

Nowe podejście metodologiczne do syntezy ligandów difosfinowych

Magdalena Jaklińska

Promotor: dr hab. Marek Stankevič

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa porusza zagadnienie dotyczące opracowania nowej metodologii syntezy *P*-stereogennych 1,2-di(fosfino)cycloheksanów wykorzystującej enancjomerycznie czyste produkty redukcji Bircha związków fosforoorganicznych.

Addycja związków typu $>P(X)H$ (gdzie $X = O$, wolna para elektronowa) do pochodnych cycloheksadienylofosfin prowadzi do otrzymania mieszaniny dwóch produktów addycji Michaela: 3,4-di(fosfinoilo)cycloheksenu (główny produkt reakcji) i 2,3-di(fosfinoilo)cycloheksenu (powstały w wyniku izomeryzacji pierwotnego produktu) z dobrymi wydajnościami i nadmiarami diastereomerycznymi. Niestety, otrzymane produkty wykazywały się dużą odpornością na uwodornienie wiązania podwójnego węgiel-węgiel obecnego w pierścieniu cycloheksenyowym. Dlatego też opracowana została alternatywna ścieżka syntezy 1,2-di(fosfinoilo)cycloheksanów z tlenku (cycloheks-1-enylo)fosfiny. Najtrudniejszy okazał się natomiast etap redukcji wiązań $P=O$ w otrzymanych adduktach. Udało się przeprowadzić redukcję jedynie jednego wiązania fosforylowego prowadzącą do otrzymania odpowiednich monotlenków difosfin.

Przeprowadzono również syntezę optycznie czystych *P*-chiralnych *trans*-3,4-di(fosfinoilo)cycloheksenów, 2,3-di(fosfinoilo)cycloheksenów, i *trans*-1,2-di(fosfinoilo)cycloheksanów wywodzących się z optycznie czystego tlenku (R_P)-*tert*-butylofenylofosfiny, których strukturę przestrzenną określono na podstawie analizy konformacyjnej i analizy 1H NMR. Konfiguracja absolutna ($S_P, 1R, 2R$)-*trans*-1-(*t*-butylofosfinoilo)-2-(difenylofosfinoilo)cycloheksanu została dodatkowo potwierdzona za pomocą analizy rentgenostrukturalnej. Zaproponowano również wyjaśnienie stereochemicznego przebiegu reakcji addycji Michaela związków typu $>P(X)H$ (gdzie $X = O$, wolna para elektronowa) do produktu redukcji Bircha i jego pochodnych. Okazało się, że konfiguracja absolutna na atomach węgla α w produkcie addycji Michaela zależy od zastosowanej zasady. W przypadku użycia litoorganicznych

zasad (*n*-BuLi czy LDA) reakcja zachodziła z retencją konfiguracji na nowo generowanych centrach chiralności. Natomiast przy zastosowaniu *t*-BuOK czy EtONa reakcja zachodziła poprzez podwójną epimeryzację karboanionów.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano również metodę syntezy 1,3-di(fosfinoilo)cykloheksanów na drodze addycji tlenków drugorzędowych fosfin do produktów redukcji Bircha.