

Streszczenie

1-Haloalkiny stanowią ważną klasę prekursorów szeroko wykorzystywanych w syntezie organicznej. Potencjał 1-haloalkinów jako wszechstronnych reagentów wynika z faktu, że cząsteczki te wykazują zarówno właściwości elektrofilowe jak i nukleofilowe. Liczne doniesienia literaturowe pokazują, że związki te są powszechnie używane jako bloki budulcowe w reakcjach sprzęgania prowadzonych zarówno w warunkach katalitycznych jak i bez użycia katalizatorów.

Celem niniejszej rozprawy było wykorzystanie 1-haloacetylenów w reakcjach utleniającej addycji oraz sprzęgania z cząsteczkami organicznymi o wysokiej nukleofilowości, izolacja otrzymanych pochodnych oraz ich charakterystyka. Założono wykorzystanie metody bezrozpuszczalnikowej, polegającej na ucieraniu reagentów (w moździerzu lub młynku kulowym) na podłożu stałym.

W wyniku przeprowadzonych prac w pierwszej kolejności otrzymano serię pochodnych azulenów zawierających łańcuch etynylowy lub poliynowy. Pochodne otrzymano metodą bezpośredniego alkinyłowania C-H azulenów w warunkach bezrozpuszczalnikowych oraz bez katalizatorów reakcji. Dodatkowo, poprzez zmianę stechiometrii reakcji wykazano, że możliwe jest wydzielenie produktów podwójnej addycji azulenu do najbardziej reaktywnych 1-haloalkinów.

Na koniec, w celu zademonstrowania użyteczności pochodnych z fragmentem $(C\equiv C)_2$ jako substratów do dalszych modyfikacji chemicznych, otrzymano pochodne azulenu zawierające pierścienie tiofenowe. Szczególnie dużą uwagę poświęcono charakterystyce otrzymanych pochodnych. Wszystkie związki zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą metod NMR (1H , ^{13}C), UV-Vis, IR oraz HRMS(ESI). Pięć związków zostało scharakteryzowanych za pomocą rentgenografii strukturalnej.

W kolejnym etapie wykorzystano prekursory alkinyłowe do przeprowadzenia reakcji odwróconego sprzęgania Sonogashiry z pentafulwenami oraz innymi związkami aromatycznymi (w tym heterocyklicznymi). W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano trzy etynylowe pochodne fulwenenów oraz jedną pochodną fulwenu z fragmentem $(C\equiv C)_2$.

Otrzymane pochodne zostały scharakteryzowane za pomocą metod NMR (^1H , ^{13}C), IR oraz HRMS(ESI).

W dalszej części badań przeprowadzono serię reakcji pomiędzy 1-haloalkinami, a prekursorem irydowym $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (nie zostały przedstawione w rozprawie, gdyż mój wkład pracy w ten projekt był stosunkowo niewielki i trudny „do wyizolowania”) oraz prekursorów z grupą estrową, a aminami aromatycznymi oraz indoliną, w wyniku czego otrzymano dwa znane w literaturze ketoamidy. Następnie przetestowano reakcję odwróconego sprzęgania Sonogashiry pomiędzy 1-haloalkinami, a związkami heterocyklicznymi. Sprawdzono różne podłoża oraz metody mielenia (młynek kulowy lub moździerz).