

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Marcin Gano

„Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie”

Promotor: dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Prezentowana rozprawa doktorska obejmuje syntezę oraz charakterystykę chiralnych czwartorzędowych soli pirolidyniowych, opartych na strukturze *N*-(2-hydroksyetylo)-pirolidyny, zawierających w kationie fragment pochodzący od alkoholi terpenowych, tj. (-)-mentolu, (-)-borneolu i (+)-fencholu oraz ich zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera. Celem badań było rozszerzenie wiedzy w zakresie asymetrycznej indukcji w reakcji Dielsa-Aldera i rozwój systemów katalitycznych opartych na chiralnych cieczach jonowych (CILs) oraz metalicznych katalizatorach do enancjoselektywnego przeprowadzenia tej reakcji.

Praca składa się z trzech głównych rozdziałów: części literaturowej, omówienia wyników badań i części eksperymentalnej. W części literaturowej przedstawiono informacje na temat syntezy chiralnych cieczy jonowych, w oparciu o związki terpenowe wraz z przykładami ich zastosowania w syntezie organicznej. Dokonano także analizy danych literaturowych dotyczących reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystania chiralnych cieczy jonowych, połączeń ILs z kwasami Lewisa i chiralnymi ligandami. Ponadto przedstawiono przykłady asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera katalizowanej chiralnymi kompleksami salenowymi w środowisku rozpuszczalników organicznych.

W ramach badań własnych opracowano warunki syntezy 21 nowych chiralnych soli z kationem *N*-(2-hydroksyetylo)-*N*-terpenoksymetylopirolidyniowym z fragmentem terpenowym pochodzącym od naturalnych alkoholi (-)-mentolu, (-)-borneolu i (+)-fencholu. Dziesięć spośród otrzymanych chiralnych soli zalicza się do grupy chiralnych cieczy jonowych - sześć soli, zbudowanych z anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂] i bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowego, [NPF₂] była cieczami już w temperaturze pokojowej, a kolejne cztery sole posiadały temperatury topnienia poniżej 100°C.

Przeprowadzono identyfikację otrzymanych soli za pomocą metody protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Ustalono czystość optyczną zsyntezowanych związków wykorzystując metodę NMR z chiralnym odczynnikiem indukującym przesunięcie chemiczne. Dla wszystkich chiralnych soli określono właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura

przemian fazowych, skręcalność właściwa, stabilność termiczna, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie. Ponadto, dla ciekłych związków oznaczono lepkość i gęstość w funkcji temperatury oraz współczynnik załamania światła, napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania materiałów o różnym charakterze.

Ustalono, że najwyższą trwałością termiczną charakteryzują się sole z fragmentem (+)-fencholu w kationie, zaś najmniejszą - sole z fragmentem (-)-mentolu. Z kolei stabilność termiczna soli z tym samym kationem zwiększa się w następującym szeregu anionów: $[Cl] < [OTf] \sim [C_4F_9SO_3] < [PF_6] \sim [BF_4] < [NTf_2] < [NPF_2]$. Wykazano, że chiralne ciecze jonowe z anionem $[NTf_2]$ i $[NPF_2]$ mogą być stosowane w temperaturach do 100°C bez utraty aktywności optycznej. Spośród chiralnych cieczy jonowych ciekłych w temperaturze otoczenia, najmniejszą lepkością charakteryzują się sole z fragmentem mentolu, następnie fencholu a największą z fragmentem borneolu.

W kolejnym etapie uzyskane chiralne ciecze jonowe z anionem $[NTf_2]$ i $[NPF_2]$, wykorzystano do utworzenia układów katalitycznych - chiralna ciecz jonowa/kwas Lewisa i chiralna ciecz jonowa/kwas Lewisa/chiralny ligand salenowy. Chiralne ciecze jonowe i otrzymane układy katalityczne zastosowano w reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z dienofilami z grupy α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów. Zbadano wpływ struktury kationu i anionu chiralnej cieczy jonowej, rodzaju metalu i przeciwjonu kwasu Lewisa oraz struktury liganda salenowego na konwersję dienofila, diastereoselektywność oraz indukcję asymetryczności w produkcie reakcji. Ponadto określono wpływ temperatury reakcji, stężenia kwasu Lewisa w cieczy jonowej i względem dienofila oraz stosunku molowego kwasu do liganda na przebieg procesu.

Jako kwasy Lewisa zastosowano triflany różnych metali (Zn, Mg, Cu, Sn, Bi, In, Sc, Y, Nd, Yb), a w przypadku katalizatorów cynkowych wykorzystano ponadto bromek, chlorek, octan i bistriflimidek cynku. W roli ligandów salenowych zastosowano pochodne 1*R*,2*R*- i 1*S*,2*S*-diaminocykloheksanu oraz czterech aldehydów: 3,5-dibromosalicylowego - ligand L1(*R,R*) i L1(*S,S*), 3-metoksy-5-nitrosalicylowego - ligand L2(*R,R*) i L2(*S,S*), 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego - ligand L3(*R,R*) i L3(*S,S*), oraz 3,5-dichlorosalicylowego - ligand L4(*R,R*) i L4(*S,S*), które zsyntezowano i zidentyfikowano w ramach niniejszej pracy.

Ustalono, że indukcja asymetryczności w produkcie reakcji Dielsa-Aldera jest możliwa poprzez połączenie chiralnej cieczy jonowej z kwasem Lewisa i ligandem salenowym, przy czym najwyższe nadmiary enancjomeryczne gwarantują ligandy L3. Wykazano,

że zastosowanie chiralnych cieczy jonowych z anionem [NTf₂] prowadzi do wyższych nadmiarów enancjomerycznych niż użycie cieczy z tym samym kationem i anionem [NPF₂]. Ponadto ustalono, że stopień indukcji asymetryczności w reakcji Dielsa-Aldera w układzie katalitycznym złożonym z chiralnej cieczy jonowej, kwasu Lewisa i liganda salenowego zależy od atomu metalu kwasu Lewisa, a w mniejszym stopniu od przeciwjonu kwasu Lewisa. Wysoki nadmiar enancjomeryczny zapewniały układy tworzone przy udziale związków cynku, cyny(II), indy i iterbu. Wykonane badania nad odzyskiwaniem wytypowanych układów katalitycznych z mieszaniny poreakcyjnej i ponownym wykorzystaniem w reakcji wykazały możliwość kilkukrotnego użycia z zachowaniem wysokiego nadmiaru enancjomerycznego.

22.10.2021 *Marcin Gano*