

Abstrakt

Cílem disertační práce bylo vyvinout syntetický přístup k opticky čistým helicenům. Ty mohou být připraveny rezolucí racemátů nebo pomocí asymetrické syntézy. V této práci byla rozpracována diastereoselektivní a enantioselektivní intramolekulární [2+2+2] cyklotrimerizace aromatických triynů. Diastereoselektivní cyklotrimerizace využívala jako substráty opticky čisté triyny, které poskytovaly helicenová analoga v diastereomerní čistotě >99% *de*. Při enantioselektivní niklem katalyzované cyklotrimerizaci achirálních triynů bylo dosaženo až 40% *ee*.

Opticky čisté helikální fosfiny a fosfity, které byly připraveny pomocí diastereoselektivní syntézy, byly následně testovány v enantioselektivní katalýze. Byl vypracován syntetický přístup k helicenovým analogům s fosforovou skupinou v různých polohách.

Byl studován vliv substituce na terminální trojné vazbě na průběh cyklotrimerizace. Nebyla prokázána jasná závislost mezi elektronovou povahou aromatických substituentů s různými elektrondonorními a elektronakceptorními skupinami a výtěžkem cyklotrimerizace. Nicméně bylo zjištěno, že v přítomnosti arylových substituentů vznikají přednostně (*P*)-heliceny a při jejich absenci (*M*)-heliceny.

Pomocí dvojnásobné intramolekulární cyklotrimerizace byl připraven thia[9]helicen, který byl následně studován elektrochemicky a UV-vis spektroskopí.

Summary

The goal of the PhD thesis was to develop a synthetic route to optically pure helicenes. They are accessible through racemate resolution or asymmetric synthesis. This work focused on the diastereoselective and enantioselective intramolecular [2+2+2] cyclotrimerisation of aromatic triynes. The diastereoselective cyclotrimerisation utilised optically pure triynes which provided the helicene-like compounds in diastereoselectivity >99% *de*. In the enantioselective nickel-catalysed cyclotrimerisation of achiral aromatic triynes upto 40% *ee* was achieved.

The diastereoselective synthesis of optically pure helicenes was used to prepare helical phosphines and phosphites, which were then tested in enantioselective catalysis. The synthetic route to helicene analogues with phosphorous groups in various positions on the helical scaffold was developed.

The role of substituents on the helical skeleton was explored by preparation of a library of triynes with electron-withdrawing and electron-donating aryl substituents. Although, no clear correlation between the electronic nature of the substituent and the yield of the cyclotrimerisation was observed, it was found that the presence of the aryl substituents led to (*P*)-helix and the absence – to (*M*)-helix.

In addition, double intramolecular cyclotrimerisation was used to synthesised thia[9]helicene, which was then studied by UV-vis spectroscopy and electrochemistry.