

# Ligandy diaminowe : projektowanie, synteza i zastosowanie w katalizie asymetrycznej

mgr Piotr Niedziejko

Promotor : dr hab. Zbigniew Kałuża, prof. nadzw.

W niniejszej dysertacji przedstawiłem wyniki badań nad syntezą chiralnych ligandów diaminowych, jak również aminoalkoholi oraz ich zastosowaniem w katalizie asymetrycznej.

Pierwszym celem mojej pracy, była dalsza optymalizacja struktury ligandów o szkielecie spiro-indano-2,2'-pirolidyny opracowanych w zespole XII Instytutu Chemii Organicznej PAN i zbadanie ich własności w reakcji nitrometanu z aldehydami aromatycznymi, heteroaromatycznymi i alifatycznymi. W rezultacie przeprowadzonej optymalizacji struktury spiro-ligandów, otrzymałem ligand, który oferował produkty reakcji nitroaldolowej z nadmiarami enancjomerycznymi do 96 %.

Analizując budowę spiro-ligandów, postanowiłem sprawdzić, jakie własności będą miały ligandy o zbliżonej strukturze pozbawione spiro-złącza. Zaplanowałem i wykonałem syntezę otwarto-łańcuchowych analogów spiro-ligandów - arylometanaminowych pochodnych *L*-Proliny. Zbadałem wpływ centrum stereogenicznego w pozycji metanaminowej na kierunek i wielkość indukcji asymetrycznej. W wyniku dalszej optymalizacji struktury liganda otrzymałem diaminową pochodną, która pozwala na otrzymanie produktów reakcji nitroaldolowej z nadmiarami enancjomerycznymi sięgającymi 92 % ee.

W trakcie prowadzonych badań, zauważyłem zależność wielkości indukcji asymetrycznej od proporcji octanu miedzi do liganda dla niektórych ligandów. Udowodniłem, że zjawisko to jest powodowane równowagą pomiędzy dwoma rodzajami kompleksów miedzi różniącymi się budową, co zostało potwierdzone analizą rentgenostrukturalną.

W celu sprawdzenia, czy na bazie szkieletu 1,3-dihydrospiro[indeno-2,2'-]pirolidyny można uzyskać równie wydajne organokatalizatory otrzymałem szereg aminoalkoholi, które są spiro-analogami szeroko stosowanego w organokatalizie katalizatora Hayashiego-Jorgensena. Otrzymane organokatalizatory przetestowałem w reakcji addycji Michaela malonianu dimetylu do aldehydu cynamonowego. Uzyskane rezultaty (ee i wydajności produktów) były nieznacznie niższe od opisanych w literaturze.