

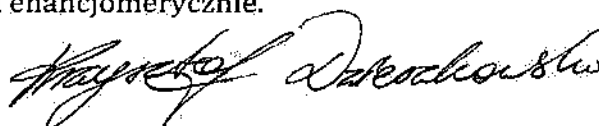
Streszczenie

Sednem katalizy *N*-heterocyklicznymi karbenami jest unikalna modyfikacja grup karbonylowych, zwłaszcza tych obecnych w cząsteczkach aldehydów. Ten zwięzły opis jest właściwie jedynie wstępem do złożoności katalizy NHC. Wiele transformacji opartych o karbeny prowadzi do tworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom na drodze różnych reakcji chemicznych, w tym znanych od lat reakcji imiennych. Należy ponadto podkreślić, że kataliza NHC jest działem chemii organicznej niezwykle istotnym z punktu widzenia nauk biologicznych i medycyny. Możliwe jest bowiem otrzymywanie wielu biologicznie czynnych związków obecnych w naturze na drodze procedur opartych o NHC.

Nadrzędnym celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie nowych organokatalitycznych strategii reakcji annulacji. Cel ten osiągnięto realizując dwie odmienne części projektu naukowego.

Pierwsza część prac realizowanych w czasie studiów doktoranckich oparta była o opracowanie syntezy chromanonów z zawiązanym czwartorzędowym centrum stereogenicznym na drodze katalizowanej karbenami reakcji Stettera. Rezultatem tych prac jest pierwsza wydajna i wysoce stereoselektywna procedura syntezy tychże pochodnych chromanonu. Ponadto szeroka stosowalność opracowanej reakcji została potwierdzona poprzez syntezę różnych pochodnych.

Druga część projektu badawczego była odmienna z punktu widzenia mechanizmów reakcji. Część ta oparta była bowiem o kationy acyloazoliowe generowane z produktów pośrednich Breslowa wskutek różnych reakcji i przegrupowań. Mechanizmy opracowanych procedur przebiegają zatem przez tzw. ścieżkę *non-umpolung*. Finalnie opracowano dwa odmienne przegrupowania typu Coatesa-Claisena. Wykorzystanie pochodnych 3-hydroksychromenonu lub *N,N'*-dipodstawionych 6-aminouracyli umożliwiło syntezę produktów z dobrymi wydajnościami. Niestety stereoselektywna ścieżka syntezy okazała się niemożliwa dla pochodnych 6-aminouracylu. Przeciwnie było jednak w przypadku reakcji z wykorzystaniem 3-hydroksychromenonów. Otrzymano bowiem szereg produktów wzbogaconych enancjomerycznie.



Abstract

The *clou* of *N*-heterocyclic carbene catalysis is the unique modification of carbonyl groups, especially in aldehydes molecules. This short description is only an introduction to the sophistication of NHC catalysis. Various NHC-promoted transformations enable carbon-carbon or carbon-heteroatom bonds formation *via* many different reactions, including long-known name reactions. Furthermore, NHC catalysis as a branch of organic chemistry is especially important from a biology and medicine point of view. Many of the biologically active compounds present in nature can be synthesized utilizing organocatalytic procedures promoted by NHCs.

The general aim of this Ph.D. thesis was to develop novel organocatalytic strategies of annulation reactions. This goal has been achieved as a combination of two different parts of the scientific project.

The first part of the Ph.D. project involved the synthesis of chromanones with a quaternary stereogenic center *via* NHC-catalyzed Stetter reaction. This is the first report of such an efficient and stereoselective synthesis of these chromanones derivatives. Moreover, the synthesis of a large library of products confirmed the wide applicability of the developed procedure.

The second part of the research was different from the mechanistic point of view. Developed reactions occurred with the use of acylazoliums generated from Breslow intermediates *via* various reactions or rearrangements. Therefore, the mechanisms of developed procedures involve the non-*umpolung* path of the reaction. Finally, two different NHC-promoted Coates-Claisen-type rearrangements were developed. The use of 3-hydroxychromenones or *N,N'*-disubstituted 6-aminouracils enables the synthesis of products with good yields. Unfortunately, the stereoselective synthesis was impossible in the case of derivatives of 6-aminouracils. On the contrary, the use of 3-hydroxychromenones as substrates gave various enantiomerically enriched products.

