

Mgr Jacek Chrzanowski

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi

Ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

„Nowe chiralne związki heteroorganiczne jako ligandy i/lub katalizatory organiczne: otrzymywanie, badania strukturalne oraz wybrane zastosowania syntetyczne”

Poszukiwanie nowych organokatalizatorów do stereoselektywnego tworzenia wiązań węgiel-węgiel jest ciągle jednym z najważniejszych i ambitnych zadań współczesnej syntezy organicznej. Jedną z głównych zalet ich stosowania jest możliwość uniknięcia toksycznych i drogich kompleksów metali przejściowych.

Podczas realizacji badań do mojej rozprawy doktorskiej skupiłem się na poszukiwaniu nowych ligandów i/lub katalizatorów organicznych zawierających stereogeniczny atom węgla, siarki lub fosforu oraz na wstępnym badaniu ich wykorzystania w wybranych modelowych reakcjach syntezy asymetrycznej.

Praca składa się z trzech głównych części. Pierwsza z nich opisuje eksperymenty zmierzające do otrzymania enancjomerycznie czystej (S)-1-(2-pirydylo)etyloaminy oraz (S)-1-(3-pirydylo)etyloaminy na drodze rozdziału poprzez diastereoizomeryczne sole z kwasem L-(+)-winowym oraz syntezę pochodnych tiomocznikowych (S)-1-(2-pirydylo)etyloaminy. Przedstawiłem również próby ich wykorzystania w reakcji addycji dietylocynku do benzaldehydu oraz reakcji aldolowej.

Druga część pracy dotyczy związków, zawierających chiralne i/lub achiralne ugrupowanie sulfinylowe. Opracowałem ścieżkę syntetyczną dla czterech nowych katalizatorów, z których dwa zawierały sulfinylowe centrum stereogeniczne oraz dwa, w których centrum chiralności nie było zlokalizowane na atomie siarki. Wykazały one szerokie spektrum działania w reakcjach testowych takich jak addycja dietylocynku do benzaldehydu, reakcja aldolowa czy reakcja Mannicha. Ten fragment rozprawy uzupełnia opis eksperymentów nad otrzymywaniem cyklicznych S-tlenków tiazocyny, dla których do tej pory nie istniała prosta i wydajna metoda otrzymywania. Poza tym, pochodne te były testowane w reakcji aldolowej oraz w trójskładnikowej reakcji Mannicha, w celu porównania ich efektywności z wcześniej otrzymanymi ligandami.

Ostatnim tematem, który rozwijałem było otrzymanie ligandów zawierających centrum stereogeniczne zlokalizowane na atomie fosforu. Zrealizowane badania pozwoliły na poszerzenie grupy optycznie czynnych tlenków arylo-*tert*-butylofenylofosfin, otrzymanych w reakcji krzyżowego sprzęgania pomiędzy drugorzędowym tlenkiem *tert*butylofenylofosfiny, a odpowiednimi halogenkami aryłowymi. Reakcja zachodziła z retencją konfiguracji na atomie fosforu, co zostało potwierdzone za pomocą analizy rentgenograficznej. W tym rozdziale opisałem również próby stereospecyficznej redukcji *P*-chiralnych fosfinotlenków do fosfin. Ostatni fragment rozprawy zawiera opis nowej metody odbezpieczania kompleksów boranów fosfin za pomocą trimetylofosfiny, która nie wymaga oczyszczania wrażliwych na utlenianie produktów oraz umożliwia bezpośrednie otrzymywanie kompleksów metali przejściowych.