

Marzena Wosińska-Hrydczuk

Rozprawa doktorska: „Synteza i transformacje chiralnych β -aminoalkoholi z fragmentami pirydyny i 1-fenyletyloaminy”

Streszczenie

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie nowych chiralnych modularnych katalizatorów, zawierających w swojej strukturze fragmenty pirydyny oraz 2.2'-bipirydyny. Zdecydowaliśmy się wprowadzić fragmenty pirydynowe do chiralnego szkieletu, w wyniku czego otrzymano katalizator posiadający w swojej strukturze azotowe centra koordynacyjne (a także nukleofilowe), zdolne do kompleksowania aktywnych katalitycznie jonów metali. Pierwszy etap badań związany był z syntezą pochodnych epoksydowych zawierających fragmenty pirydyny oraz 2.2'-bipirydyny. Następnie przeprowadzono regioselektywne otwarcie pierścienia epoksydowego chiralnymi pierwszorzędowymi aminami w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ i DIEA, w wyniku czego otrzymano β -aminoalkohole. Produkty te powstały w formie mieszaniny diastereomerów 1:1. Zostały one rozdzielone, dając enancjomerycznie czyste związki. Otrzymane chiralne β -aminoalkohole zostały poddane modyfikacjom. Opracowaliśmy dwie różne strategie syntezy izomerycznych *vic*-diamin. W pierwszej metodzie azydki otrzymano przez reakcję otwarcia pierścienia azyrydyn z HN_3 . W drugiej natomiast otrzymaliśmy cykliczne sulfonamidy, które w reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ z azydkiem sodu przekształcono w odpowiednie pochodne. Obie ścieżki zostały zakończone redukcją Staudingera. Chiralne β -aminoalkohole zawierające pirydynę zostały także przekształcone w odpowiednie enancjomeryczne tioetery oraz selenoetery. W końcowych badaniach diaminy zostały przekształcone w pochodne z grupami $\text{C}=\text{O}$ lub $\text{C}=\text{S}$, stosując w tym celu reakcję z izocyjanianami lub izotiocyanianami. Otrzymano także serię pochodnych amino-monoaldimin w wyniku reakcji z pochodnymi aldehydów salicylowych. Otrzymane chiralne związki testowano jako ligandy w różnych reakcjach asymetrycznych. Najlepsze efekty katalityczne do 75% *ee* uzyskano dla pochodnej tioeterowej z fragmentem pirydyny w reakcji alkilowania allilowego Tsuji-Trost.