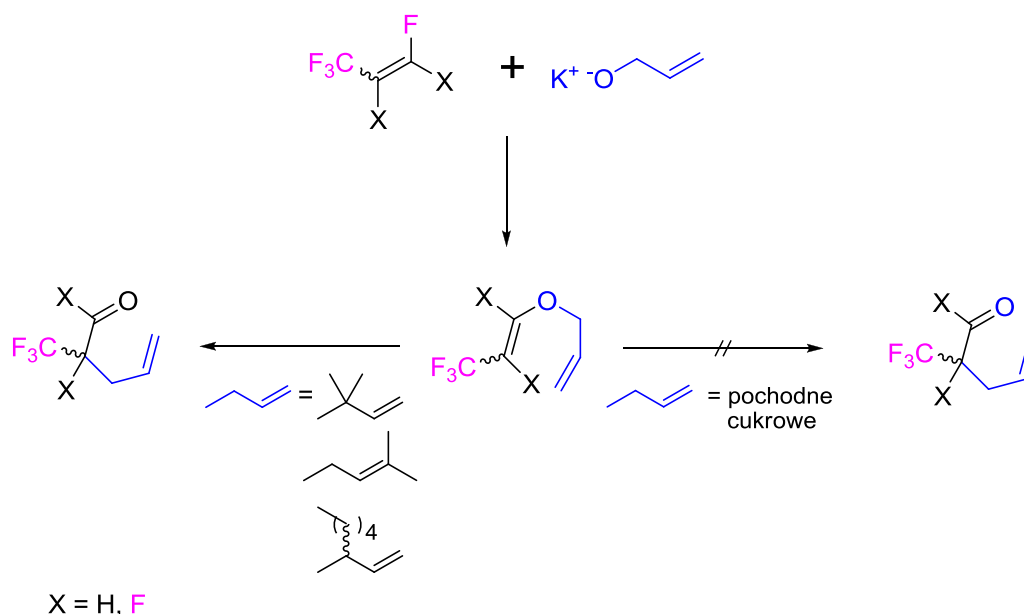


Od lat chemia organicznych związków fluoru stanowi obiekt badań wielu naukowców na całym świecie. Nic w tym dziwnego, jeśli wziąć pod uwagę korzyści, jakie może za sobą nieść podstawienie atomu wodoru atomem fluoru w cząsteczce związku organicznego. Zmiany te mogą dotyczyć takich własności, jak lipofilowość, kwasowość czy trwałość termiczna i chemiczna cząsteczki. Wyjątkowy, a nierzadko zaskakujący i nie do końca przewidywalny wpływ atomu/atomów fluoru na właściwości związków organicznych zachęca badaczy do poszukiwania coraz nowszych i skuteczniejszych metod wprowadzania go do tychże związków oraz syntezy nowych pochodnych fluoroorganicznych. Na szczególne zainteresowanie zasługują metody wykorzystujące dostępne już związki fluoru, wśród nich przegrupowania sigmatropowe związków fluorowanych.

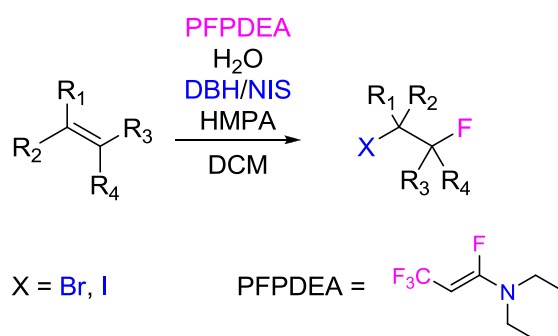
Niniejsza rozprawa została poświęcona badaniom reakcji otrzymywania oraz przegrupowania Claisena fluorowanych eterów allilowo-winylowych. Fluorowane etery winyłowe stanowią ważną grupę związków używanych np. do produkcji chemo- i termostabilnych polimerów. Otrzymuje się je w reakcji typu one-pot, która składa się z dwóch etapów: wygenerowania alkoholanu allilowego oraz jego addycji typu Michaela do fluorowanej olefiny i następnie eliminacji anionu F^- . W zależności od struktury, otrzymane etery ulegały, bądź nie, przegrupowaniu Claisena (Schemat 1).



Schemat 1. Otrzymywanie i przegrupowanie Claisena fluorowanych eterów allilowo-winylowych

Przegrupowanie Claisena, czyli reakcja przekształcenia eteru allilowo-winylowego w nienasycony związek karbonylowy, przeprowadzone na związkach fluorowanych umożliwia otrzymanie szerokiej gamy α -trifluorometylo- γ,δ -nienasyconych związków karbonylowych. Ze względu na obecność trzech reaktywnych centrów modyfikowalnych (grupy karbonylowej, kwasowego atomu wodoru w pozycji α do niej oraz wiązania podwójnego) mogą one stanowić bloki budulcowe o potencjalnym zastosowaniu przy projektowaniu bardziej skomplikowanych struktur, jak chociażby leki.

W toku badań opracowano również nową metodykę przeprowadzania reakcji halofluorowania olefin, czyli jednoczesnej addycji fluoru i innego halogenu, jak brom czy jod, do wiązania podwójnego. Wykorzystuje ona zsyntetyzowany w naszej grupie badawczej odczynnik fluorujący – addukt 1,1,3,3,3-pentafluoropropenu i dietyloaminy (PFPDEA), jako źródło jonów fluorkowych (Schemat 2). Metoda ta została zastosowana w reakcjach modelowych olefin alifatycznych, cyklicznych i aromatycznych, dając oczekiwane produkty z dobrymi wydajnościami w wysoce regioselektywny sposób. Docelowo posłużyła ona także do modyfikacji związków powstałych w wyniku przegrupowania Claisena pochodnych fluorowanych.



Schemat 2. Halofluorowanie olefin z użyciem PFPDEA, jako źródła jonów F^-

Wszystkie otrzymane związki, jak np. 24 nieopisane dotąd w literaturze etery pochodne pento- i heksofuranozy, zostały scharakteryzowane przy użyciu metod spektroskopowych NMR.