

Streszczenie

Przekształcenia metatetyczne z udziałem nienasyconych pochodnych zawierających grupę aldehydową, ketonową, estrową, aminową, amidową itp. mają duże znaczenie syntetyczne ponieważ wymienione grupy są obecne w szeregu produktów naturalnych, farmaceutyków i jednostek budulcowych ważnych dla syntezy organicznej. Pomimo dynamicznych badań reakcji metatezy i wzrostu liczby aplikacji tego procesu w syntezie wciąż nie jest znany pełen zakres zastosowań katalizatorów rutenowych w reakcji metatezy olefin funkcyjnych. Zasadniczym celem badań prowadzonych w ramach pracy było rozszerzenie zakresu stosowalności reakcji metatezy olefin poprzez zbadanie aktywności katalitycznej katalizatorów rutenowych typu Grubbsa w stosunku do nienasyconych pochodnych β -diketonów oraz anilin - olefin zawierających grupy funkcyjne zdolne koordynować do atomu rutenu. Celem pracy jest ponadto lepsze poznanie mechanizmu procesów poprzez badania reakcji równomolowych kompleksów alkilidenowych rutenu z wybranymi olefinami. W wyniku prowadzonych badań opracowano efektywne procedury syntezy nienasyconych pochodnych β -diketonów na drodze reakcji homometatezy oraz metatezy krzyżowej. Otrzymano z wysokimi wydajnościami dziesięć nieopisanych w literaturze pochodnych β -diketonów. Produkty wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo. Po raz pierwszy przeprowadzono badania reakcji homometatezy 2-, 3- i 4-winyloanilin oraz 2-, 3- i 4-winylofenylokarbaminianów *tert*-butylu. Wykazano, że dla niezabezpieczonych anilin w zoptymalizowanych warunkach reakcja zachodzi z przeciętnymi wydajnościami. W wyniku homometatezy karbaminianów otrzymano stereoselektywnie, z wysokimi lub zadowalającymi wydajnościami trzy nowe, nie opisane w literaturze związki. Przeprowadzono badania reakcji równomolowych katalizatora Grubbsa pierwszej i drugiej generacji z 4-winyloaniliną. W wyniku metatetycznej wymiany liganda alkilidenu otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo nie opisane dotąd kompleksy 4-aminobenzylidenu, pochodne katalizatora Grubbsa pierwszej i drugiej generacji. Wykazano, że kompleksy charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu, pozostają jednak całkowicie nieaktywne w reakcji homometatezy 4-winyloaniliny. W wyniku reakcji równomolowych 2-winyloaniliny z katalizatorem Grubbsa pierwszej i drugiej generacji otrzymano nowe, chelatowe aminoalkilidenu kompleksy rutenu. Pochodna katalizatora Grubbsa drugiej generacji została wyizolowana i scharakteryzowana spektroskopowo. Badania reakcji równomolowych katalizatora Grubbsa

pierwszej i drugiej generacji z 2-winyloaniliną zabezpieczoną grupą *tert*-butoksykarbonylową umożliwiły po raz pierwszy syntezę i izolację nowych, nieznanych dotychczas bidentnych, amidoalkilidenowych kompleksów rutenu. Kompleksy zostały scharakteryzowane spektroskopowo i rentgenostrukturalnie. Na podstawie wykonanych badań katalitycznych wykazano, że przyczyną braku aktywności katalitycznej kompleksów Grubbsa pierwszej i drugiej generacji w reakcji homometatezy 2-winyloaniliny i 2-winylofenylokarbaminianu *tert*-butylu jest tworzenie stabilnych kompleksów chelatowych. Wykonane badania reakcji równomolowych i testy katalityczne pozwoliły ponadto stwierdzić, że przyczyną obserwowanej niskiej aktywności katalitycznej kompleksów Grubbsa pierwszej i drugiej generacji w reakcji homometatezy 4-winyloaniliny nie jest rozkład katalizatora spowodowany międzycząsteczkowym oddziaływaniem centrum kompleksu z grupą aminową ani tworzenie nieaktywnych kompleksów 4-aminobenzylidenowych. Wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy są przedmiotem dwóch publikacji (*Central European Journal of Chemistry* oraz *Chemistry, a European Journal*).