

Warszawa, 23 maja 2016 r.

mgr Anna Gawin

Wydział Chemii UW

Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

*„Modyfikacje ligandów anionowych w katalizatorach typu Hoveydy-Grubbsa i ich zastosowanie w reakcjach metatezy”*

Promotor: prof. dr hab. inż. Karol Grela

Metateza olefin jest jedną z ważniejszych metod w nowoczesnej syntezie organicznej. Pomimo, że znana jest od płoły lat pięćdziesiątych, to dopiero w ciągu ostatnich kilkunastu lat stała się ważnym narzędziem w syntezie organicznej i w chemii polimerów. Największy rozwój metatezy nastąpił w 2005 r. kiedy Y. Chauvin, R. R. Schrock, R. H. Grubbs zostali uhonorowani Nagrodą Nobla za wkład w rozwój tej dziedziny. Głównym ograniczeniem stosowania metatezy jest brak uniwersalności. Oznacza to, że dany katalizator umożliwia efektywne przeprowadzenie reakcji tylko określonych klas substratów. Z tego powodu w laboratoriach na całym świecie trwają poszukiwania nowych katalizatorów metatezy olefin. Celem jest otrzymanie inicjatorów charakteryzujących się szerokim zakresem zastosowań. Modyfikacje struktury karbenowych kompleksów rutenu mogą dotyczyć fragmentu benzyliidowego, liganda *N*-heterocyklicznego, oraz ligandów anionowych.

Celem moich badań była synteza serii kompleksów rutenowych, które w sferze koordynacyjnej posiadają zmodyfikowany ligand anionowy. Ponadto, aktywność otrzymanych związków badałam w szeregu modelowych reakcji metatezy oraz w reakcji polimeryzacji metatetycznej. Otrzymałam trzy klasy związków ze zmodyfikowanymi ligandami anionowymi: kompleksy posiadające ligandy jodkowe, amidkowe i fenolanowe.

Badania rozpoczęłam od syntezy kompleksów zawierających ligandy jodkowe, nowe kompleksy badałam w reakcjach metatezy oraz porównałam ich aktywność z dichlorokowymi analogami. Kompleksy jodkowe okazały się bardzo dobrymi inicjatorami reakcji etenolizy, gdyż zastosowanie ich pozwoliło uzyskać produkty z bardzo wysoką selektywnością. W kolejnym etapie badań otrzymałam klasę katalizatorów III generacji posiadających *N*-chelatujący ligand amidkowy. Związki te, są nieaktywne w reakcjach metatezy, natomiast dodatek *in situ* np. HCl lub TMSCl powodował gwałtowny wzrost aktywności. Ta chemiczna aktywacja została wykorzystana w modelowych reakcjach metatezy i reakcjach polimeryzacji. Zastosowanie katalizatorów amidkowych umożliwia otrzymanie produktów polimeryzacji, które posiadają właściwości zbliżone do tych otrzymanych przy użyciu handlowo dostępnych inicjatorów. Ostatnią grupą związków, którą otrzymałam były kompleksy posiadające *O*-chelatujący ligand fenolanowy. Wykazałam, że można je aktywować chemicznie za pomocą kwasów, ponadto ich aktywność rosła po dodaniu perchloroalkanów (CCl<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>). Aktywacja za pomocą heksachloroetanu prowadzi do utworzenia kompleksu rutenu na +3 stopnia utlenienia. Kompleksy fenolanowe, w typowych reakcjach metatezy wykazywały aktywność zbliżoną do katalizatora Hoveydy-Grubbsa II generacji, również w reakcjach polimeryzacji okazały się dobrymi inicjatorami.

Wykonane przeze mnie badania poszerzają dotychczasową wiedzę na temat wpływu struktury rutenowych katalizatorów metatezy na ich aktywność. Otrzymane wyniki zostały częściowo opublikowane z postaci dwóch artykułów w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym<sup>1,2</sup> oraz są przedmiotem polskiego zgłoszenia patentowego.<sup>3</sup>

---

1 "Ruthenium–Amido Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin Metathesis", C. Pietraszuk, S. Rogalski, B. Powąła, M. Miętkiewski, M. Kubicki, G. Spólnik, W. Danikiewicz, K. Woźniak, A. Pazio, A. Szadkowska, A. Kozłowska, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6465-6469.

2 "Chelating Ruthenium Phenolate Complexes—Synthesis, General Catalytic Activity and Applications in Olefin Metathesis Polymerization", A. Kozłowska, M. Dranka, J. Zachara, E. Pump, C. Slugovc, K. Skowerski, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 141120-141125.

3 A. Kozłowska, A. Szadkowska, K. Grela, „Kompleksy rutenu, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie” Polish Patent Application P 397 440 (**2011**).