

Streszczenie

Na przestrzeni ostatnich lat coraz większy rozwój obserwuje się w dziedzinie nazywanej dynamiczną stereochemią. Ten dział stereochemii bada układy o dużej labilności konformacyjnej oraz procesach transferu i indukcji chiralności.

Indukcja chiralności jest zjawiskiem, które powoduje porządkowanie struktur pod wpływem elementów chiralnych znajdujących się w cząsteczkach lub związanymi niekowalencyjnie. Procesy indukcji chiralności są często skomplikowane ze względu na wiele czynników mających wpływ na obserwowany efekt. Przykładami takich zjawisk jest kontrola helikalności związków przypominających kształtem śmigło lub związków helikalnych.

Praca w części literaturowej przybliży zagadnienia statycznej i dynamicznej stereochemii, opisując badania procesu indukcji chiralności i jej zastosowaniu w chemii supramolekularnej – a dokładniej: rozpoznaniu chiralnym.

Część badawcza pracy składa się z trzech segmentów, z których każdy opisuje inny, komplementarny aspekt indukcji chiralności w cząsteczkach chiralnych. Ze względu na skomplikowanie procesu niezbędne było zastosowanie standardowych technik określania struktur (NMR, FT-IR, HRMS) a także metod typowych dla badań stereochemicznych (spektroskopia ECD) oraz supramolekularnych (miareczkowania spektropolarymetryczne i NMR). Badania były również prowadzone poprzez modelowanie molekularne na poziomie metod DFT. Celem obliczeń teoretycznych było opisanie struktur otrzymywanych produktów, symulacja widm ECD i procesów jakim cząsteczki ulegają w roztworze.

Praca ma na celu zbadanie procesu indukcji chiralności i jej zaburzania poprzez tworzenie układów supramolekularnych z chiralnymi kwasami karboksylowymi.

Pierwsza część opisuje indukcję chiralności w amidach 9-deoksyaminoalkaloidów kory chinowca oraz proces jej zaburzania za pomocą chiralnych kwasów karboksylowych. Za pomocą miareczkowań spektropolarymetrycznych i NMR wykazałem zdolność badanych cząsteczek do tworzenia układów supramolekularnych oraz kontrolę helikalności układu chromoforowego przez niekowalencyjnie związaną cząsteczkę gościa. Obliczenia teoretyczne ukazują podstawy tego procesu i tłumaczą siłę oddziaływań gość-gospodarz.

Druga część pracy koncentruje się na wewnątrzcząsteczkowym procesie indukcji chiralności w amidach *trans*-(1*R*,2*R*)-diaminocykloheksanu. Zsyntezowane związki charakteryzowały się obecnością dodatkowych centrów indukujących wprowadzonych poprzez grupę acylową (pochodne L-aminokwasów). Opisana została zależność pomiędzy centrami stereogenicznymi oraz oddziaływania decydujące o kierunku indukcji chiralności w badanych cząsteczkach.

Trzecia część pracy obejmuje racjonalne zaprojektowanie receptorów chiralnych kwasów karboksylowych, ich syntezę, badanie inherentnej indukcji chiralności oraz proces jej zaburzania za pomocą chiralnych kwasów karboksylowych. Ten segment pracy bazuje na informacjach zdobytych w poprzednich. Zaprojektowane receptory bazowały na często stosowanych w chemii supramolekularnej tetraaminach – tris(2-aminoetylo)aminie (*tren*) i tris(3-aminopropilo)aminie (*trpn*). Ewaluacja enancjorożpoznania za pomocą miareczkowań

spektropolarymetrycznych i NMR wykazała niewielką zdolność zaprojektowanych receptorów do rozróżniania enancjomerów chiralnych kwasów karboksylowych. Modelowanie molekularne wyjaśniło podstawy procesu inherentnej indukcji chiralności oraz podało przyczyny, dla których enancjoselekcja w tych układach nie była słaba lub niemożliwa.

W pracy wykazałem, że zaburzenie procesu indukcji chiralności za pomocą niekowalencyjnie związanych cząsteczek gościa jest możliwe. Centra stereogeniczne położone w dużej odległości od fragmentu raportującego mają wpływ na obserwowany proces indukcji chiralności. Wiązania wodorowe, oddziaływania z chmurami elektronowymi układów arylowych i oddziaływania steryczne kontrolują ten proces determinując zdolność danych cząsteczek do rozpoznania molekularnego.