

ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr. inż. PAWŁA MACIEJA KURACHA

OTRZYMYWANIE BIMETALICZNYCH UKŁADÓW ZAWIERAJĄCYCH ATOM BORU I ICH ZASTOSOWANIE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

PROMOTOR: Dr hab. inż. Sergiusz LULIŃSKI

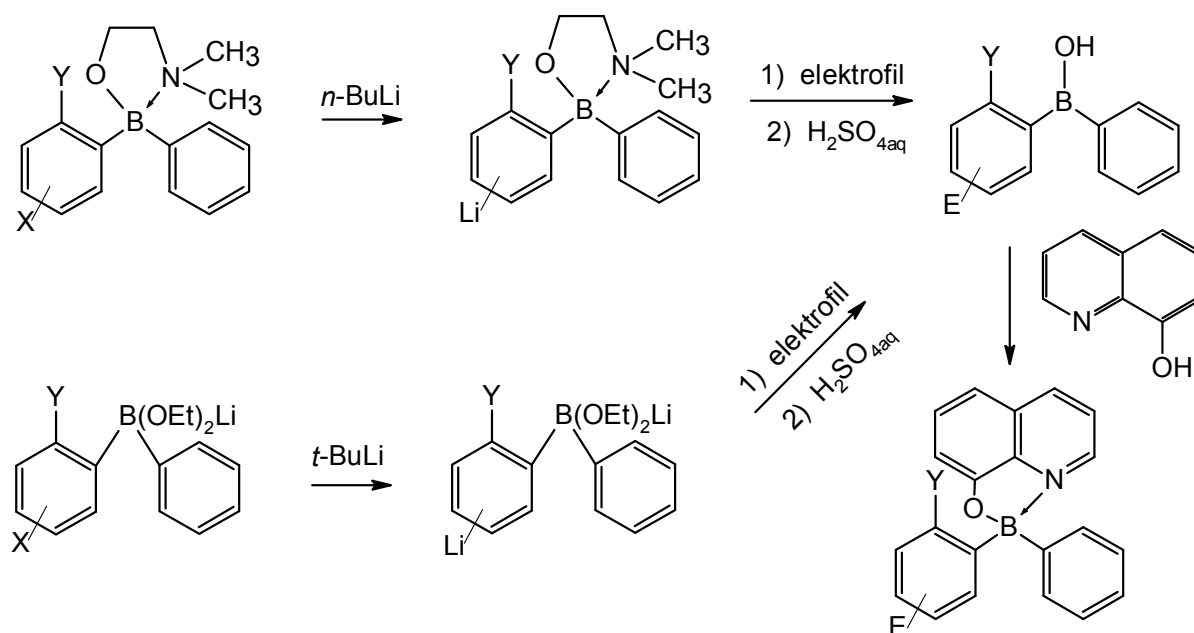
STRESZCZENIE

Związki aromatyczne zawierające atom boru od wielu lat cieszą się dużym zainteresowaniem chemików. Obecnie chemia tych układów stanowi bardzo intensywnie rozwijający się obszar badań, ponieważ są one wykorzystywane coraz szerzej w syntezie organicznej, a także innych dziedzinach takich jak inżynieria materiałowa, chemia analityczna i medyczna.

Podstawowym celem pracy było rozszerzenie stanu wiedzy na temat chemii bimetalicznych aromatycznych układów zawierających atom boru z naciskiem na następujące zagadnienia:

- syntezę nieotrzymanych wcześniej bimetalicznych układów diaryloborinowych podstawionych atomem litu i ich zastosowanie w funkcjonalizacji tej klasy związków;
- wykorzystanie aromatycznych układów litowo–borowych w syntezie siliowanych aryloboranów jako substratów w reakcjach chemoselektywnego elektrofilowego *ipso*–desililowania (jodowania, acylowania).

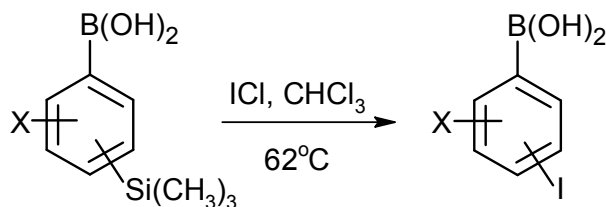
W pracy sprawdzono możliwość generowania bimetalicznych arylowych pochodnych litowo–borowych związków diaryloborinowych, w których atom boru był zabezpieczony przed atakiem zasad i czynników nukleofilowych w formie estru z *N,N*-dimetyloetanolaminą i w formie anionu diarylo(dialkoksy)boronianowego. (Schemat 1).



Schemat 1

Oba zabezpieczenia atomu boru w układach diaryloborinowych okazały się skuteczne, ponieważ nie zaobserwowano ataku alkilolitów na atom boru. Zastanawiający jest fakt, że wymiana halogen–lit przebiegała bardziej efektywnie w przypadku, gdy atom boru był zabezpieczony w formie anionu boronianowego – mimo względnej dezaktywacji halogenu spowodowanej obecnością ujemnego ładunku – niż wówczas, gdy atom boru zabezpieczono w formie estru z *N,N*-dimetyloetanoloaminą.

Celem pracy było także zbadanie reakcji kwasów aryloboronowych podstawionych grupą trimetylosililową z reagentami elektrofilowymi, a przede wszystkim chlorkiem jodu ICl. W ramach tego zagadnienia konieczne było otrzymanie na wstępie szeregu nowych sililowanych pochodnych aryloborowych. Po dobraniu odpowiednich warunków prowadzenia reakcji udało się selektywnie i wydajnie wymienić grupę trimetylosililową na atom jodu w obecności niezabezpieczonej grupy boronowej B(OH)₂ (Schemat 2).



X = F, Cl, Br, CN, CF₃, CHO

Schemat 2

Powyższa reakcja jest bardzo interesująca z punktu widzenia syntezy organicznej. Pozwala ona bowiem na wymianę stosunkowo odpornej chemicznie grupy trimetylosililowej – składną używanej niejednokrotnie do zabezpieczania najbardziej reaktywnej (w sensie C-H kwasowości) pozycji w pierścieniu aromatycznym – na atom jodu, co pozwala na dalsze przekształcenia, w tym zwłaszcza oparte na katalizowanych reakcjach sprzęgania Suzuki–Miyaura. Ponadto opisywana reakcja daje możliwość syntezy kwasów aryloboronowych podstawionych atomem jodu w pozycji *orto* do grupy boronowej. Są one trudno dostępne innymi metodami. Dość szybki przebieg reakcji w stosunkowo łagodnych warunkach pozwala na selektywną wymianę krzem–jod, podczas gdy grupa dihydroksyboronowa B(OH)₂ pozostaje nienaruszona. Metoda ta może być konkurencyjna wobec innych metod wprowadzania atomu jodu do pierścienia, np. reakcji Sandmeyera. Arylotrimetylosilany podstawione grupą boronową są trwalsze i łatwiej dostępne niż borylowane aniliny, a reakcja *ipso*–jodowania przebiega na ogół bardziej selektywnie. Ponadto wykazano (na przykładzie kwasów 3,5-difluoro-4-jodofenyloboronowego i kwasu 2,5-dijodo-1,4-fenylenodiboronowego), że otrzymane związki mogą ulegać polimeryzacji zgodnie z ogólnym mechanizmem reakcji Suzuki-Miyaura w obecności octanu palladu(II) jako katalizatora.