

Wykorzystanie reakcji przegrupowania eterów winylowych, alkoksydienów i alkoksyalenów w syntezie wysoce sfunkcjonalizowanych olefin, enonów i związków karbocyklicznych.

Metodologie tworzenia nowych wiązań *węgiel-węgiel* są jednymi z kluczowych reakcji w syntezie organicznej. Szczególnie istotne są te, które prowadzą do zwiększenia złożoności cząsteczki lub jej użyteczności a także przebiegają w sposób regio- i stereoselektywny, przy zastosowaniu możliwie łagodnych warunków reakcji. W chemii organicznej, istnieje wiele strategii syntetycznych, które spełniają te wymagania, jednak szczególne znaczenie mają tutaj reakcje przegrupowania. Wśród chemików uznawane za niezwykle elegancką, a tym samym atrakcyjną metodę syntezy. Różne rodzaje przegrupowań umożliwiają przeprowadzenie szeregu przydatnych syntetycznych operacji, jak ekspansje pierścieni (*przegrupowanie Beckmanna*), kontrakcje pierścieni (*przegrupowanie quasi-Favorskiego*), diastereoselektywną syntezę alkenów (*przegrupowanie Ramberga-Bäcklunda*) czy zmianę położenia grupy funkcyjnej (*przegrupowanie Payne i przegrupowanie Wittiga*). Niewątpliwą zaletą tego typu reakcji jest nie tylko ekonomia atomowa procesu, ale także jego stereospecyficzność (*przegrupowanie Claisena*).

Biorąc pod uwagę mnogość różnego rodzaju reakcji przegrupowań, należy szukać możliwych punktów porównania takich jak mechanizm reakcji, rodzaj uzyskanego produktu czy charakter zastosowanego materiału wyjściowego. Skupiając swoją uwagę na substracie wykorzystywanym w reakcjach przegrupowania, zwracam się w stronę eterów winylowych i ich pochodnych. Jest to klasa związków organicznych, która swoją wyjątkowość zawdzięcza unikalnej reaktywności bogatego w elektrony wiązania podwójnego. Dzięki tej charakterystycznej właściwości jest jedną z najbardziej reaktywnych i użytecznych klas związków w chemii organicznej. Wykorzystanie eterów winylowych w syntezie umożliwia otrzymanie szeregu różnych pochodnych takich jak optycznie czynne pochodne węglowodanów, tetrahydrofurany i tetrahydropirany, dihydropirany, oksazyny, oksazolidy, laktamy, aminocukry i wiele innych wartościowych bloków budulcowych w syntezie złożonych cząsteczek organicznych. Transformacjami prowadzącą do uzyskania wielu z wymienionych pochodnych są reakcje przegrupowania eterów winylowych, wśród których możemy wyróżnić reakcję Ferrera – Petasisa, która mimo dużego potencjału oraz szerokiej możliwości jej wykorzystania, nadal jest mniej zbadana i nie tak popularna jak wspomniane już przegrupowanie Claisena.

Celem prowadzonych badań jest rozwój metodologii przegrupowania typu Ferrera, polegający na opracowaniu skutecznej metody tworzenia nowego wiązania *węgiel – węgiel* w wyniku katalizowanej kwasami Lewisa reakcji przegrupowania bogatych w elektrony pochodnych eterów winylowych posiadających skumulowany lub sprzężony układ wiązań podwójnych (*alkoksydieny, alkoksyaleny, etery allenynowe*). A następnie wykorzystanie opracowanej metodologii reakcji przegrupowania [1,3]-sigmatropowego w bezpośredniej syntezie wysoce sfunkcjonalizowanych olefin, związków karbocyklicznych oraz enonów jako prekursorów układów o udokumentowanym znaczeniu farmakologicznym.

Realizacja przedstawionego projektu doktorskiego obejmuje:

- (1) opracowanie warunków katalizowanej kwasem Lewisa reakcji przegrupowania w wariacie winylogowym eterów *O*-1,3-dienylowych, jako nowej, oryginalnej i wydajnej metody syntezy podstawionych związków karbocyklicznych,
- (2) opracowanie innowacyjnej metody syntezy β -podstawionych akrolein opartej na reakcji przegrupowania alkoksyalenów, katalizowanej kwasami Lewisa. Przeprowadzenie otrzymanych w wyniku opisanej transformacji α,β -nienasyconych związków karbonylowych w olefiny i inne złożone cząsteczki,
- (3) wykorzystanie reakcji przegrupowania [1,3]-sigmatropowego eterów allenynowych w syntezie wysoce sfunkcjonalizowanych enonów, prekursorów triazoli, 1,2-azoli i układów bis azaheterocyklicznych, o udokumentowanym znaczeniu farmakologicznym.