

## Otrzymywanie wybranych fluorowco- i cyjanopochodnych arylolitowych i ich zastosowanie w syntezie

dr inż. Sergiusz Luliński

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny*

Związki litoorganiczne mają bardzo duże znaczenie jako reagenty szeroko stosowane we współczesnej syntezie organicznej. Dotyczy to także związków arylolitowych z podstawnikami halogenowymi i cyjanowymi, ponieważ (niezależnie od reakcji z udziałem wiązania węgiel–lit) możliwe są także różnorodne przekształcenia z udziałem tych grup funkcyjnych.

Przeprowadzono badania nad syntezą wybranych fluorowco- i cyjanopochodnych arylolitowych w oparciu o reakcję metalacji i wymiany halogen–lit. Zbadano reakcję metalacji wybranych podstawionych halobenzenów. Stwierdzono, że zastosowanie reagentów elektrofilowych *in situ* umożliwia wychwycenie nietrwałych produktów metalacji. Ponadto zbadano efekty kierujące dalekiego zasięgu wybranych grup funkcyjnych w metalacji 1,4-dihalobenzenów (Hal = F, Cl, Br).

Zbadano wymianę halogen–lit w reakcjach podstawionych dibromo- i bromojodobenzenów z *n*-butylolitem i określono wpływ podstawnika na selektywność reakcji. Stwierdzono, że wymiana jod–lit zachodzi szybciej niż brom–lit – nawet wtedy, gdy brom jest silnie aktywowany przez sąsiadującą z nim grupę elektronoakceptorową. Wykazano, że w syntezie pochodnych litowych benzonitryli (w reakcjach bromobenzonitryli z *n*-butylolitem) kluczowe znaczenie ma właściwy tryb łączenia reagentów oraz rodzaj rozpuszczalnika.

Przeprowadzono badania nad generowaniem bimetalicznych aromatycznych związków borowo-litowych. Otrzymano *orto*-litową pochodną estru kwasu fenyloboronowego z *N*-butylodietanoloaminą, a następnie użyto ten reagent do otrzymywania *orto*-podstawionych kwasów fenyloboronowych i benzoksaboroli.

Zastosowano reakcję metalacji w syntezie pochodnych litowych estrów haloaryloboronowych z *N*-butylodietanoloaminą. Stwierdzono, że reakcja ta przebiega efektywnie dla substratów posiadających przynajmniej dwa atomy fluorowca związane z pierścieniem aromatycznym.

Opracowano metodę generowania pochodnych bimetalicznych typu  $\text{Li}[(\text{LiAr})\text{B}(\text{OR})_3]$  z dijobenzenów i niektórych dibromobenzenów. Metoda ta umożliwia syntezę różnych podstawionych kwasów aryloboronowych bez konieczności wydzielenia produktów pośrednich.