

Wykorzystanie nietypowych prekursorów rodników w reakcjach z elektrofilami

mgr Joanna Turkowska

promotor: prof. dr hab. Dorota Gryko

Rozwój chemii organicznej pobudzany jest nieustannym wprowadzaniem nowych narzędzi syntetycznych do zestawu dostępnych metodologii. Wymagania stawiane przez nowoczesną chemię są jednak wysokie i obejmują wysoką tolerancję grup funkcyjnych, brak konieczności używania grup zabezpieczających, selektywność, stosowanie nietoksycznych reagentów i katalizatorów, łagodne warunki reakcji i niskie koszty. Odpowiedzią na powyższe potrzeby często okazują się metody oparte na reakcjach rodnikowych. Aby umożliwić tworzenie nieznanych dotąd struktur organicznych konieczne, jest identyfikowanie nowych prekursorów rodników i planowanie nietypowych ścieżek reakcji.

Jedną z obiecujących grup potencjalnych prekursorów rodników są małe związki cykliczne i policykliczne. Ich wysoka energia naprężenia sprawia, że wykazują one nadzwyczajną reaktywność, która może być wykorzystana do tworzenia niezwykle wartościowych produktów.

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowych metod generowania rodników alkilowych z nietypowych prekursorów i zastosowanie ich w reakcjach z elektrofilami.

W pierwszej części pracy wykorzystałam wykazujące właściwości elektrofilowe bicyklo[1.1.0]butany, które posłużyły jako prekursorzy rodników cyklobutylowych generowanych w reakcji katalizowanej pochodną witaminy B₁₂. Połączenie tej transformacji z niklowym cyklem katalitycznym umożliwiło przeprowadzenie reakcji z elektrofilami w postaci jodków arylowych.

W drugiej części pracy zbadalam możliwość wykorzystania w roli prekursorów rodników alkilowych donorowo-akceptorowych cyklopropanów. Zastosowanie witaminy B₁₂ w roli katalizatora umożliwiło wygenerowanie rodnika na podstawionym grupą donorową atomie węgla, co skutkowało odwróceniem regioselektywności w reakcji z elektrofilowymi olefinami.

W ostatniej części badań podjęłam próbę wykorzystania aldehydów jako prekursorów rodników alkilowych. Zastosowanie benzotiazoliny w roli grupy aktywującej pozwoliło na przeprowadzenie reakcji z aktywowanymi olefinami.