

ABSTRAKT

Byly prozkoumány nové přístupy k použití alkynů ve [2+2+2] cykloadicích katalyzovaných přechodnými kovy a ve fotochemických [2+2] cykloadicích s ohledem na potenciální aplikace těchto transformací.

Nejprve byla vyvinuta zcela chemo- a regioselektivní intermolekulární kocyklotrimerizace vnitřních alkynů s komerčně dostupným ethynylboronátem katalyzovaná komplexem Ru a její mechanismus byl studován pomocí DFT kalkulací. Nově zavedená metoda umožňuje přímou přípravu různých substituovaných 1,4-diborylovaných benzenů, které mohou sloužit jako multifunkční intermediáty v organické syntéze. Tyto sloučeniny mohou být použity v křížových párovacích reakcích, karbonylacích a oxidacích, které vedou k přípravě široké škály substituovaných arenů, jako jsou například, přírodní látky mirandamycin a violaceoid C.

Za druhé byla provedena srovnávací studie katalytických a nekatalytických fotocykloadic mezi alkyny a chinony. Na rozdíl od nedávných publikací, pouhé ozáření viditelným světlem stačí k získání nejen produktů [2+2] cykloadicí, ale i několika produktů kaskádových reakcí. V závislosti na struktuře použitého chinonu se tedy převládá buď karbo- nebo heterocykloadiční mechanismus, který vede buď k anulovaným cyklobutenům, nebo k reaktivním *para*-chinonmethidům. Zkoumání chemo- a regioselektivity těchto reakcí umožnilo opravit tři dříve popsané druhy produktů a vytvořit spojení mezi nekatalytickými a katalytickými protokoly. Především bylo zjištěno, že fotochemicky generované *para*-chinonmethidy hladce reagují s uhlíkovými a heteroatomovými nukleofily i v nepřítomnosti dalších činidel, což vytváří příležitosti pro vývoj nových kaskádových reakcí zahrnujících alkyny a chinony.

Celkově tato práce ilustruje, jak mohou být nové synteticky užitečné intermediáty připraveny z alkynů a jiných snadno dostupných výchozích látek pomocí katalytických a fotochemických cykloadičních reakcí.