

Streszczenie pracy doktorskiej

Temat: Dekonstrukcja pochodnych trifenylofosfiny jako nowa metoda syntezy niesymetrycznie podstawionych pochodnych trzeciorzędowych fosfin.

Zaprezentowana rozprawa doktorska porusza tematykę syntezy niesymetrycznie podstawionych pochodnych trzeciorzędowych fosfin na drodze kilku różnych modyfikacji tlenu trifenylofosfiny. Związki fosforoorganiczne znalazły wiele zastosowań jako substraty oraz reagenty w syntezie organicznej, a w takich procesach jak reakcja Wittiga, kondensacja Wadswortha-Emmons, reakcja Mitsunobu, Staudingera czy Michaelisa-Arbuzova ich znaczenie jest kluczowe. Najszersze zastosowanie w syntezie organicznej znalazły fosfiny będące związkami fosforu(III) posiadającymi wyłącznie wiązania fosfor-węgiel. Są one wykorzystywane jako ligandy w katalizowanych metalami przejściowymi transformacjach, a szczególnie w asymetrycznych reakcjach katalitycznych. Rosnące zapotrzebowanie na tego typu związki rodzi potrzebę ulepszania istniejących procedur bądź opracowywania nowych metod syntezy. Wśród najczęściej stosowanych metod syntezy trzeciorzędowych fosfin i ich pochodnych można wymienić reakcję substytucji nukleofilowej na elektrofilowym atomie fosforu, reakcję substytucji nukleofilowej z użyciem nukleofili fosforowych, reakcję sprzęgania, addycję odczynników fosforoorganicznych do wiązań podwójnych czy reakcję Friedela-Craftsa. Przemiany te na ogół wymagają zastosowania wysoce reaktywnych odczynników fosforoorganicznych takich jak halofosfiny, chlorki kwasów fosfinowych, pierwszo- i drugorzędowe fosfiny, tlenki drugorzędowych fosfin czy estry kwasów fosfinowych i fosfinowych. Konsekwencją użycia tego typu związków jest konieczność prowadzenia reakcji z wykorzystaniem specjalnych technik i procedur, ze względu na ich wrażliwość na działanie wilgoci oraz tlenu atmosferycznego. Wydaje się, iż pożądanym byłoby odnalezienie takiego odczynnika fosforoorganicznego, który nie wykazywałby wszystkich ograniczeń opisanych powyżej dla wysoce reaktywnych odczynników fosforoorganicznych ale mógłby być w możliwie prosty sposób modyfikowany prowadząc do utworzenia niesymetrycznie podstawionych pochodnych trzeciorzędowych fosfin.

W swoich badaniach skupiłam się na opracowaniu metodologii syntezy pochodnych trzeciorzędowych fosfin z wykorzystaniem tlenu trifenylofosfiny w roli substratu. Tlenek ten powstaje w znacznych ilościach jako produkt uboczny między innymi w reakcji Mitsunobu i Wittiga. Tlenek trifenylofosfiny jest związkiem stabilnym na powietrzu i znacznie mniej reaktywnym w porównaniu do wysoce reaktywnych odczynników fosforoorganicznych. Synteza niesymetrycznych pochodnych trzeciorzędowych fosfin z wykorzystaniem tlenu trifenylofosfiny jako substratu jest całkowicie nowym podejściem do syntezy związków fosforoorganicznych zawierających wyłącznie wiązania fosfor-węgiel.

Po przeprowadzeniu wstępnych badań rozpoznawczych na różnych pochodnych trifenylofosfiny określiłam, iż najlepszym substratem w założonych przekształceniach jest tlenek trifenylofosfiny. Następnie poddałam ten tlenek reakcji z serią różnych odczynników

metaloorganicznych, a także reakcji z metalicznym sodem w ciekłym amoniaku i dodatkiem odpowiedniego halogenku alkilowego otrzymując odpowiednie tlenki difenylalkilofosfin oraz tlenki difenylarylofosfin. Otrzymane w wyniku powyższych przemian tlenki difenylometylofosfiny, *t*-butylodifenylfosfiny oraz difenylcykloheksylfosfiny poddałam kolejnej serii reakcji substytucji nukleofilowej przy pomocy odczynników litroorganicznych, reakcji kierowanego *orto*-metalowania, a także reakcji redukcji Bircha/alkilowania otrzymując w ten sposób niesymetrycznie podstawione tlenki trzeciorzędowych fosfin. Przedstawiłam możliwość wykorzystania tlenku *t*-butylo(*o*-jodofenyl)fenylfosfiny otrzymanego na drodze reakcji kierowanego *orto*-metalowania w reakcji sprzęgania krzyżowego otrzymując tlenek zawierający w swej strukturze szkielet bifenylowy.

Dodatkowo otrzymałam chiralne tlenki (*R_P*)-*t*-butylo(*o*-jodofenyl)fenylfosfiny i (*S_P*)-*t*-butylo(*o*-jodofenyl)fenylfosfiny w postaci enancjomerycznie czystej na drodze współkrystalizacji racemicznego tlenku *t*-butylo(*o*-jodofenyl)fenylfosfiny z (-)-TADDOL-em. Tak otrzymane kompleksy poddałam analizie krystalograficznej, za pomocą której ustaliłam konfigurację absolutną tych tlenków.

Otrzymałam także z dobrą wydajnością pochodne fosfafluorenu: tlenek 9-fenyl-9-fosfafluorenu oraz tlenek 9-*t*-butylo-9-fosfafluorenu, a następnie zbadałam ich reaktywność w warunkach reakcji redukcji Bircha oraz w reakcji z odczynnikami litoorganicznymi.