasičnim katalitičkim hidrogenizacijama na različitim nosačima, čime se modifikuje njegova katalitička aktivnost. Međutim, pored funkcionalnih transformacija dvostruke i trostruke veze, daleko je značajnija upotreba paladijuma za stvaranje ugljik-ugljik veze. Glavni razlog za veliku upotrebu paladijuma u sintetičkim reakcijama je širok spektar strukturnih transformacija i tolerancija većeg broja funkcionalnih grupa, kao i to što se paladijumova jedinjenja mogu koristiti u katalitičkim količinama. Ovo je značajno kako sa ekonomskog, tako i sa ekološkog stanovišta. Takođe, za razliku od većine kompleksa prelaznih metala (rutenijuma, rodijuma, molibdena), kompleksi na bazi paladijuma nisu ekstremno osjetljivi na vlagu, kiseonik i kiseline, pa su eksperimentalni uslovi za izvođenje ovih reakcija relativno jednostavni.

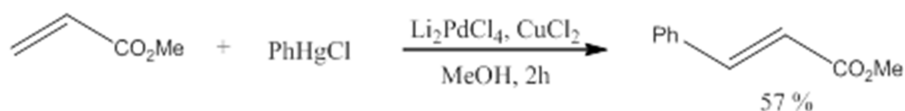
Oksidativna Heckova reakcija je paladijum (II) katalizirano ukršteno kuplovanje između alkena i borne kiseline (1). Za razliku od Heckove reakcije, koja zahtjeva bazu da se završi katalitički ciklus, oksidativna Heckova reakcija koristi molekularni kiseonik u svrhu regenerisanja katalizatora. Ovo je velika prednost u odnosu na normalnu Heckovu reakciju zbog toga što je moguće raditi sa veoma osjetljivim komponentama. Zbog toga što se katalitički ciklus razlikuje od normalne Heckove reakcije, oksidativna Heckova reakcija omogućava korištenje različitih supstrata zbog toga što u katalitičkom ciklusu nema oksidativne adicije, ali transmetilacija zauzima značajno mjesto u početku katalitičkog ciklusa. Borna kiselina, trietoksi silani i trifluoroborati su izvanredni supstrati za ovu reakciju.



Slika 1. Oksidativna Heckova reakcija  
Figure 1. Oxidative Heck reaction

\* Korespondentni autor: Jasmin Suljagić, Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, e-mail: [jasmin.suljagic@untz.ba](mailto:jasmin.suljagic@untz.ba). Rad je izložen na međunarodnom naučnom skupu *X Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske* u Banjaluci, novembar 2013.

Oksidativnu Heckovu reakciju je prvi puta predložio 1968. godine Heck koristeći arilmerkurne hloride u prisustvu različitih reoksidanasa u svrhu regenerisanja paladijuma (II) (2). On je otkrio da oksidativno kuplovanje fenilmerkurnog hlorida i metil akrilata može biti katalizirano  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  u prisustvu bakar(II) hlorida kao oksidansa na sobnoj temperaturi.



Slika 2. Oksidativna Heckova reakcija u prisustvu bakar (II) hlorida  
Figure 2. Oxidative Heck reaction in the presence of copper (II) chloride

Međutim, ova reakcija nije pobudila veliki interes sve do 1994. godine, kada Uemura i Cho predlažu primjenu oksidativne Heckove reakcije na arilboratnim komponentama (3). U ovom istraživanju je prikazano paladijumom katalizirano ukršteno kuplovanje alkenilbornih kiselina sa alkenima. Kao model reakcija je korištena reakcija između fenilborne kiseline i stirena u prisustvu paladijum katalizatora koristeći različite baze i rastvarače. Bidentatni nitrogen ligandi su najviše do sada korišteni ligandi za ovu reakciju zbog njihovih specifičnih osobina. Oni imaju sposobnost efikasne reoksidacije paladijuma (0) u paladijum (II) korištenjem molekularnog kiseonika. Takođe, njihova jeftina cijena kao i otpornost i velika stabilnost u prisustvu kiseonika je velika prednost u poređenju sa fosfatnim ligandima (4-8). Stabiliziranje katalizatora ligandima je omogućilo smanjenje korištenja katalizatora sve do 1 % u poređenju sa 10 ili 20 % koliko je korišteno u prethodnim slučajevima. Kompleks formiran između  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  i 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (DmPhen) je mogao katalizirati reakciju alkena sa različitim supstituiranim arilbornim kiselinama u izvrsnom iskorištenju (9,10). Kakogod, kada su korišteni supstrati kao što je 2-cikloheksenon i sterički nepovoljna borna kiselina, DmPhen-Pd-kompleks formira sporedne produkte kao što su homokuplovani produkti i fenoli, smanjujući prinos produkta.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Materijali:

U eksperimentalnim istraživanjima korišteni su slijedeći materijali:

- $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$ , Acenaftendion, > 98 % (Sigma)
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ , 2-cikloheksen-1-on, > 98 % (Sigma)
- $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ , Paladijum(II) acetat, > 98 % (Sigma)
- $(\text{CH}_3)_5\text{CC}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ , 2,6-dimetil-4-terc-butilanilin, > 95 % (Rovathin)
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ , 2,4,6-trimetilanilin, > 98 % (Sigma)
- $\text{C}_6\text{H}_7\text{BO}_2$ , Fenilborna kiselina, > 95% (Sigma)
- $\text{CH}_3\text{OH}$ , Metanol, > 99,8 % (Sigma)
- $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , Dietileter, > 99,9 % (Sigma)
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , Pentan, > 99,9 % (Sigma)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Dihlormetan, > 99,8 % (Sigma)
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , Acetatna kiselina, > 99,9 % (Sigma)
- $\text{ZnCl}_2$ , Cink hlorid, > 99,9 % (Sigma)
- $\text{MgSO}_4$ , Magnezijum sulfat, > 99,9 % (Sigma)
- $\text{SiO}_2$ , Silika, > 99,9 % (Sigma)

### Metode:

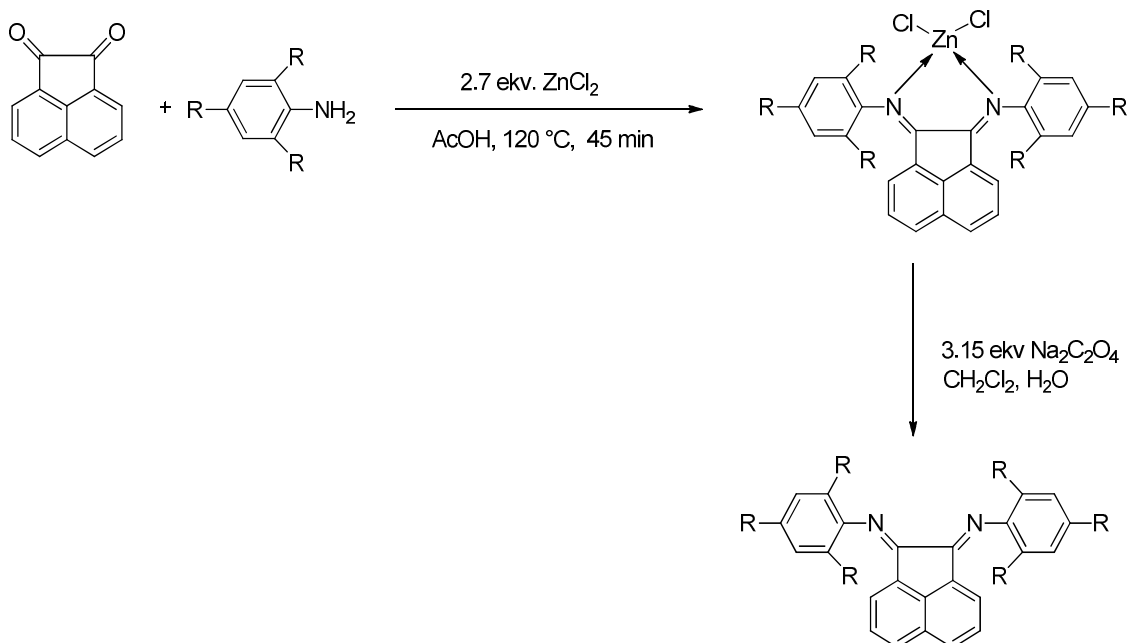
U eksperimentalnim istraživanjima za karakterizaciju sintetiziranih spojeva korištene su slijedeće metode:

- nuklearna magnetna rezonancija (NMR)
- gasna hromatografija – masena spektrometrija (GC-MS)
- spektrometrija masa (MS)

- infracrvena spektroskopija (FTIR)
- tankoslojna hromatografija (TLC)
- hromatografija u koloni

### Sinteza Diimin liganada

Sinteza diimin liganada odvija se prema sljedećoj reakciji.



Slika 3. Procedura za sintezu diimin liganada  
Figure 3. Procedure for the synthesis of diimines ligands

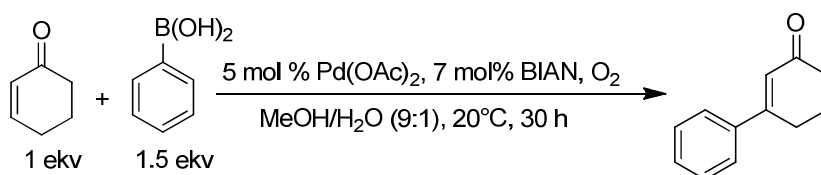
U troglu tikvicu od 100 mL, opremljenu hladilom, magnetnim mješačem i termometrom, pod strujom nitrogena, dodani su acenafendion (1 ekv) i suhi cink hlorid (1000 mg, 7.34 mmol, 2.7 ekv.). Ove komponente su suspendovane u glacijalnoj acetatnoj kiselini (20 ml) čineći reakcijsku smjesu žuto obojenu. Poslije 5 minuta mješanja na 60°C reakcijskoj smjesi se dodaje odgovarajući supstituirani anilin i smjesa se grije na 120 °C pod refleksom 1 sat. Tokom ovog vremena reakcijska smjesa je mijenjala boju od žute do crvene i obratno. Nakon toga reakcijska smjesa je vakum filtrirana a ostaci su isprani sa eterom (2 x 10 ml) kako bi se dobio cink hlorid kompleks (1300 mg, 2.47 mmol, 90 %) kao žuti prah. Cink hlorid kompleks je suspendovan u CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml) i dodan je rastvor natrijum oksalata (453 mg, 3.38 mmol, 1.25 ekv.) u vodi (20 ml). Poslije 5 min ispiranja, bijeli precipitat je formiran u vodenom sloju. Slojevi su razdvojeni i organski sloj je ispran sa vodom (2 x 10 ml), sušen sa MgSO<sub>4</sub> i koncentriran u vakumu. Dobiveno crveno ulje je dalje sušeno pod vakumom, i dobiven je crveni praškasti produkt.

### Procedura za Oksidativnu Heckovu reakciju

U Šlenk tubu opremljenu sa magnetnim mješačem i septumom dodani su paladijum acetat (11 mg, 5 mol %, 0.05 ekv.) i BIAN (28 mg, 7 mol %, 0.07 ekv.). Reakcijska smjesa je rastvorena u 2 ml rastvora MeOH/H<sub>2</sub>O (9:1) i mješana 30 min na temperaturi 20°C, a zatim je dodan alken (1.0 ekv.) i borna kiselina (1.5 ekv.). Šlenk tuba je opremljena sa prednje strane balonom sa oksigenom koji je propušten kroz tubu. Poslije dodatka oksigena došlo je do promjene boje reakcijske smjese od crvene ka crnoj boji. Nastavljeno je sa miješanjem reakcijske smjese na 20°C. Nakon što je reakcija potpuno završena što je praćeno sa GC-MS i TLC reakcija je zaustavljena. Reakcijska smjesa je koncentrirana u vakumu i direktno dodana na hromatografsku kolonu. Nakon hromatografije u koloni željeni produkt je izoliran.

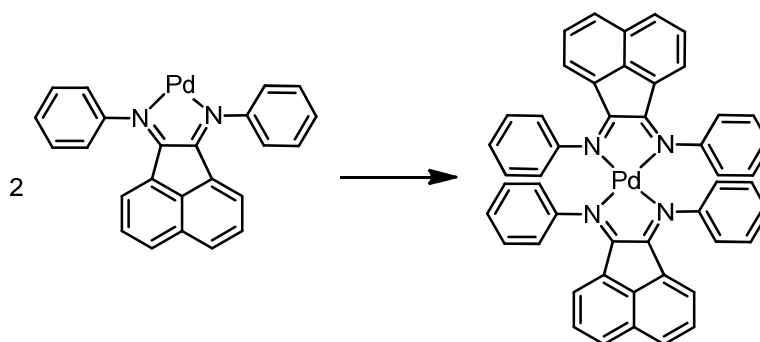
## REZULTATI I DISKUSIJA

Oksidativna Heckova reakcija je provedena pod uslovima koji su navedeni u literaturi.



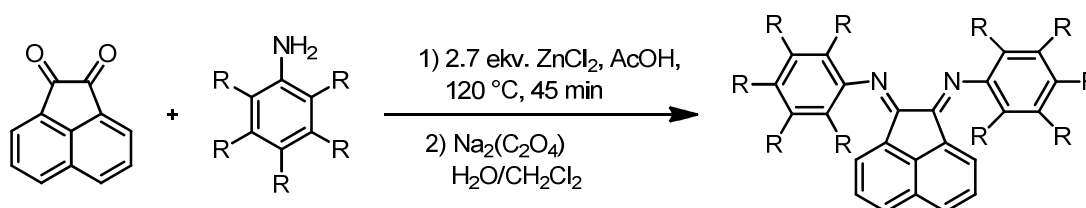
Slika 4. Oksidativna Heckova reakcija sa diimin ligandom  
 Figure 4. Oxidative Heck reaction with diimine ligand

Nedavno je pokazano da optimizirani sistem koji je prikazan na slici može dovesti do smanjenja pojavljivanja sporednih produkata (11). Korišten je 5 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub> i 7 mol % BIAN da bi se spriječilo formiranje bifenila, oksigen iz balona je korišten kao eksterni oksidant i metanol/voda (9:1) kako bi se dobila visoka selektivnost i potpuna konverzija Heckovog produkta bez formiranja boroksina. Reakcija je vođena na sobnoj temperaturi (20°C) i pronađeno je da je reakcija završena nakon 30 sati što je praćeno sa TLC i GC-MS. Sa ovim sistemom formiranje bifenila i boroksina je zaustavljeno. BIAN ligandi se mogu lako modifikovati koristeći različite supstituirajuće aniline. Različiti supstituirajući anilini mogu dovesti do različitih karakteristika liganda što može imati uticaj na katalitičke karakteristike samog katalizatora. Hipoteza je da različiti supstituenti na anilinu mogu dovesti do stabiliziranja katalizatora što će se manifestovati u dužem vijeku trajanja samog katalizatora. Elektron donorske i akceptorske grupe mogu imati pozitivan efekat na efikasnost katalizatora (12-14). Kada bi se anilin koristio bez supstituenata postojala bi mogućnost da dođe do formiranja dimera katalizatora. Dimerizacija katalizatora je negativna za aktivnost katalizatora zbog toga što reagens mora reagovati sa metalnim centrom katalizatora. Predložena dimerna struktura je prikazana na slici 5. Dimerizacija može biti spriječena korištenjem supstituiranih aniline (15-17).

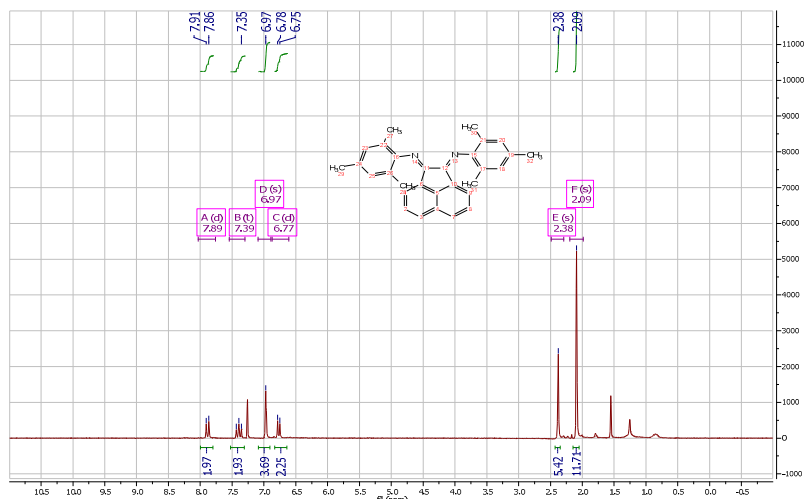


Slika 5. Dimerizacija katalizatora  
 Figure 5. Dimerization of catalyst

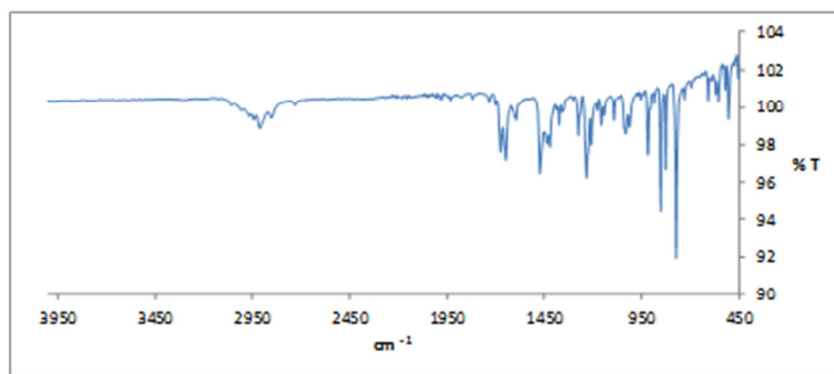
Kako bi se modifikovao BIAN ligand korišteni su različiti supstituirani anilini. Reakcija je prikazana na slici 6.



Slika 6. Uopštena reakcija za sintezu različitih BIAN liganada  
 Figure 6. General reaction for the synthesis of various BIAN ligands



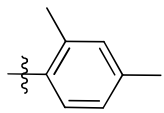
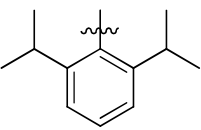
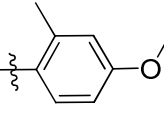
Slika 7. H-NMR- spektar za 1,4-di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-(1,8-naftilen)-1,4 diazabutadien  
 Figure 7. H-NMR- spectra for 1,4-di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-(1,8-naftilen)-1,4-diazabutadien



Slika 8. IR-spektar za 1,4-di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-(1,8-naftilen)-1,4 diazabutadien  
 Figure 8. IR-spectra for 1,4-di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-(1,8-naftilen)-1,4-diazabutadien

Tabela 1. Prikaz iskorištenja sintetisanih različitih liganada  
 Table 1. Yields of different synthesized ligands

Ulaz Entry	R	Iskorištenje % Yield %
1		90
2		85
4		50

6		81
7		40
9		76

Reakcija sa supstituiranim anilinima generalno daje iskorištenje između 75-90 %, izuzev za ligande u reakciji sa p-toluidinom i 2,6-diizopropililanilinom. Ova dva anilina daju nešto niže iskorištenje reakcije. U slučaju sa p-toluidina uzrok je bio prečišćavanje produkta. Rekristalizacija sa etanolom dovodi do smanjenja iskorištenja produkta. Reakcija sa 2,6-diizopropililanilinom je otežana zbog steričkih smetnji izopropil grupa anilina koje sterički zasjenjuju amino grupu u reakciji sa karbonilnom grupom acetnaftendiona.

Nakon sinteze supstituiranih BIAN liganada, oni su korišteni u reakciji 2-cikloheksen-1-on i fenilborne kiseline slika 4., kako bi se utvrdila konverzija u Heckov produkt.

*Tabela 2. Konverzija u Heckov produkt*  
*Table 2. Conversion into the Heck product*

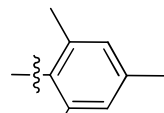
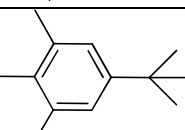
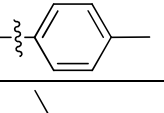
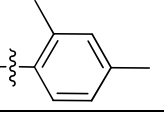
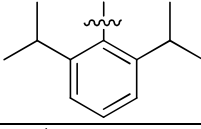
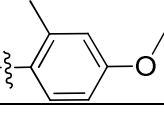
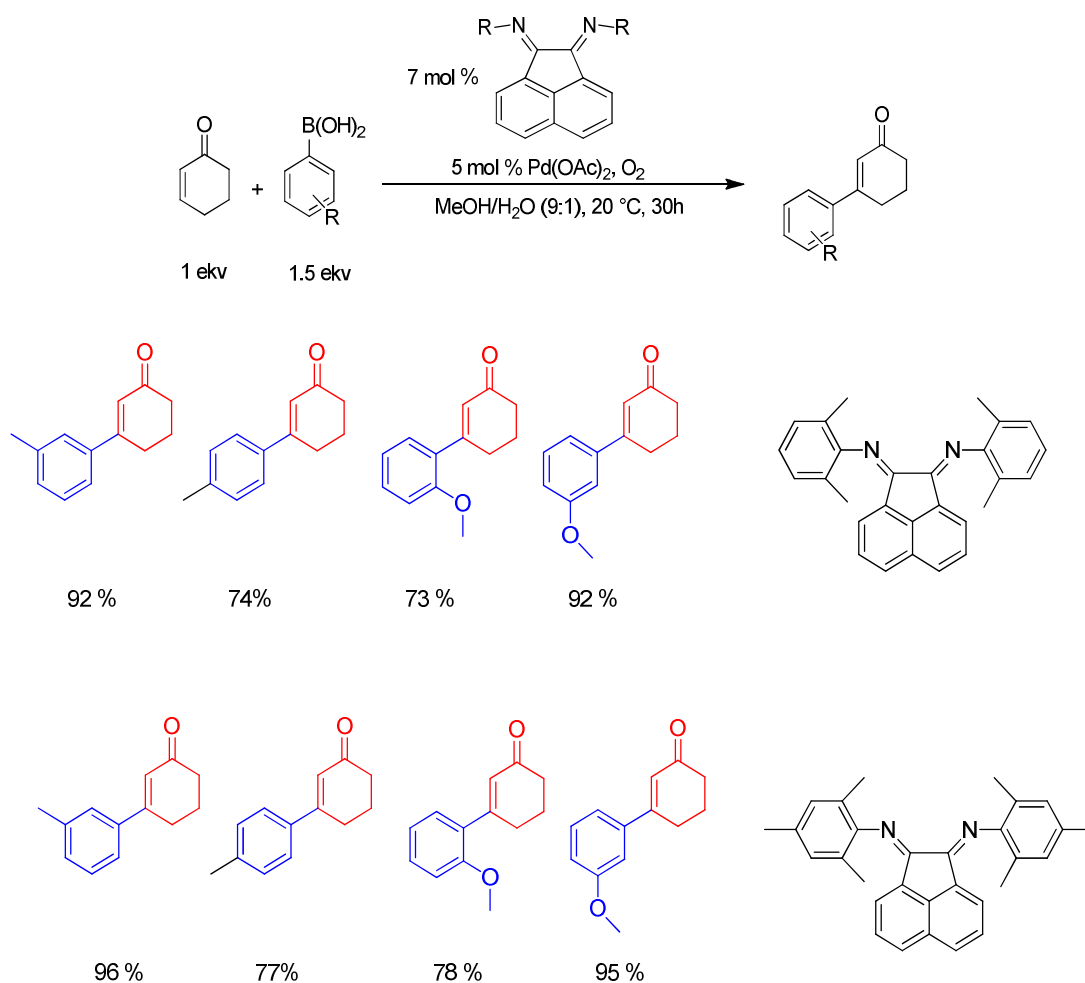
Ulaz Entry	R	Konverzija % Conversion %
1		99
2		90
3		50
5		67
6		80
8		77

Tabela 2. daje rezultate konverzije reakcije između 2-cikloheksen-1-on i fenilborne kiseline sa različitim supstituiranim BIAN ligandima. Konverzija reakcije je izračunata na osnovu GS-MS podataka korištenjem dodekana kao internog standard. Reakcijsko vrijeme za sve reakcije je između 16-30 sati što će se uzeti u obzir prilikom interpretiranja rezultata. Veoma bitno je naglasiti da reakcija sa ligandom (ulaz 1) daje potpunu konverziju u Heckov produkt i reakcija je završena nakon 16 sati što je potvrđeno na osnovu TLC i GC-MS.

Takođe, relacija između strukture i reaktivnosti kompleksa se može posmatrati iz ove tabele. Vidi se da su potrebne grupe u orto položaju anilina kako bi reakcija bila selektivna i dovela do konverzije u Heckov produkt. U ovom istraživanju testirane su metil i izopropil grupe. Izopropil grupe su očigledno prevelike i sterički ometaju paladijum da katalizira reakciju. Metil grupe u *orto*-položaju su se pokazale kao najefikasnije za ovaj tip reakcije. Još jedno objašnjenje se može vidjeti iz tabele 2., a to je efekat metilnih grupa u *para* poziciji anilina. Metilna grupa u *para* poziciji dovodi do ubrzanja reakcije.

Kao što se vidi iz tabele 2. reakcija sa 2,4,6-trimetilanilinom nakon 16 sati daje potpunu konverziju za razliku od reakcije sa 2,6-dimetilanilinom koji je naveden u literaturi. Da bi se bolje objasnio uticaj BIAN liganda koji je sintetiziran sa navedenim u literaturi, izolirana su 4 različita produkta sa ovim ligandima kako bi se poredila njihova efikasnost.



*Slika 9. Poređenje iskorištenja Heckovog produkta sa dva različita BIAN liganda*  
*Figure 9. Comparison of the yields of Heck product with two different BIAN ligands*

U svrhu da se pokaže reaktivnost i selektivnost katalitičkog sistema, korištene su različite aril borne kiseline. Kao spektar bornih kiselina su uzete elektron bogate i elektron siromašne borne kiseline kako bi se pokazala reaktivnost sistema. Reakcijski uslovi koji su korišteni za različite borne kiseline su prikazani na slici 9. Sve reakcije su urađene na 1mmol skali. Nakon ovih podataka se može zaključiti da oba liganda daju izvanrednu selektivnost naspram Heckovog produkta. Takođe reakcija sa ova dva liganda daje gotovu približno iskorištenje reakcije s time da je reakcija sa 2,4,6- anilinom je znatno brža.

## ZAKLJUČCI

Na temelju analize eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti zaključci:

- Iz acenaftendiona i derivata anilina sintetizirano je šest 1,4-diazabutadienskih liganada te iz njih šest odgovarajućih paladijum(II) diimin kompleksa.
- Različiti supstituiraajući anilini mogu dovesti do različitih karakteristika liganda što može imati uticaj na katalitičke karakteristike samog katalizatora. Elektron donorske i akceptorske grupe mogu imati pozitivan efekat na efikasnost katalizatora.
- Rezultati dobivenih istraživanja pokazuju da je Pd(OAc)<sub>2</sub>/BIAN izvrstan katalizator za oksidativnu Heckovu reakciju aril bornih kiselina na sobnoj temperaturi.
- Kinetika reakcije pokazuje visoku selektivnost BIAN liganada za ovaj tip oksidativne Heckove reakcije u poređenju sa do sada korištenim 2,9 - dimetilfenantrolinom (Dmphen).
- Struktura BIAN liganada ima veliki uticaj na konverziju reakcije tako da su grupe u *orto* položaju anilina potrebne kako bi Heckova reakcija bila selektivna.
- Ovo istraživanje predstavlja novi i selektivan postupak za sintezu opisanih komponenata zbog toga što većina od njih nije do sada sintetisana oksidativnom Heckovom procedurom.

## LITERATURA

1. Oestrich M: The Mizoroki-Heck Reaction, John Wiley & Sons, (2009).
2. Heck R.F: Allylation of aromatic compounds with organopalladium salts. J. Am. Chem. Soc. **90** (20) (1968) 5531–5534.
3. Cho C. S., S.J. Uemura: Palladium-catalyzed cross-coupling of aryl and alkenyl boronic acids with alkenes via oxidative addition of a carbon-boron bond to palladium(0). Organomet. Chem. **45** (1993) 85–92.
4. Du X., Du Mori, M. Suguro, K. Hirabayashi, A. Mori: Mizoroki–Heck Type Reaction of Organoboron Reagents with Alkenes and Alkynes. A Pd(II)-Catalyzed Pathway with Cu(OAc)<sub>2</sub> as an Oxidant. Org. Lett. **3** (21) (2001) 3313–3316.
5. Jung Y. C., R.K. Mishra, C.H. Yoon, K.W. Jung: Oxygen-Promoted Pd(II) Catalysis for the Coupling of Organoboron Compounds and Olefins. Org. Lett. **5** (13) (2003) 2231–2234.
6. Yoon C.H., K.S. Yoo, S.W. Yi, R.K. Mishra, K.W. Jung: Oxygen-Promoted Palladium(II) Catalysis: □ Facile C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) Bond Formation via Cross-Coupling of Alkenylboronic Compounds and Olefins. Org. Lett. **6** (22) (2004) 4037–4039.
7. Andappan M.M.S., P. Nilsson, H. von Schenk, H. Larhed: Dioxygen-Promoted Regioselective Oxidative Heck Arylations of Electron-Rich Olefins with Arylboronic Acids. J. Org. Chem. **69** (16) (2004) 5212–5218.
8. Andappan M.M.S., P. Nilsson, H. Larhed: The first ligand-modulated oxidative Heck vinylation. Efficient catalysis with molecular oxygen as palladium(0) oxidant. Chem. Comm. (2004) 218–219.
9. Yoo S., C.H.K. Yoon, K.W. Jung: Oxidative Palladium(II) Catalysis: □ A Highly Efficient and Chemoselective Cross-Coupling Method for Carbon–Carbon Bond Formation under Base-Free and Nitrogenous-Ligand Conditions. J. Am. Chem. Soc. **128** (50) (2006) 16384–16393.
10. Likhari P.R., M. Roy, S. Roy, M.S. Subhas, M.L. Kantam, B. Sreedhar: Highly Efficient and Reusable Polyaniline-Supported Palladium Catalysts for Open-Air Oxidative Heck Reactions under Base- and Ligand-Free Conditions. Adv. Syn. Catal. **350** (13) (2008) 1968–1974.
11. Lindh J., J. Savmarker, P. Nilsson, P.J.R. Sjöberg, M. Larhed: Synthesis of Styrenes by Palladium(II)-Catalyzed Vinylation of Arylboronic Acids and Aryltrifluoroborates by Using Vinyl Acetate. Chem. Eur. J. **15** (18) (2009) 4630–4636.



12. Adamo C., C. Amatore, I. Ciofini, A. Jutand, H. Lakmini: Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: □ Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (21) (2006) 6829-6836.
13. de Meijere A., F. Diederich: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed. Wiley-VCH, (2004).
14. Trost B.M., C. Jiang: Catalytic Enantioselective Construction of All-Carbon Quaternary Stereocenters. *Synthesis*. **3** ( 2006) 369-396.
15. Alexakis A., C. Benhaim: Enantioselective Copper-Catalysed Conjugate Addition. *Eur. J. Org. Chem.* **19** ( 2002) 3221-3236.
16. d'Augustin M., L. Palais, A. Alexakis: Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition to Trisubstituted Cyclohexenones: Construction of Stereogenic Quaternary Centers: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (9) (2005) 1376-1378.
17. Suzuki A: Cross-coupling reactions via organoboranes. *J. Organomet. Chem.* **653** (2002) 83-90.

## THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF DIIMINE LIGANDS FOR THE OXIDATIVE HECK REACTION

*Jasmin Suljagić,*  
Faculty of Technology, University of Tuzla, Tuzla, B&H

*Carbon-carbon bond forming reactions are very important in the field of organic synthetic chemistry. The oxidative Heck reaction was discovered in 1969 by Richard F. Heck, but it only caught interest when the group of Uemura discovered boronic acids could be used in the reaction. Where normal Heck reactions need a base to complete the catalytic cycle, the oxidative Heck reaction uses molecular oxygen to regenerate the catalyst. This is an advantage when working with base sensitive compounds. Since the catalytic cycle differs from the normal Heck reaction, the oxidative Heck reaction makes use of different kinds of substrates because there is no oxidative addition, but a transmetalation that takes place at the beginning of the catalytic cycle. Boronic acids, triethoxysilanes and trifluoroborates are good substrates for this reaction. Bidentate nitrogen ligands are the most versatile ligands for these reactions due to their interesting properties, namely, their ability to facilitate the efficient reoxidation of palladium(0) to palladium(II) by molecular oxygen, their low cost, and their high oxygen- and moisture-stability when compared to their phosphine ligands. A widely used ligand for this type of oxidative Heck reactions is dimethyl-phenanthroline (DmPhen). This readily available and cheap ligand has been used for the coupling of boronic acids. However, when substrates like cyclohexenone and sterically hindered boronic acids are used, the DmPhen-Pd-complex produces sideproducts like homocoupling and phenols, lowering the yield. Recently it was discovered that BIAN ligands can catalyze oxidative Heck reactions in more efficient ways than the previously used ligands. This study shows the synthesis and application of a new family of BIAN ligands for the reaction between 2-cyclohexen-1-one and phenylboronic acid, and gives a relationship between the structure and activity for this ligands. For the characterization of the synthesized diimine ligands **nuclear magnetic***

*resonance spectroscopy, gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) and mass spectrometry (MS) have been used.*

**Key words:** *oxidative Heck reaction, palladium, cross coupling, diimine ligands*

*Rad primljen: 02. 04. 2014.*

*Rad prihvaćen: 02. 07. 2014.*