

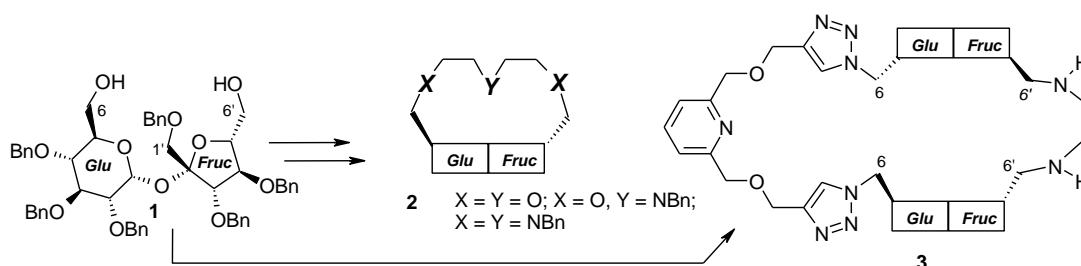
Projekt „Cukry jako surowce odnawialne w syntezie produktów o wysokiej wartości dodanej”
 realizowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego
 POIG.01.01.02-14-102/09

Lider Projektu: Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

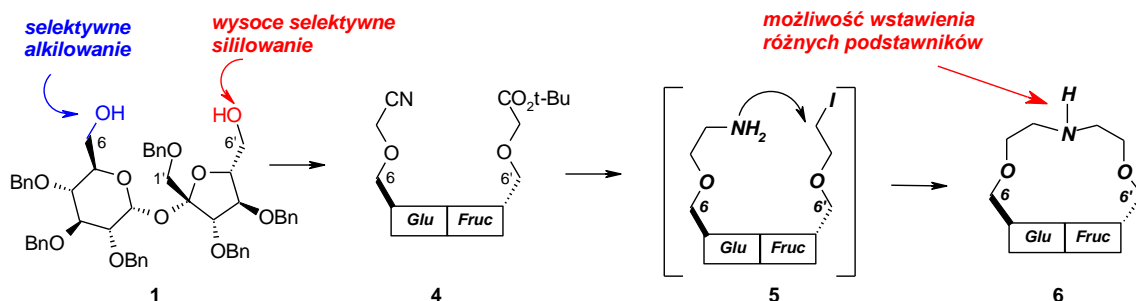
ZADANIE 2. Makrocycliczne receptory na bazie sacharozy: synteza i właściwości kompleksujące

Sławomir Jarosz, *Instytut Chemii Organicznej, PAN*

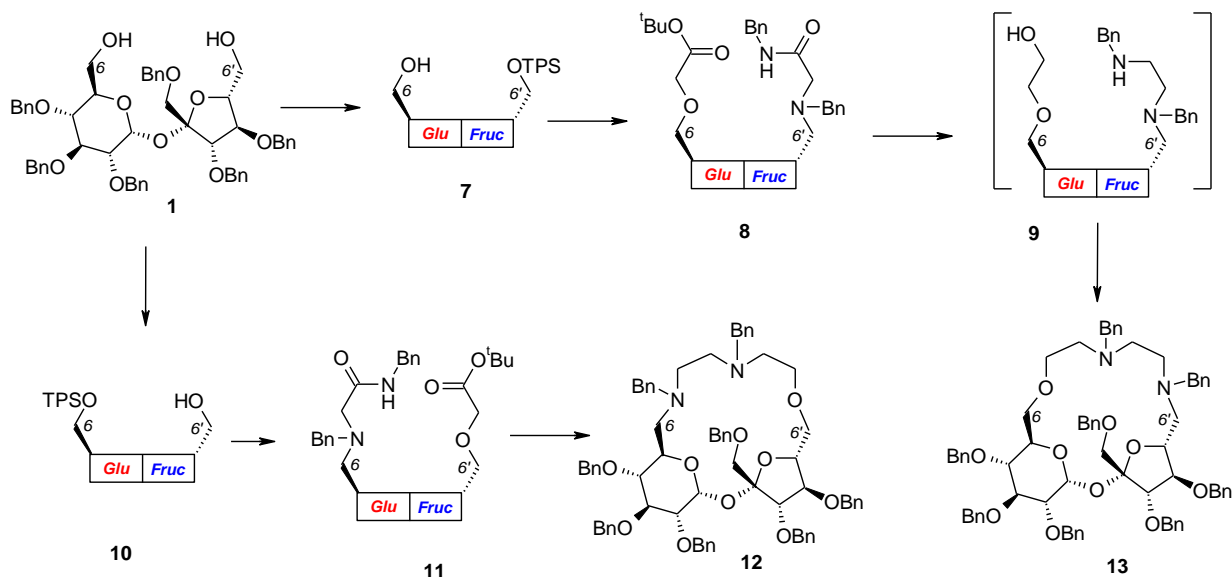
W ostatnich latach opracowaliśmy dogodną metodę syntezy 1',2,3,3',4,4'-heksa-*O*-benzylosacharozy (**1**), użytecznego substratu w syntezie analogów eterów koronowych i azakoronandów (**2**).¹ Diol **2** został również użyty w syntezie makrocyclicznych związków o wyższej symetrii zawierających rdzeń sacharozy (np. **3**).² Azotowe pochodne typu **2** wykazywały interesującą enancjoselektywność w kompleksowaniu α -fenyloetyloaminy.³



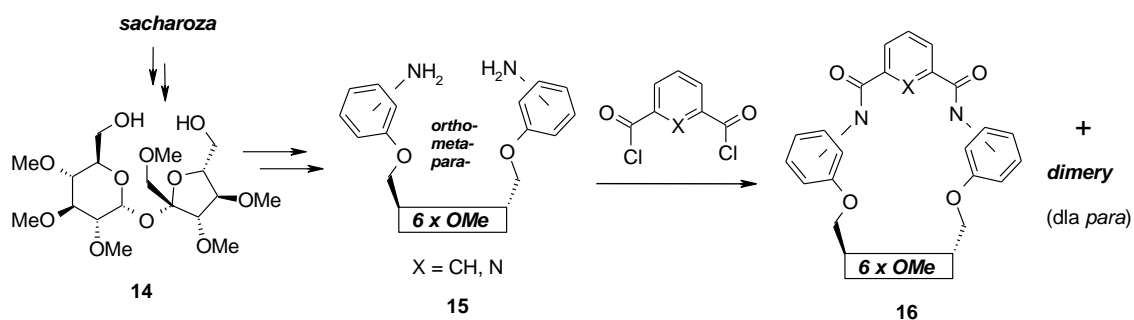
W ubiegłym roku skoncentrowaliśmy się na otrzymywaniu receptorów, w których można by modyfikować właściwości pierścienia makrocyclicznego. Pierwszym zadaniem była synteza związku **6** posiadającego ugrupowanie N-H. Umożliwiło to wprowadzenie do pierścienia różnych podstawników; te związki użyto następnie jako receptory do enancjoselektywnego kompleksowania chiralnych aminokwasów (ściślej chlorowodorów estrów metylowych). Stałe kompleksowa były rzędu 10^3 - 10^4 M/L ale enancjoselektywność kompleksowania (D- vs L-) niewielka.⁴



W ubiegłym roku skoncentrowaliśmy się również na otrzymywaniu 'niesymetrycznych' receptorów: **12** oraz **13**. Wykazaliśmy wcześniej, że wychodząc z diolu **1** można otrzymać selektywnie silylowane pochodne **7** lub **10**. Te związki posłużyły do syntezy odpowiednich receptorów na drodze podanej poniżej.⁵



Opracowaliśmy również dogodną syntezę makrocyklicznych di-amidów na bazie sacharozy.⁶



Sacharozę przekształcono w hekso-*O*-metylosacharozę, a następnie (poprzez reakcję z odpowiednim nitrofenolem i następczą redukcją grupy $-\text{NO}_2$) w związku **15**. Te z kolei użyto do otrzymywania makrocykli **16** (o symetrii C_1). Dla związków **15** o geometrii *para*- zaobserwowano powstawanie znaczącej ilości produktów dimerycznych (o symetrii C_2).⁶

¹ Przegląd: Y. Queneau, S. Jarosz, B. Lewandowski, J. Fitremann, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **2007**, *61*, 217-292; S. Jarosz, B. Lewandowski, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 965-969.

² B. Lewandowski, S. Jarosz, *Org. Letters*, **2010**, *12*, 2532-2535.

³ B. Lewandowski, S. Jarosz, *ChemComm*, **2008**, 6399-6401.

⁴ M.A. Potopnyk, B. Lewandowski, S. Jarosz, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2012**, *23*, 1474-1479.

⁵ M.A. Potopnyk, S. Jarosz, wysłane do druku.

⁶ M.A. Potopnyk, P. Cmoch, S. Jarosz, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4258-4261.