

Tytuł pracy: Otrzymywanie allenów na drodze eliminacji β -ketosulfonów

Autor: Alicja Wasilewska-Rosa

Promotor: dr hab. Rafał Loska

STRESZCZENIE

Alleny są unikalną grupą związków organicznych ze względu na obecność dwóch skumulowanych wiązań podwójnych. Ich bogata reaktywność wykorzystywana jest w reakcjach otrzymywania złożonych związków organicznych, w tym makrocyklicznych oraz heterocyklicznych, dlatego też alleny znajdują zastosowanie jako związki przejściowe w syntezie związków naturalnych oraz farmaceutyków. Mają duży potencjał syntetyczny, ale ograniczona ilość uniwersalnych metod ich syntezy sprawia, że stale poszukiwane są nowe.

Jest niewiele ścieżek otrzymywania allenów, w których stosuje się substraty inne niż alkohole propargilowe oraz nie używa się metali przejściowych. Jedną z nich są reakcje eliminacji. Większość znanych metod opiera się na wykorzystaniu substratów zawierających grupę opuszczającą przy wiązaniu podwójnym C=C. Znacznie mniej jest takich, w których grupa opuszczająca znajdowałaby się przy alifatycznym atomie węgla.

Niniejsza praca opisuje badania dotyczące opracowania nowej metody syntezy allenów w reakcji zasadowej eliminacji. Opiera się ona na reakcji olefinacji Julia-Kocińskiego. W syntezie wykorzystano niestosowane jak dotąd β -ketosulfony heteroarylowe zawierające czteropodstawiony węgiel α , co miało prowadzić do otrzymania allenów zamiast alkenów lub alkinów, jak w przypadkach stosowanych wcześniej substratów.

Praca składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale pierwszym opisane są najczęściej stosowane metody syntezy allenów, m.in. reakcje przegrupowania, homologacji, substytucji nukleofilowej, eliminacji oraz reakcje z zastosowaniem metali przejściowych. W drugim rozdziale opisane są badania dotyczące otrzymywania β -ketosulfonów zawierających różne grupy arylowe, a także badania nad opracowaniem nowej metody syntezy allenów w reakcji eliminacji β -ketosulfonów. Trzecia część to zbiór eksperymentów wykonanych podczas prowadzonych badań, oraz dane analityczne otrzymanych związków.

Podczas wykonywania badań opracowana została regioselektywna metoda syntezy allenów, pozwalająca otrzymać produkty w łagodnych warunkach w obecności słabej zasady i bez stosowania metali przejściowych. Została ona skutecznie zastosowana do otrzymywania różnie

podstawionych allenów, co istotne wskazano stereospecyficzny charakter opracowanej reakcji, który wykorzystano w enancjoselektywnej syntezie allenu z wykorzystaniem pomocnika chiralnego.