

**KONKURENCYJNOŚĆ LITOWANIA W PIERŚCIENIU AROMATYCZNYM  
WZGLĘDEM REAKCJI W POZYCJI ALIFATYCZNEJ  
ZAWIERAJĄCEJ ATOM WĘGLA LUB KRZEMU O HYBRYDYZACJI  $sp^3$   
W OPARCIU O WYBRANE UKŁADY ALKILO-ARYLOWE**

**dr inż. Tomasz Kliś**

*Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska*

Związki litoorganiczne stanowią atrakcyjne reagenty w syntezie organicznej umożliwiające tworzenie złożonych układów, w tym wielu związków biologicznie czynnych [1,2]. Zazwyczaj reakcje z ich użyciem polegają na generowaniu litopochodnej poprzez wymianę lit-halogen lub deprotonowanie w cząsteczkach arenów za pomocą alkilolitów, po czym następuje reakcja z elektrofilem. Z uwagi na dużą reaktywność związków litoorganicznych, ich synteza wyklucza stosowanie substratów zawierających dodatkowe grupy o charakterze elektrofilowym, gdyż może to prowadzić do zachodzenia konkurencyjnych reakcji w stosunku do założonego kierunku przemiany. Jedną z grup substratów poddawanych reakcjom litowania są różnego rodzaju związki aromatyczne zawierające fragmenty alifatyczne. Silnie zasadowy charakter związków litoorganicznych może prowadzić do konkurencyjnych reakcji deprotonowania przy alifatycznych atomach węgla. Mimo, że mechanizm reakcji litowania jest stosunkowo dobrze poznany, dotychczas nie prowadzono systematycznych prac nad konkurencyjnymi reakcjami litowania w pierścieniu aromatycznym i w pozycji alifatycznej.

Podczas seminarium przedstawione zostaną wyniki badań nad reakcjami tworzenia litopochodnych w układach alkilo-aromatycznych takich jak: etery arylo-benzyłowe, sulfidy arylo-benzyłowe, bisulfidy arylo-alkilowe oraz bis(pirazolilo)alkany. W zależności od warunków reakcji możliwe jest selektywne wprowadzanie atomu litu do pierścieni aromatycznych, w pozycję alifatyczną, lub w obie pozycje jednocześnie. Otrzymane mono- oraz di-litopochodne posłużyły min. do syntezy kwasów aryloboronowych w reakcji z trialkoksyboranami oraz do otrzymywania bimetalicznych układów boro-litowych, nowoczesnych reagentów w syntezie organicznej [3]. Dodatkowo po raz pierwszy wykazano reaktywność grupy  $-SiHMe_2$  w stosunku do arylolitów. Odkryta reakcja posłużyła do opracowania nowej metody otrzymywania heterocyklicznych silanów [4].

[1] Clayden, J. In *Organolithiums: Selectivity for synthesis*; Baldwin, J. E., Williams, R. M., Eds.; Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. XXIII; Pergamon: Amsterdam, **2002**.

[2] Remote-substituent-directed metalations of arenes, Kliś, T., Luliński, S., Serwatowski, J.; *Current Organic Chemistry*, **2008**, 12(17), 1479.

[3] Formation and synthetic applications of metalated organoboranes, Kliś, T., Luliński, S., Serwatowski, J.; *Current Organic Chemistry*, **2010**, 14(20), 2549.

[4] Influence of the silyl group on the reactivity of some ortho-lithiated aryl-alkyl sulfides, Durka, K., Kliś, T., Serwatowski, J., Woźniak, K.; *Organometallics* **2013**, 32(11), 3145.