

Mgr Beata Powała

Streszczenie pracy doktorskiej

Jednym z najważniejszych zadań współczesnej chemii i katalizy metaloorganicznej jest stworzenie i rozwój narzędzi (nowych reakcji, ulepszonych katalizatorów) użytecznych w syntezie chemicznej. Synteza kompleksów alkilidenowych rutenu i odkrycie ich aktywności katalitycznej w procesach przekształceń metatetycznych olefin spowodowało wzrost zainteresowania chemików organicznych reakcją i w konsekwencji lawinowy wzrost liczby zastosowań reakcji w syntezie organicznej. Mniej intensywnie, choć obecnie coraz dynamiczniej badana jest również aktywność rutenowych katalizatorów metatezy olefin w przekształceniach acetylenów. Dotychczasowe wyniki wskazują na duże możliwości zastosowań metatetycznych przekształceń acetylenów w syntezie. Niedostatecznie zbadana obecnie jest reaktywność kompleksów alkilidenowych rutenu wobec acetylenów zawierających grupy funkcyjne, w szczególności te znajdujące się w bezpośredniej bliskości wiązania potrójnego węgiel-węgiel.

Zasadniczym celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy jest pogłębienie dotychczasowej wiedzy dotyczącej reaktywności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa w stosunku do monosililopodstawionych acetylenów. Zbadana została reaktywność katalizatorów Grubbsa w układach zawierających równomolowe stężenia acetylenów, sililoacetylenów jak i wybrane procesy katalityczne, w szczególności reakcje metatezy krzyżowej sililoacetylenów z terminalnymi alkenami i dienami oraz procesy zachodzące bez udziału olefin.

W wyniku realizacji pracy przeprowadzono wyczerpujące badania reaktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i analogicznych kompleksów rutenu wobec wybranych sililoacetylenów. Wykazano, że w obecności wody, alkoholi lub fenolu zachodzi efektywna przemiana prowadząca do powstania kompleksów winyloalkilidenowych. Na podstawie wyników badań reakcji prowadzonych z użyciem równomolowych ilości reagentów oraz testów z użyciem reagentów znaczonych deuterem zaproponowano mechanizm reakcji. Opracowano efektywne procedury syntezy bis(fosfinowych) kompleksów winyloalkilidenowych o ogólnym wzorze $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{PCy}_3)_2]$. Otrzymano i scharakteryzowano siedem kompleksów winyloalkilidenowych, w tym pięć kompleksów nieopisanych dotychczas w literaturze. Dla dwóch kompleksów (w tym jednego kompleksu winyloalkilidenowego) otrzymano monokryształy i wyznaczono struktury krystaliczne.

Zbadano aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych typu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{PCy}_3)_2]$ w standardowych reakcjach testowych stosowanych w badaniach katalizatorów metatezy olefin tj. reakcji cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu oraz polimeryzacji z otwarciem pierścienia 1,5-cyklooktadienu. Wyznaczono zależności konwersji reagenta od czasu dla wszystkich badanych układów. Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu jako katalizatorów odpowiednich kompleksów alkilidenowych o ogólnym wzorze $[\text{RuCl}_2(=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{PCy}_3)_2]$. Zbadano aktywność katalityczną kompleksów alkilidenowych rutenu typu Grubbsa w reakcji metatezy krzyżowej wybranych sililoacetylenów z 1-alkenami oraz α,ω -dienami. Określono warunki efektywnego przebiegu procesu. Opracowano efektywne procedury syntezy dwóch nieopisanych w literaturze pochodnych 1,3-dienów oraz dwóch pochodnych trienów. Otrzymane związki scharakteryzowano spektroskopowo. Zaobserwowano po raz pierwszy wysokowydajną regio- i stereoselektywną reakcję dimeryzacji sililo- i aryloacetylenów w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji. Określono warunki efektywnego przebiegu procesu. Opracowano wysokowydajne procedury regio- i stereoselektywnej syntezy 8 sprzężonych enynów. Część wyników zawartych w pracy została opublikowana w *Dalton Transaction*, **2010**, 39, 1923.