

## Streszczenie

Przedłożona rozprawa doktorska obejmuje tematykę projektowania, syntezy oraz wykorzystania nowych, potencjalnych organokatalizatorów będących syntetycznymi analogami alkaloidów drzewa chinowego. Cenne właściwości tych alkaloidów oraz ich pochodnych okazały się kluczowe dla efektywnej katalizy asymetrycznej. Jednakże synteza totalna tych naturalnie występujących związków oraz uzyskanie pełnej puli stereoizomerów nadal pozostają nieopłacalnym przedsięwzięciem.

W pierwszym rozdziale pracy opracowano skuteczną i tanią metodę syntezy nowych, syntetycznych 1,2-diamin, których struktura chemiczna choć bardzo zbliżona do alkaloidów chinowca, została uproszczona m.in. poprzez zmiany w części bicyklicznej oraz zmianę charakteru grupy aromatycznej. Dzięki opracowanej metodzie udało się otrzymać serię pochodnych różniących się wielkością grupy aromatycznej oraz częścią bicykliczną. Niektóre z otrzymanych 1,2-diamin z powodzeniem udało się rozdzielić na czyste enancjomery i w dalszej kolejności przekształcić je w pochodne dwufunkcyjne (tiomocznik, amidy kwasu kwadratowego). Zarówno same 1,2-diaminy, jak i ich pochodne dwufunkcyjne zostały użyte w kilku testowych reakcjach katalitycznych, uzyskując wyniki praktycznie na tym samym poziomie co dla pochodnych alkaloidów drzewa chinowego.

W drugim rozdziale skoncentrowano się na syntezie związków wyposażonych w zwielokrotnione donory wiązań wodorowych. Ich struktura została oparta na szkielecie leku – meflochinie, analogu alkaloidów drzewa chinowego. Częsteczką 11-aminomeflochiny zawiera zarówno I-, jak i II-rzędową grupę aminową, co stwarza możliwość ich niezależnej funkcjonalizacji. Związki te planowano wykorzystać w reakcjach katalitycznych typu *anion-binding*. Okazało się, że przydatność tych związków jest ograniczona, a najlepszy efekt katalityczny uzyskano w reakcjach nietypowych dla tego rodzaju katalizatorów. W trakcie prowadzonych prac nad syntezą zaobserwowano nieopisane w literaturze przegrupowanie amidów kwasu kwadratowego. Zjawisko to poddano następnie badaniom kinetycznym w celu określenia jego mechanizmu oraz parametrów reakcji.

W ostatnim rozdziale tej pracy dokonano stereoselektywnej syntezy nowych pochodnych bicyklo[2.2.1]heptanonu wykorzystując reaktywność  $\alpha,\beta$ -nienasyconych *S*-tioestrów w reakcji cykloaddycji do 2-cyklopentenonu i jego pochodnych. Badania wykazały, że efektywnym i wszechstronnym katalizatorem w tej reakcji była 13*N*-metylo-11-aminomeflochina. Selektywną reaktywność grupy *S*-tioestrowej produktów katalitycznych przedstawiono na przykładach redukcji Fukuyamy oraz bezpośredniej syntezy amidów. Wysoką stereoselektywność reakcji cykloaddycji zbadano za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT), obliczając energie odpowiednich stanów przejściowych oraz analizując oddziaływania substrat-katalizator obecne w ich strukturach.