

Warszawa, 28 sierpień 2015 r.

mgr Michał Smoleń

Wydział Chemii UW

Laboratorium Syntezy Metaloorganicznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**MODYFIKACJA N-HETEROCYKLIKARNYCH KARBENÓW W KATALIZATORACH RUTENOWYCH
TYPU INDENYLIDENOWEGO ORAZ HOVEYDY-GRUBBSA I ICH WPŁYW NA AKTYWNOŚĆ
KATALITYCZNĄ W REAKCJACH METATEZY OLEFIN**

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Karol Grela

Metateza olefin stanowi jedną z najważniejszych metod tworzenia wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Pierwsze heterogeniczne katalizatory metatezy olefin oparte były na kobaltcie, molibdenie i wolframie, jednak posiadały wiele wad m.in. wymagały stosowania wysokich temperatur, nie były także kompatybilne z szeregiem grup funkcyjnych. Z tego względu opracowano dobrze zdefiniowane strukturalnie homogeniczne katalizatory rutenowe charakteryzujące się zwiększoną trwałością oraz możliwością przeprowadzenia reakcji metatezy olefin w niższych temperaturach. Znanych jest szereg katalizatorów rutenowych, jednak relacja łącząca strukturę z aktywnością nadal stanowi intensywne pole badawcze. Próbuje się poznać tę zależność, co umożliwi projektowanie i otrzymywanie katalizatorów o założonej aktywności, jak również pozwoli wyjaśnić obserwowane zmiany aktywności związane z wprowadzanymi podstawnikami.

Celem pracy doktorskiej było zaprojektowanie, otrzymanie i zbadanie wpływu niesymetrycznie podstawionego układami tiofenu, furanu, benzotiofenu i benzofuranu liganda imidazolidyn-2-ylidenowego w katalizatorach rutenowych. W tym celu zaprojektowałem i otrzymałem 7 katalizatorów typu indenylidenowego i 2 katalizatory typu Hoveydy-Grubbsa. Zbadałem ich aktywność katalityczną w najważniejszych typach reakcji metatezy olefin: RCM (metateza zamknięcia pierścienia), RCEYM (metateza zamknięcia pierścienia alkeninów), CM (metateza krzyżowa), dRRM (metateza obejmująca diastereoselektywne przegrupowanie pierścienia). Zbadałem także wpływ temperatury oraz możliwość przeprowadzenia reakcji

w nieosuszonych i nieodtlenionych rozpuszczalnikach takich jak toluen i 2-metylotetrahydrofuran, będący ekologicznym rozpuszczalnikiem. W dalszej części pracy zaprojektowałem i zsyntetyzowałem 3 katalizatory typu Hoveydy-Grubbsa zawierające symetrycznie podstawiony *N*-heterocykliczny karben. Skupiłem się na modyfikacji liganda chelatującego, silnie elektronoakceptorowymi grupami arylosulfonianowymi w pozycji *para* do grupy izopropoksylowej. Otrzymane kompleksy wykazywały wysoką aktywność katalityczną w reakcjach testowych przeprowadzanych w chlorku metylenu, toluenie oraz w 2-metylotetrahydrofuranie.

Wykonane badania poszerzają dotychczasową wiedzę dotyczącą zależności struktury katalizatora od reaktywności. Wyniki pracy zostały częściowo opublikowane w czasopiśmie *Catalysis Communications* oraz są przedmiotem polskiego zgłoszenia patentowego.^{1,2}

¹ Smoleń, M.; Kędziorek, M.; Grela, K. "2-Methyltetrahydrofuran: Sustainable Solvent for Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis" *Catal. Commun.* **2014**, 44, 80-84.

² Smoleń, M.; Grela, K. „Kompleksy rutenu, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie” Zgłoszenie patentowe w dniu **02.12.2014**. Numer: P. 410 329.