

Streszczenie w języku polskim

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie syntezą i wykorzystaniem optycznie czynnych *N*-tlenków pirydyny, jako chiralnych związków zdolnych do kontroli stereochemicznej, w reakcjach asymetrycznych. Chiralne heteroaromatyczne *N*-tlenki mogą działać jako donory pary elektronowej zapewniając odpowiednie środowisko elektronowe w stanie przejściowym tworzącym się podczas reakcji. Z drugiej strony, nukleofilowość atomu tlenu w *N*-tlenkach, w połączeniu z wysokim powinowactwem krzemu do tlenu stanowią idealne połączenie do rozwoju metod syntezy opartych na nukleofilowej aktywacji związków krzemoorganicznych. Wciąż jednak najbardziej efektywne i enancjoselektywne katalizatory *N*-tlenkowe są zwykle dość złożonymi strukturami, otrzymywanymi na drodze długiej, żmudnej, a w konsekwencji niskowydajnej syntezy. W związku z tym, poszukiwanie i synteza stosunkowo prostych, łatwodostępnych katalizatorów o równie wysokim potencjale katalitycznym jest stale w kręgu zainteresowań naukowców.

Interesujące właściwości *N*-tlenków i związków pirydynowo-oksazolinowych stały się punktem wyjścia do syntezy związków łączących obie grupy. W pracy została przedstawiona synteza serii chiralnych oksazolinowych *N*-tlenków oparta na kilku prostych, często wysokowydajnych transformacjach. Otrzymane związki posiadały w swojej strukturze fragmenty *N*-tlenku: pirydyny, podstawionej pirydyny, 2,2'-bipirydyny lub izochinoliny i chiralnej oksazoliny otrzymanej z wcześniej przygotowanych aminoalkoholi lub tych pochodzących z naturalnych aminokwasów. Zastąpienie aminoalkoholu chiralną diaminą, lub aminą pozwoliło poszerzyć bibliotekę chiralnych, *N*-tlenkowych katalizatorów o związki imidazolinowe i iminowe. W odpowiedzi na właściwości oraz ograniczenia narzucane przez produkty docelowe, zaprojektowano i sprawdzono różne ścieżki syntetyczne. Dla każdej grupy związków dobrano optymalne warunki ich otrzymywania. Praca skupiała się na syntezie związków z chiralnością punktową, jednak podjęto także tematykę zastosowania związków 2-pirydynowych w reakcjach sprzęgania prowadzących do związków o chiralności osiowej. W pracy przedyskutowano napotkane problemy związane ze stabilnością związków *N*-tlenkowych.

Otrzymane związki (68 struktur) zostały sprawdzone jako organokatalizatory w reakcji allilowania aldehydów (uzyskując do 79% ee) lub redukcji ketimin (uzyskując do 27% ee) oraz jako ligandy w reakcji nitroaldolowej katalizowanej kompleksem Cu(II) (uzyskując do 57%

ee). Rozszerzeniem badań nad zastosowaniem *N*-tlenków w reakcjach katalitycznych było ich wykorzystanie nie tylko w roli katalizatorów, ale także w roli substratów. W asymetrycznej, kaskadowej reakcji formalnej [3+3] annulacji sprawdzono *N*-tlenek (*E*)-2-(3-fenylotakryloilo)-pirydyny. Przeprowadzono próbę optymalizacji warunków prowadzenia tej reakcji, obejmującej addycję Michaela oraz wewnątrzcząsteczkową kondensację aldolową, prowadzącą do chiralnego cykloheks-2-enonu z dwoma centrami stereogenicznymi, uzyskując całkowicie regio- i diastereoselektywny przebieg reakcji (otrzymując do 65% ee).