

Beata Maria Powała

**Reaktywność sililoacetylenów w obecności alkilidenowych
kompleksów rutenu typu Grubbsa**



Promotor: Prof. UAM dr hab. Cezary Pietraszuk

*Praca przedłożona Radzie Naukowej Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych*

Poznań 2013

Serdecznie dziękuję

Panu Prof. UAM dr hab. Cezaremu Pietraszkowi

Za przyjęcie do grupy badawczej, wskazanie ciekawego
tematu,

cenne rady, owocne dyskusje,

niespotykaną cierpliwość, wyrozumiałość i życzliwość

w trakcie realizowania niniejszej pracy

Serdecznie dziękuję

Wszystkim osobom

z Zakładu Chemii Metaloorganicznej,

w szczególności:

Dr. Szymonowi Rogalskiemu

Dr. Patrycji Żak

Dr. Magdalenie Jankowskiej-Wajdzie

Dr. Miłoszowi Miętkiewskiemu,

za przyjazną atmosferę pracy oraz okazaną
życzliwość

Serdecznie dziękuję

Rodzicom, osobom bliskim i przyjaciołom

za wyrozumiałość, wsparcie i podnoszenie na duchu
w trudnych chwilach

Spis treści

1. Wprowadzenie	13
2. Część literaturowa	13
2.1. Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin.....	15
2.2. Kompleksy winyloalkilidenowe rutenu i ich aktywność katalityczna w reakcjach metatezy olefin.....	24
2.3. Reaktywność i aktywność katalityczna rutenowych katalizatorów metatezy olefin	33
2.3.1. Reakcja metatezy enynów	33
2.3.2. Metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami	41
2.3.3. Inne reakcje katalityczne.....	45
2.3.4. Reakcje niekatalityczne.....	53
3. Cel pracy	59
4. Część doświadczalna	61
4.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki.....	61
4.2. Osuszanie i odtlenianie odczynników organicznych.....	64
4.3. Stosowane metody analityczne i techniki identyfikacji związków	67
4.3.1. Metody spektroskopowe	67
4.3.2. Metody chromatograficzne	68
4.3.3. Metodologia badań rengenostukturalnych.....	70
4.4. Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego	71
4.5. Metodyka badań reaktywności kompleksów rutenu.....	72
4.6. Metodyka badań katalitycznych	72
4.7. Preparatyka kompleksów alkilidenowych rutenu używanych jako substraty do dalszych syntez.....	74
5. Wyniki badań i ich omówienie	83
5.1. Badania reaktywności sililoacetylenów wobec katalizatora Grubbsa pierwszej generacji oraz analogicznych bis(fosfinowych) kompleksów alkilidenowych rutenu.....	83
5.1.1. Badania reaktywności sililoacetylenów w obecności równomolowych ilości kompleksów alkilidenowych rutenu.....	83
5.1.2. Synteza kompleksów winyloalkilidenowych rutenu.....	93

5.1.3. Rengenowska analiza strukturalna wybranych kompleksów	100
5.2. Badanie aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych	103
5.3. Metazeta krzyżowa sililoacetylenów z olefinami i dienami w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu	122
5.3.1. Testy katalityczne	122
5.3.2. Synteza wybranych produktów reakcji metatezy krzyżowej	131
5.4. Badania dimeryzacji monopodstawionych acetylenów w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu	135
5.4.1. Testy katalityczne	135
5.4.2. Synteza wybranych produktów dimeryzacji monosililo- i monoaryłopodstawionych acetylenówd	144
6. Podsumowanie pracy i wnioski	151
7. Publikacje i wystąpienia konferencyjne związane z rozprawą doktorską	155
8. Spis stosowanych skrótów i załączników	157
9. Literatura	163

Abstract

One of the most important tasks of modern organometallic chemistry and catalysis is the design and development of tools (new reactions, improved catalysts) to be used in chemical synthesis. Synthesis of ruthenium alkylidene complexes and the discovery of their catalytic activity in metathetic transformations of olefins have increased interest of organic chemists in the reaction, and therefore have stimulated a growing number of applications of metathesis in organic synthesis. The activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts in the transformation of acetylenes has been of increasing interest. Current state of the art in the area has demonstrated a high potential of metathetic transformations of acetylenes in organic synthesis. The reactivity of ruthenium alkylidene complexes toward acetylene containing functional groups, particularly those located in close proximity to the carbon-carbon triple bond is underexplored. Therefore, the main aim of the research performed within this work is to improve the current knowledge on the reactivity of Grubbs-type ruthenium-based catalysts toward monosilylsubstituted acetylenes. The reactivity of Grubbs catalyst was examined in systems containing equimolar concentrations of reactants and in selected catalytic processes, in particular the cross-metathesis reactions of silylacetylenes with terminal alkenes and dienes, and transformations of silylacetylenes taking place in the absence of olefin. Comprehensive study of the reactivity of first-generation Grubbs catalyst and the corresponding ruthenium complexes toward the selected siloacetylenes was performed. It was shown that in the presence of water, alcohols or phenol, an effective conversion occurred leading to the formation of vinylalkylidene complexes. On the basis of the results of equimolar reactions and tests performed with the use of deuterium-labelled reagents, a mechanism of this new reaction was proposed. An effective procedure of the synthesis of bis(phosphine) vinylalkylidene complexes of the general formula $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)]$ was developed. For two vinylalkylidene complexes, their single crystals were obtained and crystal structures were determined. The catalytic activity of the obtained vinylalkylidene complexes was examined in the standard test used for evaluation of olefin metathesis catalysts, that is the ring closing metathesis of diethyl diallyl malonate and ring-opening metathesis polymerization of 1,5-cyclooctadiene. The time

dependence of the substrate conversion was established for all vinylalkylidene complexes and compared with the analogous results obtained for the corresponding alkylidene complexes of the general formula $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CR}^1\text{R}^2)]$. Catalytic activity of Grubbs type ruthenium alkylidene complexes in cross-metathesis of selected silyloacetylenes with 1-alkenes and α,ω -dienes was tested. Conditions of effective run of the process were determined. Procedures for the synthesis of the not described earlier, substituted 1,3-dienes and trienes were developed. For the first time a highly efficient, regio- and stereoselective dimerization of silyl- and arylacetylenes in the presence of second generation Grubbs catalyst has been observed. Conditions of effective run of the reaction were established. Highly efficient, regio-and stereoselective procedures of synthesis of 1,3-enynes were developed. Some results of the dissertation have been published in *Dalton Transaction*, **2010**, 39, 1923.

1. Wprowadzenie

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, co stanowi istotny sukces chemii metaloorganicznej, spowodowało wzrost zainteresowania chemików organików reakcją i w konsekwencji lawinowy wzrost liczby zastosowań reakcji w syntezie organicznej. Wysoka tolerancja kompleksów alkilidenowych rutenu w stosunku do tlenu atmosferycznego, wilgoci i szeregu grup funkcyjnych reagentów w połączeniu z dużym zakresem możliwych zastosowań (procesy cyklizacji, otwarcia pierścienia, proste reakcje wymiany, procesy polimeryzacji) uczyniła z metatezy ważne narzędzie syntetyczne i jedną z najważniejszych metod otrzymywania wiązania węgiel-węgiel w chemii organicznej. O znaczeniu reakcji świadczy przyznanie w 2005 roku Nagrody Nobla dla prof. Y. Chauvina, R. Schrocka i R.H. Grubbsa „za rozwój metod metatetycznych 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. Wykazano np. wysoką użyteczność reakcji cyklizacji metatetycznej enynów, w tym sekwencji przekształceń metatetycznych. Pomimo licznych prowadzonych badań i wzrostu liczby aplikacji dalsza eksploracja tej tematyki jest niezbędna i winna doprowadzić do pełnego poznania zakresu stosowalności reakcji oraz rozwiązania wielu ciągle istniejących problemów, takich jak poprawa aktywności i stabilności katalizatorów, a w konsekwencji obniżenie stosowanych wysokich stężeń, poprawa selektywności procesów katalitycznych oraz określenie mechanizmów rozpadu katalizatorów. Niedostatecznie zbadana jest reaktywność kompleksów alkilidenowych rutenu wobec acetylenów zawierających grupy funkcyjne, w szczególności te znajdujące się w bezpośredniej bliskości wiązania potrójnego węgiel-węgiel. Niemal niezbadany pozostaje obszar niemetalatetycznych przekształceń acetylenów w układach zawierających katalizatory rutenowe metatezy olefin.

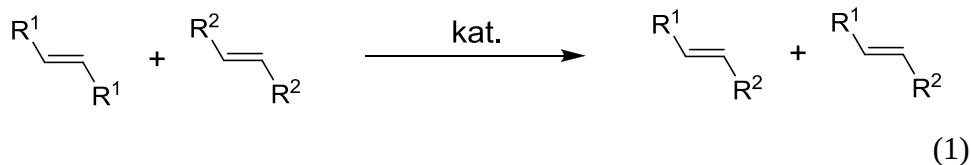
2. Część literaturowa

2.1. Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin

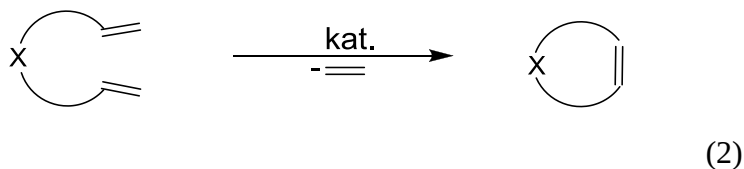
2.1.1. Reakcja metatezy olefin

Metateza olefin definiowana jest jako katalityczny proces wymiany wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla [1]. Metateza olefin jest ogólnym określeniem wielu reakcji, przedstawionych równaniami 1 - 5, spełniających wymagania przytoczonej definicji.

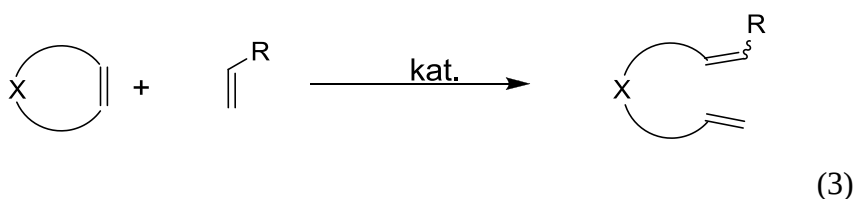
Metateza krzyżowa (*Cross-Metathesis*, CM) (lub homometateza dla $R^1 = R^2$)



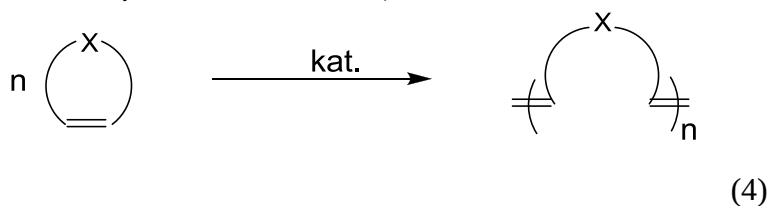
Reakcja cyklizacji metatetycznej (*Ring Closing Metathesis*, RCM)



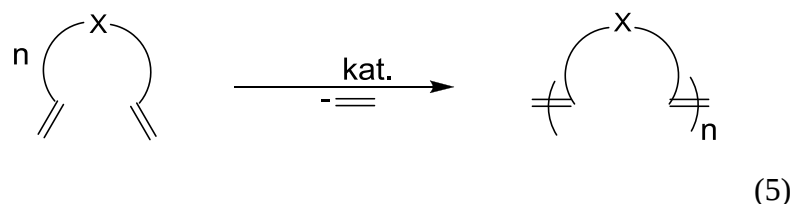
Metateza z otwarciem pierścienia (*Ring Opening Metathesis*, ROM)



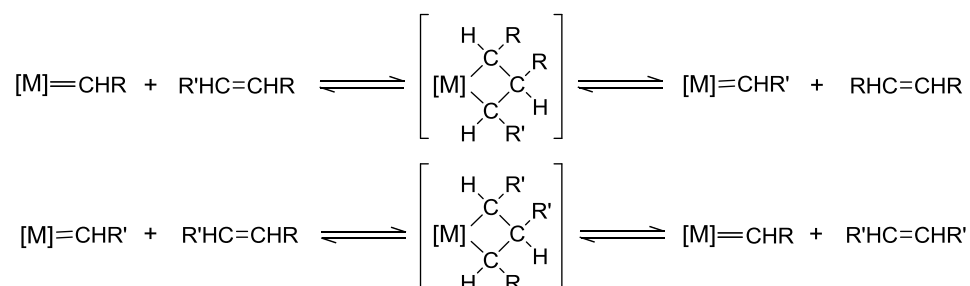
Polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia
(*Ring Opening Metathesis Polymerization*, ROMP)



Polimeryzacja metatetyczna dienów acyklicznych
(*Acyclic Diene Metathesis Polymerization*, polimeryzacja ADMET)



Mechanizm metatezy olefin został zaproponowany przez Chauvina w roku 1971 (Schemat 2.1.1).

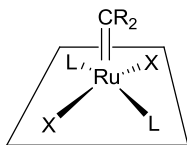


Schemat 2.1.1. Mechanizm karbenowy metatezy olefin

W myśl powyższego mechanizmu reakcja jest katalizowana przez kompleksy karbenowe (dla których od tej pory będzie stosowane zalecane przez IUPAC określenie *kompleksy alkilidenowe*). W wyniku koordynacji olefiny do kompleksu alkilidenowego i utleniającej cyklizacji powstają kompleksy (lub stany przejściowe) metalacyklobutanowe, które z kolei w wyniku produktywniej cyklorewersji tworzą olefinę i kompleks alkilidenowy [2].

Pod koniec lat 80-tych XX wieku niezwykle dynamicznie rozwinęły się badania zmierzające do otrzymania nowych kompleksów alkilidenowych metali przejściowych charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji metatezy olefin, tzw. katalizatorów dobrze zdefiniowanych. Pod pojęciem „katalizator dobrze zdefiniowany” rozumiemy taki katalizator, który pod względem stopnia utlenienia metalu i sfery koordynacyjnej ligandów przypomina rzeczywisty katalizator procesu (tj. indywiduum uczestniczące w cyklu katalitycznym), jest wystarczająco stabilny aby była możliwa jego charakterystyka spektroskopowa i rentgenostrukturalna i daje możliwość obserwacji i kontroli tworzących się

produktów pośrednich. Dla takich kompleksów można prowadzić systematyczne badania wpływu geometrii kompleksu, elektronowych i sterycznych właściwości ligandów na reaktywność, selektywność, stabilność termiczną i tolerancję wobec grup funkcyjnych. Kompleksy typu Grubbsa posiadają ruten jako atom centralny i strukturę zniekształconej piramidy kwadratowej z węglem C_{α} liganda alkilidenowego zajmującym pozycję wierzchołkową, dwa donorowe, dwuelektronowe ligandy obojętne (najczęściej ułożone względem siebie w pozycji *trans*) oraz dwa ligandy anionowe w konfiguracji *trans* w podstawie piramidy kwadratowej (rys. 2.1.1).

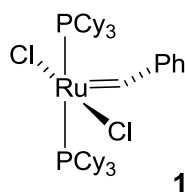


Rys. 2.1.1. Zasadnicze elementy struktury katalizatorów typu Grubbsa

Ze względu na wielość znanych obecnie aktywnych rutenowych katalizatorów metatezy olefin znane są przykłady kompleksów nieznacznie różniących się strukturą. Zaobserwowano, że modyfikacje prowadzące do znaczącej zmiany struktury zniekształconej piramidy kwadratowej, nie prowadzą do wzrostu aktywności katalitycznej w przekształceniach metatetycznych [3]. Typowymi dla katalizatorów rutenowych metatezy ligandami obojętnymi są triarylo- lub trialkilofosfina oraz *N*-heterocykliczny ligand karbenowy (najczęściej *N,N*-diarylopodstawiony ligand imidazyliidenowy lub imidazolidynyliidenowy), zaś typowymi ligandami anionowymi są jony halogenkowe (najczęściej jon chlorkowy). Odkrycie i ewolucja dobrze zdefiniowanych katalizatorów alkilidenowych rutenu spowodowały dynamiczny rozwój reakcji metatezy olefin. Dostępne obecnie handlowo katalizatory rutenu umożliwiają realizację szerokiego spektrum zadań syntetycznych w chemii organicznej i chemii polimerów przy zastosowaniu standardowych warunków prowadzenia reakcji, bez potrzeby stosowania odczynników i rozpuszczalników o podwyższonej czystości. Stosując katalizatory Grubbsa można również prowadzić reakcje w wodzie lub metanolu, a także w układach dwufazowych.

2.1.2. Katalizatory Grubbsa pierwszej generacji

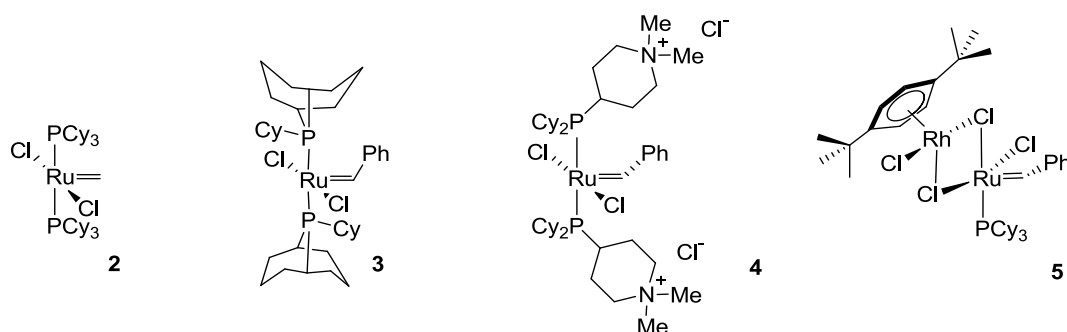
Katalizator Grubbsa pierwszej generacji (**1**) jest to alkilidenowy kompleks rutenu o budowie przedstawionej na rys. 2.1.2.



Rys. 2.1.2. Katalizator Grubbsa pierwszej generacji

Katalizator charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną we wszystkich typach przekształceń metatetycznych olefin oraz odpornością na działanie grup funkcyjnych reagentów. Jest dostępny handlowo. Opisano wiele zastosowań katalizatora **1** w syntezie organicznej. Jest efektywnym katalizatorem metatezy krzyżowej szeregu olefin, cyklizacji metatetycznej dienów prowadzącej do otrzymania różnej wielkości pierścieni karbo- i heterocyklicznych [4], umożliwia też cyklizację metatetyczną z wytworzeniem związków makrocyclicznych [4]. Katalizuje cyklizację metatetyczną enynów [5], metatezę krzyżową olefin z alkinami [5], polimeryzację ADMET [6] i ROMP [7, 8], w tym żyjącą polimeryzację sfunkcjonalizowanych norbornenów i 7-oksanorbornenów [9].

Kompleks Grubbsa pierwszej generacji modyfikowano na różne sposoby, otrzymując w ten sposób szereg kompleksów (rys. 2.1.3), z których większość wykazywała poprawę takich właściwości jak, stabilność termiczna, tolerancja wobec grup funkcyjnych reagentów oraz wykazujących zróżnicowaną aktywność katalityczną.

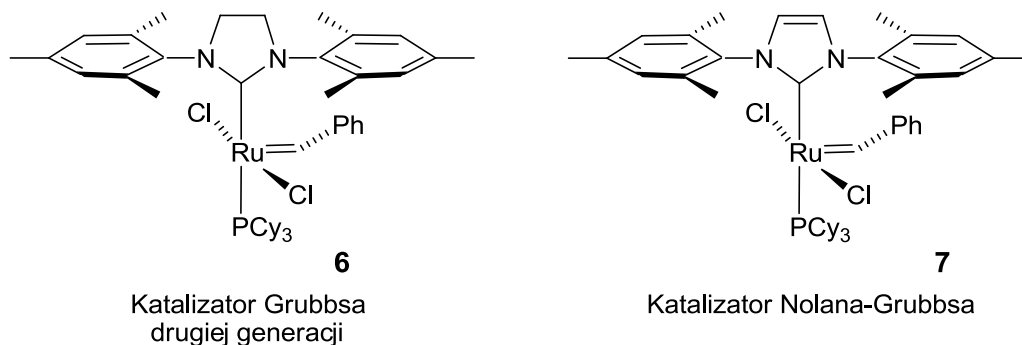


Rys. 2.1.3. Katalizatory Grubbsa pierwszej generacji

Katalizator **2** jest pierwszym wyizolowanym kompleksem metylidenowym aktywnym w metatezie olefin [10]. Kompleks **3** zawierający sztywny bicykliczny podstawnik przy atomie fosforu liganda fosfinowego jest stabilny wobec wilgoci i tlenu i może być oczyszczany metodą chromatografii kolumnowej. Jest efektywnym katalizatorem homometatezy olefin i nienasyconych estrów, etenolizy estrów kwasów tłuszczowych oraz cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu [11]. Kompleks **4** jest rozpuszczalny i stabilny w rozpuszczalnikach protycznych i katalizuje ROMP oksanorbornenów w roztworach wodnych, alkoholowych i emulsjach wodnych [12 – 14]. Kompleks bimetaliczny **5** (także zaliczany do katalizatorów pierwszej generacji) charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną jednak jego stabilność termiczna jest znacznie niższa niż dla kompleksu **1** [15]. Katalizatory Grubbsa pierwszej generacji charakteryzują się stosunkowo niewielką stabilnością termiczną, niską reaktywnością względem podstawionych wiązań podwójnych oraz niską aktywnością w metatezie olefin zawierających grupy elektroakceptorowe przy wiązaniu podwójnym, np. z α,β -nienasyconymi związkami karbonylowymi [16].

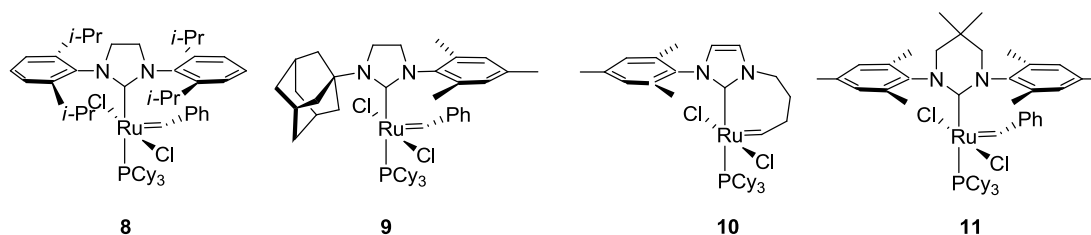
2.1.3. Katalizatory Grubbsa drugiej generacji

Mianem katalizatorów Grubbsa drugiej generacji określa się alkilidenowe kompleksy rutenu o budowie przedstawionej na rys. 2.1.4, w których jednym z obojętnych ligandów dwuelektronowych jest *N*-heterocykliczny ligand karbenowy (NHC).



Rys. 2.1.4. Katalizator Grubbsa drugiej generacji (**6**) oraz katalizator Nolana-Grubbsa (**7**)

Katalizator Grubbsa drugiej generacji (**6**) różni się od katalizatora pierwszej generacji (**1**) obecnością liganda *N,N'*-bis(1,3,5-trimetylofenylo)imidazolidynylidenowego) w miejsce jednego liganda tricykloheksylofosfinowego. *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe w porównaniu z ligandami fosfinowymi charakteryzują się silniejszymi właściwościami σ -donorowymi oraz znacznie niższą labilnością. Istnieje liczna grupa *N*-heterocyklicznych ligandów karbonowych (NHC). W kompleksie **7** (rys. 2.1.4) (znanym jako katalizator Nolana-Grubbsa) pierścień heterocykliczny liganda NHC zawiera wiązanie podwójne C=C. Kompleks **6** ze względu na wzrost zasadowości liganda NHC charakteryzuje się wyższą aktywnością katalityczną niż kompleks **7**. Natomiast otrzymane przez Herrmanna kompleksy zawierające dwa *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe [17] charakteryzują się jedynie nieznacznie wyższą aktywnością katalityczną w stosunku do aktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Kompleksy Grubbsa drugiej generacji w porównaniu z kompleksami bisfosfinowymi posiadają wiele zalet. Charakteryzują się znaczną trwałością termiczną, odpornością na tlen i wilgoć, wysoką aktywnością katalityczną i tolerancją wobec wielu grup funkcyjnych. Przy ich użyciu możliwa jest efektywna reakcja metatezy substratów posiadających podstawione wiązanie podwójne C=C oraz olefin zawierających grupy funkcyjne przy wiązaniu ulegającym reakcji [18, 19]. Katalizatory te charakteryzują się aktywnością katalityczną w reakcji niektórych olefin zawierających grupy elektronoakceptorowe przy wiązaniu podwójnym, np. α,β -nienasyconych związków karbonylowych [20]. Próby optymalizacji katalizatorów drugiej generacji, w dużej mierze koncentrowały się na wprowadzaniu modyfikacji do struktury liganda *N*-heterocyklicznego, przy czym zachowana jest struktura zniekształconej piramidy kwadratowej kompleksu (rys. 2.1.5).

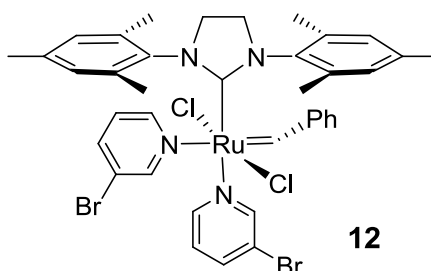


Rys. 2.1.5. Przykładowe katalizatory Grubbsa drugiej generacji

Kompleks **8** zawierający podstawnik 2,6-diizopropoksyfenylowy przy atomach azotu liganda NHC charakteryzuje się podobną aktywnością jak **6** [21]. Natomiast zbyt rozbudowane przestrzennie podstawniki przy atomie azotu liganda NHC np. w kompleksie **9** powodują obniżenie aktywności katalitycznej [22]. Kompleks **10** pozwala otrzymać cykliczne polibutadieny w wyniku ROMP cyklooktadienu [23]. Kompleks **11** wykazuje wysoką aktywność katalityczną w cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu oraz ROMP 1,5-cyklooktadienu [24].

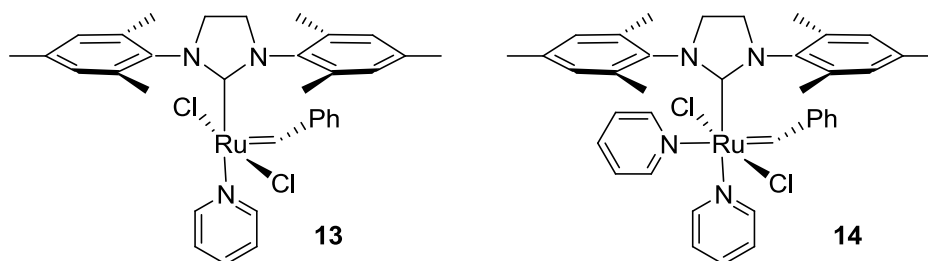
2.1.4. Katalizatory Grubbsa trzeciej generacji

Katalizatory Grubbsa trzeciej generacji różnią się od katalizatorów drugiej generacji obecnością obojętnego, labilnego liganda dwuelektronowego (najczęściej pirydyny lub jej pochodnych) w miejsce liganda fosfinowego. Katalizator Grubbsa trzeciej generacji został przedstawiony na rys. 2.1.6.



Rys. 2.1.6. Katalizator Grubbsa trzeciej generacji (**12**)

W katalizatorach trzeciej generacji możliwa jest koordynacja jednego (**13**) lub dwóch ligandów pirydynowych (**14**) (rys. 2.1.7).

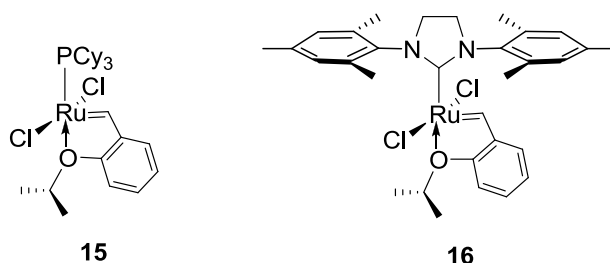


Rys. 2.1.7. Katalizatory Grubbsa trzeciej generacji

Łatwe podstawienie ligandów pirydynowych powoduje, że kompleksy te mogą posłużyć do syntezy nowych kompleksów alkilidenowych. W tego typu kompleksach również bardzo łatwo zachodzi wymiana ligandów chlorkowych [25, 26]. Katalizator **12** jest aktywny w reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu i umożliwia przebieg metatezy krzyżowej akrylonitrylu z allilobenzenem [27]. Okazał się również efektywnym inicjatorem polimeryzacji norbornenu oraz oksonorbornenu [28].

2.1.5. Katalizatory Hoveydy-Grubbsa

Katalizatory Hoveydy-Grubbsa są to kompleksy rutenu, w których ligand benzylicenowy posiada w pozycji *orto* podstawnik izopropoksylowy zawierający dogodnie zlokalizowany w stosunku do metalu atom tlenu tak, że następuje wytworzenie wiązania koordynacyjnego (rys. 2.1.8). Kompleks Hoveydy-Grubbsa pierwszej generacji (**15**) posiada ligand tricykloheksylofosfinowy, zaś w kompleksie drugiej generacji (**16**) ligand fosfinowy jest zastąpiony *N*-heterocyklicznym ligandem karbenowym (rys. 2.1.8).

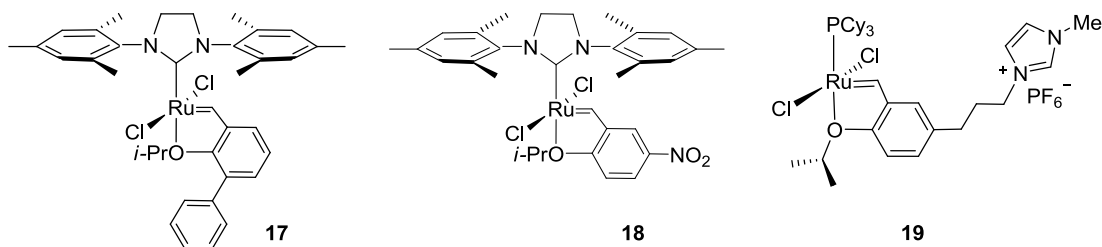


Rys. 2.1.8. Katalizatory Hoveydy-Grubbsa pierwszej (**15**) i drugiej generacji (**16**)

Kompleksy te są aktywnymi katalizatorami reakcji metatezy olefin. Charakteryzują się doskonałą stabilnością na powietrzu i względem wilgoci, co pozwala na zastosowanie ich przy syntezie różnych związków organicznych, bez konieczności stosowania atmosfery obojętnej i warunków bezwodnych. Kompleksy Hoveydy-Grubbsa mają zdolność do samoregeneracji po wyczerpaniu się substratu. Można je oczyszczać metodą cieczonej chromatografii kolumnowej stosując żel krzemionkowy jako fazę stacjonarną i rozpuszczalniki o czystości odczynnikowej. Takich zalet nie posiadają kompleksy Grubbsa, które nie dają się je odzyskać po

reakcji metodami chromatograficznymi [29]. Kompleks Hoveydy-Grubbsa pierwszej generacji (**15**) jest aktywnym katalizatorem metatezy olefin, np. cyklizacji metatetycznej olefin terminalnych oraz ROMP cykloolefin. Katalizator drugiej generacji (**16**) umożliwia cyklizację metatetyczną tripodstawionych dienów. Może być wykorzystany do syntezy tripodstawionych cykloolefin i w reakcji metatezy krzyżowej [29].

Modyfikacje właściwości sterycznych i elektronowych liganda bezylidenowego umożliwiają dalszą poprawę aktywności katalitycznej katalizatorów Hoveydy-Grubbsa (rys. 2.1.9).

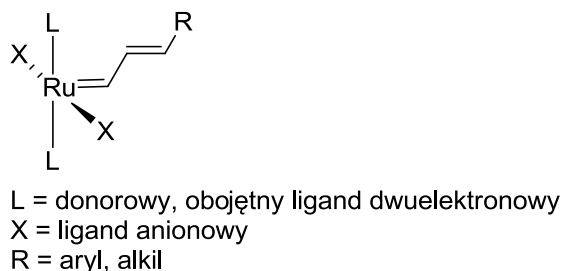


Rys. 2.1.9. Wybrane katalizatory Hoveydy-Grubbsa

Kompleks **17** charakteryzuje się wyższą aktywnością katalityczną niż kompleks Grubbsa drugiej generacji (**6**) w ROM i cyklizacji metatetycznej z udziałem olefin zawierających grupy elektronoakceptorowe [30]. Kompleks **18**, tzw. katalizator Greli, jest efektywnym katalizatorem metatezy krzyżowej olefin z akrylonitrylem, umożliwia cyklizację metatetyczną wybranych dienów już w temperaturze 0°C, reaguje ze związkami α,β -nienasyconymi w temperaturze pokojowej. Struktura katalizatora **18** jest dowodem na to, że wprowadzenie do części benzylidenowej grupy elektronoakceptorowej wpływa korzystnie na aktywność katalityczną [31]. W wyniku modyfikacji liganda benzylidenowego poprzez wprowadzenie odpowiedniej grupy funkcyjnej można uzyskać nowe właściwości katalizatora np. kompleks **19** zawierający w swojej strukturze kationowy fragment imidazyliedenowy umożliwia efektywną cyklizację metatetyczną diallilotosyloamidu i wybranych dienów w cieczach jonowych [32, 33].

2.2. Kompleksy winyloalkilidenowe rutenu i ich aktywność katalityczna w reakcji metatezy olefin

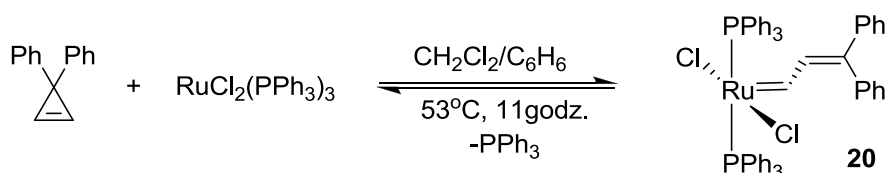
W niniejszym rozdziale omówiono syntezę, strukturę i aktywność katalityczną kompleksów winyloalkilidenowych rutenu o strukturze charakterystycznej dla rutenowych katalizatorów metatezy olefin typu Grubbsa (rys. 2.2.1).



Rys. 2.2.1. Winyloalkilidenowe kompleksy rutenu

Kompleksy winyloalkilidenowe rutenu odgrywają znaczącą rolę jako produkty pośrednie w reakcji metatezy enynów omówionej w rozdziale 2.3.1.

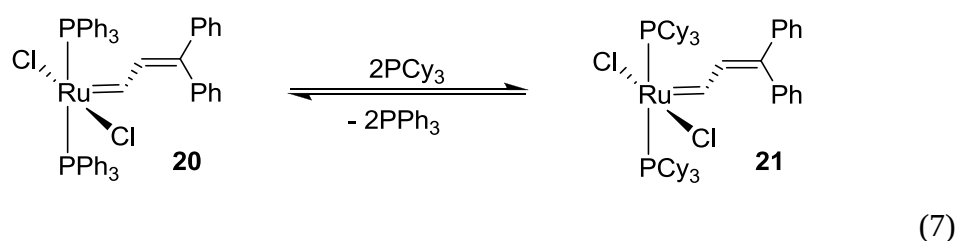
W literaturze opisanych jest kilka metod otrzymywania katalizatorów winyloalkilidenowych rutenu. Można je podzielić na dwie grupy, metody obejmujące tworzenie liganda alkilidenowego w wyniku reakcji kompleksów rutenu z odpowiednią pochodną acetylenu oraz metody polegające na przekształceniu uprzednio wytworzonych kompleksów alkilidenowych. Pierwszy alkilidenowym kompleksem rutenu aktywnym katalitycznie w przekształceniach metatetycznych był w istocie kompleks winyloalkilidenowy **20**. Został otrzymany przez Grubbsa w 1992 roku w wyniku reakcji 3,3-difenylocyklopropenu z $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (równ. 6) [34].



(6)

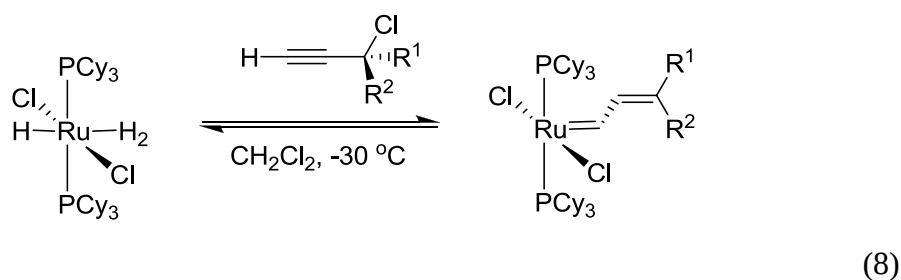
Związek **20** był pierwszym kompleksem alkilidenowym rutenu charakteryzującym się aktywnością katalityczną w przekształceniach metatetycznych. Okazał się on aktywny katalitycznie jedynie w ROMP cykloolefin bogatych w elektrony, o silnych

naprężeniach w pierścieniu [34]. Otrzymany kompleks **20** był stabilny wobec wilgoci, tlenu atmosferycznego i wielu grup funkcyjnych. Istotną modyfikacją katalizatora **20** była wymiana ligandów PPh_3 na silniej elektronodonorowe PCy_3 (równ. 7) [35]. W wyniku wymiany liganda fosfinowego otrzymano katalizator **21** charakteryzujący się aktywnością katalityczną wobec olefin acyklicznych. Kompleks **21** jest także efektywnym katalizatorem metatezy krzyżowej Z-pentenu-2, cyklizacji metatetycznej dienów prowadzącej do otrzymania pierścieni 5, 6, 7 i 8-członowych [35, 36] oraz związków makrocyklicznych [37, 38], ROMP pochodnych norbornenu [39], cyklooktenów [40] i cyklobutenów [41] oraz metatetycznej cyklizacji enynów [42]. Przedstawione przykłady nie wyczerpują zakresu zastosowań kompleksu **21**.

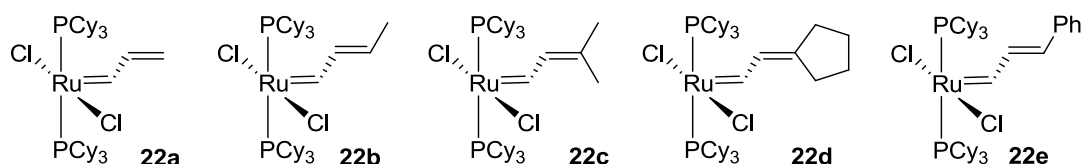


Ważną grupą metod syntezy kompleksów winylokarbenowych są reakcje wykorzystujące oddziaływanie kompleksów hydrydowych z podstawionymi acetylenami. Reakcje takie zostały opisane niezależnie przez Wernera, Grubbsa i Hofmanna.

Grubbs i współpracownicy opisali reakcję kompleksu hydrydowego $[\text{RuCl}_2\text{H}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ z chlorkami propargilowymi (równ. 8) [43].

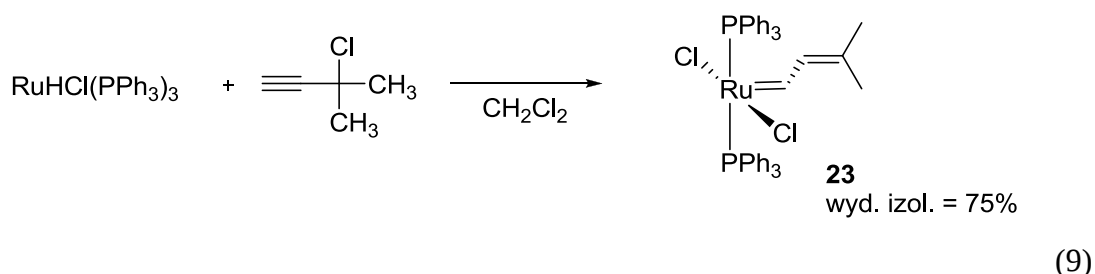


Metoda ta pozwala na syntezę szeregu kompleksów winyloalkilidenowych (rys. 2.2.2) (**22a-e**) z wysokimi wydajnościami rzędu 89-97%.

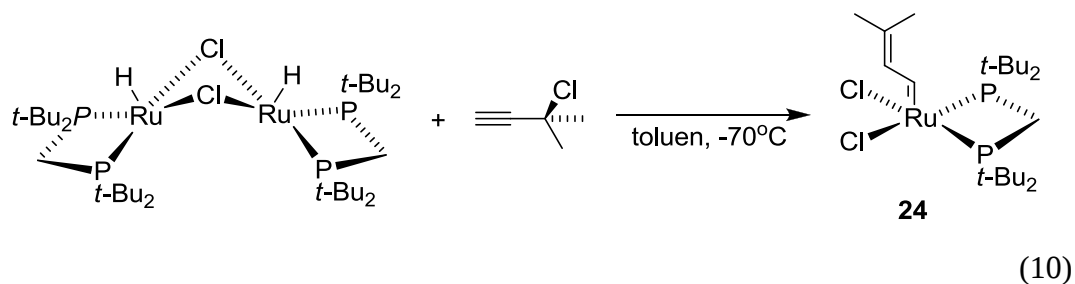


Rys. 2.2.2. Szereg kompleksów winyloalkilidenowych

Kompleks 3-(metylo)buten-2-ylidenowy (**22c**) jest relatywnie tani i charakteryzuje się niską aktywnością w stosunku do olefin liniowych, jednak inicjuje ROMP podstawionych norbornenów i cyklooktenu [44]. Podobną metodę syntezy wykorzystaniem łatwo dostępnego kompleksu $[\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3]$ i 3-chloro-3-(metylo)butynu-1 zaproponował Hofmann (równ. 9) [45].



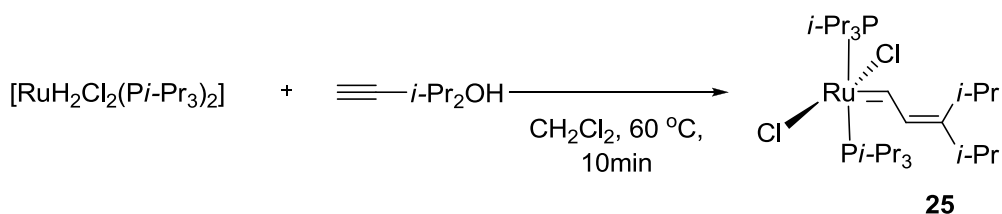
Hofmann i współpracownicy otrzymali także stabilne na powietrzu 16-elektronowe kompleksy zawierające chelatujące ligandy difosfinowe (równ. 10).



Otrzymany kompleks **24** posiada (charakterystyczną dla katalizatorów Grubbsa) strukturę zniekształconej piramidy kwadratowej z atomem węgla C_α zajmującym pozycję wierzchołkową. Atomy fosforu położone są jednak w pozycjach *cis* względem siebie i *trans* względem ligandów chlorkowych, co w zasadniczy sposób odróżnia kompleksy Hofmanna od katalizatorów Grubbsa. Opisana geometria kompleksu determinuje jego reaktywność, ułatwia m.in. dysocjację liganda

chlorkowego. Kompleks **24** charakteryzuje się jednak umiarkowaną aktywnością katalityczną w ROMP norbornenu w temp. pokojowej [46].

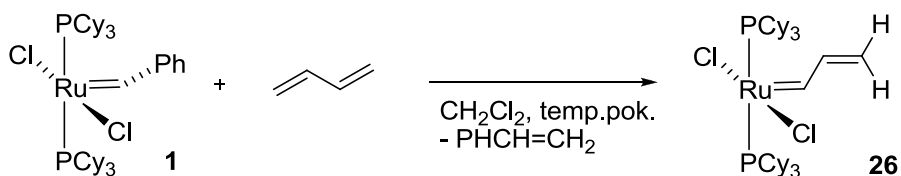
Werner i współpracownicy przedstawili łatwy i prosty sposób otrzymywania kompleksu winyloalkilidenowego z wykorzystaniem kompleksu $[\text{RuH}_2\text{Cl}_2(\text{Pi-Pr}_3)_2]$ (równ. 11) [47].



(11)

Metody syntezy kompleksów winyloalkilidenowych z użyciem kompleksów alkilidenowych wykorzystują metatetyczną wymianę liganda alkilidenowego w reakcji ze sprzężonymi dienami lub odpowiednio podstawionym alkinem.

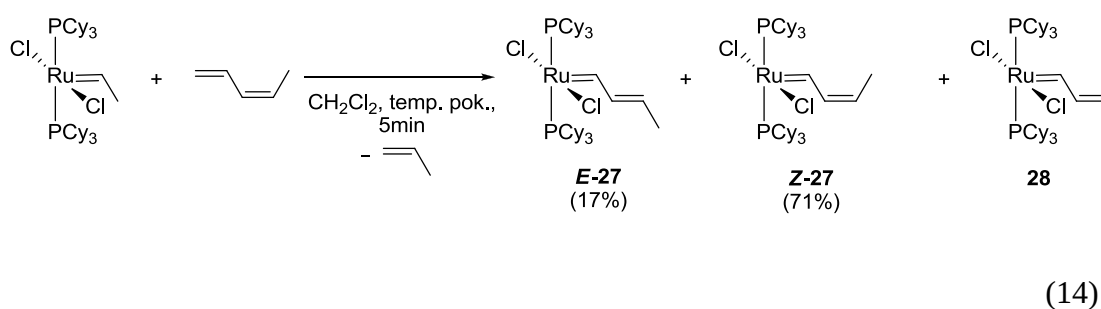
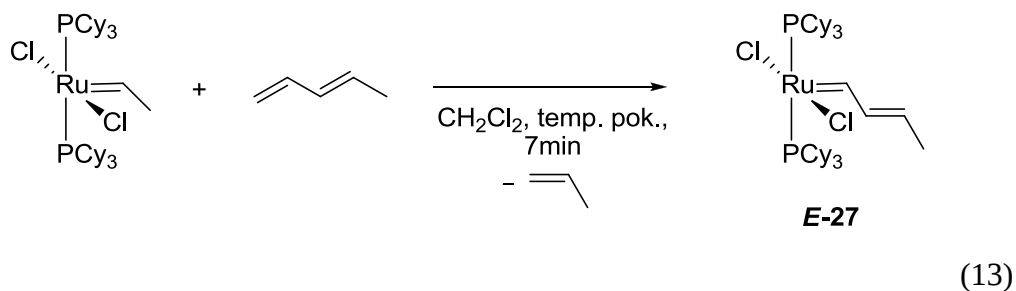
Pierwszym przykładem takiej metody syntezy była opisana przez Grubbsa reakcja kompleksu benzyldenowego rutenu (katalizatora Grubbsa pierwszej generacji) (**1**) z użytym w 10- do 15-krotnym nadmiarze 1,3-butadienem [10]. W wyniku metatetycznej wymiany liganda alkilidenowego powstaje kompleks winyloalkilidenowy oraz styren (równ. 12). Kompleks **26** charakteryzuje się niską aktywnością katalityczną w ROMP cyklooktenu i jest nieaktywny w metatezie olefin alifatycznych.



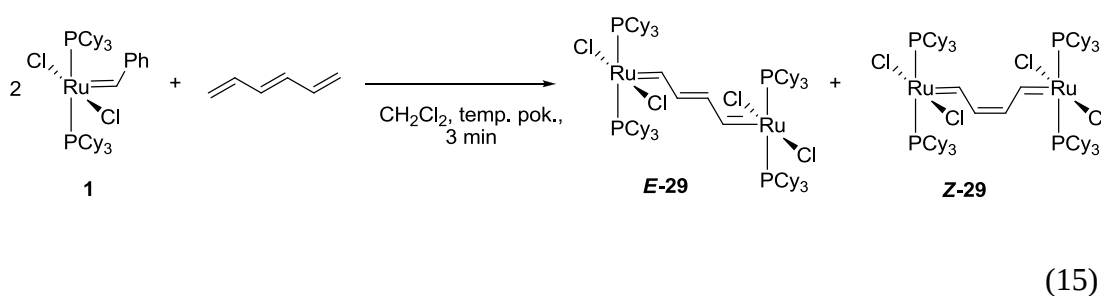
(12)

Sponsler opisał syntezę kompleksów winyloalkilidenowych w wyniku reakcji kompleksów alkilidenowych rutenu pierwszej generacji z nadmiarem (*E*)- i (*Z*)-1,3-pentadienu (równ. 13, 14). W przypadku użycia do reakcji nadmiaru

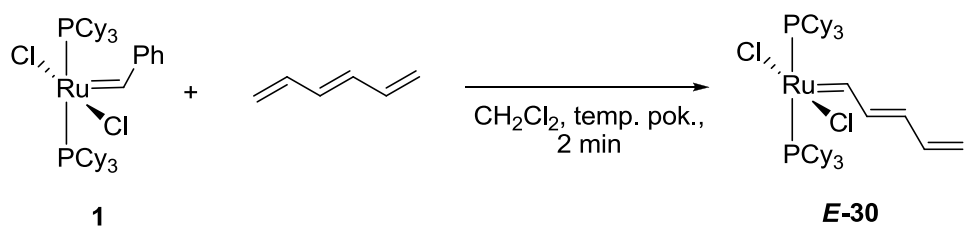
(*Z*)-1,3-pentadienu obserwowano tworzenie się mieszaniny trzech kompleksów *E*-27, *Z*-27 i 28 [48].



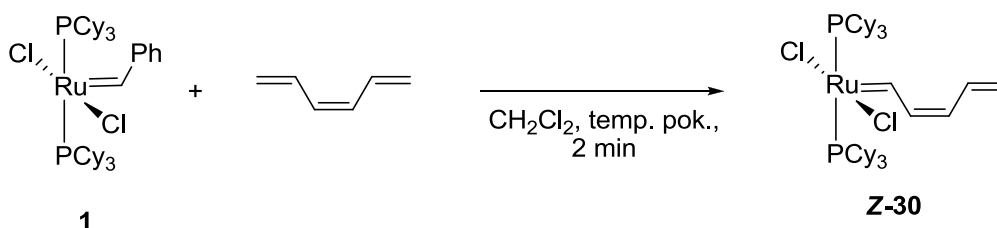
W przypadku reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji (**1**) z równomolową ilością (*E*)-1,3,5-heksatrienu otrzymuje się mieszaninę dwóch kompleksów *E*-29 i *Z*-29, w stosunku izomerów odpowiednio 10 / 1 i z wydajnością izolacyjną 50 % (równ. 15) [48].



W przypadku użycia 2-krotnego nadmiaru molowego odpowiedniego heksatrienu, otrzymano odpowiednio kompleksy *E*-30 i *Z*-30 (równ. 16, 17). Kompleksy te okazały się mniej stabilne od kompleksów *E*-29 i *Z*-29 [48].

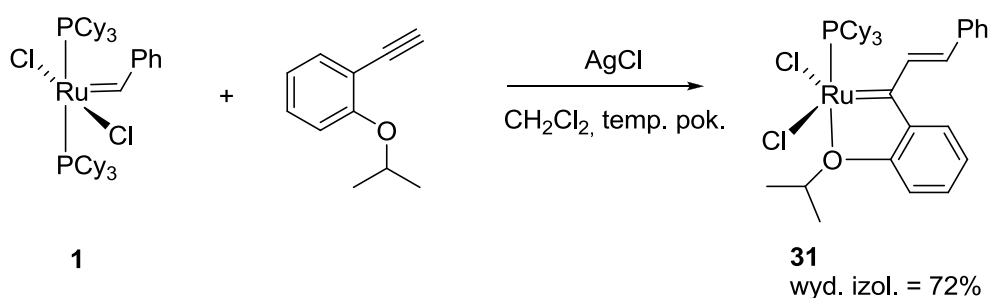


(16)



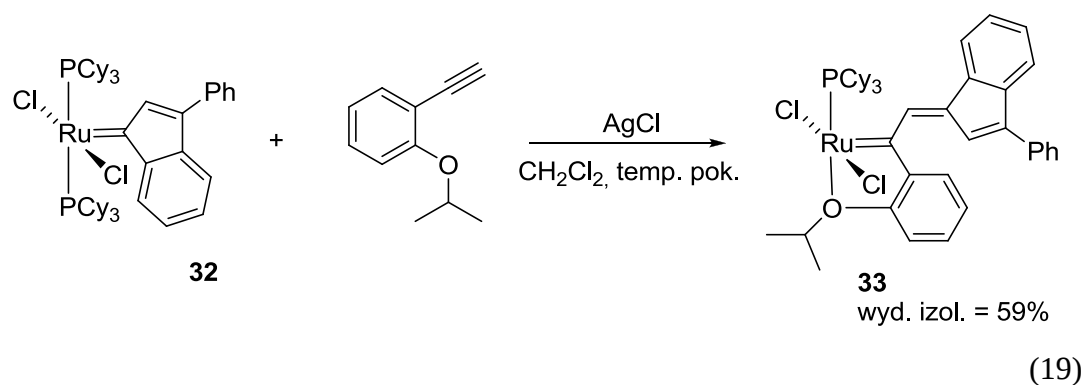
(17)

W literaturze znane są jedynie nieliczne doniesienia dotyczące równomolowych reakcji acetylenów z kompleksami alkilidenowymi rutenu typu Grubbsa. Fürstner badając możliwości syntezy analogów katalizatorów Hoveydy-Grubbsa opisał tworzenie się bidentnych kompleksów winyloalkilidenowych w reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji (**1**) z pochodnymi etynylobenzenu [49]. W wyniku reakcji 1-etynylo-2-izopropoksybenzenu z katalizatorem Grubbsa pierwszej generacji otrzymano stabilny, bidentny kompleks **31** (równ. 18).

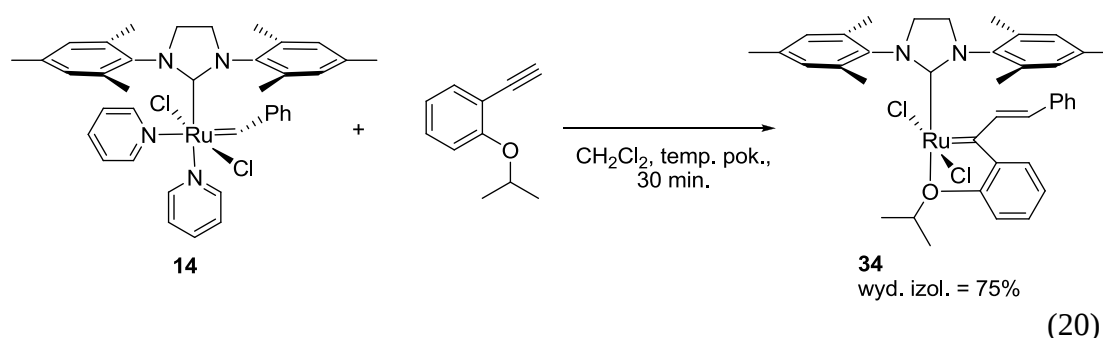


(18)

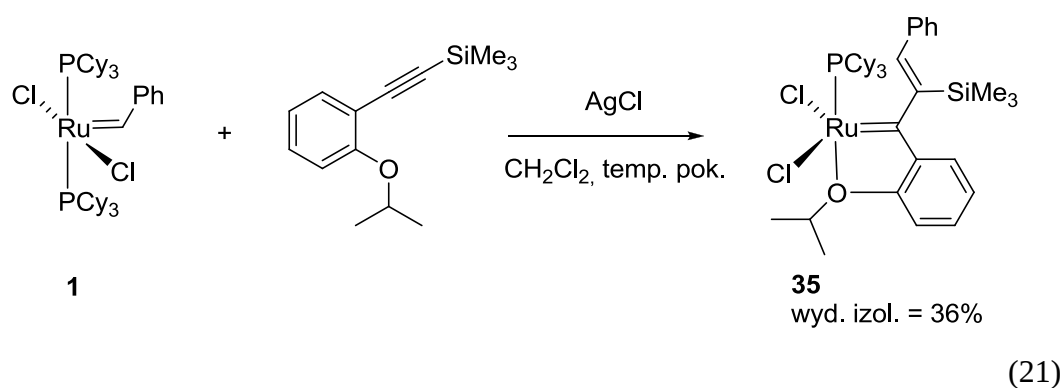
Podobnie zachodzi reakcja z użyciem kompleksu 3-fenyloinden-1-ylidenowego (**32**) (równ. 19).



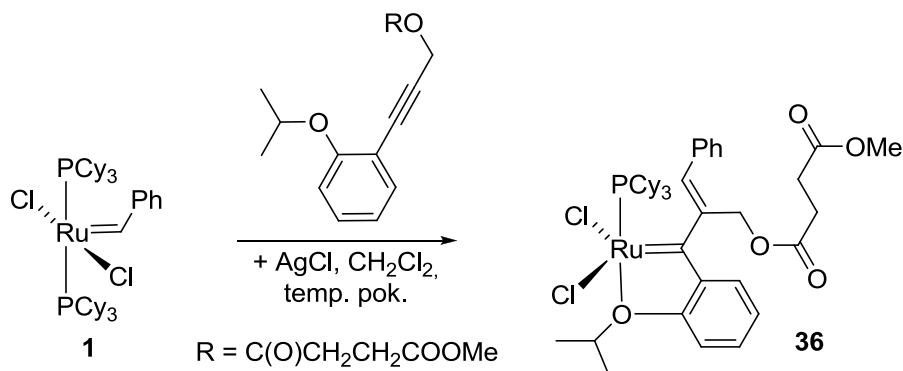
Wykorzystując tą metodę syntezy otrzymano również bidentny kompleks winyloalkilidenowy drugiej generacji. Jako materiał startowy użyto kompleksu Grubbsa trzeciej generacji (**14**, równ. 20). Kompleks **34** wykazuje wysoką aktywność w reakcji cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu [49].



Fürstner i współpracownicy wykazali ponadto, że reakcja zachodzi w przypadku użycia acetylenów dipodstawionych. W reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji z 1-etynylo-2-izopropoksybenzenem zabezpieczonym grupą trimetylosililową otrzymano bidentny kompleks winyloalkilidenowy zawierający grupę SiMe₃ przy węglu C_β (równ. 21) [49].

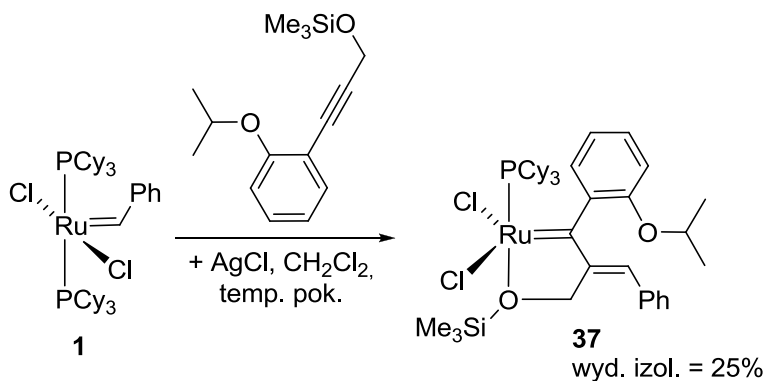


Dalsza eksploracja powyższej metody syntezy kompleksów winyloalkilidenowych stabilizowanych obecnością koordynującego heteroatomu obejmowała syntezy z użyciem 1-etynylo-2-izopropoksybenzenów zawierających przy wiązaniu potrójnym inne grupy funkcyjne. Reakcja z pochodną estrową przebiega z wytworzeniem kompleksu **36** zawierającego zgodnie z oczekiwaniem grupę organiczną przy węglu C_β (równ. 22).



(22)

Nieoczekiwanie reakcja katalizatora Grubbsa pierwszej generacji z 1-etynylo-2-izopropoksybenzenem zawierającym grupę trimetylosiloksymetylenową przy wiązaniu potrójnym prowadzi do powstania kompleksu **37**, w którym tlen grupy $-\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ pełni rolę atomu donorowego w wytworzonym kompleksie bidentnym (równ. 23).

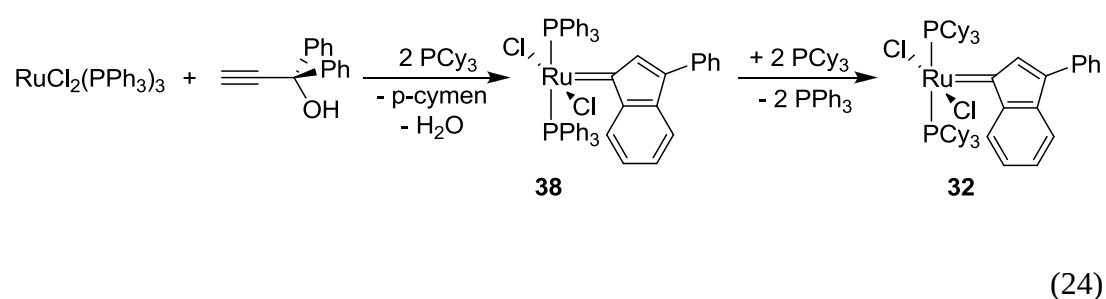


(23)

Wykazano, że wszystkie otrzymane bidentne kompleksy winyloalkilidenowe charakteryzują się aktywnością katalityczną w reakcji cyklizacji metatetycznej

diallilomalonianu dietylu, przy czym zgodnie z oczekiwaniami najwyższą wydajnością charakteryzował się katalizator drugiej generacji [49]. Tworzenie analogicznych chelatowych kompleksów winyloalkilidenowych podczas metatezy krzyżowej 1-etynylo-2-izopropoksybenzenu z olefinami obserwował także Lee, jednak żaden kompleks nie został wyizolowany [50].

Układ sprzężonych wiązań podwójnych, występujący w kompleksach winyloalkilidenowych występuje także w przypadku kompleksów indenylidenowych. W literaturze opisano syntezę takich kompleksów w wyniku reakcji 3,3-difenylopropyn-1-olu z dichlorotris(trifenylofosfina)rutenem(II) (równ. 24) [51].



Otrzymany kompleks zawierający ligandy trifenylofosfinowe **38** nie jest aktywny katalitycznie w procesach metatezy olefin. Wymiana ligandów trifenylofosfinowych na silniej σ -donorowe ligandy tricykloheksylofosfinowe prowadzi jednak do uzyskania kompleksu **32**, aktywnego inicjatora procesów cyklizacji metatetycznej szeregu dienów prowadzących do powstania 5-, 6-, 7- i 8-członowych cykloolefin oraz związków makrocyclicznych [52, 53].

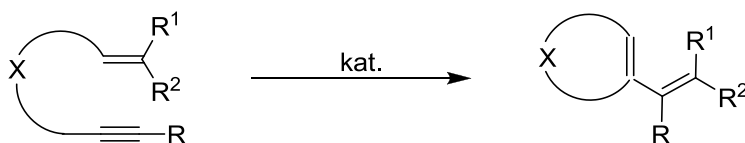
2.3. Reaktywność i aktywność katalityczna rutenowych katalizatorów metatezy olefin wobec acetylenów

Odkrycie i rozwój dobrze zdefiniowanych katalizatorów rutenowych – kompleksów alkilidenowych typu Grubbsa (odpornych na działanie wilgoci, tlenu atmosferycznego i grup funkcyjnych reagentów), spowodowało istotny wzrost zainteresowania reakcją metatezy i przyczyniło się do opisanie szeregu zastosowań reakcji w syntezie organicznej i chemii polimerów. Za rozwój metod metatetycznych w syntezie organicznej przyznana została w 2005 roku Nagroda Nobla (Profesorowie Chauvin, Schrock i Grubbs). Obok dynamicznego postępu badań procesów metatezy olefin (biegnących w obecności katalizatorów rutenowych) znanych jest również szereg zastosowań reakcji w chemii nienasyconych pochodnych organicznych zawierających wiązanie potrójne węgiel-węgiel. W niniejszym rozdziale przedstawiono katalityczne przekształcenia acetylenów zachodzące w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu, takie jak metateza enynów, polimeryzacja metatetyczna acetylenów i diynów, a także szereg przekształceń niemetatetycznych acetylenów takich jak, np. cyklotrimeryzacja i dimeryzacja. Przekształcenia te można podzielić na dwie grupy, tj. reakcje katalizowane kompleksami alkilidenowymi i reakcje katalizowane generowanymi *in situ* katalitycznie aktywnymi produktami rozpadu kompleksów alkilidenowych.

2.3.1 Reakcja metatezy enynów

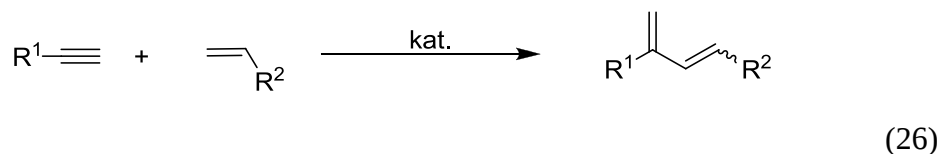
Ogólna charakterystyka

Metateza enynów to proces przegrupowania wiązań: podwójnego i potrójnego węgiel-węgiel, prowadzący do powstania 1,3-dienów. Reakcja została opisana w szeregu prac przeglądowych [54 - 61]. Reakcja metatezy enynów jest w istocie określeniem dwóch typów przemian, cyklizacji metatetycznej enynów (równ. 25)

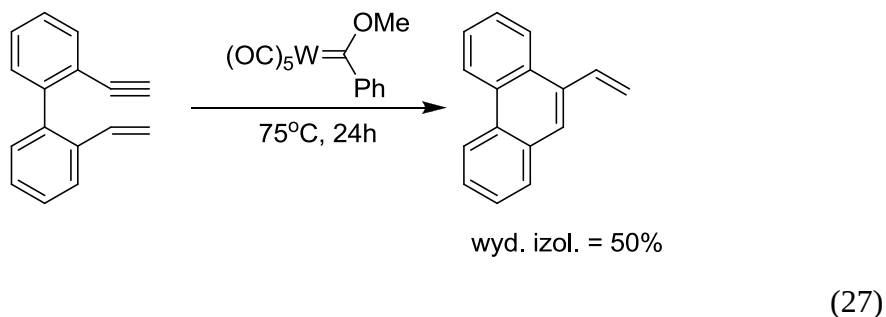


(25)

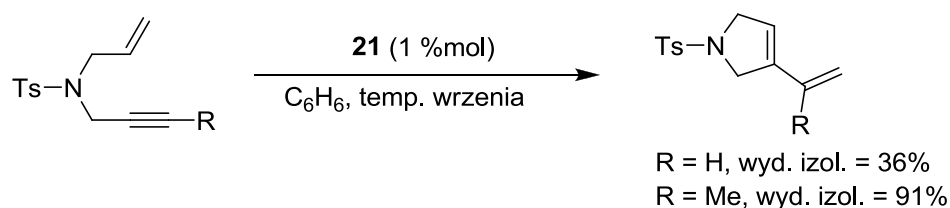
oraz metatezy krzyżowej alkinów z alkenami (równ. 26).



Reakcja cyklizacji metatetycznej enynów przebiega efektywnie w obecności dwóch grup katalizatorów. Pierwsza grupa obejmuje sole palladu, platyny, irydu, rutenu i galu. W obecności tych, najczęściej źle zdefiniowanych katalizatorów reakcje bieżą według różnych (nie zawsze znanych) mechanizmów i prowadzą do powstawania całej gamy produktów [57]. Drugą grupę katalizatorów stanowią kompleksy alkilidenowe wolframu, chromu, molibdenu i rutenu. Reakcja cyklizacji metatetycznej enynów została odkryta w 1985 roku przez Katza [62]. W obecności karbenowych kompleksów Fischera, możliwa jest reakcja pomiędzy podwójnym i potrójnym wiązaniem w cząsteczce enynu z utworzeniem dwóch sprzężonych wiązań podwójnych (równ. 27).

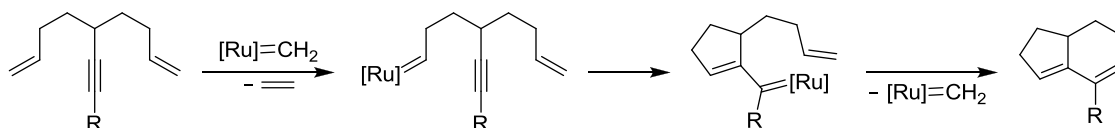


Mori opisała aktywność katalityczną analogicznych kompleksów karbenowych chromu [63]. Jednak dopiero synteza dobrze zdefiniowanych alkilidenowych kompleksów rutenu i wykazanie ich aktywności katalitycznej w procesach cyklizacji metatetycznej enynów [64, 65] oraz metatezy krzyżowej acetylenów z olefinami [66, 67] spowodowało istotny wzrost zainteresowania reakcją. Mori wykazała, że kompleksy alkilidenowe rutenu są znacznie aktywniejszymi katalizatorami cyklizacji enynów niż kompleksy karbenowe Fischera. Wykazała wysoką wydajność procesów cyklizacji, w szczególności w przypadku reakcji z udziałem enynu zawierającego wewnętrzne wiązanie potrójne (np. równ. 28) [64]

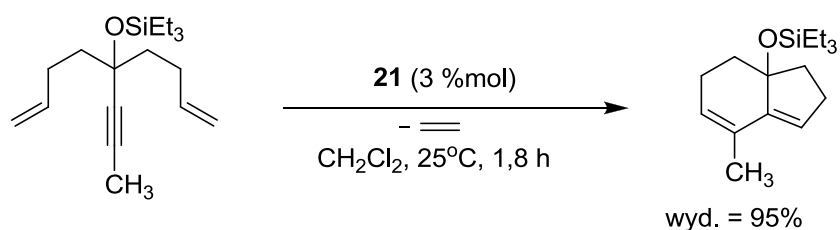


(28)

Grubbs opisał możliwość wykorzystania sekwencji reakcji cyklizacja metatetyczna enynów - cyklizacja metatetyczna do syntezy układów bicyklicznych (równ. 29, 30) [65].

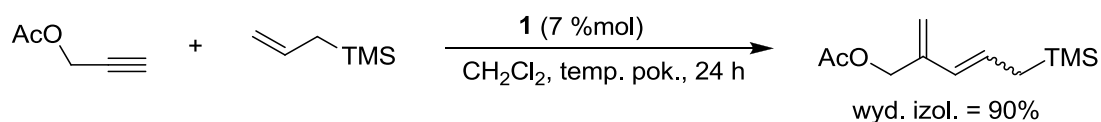


(29)



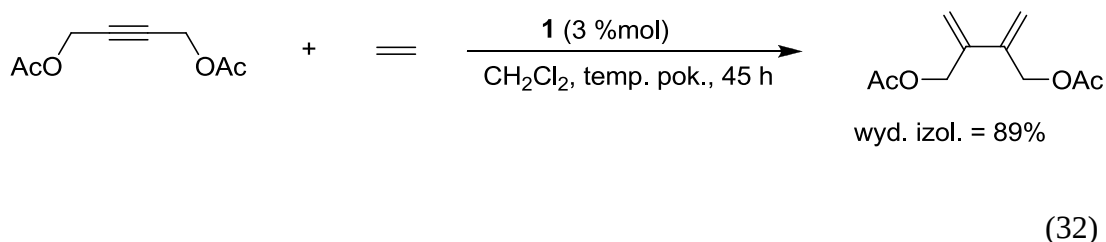
(30)

W 1997 roku Blechert opisał reakcję międzycząsteczkowej metatezy terminalnych alkinów z terminalnymi olefinami prowadzącą do regioselektywnej syntezy mieszaniny izomerów *E* i *Z* 1,3-dienów (np. równ. 31) [66].

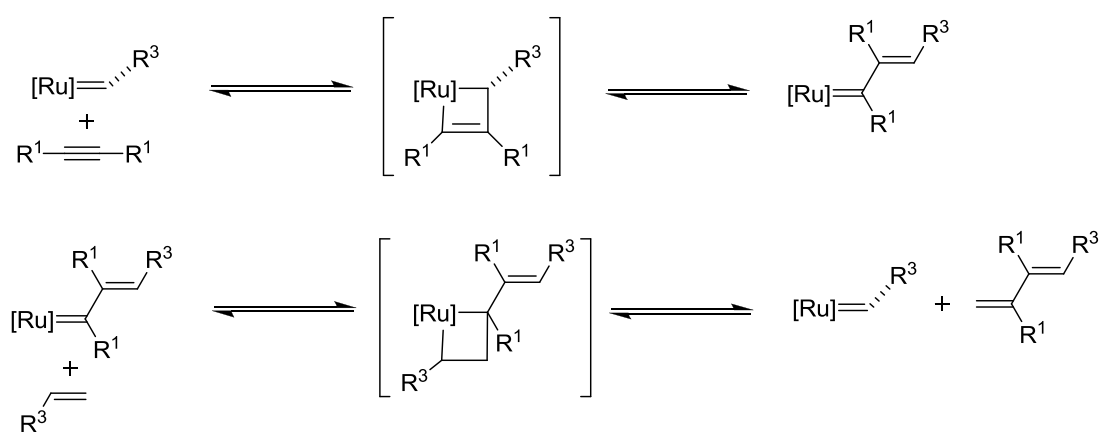


(31)

W tym samym roku Mori opisała przebieg reakcji metatezy krzyżowej alkinów wewnętrznych z etylenem (równ. 32) [67].



Zakłada się, że w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu metateza enynów podobnie jak metateza alkenów, przebiega według mechanizmu karbenowego. W myśl powyższego mechanizmu reakcja jest katalizowana przez kompleksy alkilidenowe, które po koordynacji alkinu i utleniającej cyklizacji tworzą w stanie przejściowym kompleksy rutenacyklobutenowe. W wyniku metatetycznego rozpadu kompleksu rutenacyklobutenowego powstają kompleksy winyloalkilidenowe, które następnie po koordynacji olefiny i utleniającej cyklizacji tworzą kompleksy rutenacyklobutanowe. Metatetyczny rozpad kompleksu rutenacyklobutanowego prowadzi do utworzenia dienu i odtworzenia wyjściowego kompleksu alkilidenowego (Schemat 2.3.1) [66].



Schemat 2.3.1. Mechanizm karbenowy metatezy enynów

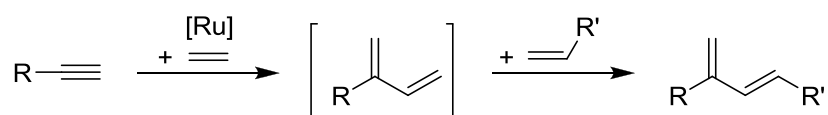
Jako katalizatory reakcji metatezy enynów stosuje się rutenowe katalizatory metatezy olefin, w szczególności katalizator Grubbsa pierwszej (**1**) i drugiej generacji (**6**). Użycie w procesie imidoalkilidenowych kompleksów molibdenu typu

Schrocka (z wyjątkiem opisanych ostatnio kompleksów monoalkoksypirolidkowych [68]) prowadzi do polimeryzacji alkinu [66]. W dalszej części rozdziału opisane będą wyłącznie procesy metatezy krzyżowej alkinów z alkenami zachodzące zgodnie z mechanizmem karbenowym i katalizowane kompleksami rutenu.

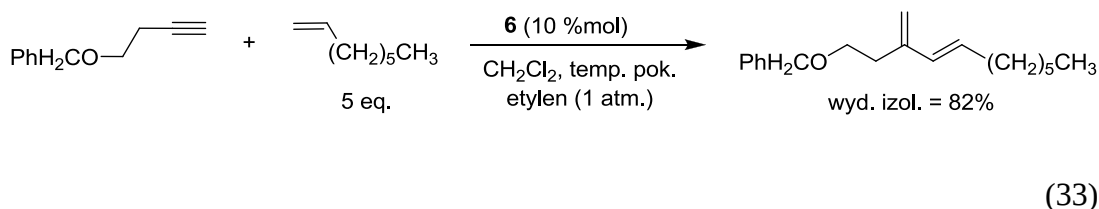
Katalizator **1** wykazuje niską aktywność w przekształceniach acetylenów charakteryzujących się obecnością sterycznych podstawników w bezpośrednim otoczeniu wiązania potrójnego węgiel - węgiel. Nie jest aktywny w przekształceniach acetylenów dipodstawionych (z wyjątkiem reakcji z użyciem etylenu) [69]. Katalizator **6** umożliwia efektywny przebieg reakcji w obecności wielu grup funkcyjnych reagentów, także w pozycji propargilowej i homopropargilowej [70]. Jest efektywny w obecności alkinów zatłoczonych sterycznie.

Metateza krzyżowa enynów z olefinami jest atrakcyjną metodą syntezy sprzężonych dienów [57]. Generalnie reakcja prowadzi do otrzymywania mieszaniny regio- i stereoizomerów, produktów następnych reakcji etenolizy lub metatezy krzyżowej powstałego dienu. Reakcji może towarzyszyć ponadto homometateza użytej do reakcji (stosowanej najczęściej w nadmiarze) olefiny. Brak selektywności reakcji jest istotną przeszkodą uniemożliwiającą powszechne użycie reakcji do syntezy dienów sprzężonych. Dlatego badania procesu koncentrują się między innymi na znalezieniu układów i warunków umożliwiających chemo-, regio- i stereoselektywny przebieg reakcji. W tym kontekście zaletą reakcji z użyciem etylenu jest brak możliwości tworzenia regio- i stereo izomerów. Dodatkowo w warunkach reakcji stosowany prekatalizator alkilidenowy ulega przemianie w aktywniejszy kompleks metylidenowy. W obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**) efektywności reakcji sprzyja obecność grup funkcyjnych (np.: estrowej, tioestrowej lub eterowej) w bliskim sąsiedztwie wiązania potrójnego. Alkiny zawierające terminalne lub wewnętrzne wiązanie potrójne węgiel – węgiel oraz alkinu zawierające takie grupy funkcyjne, jak silylowa, estrowa (-COO-) lub hydroksylowa mogą zostać łatwo przekształcone w 1,3-dieny przy użyciu katalizatora drugiej generacji (**6**) [70, 71]. Zastosowanie atmosfery etylenu podczas reakcji metatezy krzyżowej zapobiega także zajściu reakcji ubocznych takich jak polimeryzacja czy homometateza powstałego produktu. Reakcja terminalnych alkinów z terminalnymi olefinami przebiega regioselektywnie, jednak prowadzi do utworzenia mieszaniny

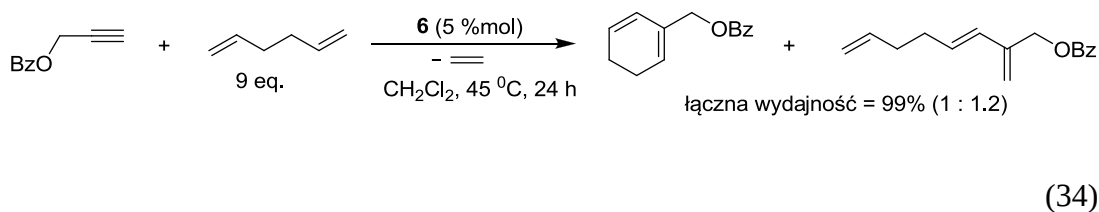
stereoizomerów [66]. W takich układach zastosowanie nadmiaru alkenu (przynajmniej 2-3-krotnego) jest niezbędne do otrzymania wysokich wydajności produktów. Wyższe stężenie alkenu skutkuje wzrostem szybkości reakcji, jednak powoduje obniżenie selektywności ze względu na wzrost znaczenia konkurencyjnych reakcji homometatezy olefiny oraz metatezy krzyżowej produktu reakcji z olefiną. Snapper opisał strategię stereoselektywnej reakcji metatezy krzyżowej monopodstawionych acetylenów z terminalnymi olefinami alifatycznymi w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**). W wyniku prowadzenia reakcji w atmosferze etylenu w pierwszym etapie procesu następuje tworzenie monopodstawionego dienu, który w kolejnym etapie procesu reaguje z olefiną. W przypadku wielu układów strategia umożliwia selektywną syntezę izomeru *E* oczekiwanego produktu (schemat 2.3.2 i równ. 33) [72].



Schemat 2.3.2. Strategia stereoselektywnej metatezy krzyżowej alkinów z olefinami



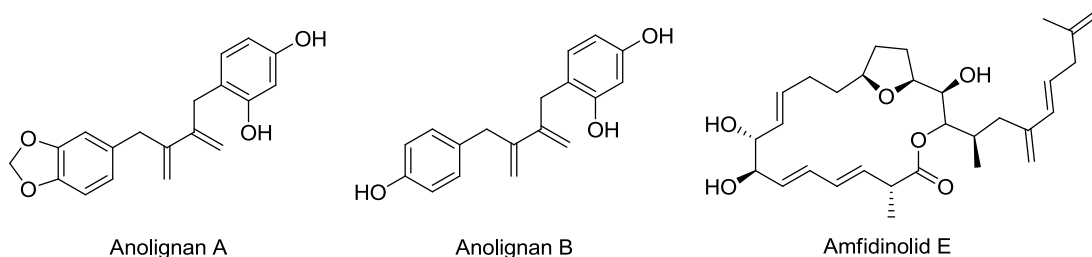
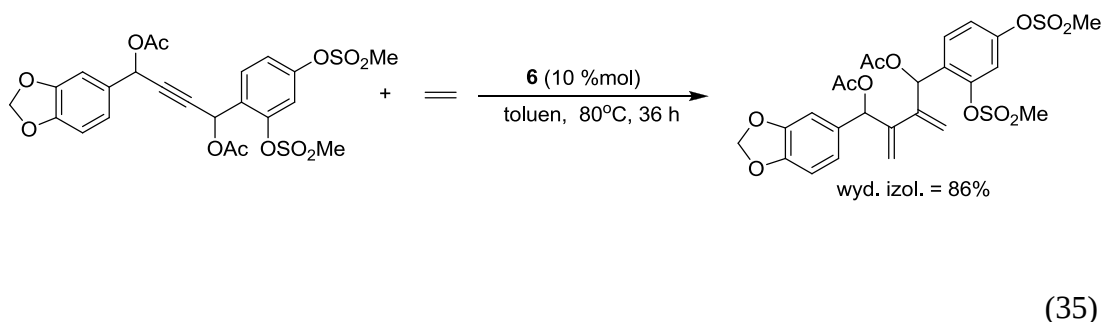
Częściowe rozwiązanie problemu selektywności osiągnięto w reakcji metatezy krzyżowej alkinów z 1,5-heksadienem. Wytworzony w reakcji izomer *Z* (w przeciwieństwie do izomeru *E*) ulegał następcej reakcji cyklizacji metatetycznej. W konsekwencji, jedynym liniowym produktem reakcji jest izomer *E* (równ. 34) [73].



Zastosowanie metatezy krzyżowej alkinów z alkenami

Ponieważ w przypadku metatezy krzyżowej alkinów z etylenem reakcja prowadzi selektywnie do wytworzenia jednego produktu (nie występuje problem tworzenia regio- i stereoizomerów) reakcja jest wykorzystywana w syntezie organicznej, w tym w wieloetapowej syntezie produktów naturalnych. Strategie syntez obejmują wykorzystanie reakcji do otrzymania docelowego fragmentu 1,3-dienowego lub otrzymanie 1,3-dienu i jego przekształcenie w kolejnych etapach syntezy.

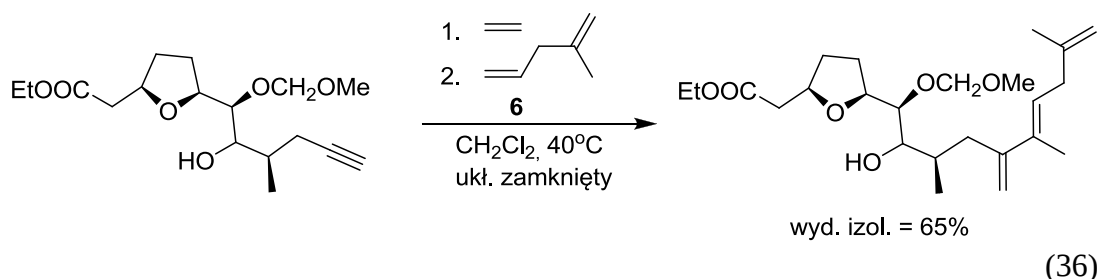
Przykładem zastosowania reakcji metatezy krzyżowej alkinów z etylenem jako kluczowego etapu syntezy totalnej jest otrzymywanie Anolignan A i B (rys. 2.3.1) tj. inhibitorów odwrotnej transkryptazy wirusa HIV-1 [74]. Dien otrzymano w wyniku reakcji alkinu z etylenem w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej (1) lub drugiej generacji (6) (równ. 35). W podobny sposób otrzymano Anolignan B. Reakcja umożliwia przekształcenie szkieletu cząsteczki w końcowym etapie syntezy totalnej.



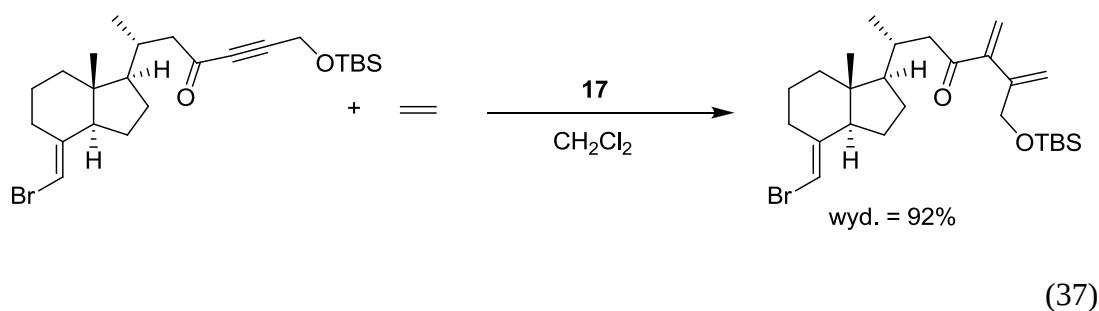
Rys. 2.3.1. Inhibitory odwrotnej transkryptazy wirusa HIV-1 (Anolignan A i B) i cząsteczka Amfidinolidu E

Reakcja terminalnego wiązania potrójnego z etylenem w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (6) oraz metateza krzyżowa powstałego dienu

z 2-metylopenta-1,4-dienem (równ. 36) została wykorzystana do syntezy Amfidinolidu E (rys. 2.3.1) [75],

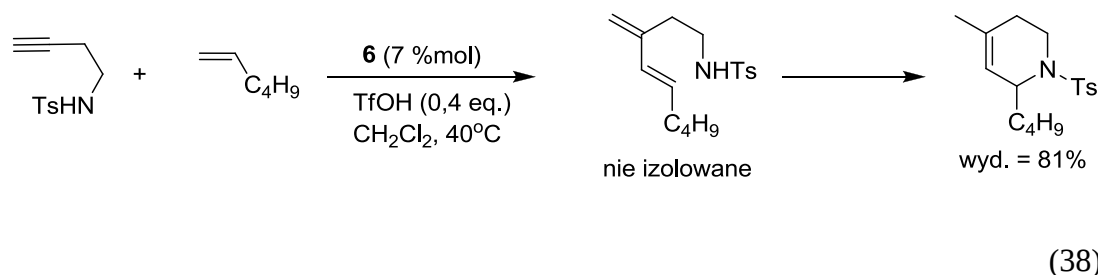


a także w sekwencji reakcji prowadzącej do otrzymania nowego antagonisty receptora witaminy D (równ. 37) [76].

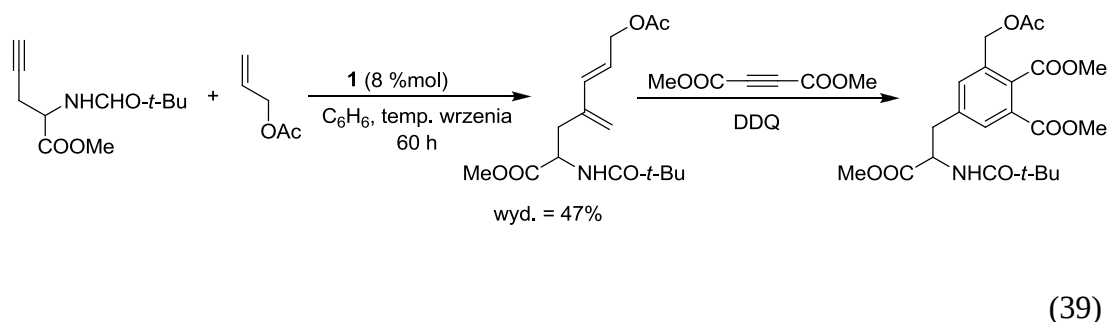


Reakcja została ponadto wykorzystana w strategii syntezy C-aryloglikozydów. W tym przypadku utworzony fragment dienyłowy poddaje się reakcji Dielsa – Aldera, a następnie aromatyzacji [77].

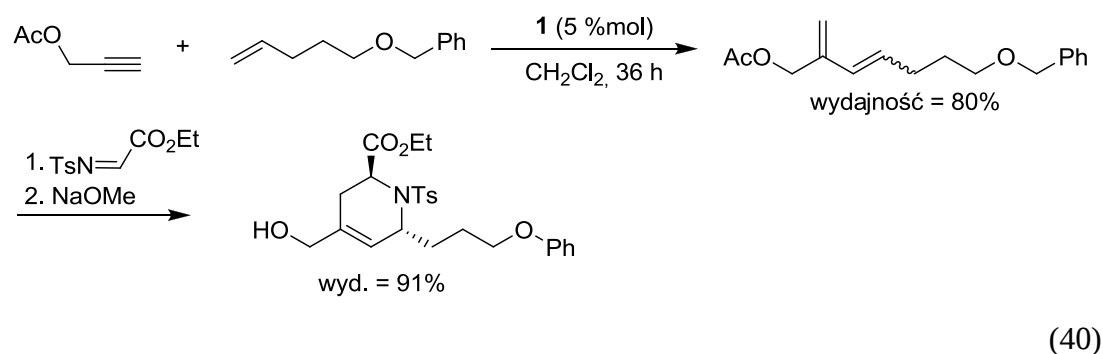
Przykładem zastosowania reakcji metatezy krzyżowej alkinów z olefinami innymi niż etylen jest metoda syntezy układów heterocyklicznych oparta na sekwencji reakcji obejmującej metatezę krzyżową katalizowaną katalizatorem Grubbsa drugiej generacji (**6**) i cyklizację biegnącą w obecności kwasów Bronsteda (równ. 38) [78].



W wyniku sekwencji reakcji metateza krzyżowa – sprzężanie Dielsa - Aldera otrzymano pochodne alaniny (równ. 39) [79].



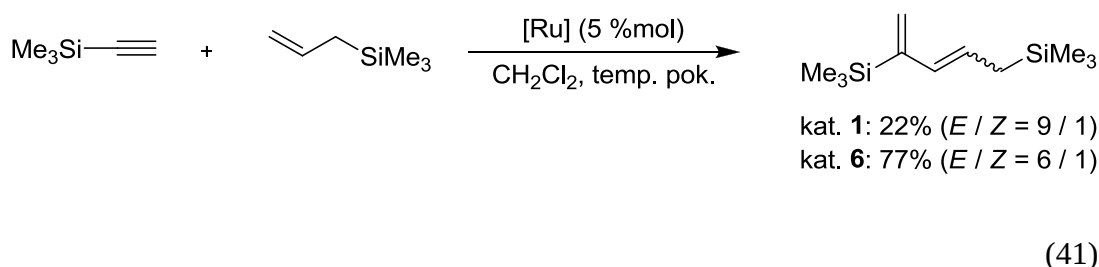
Ponadto wykorzystując sekwencję reakcji metatezy krzyżowej enynów i aza-Dielsa-Aldera można w bardzo prosty i szybki sposób otrzymać tetrahydropirydyne (równ. 40) [80].



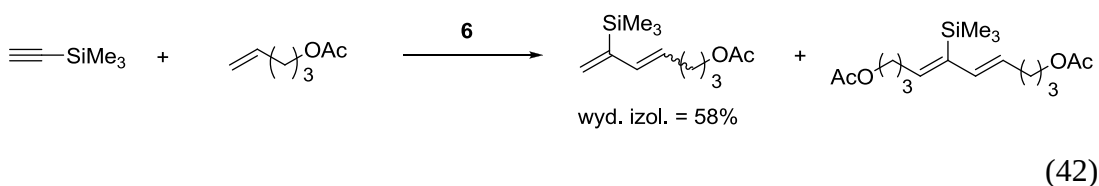
2.3.2. Metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami

Blechert opisał reakcję metatezy krzyżowej szeregu mono- i dipodstawionych acetylenów z wybranymi pochodnymi alilowymi ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OTBS}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Ph}$) w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej (1) i drugiej generacji (6) [69]. Stwierdzono znacznie wyższą aktywność

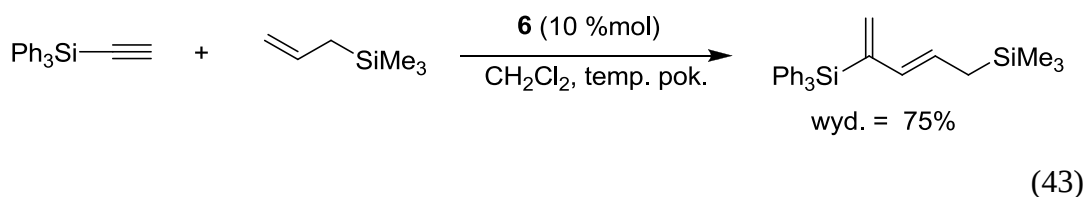
katalizatora drugiej generacji zwłaszcza, w obecności acetylenów o wyższych zawadach sterycznych. Dipodstawione acetyleny nie ulegają reakcji metatezy krzyżowej z badanymi olefinami w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Trimetylosililoacetylen w obecności **1** ulegał reakcji z trzykrotnym nadmiarem allilotrimetylosilanu z niewielką wydajnością 22 % (kat. **1** 5 %mol, CH₂Cl₂, temp. pokojowa, 18 – 24 h) z wytworzeniem mieszaniny izomerów *E* i *Z* (*E* / *Z* = 9 / 1) odpowiednich bis(sililo)podstawionych dienów (równ. 41) [69]. W obecności **6** w identycznych warunkach, reakcja umożliwia uzyskanie znacznie wyższej wydajności (77 %). Także w tym przypadku obserwuje się tworzenie mieszaniny izomerów *E* i *Z* (*E* / *Z* = 6 / 1).



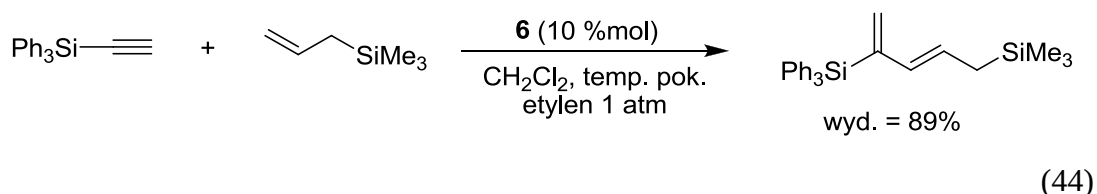
Metateza krzyżowa trimetylosililoacetyleny z octanem pentenyłu w obecności **6** prowadzi do otrzymania dipodstawionego dienu z umiarkowaną wydajnością (58 %) i niewielką stereoselektywnością (*E* / *Z* = 3 / 1) (równ. 42) [81].



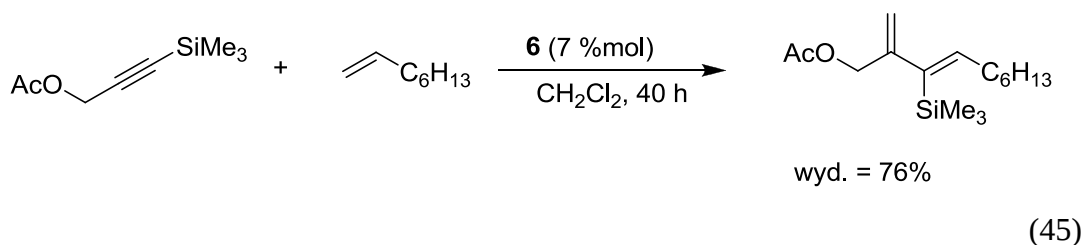
Zmiana właściwości sterycznych podstawników przy krzemie w grupie sililowej zdaje się mieć istotne znaczenie dla selektywności reakcji. Snapper opisał metatezę krzyżową trifenylosililoacetyleny z allilotrimetylosilanem prowadzącą do selektywnego tworzenia izomeru *E* bis(sililo)podstawionego dienu (równ. 43) [72].



Jako prawdopodobną przyczynę takiego przebiegu reakcji wskazano występowanie niekorzystnych oddziaływań sterycznych uniemożliwiających utworzenie izomeru Z. Zgodnie ze strategią stereoselektywnej metatezy krzyżowej alkinów z alkenami zaproponowaną przez Lee i Snappera [72] reakcja trifenylosililoacetyleny z allilotrimetylosilanem prowadzona w atmosferze etylenu skutkuje utworzeniem izomeru *E* (równ. 44). Jak opisano wcześniej, podobny przebieg reakcji był obserwowany także w nieobecności etylenu.

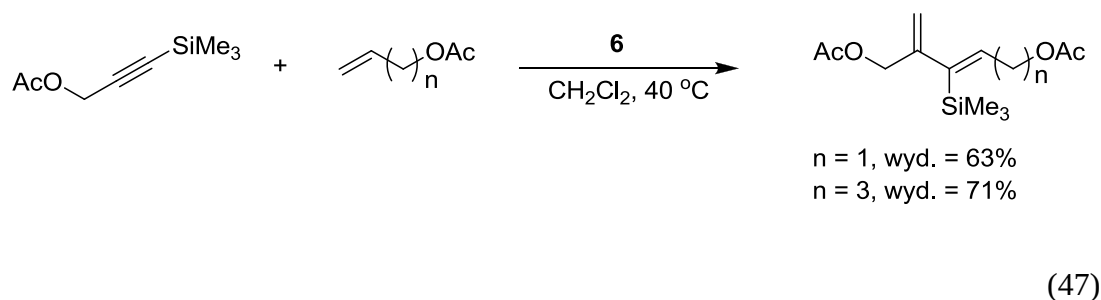
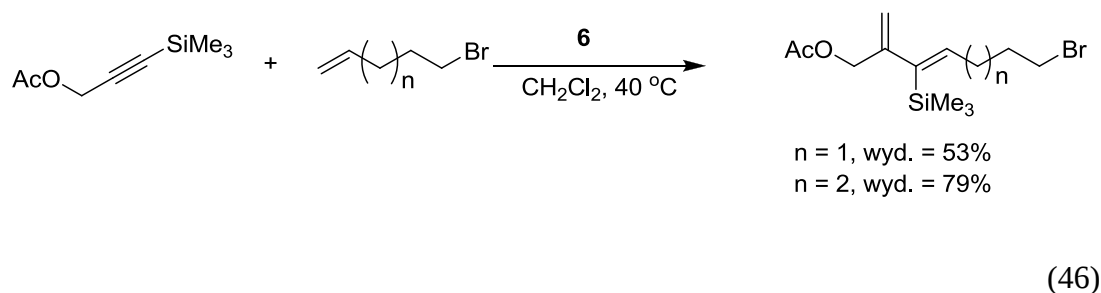


Lee opisał metatezę krzyżową dipodstawionych niesymetrycznych alkinów z szeregiem niezatłoczonych sterycznie olefin. W przypadku acetylenów zawierających grupę trimetylosililową połączoną z węglem wiązania potrójnego obserwuje się wysoce regio- i stereoselektywny przebieg reakcji z oktenem (równ. 45) i olefinami alifatycznymi. Reakcja prowadzi do wyłącznego tworzenia izomeru *Z* [81].



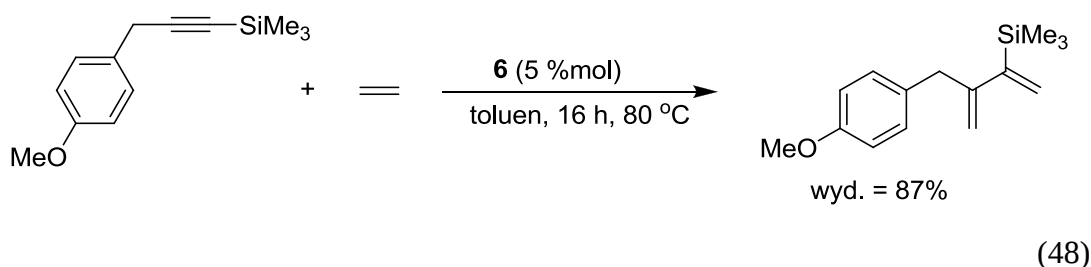
Analogiczne reakcje z wykorzystaniem terminalnych olefin funkcyjnych przebiegają z wysoką wydajnością i stereoselektywnością, pod warunkiem, że grupa funkcyjna

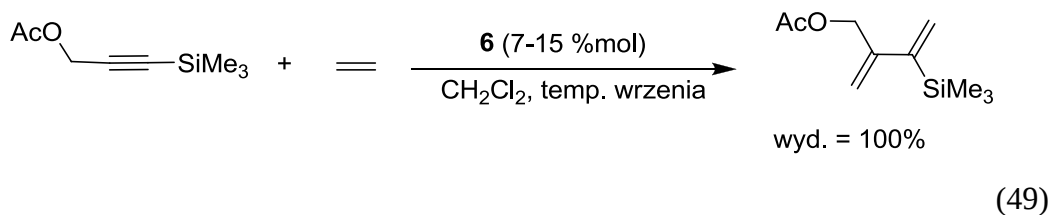
znajduje się w odpowiedniej odległości od wiązania podwójnego (równ. 46 i 47) [81].



Reakcja przebiega efektywnie w obecności nienasyconych halogenków, estrów, imidów, eterów i ketonów. Niższą konwersję lub częściowy rozkład produktów reakcji obserwowano w przypadku użycia jako olefin nienasyconych alkoholi bądź aldehydów [81].

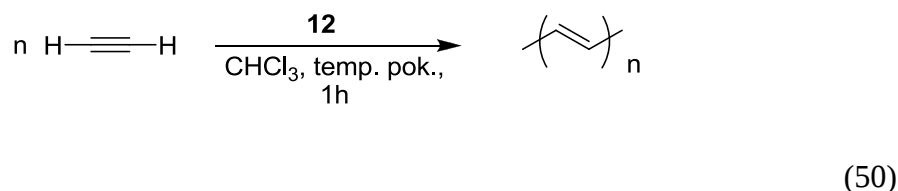
W obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**) możliwa jest efektywna reakcja wewnętrznych acetylenów z etylenem prowadząca do syntezy dipodstawionych 1,3-dienów. Reakcje przebiegają bez konieczności zwiększania ciśnienia etylenu powyżej 1 atm. i pozwalają uzyskać wysokie wydajności oczekiwanych dienów (równ. 48 i 49) [71, 81].





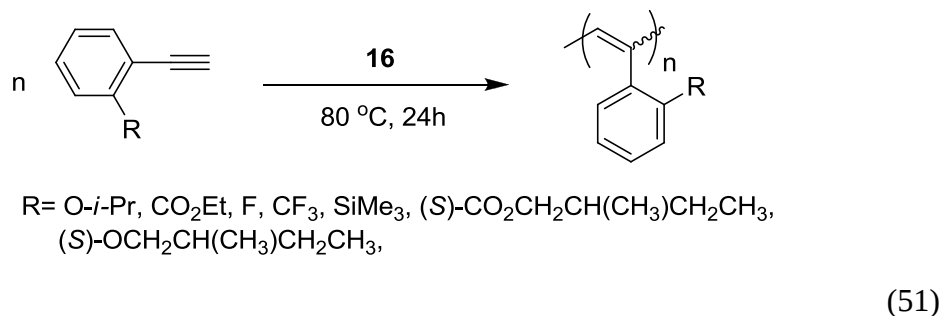
2.3.3. Inne reakcje katalityczne

Procesy polimeryzacji metatetycznej pochodnych acetylenów w obecności katalizatorów rutenowych są przedmiotem jedynie wstępnych badań i znane są nieliczne doniesienia literaturowe [82 - 84]. Sponsler i współpracownicy opisali aktywność katalityczną kompleksu Grubbsa trzeciej generacji (**12**) w procesie polimeryzacji metatetycznej prowadząca do otrzymania poliacetyleny (równ. 50) [82].

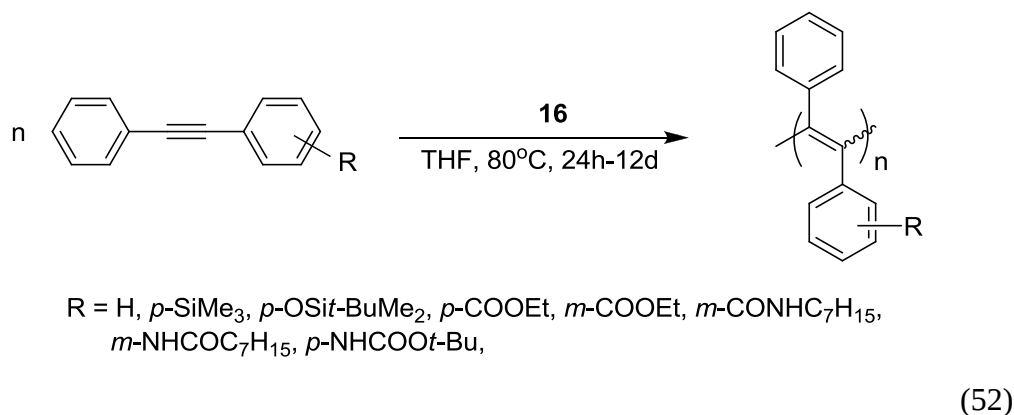


Otrzymany poliacetylen scharakteryzowano za pomocą różnych metod spektroskopowych m.in., wykorzystując spektroskopię w podczerwieni, UV-VIS, CP-MAS, NMR, które potwierdziły tworzenie się polimeru o konfiguracji trans.

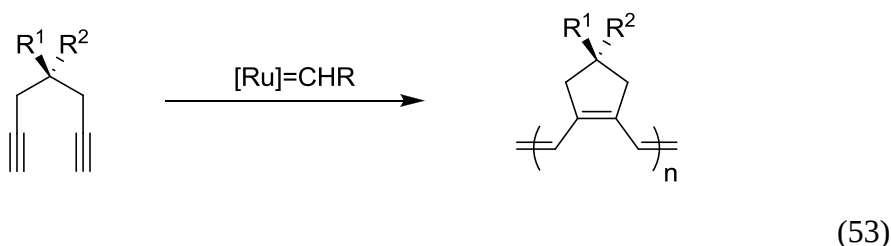
Katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji **16** dzięki wysokiej tolerancji w stosunku do polarnych grup funkcyjnych reagentów (m.in. siliolowej, siloksanowej, estrowej, amidowej i karbaminianowej) okazał się również aktywny katalitycznie w reakcji polimeryzacji szerokiej gamy mono- (równ. 51) [84] i difenyloacetylenów (równ. 52) zawierających różne podstawniki w pierścieniu aromatycznym [85].



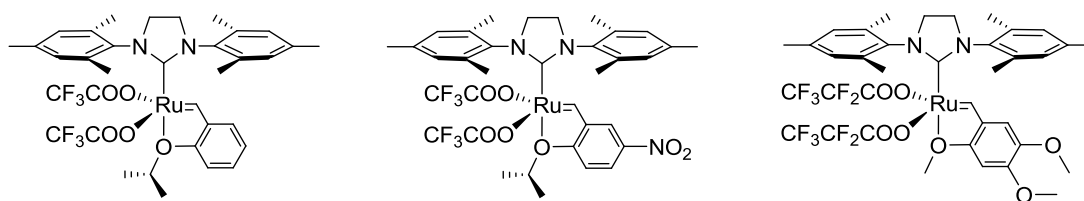
Otrzymano szereg polimerów z wydajnościami rzędu 20 – 40% o bardzo różnych masach cząsteczkowych mieszczących się w granicach 5000-150000.



Kolejnym przykładem katalitycznego przekształcenia acetylenów w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu jest reakcja cyklopolimeryzacji 1,6-heptadiynów (równ. 53) [86].

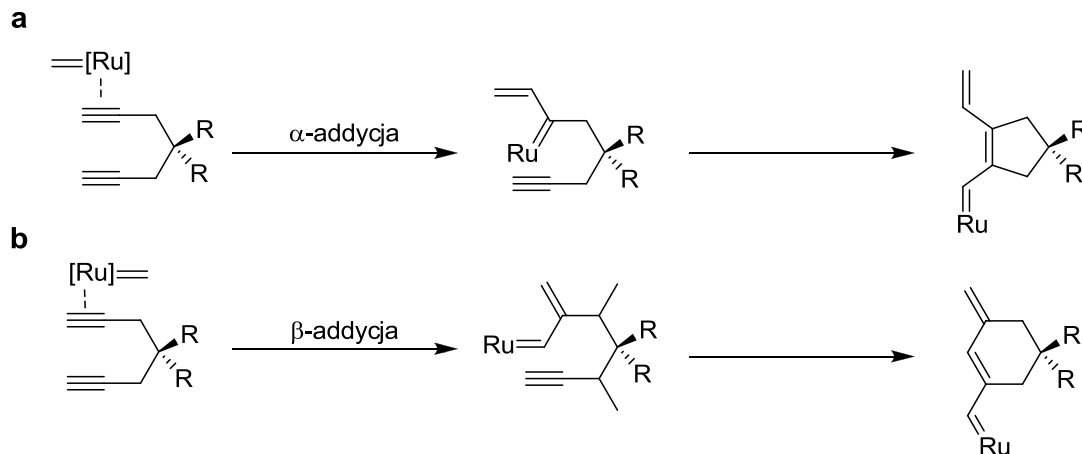


Reakcja ta jest jedną z najbardziej efektywnych metod syntezy podstawionych poliacetylenów, dzięki której w zależności od łańcuchów bocznych obecnych w produkcie otrzymuje się polimery rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i/lub polimery o potencjalnych właściwościach optoelektronicznych. Efektywnymi katalizatorami procesu cyklopolimeryzacji 1,6-heptadiynów są pochodne katalizatorów Hoveydy-Grubbsa i ich analogów ze zmodyfikowanymi ligandami anionowymi (rys. 2.3.2).



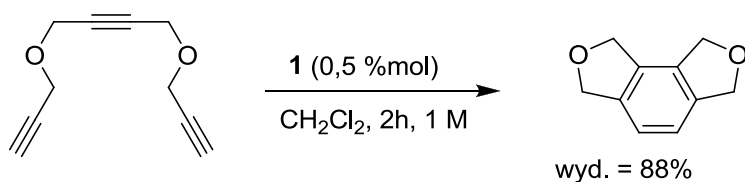
Rys. 2.3.2. Analogi katalizatorów Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji ze zmodyfikowanymi ligandami anionowymi

W obecności katalizatorów rutenowych, reakcja prowadzi do powstawania produktów zawierających pierścienie pięcioczłonowe, natomiast w obecności kompleksów molibdenowych typu Schrocka, które również charakteryzują się aktywnością katalityczną, cyklopolimeryzacja prowadzi do powstawania pierścieni pięcio- i sześcioczłonowych [86, 87]. Reakcja cyklopolimeryzacji może przebiegać według dwóch mechanizmów: α -addycji i β -addycji (schemat 2.3.3), w wyniku których otrzymuje się produkty różniące się wielkością pierścienia i tak w wyniku α -addycji następuje tworzenie pierścieni pięcioczłonowych. Pierścienie sześcioczłonowe powstają natomiast w wyniku β -addycji [88].



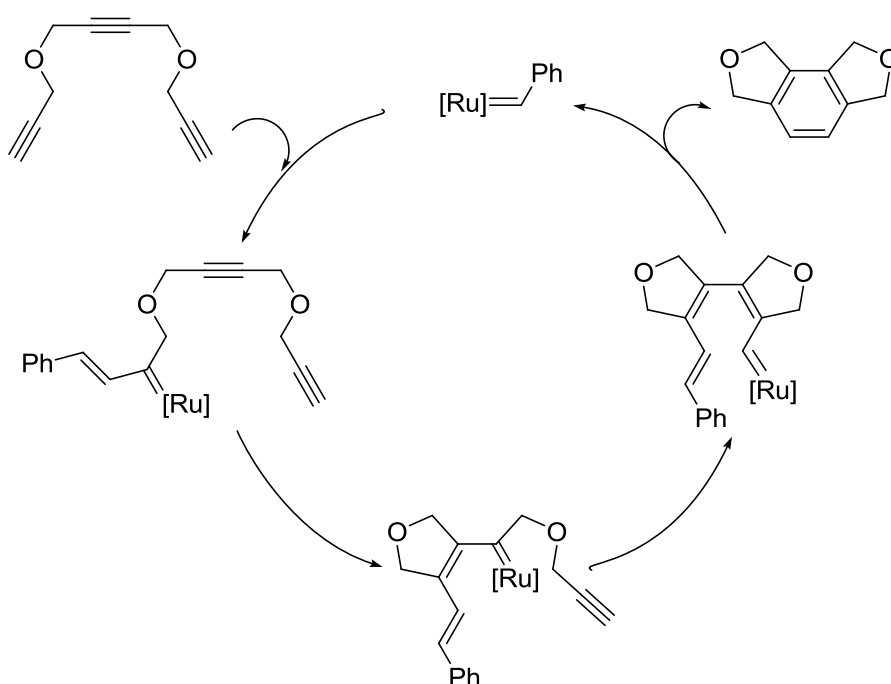
Schemat 2.3.3. Regioselektywność reakcji cykloaddycji 1,6-diynów w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu

Aktywność katalityczną katalizatorów alkilidenowych rutenu stwierdzono także w reakcji cyklotrimeryzacji acetylenów. Wewnątrzcząsteczkowa cyklotrimeryzacja alkinów jest efektywną metodą otrzymywania podstawionych pochodnych benzenu (równ. 54) [89, 90].



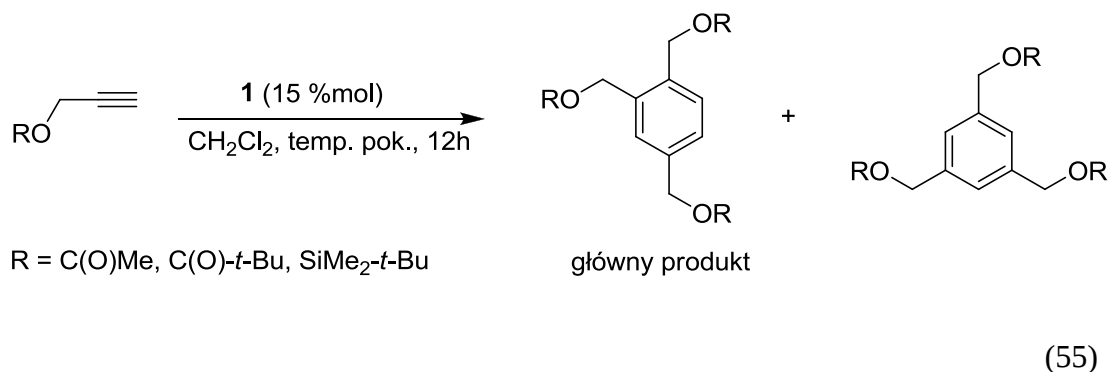
(54)

Blechert zaproponował mechanizm wewnątrzcząsteczkowej reakcji cyklotrimeryzacji triynów (Schemat 2.3.4), w myśl którego reakcja katalizowana jest kompleksami alkilidenowymi [89].

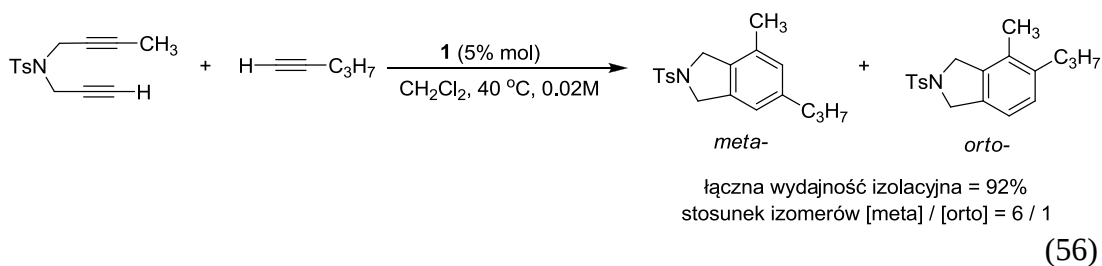


Schemat 2.3.4. Propozycja mechanizmu metatetycznej cyklotrimeryzacji triynów [89]

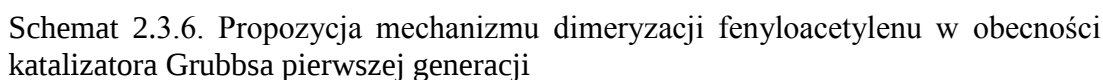
Katalizator Grubbsa pierwszej generacji **1** charakteryzuje się także wysoką aktywnością katalityczną w międzycząsteczkowej reakcji cyklotrimeryzacji podstawionych acetylenów. Poniżej przedstawiono przykład reakcji, w wyniku której otrzymuje się z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi (66-82%) trójpodstawione benzeny jako mieszaninę dwóch izomerów (równ. 55) [91].



Opisano także zastosowanie kompleksu Grubbsa pierwszej generacji (**1**) w syntezie 4,6-podstawionych indolin w wyniku reakcji 1,6-diynu z dipodstawionym acetylenem (równ. 56) [92].



Reakcja przebiega z wysoką wydajnością i regioselektywnością. W reakcji tej układ aromatyczny powstaje w wyniku przekształcenia trzech wiązań potrójnych $\text{C}\equiv\text{C}$, których źródłem są: jedno wiązanie potrójne w alkinie i dwa wiązania w diynie. Bazując na wynikach uzyskanych przez Blecherta i Roya [89, 91], zaproponowano mechanizm reakcji cyklotrimeryzacji 1,6-diynów z monopodstawionymi acetylenami (Schemat 2.3.5) [92].

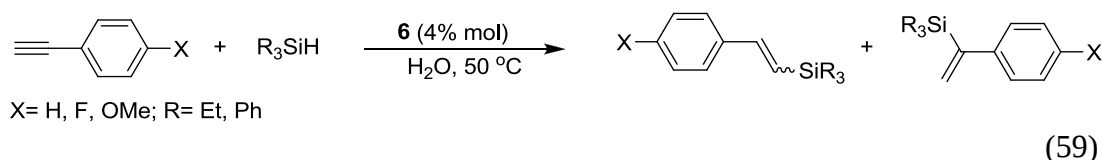


W przypadku użycia kwasów karboksylowych o niższym pKa np. kwasu trichlorooctowego w układzie obserwuje się proces addycji kwasu karboksylowego do alkinu. Reakcja fenyloacetyleny z kwasem trichlorooctowym w obecności katalizatora **1** prowadzi do wydajnego tworzenia produktu addycji w postaci mieszaniny regio- i stereoisomerów (równ. 58) [94]

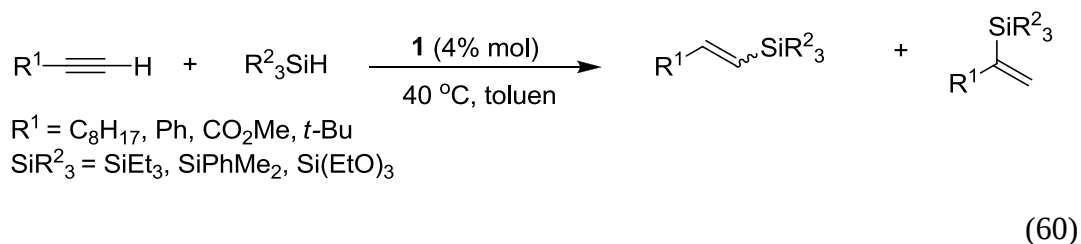


Zaproponowany mechanizm reakcji obejmuje generowanie *in situ* kompleksu winylidenowego, który pełni rolę rzeczywistego katalizatora procesu.

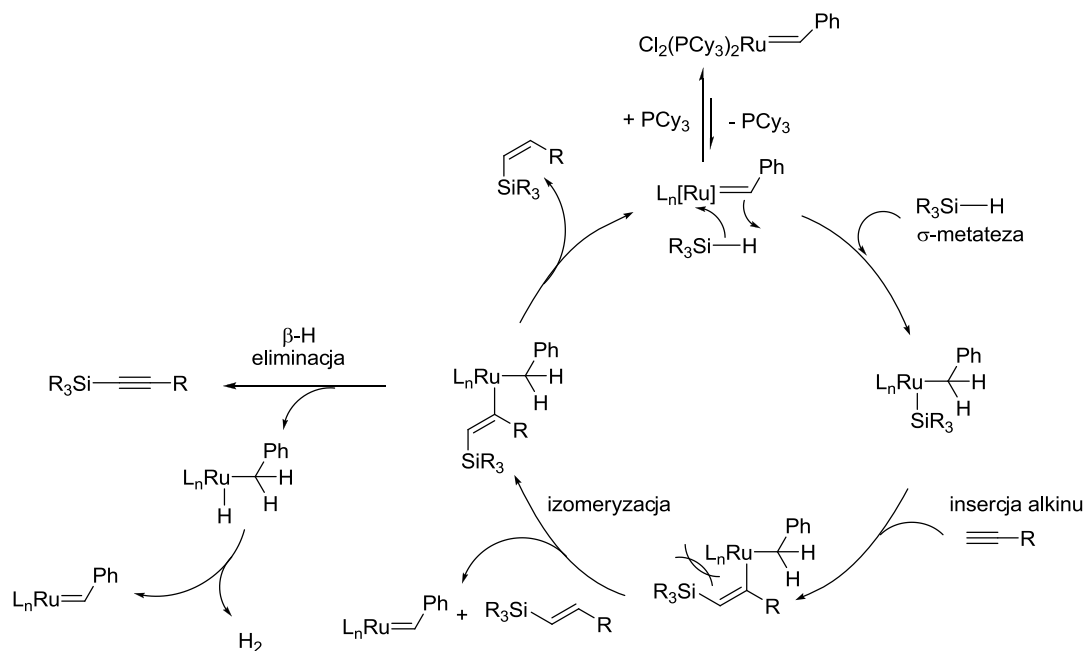
Kolejnym przykładem aktywności katalitycznej kompleksów alkilidenowych rutenu w stosunku do acetylenów jest reakcja hydrosililowania [95]. Katalizator Grubbsa drugiej generacji **6** użyty w środowisku wodnym charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną w procesie hydrosililowania terminalnych acetylenów (równ. 59).



Katalizator Grubbsa pierwszej generacji **1** także efektywnie katalizuje hydrosililowanie terminalnych alkinów (równ. 60). Selektowność reakcji zależy od stężenia roztworu, rozpuszczalnika i właściwości podstawników w grupie silylowej [96].



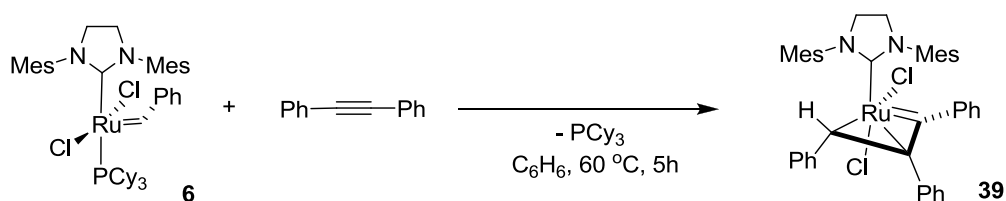
Badania przebiegu reakcji hydrosililowania terminalnych alkinów uzupełnione dodatkowo eksperymentami z reagentami znaczonymi izotopowo pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu procesu (schemat 2.3.7) [96].



Schemat 2.3.7. Propozycja mechanizmu reakcji hydrosililowania alkinów w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji

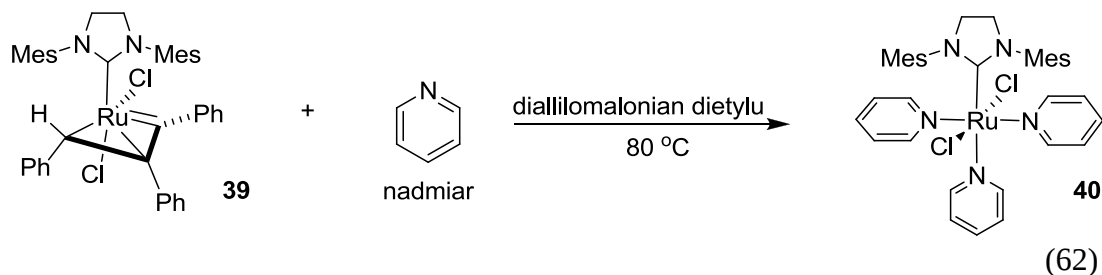
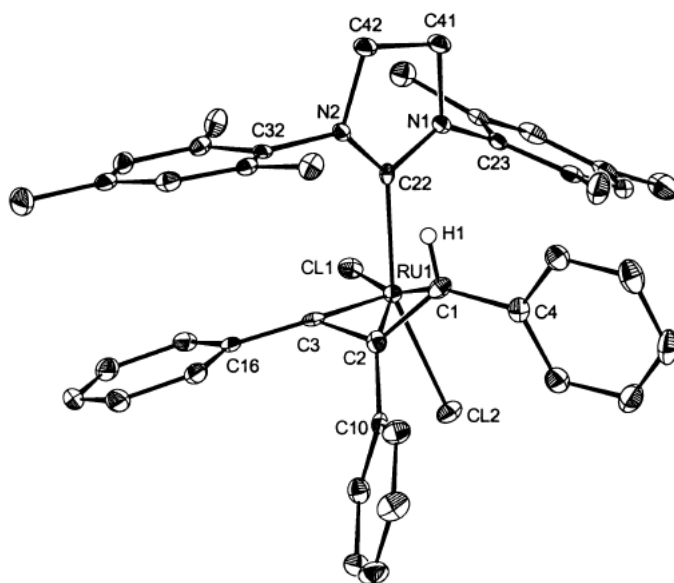
2.3.4. Reakcje niekatalityczne

W literaturze znane są jedynie nieliczne doniesienia dotyczące równomolowych reakcji acetylenów z kompleksami alkilidenowymi rutenu typu Grubbsa. Grubbs opisał tworzenie kompleksu η^3 -winyloalkilidenowego **39** w reakcji katalizatora drugiej generacji (**6**) z difenyloacetylenem (równ. 61) [97].

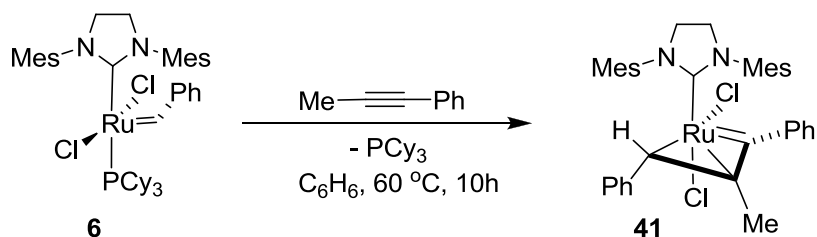


(61)

Struktura kompleksu została potwierdzona za pomocą badań rentgenostrukturalnych (rys. 2.3.3) i charakteryzuje się kilkoma ciekawymi cechami. Ligandy chlorkowe znajdują się w konfiguracji *cis*, natomiast ligand chlorkowy (Cl₂) względem liganda *N*-heterocyklicznego znajduje się w pozycji *trans*. W kompleksach alkilidenowych

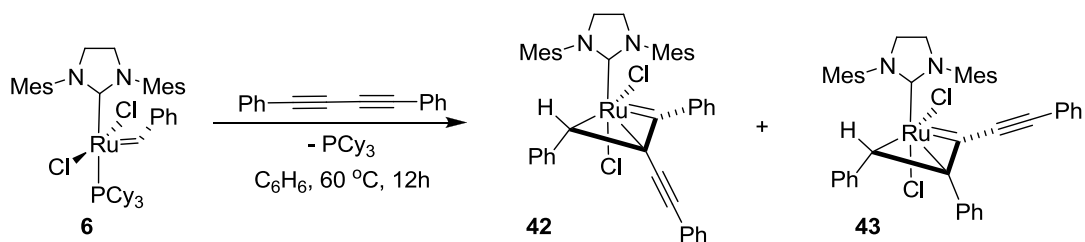


W wyniku reakcji katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**) z 1-fenyl-1-propynem otrzymano kolejny kompleks η^3 -winyloalkilidenowy **41** (równ. 63) [97].



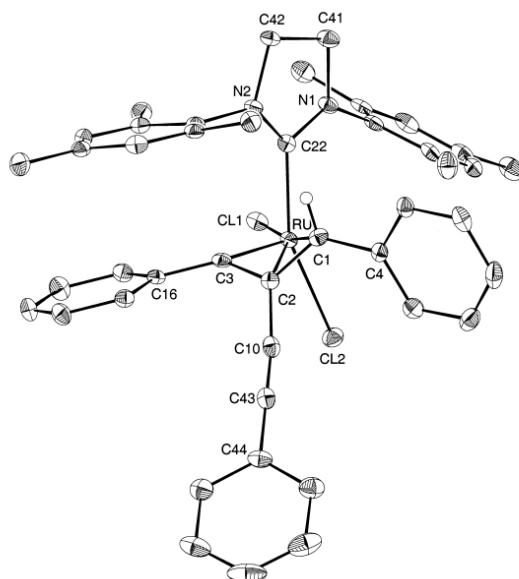
(63)

W przeciwieństwie do selektywnej syntezy kompleksu **39**, reakcja kompleksu Grubbsa drugiej generacji z 1,4-difenylobutadiynem prowadzi do powstania mieszaniny dwóch izomerycznych kompleksów (**42** i **43**, równ. 64) [98].

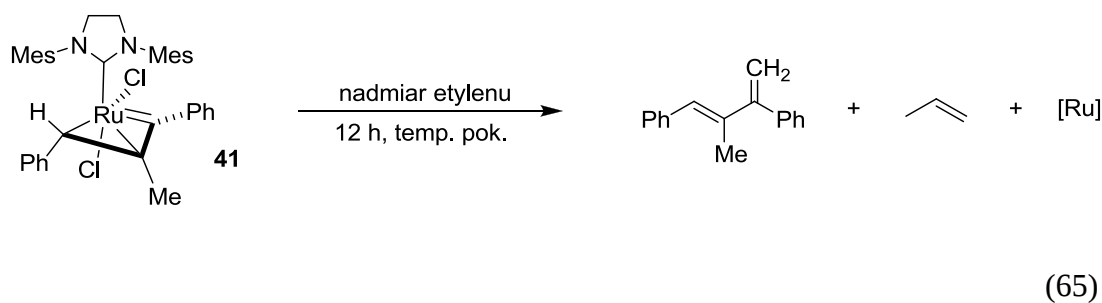


(64)

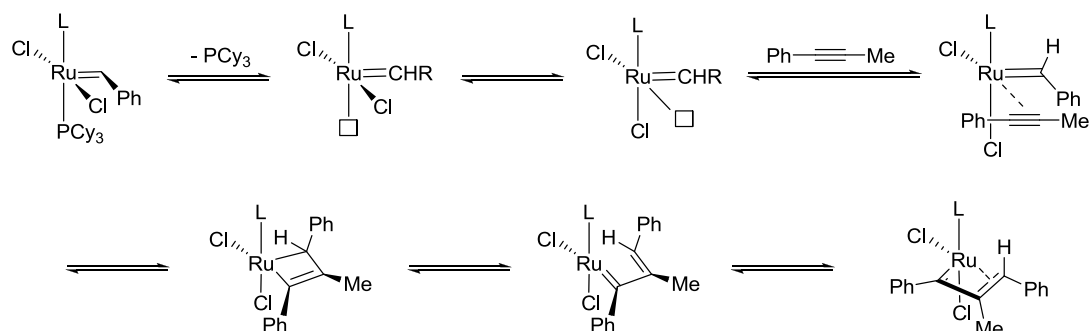
Strukturę kompleksu **42** potwierdzono za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej (Rys. 2.3.4) [98]. Ogólna struktura i dane rentgenostrukturalne kompleksu **42** są podobne jak dla kompleksu **39**.

Rys. 2.3.4. Struktura kompleksu **42** w obrazie elipsoid drgań termicznych [98]

Kompleksy **39-43** nie wykazują aktywności katalitycznej w typowych reakcjach metatezy olefin. Stwierdzono natomiast, że kompleksy te ulegają efektywnej reakcji z etylenem. Wśród produktów reakcji zidentyfikowano $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2$ oraz propen (rown. 65). Tworzącego się kompleksu rutenu nie udało się zidentyfikować. Obecność dienu w produktach reakcji sugeruje, że pierwszym etapie reakcji następuje metatetyczna wymiana liganda alkilidenowego [98].



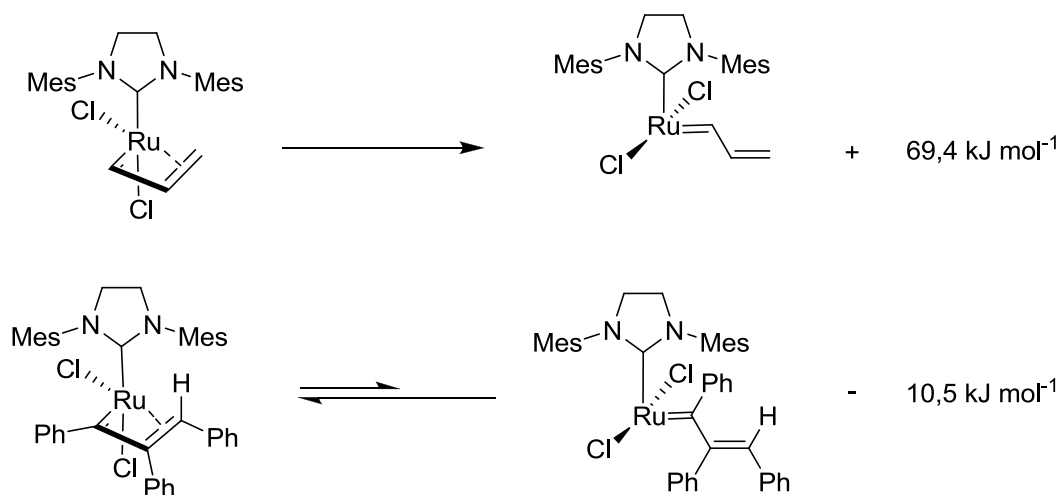
Zaproponowano mechanizm tworzenia się kompleksów η^3 -winyloalkilidenowych w układach zawierających katalizator Grubbsa drugiej generacji oraz dipodstawione acetyleny (schemat 2.3.8) [98].



Schemat 2.3.8. Propozycja mechanizmu tworzenia kompleksu *cis*-dichloro- η^3 -winyloalkilidenowego

Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem w pierwszym etapie następuje dysocjacja tricykloheksylofosfiny. Następnie w obecności alkinu następuje izomeryzacja i asocjacja alkinu, co prowadzi do powstania kompleksu rutenacyklobutenowego. W wyniku metatetycznego rozpadu kompleksu rutenacyklobutenowego powstaje kompleks winyloalkilidenu, dla którego formą stabilniejszą termodynamicznie jest forma kompleksu η^3 -winyloalkilidenowego.

Dostępne w literaturze dyskusje mechanizmu reakcji metatezy enynów obejmują badania wykonane za pomocą metod obliczeniowych [99]. Obliczenia te wskazują, że kompleksy rutenacyklobutenowe nie są produktami lecz stanami przejściowymi, natomiast kompleksy η^3 -winyloalkilidenowe są labilnymi i krótkożyjącymi produktami pośrednimi [99]. Wykonane badania obliczeniowe mające na celu wyjaśnienie tej rozbieżności wskazują, że zawada steryczna spowodowana obecnością objętościowych podstawników w ligandzie alkilidenowym stabilizuje kompleks η^3 -winyloalkilidenu (39) i powoduje jego brak aktywności katalitycznej (schemat 2.3.9). Obliczenia wykonane dla analogicznego kompleksu pozbawionego podstawników w ligandzie alkilidenowym wskazują na brak podobnej stabilizacji.



Schemat 2.3.9. Stabilizacja kompleksu *cis*-dichloro- η^3 -winyloalkilidenowego spowodowana sterycznym charakterem podstawników w ligandzie alkilidenowym [99]

3. Cel pracy

Przekształcenia metatetyczne pochodnych acetylenów w obecności katalizatorów rutenowych metatezy olefin są przedmiotem coraz intensywniejszych badań. Jest to spowodowane szeregiem potencjalnych zastosowań takich reakcji zarówno w syntezie organicznej jak i w syntezie polimerów. Wskazano na istotne znaczenie np. cyklizacji metatetycznej enynów w syntezie organicznej oraz cyklopolimeryzacji 1,6-diyń w syntezie polimerów przewodzących. Pomimo dynamicznych badań reakcji, postępu w rozumieniu mechanizmów oraz wzrostu liczby aplikacji procesu w syntezie, wciąż nie jest znany pełen zakres zastosowań katalizatorów rutenowych metatezy olefin w przekształceniach (metatetycznych i niemetatetycznych) podstawionych acetylenów. Nie przeprowadzono systematycznych badań reaktywności mono- i/lub dipodstawionych acetylenów w stosunku do kompleksów alkilidenowych rutenu.

Zasadniczym celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy jest pogłębienie dotychczasowej wiedzy dotyczącej reaktywności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa w stosunku do monosililopodstawionych acetylenów. Badana będzie zarówno 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 przypadku zidentyfikowania przekształceń (równomolowych lub katalitycznych) celem badań jest określenie optymalnych warunków przebiegu procesów. Otrzymane produkty organiczne winny zostać wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo. W przypadku otrzymania stabilnych metaloorganicznych produktów reakcji celem pracy jest ich izolacja i identyfikacja na podstawie wykonanej charakterystyki spektroskopowej i jeśli to możliwe rentgenostrukturalnej.

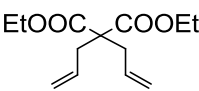
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki

4.1.1. Sililoacetyleny

Odczynnik	Nazwa / Czystość	Producent
$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$	1-(trimetylosililo)propin / 99%	Aldrich
$\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$	1-fenylo-2-trimetylosililoacetylen / 99%	Aldrich
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$	bis(trimetylosililo)acetylen / 97%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_2t\text{-Bu}$	(tert-butylo-dimetylosililo)acetylen / 99%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{Ph}$	(fenylo-dimetylosililo)acetylen / 98%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSiEt}_3$	(trietylosililo)acetylen / 97%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$	(trifenylosililo)acetylen / 98%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSi}i\text{-Pr}_3$	(triizopropylosililo)acetylen / 97%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$	(trimetylosililo)acetylen / 98%	Aldrich
$\text{DC}\equiv\text{CSiMe}_3$	(trimetylosililo)acetylen – d_1 / 99%	Aldrich

4.1.2. Związki i rozpuszczalniki organiczne

Odczynnik	Nazwa / Czystość	Producent
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	aceton / 99,9%	Aldrich
C_6H_6	benzen / CZDA	Chempur
C_6D_6	benzen – d_6 / 99,96% czystość izotopowa	Aldrich
$4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{CH=CH}_2$	4-bromostyren / 97%	Aldrich
CDCl_3	chloroform – d_1 / 99,96% czystość izotopowa	Aldrich
$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH=CH}_2$	4-chlorostyren / 97%	Aldrich
C_8H_{12}	cis,cis-1,5-cyklooktadien / 99%	Aldrich
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	1-decen / 94%	Aldrich
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	1,9-dekadien / 98%	Aldrich
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	dekan / CZDA	P.O.Ch. Gliwice
	diallylmalonian dietylu / 98%	Aldrich
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	dichloroetan / 99,8%	Aldrich

CH_2Cl_2	dichlorometan / 99,9%	Aldrich
CD_2Cl_2	dichlorometan – d_2 / 99,96% czystość izotopowa	Aldrich
C_6H_{10}	3,3-dimetylo-1-butin / 98%	Aldrich
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	dodekan / CZDA	P.O.Ch. Gliwice
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH=CH}_2$	eter etylowinylowy / 99%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}$	4-etynylotoluen / 97%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}$	1-etynilo-4-(trifluorometylo)benzen / 97%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CPh}$	fenyloacetylen / 98%	Aldrich
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Ph}$	3-fenylo-1-propin / 97%	Aldrich
C_6H_{10}	1,5-heksadien / 97%	Aldrich
C_6H_{14}	heksan / $\geq 99\%$	Aldrich
C_6H_{10}	1-heksin / 97%	Aldrich
$4\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{CH=CH}_2$	4-metoksystyren / 97%	Aldrich
C_8H_{16}	1-okten / 98%	Aldrich
C_5H_{12}	pentan / CZDA	Chempur
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}_2$	styren / $\geq 99\%$	Aldrich
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD=CD}_2$	styren – d_8 / 98% czystość izotopowa	Aldrich
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	toluen / CZDA	Chempur
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CH=CH}_2$	2-winylnaftalen / 95%	Aldrich
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH=CH}_2$	sulfid fenyłowowinylowy / 97%	Aldrich

4.1.3. Odczynniki nieorganiczne

Odczynnik	Nazwa / Czystość	Producent
CaSO_4	siarczan(VI) wapnia (bezwodny) / 99%	P.O.Ch. Gliwice
Na	sód	Merck
Al_2O_3	tlenek glinu / CZDA	P.O.Ch. Gliwice
H_2O	woda destylowana	
D_2O	tlenek deuteru / 99,994%	Aldrich
NaH	wodorek sodu / 60%	Aldrich
CaH_2	wodorek wapnia / 95%	Aldrich

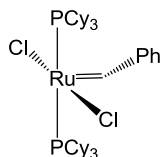
4.1.4. Pozostałe materiały

sita molekularne typu 4A	P.O.Ch. Gliwice
żel krzemionkowy, MN-6-(230-400 mesh ASTM)	Fluka Chemie AG
katalizator BTS (katalizator R3-11)	BASF

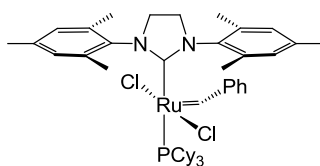
4.1.5. Gazy

Ar	argon (99,999%)	Messer
N ₂	ciekły azot	Linde gas
CH ₃ CH=CHCH ₃	<i>cis</i> -2-buten (99,9%)	Aldrich
He	hel (99,99%)	Messer
CH ₂ =CH ₂	etylen (99,9%)	Messer

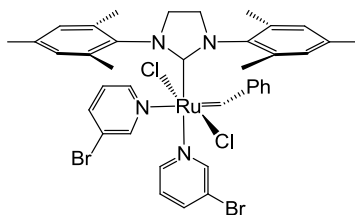
4.1.6. Związki kompleksowe rutenu



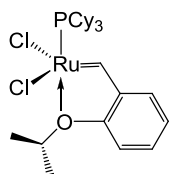
Katalizator Grubbsa pierwszej generacji	Aldrich
---	---------



Katalizator Grubbsa drugiej generacji	Aldrich
---------------------------------------	---------

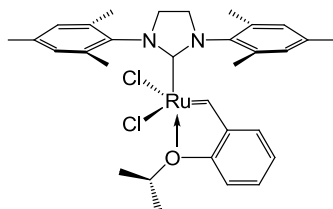


Katalizator Grubbsa trzeciej generacji	Aldrich
--	---------



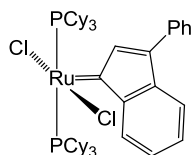
Katalizator Hoveydy-Grubbsa pierwszej generacji

Aldrich



Katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji

Aldrich



Dichlorobis(tricykloheksylofosfina)(3-fenyloinden-1-yliden)ruten(II)

Strem

4.2. Osuszanie i odtlenianie odczynników organicznych

Oczyszczanie, osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników i reagentów stosowanych w pracy doktorskiej przeprowadzano w oparciu o standardowe metody opisane w literaturze [100 - 102].

4.2.1. Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych

Rozpuszczalniki alifatyczne i aromatyczne, wstępnie osuszono przy użyciu drutu sodowego, w celu usunięcia wody, a następnie umieszczono w kolbach kulistych z niewielką porcją (2 g) wodorku sodu (NaH). Tak przygotowane układy zaopatrzone w chłodnice zwrotne oraz nasadki do destylacji w atmosferze argonu i ogrzewano przez 24 h w temperaturze wrzenia rozpuszczalników, w celu usunięcia pozostałej części wody oraz tlenu. Następnie rozpuszczalniki oddestylowano i umieszczono je w naczyniach Schlenka nad sitami molekularnymi typu 4A.

4.2.2. Osuszanie i odtlenianie acetonu

Do kolby kulistej o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę umożliwiającą wprowadzenie gazu obojętnego (Ar), wprowadzono 300 mL handlowo dostępnego acetonu. Następnie do kolby wprowadzono niewielką ilość bezwodnego siarczanu(VI) wapnia (CaSO_4). Kolbę umieszczono w czaszy grzejnej i ogrzewano pod ciągłym przepływem argonu w temperaturze wrzenia acetonu przez 5 dni. Następnie oddestylowany znad siarczanu wapnia aceton przeniesiono w atmosferze argonu do naczynia Schlenka.

4.2.3. Osuszanie i odkwaszanie chlorku metylenu

Do kolby kulistej o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę umożliwiającą wprowadzenie argonu, wprowadzono 300 mL chlorku metylenu. Następnie do kolby wprowadzono nieznaczną ilość wodoru wapnia (CaH_2). Kolbę umieszczono w czaszy grzejnej i ogrzewano pod ciągłym przepływem argonu w temperaturze wrzenia chlorku metylenu przez 5 dni. Następnie oddestylowany znad wodoru wapnia chlorek metylenu przepuszczono w atmosferze argonu przez wcześniej aktywowany tlenek glinu. Tlenek glinu pozwolił na usunięcie śladowych ilości kwaśnych zanieczyszczeń. Po destylacji chlorek metylenu odtleniano wymrażając w ciekłym azocie. Oczyszczony rozpuszczalnik umieszczono w naczyniu Schlenka w atmosferze argonu nad sitami molekularnymi typu 4A.

4.2.4 Osuszanie i odtlenianie alkenów

Proces osuszania i odtleniania alkenów prowadzono według procedury opisanej w punkcie 4.2.1. z tą różnicą, że jako czynnik suszący stosowano wodorek wapnia (CaH_2).

4.2.5 Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników deuterowanych

C_6D_6 - umieszczono w kolbie kulistej nad metalicznym sodem, który uprzednio przemyto kilkakrotnie osuszonym *n*-pentanem. Tak przygotowany układ zaopatrzono w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę do destylacji w atmosferze argonu

i ogrzewano przez 24 h w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano, po czym umieszczono go w naczyniu Schlenka i przechowywano nad sitami molekularnymi typu 4A.

CDCl_3 - ogrzewano w temperaturze wrzenia z niewielką ilością wodoru wapnia, a następnie oddestylowano nad wodoru i przechowywano w naczyniu Schlenka nad sitami molekularnymi 4A.

CD_2Cl_2 – handlowy odczynnik umieszczano nad wyprażonymi sitami molekularnymi 4A i pozostawiano w lodówce na 24 h. Następnie osuszony związek odtleniano przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie – próżnia – wpuszczenie argonu i stopienie. Oczyszczony i odtleniony CD_2Cl_2 przechowywano w atmosferze argonu w temperaturze 0 °C. Po destylacji odczynnik odtleniano przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie – próżnia – stopienie – wpuszczenie argonu.

4.2.6 Osuszanie i odtlenianie styrenu i podstawionych styrenów

Handlowy odczynnik umieszczano w naczyniu Schlenka połączonym z zaworem olejowy z niewielką porcją (1 g) wodoru wapnia (CaH_2). Zawartość naczynia mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 24 h. Następnie osuszony związek poddawano destylacji w atmosferze argonu i odtleniano przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie – próżnia – wpuszczenie argonu i stopienie. Oczyszczone i odtlenione styreny przechowywano w atmosferze argonu w temperaturze 0 °C.

4.2.7 Osuszenie i odtlenianie sililoacetylenów

Handlowy sililoacetylen umieszczono w naczyniu Schlenka połączonym z zaworem olejowym, a następnie dodano wodoru wapnia (1 g) w celu usunięcia śladowych ilości wody i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 24 h. Po tym czasie zawartość naczynia Schlenka przesączono i wykonano destylację w atmosferze gazu obojętnego. Po destylacji odczynnik odtleniano przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie – próżnia – wpuszczenie argonu i stopienie.

4.2.8 Osuszanie i odtlenianie substratów przeznaczonych do reakcji katalitycznych

Substraty reakcji katalitycznych zostały umieszczone w naczyniu Schlenka połączonym z zaworem olejowym nad wodorkiem wapnia. Zawartość naczynia mieszano przez 24 h. Po tym czasie zawartość naczynia Schlenka przesączono i przeprowadzono destylację w atmosferze argonu. Po destylacji odczynnik odtleniano przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie – próżnia – wpuszczenie argonu i stopienie.

4.3. Stosowane metody analityczne i techniki identyfikacji związków

4.3.1. Metody spektroskopowe

1) Spektroskopia NMR

Widma spektroskopowe ^1H NMR rejestrowano przy użyciu aparatu Varian Merkury 400 MHz w $T = 298\text{ K}$ i częstotliwości 400,075 Hz. Widma spektroskopowe ^{13}C NMR rejestrowano przy użyciu aparatu Varian Merkury 400 MHz w $T = 298\text{ K}$ i częstotliwości 101,2 MHz. Widma spektroskopowe ^{31}P NMR rejestrowano stosując spektrometr Varian Mercury XL 300 MHz w $T = 298\text{ K}$ i częstotliwości 300,078 Hz. Wszystkie pomiary wykonano w probówkach NMR o średnicy 5 mm. W badaniach NMR jako rozpuszczalniki deuterowane stosowano: C_6D_6 , CD_2Cl_2 lub CDCl_3 . Widma związków wykonywane były w temperaturze pokojowej.

2) Spektrometria mas APPI-MS

Widma masowe metodą Photospray (APPI-MS - Atmospheric Pressure PhotoIonisation) dla kompleksów winyloalkilidenowych zostały wykonane na aparacie 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems ze źródłem jonów Photospray. Jako rozpuszczalnik użyty został izopropanol. Widma masowe zostały wykonane w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie w zespole Prof. dr hab. W. Danikiewicza.

4.3.2. Metody chromatograficzne

1) Chromatografia gazowa

Kontrolę czystości reagentów oraz analizę mieszanin poreakcyjnych prowadzono przy pomocy chromatografii gazowej. Analizę jakościową prowadzono przez porównanie czasów retencji badanych związków z odpowiednimi wartościami dla wzorców dostępnych handlowo lub specjalnie przygotowanych dla potrzeb pracy. Analizę ilościową prowadzono w oparciu o pomiar pola powierzchni pików metodą wzorca wewnętrznego. Jako wzorec wewnętrzny stosowano dekan lub dodekan. Analizy wykonano na chromatografie gazowym Varian CP 3800.

Panelizy:

- kolumna: kolumna Megabore (30 m, 0,53mm), Rtx[®]-5 firmy Restek
- detektor: cieplno-przewodnościowy
- gaz nośny: hel

Ustalono następujące parametry pomiaru podczas przeprowadzonych badań:

- temperatura początkowa 50 °C
- temperatura końcowa 260 °C
- przyrost temperatury w czasie 12°C / min
- czas w temperaturze początkowej 3 min
- temperatura komory nastrzykowej 220 °C
- temperatura detektora 280 °C
- czas analizy 36 min
- analizę prowadzono w warunkach stałego przepływu gazu nośnego 5 mL / min.

Sposób obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji

Na podstawie analiz wykonanych przed i po reakcji obliczano konwersję substratów, wydajność i selektywność produktów. Do obliczeń wykorzystywano następujące wzory:

Wzór na obliczanie konwersji substratów (K):

$$K = 1 - \frac{P'_A \cdot P_S}{P_A \cdot P'_S}$$

P'_A – pole powierzchni substratu A po reakcji

P_A – pole powierzchni substratu A przed reakcją

P'_S – pole powierzchni wzorca wewnętrznego po reakcji

P_S – pole powierzchni wzorca wewnętrznego przed reakcją

Wzór na obliczanie selektywności produktu (S):

$$S = \frac{P_X}{\sum_{i=1}^n P_{Xi}}$$

P_X – pole powierzchni produktu

P_{Xi} – suma powierzchni pól wszystkich produktów

Wzór na obliczanie wydajności produktu (W):

$$W = K \cdot S \cdot 100\%$$

K – konwersja substratów

S – selektywność produktów

2) Chromatografia gazowa z detekcją masową

Identyfikacje produktów otrzymanych w syntezach i testach katalitycznych przeprowadzono wykorzystując chromatografię gazową z detekcją masową (GC-MS). Analizę GC-MS wykonywano na chromatografie Varian 2100T.

Parametry analizy:

- kolumna: kolumna kapilarna (30 m, 0,25 mm), VF-5 firmy Varian
- detektor: pułapka jonowa
- gaz nośny: hel
- temperatura: programowana w zależności od potrzeb analizy.

Identyfikacji dokonywano przez porównanie uzyskanego widma masowego z widmami wzorców zebranych w bazie danych lub na podstawie analizy fragmentacji masowej danego związku.

3) Chromatografia cieczowa

Chromatografię cieczową stosowano w celu oddzielenia katalizatora oraz innych związków obecnych w mieszaninie poreakcyjnej od pożądaných produktów reakcji. Mieszaninę poreakcyjną наносono na kolumnę wypełnioną żelēm krzemionkowym. Jako fazę ruchomą stosowano odpowiednio heksan, chlorek metylenu i metanol.

4.3.3. Metodologia badań rentgenostrukturalnych

1) Kompleks winyloalkilidenowy

Dane dyfrakcyjne zebrano w 130(1)K za pomocą czterokołowego dyfraktometru wyposażonego w detektor CCD (Xcalibur SuperNova, Agilent Technologies) przy użyciu monochromatyzowanego grafitem promieniowania CuK_α ($\lambda=1.54178\text{\AA}$). Uwzględniono poprawki na czynnik Lorentza-polaryzacyjny oraz na absorpcję. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SIR92 (Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C & Gualardi A (1993) J Appl Cryst 26:343) i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL (Sheldrick GM (2008) Acta Cryst A64:112). Atomy niewodorowe były udokładniane z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru zostały znalezione z warunków geometrycznych a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1.2 (1.5 dla grupy metylowej) razy równoważne czynniki drgań termicznych

„macierzystego” atomu niewodorowego. Sporą gęstość elektronową poza obszarem cząsteczki kompleksu zinterpretowano jako mocno nieuporządkowane cząsteczki wody. Rengenowska analiza strukturalna została wykonana przez dr hab. Macieja Kubickiego z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM.

2) *Kompleks alkilidenowy*

Dane dyfrakcyjne zebrano w 130(1)K za pomocą czterokołowego dyfraktometru wyposażonego w detektor CCD (Xcalibur EOS, Agilent Technologies) przy użyciu monochromatyzowanego grafitem promieniowania MoK_α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Uwzględniono poprawki na czynnik Lorentza-polaryzacyjny oraz na absorpcję. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SIR92 (Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C & Gualardi A (1993) J Appl Cryst 26:343) i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL (Sheldrick GM (2008) Acta Cryst A64:112). Atomy niewodorowe były udokładniane z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru zostały znalezione z warunków geometrycznych a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1.2 (1.5 dla grupy metylowej) razy równoważne czynniki drgań termicznych „macierzystego” atomu niewodorowego. W strukturze znajdują się także cząsteczki rozpuszczalnika - benzenu. Rengenowska analiza strukturalna została wykonana przez dr hab. Macieja Kubickiego z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM

4.4. **Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego**

Wrażliwość wielu związków metaloorganicznych, zwłaszcza kompleksów rutenu na działanie wody oraz tlenu atmosferycznego, wymaga stosowania specjalistycznych technik laboratoryjnych umożliwiających pracę w atmosferze gazu obojętnego, wolnego od śladowych ilości tlenu i wilgoci. Badania prowadzono z wykorzystaniem komory rękawicowej lub linii próżniowo – gazowej stosując standardowe techniki Schlenka. Jako gaz obojętny stosowano argon klasy 5.0 wstępnie osuszony na kolumnie wypełnionej sitami molekularnymi 4A i odtleniony na kolumnie wypełnionej adsorbentami: miedziowym (Cu / C) i manganowym (MnO / SiO₂). Wszystkie rozpuszczalniki i odczynniki ciekłe

stosowane w eksperymentach w atmosferze obojętnej odwodniono i odtleniono zgodnie ze standardowymi metodami opisanymi w rozdziale 4.2.

4.5. Metodyka badań reaktywności kompleksów rutenu

Reakcje prowadzono w probówkach Wilmad® NMR wyposażonych w zawór teflonowy. Do próbki wprowadzono katalizator alkilidenowy rutenu typu Grubbsa (0,01 g) i antracen (wzorec, 0,001 g). Probówkę umieszczono w naczyniu Schlenka o pojemności 1 dm³ z nasadką umożliwiającą podłączenie do linii próżniowo – gazowej. Z układu usunięto powietrze i wprowadzono argon. Następnie w atmosferze argonu dodano deuterowany rozpuszczalnik (0,65 mL). Probówkę szczelnie zamykano i wytrząsano w celu całkowitego rozpuszczenia reagentów. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii ¹H NMR. Pierwszą analizę ¹H NMR wykonano dla mieszaniny katalizatora ze wzorcem. Następnie w atmosferze argonu dodawano substraty. W zależności od badanej reakcji stosowano równopolowe ilości reagentów bądź jeden z reagentów był dodawany w określonym nadmiarze i wykonywano drugi pomiar ¹H NMR. W zależności od warunków prowadzenia reakcji probówkę NMR umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 25 °C bądź 40 °C. Kolejne analizy ¹H NMR wykonano po 1, 3, 5 oraz 24 h prowadzenia reakcji. Skład otrzymanych mieszanin poreakcyjnych analizowano dodatkowo za pomocą techniki GC-MS.

4.6. Metodyka badań katalitycznych

4.6.1. Metateza z zamknięciem pierścienia (RCM) diallilomalonianu dietylu

Badania katalityczne reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia prowadzono w szklanych reaktorach o pojemności 2 mL zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką umożliwiającą podłączenie układu reakcyjnego do linii próżniowo-gazowej. Do reaktora wprowadzono w atmosferze gazu obojętnej odpowiednie ilości rozpuszczalnika (1 mL CH₂Cl₂), dietylomalonianu diallilu ($1,0 \times 10^{-4}$ mol) oraz dodekan (wzorec wewnętrzny). Układ umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, następnie dodawano odpowiednią ilość alkilidenowego lub

winyloalkilidenowego kompleksu rutenu ($1,0 \times 10^{-6}$ mol). Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.6.2. Reakcja polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia (ROMP) *cis,cis*-1,5-cyklooktadienu

Badania katalityczne reakcji metatetycznej polimeryzacji prowadzono w szklanych reaktorach o pojemności 2 mL zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką umożliwiającą podłączenie układu reakcyjnego do linii próżniowo-gazowej. Do reaktora wprowadzono w atmosferze gazu obojętnego odpowiednie ilości rozpuszczalnika (1 mL CH_2Cl_2), 1,5-cyklooktadienu ($1,0 \times 10^{-4}$ mol) oraz dekan (wzorzec wewnętrzny). Układ umieszczono w temperaturze pokojowej, następnie dodawano odpowiednią ilość alkilidenowego lub winyloalkilidenowego kompleksu rutenu ($1,0 \times 10^{-6}$ mol). Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.6.3. Metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami

Badania katalityczne reakcji metatezy krzyżowej sililacetylenów z olefinami prowadzono w szklanych reaktorach o pojemności 2 mL zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką umożliwiającą podłączenie układu reakcyjnego do linii próżniowo-gazowej. Do reaktora wprowadzono w atmosferze gazu obojętnego odpowiednie ilości rozpuszczalnika (1 mL $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$), sililoacetylenu ($5,0 \times 10^{-4}$ mol), olefiny ($1,0 \times 10^{-4}$ mol) oraz dodekan (wzorzec wewnętrzny). Układ umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, następnie dodawano odpowiednią ilość alkilidenowego lub winyloalkilidenowego kompleksu rutenu ($5,0 \times 10^{-6}$ mol). Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.6.4. Metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami w atmosferze etylenu

Badania katalityczne reakcji metatezy krzyżowej sililacetylenów z olefinami w atmosferze etylenu prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL zamkniętym za pomocą membrany silikonowej i wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Do układu reakcyjnego w pierwszej kolejności wprowadzono

w atmosferze gazu obojętnego (argonu) odpowiednie ilości rozpuszczalnika (1 mL $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$), sililoacetyleny ($5,0 \times 10^{-4}$ mola), olefiny ($1,0 \times 10^{-4}$ mola) oraz dodekan (wzorec wewnętrzny). Układ umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano do temperatury 40°C , po czym dodano katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji ($5,0 \times 10^{-6}$ mola). Następnie do układu reakcyjnego za pomocą długiej metalowej igły połączonej z balonem przepuszczano etylen (prędkość przepływu 1 mL / min) przez 5 godzin intensywnie mieszając. Reakcję prowadzono przez 24 h i monitorowano za pomocą chromatografii gazowej.

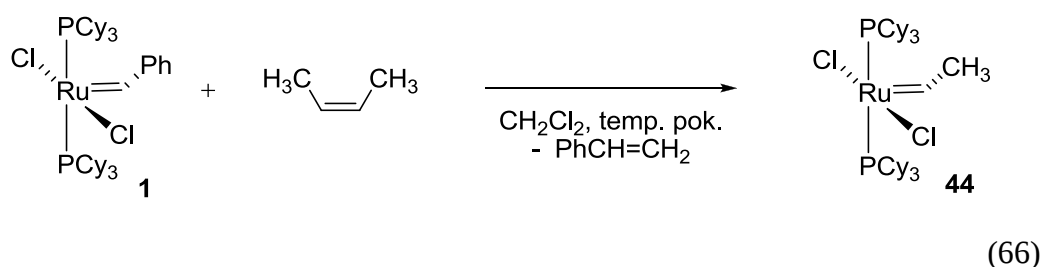
4.6.5. Reakcja dimeryzacji acetylenów

Badania katalityczne reakcji dimeryzacji acetylenów prowadzono w szklanych reaktorach o pojemności 2 mL zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką umożliwiającą podłączenie układu reakcyjnego do linii próżniowo-gazowej. Do reaktora wprowadzono w atmosferze gazu obojętnego odpowiednie ilości rozpuszczalnika (1 mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), odpowiedniego acetyleny ($1,0 \times 10^{-4}$ mol) oraz dekanu lub dodekanu (wzorec wewnętrzny). Układ umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, następnie dodawano odpowiednią ilość alkilidenu rutenu ($5,0 \times 10^{-6}$ mol). Reakcję monitorowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.7. Preparatyka kompleksów alkilidenu rutenu używanych jako substraty do dalszych syntez

4.7.1. Synteza kompleksu etylidenu rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (**44**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 66:



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL zamkniętym za pomocą membrany silikonowej wyposażonym w mieszadło magnetyczne umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,08 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Następnie po całkowitym rozpuszczeniu się kompleksu przez mieszaninę reakcyjną za pomocą długiej metalowej igły połączonej z balonem przepuszczano *cis*-2-buten (prędkość przepływu 1 mL / min) w temperaturze pokojowej przez 1 h intensywnie mieszając. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Osad został odsączony oraz kilkakrotnie przemyty acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano różowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,416 g co stanowiło 90 % wydajności teoretycznej

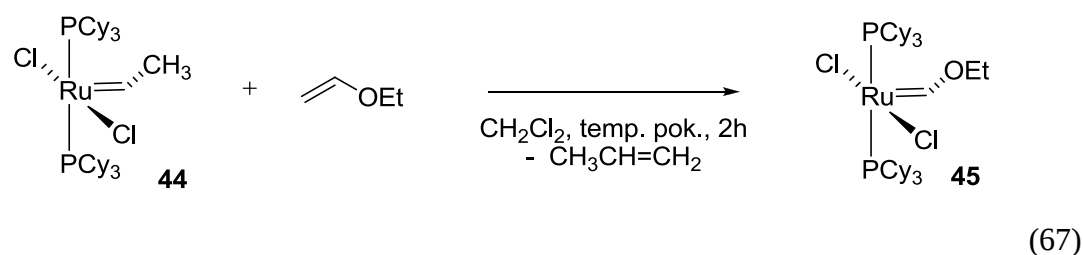
Charakterystyka spektroskopowa [10]:

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 19,26 (q, $J = 5,1$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$); 2,57 (d, $J = 5,1$ Hz, CH_3); 2,59-1,23 (m, 66H, PCy_3); $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 35,54 (s, PCy_3).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,68 (q, $J = 5,8$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$); 2,70 (d, $J = 5,8$ Hz, CH_3); 2,80-1,28 (m, 66H, PCy_3); $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 35,34 (s, PCy_3).

4.7.2. Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHOEt})(\text{PCy}_3)_2]$ (**45**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 67:



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ mieszano w temperaturze pokojowej przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 62,9 μL ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) eteru winyloetylowego i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został

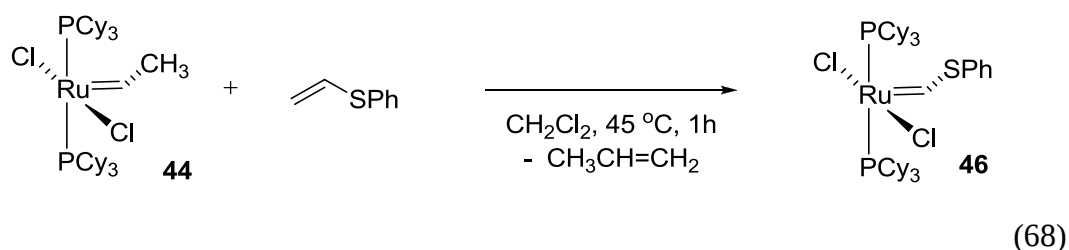
przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano jasno czerwone mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,338 g co stanowiło 65 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [103]:

^1H NMR (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 14,49 (s, 1H); 4,40 (dd, $J = 14,3$; 6,9 Hz, 2H); 2,66-2,58 (m, 6H); 1,94-1,90 (m, 12H); 1,79-1,70 (m, 19H); 1,58-1,47 (m, 13H); 1,34 (t, $J = 7,3$; 3,0 Hz); 1,28-1,23 (m, 16H); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 37,4 (s, PCy_3).

4.7.3. Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHSPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (**46**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 68:



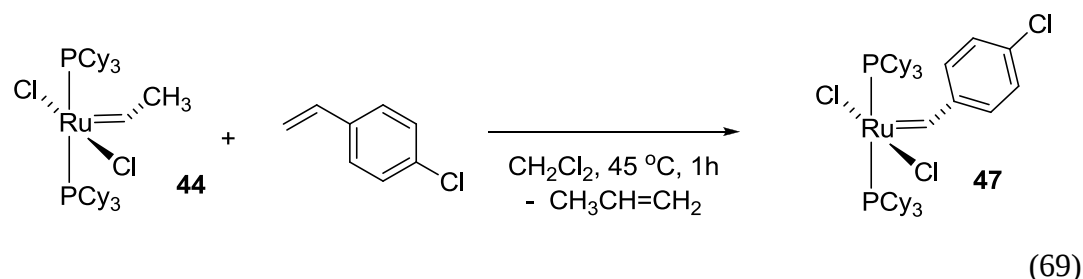
W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 85,9 μL ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) winylosulidfenylu i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,476 g co stanowiło 85 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [5]:

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 17,79 (s, 1H); 7,45-7,36 (m, 5H); 2,68-2,59 (m, 6H); 1,96-1,92 (m, 10H); 1,78-1,71 (m, 18H); 1,57-1,49 (m, 12H); 1,33-1,24 (m, 20H); $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 33,3 (s, PCy_3). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 18,26 (s, 1H); 7,88-7,71 (m, 5H); 2,98-2,81 (m, 6H); 2,27-2,09 (m, 10H); 1,85-1,72 (m, 18H); 1,67-1,56 (m, 12H); 1,36-1,23 (m, 20H);

4.7.4 Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ (47)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 69:



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 78,8 μL ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) 4-chlorostyrenu i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemity acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemity acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,479 g co stanowiło 85 % wydajności teoretycznej.

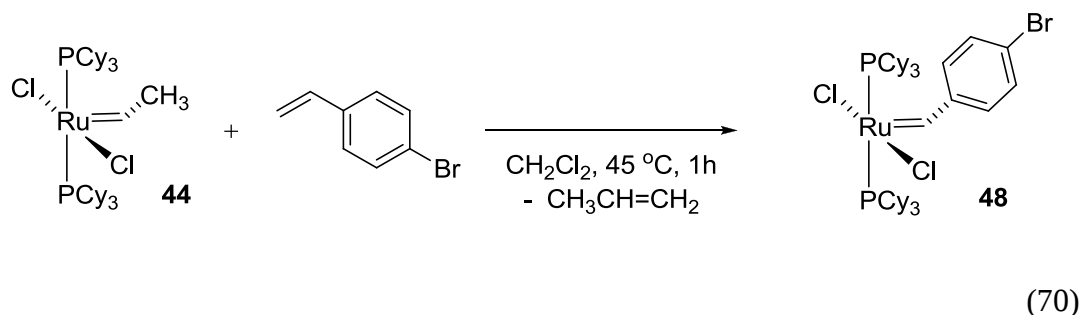
Charakterystyka spektroskopowa [4]:

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 19,98 (s, 1H); 8,43 (d, $J = 8,7$ Hz, *o*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 7,29 (d, $J = 8,7$ Hz, *m*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 2,63-2,58; 1,76-1,68; 1,46-1,41; 1,25-1,17 (m, PCy_3); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 20,49 (s, 1H); 8,55 (d, $J = 8,4$ Hz, *o*-H z

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 7,12 (d, $J = 8,9$ Hz, $m\text{-H}$ z $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 1,96-1,74; 1,70-1,58; 1,38-1,32; 1,28-1,16 (m, PCy_3); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 36,81 (s, PCy_3).

4.7.5. Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})(\text{PCy}_3)_2]$ (48)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 70:



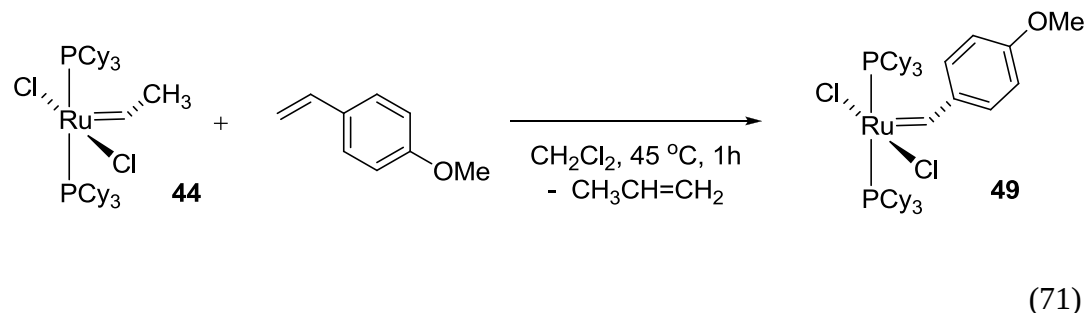
W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 85,9 μL ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) 4-bromostyrenu i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,433 g co stanowiło 73 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa:

^1H NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 20,48 (s, 1H); 8,45 (d, $J = 8,4$ Hz, $o\text{-H}$ z $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 7,29 (d, $J = 8,7$ Hz, $m\text{-H}$ z $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 2,63-2,58; 1,76-1,68; 1,46-1,41; 1,25-1,17 (m, PCy_3); ^{31}P NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 36,92 (s, PCy_3).

4.7.6. Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2]$ (**49**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 71:



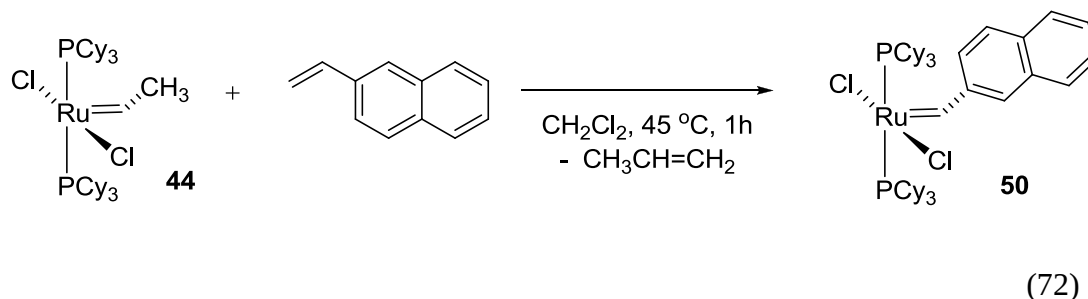
W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 87,4 μL ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) 4-metoksystyrenu i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,448 g co stanowiło 80 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [4]:

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 19,48 (s, 1H); 8,43 (s (br), *o*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$); 6,82 (d, $J = 8,6$ Hz, *m*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$); 3,82 (s, OCH_3); 2,64-2,59; 1,78-1,68; 1,46-1,39; 1,26-1,15 (m, PCy_3); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 20,13 (s, 1H); 8,74 (s (br), *o*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$); 6,70 (d, $J = 9,2$ Hz, *m*-H z $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$); 3,20 (s, OCH_3); 2,92-2,05; 1,74-1,61; 1,56-1,34; 1,29-1,09 (m, PCy_3); $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 ; ppm) δ : 35,83 (s, PCy_3); $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 35,52 (s, PCy_3).

4.7.7. Synteza kompleksu alkilidenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_{10}\text{H}_7)(\text{PCy}_3)_2]$ (**50**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 72:



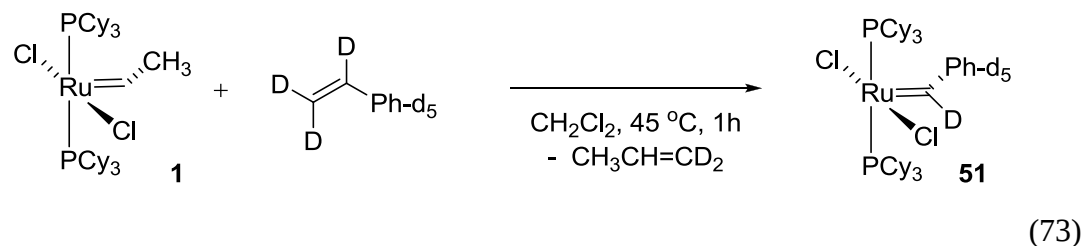
W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,5 g, $6,57 \times 10^{-4}$ mol) i 10 mL CH_2Cl_2 . Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 0,101 g ($6,57 \times 10^{-4}$ mol) 2-winylnaftalenu i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,344 g co stanowiło 60 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; ppm) δ : 20,12 (s, 1H); 8,82 (s, 1H); 8,77 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 8,06 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H); 7,74 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H); 7,71 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 7,67-7,63 (m, 1H); 7,46-7,42 (m, 1H); 2,63 (m, 6H); 1,90-1,60 (m, 30H); 1,46-1,37 (m, 12H); 1,30-1,10 (m, 18H); $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 20,80 (s, 1H); 9,18 (s, 1H); 9,14 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H); 7,91 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 7,65 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 7,49 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 7,45-7,33 (m, 1H); 7,23-7,12 (m, 1H); 2,93 (m, 6H); 2,03-1,65 (m, 30H); 1,52-1,40 (m, 12H); 1,35-1,14 (m, 18H); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3 ; ppm) δ : 37,43 (s, PCy_3). [104]

4.7.8. Synteza kompleksu Grubbsa pierwszej generacji znaczonego deuterem [RuCl₂(=CDPh-d₅)(PCy₃)₂] (**51**)

Kompleks zsyntezowano zgodnie z równaniem 73:



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu [RuCl₂(=CHCH₃)(PCy₃)₂] (0,1 g, 1,31×10⁻⁴ mol) i 6 mL CH₂Cl₂. Układ ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 15 µL (1,31×10⁻⁴ mol) styrenu-d₈ i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty acetonem. Zawartość Schlenka przesączono w atmosferze argonu i kilkakrotnie przemyto acetonem. Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika i suszono pod próżnią. Otrzymano fioletowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 0,081 g co stanowiło 80 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa:

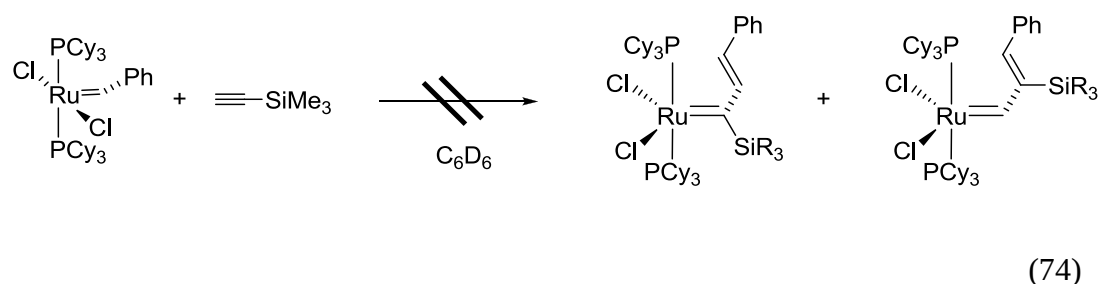
¹H NMR (CD₂Cl₂; ppm) δ: 2,62-2,58; 1,77; 1,67; 1,46-1,39; 1,25-1,16 (m, PCy₃, 66H); ³¹P NMR (CD₂Cl₂; ppm) δ: 36,61 (s, PCy₃).

5. Wyniki badań i ich omówienie

5.1. Badanie reaktywności sililoacetylenów wobec katalizatora Grubbsa pierwszej generacji oraz analogicznych bis(fosfinowych) kompleksów alkilidenowych rutenu

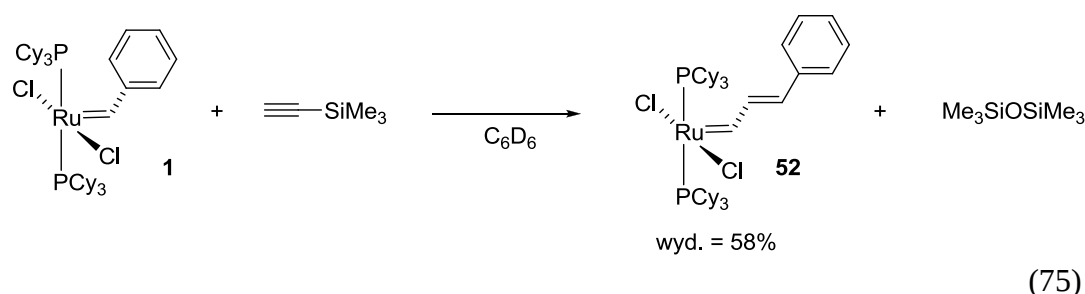
5.1.1. Badania reaktywności sililoacetylenów w obecności równomolowych ilości kompleksów alkilidenowych

W celu określenia reaktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji w stosunku do sililoacetylenów przeprowadzono reakcję katalizatora **1** z równomolową ilością (trimetylosililo)acetyleny. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Podczas reakcji obserwowano stopniową zmianę barwy roztworu z fioletowej na czerwoną. Analiza widma ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej pozwoliła stwierdzić stopniowy zanik sygnału $\delta = 20,63$ ppm pochodzącego od atomu wodoru przy węglu karbenowym w kompleksie Grubbsa pierwszej generacji oraz pojawienie się nowego sygnału $\delta = 19,75$ ppm (d, $J = 10,4$ Hz), wskazującego na tworzenie się w wyniku reakcji nowego kompleksu alkilidenowego. Ponadto na widmie ^1H NMR pojawił się jeden nowy sygnał w rejonie charakterystycznym dla protonów grupy metylowej przy krzemie. Analiza mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii gazowej z detekcją masową (GC – MS) wykazała obecność heksametylodysiloksanu oraz stilbenu. Obecność śladów stilbenu świadczy o towarzyszącemu reakcji rozkładowi katalizatora Grubbsa pierwszej generacji, według znanego mechanizmu bimolekularnego. Powstały w reakcji kompleks wyizolowano poprzez strącenie acetonem z zatężonej mieszaniny poreakcyjnej. Analiza ^1H NMR otrzymanego produktu pokazuje brak sygnału pochodzącego od protonów grupy trimetylosililowej. Na podstawie analizy literatury dotyczącej oddziaływania kompleksów alkilidenowych rutenu z acetylenami należałoby oczekiwać tworzenia się kompleksu winyloalkilidenowego zawierającego grupę trimetylosililową przy węglu α lub β liganda alkilidenowego (równ. 74).

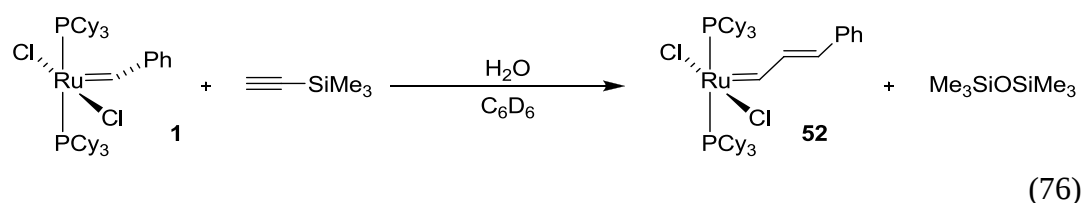


Uzyskane wyniki wskazują, że w warunkach eksperymentu następuje aktywacja wiązania C – Si w sililoacetylenie.

Analiza widma ^1H oraz ^{31}P NMR oraz wykonana analiza MS pozwoliły zaproponować strukturę utworzonego kompleksu alkilidenowego oraz równanie ilustrujące przebieg reakcji (równ. 75).



W kolejnym etapie pracy skupiono się na przeprowadzeniu badań zmierzających do określenia stechiometrii obserwowanej reakcji, w szczególności ustaleniu pochodzenia atomu tlenu w tworzącej się cząsteczce disiloksanu. W tym celu reakcje przeprowadzono z wykorzystaniem szczególnie osuszonych reagentów i rozpuszczalników. Prowadząc reakcję w takich rozpuszczalnikach obserwuje się jedynie śladową konwersję katalizatora **1**. W wyniku wprowadzenia do układu reakcyjnego równomolowej w stosunku do katalizatora ilości wody zaobserwowano znaczący wzrost konwersji i wydajności reakcji (tabela 5.1.1.). Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano schemat przebiegu reakcji (równ. 76).



W kolejnym etapie wykonano badania zmierzające do określenia optymalnych warunków przebiegu procesu. W tym celu reakcję prowadzono z użyciem różnych stosunków stężeń reagentów, różnych rozpuszczalników oraz w różnych temperaturach. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.1.1.

Tabela 5.1.1. Wpływ stosunku stężeń reagentów na konwersję katalizatora **1** i wydajność kompleksu **52** dla reakcji opisanej równaniem 76

[Ru] / [C≡C] / [H ₂ O]	Konwersja 1 [%]	Wydajność 52 [%]
1 / 1 / 0	8	5 ^{c)}
1 / 1 / 0	55	22 ^{d)}
1 / 1 / 1	55	30
1 / 5 / 0	20	10
1 / 5 / 1	65	45
1 / 5 / 3	100	43
1 / 5 / 4	100	58
1 / 2 / 4	100	49
1 / 5 / 6	100	56
1 / 5 / 4	100	85 ^{a)}
1 / 5 / 4	75	66 ^{a, b)}
1 / 5 / 4	80	46 ^{b)}

Warunki reakcji: C₆D₆; 40 °C; 5 h; ^{a)} reakcja prowadzona w CD₂Cl₂; ^{b)} temp. pok.; ^{c)} reakcja prowadzona z wykorzystaniem szczególnie osuszonych reagentów i rozpuszczalników; ^{d)} reakcja prowadzona z wykorzystaniem nieosuszonego rozpuszczalnika; konwersja i wydajność zostały obliczone na podstawie widm ¹H NMR.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że użycie odpowiedniego stosunku stężeń reagentów umożliwia uzyskanie znacząco wyższych wydajności reakcji. Przeprowadzone badania pozwoliły także na określenie optymalnych warunków przebiegu reakcji. Wykazano, że prowadzenie reakcji w chlorku metylenu powoduje znaczący wzrost wydajności. Wykazano, że w temperaturze pokojowej reakcja przebiega znacznie mniej efektywnie. W wyniku przeprowadzonych badań najwyższe wydajności uzyskano prowadząc reakcję w chlorku metylenu z zachowaniem stosunku molowego reagentów [Ru] / [C≡C] / [H₂O] = 1 / 5 / 4 w temperaturze 40 °C. Ze względu na temperaturę wrzenia (trimetylosililo)acetyleny (t.w. = 53 °C) reakcji nie badano w wyższych

temperaturach. Optymalne wydajności reakcji obserwowano po ok. 5 h prowadzenia reakcji w zoptymalizowanych warunkach.

Aby lepiej poznać rolę wody w przebiegu procesu przeprowadzono reakcję w szczególnie dokładnie osuszonym chlorku metylenu w obecności niewielkich ilości wybranych alkoholi i fenolu (4-metoksyfenolu). Monitorowanie reakcji za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz GC – MS wskazuje, że w takich warunkach reakcja prowadzi do otrzymania kompleksu winyloalkilidenowego oraz odpowiedniego alkoksylanu (lub aryloksylanu) (równ. 77). W zoptymalizowanych warunkach przebiegu reakcji nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskanych wydajnościach w przypadku użycia wody, wybranych alkoholi i fenolu. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.1.2.

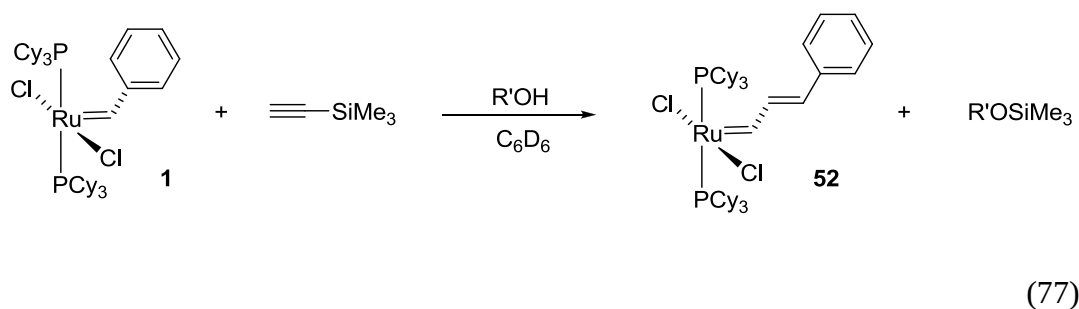


Tabela 5.1.2. Wpływ obecności wody, alkoholi i fenolu w układzie reakcyjnym na konwersję katalizatora **1** i wydajność kompleksu **52** dla reakcji opisanej równaniem 77

R'	[Ru] / [C≡C] / [R'OH]	Konwersja 1 [%]	Wydajność 52 [%]
H	1 / 5 / 4	100	55
Me	1 / 5 / 4	100	53
<i>i</i> -Pr	1 / 5 / 4	100	50
<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe	1 / 5 / 4	100	45

Warunki reakcji: C₆D₆; 40 °C; [Ru] / [C≡C] / [H₂O] = 1 / 5 / 4; 5 h, konwersja i wydajność zostały obliczone na podstawie widm ^1H NMR.

Uzyskane wyniki sugerują, że dodatek wody, alkoholu lub fenolu jest niezbędny dla przebiegu reakcji ze względu na obecność protonu o właściwościach kwasowych. W każdym przypadku reakcja prowadzi do utworzenia tego samego kompleksu winyloalkilidenowego. W celu poznania reaktywności innych sililoacetylenów w badanej reakcji przeprowadzono testy z szeregiem sililoacetylenów stosując analogiczną procedurę jak w przypadku reakcji

z (trimetylosililo)acetylenem. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR. W każdym przypadku obserwowano konwersję wyjściowego katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i tworzenie się kompleksu winyloalkilidenowego (równ. 78), o czym świadczy pojawienie się na widmie sygnału o przesunięciu chemicznym $\delta = 19,75$ ppm (d, $J = 10,4$ Hz). Natomiast analiza widm GC – MS wykazała tworzenie się różnych disiloksanów w zależności od użytego sililoacetyleny (równ. 77). W zależności od użytego sililoacetyleny obserwowano różne konwersje kompleksu **1** i wydajności kompleksu winyloalkilidenowego. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.1.3.

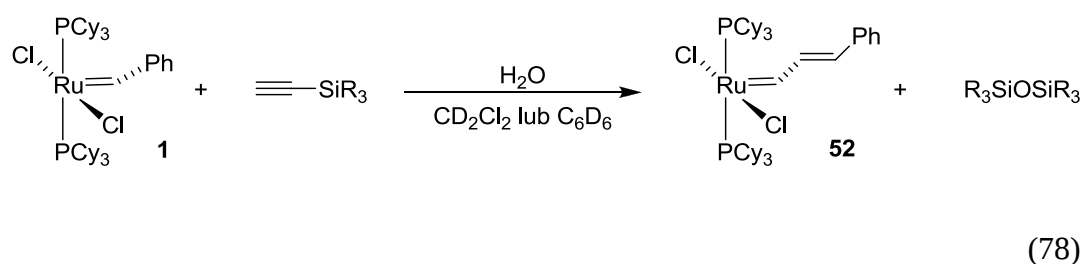


Tabela 5.1.3. Wyniki reakcji z użyciem różnych sililoacetylenów

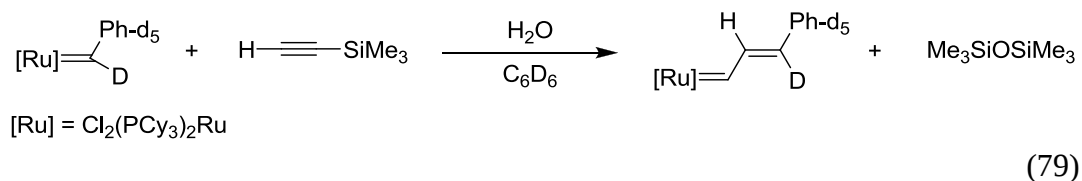
SiR ₃	Konwersja 1 [%]		Wydajność 52 [%]	
	C ₆ D ₆	CD ₂ Cl ₂	C ₆ D ₆	CD ₂ Cl ₂
SiMe ₃	100	100	58	85
SiEt ₃	90	100	45	72
SiMe ₂ Ph	75	85	45	65
SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	70	80	30	40
SiPh ₃	36	56	11	31
Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃	40	50	4	24

Warunki reakcji: [Ru] / [C≡C] / [H₂O] = 1 / 5 / 4; 40 °C; 5 h, konwersja i wydajność zostały obliczone na podstawie widm ^1H NMR.

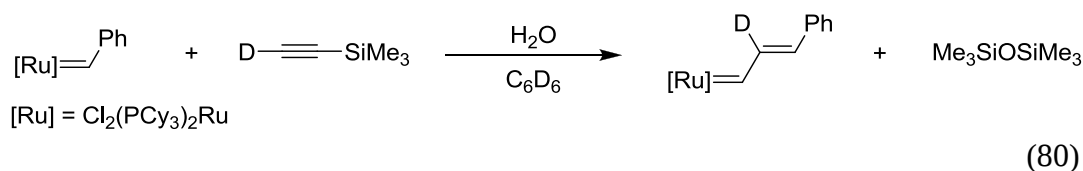
Najwyższą konwersję i wydajność reakcji obserwowano w przypadku (trimetylosililo)acetyleny. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami najwyższe konwersje i wydajności uzyskano w przypadku użycia chlorku metylenu jako rozpuszczalnika (tabela 5.1.3).

W celu określenia mechanizmu procesu, przeprowadzono szereg testów z użyciem reagentów znaczonych izotopowo. W tym celu przeprowadzono syntezę kompleksu Grubbsa pierwszej generacji znaczonego deuterem przy węglu C_α oraz

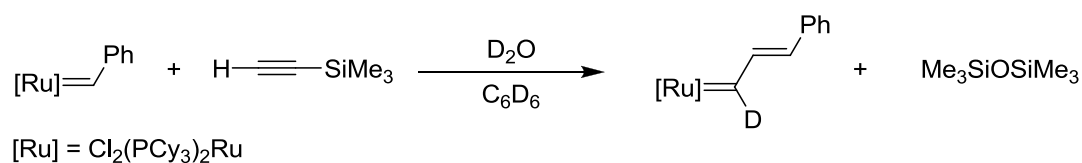
w grupie fenyłowej liganda benzylidenowego. W pierwszym teście wykorzystano reakcję katalizatora Grubbsa pierwszej generacji znaczonego deuterem z (trimetylosililo)acetylenem. Analiza wyników za pomocą spektroskopii ^1H NMR (protonowego rezonansu magnetycznego) wykazała obecność deuteru wyłącznie przy atomie węgla C_γ w kompleksie winyloalkilidenowym. Zaproponowano schemat ilustrujący przebieg reakcji (równ. 79).



W kolejnym teście zbadano przebieg reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji z sililoacetylenem znaczonego deuterem przy węglu terminalnym wiązania potrójnego $\text{C}\equiv\text{C}$. Analiza produktów reakcji za pomocą spektroskopii ^1H NMR wykazała obecność deuteru wyłącznie przy węglu C_β w kompleksie winyloalkilidenowym (równ. 80). Obecność deuteru wyłącznie przy węglu C_β świadczy o całkowitej regioselektywności addycji sililoacetylenów do katalizatora. Reakcji towarzyszy jednak aktywacja wiązania C-Si.

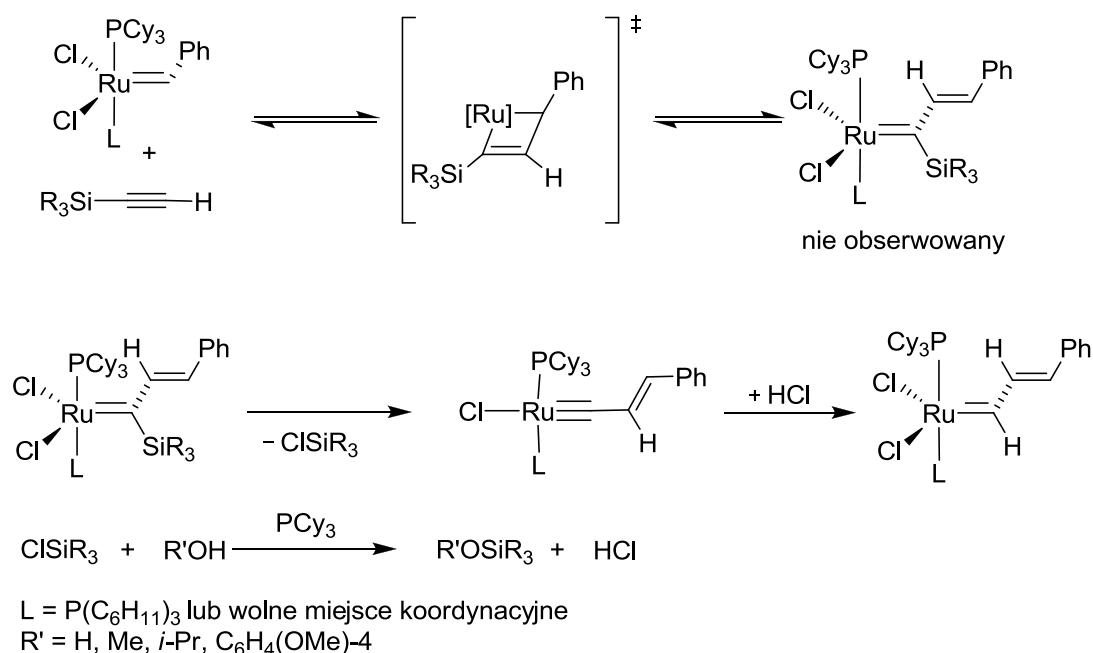


Oba testy wykonane z użyciem reagentów znaczonych izotopowo sugerują tworzenie się kompleksu winyloalkilidenowego zgodnie z metatetycznym mechanizmem cykloaddycji i cyklowerwersji. W celu określenia roli wody w reakcji wykonano test z użyciem szczególnie osuszonych reagentów i rozpuszczalników, do których wprowadzono niewielkie ilości D_2O . Reakcję prowadzono z zachowaniem stosunku molowego reagentów $[\text{Ru}] / [\text{C}\equiv\text{C}] / [\text{H}_2\text{O}] = 1 / 5 / 4$ w temperaturze 40°C . Analiza produktów reakcji za pomocą spektroskopii ^1H NMR wykazała obecność deuteru w kompleksie winyloalkilidenowym wyłącznie przy węglu w pozycji C_α (brak dubletu przy $\delta = 19,75$ ppm) (równ. 81).



(81)

Uzyskane wyniki pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji (Schemat 5.1.1).



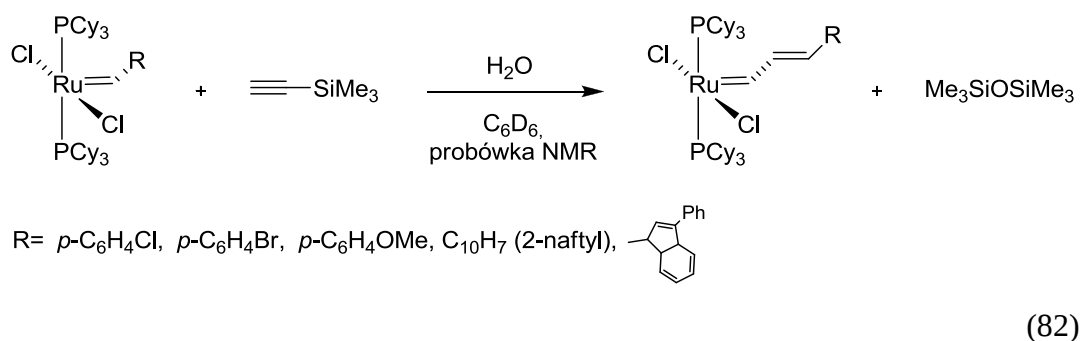
Schemat 5.1.1. Propozycja mechanizmu

Zgodnie ze schematem w pierwszym etapie reakcja prowadzi do powstania kompleksu α -siloalkilidenowego. Powstały kompleks ulega natychmiastowemu rozkładowi w wyniku eliminacji odpowiedniego chlorosilanu, co prowadzi do otrzymania nienasyconego koordynacyjnie kompleksu alkilidynowego. Reakcja ta zachodzi prawdopodobnie w wyniku migracji grupy sililowej do rutenu i redukującej eliminacji chlorosilanu. W literaturze znane są przykłady tworzenia podobnych kompleksów alkilidynowych rutenu, w wyniku eliminacji małych cząsteczek (fenolu, chlorowodoru) z kompleksów alkilidenowych. W kolejnym etapie, natychmiast po wytworzeniu się kompleksu alkilidynowego następuje addycja chlorowodoru prowadząca do otrzymania odpowiedniego kompleksu winyloalkilidenowego. Taki proces został niedawno opisany w literaturze

[105, 106]. W myśl zaproponowanego mechanizmu rola wody (alkoholu lub fenolu) w procesie polega na ich reakcji z chlorosilanem (tworzącym się w czasie rozpadu kompleksu α -sililoalkilidenowego) co prowadzi do otrzymania chlorowodoru, który następnie uczestniczy w procesie addycji do kompleksu alkilidynowego.

W wyniku przeprowadzonych badań reakcji równomolowych stwierdzono, że reakcja katalizatora Grubbsa pierwszej generacji z (trimetylosililo)acetylenem w obecności H_2O prowadzi do selektywnego i wysokowydajnego tworzenia się kompleksu winyloalkilidenowego.

W kolejnym etapie pracy zbadano reaktywność wybranych pochodnych katalizatora Grubbsa pierwszej generacji wobec (trimetylosililo)acetyleny. Reakcje monitorowano za pomocą spektroskopii 1H NMR. Skład mieszanin poreakcyjnych określano za pomocą analizy GC – MS. Na podstawie analizy widm 1H NMR stwierdzono, że w każdym przypadku reakcja prowadzi do efektywnego tworzenia się kompleksów winyloalkilidenowych. Ponadto analiza GC – MS mieszanin poreakcyjnych wykazała konwersję (trimetylosililo)acetyleny i obecność heksametylodisiloksanu. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że dla użytych kompleksów zawierających podstawiony ligand benzylicenowy procesy przebiegają analogicznie jak w przypadku katalizatora Grubbsa pierwszej generacji (1) (równ. 82). Zaproponowano przebieg procesu. Tabela 5.1.4).



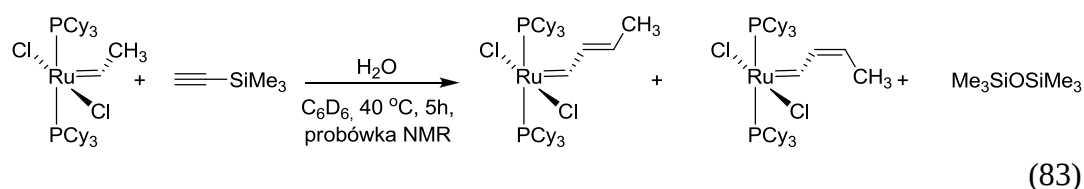
W tabeli 5.1.4 zebrano uzyskane konwersje pochodnych katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i wydajności kompleksów winyloalkilidenowych obliczone na podstawie analizy widm 1H NMR.

Tabela 5.1.4. Wyniki badań reakcji równomolowych z szeregiem kompleksów alkilidenowych rutenu

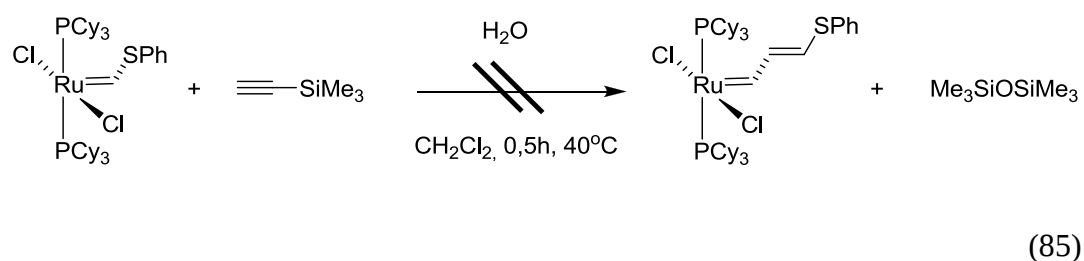
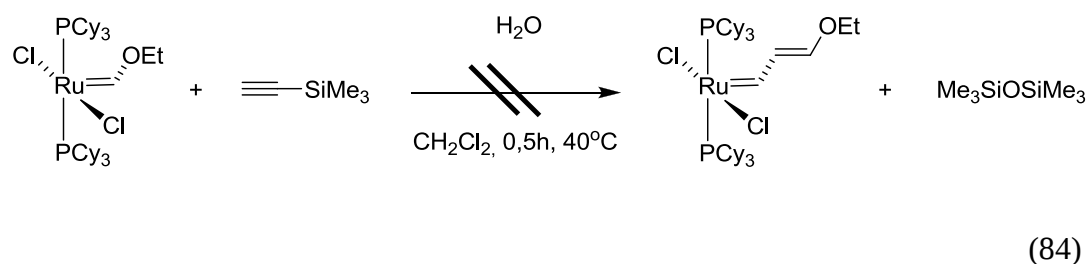
Wyjściowy kompleks ligand alkilidenowy	Konwersja [%]	Wydajność [%]
=CH- <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	100	92
=CH- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -Br	100	80
=CH- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -OMe	100	82
=CH(C ₁₀ H ₇) ^{a)}	100	94
=CR ₂ ^{b)}	100	94

Warunki reakcji: CD₂Cl₂; 40 °C; [Ru] / [C≡C] / [H₂O] = 1 / 5 / 4; 5 h, ^{a)} C₁₀H₇ = 2-naftył, ^{b)} =CR₂ = 3-fenyloinden-1-yliden; konwersja i wydajność zostały obliczone na podstawie widm ¹H NMR.

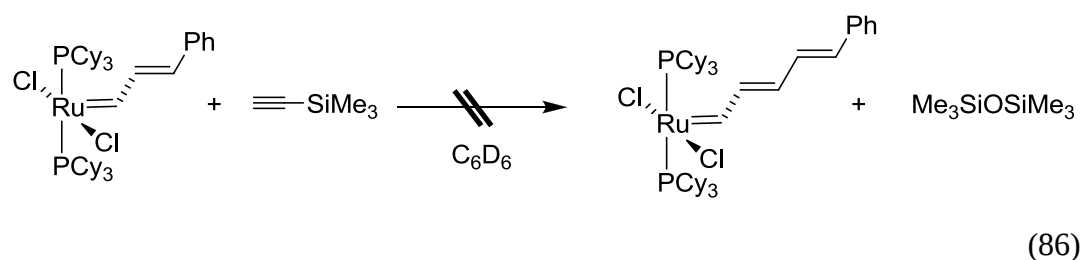
W kolejnym etapie badań wykonano reakcję z użyciem kompleksów nie zawierających grupy aryłowej przy węglu C_α liganda alkilidenowego. Celem badań było określenie przebiegu reakcji w obecności wybranych innych bis(fosfinowych) kompleksów alkilidenowych rutenu. W przypadku użycia kompleksu etylidenowego RuCl₂(=CHMe)(PCy₃)₂ (**44**) obserwowano podobny przebieg reakcji jak dla kompleksu Grubbsa pierwszej generacji. Prowadząc reakcję z zachowaniem stosunku molowego reagentów [Ru] / [C≡C] / [H₂O] = 1 / 5 / 4 w temperaturze 40 °C po 5h obserwowano całkowitą konwersję wyjściowego kompleksu etylidenowego i powstanie nowego kompleksu z wydajnością 90%. W odróżnieniu jednak od reakcji z kompleksem benzyliidenowym, reakcja prowadzi do powstania dwóch izomerycznych produktów, o czym świadczy tworzenie się dwóch dubletów w obszarze widma ¹H NMR charakterystycznym dla protonów przy węglu alkilidenowym (δ = 19,34, d, *J* = 10,6 Hz, izomer *E*; δ = 20,29, d *J* = 11,8 Hz, izomer *Z*) (równ. 83). Na podstawie analizy danych literaturowych [48] określono stosunek izomerów jako *E* / *Z* = 3 / 1. Niezależnie od stosowanych warunków reakcji nie obserwuje się zauważalnej zmiany stosunku izomerów. Najprawdopodobniej w wyniku reakcji obserwuje się równowagową mieszaninę izomerów co może świadczyć o istnieniu szybkiej (w stosunku do reakcji tworzenia kompleksów) izomeryzacji.



W przypadku użycia kompleksów alkilidenowych zawierających heteroatom przy węglu C_α liganda benzylidenowego tj. $[\text{RuCl}_2(=\text{CHOEt})(\text{PCy}_3)_2]$ (**45**) oraz $[\text{RuCl}_2(=\text{CHSPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (**46**) nie obserwowano konwersji wyjściowych kompleksów ani tworzenia się nowych kompleksów alkilidenowych (równ. 84, 85).



Kolejnym celem badania reakcji równomolowych było określenie możliwości insercji sililoacetyleny do kompleksu winyloalkilidenowego. Badania reakcji kompleksu winyloalkilidenowego z (trimetylosililo)acetylenem prowadzone w różnych warunkach ($[\text{Ru}] / [\text{C}\equiv\text{C}] / [\text{H}_2\text{O}] = 1 / 5 / 4$; $[\text{Ru}] / [\text{C}\equiv\text{C}] / [\text{H}_2\text{O}] = 1 / 10 / 4$; 40°C ; 5h) i monitorowane za pomocą spektroskopii ^1H NMR wykazały, że w żadnym przypadku nie otrzymano oczekiwanego produktu (równ. 86). Wynik ten jest ważny z punktu widzenia wykorzystania reakcji do syntezy. Reakcja prowadzi do selektywnego tworzenia produktu insercji jednej cząsteczki sililoacetyleny. Nie zachodzi kolejna insercja sililoacetyleny do kompleksu winyloalkilidenowego.

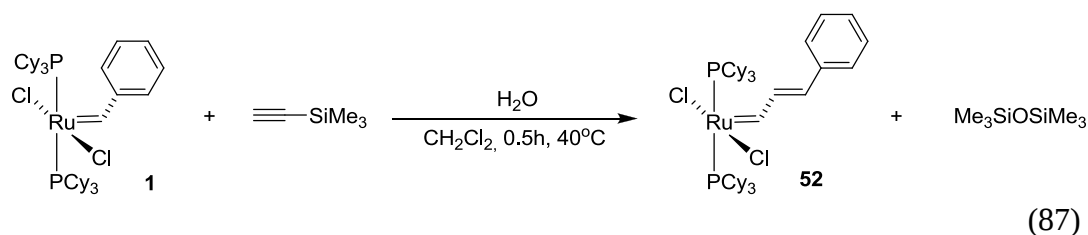


Wszystkie wykonane próby reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji z sililoacetylenami zawierającymi wewnętrzne wiązanie potrójne węgiel-węgiel $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (gdzie: $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) nie doprowadziły do otrzymania jakichkolwiek nowych kompleksów alkilidenowych. W takich układach nie obserwuje się konwersji wyjściowego kompleksu lub jego powolny rozpad zgodny ze znanym mechanizmem bimolekularnym. Monitorowanie reakcji za pomocą chromatografii gazowej wskazują na śladową konwersję dipodstawionych acetylenów w badanych warunkach.

5.1.2. Synteza kompleksów winyloalkilidenowych rutenu

Wyniki opisane w rozdziale 5.1.1 wskazują, że reakcja sililoacetylenów z kompleksami benzyliidenowymi lub ich pochodnymi prowadzona w obecności wody może być wykorzystana jako dogodna metoda syntezy kompleksów winyloalkilidenowych. W niniejszym rozdziale opisano przykłady użycia reakcji do wysokowydajnej syntezy kompleksów winyloalkilidenowych. Uzyskane kompleksy scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopii ^1H , ^{13}C oraz ^{31}P NMR, wykonano analizy MS oraz HRMS, a także analizy elementarne. Poniżej przedstawiono procedury syntezy oraz charakterystykę spektroskopową uzyskanych kompleksów.

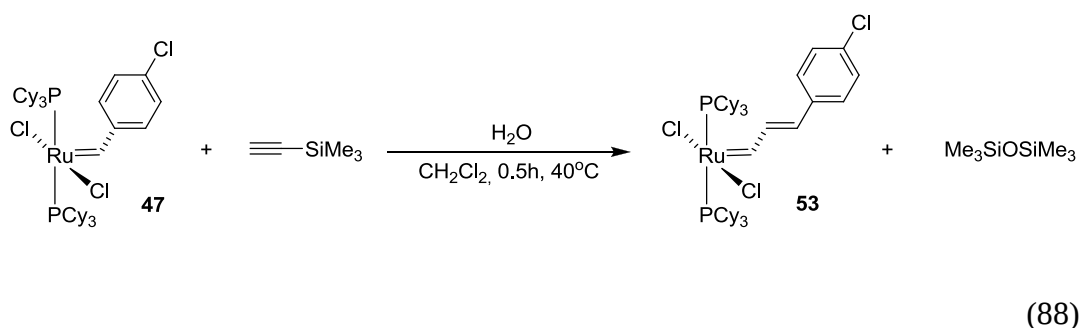
1) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (52)



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,21 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 83 μL ($6,05 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetylenu i 8,7 μL ($4,85 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury 40 °C i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30 °C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 82,5 mg co stanowiło 80 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [44]: ^1H NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,06 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H) Ru=CH; 8,55 (dd, $J = 15,6, 10,5$ Hz, 1H) =CH; 7,42 (d, $J = 15,6$ Hz, 1H) CHPh; 7,70 (psd, 2H) Ph; 7,48 (pst, 1H) Ph; 7,32 (pst, 2H) Ph; 1,20-1,31, 1,38-1,55, 1,62-1,92, 2,55-2,67 (m, 66H) Cy; ^{31}P NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 36,9; ^{13}C NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 290,4; 146,2; 138,7; 130,9; 130,1; 129,5; 129,1; 128,7; 32,6-26,6; **MS** (ESI): m/z (intensywność względna): 845,37(28); 846,37(40); 847,37(58); 848,37(100); 849,37(67); 850,37(95); 851,37(46); 852,37(39); 853,37(13); **HRMS** (ESI): obliczono 848,3686; zmierzono 848,3687; **Analiza elementarna**: $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 63,66; H 8,79; zmierzono: C 63,26; H 8,65.

2) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ (53)

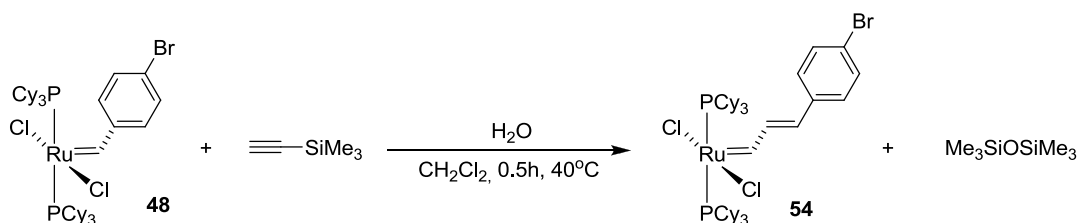


W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,15 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 81 μL

($5,72 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i $8,0 \mu\text{L}$ ($4,58 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury 40°C i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30°C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30°C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30°C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokrystaliczne ciało stałe w ilości 87,0 mg co stanowiło 84 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa: ^1H NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,74 (d, $J = 10,4$ Hz, 1H) Ru=CH; 8,98 (dd, $J = 15,8, 10,3$ Hz, 1H) =CH; 7,37 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H) *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; 7,23 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H) CH-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; 6,96 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H) - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; 1,24-1,42; 1,53-1,95; 2,04-2,15; 2,83-3,00 (m, 66H) Cy; ^{31}P NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 36,6; ^{13}C NMR (C_6D_6 ; ppm) δ : 291,4; 159,3; 151,5; 134,2; 132,0; 130,4; 128,6; 32,4-26,5; **Analiza elementarna:** $\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 61,18; H 8,33; zmierzono: C 61,08; H 8,30.

3) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})(\text{PCy}_3)_2]$ (**54**)



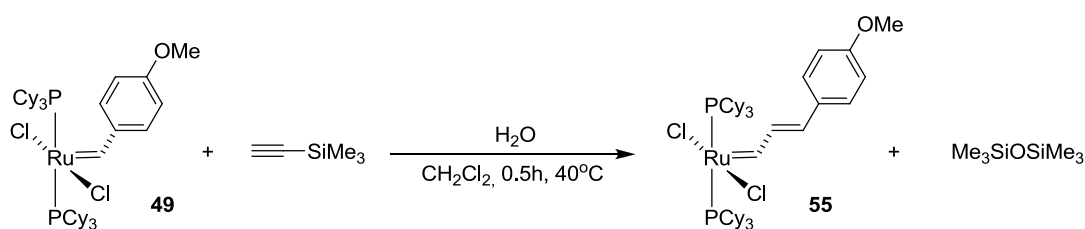
(89)

W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,11 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , $78 \mu\text{L}$ ($5,54 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i $8,0 \mu\text{L}$ ($4,43 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury (40°C) i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30°C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym

acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokrystaliczne ciało stałe w ilości 72,0 mg co stanowiło 70 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,75 (d, $J = 10,4$ Hz, 1H, Ru=CH); 8,98 (dd, $J = 15,5, 10,6$ Hz, 1H, =CH); 7,29 (d, $J = 8,55$ Hz, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 7,21 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H, CH-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 7,12 (d, $J = 8,48$ Hz, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 1,22-1,40; 1,56-1,85; 2,01-2,15; 2,79-3,00 (m, 66H) Cy; $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 36,5; $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 289,0; 152,3; 146,2; 137,7; 133,4; 132,7; 128,4; 32,3-26,9; **Analiza elementarna:** $\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{BrCl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 58,25; H 7,93; zmierzono: C 68,05; H 7,85.

4) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2]$ (55)

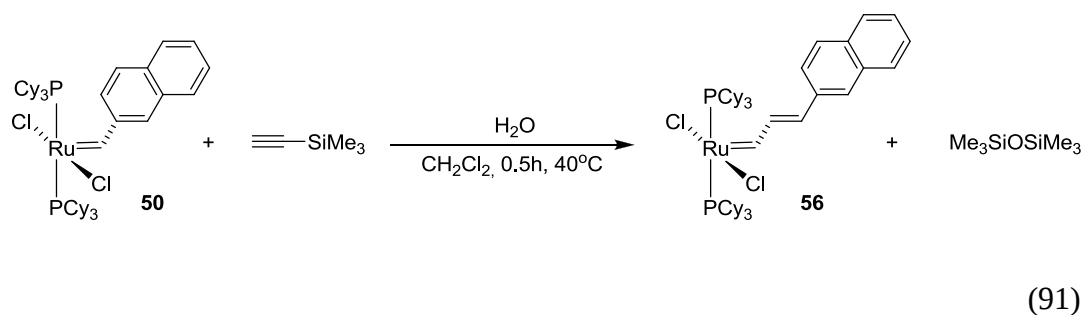


(90)

W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,20 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 84 μL ($5,95 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i 8,6 μL ($4,76 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury (40 °C) i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30 °C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokrystaliczne ciało stałe w ilości 81,0 mg co stanowiło 77 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,56 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H, Ru=CH); 9,09 (dd, $J = 15,8$, 10,5 Hz, 1H, =CH); 7,64 (d, $J = 8,64$ Hz, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$); 7,43 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$); 6,67 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$); 3,21 (s, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$); 1,24-1,43; 1,66-1,88; 2,11-2,19; 2,88-3,00 (m, 66H) Cy; $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ppm) δ : 35,9; $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 290,1; 160,2; 145,3; 137,6; 131,4; 130,9; 129,5; 54,8; 32,3-27,0; **MS** (ESI): m/z (intensywność względna): 869,42 (10); 870,42 (15); 871,41 (12); 872,42 (12); 873,40 (9); 874,38 (15); 875,38 (32); 876,38 (43); 877,38 (100); 879,38 (70); 880,38 (93); 881,38 (48); 882,37 (38); 883,38 (18); **HRMS** (ESI): obliczono 878,3792; zmierzono 878,3784; **Analiza elementarna:** $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 62,85; H 8,71; zmierzono: C 62,70; H 8,65.

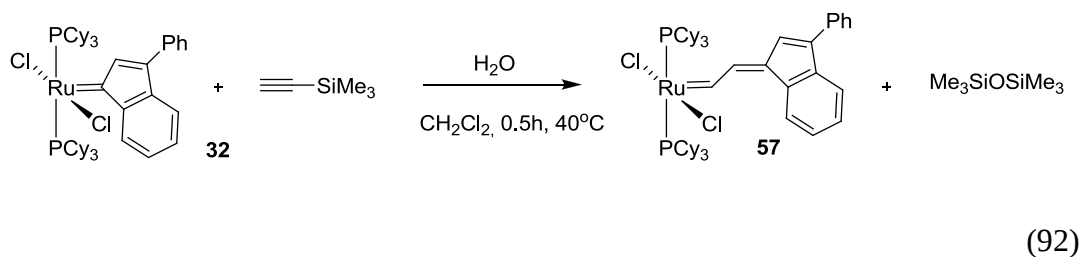
5) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CHC}_{10}\text{H}_7)(\text{PCy}_3)_2]$ (**56**)



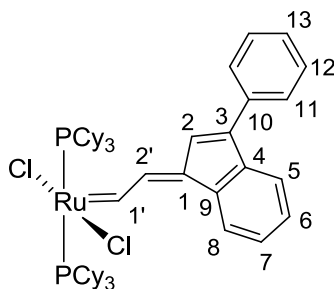
W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_{10}\text{H}_7)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,15 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 81 μL ($5,72 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i 8,0 μL ($4,58 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury (40 °C) i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30 °C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokryształiczne ciało stałe w ilości 87,0 mg co stanowiło 84 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 19,81 (d, $J = 10,8$ Hz, 1H, Ru=CH); 9,23 (dd, $J = 15,0, 10,5$ Hz, 1H, =CH); 8,03 (s, br, 1H, C_{10}H_7), 7,89 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, C_{10}H_7), 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, C_{10}H_7), 7,53 (d, $J = 15,0$ Hz, 1H, =CHC $_{10}\text{H}_7$), 7,48 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, C_{10}H_7), 7,26 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, C_{10}H_7), 1,21-1,43; 1,59-1,84; 2,07-2,21; 2,83-3,00 (m, 66H) Cy; $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 36,3; $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 299,8; 146,4; 136,4; 135,1; 133,8; 131,2; 129,7; 129,2; 128,6; 127,7; 126,9; 126,6; 123,7; 32,3-27,0; **MS** (ESI): m/z (intensywność względna): 895,39 (28); 896,39 (42); 897,38 (65); 898,38 (100); 899,38 (60); 900,38 (97); 901,39 (46); 902,38 (36); 903,38 (15); **HRMS** (ESI): obliczono: 898,3843; zmierzono 898,3844; **Analiza elementarna:** $\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 65,46; H 8,52; zmierzono: C 65,40; H 8,48.

6) Synteza $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CR}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{CR}_2 = 3\text{-fenyloinden-1-yliden}$)
(57)

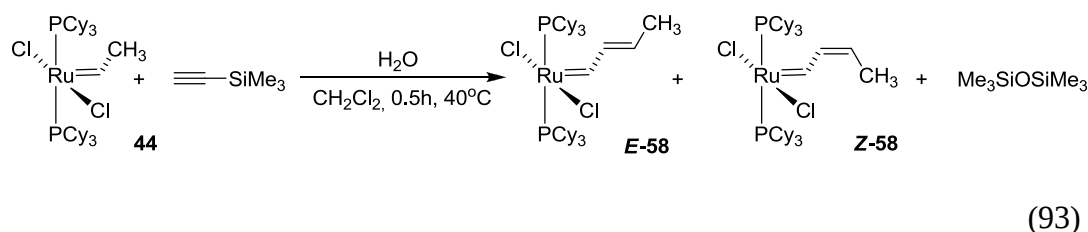


W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{C}_{15}\text{H}_{12})(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,08 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 77 μL ($5,40 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i 8,0 μL ($4,32 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury (40 °C) i mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany a otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30 °C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokrystaliczne ciało stałe w ilości 87,0 mg co stanowiło 84 % wydajności teoretycznej.



Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 21,38 (d, $J = 11,3$ Hz, 1H, H - 1', Ru=CH); 8,77 (d, $J = 11,3$ Hz, 1H, H - 2' =CH-); 7,91 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, H-8); 7,63 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H, H-11); 7,52 (7, $J = 6,9$ Hz, 1H, H-13); 7,37 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, H-12); 7,29 (s, 1H, H-2); 7,23 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-6); 7,17 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-7); 7,04 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-5); 1,11-1,32; 1,50-1,76; 1,96-2,11; 2,56-2,87 (m, 66H) Cy; $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 37,1; $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; ppm) δ : 281,5 (C - 1'); 146,8 (C - 2'); 142,8 (C - 9); 142,6 (C - 4); 137,4 (C - 3); 136,9 (C - 2); 134,1 (C - 10); 129,2 (C - 8); 128,7 (C - 12); 127,1 (C - 7); 127,0 (C - 6); 125,6 (C - 13); 122,5 (C - 11); 121,3 (C - 5); Cy: 34,2; 30,1; 30,0; 28,2; 28,1; 26,9; **MS** (ESI): m/z (intensywność względna): 945,40 (25); 946 (38); 947,40 (65); 948,40 (100); 949,40 (72); 950,40 (97); 951,40 (58); 952,40 (38); 953,40 (17); 954,40 (8); **HRMS** (ESI): obliczono 948,3999; zmierzono 948,3998; **Analiza elementarna:** $\text{C}_{53}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (%) obliczono: C 67,07; H 8,28; zmierzono: C 66,97; H 8,18.

7) Synteza mieszaniny izomerów (*E* + *Z*)- $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (*E* + *Z*-58)



W naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL umieszczono w atmosferze argonu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ (0,1 g, $1,32 \times 10^{-4}$ mol), 6 mL CH_2Cl_2 , 93 μL ($6,58 \times 10^{-4}$ mol) (trimetylosililo)acetyleny i 9,5 μL ($5,26 \times 10^{-4}$ mol) odtlenionej H_2O . Układ ogrzano do temperatury (40 °C) i mieszano przy pomocy mieszadła

magnetycznego przez 0,5 h. Po upływie odpowiedniego czasu rozpuszczalnik został odparowany i otrzymany osad został przemyty zimnym acetonem (-30 °C). Osad został odsączony w atmosferze argonu, dwukrotnie przemyty zimnym acetonem (-30 °C) po czym dwukrotnie przemyty zimnym *n*-pentanem (-30 °C). Produkt reakcji uzyskano poprzez odparowanie pozostałości rozpuszczalnika. Otrzymano pomarańczowe mikrokrystaliczne ciało stałe w ilości 85,0 mg co stanowiło 83% wydajności teoretycznej. Stosunek izomerów w roztworze benzenowym (C₆D₆) został określony na podstawie widma ¹H NMR jako 3 / 1 (*E* / *Z*) [48].

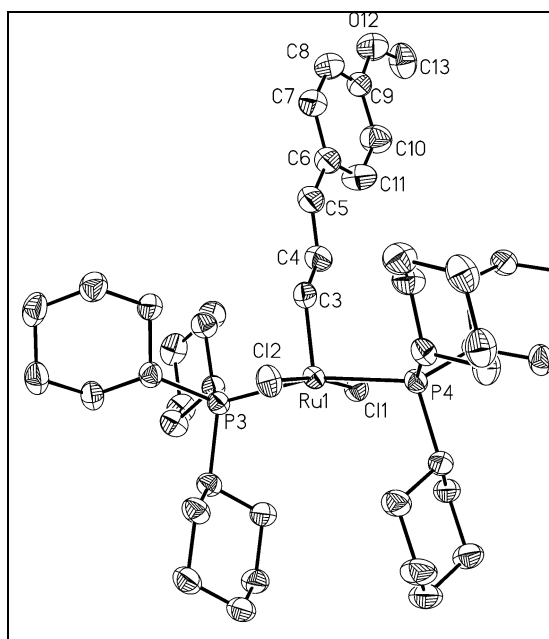
Charakterystyka spektroskopowa [48] (mieszanina izomerów):

(*E*)-[RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCH=CHCH₃)]: ¹H NMR (C₆D₆; ppm) δ: 19,34 (d, *J* = 10,6, 1H) (Ru=CH, izomer *E*); 8,46 (ddq, *J* = 15,1, 10,6, 1,6 Hz, 1H) (Ru=CH-CH, izomer *E*); 6,47 (dq, *J* = 15,06, 7,36 Hz, 1H) (Ru=CH-CH=CH, izomer *E*); 2,95-2,78; 2,14-2,03; 1,87-1,60; 1,37-1,23 (m) Cy; ³¹P NMR (C₆D₆; ppm) δ: 35,6; ¹³C NMR (C₆D₆; ppm) δ: 294,4 (Ru=C); 152,6; 131,9; 32,3; 30,0; 28,2; 2,0; 18,8; (*Z*)-[RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCH=CHCH₃)]: ¹H NMR (C₆D₆; ppm) δ: 20,29 (d, *J* = 11,2 Hz, 1H) (Ru=CH, izomer *Z*); 8,37 (ddq, *J* = 11,2, 1,61 Hz, 1H) (Ru=CH-CH, izomer *Z*); 6,11 (dq, *J* = 11,2, 7,60 Hz, 1H) (Ru=CH-CH=CH, izomer *Z*); 2,95-2,78; 2,14-2,03; 1,87-1,60; 1,37-1,23 (m) Cy; ³¹P NMR (C₆D₆; ppm) δ: 36,0; ¹³C NMR (C₆D₆, ppm) δ: 289,1 (Ru=C); 148,8; 120,4; 32,3; 30,0; 28,2; 2,0; 15,2; **Analiza elementarna:** C₄₀H₇₂Cl₂P₂Ru (%) obliczono: C 61,05; H 9,22; zmierzono: C 60,87; H 9,02.

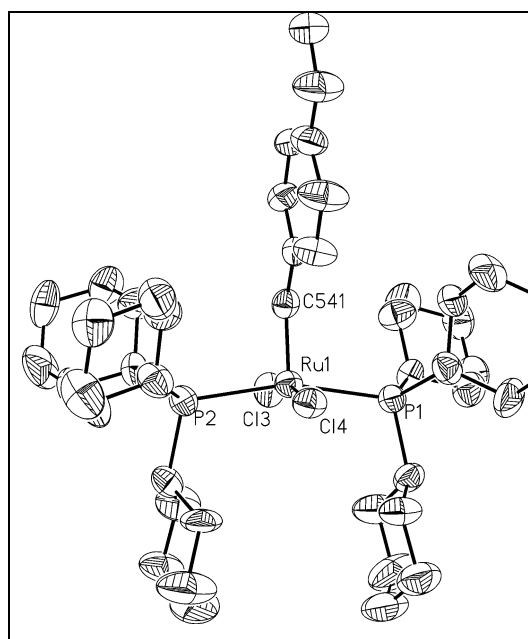
5.1.3. Rentgenowska analiza strukturalna wybranych kompleksów

W celu określenia struktury krystalicznej kompleksu winyloalkilidenowego i porównania jej ze strukturą maksymalnie zbliżonego budową kompleksu alkilidenowego, dla wszystkich otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych i wyjściowych kompleksów alkilidenowych (dla których nie opisano dotychczas struktury krystalicznej) podjęto próby uzyskania monokryształów. W wyniku wielomiesięcznych prób udało się otrzymać nadające się do rentgenowskiej analizy strukturalnej kryształy kompleksów [RuCl₂(=CHCH=CH-*p*-C₆H₄OMe)(PCy₃)₂] (**55**) oraz [RuCl₂(=CH-*p*-C₆H₄OMe)(PCy₃)₂] (**49**). Struktury kompleksów zostały

wyznaczone na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych przez dr hab. Macieja Kubickiego z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM. Struktury przedstawiono na rysunkach 5.1.1 oraz 5.1.2.



Rysunek 5.1.1. Struktura krystaliczna kompleksu **55** w obrazie elipsoid drgań termicznych



Rysunek 5.1.2. Struktura krystaliczna kompleksu **49** w obrazie elipsoid drgań termicznych

W przypadku obu uzyskanych struktur liczba koordynacyjna jonu Ru wynosi 5, a wielościan koordynacyjny jest zbliżony do piramidy tetragonalnej. Atomy chloru i fosforu tworzą płaszczyznę. Maksymalne wychylenie z płaszczyzny obliczonej metodą najmniejszych kwadratów wynosi 0,08Å dla kompleksu winyloalkilidenowego (**55**) i 0,04Å dla kompleksu alkilidenowego (**49**). Piąty atom, węgiel połączony podwójnym wiązaniem z Ru, zajmuje wierzchołek piramidy, w odległości 2,107Å od płaszczyzny podstawy (dla kompleksu winyloalkilidenowego (**55**)) oraz 2,135Å dla kompleksu alkilidenowego (**49**). Kation Ru jest wychylony z tej płaszczyzny o 0,251Å w stronę wierzchołka dla kompleksu winyloalkilidenowego (**55**) i o 0,315Å dla kompleksu alkilidenowego (**49**). Atomy Cl i P zajmują położenia naprzeciw siebie, tzn. wartości kątów P-Ru-P i Cl-Ru-Cl są bliskie 180°. Długości wiązań w obu kompleksach są typowe, włącznie z długością podwójnego wiązania Ru=C.

Najważniejsze dane geometryczne dla obu kompleksów przedstawiono w tabelach 5.1.5 i 5.1.6. Dane krystalograficzne przedstawiono w załącznikach 1 i 2

umieszczonych na końcu pracy (158) zaś metodologię pomiaru opisano w rozdziale 4.3.3.

Tabela 5.1.5. Najważniejsze dane geometryczne dla kompleksu winyloalkilidenowego (55).

Ru1-C3	1.857(5)	Ru1-Cl1	2.3991(10)
Ru1-Cl2	2.3945(10)	Ru1-P3	2.4050(10)
Ru1-P4	2.4188(10)		
C3-Ru1-Cl1	95.71(15)	C3-Ru1-Cl2	92.28(15)
C3-Ru1-P3	96.97(12)	C3-Ru1-P4	98.96(12)
Cl1-Ru1-Cl2	172.01(4)	Cl1-Ru1-P3	91.17(3)
Cl1-Ru1-P4	88.55(4)	Cl2-Ru1-P3	87.83(3)
Cl2-Ru1-P4	90.24(4)	P3-Ru1-P4	164.02(4)

Tabela 5.1.6. Najważniejsze dane geometryczne dla kompleksu alkilidenowego (49).

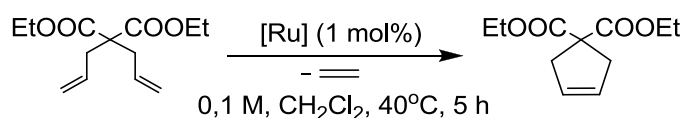
Ru1-C541	1.834(9)	Ru1-Cl3	2.390(3)
Ru1-Cl4	2.399(3)	Ru1-P1	2.422(3)
Ru1-P2	2.417(3)		
C541-Ru1-Cl3	89.6(3)	C541-Ru1-Cl4	103.5(3)
C541-Ru1-P1	99.4(3)	C541-Ru1-P2	97.4(3)
Cl3-Ru1-Cl4	166.87(9)	Cl3-Ru1-P1	90.14(10)
Cl3-Ru1-P2	87.69(10)	Cl4-Ru1-P1	88.49(10)
Cl4-Ru1-P2	89.83(10)	P1-Ru1-P2	163.07(9)

5.2. Badanie aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych

W celu określenia aktywności katalitycznej siedmiu otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych o ogólnym wzorze $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$ (52, 53, 54, 55, 56, 57 i 58) wykonano szereg testów katalitycznych z wykorzystaniem standardowych reakcji testowych używanych do badania aktywności katalitycznej rutenowych katalizatorów metatezy olefin [107]. Aktywność katalizatorów badano w reakcji cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu oraz polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia *cis,cis*-1,5-cyklooktadienu. Równania reakcji zostały przedstawione w kolejnych podrozdziałach pracy. W celu poznania wpływu struktury liganda alkilidenowego na aktywność katalityczną kompleksu analogiczne testy katalityczne wykonano dla siedmiu kompleksów alkilidenowych o ogólnych wzorach $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$ (1, 32, 44, 47, 48, 49 i 50). W ten sposób możliwe było porównanie właściwości katalitycznych kompleksów różniących się jedynie obecnością grupy $-\text{CH}=\text{CH}-$ powodującej występowanie dodatkowego sprzężenia wiązań π w ligandzie alkilidenowym. Reakcje prowadzono w standardowych warunkach stosowanych do badania aktywności katalizatorów w wymienionych przekształceniach metatetycznych. Na podstawie wykonanych testów, dla wszystkich badanych reakcji wyznaczono i przedstawiono na wykresach zmiany konwersji reagentów w czasie. Jako parametr umożliwiający porównanie aktywności katalitycznej różnych kompleksów wybrano na podstawie propozycji literaturowych [107] obserwowane stałe szybkości. Wartości k_{obs} uzyskano metodą graficzną. Wykonano wykresy zależności logarytmu naturalnego stężenia reagenta (DEDAM lub cod) od czasu, które okazały się prostoliniowe, w szczególności w pierwszym etapie przebiegu reakcji (kiedy spadek szybkości reakcji związany z rozkładem katalizatora był pomijalnie mały). Zgodnie z metodą graficzną współczynnik kierunkowy linii trendu co do wartości równy jest obserwowanej stałej szybkości (dla reakcji pseudopierwszorzędowej).

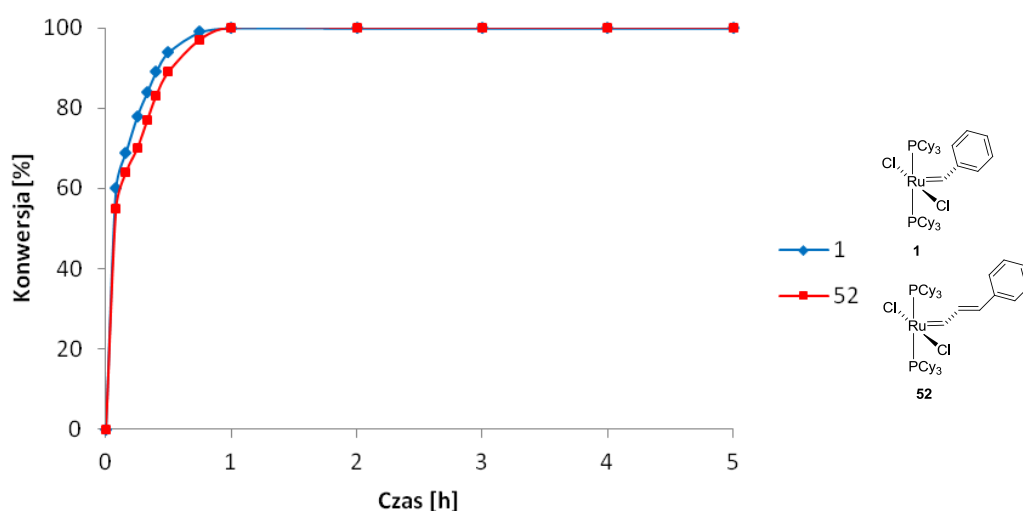
Badania aktywności katalitycznej kompleksów 1, 32, 44, 47 – 50, 53 – 58 w reakcji cyklizacji metatetycznej diallilomalonianu dietylu

Reakcja metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) diallilomalonianu dietylu zachodzi zgodnie z równaniem 94.

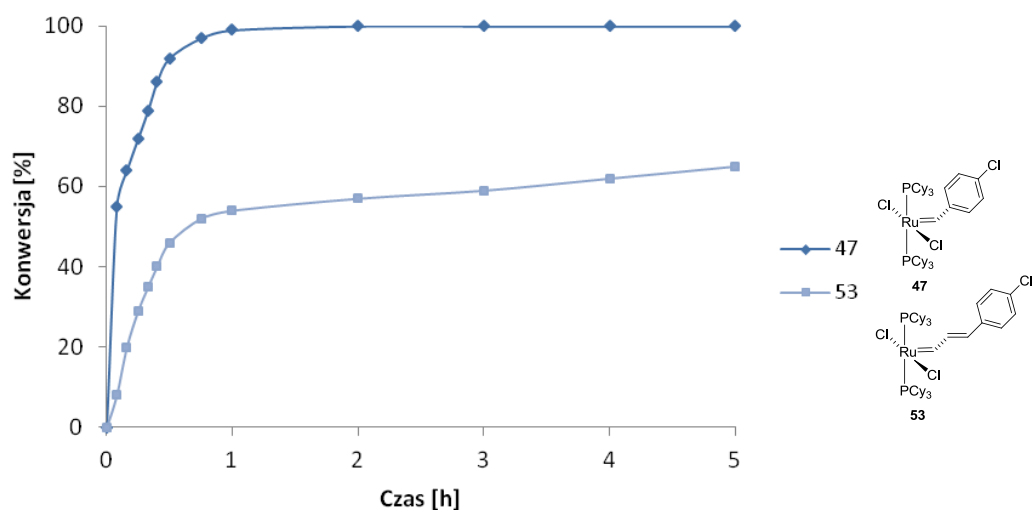


(94)

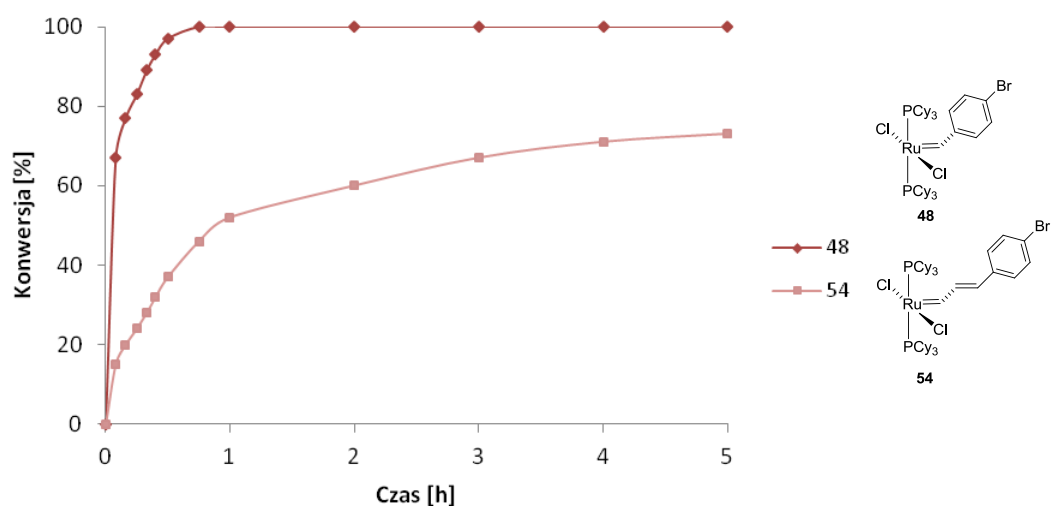
Metodologię testów katalitycznych opisano w rozdziale 3.2.2. Reakcję prowadzono w chlorku metylenu, w temperaturze 40 °C, z użyciem 1 % mol katalizatora (w stosunku do reagenta) oraz 0,1 M stężenia diallilomalonianu dietylu. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą chromatografii gazowej. Pierwszą analizę wykonano przed dodatkiem katalizatora. Drugą wykonano po 5 min. Prowadzenia reakcji od momentu wprowadzenia katalizatora. W ciągu pierwszych 30 min. reakcji analizy wykonywano co 5min., następnie co 15 min. do pierwszej godziny, a następnie co jedną godzinę. Ostatnią analizę wykonano po 5 h prowadzenia reakcji. Otrzymanych produktów nie izolowano. Uzyskane wyniki badań przebiegu reakcji w obecności różnych katalizatorów przedstawiono na wykresach 5.2.1 – 5.2.7.



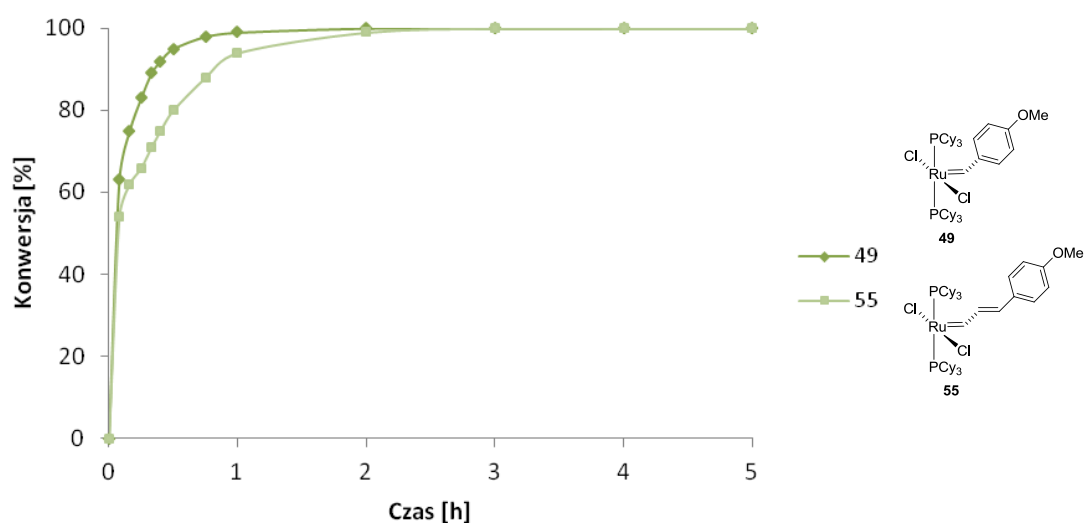
Wykres 5.2.1. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów 1 i 52. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.



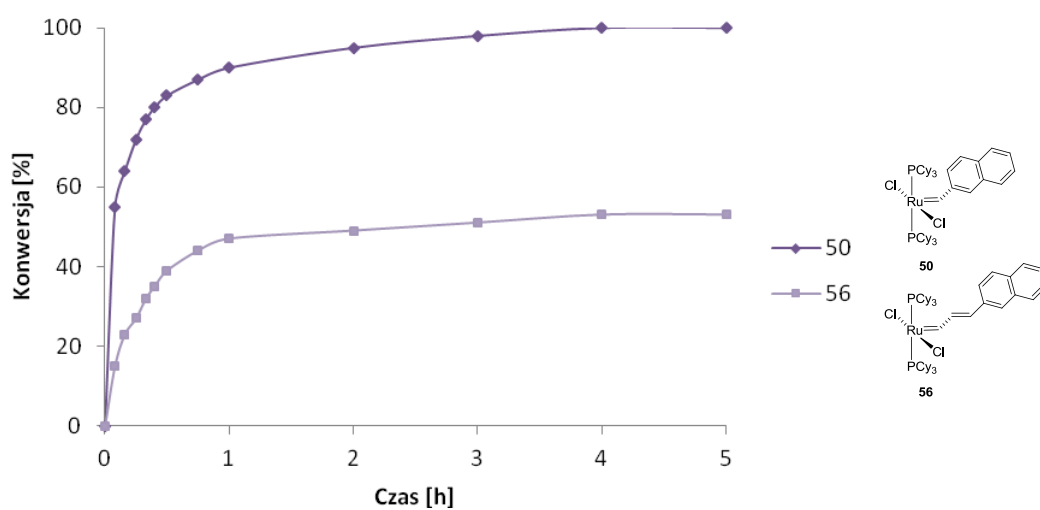
Wykres 5.2.2. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów 47 i 53. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.



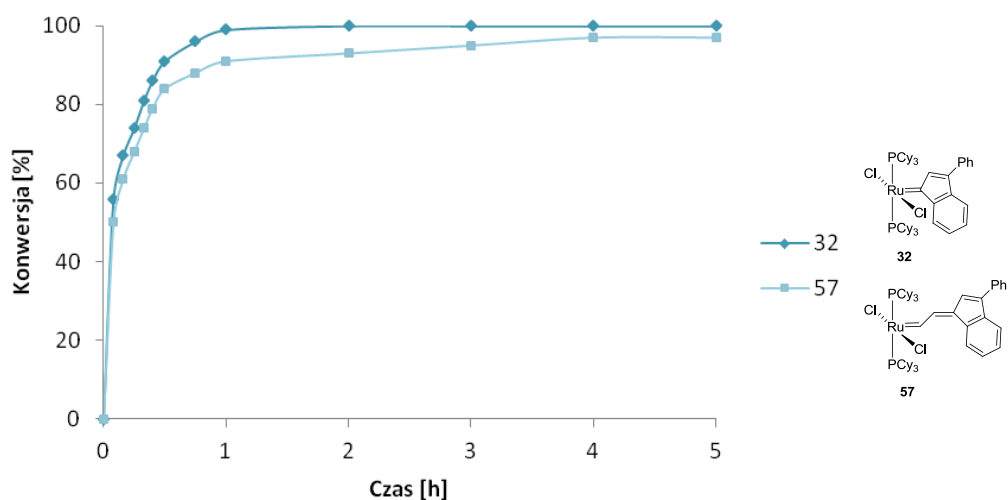
Wykres 5.2.3. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów 48 i 54. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.



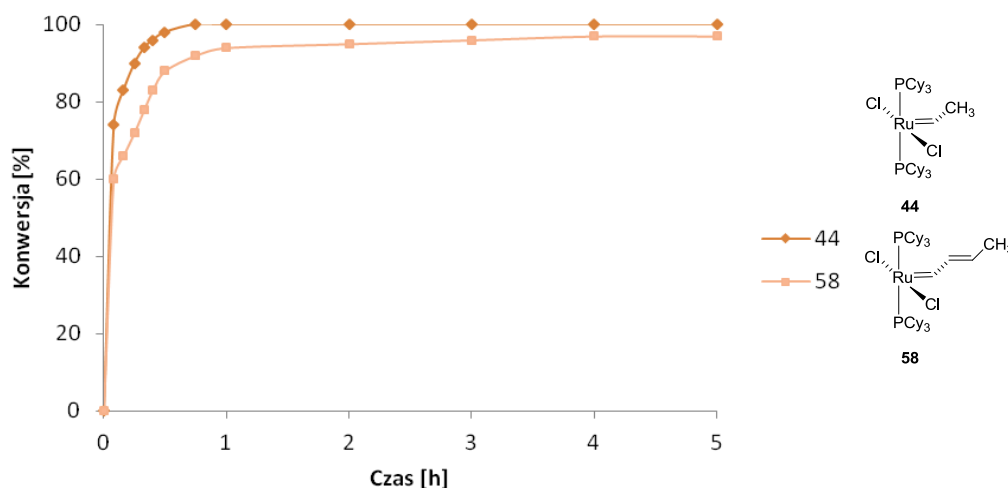
Wykres 5.2.4. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów **49** i **55**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.



Wykres 5.2.5. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów **50** i **56**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5h; 0,1 M.



Wykres 5.2.6. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów 32 i 57. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.



Wykres 5.2.7. Przebieg RCM diallilomalonianu dietylu w obecności katalizatorów 44 i 58. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.

Otrzymane wyniki wskazują, że otrzymane kompleksy winyloalkilidenowe charakteryzują się aktywnością katalityczną w badanej reakcji. W stosowanych warunkach kompleksy 52, 55, 57 i 58 charakteryzują się podobną aktywnością katalityczną jak analogi alkilidenowe (odpowiednio 1, 49, 32 i 44). Aktywność katalityczna kompleksów winyloalkilidenowych 53, 54 i 56 była natomiast znacząco niższa od aktywności analogów alkilidenowych (47, 48 i 50). Uzyskane wyniki nie pozwalają jednoznacznie wytłumaczyć przyczyn obserwowanych

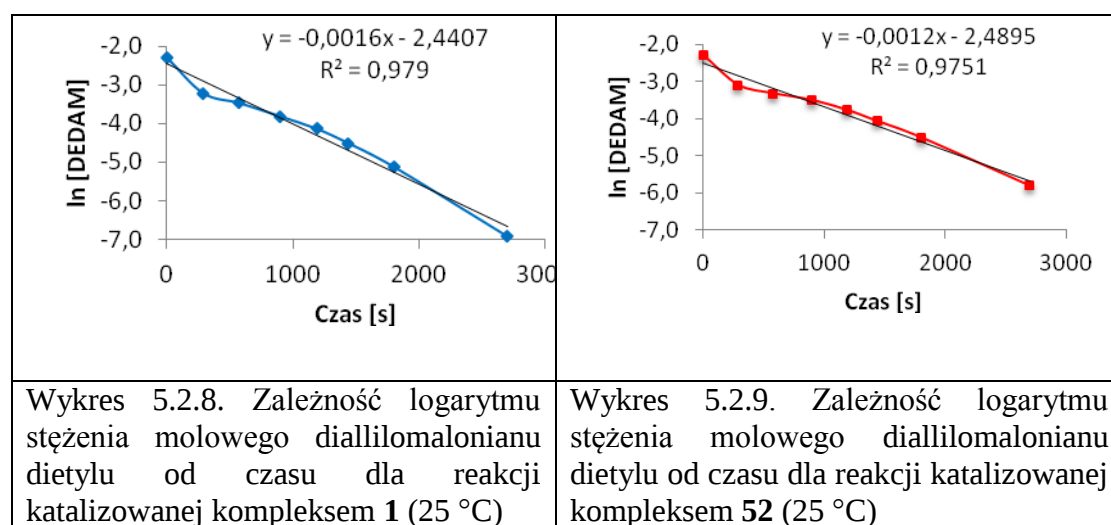
podobieństw lub różnic w aktywności katalitycznej dla poszczególnych badanych par kompleks winyloalkilidenowy / kompleks alkilidenowy. Obliczone wartości obserwowanych stałych szybkości dla badanych reakcji cyklizacji metatetycznej (RCM) diallilomalonianu dietylu zebrano w tabeli 5.2.1.

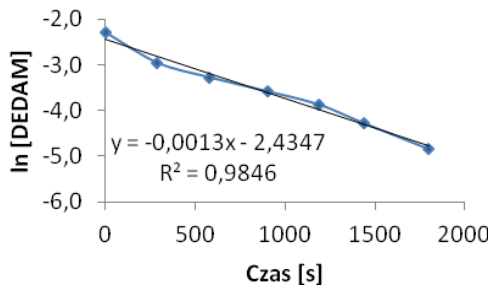
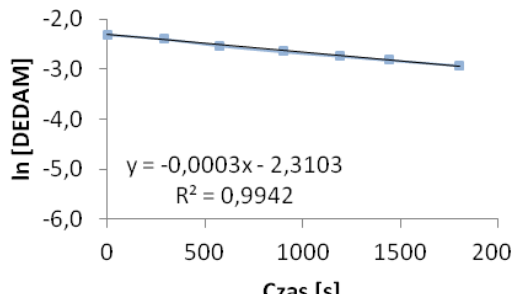
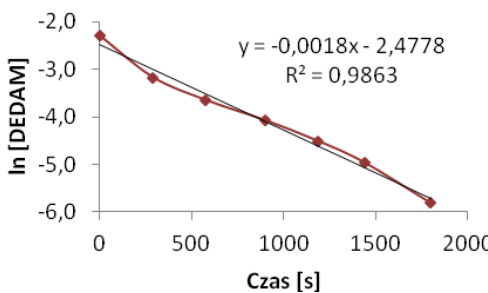
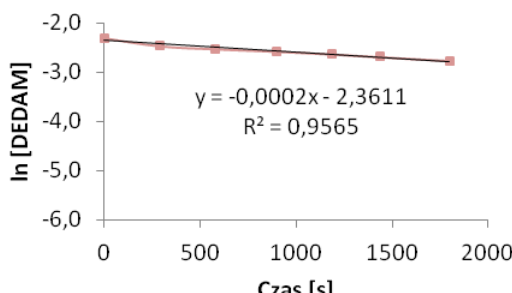
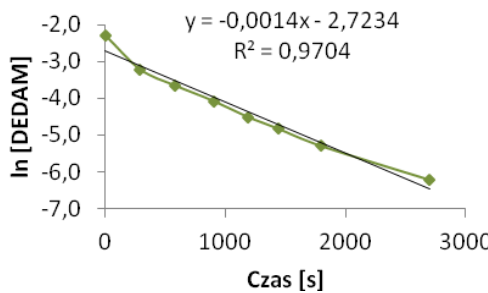
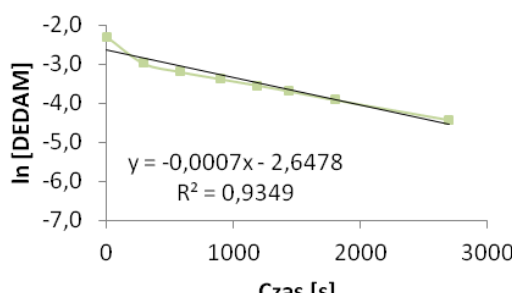
Tabela 5.2.1. Obserwowane stałe szybkości dla reakcji RCM diallilomalonianu dietylu katalizowanej kompleksami **1**, **32**, **44**, **47** – **50**, **53** – **58**

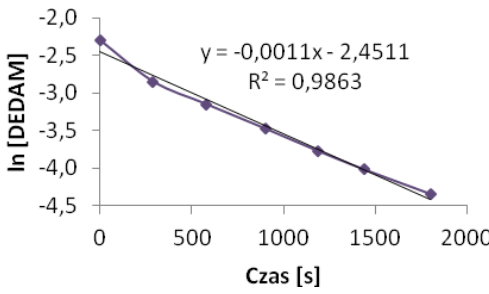
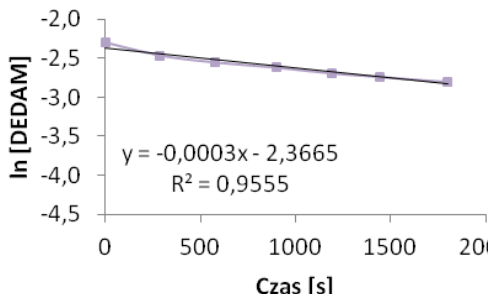
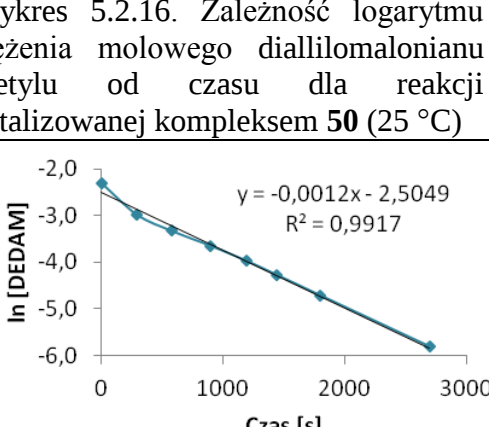
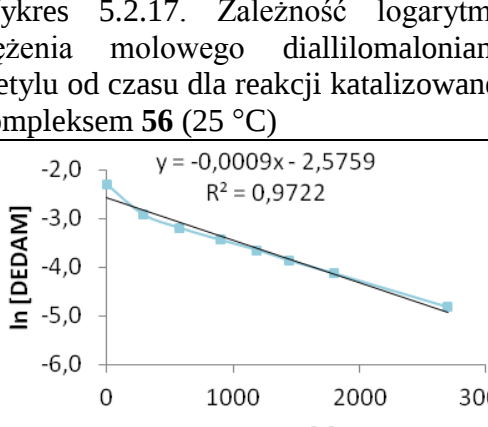
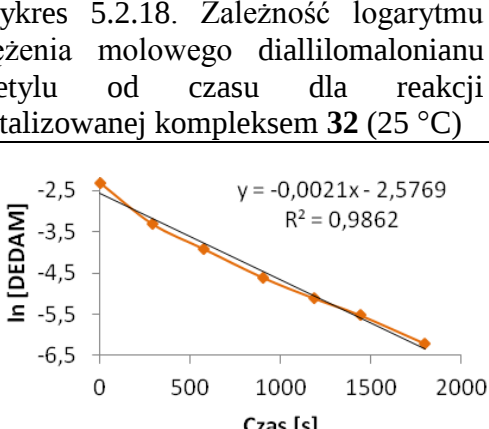
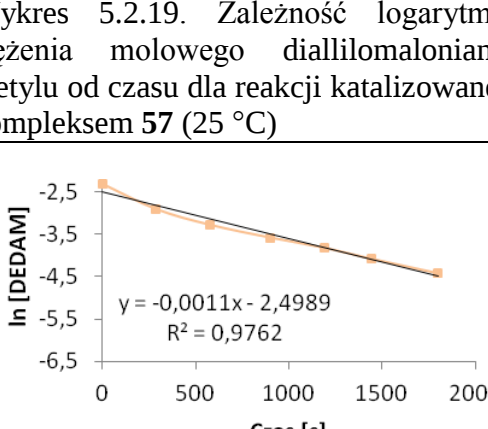
Kompleks	K_{obs} [s ⁻¹]	Kompleks	K_{obs} [s ⁻¹]
1	0,0016	52	0,0012
47	0,0013	53	0,0003
48	0,0017	54	0,0002
48	0,0014	55	0,0007
50	0,0009	56	0,0003
32	0,0011	57	0,0007
44	0,0020	58	0,0010

Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 40 °C; 5 h; 0,1 M.

Poniżej zamieszczono wykresy zależności logarytmu naturalnego stężenia molowego diallilomalonianu dietylu (DEDAM) od czasu. Wykresy posłużyły do wyznaczenia obserwowanej stałej szybkości (wykresy 5.2.8 – 5.2.21).

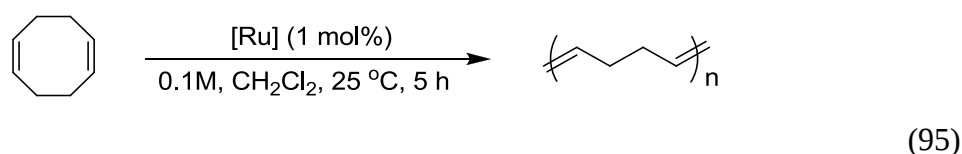


 Wykres 5.2.10. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 47 (25 °C)	 Wykres 5.2.11. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 53 (25 °C)
 Wykres 5.2.12. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 48 (25 °C)	 Wykres 5.2.13. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 54 (25 °C)
 Wykres 5.2.14. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 49 (25 °C)	 Wykres 5.2.15. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 55 (25 °C)

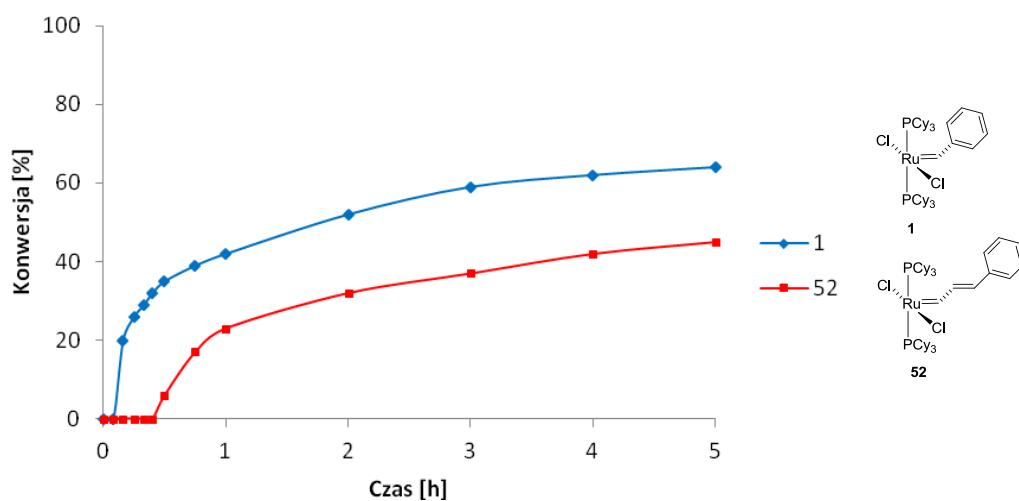
 Wykres 5.2.16. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 50 (25 °C)	 Wykres 5.2.17. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 56 (25 °C)
 Wykres 5.2.18. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 32 (25 °C)	 Wykres 5.2.19. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 57 (25 °C)
 Wykres 5.2.20. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 44 (25 °C)	 Wykres 5.2.21. Zależność logarytmu stężenia molowego diallilomalonianu dietylu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 58 (25 °C)

*Badania aktywności katalitycznej kompleksów **1**, **32**, **44**, **47** – **50**, **53** – **58** w reakcji polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia 1,5-cyklooktadienu*

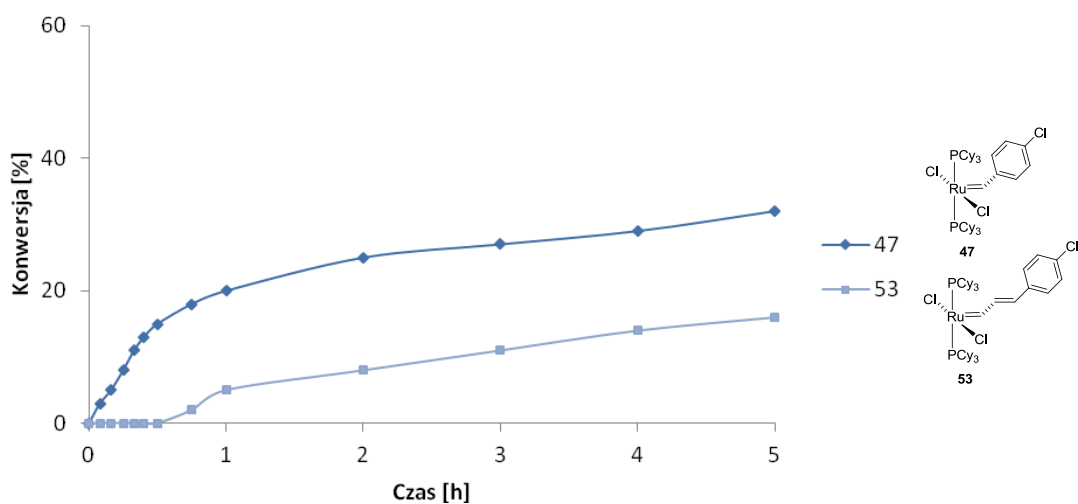
Kolejne testy wykonano dla reakcji polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia (ROMP) 1,5-cyklooktadienu, której przebieg ilustruje równanie 95.



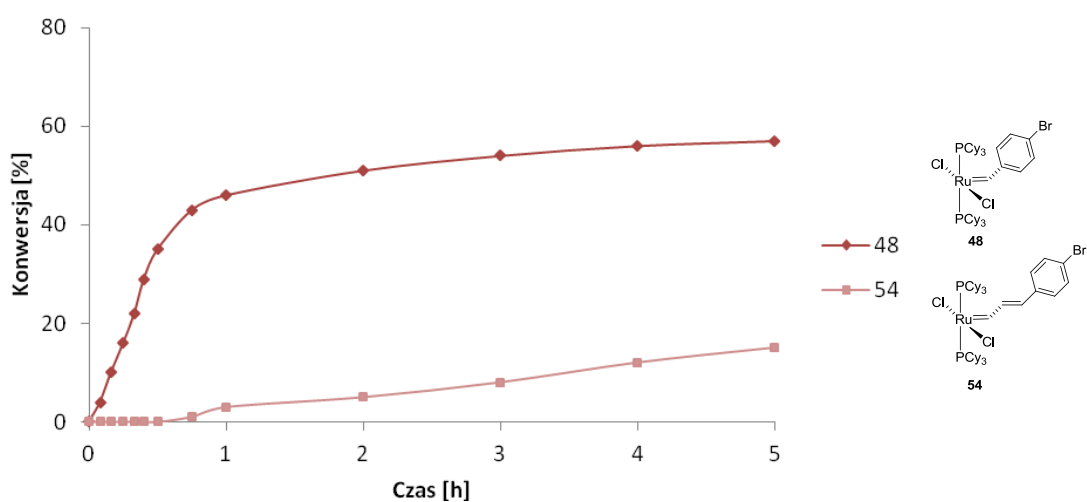
Reakcję prowadzono zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 3.2.1. Przebieg reakcji badano w chlorku metylenu, w 25 °C z użyciem 1 % mol katalizatora (w stosunku do monomeru) oraz 0,1 M stężenia 1,5-cyklooktadienu. Konwersję monomeru monitorowano za pomocą chromatografii gazowej. Pierwszą analizę wykonano przed dodatkiem katalizatora. Drugą wykonano po 5 min. od wprowadzenia katalizatora. W ciągu pierwszych 30 min. reakcji analizy wykonywano co 5 min., następnie co 15 min. do pierwszej godziny, a następnie co jedną godzinę. Ostatnią analizę wykonano po 5 godzinach prowadzenia reakcji. Otrzymanych polimerów nie izolowano. Uzyskane wyniki badania przebiegu reakcji prowadzonych w obecności różnych katalizatorów przedstawiono na wykresach 5.1.22 – 5.1.28.



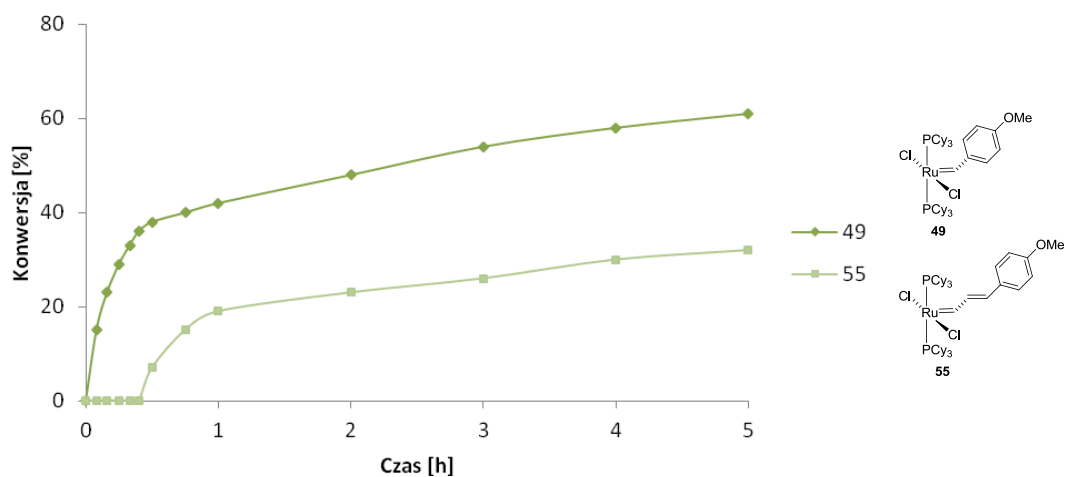
Wykres 5.2.22. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **1** i **52**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



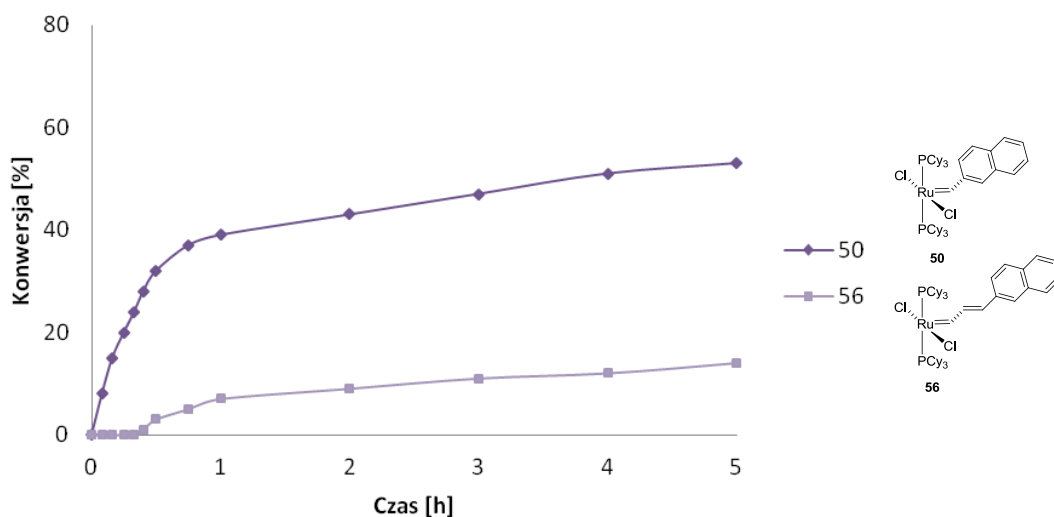
Wykres 5.2.23. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **47** i **53**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



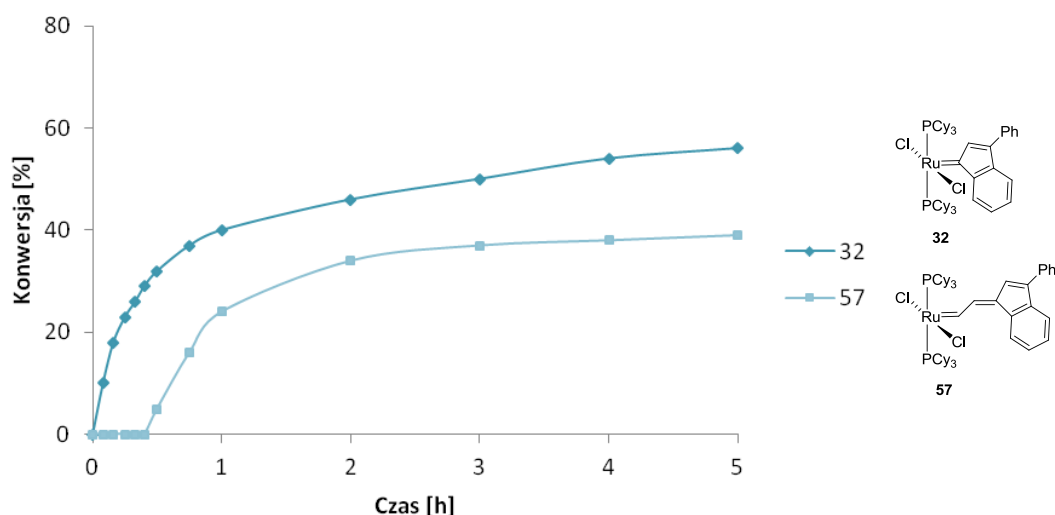
Wykres 5.2.24. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **48** i **54**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



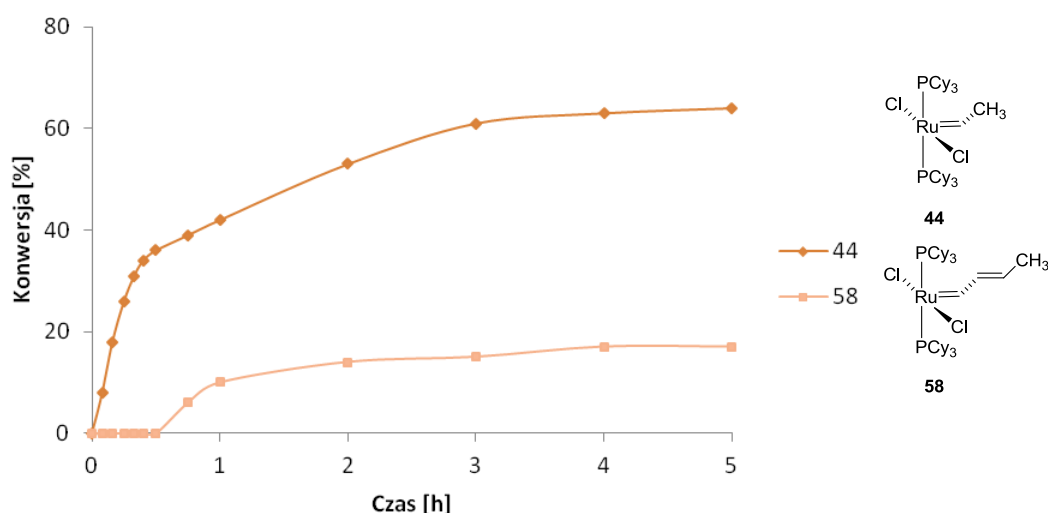
Wykres 5.2.25. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **49** i **55**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



Wykres 5.2.26. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **50** i **56**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



Wykres 5.2.27. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **32** i **57**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.



Wykres 5.2.28. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatorów **44** i **58**. Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.

Otrzymane wyniki pozwoliły na dokonanie ważnych obserwacji dotyczących aktywności katalitycznej badanych kompleksów w polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia 1,5-cyklooktadienu. Przede wszystkim, co stanowiło najważniejszy cel tej części pracy, wykazano aktywność katalityczną kompleksów winyloalkilidenowych w reakcji. Należy jednak stwierdzić, że w stosowanych warunkach uzyskano jedynie nieznaczne konwersje monomeru. W każdym przypadku aktywność katalityczną kompleksu winyloalkilidenowego

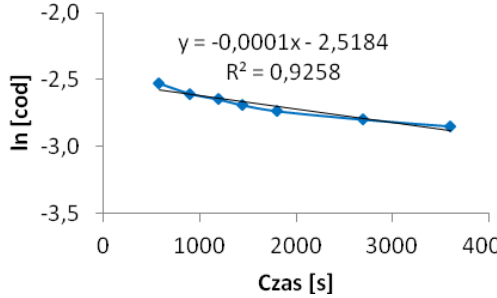
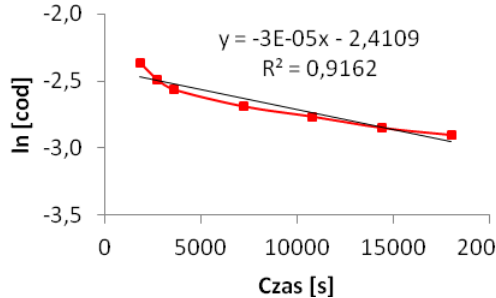
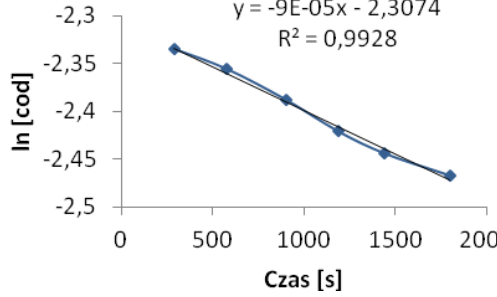
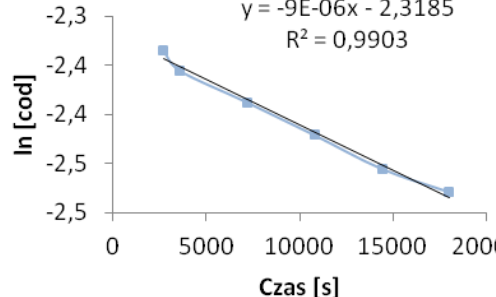
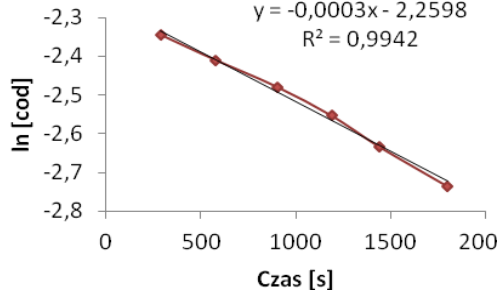
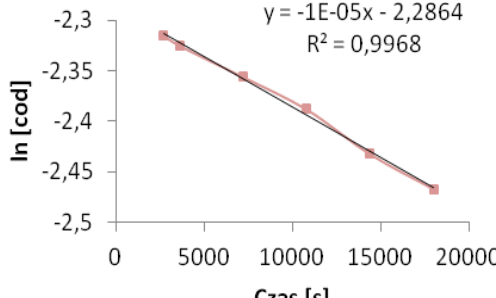
[RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCH=CHR)] była znacząco niższa od aktywności analogu alkilidenowego [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHR)]. Ponadto w badanych warunkach (temp. 25 °C) dla reakcji katalizowanych kompleksami winyloalkilidenowymi obserwowano okres indukcji. Występowanie okresu indukcji w przypadku rutenowych katalizatorów metatezy olefin tłumaczone jest wolnym etapem inicjowania katalizatora, to jest niską szybkością dysocjacji liganda fosfinowego. Porównanie przebiegu reakcji zarówno w obecności różnych kompleksów winyloalkilidenowych (**52**, **53**, **54**, **55**, **56**, **57** i **58**) jak i różnych kompleksów alkilidenowych (**1**, **32**, **44**, **47**, **48**, **49** i **50**) ujawnia istotne różnice aktywności katalitycznej. Obliczone wartości obserwowanych stałych szybkości dla badanych reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu oraz obserwowane okresy indukcji zebrano w tabeli 5.2.2.

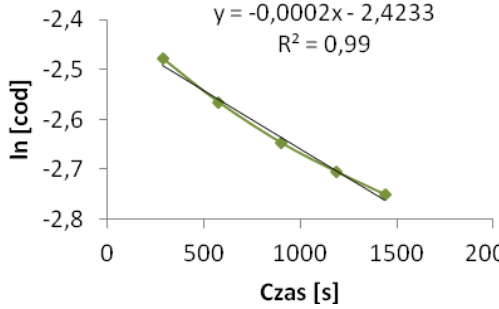
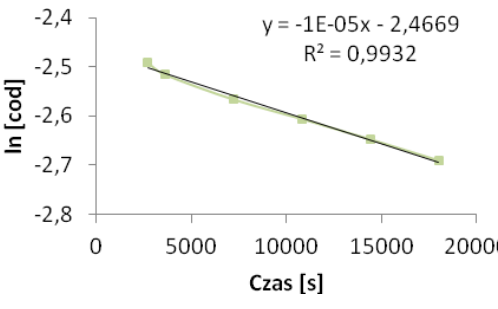
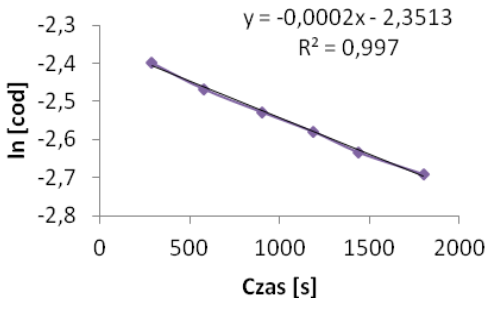
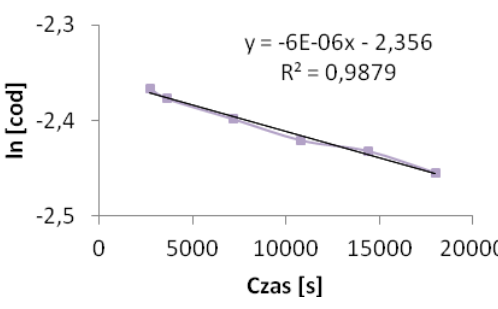
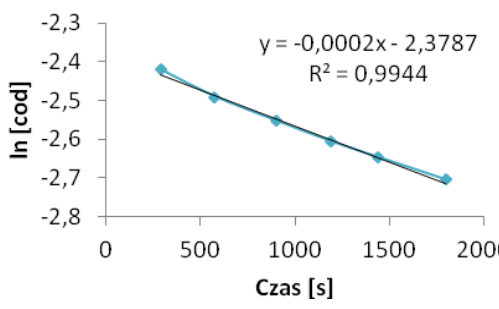
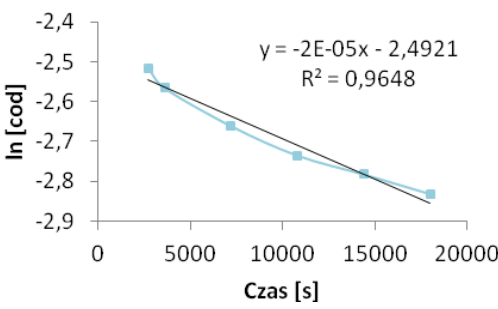
Tabela 5.2.2. Obserwowane stałe szybkości oraz okresy indukcji dla reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu katalizowanej kompleksami alkilidenowymi (**1**, **32**, **44**, **47**, **48**, **49** i **50**) oraz winyloalkilidenowymi (**52**, **53**, **54**, **55**, **56**, **57** i **58**)

Kompleks	K _{obs} [s ⁻¹]	Okres indukcji [h]	Kompleks	K _{obs} [s ⁻¹]	Okres indukcji [h]
1	9,0×10 ⁻⁵	-	52	3,0×10 ⁻⁵	0,4
47	9,0×10 ⁻⁵	-	53	9,0×10 ⁻⁶	0,5
48	0,0003	-	54	1,0×10 ⁻⁵	0,5
49	0,0002	-	55	1,0×10 ⁻⁵	0,4
50	0,0002	-	56	6,0×10 ⁻⁶	0,3
32	0,0002	-	57	2,0×10 ⁻⁵	0,4
44	0,0003	-	58	5,0×10 ⁻⁶	0,5

Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 25 °C; 5 h; 0,1 M.

Poniżej zamieszczono wykresy zależności logarytmu naturalnego stężenia molowego cyklooktadienu (cod) od czasu (wykresy 5.2.29 - 5.2.42). Wykresy posłużyły do wyznaczenia obserwowanej stałej szybkości.

	
Wykres 5.2.29. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 1 (25 °C)	Wykres 5.2.30. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 52 (25 °C)
	
Wykres 5.2.31. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 47 (25 °C)	Wykres 5.2.32. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 53 (25 °C)
	
Wykres 5.2.33. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 48 (25 °C)	Wykres 5.2.34. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 54 (25 °C)

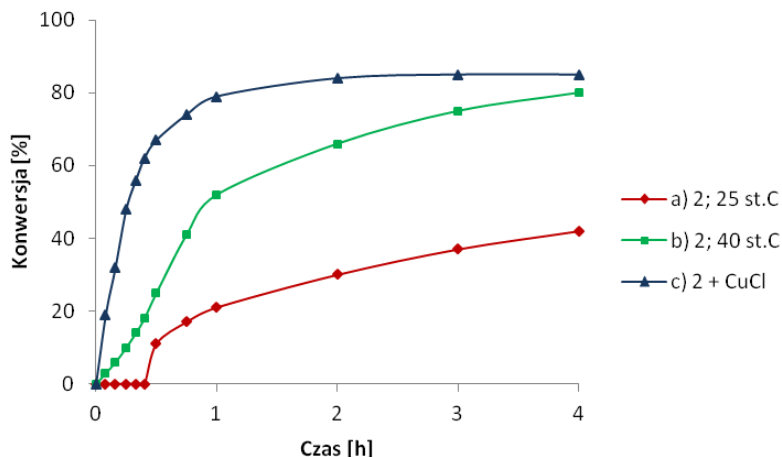
 Wykres 5.2.35. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 49 (25 °C)	 Wykres 5.2.36. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 55 (25 °C)
 Wykres 5.2.37. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 50 (25 °C)	 Wykres 5.2.38. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 56 (25 °C)
 Wykres 5.2.39. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 32 (25 °C)	 Wykres 5.2.40. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 57 (25 °C)

Wykres 5.2.41. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 44 (25 °C)	Wykres 5.2.42. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 58 (25 °C)

W celu wyjaśnienia przyczyn występowania okresu indukcji obserwowanego w obecności kompleksów winyloalkilidenowych przeprowadzono dodatkowe testy katalityczne. Wykonano reakcje ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności kompleksu **52** przy czym zwiększono temperaturę prowadzenia procesu do 40 °C. W takich warunkach zaobserwowano znaczący wzrost szybkości reakcji oraz uzyskanych konwersji. W badanych warunkach prowadzenia reakcji nie obserwowano okresu indukcji (wykres 5.2.43b).

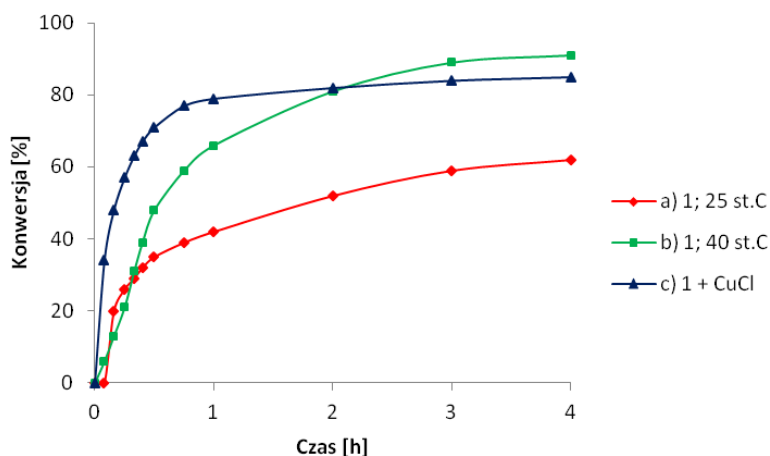
W kolejnych eksperymentach reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej (25 °C) w obecności kompleksu **52**, jednak do układu reakcyjnego wprowadzono równomolowe w stosunku do katalizatora ilości CuCl, którego zadaniem było związanie dysocjującej fosfiny poprzez tworzenie trwałych kompleksów, co powoduje przesunięcie równowagi prowadzącej do tworzenia formy zdysocjowanej katalizatora i w konsekwencji wzrost stężenia rzeczywistego katalizatora procesu. Jest to procedura standardowo stosowana zarówno w syntezie kompleksów alkilidenowych rutenu jak i w katalizie tymi kompleksami. W wyniku tak prowadzonej reakcji obserwuje się znaczącą poprawę efektywności przebiegu procesu. Nie obserwuje się okresu indukcji katalizatora. Przebieg reakcji w obecności CuCl uwidocznił na wykresie 5.2.43c. Wykonane eksperymenty sugerują, że przyczyną niskiej aktywności kompleksu winyloalkilidenowego **52** (będącego w niniejszych badaniach aktywności katalitycznej modelem kompleksów winyloalkilidenowych) w ROMP 1,5-cyklooktadienu prowadzonej w łagodnych warunkach jest powolny proces dysocjacji liganda fosfinowego, który ma zasadnicze znaczenia dla generowania rzeczywistego katalizatora reakcji.

Wykazano, że w warunkach w których proces inicjowania przebiega szybciej obserwuje się znaczący wzrost szybkości reakcji oraz obserwowanej konwersji monomeru.



Wykres 5.2.43. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatora **2**. Warunki reakcji: a) 25 °C; b) 40 °C; c) 25 °C; CuCl ([Ru] / [Cu] = 1 / 1).

W celu określenia wpływu wzrostu temperatury oraz dodatku CuCl jako kokatalizatora na przebieg reakcji zachodzącej w obecności katalizatora alkilidenowego, dla kompleksu **1** wykonano analogiczne testy jak dla kompleksu **52** (tj. badanie przebiegu reakcji w temp. 40°C oraz w obecności CuCl). Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie 5.1.44.



Wykres 5.2.44. Przebieg ROMP 1,5-cyklooktadienu w obecności katalizatora **1**. Warunki reakcji: a) 25 °C; b) 40 °C; c) 25 °C; CuCl ([Ru] / [Cu] = 1 / 1).

Uzyskane wyniki wskazują na jakościowo podobny wpływ zmiany warunków prowadzenia reakcji na aktywność katalizatorów **1** i **52**. Stosunkowo szybki spadek aktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji (**1**) dla reakcji prowadzonej w obecności CuCl jest spowodowany przyspieszonym rozkładem katalizatora w tych warunkach (Wykres 5.2.44c). W tabeli 5.2.3 przedstawiono wartości obliczonych obserwowanych stałych szybkości dla reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu prowadzonej w obecności katalizatora **1**.

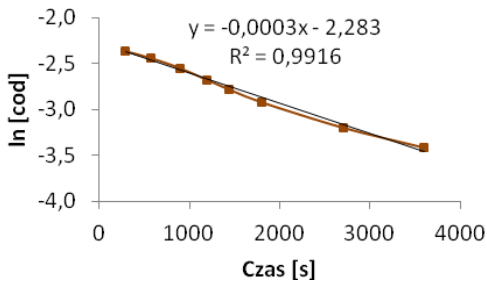
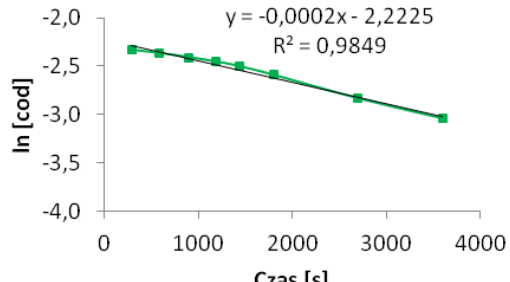
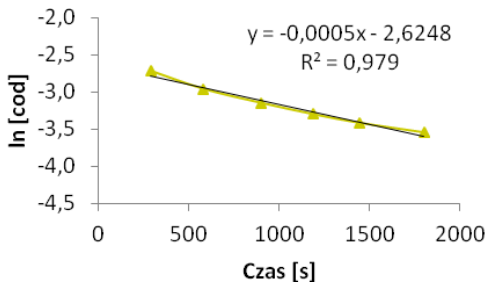
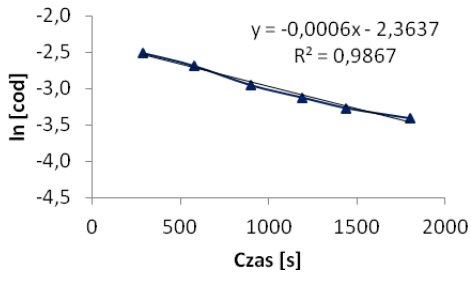
Tabela 5.2.3. Obserwowane stałe szybkości oraz okresy indukcji dla reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu katalizowanej kompleksami **1** i **52** w różnych warunkach prowadzenia reakcji.

Warunki	Kompleks	k_{obs} [s ⁻¹]	Okres indukcji [h]	Kompleks	k_{obs} [s ⁻¹]	Okres indukcji [h]
25 °C	1	$9,0 \times 10^{-5}$	-	52	$3,0 \times 10^{-5}$	0,4
40 °C	1	0,0003	-	52	0,0002	-
25 °C CuCl	1	0,0005	-	52	0,0006	-

Warunki reakcji: 1 %mol [Ru]; CH₂Cl₂; 4 h; 0,1 M.

Poniżej zamieszczono wykresy zależności logarytmu naturalnego stężenia molowego cyklooktadienu (cod) od czasu (wykresy 5.2.45 – 5.2.50). Wykresy posłużyły do wyznaczenia obserwowanej stałej szybkości.

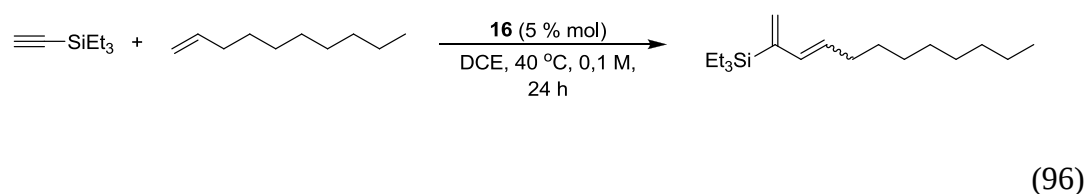
Wykres 5.2.45. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 1 (25 °C)	Wykres 5.2.46. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 52 (25 °C)

	
Wykres 5.2.47. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 1 (40 °C)	Wykres 5.2.48. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 52 (40 °C)
	
Wykres 5.2.49. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 1 + CuCl (25 °C)	Wykres 5.2.50. Zależność logarytmu stężenia molowego 1,5-cyklooktadienu od czasu dla reakcji katalizowanej kompleksem 52 + CuCl (25 °C)

5.3. Metateza krzyżowa sililoacetylenów z olefinami i dienami w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu

5.3.1. Testy katalityczne

Jedym z celów niniejszej pracy było określenie warunków efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej acetylenów z olefinami i dienami oraz wykorzystania reakcji do wysokowydajnej i selektywnej syntezy sililopodstawionych dienów i trienów. W ramach realizacji pracy wykonano szereg reakcji metatezy krzyżowej w obecności dobrze zdefiniowanych alkilidenowych katalizatorów rutenowych typu Grubbsa. W celu określenia warunków efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej wykonano szereg wstępnych testów z wykorzystaniem reakcji (trietylosililo)acetylenu z 1-decenem w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej (1), drugiej (6) i trzeciej (12) generacji, a także katalizatorów Hoveydy-Grubbsa pierwszej (15) i drugiej (16) generacji. Badania prowadzono na oczyszczonych i osuszonych substratach w dichloroetanie (DCE, ze względu na wyższą temperaturę wrzenia niż CH_2Cl_2 , a podobny charakter), w temperaturze 40 °C oraz 80 °C. Reakcję prowadzono zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 4.6. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą chromatografii gazowej. W badaniach procesu stosowano pięciokrotny nadmiar molowy sililoacetylenu w celu wyeliminowania niepożądanego, konkurencyjnego reakcji homometatezy olefiny. Katalizator stosowano w ilości 5 % molowych w stosunku do olefiny. Znaczącą konwersję sililoacetylenu i tworzenie się produktu (lub produktów reakcji) obserwowano jedynie w obecności katalizatorów drugiej generacji: Grubbsa (6) oraz Hoveydy-Grubbsa (16). Katalizatory te charakteryzowały się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji metatezy krzyżowej już w 40 °C. Analiza mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS) potwierdziła tworzenie się 2-trietylosililo-1,3-dodekadienu w postaci dwóch izomerów przy czym jeden z izomerów tworzy się w ilościach śladowych < 3 % (równ. 96).



Na podstawie analizy ^1H NMR główny produkt zidentyfikowano jako izomer *E*. W podwyższonej temperaturze (80 °C) proces przebiega z podobną efektywnością, jednak prowadzi do powstania mieszaniny dwóch produktów. Za pomocą analizy GC-MS oraz ^1H NMR wykazano, że podwyższenie temperatury reakcji sprzyja tworzeniu się izomerów *E* i *Z*. Ponadto w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano produkt dimeryzacji (trietylosililo)acetyleny. (Badania procesu dimeryzacji sililoacetylenów opisano w rozdziale 5.4). Uzyskane wyniki wstępnych testów zestawiono w tabeli 5.3.1.

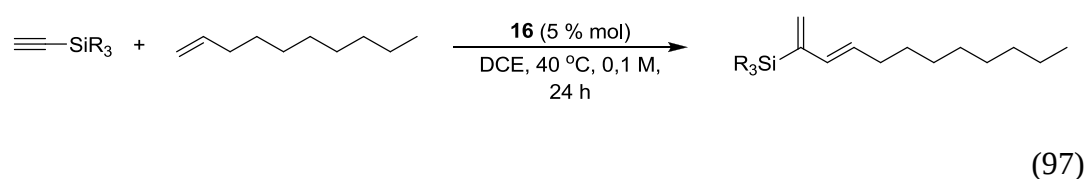
Tabela 5.3.1. Wyniki wstępnych testów katalitycznych dla reakcji metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetyleny z 1-decenem wykonanych w celu określenia warunków efektywnego przebiegu reakcji

Kat.	Temp. [°C]	Konwersja olefiny [%]	Wydajność (izolacyjna) [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
1	40	13	< 5	-
1	80	18	< 5	-
6	40	75	75 (60)	100 / 0
6	80	50	40 (36)	75 / 25
12	40	22	< 5	-
12	80	20	< 5	-
15	40	10	< 5	-
15	80	15	< 5	-
16	40	89	89 (75)	100 / 0
16	80	79	79 (65)	-

Warunki reakcji: DCE; 24 h; 5 %mol [Ru]; stosunek molowy reagentów $[\text{C}\equiv\text{C}] / [\text{C}=\text{C}] = 5 / 1$.

Uzyskane wstępne wyniki umożliwiły określenie warunków efektywnego przebiegu procesu metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetyleny z 1-decenem. Do dalszych badań wybrano katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**) ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną, stabilność oraz możliwość wyodrębnienia z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii cieczowej, (co ma znaczenie w przypadku badania reakcji katalitycznych w skali umożliwiającej efektywną izolację produktów). Wykorzystując warunki ustalone na podstawie wstępnych testów (DCE, 40 °C, 5 % molowy katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji) przeprowadzono badania katalityczne metatezy

krzyżowej szeregu silioloacetylenów z 1-decenem. Zastosowano analogiczną metodologię badań reakcji jak we wstępnych testach. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej. Analizy mieszanin poreakcyjnych za pomocą chromatografii gazowej oraz GC-MS wykazały tworzenie się w każdym przypadku jednego produktu. Tworzenie się w każdym przypadku izomeru *E* oczekiwanego produktu metatezy krzyżowej (równ. 97) zostało potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR.



Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.3.2.

Tabela 5.3.2. Wpływ grupy siliłowej na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej silioloacetylenów z 1-decenem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**)

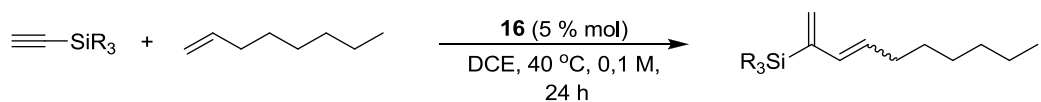
SiR ₃	Konwersja olefiny [%]	Wydajność (izolacyjna) [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
SiEt ₃	79	79 (63)	100 / 0
SiMe ₃	74	74 (60)	100 / 0
SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	75	73 (64)	100 / 0
Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃	30	< 5	-

Warunki reakcji: DCE; 24 h; 5 %mol **16**; stosunek molowy reagentów [C≡C] / [C=C] = 5 / 1.

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji umożliwia efektywny przebieg reakcji prowadzących do tworzenia oczekiwanych produktów z wysokimi wydajnościami i selektywnościami już w 40 °C. W przypadku (triizopropylsilo)acetyleny nie obserwuje się tworzenia produktu metatezy krzyżowej. Prawdopodobną przyczyną braku reaktywności jest rozbudowanie steryczne grupy triizopropylsiloilowej.

W dalszym etapie badań, wykonano serię testów katalitycznych dla reakcji szeregu silioloacetylenów z 1-oktenem. Zastosowanie kolejnego terminalnego alkeny miało na celu weryfikację dotychczas uzyskanych wyników oraz

potwierdzenie, że reakcja jest ogólną metodą transformacji 1-alkenów. Stosując podobną metodologię badań stwierdzono wyłączone tworzenie się (lub wyraźną preferencję tworzenia) izomeru *E* oczekiwanego produktu metatezy krzyżowej (równ. 98), co potwierdzono za pomocą GC-MS oraz spektroskopii ^1H NMR).



(98)

Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.3.3.

Tabela 5.3.3. Wpływ grupy siliowej na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej sililoacetylenów z 1-oktenem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**)

SiR ₃	Konwersja olefiny [%]	Wydajność (izolacyjna) [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
SiEt ₃	85	81 (73)	100 / 0
SiMe ₃	74	74 (60)	90 / 10
SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	60	60 (57)	100 / 0
Si <i>i</i> -Pr ₃	30	< 5	-

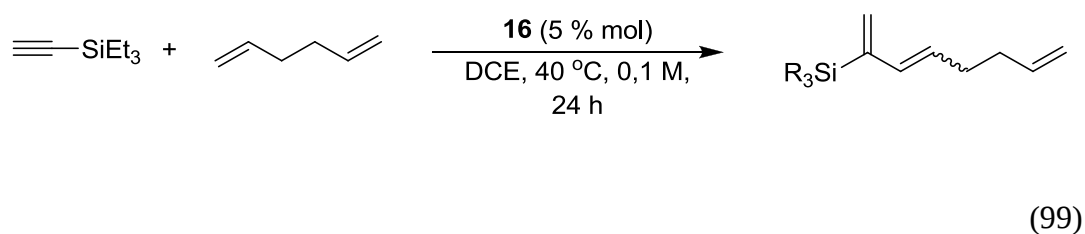
Warunki reakcji: DCE; 40 °C; 5 %mol **16**; 24 h; stosunek molowy reagentów [C≡C] / [C=C] = 5 / 1.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 5.3.3 wskazują, że reakcja umożliwia uzyskanie relatywnie wysokich wydajności w przypadku użycia jako reagentów (trietylosililo)acetylen, (trimetylosililo)acetylen oraz (*tert*-butyloдимetylosililo)acetylen. Metateza krzyżowa (trimetylosililo)acetylen z 1-oktenem prowadzi do powstania mieszaniny stereoizomerów ze znaczną przewagą izomeru *E*. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych testów (triizopropylsililo)acetylen nie ulega żadnej przemianie w stosowanych warunkach prowadzenia procesu.

W kontekście wysoce efektywnego przebiegu metatezy krzyżowej sililoacetylenów z 1-alkenami (obserwowanego w obecności katalizatora **16**) wydawało się uzasadnione określenie możliwości efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej sililoacetylenów z inną grupą reagentów zawierających terminalne wiązania podwójne C=C tj. z α,ω -dienami. Jako reakcję testową

wybrano metatezę krzyżową (trietylosililo)acetylenu z 1,5-heksadienem. W celu określenia warunków efektywnego przebiegu reakcji metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetylenu z 1,5-heksadienem wykonano szereg wstępnych testów aktywności katalitycznej w obecności katalizatora Grubbsa pierwszej (1), drugiej (6) i trzeciej (12) generacji oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa pierwszej (15) i drugiej (16) generacji. Badania prowadzono na oczyszczonych i osuszonych substratach w benzenie, w temperaturze 40 °C oraz 60 °C. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą GC i GC-MS. Dodatkowo mieszaninę poreakcyjną pozbawioną nadmiaru rozpuszczalnika oraz katalizatora analizowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Reakcję prowadzono stosując 5-krotny nadmiar sililoacetylenu w stosunku do użytego dienu. Katalizator stosowano w ilości 5 % molowych w stosunku do użytego dienu.

W wyniku przeprowadzonych testów stwierdzono znaczącą konwersję (trietylosililo)acetylenu i tworzenie się produktu (lub produktów reakcji) jedynie w obecności katalizatorów drugiej generacji: Grubbsa (6) oraz Hoveydy-Grubbsa (16). Katalizatory te charakteryzowały się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji metatezy krzyżowej już w 40 °C. W takich warunkach reakcja prowadzi do otrzymania jednego produktu. Analiza mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS) wykazała wyłącznie tworzenie się produktu monosililopodstawionego. Analiza ^1H NMR produktu potwierdza tworzenie się izomeru *E*. Podwyższenie temperatury do 60 °C skutkuje spadkiem selektywności przy zachowaniu wysokiej wydajności procesu. W takich warunkach reakcja prowadzi do powstania mieszaniny dwóch izomerycznych produktów (równ. 99), co zostało potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR.



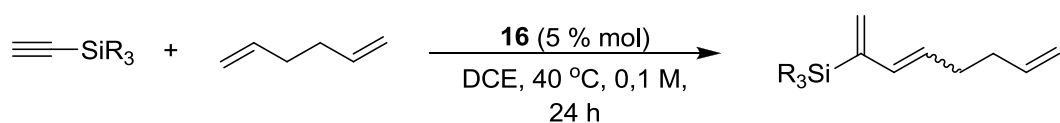
Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5.3.4.

Tabela 5.3.4. Wstępne wyniki testów katalitycznych dla reakcji (trietylosililo)acetylenu z 1,5-heksadienem wykonanych w celu określenia warunków efektywnego przebiegu procesu

Kat.	Temp. [°C]	Konwersja dienu [%]	Wydajność (izolacyjna) [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
1	40	20	< 5	-
1	60	18	< 5	-
6	40	90	88 (77)	90 / 10
6	60	55	54 (37)	60 / 40
12	40	11	< 5	-
12	60	9	< 5	-
15	40	15	< 5	-
15	60	5	< 5	-
16	40	98	90 (83)	100 / 0
16	60	65	60 (45)	80 / 20

Warunki reakcji: DCE; 24 h; 5 %mol [Ru]; stosunek molowy reagentów [C≡C] / [C=C] = 5 / 1.

Na podstawie otrzymanych wyników dokonano wyboru warunków umożliwiających wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji. Wykorzystując ustalone warunki (DCE, 40 °C, 5 % molowy katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji) przeprowadzono badania katalityczne metatezy krzyżowej szeregu sililoacetylenów z 1,5-heksadienem. Zastosowano analogiczną metodologię badań reakcji jak we wstępnych testach. Analiza przebiegu reakcji dokonana za pomocą GC oraz GC-MS wykazała tworzenie się w każdym przypadku wyłącznie jednego izomeru oczekiwanego produktu, który został zidentyfikowany za pomocą spektroskopii ^1H NMR jako izomer *E* (równ. 100).



(100)

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.3.5.

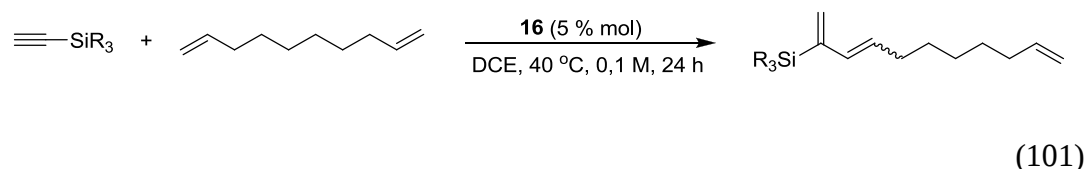
Tabela 5.3.5. Wpływ grupy siliowej na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej silioloacetylenów z 1,5-heksadienem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**)

SiR ₃	Konwersja dienu [%]	Wydajność izolacyjna [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
SiEt ₃	91	90 (82)	100 / 0
SiMe ₃	84	80 (73)	90 / 10
SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	70	65 (57)	100 / 0
Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃	25	< 5	-

Warunki reakcji: DCE; 40 °C; 5 %mol **16**; 24 h; stosunek molowy reagentów [C≡C] / [C=C] = 5 / 1.

Analiza wyników umieszczonych w tabeli 5.1.12 wskazuje, że katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji umożliwia wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji metatezy krzyżowej silioloacetylenów z 1,5-heksadienem w łagodnych warunkach prowadzenia procesu (40 °C).

W kolejnym etapie badań wykorzystując warunki efektywnego przebiegu reakcji silioloacetylenów z 1,5-heksadienem wykonano serię testów katalitycznych dla reakcji szeregu silioloacetylenów z 1,9-dekadienem. Stosując podobną metodologię badań stwierdzono podobny przebieg reakcji jak w przypadku 1,5-heksadienu. Dla obu reakcji obserwuje się wyłączone tworzenie się (lub wyraźną preferencję) izomeru *E* monosililopodstawionego produktu metatezy krzyżowej (równ. 101) co potwierdzono za pomocą GC-MS oraz spektroskopii ¹H NMR. W reakcji z udziałem (trimetylosililo)acetylenu oraz (*tert*-butylodimetylosililo)acetylenu obserwuje się dwa izomery produktu monopodstawionego (*Z* + *E*) z wyraźną preferencją tworzenia izomeru *E* ([*E*] / [*Z*] = 90 / 10).



Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 5.3.6.

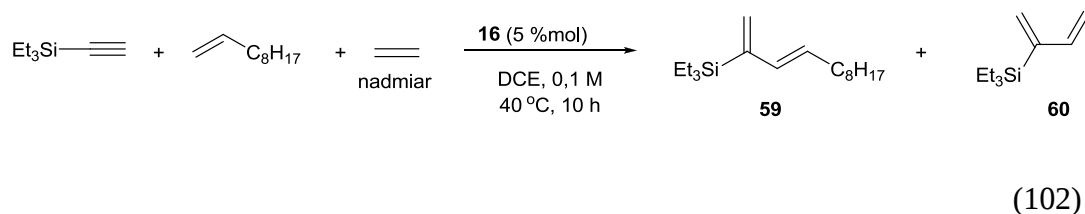
Tabela 5.3.6. Wpływ grupy siliowej na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej siliacetylenów z 1,9-dekadieniem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**)

SiR ₃	Konwersja dienu [%]	Wydajność izolacyjna [%]	<i>E</i> / <i>Z</i>
SiEt ₃	83	90 (82)	100 / 0
SiMe ₃	90	80 (73)	90 / 10
SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	75	65 (57)	90 / 10
Si <i>i</i> -Pr ₃	25	< 5	-

Warunki reakcji: DCE; 40 °C; 5 %mol **16**; 24h; stosunek molowy reagentów [C≡C] / [C=C] = 5 / 1.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że katalizator Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji umożliwia wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji metatezy krzyżowej siliacetylenów z 1,9-dekadieniem.

W celu zbadania opisanego w literaturze [72] wpływu etylenu na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej acetylenów z olefinami wykonano serię testów katalitycznych. Jako reakcje testowe wybrano metatezę krzyżową (trietylosililo)acetylen z 1-decenem oraz 1,9-dekadieniem. Reakcje prowadzono w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 4.6.4. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą chromatografii gazowej. Wstępne testy katalityczne metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetylen z 1-decenem wykazały tworzenie się dwóch produktów, które zostały zidentyfikowane na podstawie chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS) jako produkty metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetylen z 1-decenem (produkt **59**) oraz etylenem (produkt **60**, równ. 102).



Reakcja z udziałem 1-decenu przebiega z całkowitą stereoselektywnością. Analiza mieszaniny poreakcyjnej wykonana za pomocą spektroskopii ¹H NMR wskazuje na wyłącznie tworzenie izomeru *E*-2-trietylosililo-1,3-dodekadienu. Na podstawie

integracji sygnałów na widmie ^1H NMR obliczono stosunek molowy produktów (tabela 5.1.14). W celu poprawy wydajności pożądanego produktu reakcji (**59**, równ. 102) w kolejnym teście użyto mniejszego nadmiaru sililoacetyleny. Założono, że wzrost stężenia olefiny w stosunku do acetyleny winien skutkować wzrostem wydajności produktu **59** (równ. 102). Nadmiar molowy sililoacetyleny stosowano ze względu na konieczność wyeliminowania niepożądaney reakcji homometatezy 1-deceny. Na podstawie wykonanych testów wykazano, że wzrost stężenia olefiny powoduje znaczącą poprawę wydajności sililopodstawionego dienu, przy czym nie obserwuje się spadku stereoselektywności. W żadnym z wykonanych testów nie stwierdzono ponadto obecności produktu homometatezy 1-deceny. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.3.7.

Tabela 5.3.7. Wpływ stosunku stężeń reagentów na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej trietylosililoacetyleny z 1-deceny prowadzonej w atmosferze etyleny w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**)

[sililoacetylen] : [1-decen]	Konwersja 1-deceny [%]	[59] : [60]
5 : 1	92	55 : 45
3 : 1	98	69 : 31
2 : 1	100	88 : 12

Warunki reakcji: DCE; 40 °C; 5 %mol **16**; 10 h.

Wykonane testy katalityczne dla reakcji metatezy krzyżowej (trietylosililo)acetyleny z 1,9-dekadieny wykazały, że także ta reakcja prowadzi do utworzenia dwóch produktów. Analiza GC-MS mieszaniny poreakcyjnej wykazała obecność 2-trietylosililo-1,3,11-dodekatrieny (**61**, równ. 103) oraz 2-trietylosililo-1,3-butadieny (produktu metatezy krzyżowej sililoacetyleny z etylenem (**60**, równ. 103).



Analiza ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej potwierdziła wyłączone tworzenie się izomeru *E* 2-trietylosililo-1,3,11-dodekatrienu. Reakcja prowadzona przy stosunku stężeń reagentów $[\text{acetylen}] / [\text{dien}] = 5 / 1$ prowadzi do uzyskania przeciętnych konwersji dienu (50%). Użycie mniejszych nadmiarów molowych sililoacetyleny w stosunku do dienu skutkuje znaczącym wzrostem konwersji dienu i wydajności oczekiwanego produktu (sililopodstawionego trienu), przy czym również w tych warunkach obserwuje się wyłączone tworzenie izomeru *E*. W żadnym przypadku nie obserwowano tworzenia produktu bis(sililo)podstawionego ani produktu polimeryzacji metatetycznej dienu. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 5.3.8.

Tabela 5.3.8. Wpływ stosunku stężeń reagentów na wydajność i selektywność reakcji metatezy krzyżowej trietylosililoacetyleny z 1,9-dekadieniem w atmosferze etylenu w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**).

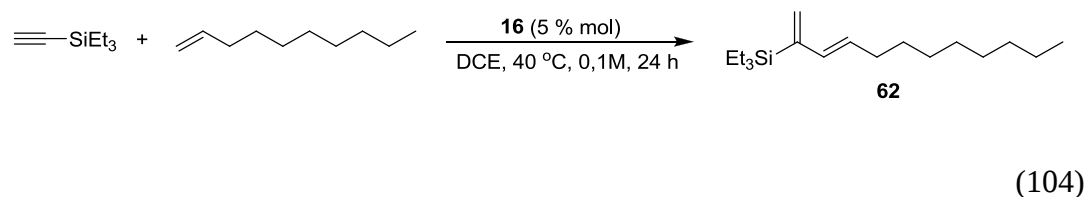
[sililoacetylen] : [1,9-dekadien]	Konwersja 1-decenu [%]	[61] : [60]
5 : 1	50	35 : 65
3 : 1	70	56 : 44
2 : 1	82	72 : 28

Warunki reakcji: DCE; 40 °C; 5 %mol **16**; 10h.

Wstępne testy katalityczne dla reakcji metatezy krzyżowej prowadzonej w atmosferze etylenu wykazały, że reakcja umożliwia wysokowydajną i stereoselektywną syntezę sililopodstawionych dienów i trienów. W porównaniu z reakcjami zachodzącymi bez udziału etylenu wysokie wydajności uzyskano już po kilku godzinach prowadzenia procesu. Reakcje prowadzone w atmosferze etylenu przebiegają ponadto z wyższą stereoselektywnością (nie obserwuje się nawet śladów stereoizomerów *Z*).

5.3.2. Synteza wybranych produktów reakcji metatezy krzyżowej

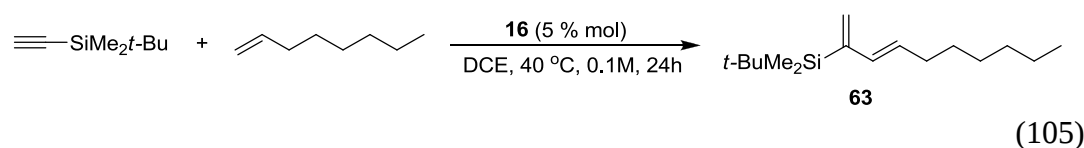
Na podstawie wyników testów katalitycznych opracowano efektywne procedury syntezy wybranych monosililopodstawionych dienów i trienów.

1) Synteza (*E*)-2-(trietylosililo)dodeka-1,3-dieniu (**62**)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL, w temperaturze 40 °C przez 24 h. Do naczynia dodano 8 mL osuszonego i odtlenionego dichloroetanu, następnie wprowadzono 0,89 mL ($5,0 \times 10^{-3}$ mol) (trietylosililo)acetylenu oraz 0,19 mL ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) 1-decenu. Na końcu do roztworu dodano 0,031 g ($5,0 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**). Wszystkie reagenty dodano w atmosferze argonu. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną zatężono przez odparowanie części rozpuszczalnika. Powstały produkt oczyszczono z pozostałości substratu i katalizatora używając chromatografii cieczowej. Jako eluentu użyto mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym heksan / chlorek metylenu = 3 / 1. Produkt uzyskano w postaci żółtego oleju o charakterystycznym zapachu i z wydajnością ok. 70 %.

Analogiczna reakcja prowadzona w atmosferze etylenu umożliwia syntezę produktu z wydajnością izolacyjną 86 %.

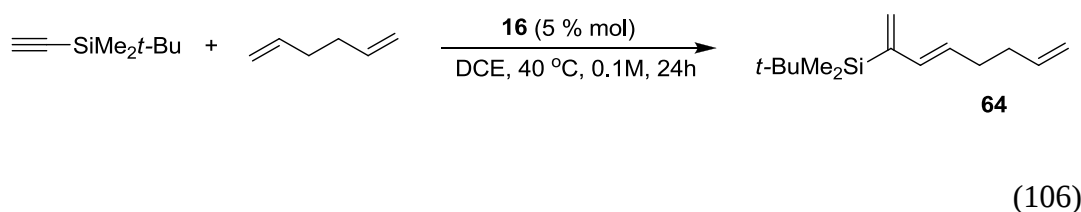
Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; δ (ppm)): 6,30 (d, $J = 15,1$ Hz, 1H); 5,86 (d, $J = 15,1$ Hz, 1H); 5,38 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, $=\text{CH}_2$); 2,09 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,42 (m, 12H); 1,01 (m, 12H, $-\text{CH}_3$); 0,74 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); **GC-MS**: 57(90); 59(100); 60(16); 69(19); 81(61); 88(15); 95(25); 96(17); 97(22); 109(11); 111(36); 121(16); 123(15); 141(13); 157(11); 252(22).

2) Synteza (*E*)-2-(*tert*-butyldimetylosililo)deka-1,3-dieniu (**63**)

Syntezę wykonano zgodnie z opisaną wcześniej procedurą. Do naczynia Schlenka o pojemności 20 mL, w pierwszej kolejności wprowadzono rozpuszczalnik (osuszony i odtleniony dichloroetan w ilości 8 mL), następnie dodano 0,93 mL ($5,0 \times 10^{-3}$ mol) (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny oraz 0,16 mL ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) 1-oktenu. Do przygotowanego roztworu dodano 0,031 g ($5,0 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**). Reakcję prowadzono przez 24 h w 40 °C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną zatężono przez odparowanie części rozpuszczalnika, produkt oczyszczono z resztek substratu i katalizatora używając chromatografii cieczowej. Jako fazy nośnej użyto mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym heksan / chlorek metylenu = 3 / 1. Produkty uzyskano w postaci żółtego oleju o charakterystycznym zapachu i z wydajnością ok. 60 %.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$: (C_6D_6 ; $\delta(\text{ppm})$): 6,23 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H); 5,76 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H); 5,29 (s, 2H, CH_2); 1,99 (t, $J = 1,05$ Hz, 2H, C- CH_2 -); 1,22 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_3$); 0,95 (t, $J = 1,03$ Hz, $-\text{CH}_3$); 0,92 (s, t-Bu); 0,12 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$); **GC-MS**: 59(36); 73(100); 79(10); 97(10); 109(12); 111(11); 123(10); 125(15); 129(16).

3) Synteza (*E*)-2-(*tert*-butylodimetylosililo)okta-1,3,7-trieny (**64**)

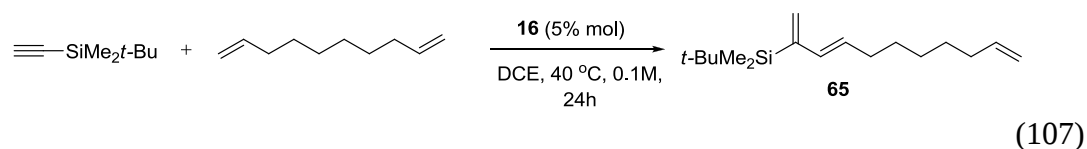


Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL, w temperaturze 40 °C. W naczyniu umieszczono 8 mL osuszonego i odtlenionego dichloroetanu, 0,93 mL ($5,0 \times 10^{-3}$ mol) (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny i 0,12 mL ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) 1,5-heksadienu. Następnie do roztworu dodano 0,031 g ($5,0 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**) (5 % molowych w stosunku do dienu). Wszystkie operacje przeprowadzono w atmosferze argonu, reakcję prowadzono przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę przez

odparowanie części rozpuszczalnika. Produkt oczyszczono z pozostałości substratu i katalizatora używając chromatografii kolumnowej. Jako fazę nośną zastosowano mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym heksan / chlorek metylenu = 3 / 1. Produkt uzyskano w postaci żółtego oleju o wydajności ok. 55 %.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; δ (ppm)): 6,27 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H); 5,85 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H); 5,76 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 5,34 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, -CH=CH_2); 5,00 (s, 2H, $=\text{CH}_2$); 2,13 (t, 2H, $J = 3,3$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 2,07 (q, 2H, $J = 2,7$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) 0,98 (s, 9H); 0,16 (s, 6H); **GC-MS:** 97(51); 126(77); 148(36); 151(97); 166(22); 167(100); 168(59); 198(11); 223(40, M^+).

4) Synteza (*E*)-2-(*tert*-butyldimetylosililo)dodeka-1,3,11-trienu (**65**)



Zgodnie z opisaną wcześniej procedurą wykonano syntezę nowego związku krzemoorganicznego, będącego produktem metatezy krzyżowej (*tert*-butyldimetylosililo)acetylenu z 1,9-dekadienem w obecności katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji. Reakcję wykonano w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL, do którego wiano w pierwszej kolejności osuszonego odtlenionego dichloroetanu w ilości 8 mL, następnie dodano 0,93 mL ($5,0 \times 10^{-3}$ mol) (*tert*-butyldimetylosililo)acetylenu oraz 0,18 mL ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) 1,9-dekadienu. Następnie do roztworu wsypało 0,031 g ($5,0 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**). Wszystkie reagenty dodano w atmosferze argonu. Reakcję prowadzono przez 24 h, po zakończeniu mieszaninę poreakcyjną zatężono przez odparowanie części rozpuszczalnika na popie próżniowej. Następnie pozostałość oczyszczono z pozostałości katalizatora i innych związków znajdujących się w mieszaninie, używając do tego celu chromatografii kolumnowej, jako eluent zastosowano mieszaninę heksan / chlorek metylenu

w stosunku 3 / 1. Otrzymano produkt w postaci żółtego oleju o charakterystycznym zapachu z wydajnością ok. 45 %.

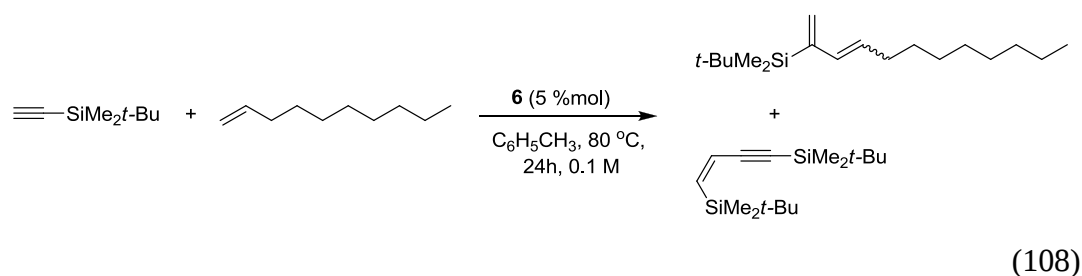
Analogiczna reakcja prowadzona w atmosferze etylenu umożliwia syntezę produktu z wydajnością izolacyjną 62 %.

Charakterystyka spektroskopowa: $^1\text{H NMR}$: (C_6D_6 ; $\delta(\text{ppm})$): 6,34 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 6,00 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 5,73 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5,33 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{=CH-}$); 4,97 (s, 2H, =CH_2); 2,01 (m, 4H); 1,6 (m, 8H); 0,97(s, 9H); 0,09 (s, 6H); **GC-MS**: 59(100); 73(34); 74(10); 83(10); 85(13); 91(19); 99(31); 113(11); 125(11); 193(13); 221(28).

5.4. Badania dimeryzacji monopodstawionych acetylenów w obecności alkilidenowych kompleksów rutenu

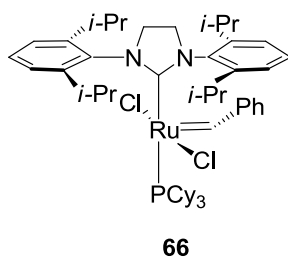
5.4.1. Testy katalityczne

W trakcie badań katalitycznej reakcji metatezy krzyżowej (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny z 1-deceniem w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**) niespodziewanie zaobserwowano pojawienie w mieszaninie poreakcyjnej produktu dimeryzacji sililoacetyleny (równ. 108).

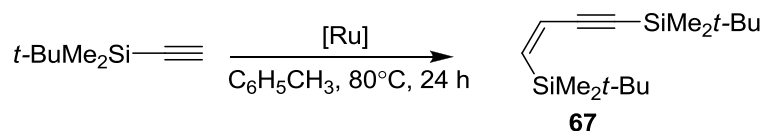


Ponieważ produkt dimeryzacji tworzył się z całkowitą regio- i stereoselektywnością (obserwowano wyłącznie jeden izomer) postanowiono przeprowadzić szereg testów katalitycznych w celu określenia możliwości efektywnego przebiegu reakcji dimeryzacji sililoacetylenów w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu. W pierwszym etapie wykonano badania przeprowadzono testy katalityczne z użyciem (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny

w obecności różnych dostępnych handlowo kompleksów alkilidenowych rutenu (**1**, **6**, **12**, **15**, **16** i **66**) stosując różne warunki prowadzenia reakcji.



Przebieg reakcji monitorowano za pomocą chromatografii gazowej (GC). W wyniku ogrzewania (*tert*-butylodimetylosililo)acetylenu w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 %mol w stosunku do sililoacetylenu) w roztworze toluenowym w temperaturze 80 °C obserwowano natychmiastową zmianę barwy roztworu z czerwonej na zieloną. Monitorowanie mieszaniny reakcyjnej metodą chromatografii gazowej wykazało stopniowe tworzenie się pojedynczego produktu, który został zidentyfikowany za pomocą analizy widma GC-MS jako produkt dimeryzacji użytego sililoacetylenu. Analiza mieszaniny poreakcyjnej (po usunięciu rozpuszczalnika) wykonana za pomocą spektroskopii ¹H NMR wskazuje na tworzenie się produktu dimeryzacji o konfiguracji *Z* wokół wiązania podwójnego (równ. 109). Analitycznie czysty produkt uzyskano w wyniku oczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii cieczowej. Analiza widm spektroskopii ¹H i ¹³C NMR potwierdziła proponowaną strukturę produktu. Testy wykonane w obecności innych handlowo dostępnych alkilidenowych kompleksów rutenu nie potwierdziły przebiegu dimeryzacji niezależnie od stosowanych warunków. Wyniki badań zebrano w tabeli 5.4.1.



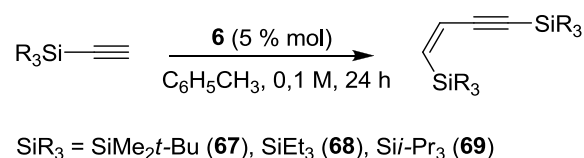
(109)

Tabela 5.4.1. Wpływ rodzaju katalizatora i warunków prowadzenia procesu na wydajność reakcji dimeryzacji (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny

Kat.	Konwersja sililoacetyleny[%]		Wydajność 67 [%]	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ^{a)}	CH_2Cl_2 ^{b)}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ^{a)}	CH_2Cl_2 ^{b)}
1	0	0	0	0
6	89	< 5	85	< 5
66	< 5	< 5	0	< 5
12	< 5	0	0	0
15	< 5	0	0	0
16	0	0	0	0

Warunki reakcji: 5 % mol [Ru], w stosunku do acetyleny; 24 h; ^{a)} 80 °C; ^{b)} 40 °C.

Przeprowadzone badania wykazały, że reakcja przebiega efektywnie w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji (**6**), przy czym niezbędna jest relatywnie wysoka temperatura prowadzenia procesu (80 °C). Wysokie wydajności obserwuje się w roztworach toluenowych po ok. 24 h prowadzenia reakcji. Wykazano, że w temperaturze 40 °C reakcja praktycznie nie zachodzi. W kolejnym etapie badań przeprowadzono testy z wybranymi innymi sililoacetylenami, w celu poznania ich reaktywności w obecności kompleksów alkilidenowych rutenu. Stosowano warunki efektywnego przebiegu reakcji dimeryzacji (*tert*-butylodimetylosililo)acetyleny. W każdym przypadku obserwowano natychmiastową zmianę barwy roztworu z czerwonej na zieloną, której towarzyszy konwersja wyjściowego sililoacetyleny i tworzenie się odpowiednich produktów dimeryzacji. Produkty reakcji zostały zidentyfikowane za pomocą analiz widm GC-MS. Następnie produkty oczyszczono od katalizatora i niewielkich ilości substratu za pomocą chromatografii cieczowej i poddano je analizie spektroskopowej ¹H i ¹³C NMR. Uzyskane wyniki wskazują na przebieg reakcji zgodny z równ. 110.



(110)

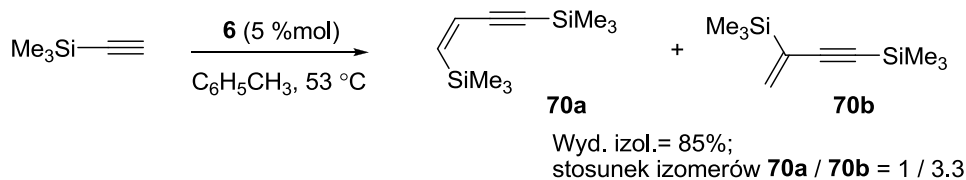
Uzyskane konwersje i selektywności zestawiono w tabeli 5.4.2.

Tabela 5.4.2. Wpływ grupy si lilowej na wydajność produktów dimeryzacji wybranych sililoacetylenów w warunkach efektywnego przebiegu reakcji

Sililoacetylen $\text{SiR}_3 =$	Temp. [°C]	Konwersja sililoacetyleny [%]	Wydajność produktu (izolacyjna) [%]
$\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$	80	89	85 (80)
SiEt_3	80	84	83 (70)
$\text{Si}i\text{-Pr}_3$	110	77	75 (69)

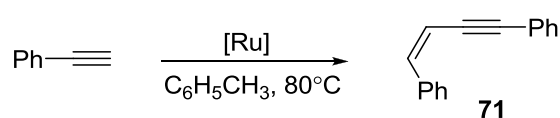
Warunki reakcji: 5 % mol **6** w stosunku do alkinu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 80 °C, 24h.

Analiza widm GC-MS, ^1H i ^{13}C NMR mieszanin poreakcyjnych wykazała, że w przypadku użycia do reakcji (trietylosililo)acetyleny i (triizopropyl)sililoacetyleny reakcja przebiega z całkowitą regio- i stereoselektywnością. Wyłącznym produktem reakcji jest izomer Z produktu addycji typu ogon do ogona (równ. 110). Spośród wszystkich przebadanych sililoacetylenów jedynie w przypadku użycia (trimetylosililo)acetyleny reakcja prowadzi do utworzenia mieszaniny izomerów (równ. 111). Reakcja była prowadzona w układzie zamkniętym, ze względu na niską temperaturę wrzenia (trimetylosililo)acetyleny (53 °C). Reakcja prowadzona w układzie otwartym w temperaturze 53 °C umożliwia uzyskanie podobnych wydajności i selektywności. Analiza widm GC-MS mieszaniny poreakcyjnej wskazuje na tworzenie się w tym przypadku dwóch izomerycznych produktów dimeryzacji. Badania wyizolowanej mieszaniny produktów za pomocą spektroskopii ^1H NMR wskazują na tworzenie się w wyniku badanej reakcji dwóch regioizomerów (**70a** i **70b**, równ. 111). Obecność geminalnej grupy metylenowej $=\text{CH}_2$ w związku **70b** została potwierdzona za pomocą wykonanego dodatkowo widma DEPT (obecny sygnał $\delta = 134,6$ ppm dla węgli CH_2) [108, 109].



(111)

Zgodnie z dostępnymi doniesieniami literaturowymi, katalizator Grubbsa pierwszej generacji (**1**) wykazuje umiarkowaną aktywność w reakcji sprzęgania fenyloacetyleny [110, 111]. W celu określenia możliwości efektywnego przebiegu dimeryzacji fenyloacetyleny w kolejnym etapie badań wykonano testy katalityczne z użyciem fenyloacetyleny oraz katalitycznych ilości (5% molowych w stosunku do acetyleny) różnych kompleksów alkilidenowych rutenu. Reakcje prowadzono zgodnie z opisaną wcześniej metodologią badania procesu dimeryzacji. Reakcje monitorowano za pomocą chromatografii gazowej. W przypadku reakcji fenyloacetyleny z katalizatorami **6** i **66** zaobserwowano stopniowe tworzenie się pojedynczego produktu, który został zidentyfikowany jako produkt dimeryzacji za pomocą analizy GC-MS. Następnie produkt oczyszczono od katalizatora i niewielkich ilości substratu za pomocą chromatografii cieczowej i poddano go analizie metodami spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, które potwierdziły wyłączone tworzenie się izomeru Z dimeru typu ogon do ogona (równ. 112).



(112)

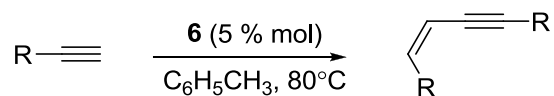
Wykonano także badania zmierzające do określenia efektywnych warunków przebiegu procesu. Wybrane wyniki zebrano w tabeli 5.4.3.

Tabela 5.4.3. Wpływ rodzaju katalizatora i warunków prowadzenia procesu na wydajność produktu dimeryzacji fenyloacetyleny

Kat.	Konwersja acetyleny [%]		Wydajność 71 [%]	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{\text{a)}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{b)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{\text{a)}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{b)}$
1	<5	0	0	0
6	95	< 5	95	< 5
66	85	< 5	80	< 5
12	0	0	0	0
15	<5	0	0	0
16	0	0	0	0

Warunki reakcji: 5 % mol [Ru] w stosunku do alkinu; a) 80 °C; b) 40 °C; 24 h.

Wykazano ponadto, że w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji wysokowydajnej, regio- i stereoselektywnej dimeryzacji ulegają także wybrane inne monopodstawione aryloacetyleny (równ. 113).



R = C_6H_5 (**71**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 (**72**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -4 (**73**)

(113)

Wybrane wyniki badań procesu dimeryzacji aryloacetylenów zebrano w tabeli 5.4.4.

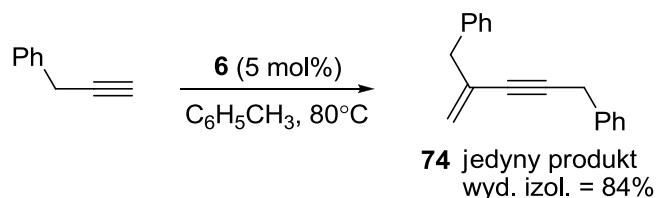
Tabela 5.4.4. Wpływ podstawników w pierścieniu aromatycznym na wydajność produktów dimeryzacji wybranych aryloacetylenów w warunkach efektywnego przebiegu reakcji

$\text{RC}\equiv\text{CH}$	Konwersja acetyleny [%]	Wydajność produktu (izolacyjna) [%]
C_6H_5	95	95 (90)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4	100	98 (92)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -4	80	77 (72)

Warunki reakcji: 5 % mol **6** w stosunku do alkinu; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 80 °C; 24 h.

Liczba przetestowanych aryloacetylenów jest niewystarczająca aby dokonać analizy wpływu właściwości podstawników na przebieg reakcji. Wstępne wyniki (tabela 5.1.20) wskazują, że obecność podstawnika elektronoakceptorowego w pozycji 4 pierścienia fenyłowego skutkuje obniżeniem wydajności reakcji w stosunku do wydajności uzyskanej dla reagenta zawierającego niepodstawiony pierścień. Przeciwny wpływ obserwuje się dla podstawnika elektronodonorowego. Wszystkie produkty reakcji dimeryzacji aryloacetylenów zostały wyizolowane z mieszanin poreakcyjnych za pomocą chromatografii cieczowej i zidentyfikowane na podstawie analizy GC-MS, ^1H i ^{13}C NMR. Reakcja dimeryzacji terminalnych acetylenów obserwowana jest jedynie w obecności katalizatorów **6** i **66**. Pozostałe katalizatory, w tym katalizator Grubbsa pierwszej generacji w stosowanych warunkach nie wykazywał aktywności katalitycznej. Niewielkie wydajności produktu dimeryzacji fenyloacetyleny obserwowane przez Verpoorta w obecności **1** [110, 111], dotyczyły układów w których katalizator wstępnie poddano termolizie w temperaturze 130 °C.

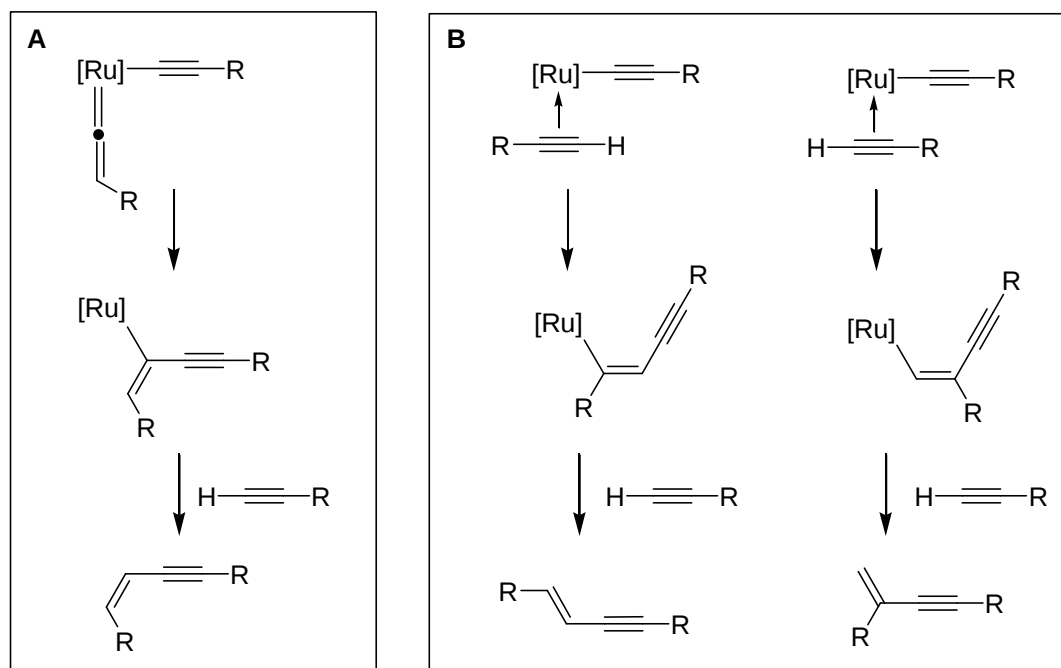
Wykonano ponadto badania reaktywności wybranych innych monopodstawionych acetylenów w obecności rutenowych katalizatorów metatezy olefin. Dimeryzacja 3-fenylo-1-propinu w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji prowadzi do selektywnego tworzenia się dimeru (**74**) (równ. 114). Struktura produktu **74** została zaproponowana w oparciu o wyniki badań analitycznych (GC-MS, ^1H i ^{13}C NMR, DEPT) wyizolowanego produktu. Obecność geminalnej grupy metylenowej ($=\text{CH}_2$) potwierdzono na podstawie widma DEPT, w którym wyraźnie widoczny jest sygnał pochodzący od węgla CH_2 w obszarze widma charakterystycznym dla węgli olefinowych ($\delta = 121,3$ ppm) [109].



(114)

Nie udało się określić warunków umożliwiających efektywną dimeryzację monoalkilopodstawionych acetylenów (1-heksinu i 3,3-dimetylo-1-butinu) w obecności dostępnych handlowo katalizatorów rutenu typu Grubbsa. Niezależnie od użytych katalizatorów i warunków prowadzenia reakcji nie obserwowano tworzenia się produktów dimeryzacji.

Pomimo szeregu doniesień literaturowych dotyczących aktywności kompleksów alkilidenowych rutenu w procesach niemetalotetycznych [112] niewiele wiadomo na temat mechanizmu tych procesów oraz sekwencji reakcji prowadzących do tworzenia rzeczywistych katalizatorów tych procesów z wyjściowych prekursorów alkilidenowych. Na podstawie dotychczasowej wiedzy zaproponowano dwa mechanizmy reakcji dimeryzacji terminalnych acetylenów katalizowanej kompleksami rutenu, tj. winylidenowy lub σ -alkinowy (Schemat 5.1.2). W myśl mechanizmu Bianchiniego [113, 114] rzeczywistym katalizatorem procesu jest kompleks winylidenowy zaś tworzenie enynu zachodzi w wyniku wewnątrzcząsteczkowego ataku nukleofilowego liganda σ -acetylenkowego na węgiel α liganda winylidenowego (schemat 5.1.2A). Drugi mechanizm, tzw. mechanizm bezpośredniej insercji został zaproponowany przez Trosta w celu wyjaśnienia przebiegu reakcji w obecności kompleksów palladu [115]. Zaproponowano go także dla reakcji biegnących w obecności kompleksów rutenu [116]. Mechanizm tłumaczy tworzenie regioizomerów. W myśl mechanizmu rzeczywistym katalizatorem procesu jest kompleks σ -acetylenowy. Tworzenie enynu jest wynikiem bezpośredniej insercji cząsteczki acetyleny do wiązania Ru-C (schemat 5.1.2B). Zgodnie z obydwoma mechanizmami protonowanie kompleksu σ -enynylowego przez proton o charakterze kwasowym terminalnego alkinu prowadzi do utworzenia enynu i odtworzenia katalizatora.



Schemat 5.1.2. Mechanizmy homodimeryzacji acetylenów. A) Mechanizm winylidenowy (tzw mechanizm Bianchiniego); B) Mechanizm bezpośredniej insercji.

Ponieważ w badanych układach obserwuje się tworzenie regioizomerów typu głowa do ogona (równ. 110 i 113) wydaje się uzasadnione postulowanie przebiegu reakcji (co najmniej dla wymienionych reagentów) zgodnego z mechanizmem bezpośredniej insercji. W pozostałych przypadkach uzyskane wyniki są niewystarczające dla jednoznacznego wskazania mechanizmu procesu. Selektywne tworzenie się izomeru *Z* w przypadku aryloacetylenów i większości sililoacetylenów (bez śladów obecności izomeru *E*) nie pozwala wykluczyć możliwości przebiegu reakcji zgodnie z mechanizmem Bianchiniego.

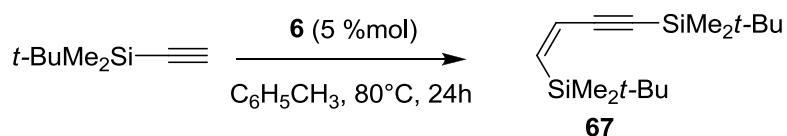
Przeprowadzono wstępne badania zmierzające do określenia mechanizmu procesu. Równomolowe reakcje katalizatora **6** z fenyloacetylenem i (*tert*-butyldimetylosililo)acetylenem prowadzone w C_6D_6 w $80\text{ }^{\circ}C$ i monitorowane za pomocą spektroskopii 1H i ^{31}P NMR ujawniły stopniowy rozkład katalizatora Grubbsa i tworzenie mieszaniny niezidentyfikowanych kompleksów. Wydaje się prawdopodobne, że w badanym układzie, podobnie jak w układach katalitycznych opisanych przez Verpoorta [110] i Lee [117] aktywny katalitycznie kompleks jest

generowany w wyniku oddziaływania produktu lub produktów termolizy katalizatora Grubbsa z podstawionym acetylenem.

5.4.2. Synteza wybranych produktów dimeryzacji monosililo- i monoarylopodstawionych acetylenów

Testy katalityczne (opisane powyżej) pozwoliły określić warunki wysokowydajnego, regio- i stereoselektywnego przebiegu procesów dimeryzacji szeregu monopodstawionych acetylenów. Na podstawie wyników testów katalitycznych opracowano procedury umożliwiające efektywne syntezy wybranych sprzężonych dienów. Wszystkie otrzymane związki zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo.

1) Synteza (Z)-1,4-bis(*tert*-butyldimetylosililo)but-1-en-3-inu (**67**)



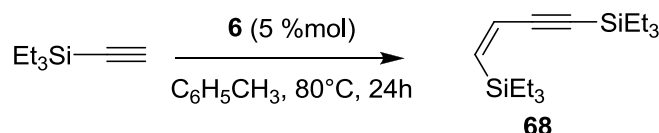
(115)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 187 μL (1,00 mmol) (*tert*-butyldimetylosililo)acetyleny. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Wszystkie operacje przeprowadzono w atmosferze argonu. Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zateżono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,229 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 80 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [118]: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; δ (ppm)): 0,18 (s, 6H); 0,30 (s, 6H); 0,96 (s, 9H); 1,03 (s, 9H); 6,00 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H); 6,34

(d, $J = 15,4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (C_6D_6 ; δ (ppm)): -5,16; -4,51; 16,92; 17,38; 26,35; 26,60; 96,39; 106,72; 126,36; 143,12; MS m/z , (intensywność względna): 53(13); 59(25); 67(12); 73(56); 77(13); 125(13); 149(12); 167(100); 168(18); 169(29); 195(13); 223(29, M^+).

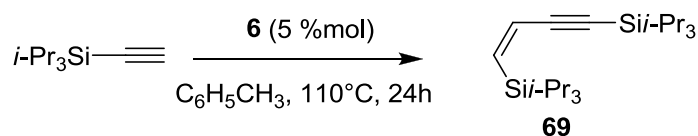
2) Synteza (Z)-1,4-bis(trietylosililo)but-1-en-3-inu (**68**)



(116)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 179 μL (1,00 mmol) (trietylosililo)acetyleny. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Wszystkie operacje przeprowadzono w atmosferze argonu. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,144 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 70 % wydajności teoretycznej.

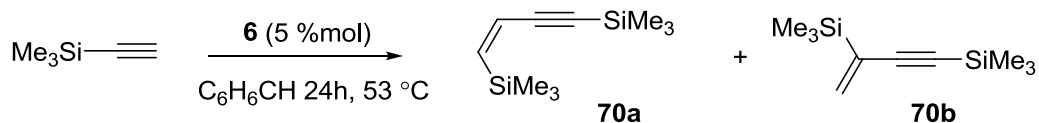
Charakterystyka spektroskopowa: ^1H NMR (C_6D_6 ; δ (ppm)): 0,66 (q, $J = 7,9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0,83 (q, $J = 7,9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,06 (t, $J = 5,9$ Hz, 9H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,08 (t, $J = 5,9$ Hz, 9H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5,96 (d, $J = 15,3$ Hz, 1H); 6,37 (d, $J = 15,3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (C_6D_6 ; δ (ppm)): 4,1; 4,7; 7,7; 7,8; 96,2; 106,9; 126,5; 142,5; MS m/z (intensywność względna): 56(17); 57(22); 59(100); 69(46); 83(46); 91(65); 97(26); 113(25); 120(36); 164(14); 195(18); 196(16); 223(52); 280(67, M^+).

3) Synteza (Z)-1,4-bis(triizopropylsilylo)but-1-en-3-inu (**69**)

(117)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 224 μL (1,00 mmol) (triizopropylsilylo)acetyleny. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 110 $^\circ\text{C}$ i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 110 $^\circ\text{C}$ przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,247 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 69 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [118]: $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; δ (ppm)): 0,94-1,04 (m, 21H, 3(CH₃)₂CH); 5,88 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H); 6,47 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; δ (ppm)): 12,2; 12,4; 19,2; 19,6; 95,4; 108,3; 127,9; 141,0; **MS** m/z (intensywność względna): 54(36); 59(100); 60(15); 72(13); 83(24); 95(12); 109(12); 127(12); 128(18); 131(19); 139(19); 163(13); 237(21); 238(19); 240(15); 270(46); 280(52); 281(30); 282(12); 265(25, M^+).

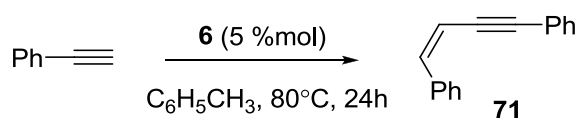
4) Synteza mieszaniny izomerów (Z)-1,4-bis(trimetylsilylo)but-1-en-3-inu (**70a**) i 2,4-bis(trimetylsilylo)but-1-en-3-inu (**70b**)

(118)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 141 μ L (1,00 mmol) (trimetylosililo)acetyleny. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 55 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 55 °C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,174 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 85 % wydajności teoretycznej. Stosunek izomerów określono na podstawie analizy widma ^1H NMR jako **[70a]** / **[70b]** = 1 / 3,3

Charakterystyka spektroskopowa [108, 109]: **70a**: ^1H NMR (CDCl_3 ; δ (ppm)): 0,10 (s, 18H); 6,07 (d, $J = 15,1$ Hz, 1H); 6,17 (d, $J = 15,1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; δ (ppm)): 146,1; 124,4; 105,0; 98,5; -0,4; -1,2; **MS** m/z (intensywność względna): 73(15), 181(100), 182(18), 183(10); **70b**: ^1H NMR (CDCl_3 ; δ (ppm)): 0,07 (s, 18H); 5,61 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H); 6,03 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; δ (ppm)): 134,8; 134,6; 124,4; 107,3; 98,6; 1,2, -2,4; **DEPT** (CDCl_3 ; δ (ppm)): 134,6 (=CH₂); **MS** m/z (intensywność względna): 45(11); 73(35); 108(12); 155(52); 181(100).

5) Synteza (Z)-1,4-difenylobut-1-en-3-inu (**71**)



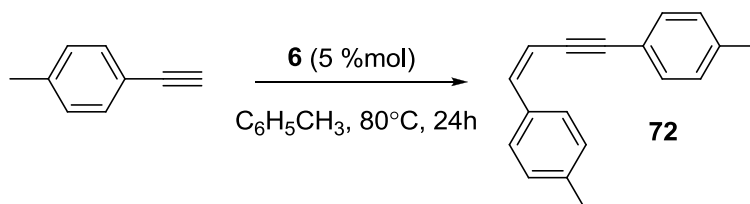
(119)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 110 μ L (1,00 mmol) fenyloacetyleny. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie

części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,184 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 90 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [119]: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 7,35-7,45 (m, 6H); 7,51-7,56 (m, 2H); 7,96-7,99 (m, 2H); 5,96 (d, $J = 11,9$ Hz, 1H); 6,75 (d, $J = 11,9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 88,2; 95,8; 107,3; 123,4; 128,1; 128,3; 128,4; 128,5; 128,7; 131,4; 136,5; 138,8; **MS** m/z (intensywność względna): 51(91), 101(100), 202(31), 203(67), 204(59, M^+).

6) Synteza (Z)-1,4-bis(4-metylofenylo)but-1-en-3-inu (**72**)



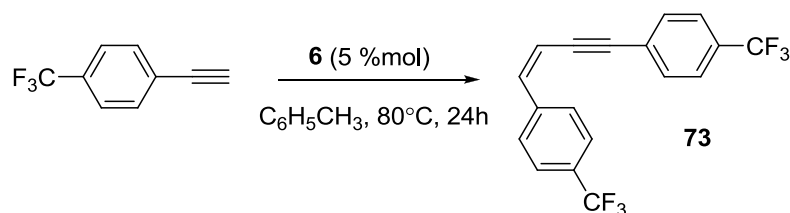
(120)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 130 μL (1,00 mmol) 4-etylnylotoluenu. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,226 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 92 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [119]: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 7,84 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ph); 7,40 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, Ph); 7,20 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, Ph); 7,16 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ph); 6,66 (d, $J = 11,9$ Hz, 1H); 5,86 (d, $J = 11,9$ Hz, 1H); 2,38 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 21,4; 21,5; 87,9; 95,9; 106,5;

120,5; 127,4; 128,7; 128,9; 129,1; 131,3; 133,9; 138,2; 138,4; **MS** m/z (intensywność względna): 115(11), 129(13), 132(24), 141(13), 142(14), 143(53), 144(13), 145(12), 156(10), 157(100), 158(20), 171(13), 202(11), 217(16), 232(43), 233(11).

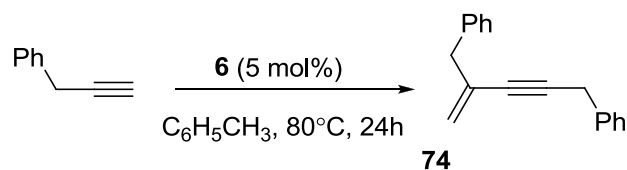
7) Synteza (Z)-1,4-bis(4-(trifluorometylo)fenylo)but-1-en-3-in (73)



(121)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 110 μL (1,00 mmol) 1-etynylo-4-(trifluorometylo)benzen. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,255 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 72 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [120]: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 7,54-7,64 (m, 6H, Ph); 6,80 (d, $J = 12,0$ Hz, 1H); 6,06 (d, $J = 12,0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; δ (ppm)): 89,6; 95,1; 109,4; 137,2; 130,2 (q, $J = 33,2$ Hz); 130,0; 128,8; 126,5; 125,4 (q, $J = 4,0$ Hz); 125,2 (q, $J = 4,0$ Hz); 122,7; 113,1; 138,1; 139,5; **MS** m/z (intensywność względna): 55(11), 67(30), 81(34), 82(14), 95(23), 96(16), 109(12), 128(10), 129(52), 141(17), 142(13), 143(55), 159(15), 173(21), 185(11), 191(32), 197(41), 198(32), 199(18), 210(23), 211(100), 212(31), 225(27).

8) Synteza 4-metylo-1,5-difenylopent-2-inu (**74**)

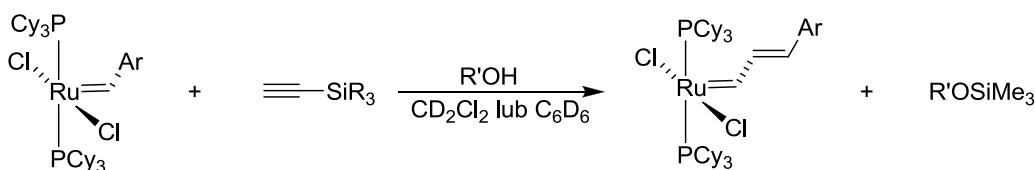
(122)

Syntezę prowadzono w naczyniu Schlenka o pojemności 20 mL. Umieszczono w nim 10 mL osuszonego i odtlenionego toluenu i 124 μ L (1,00 mmol) 3-fenylo-1-propinu. Następnie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 80 °C i dodano 0,042 g ($4,95 \times 10^{-5}$ mol) katalizatora Grubbsa drugiej generacji (5 % molowy w stosunku do substratu). Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji zatężono mieszaninę poprzez odparowanie części rozpuszczalnika i oczyszczono produkt z pozostałości substratu oraz katalizatora, używając chromatografii kolumnowej. Jako fazy nośnej zastosowano heksan. Uzyskano 0,188 g produktu (w postaci oleju), co stanowiło 84 % wydajności teoretycznej.

Charakterystyka spektroskopowa [109]: **¹H NMR** (CDCl₃; δ (ppm)): 3,51 (s, 2H, CH₂); 3,69 (s, 2H, CH₂); 5,24 (d, J = 1,8 Hz); 5,40 (d, J = 1,8 Hz); 7,08-7,96 (m, 10H, Ph); **¹³C NMR** (CDCl₃; δ (ppm)): 25,4; 43,8; 83,0; 88,0; 121,3; 126,3; 127,8; 128,4; 129,1; 131,1; 138,6; **DEPT** (CDCl₃; δ (ppm)): 121,3 (=CH₂); **MS** m/z (intensywność względna): 50(19), 51(21), 63(25), 65(38), 77(13), 78(10), 89(18), 91(72), 115(80), 116(37), 117(16), 128(38), 129(11), 139(21), 141(100), 142(11), 152(10), 153(25), 154(15), 202(23), 215(28), 216(22), 217(62), 218(13), 231(24), 232(10, M⁺).

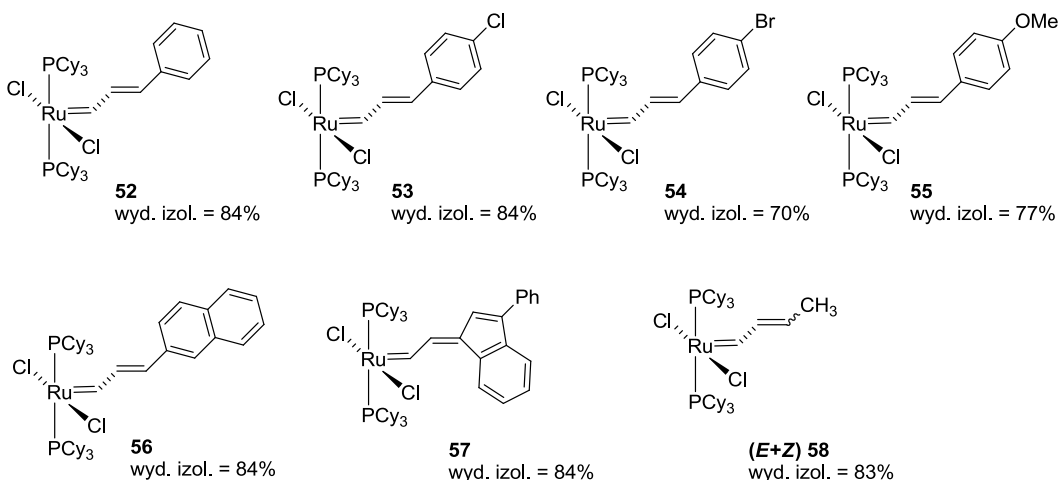
6. Podsumowanie pracy i wnioski

1. Przeprowadzono badania reaktywności katalizatora Grubbsa pierwszej generacji i analogicznych kompleksów bis(fosfinowych) wobec wybranych silyloacetylenów. Wykazano, że w obecności wody, alkoholi lub fenolu zachodzi efektywna przemiana prowadząca do powstania kompleksów winyloalkilidenowych oraz disiloksanu.



SiR₃ = SiMe₃, SiEt₃, SiMe₂Ph, SiMe₂*t*-Bu, SiPh₃, *Si*-Pr₃
 Ar = 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeO-C₆H₄, C₁₀H₇ (2-naftylo)
 R' = H, Me, Et, 4-MeOC₆H₄

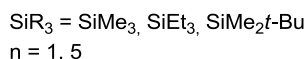
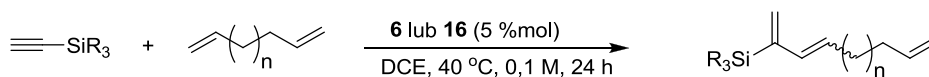
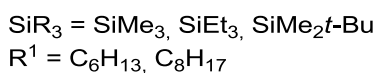
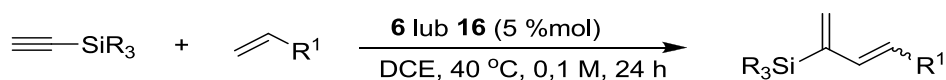
Na podstawie wyników badań reakcji równomolowych oraz testów z użyciem reagentów znaczonych deuterem zaproponowano mechanizm reakcji. Opracowano efektywną procedurę syntezy bis(fosfinowych) kompleksów winyloalkilidenowych o ogólnym wzorze [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCH=CR¹R²)]. Otrzymano i scharakteryzowano siedem kompleksów winyloalkilidenowych, w tym pięć kompleksów nieopisanych dotychczas w literaturze (**53**, **54**, **55**, **56**, **57**).



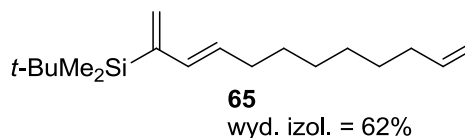
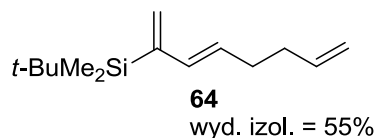
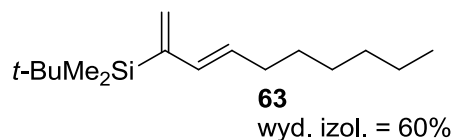
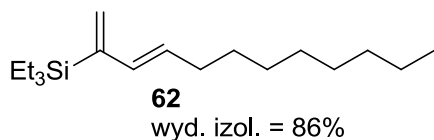
Dla kompleksu **55** i analogu alkilidenowego $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_5\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2]$ otrzymano monokryształy i wyznaczono struktury krystaliczne.

2. Zbadano aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów winyloalkilidenowych typu $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)]$ 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 $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CR}^1\text{R}^2)]$. Dla każdej reakcji wyznaczono metodą graficzną obserwowaną stałą szybkości k_{obs} . Wykazano, że kompleksy winyloalkilidenowe charakteryzują się niższą aktywnością katalityczną w badanych reakcjach co jest szczególnie widoczne w temp. pok. (25 °C). W przypadku polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia 1,5-cyklooktadienu prowadzonej w temp. 25 °C w obecności kompleksów winyloalkilidenowych obserwuje się okres indukcji katalizatora. Znaczący wzrost obserwowanej stałej szybkości oraz zanik okresu indukcji obserwowano w wyniku poniesienia temperatury prowadzenia reakcji do 40 °C. W obecności równomolowych w stosunku do katalizatora ilości chlorku miedzi(I) dla reakcji prowadzonych w temp. 25 °C obserwuje się porównywalną, wysoką aktywność katalityczną kompleksów alkilidenowych i winyloalkilidenowych. W takich warunkach prowadzenia procesu nie obserwuje się okresu indukcji. Uzyskane wyniki sugerują, że spadek aktywności katalitycznej kompleksów winyloalkilidenowych w stosunku do analogów alkilidenowych jest związany z wolniejszym etapem inicjowania katalizatora, to jest niższą szybkością dysocjacji liganda fosfinowego.

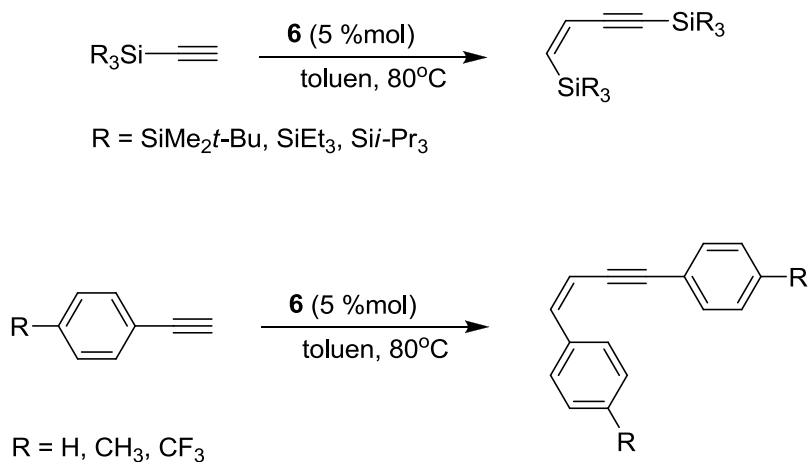
3. Zbadano aktywność katalityczną kompleksów alkilidenowych rutenu typu Grubbsa w reakcji metatezy krzyżowej wybranych sililoacetylenów z 1-alkenami oraz α,ω -dienami. Wykazano, że katalizator Grubbsa drugiej generacji (**6**) oraz Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji (**16**) umożliwia efektywny przebieg reakcji metatezy krzyżowej prowadzącej do tworzenia oczekiwanych produktów z wysokimi wydajnościami i selektywnościami już w 40 °C. Znaleziono warunki wydajnego i selektywnego otrzymywania dienów i trienów krzemooorganicznych.



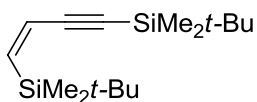
Określono warunki wysokowydajnego, regio- i stereoselektywnego przebiegu procesu. Opracowano efektywne procedury syntezy dwóch nieopisanych w literaturze pochodnych 1,3-dienów (**62** i **63**) oraz dwóch pochodnych trienów (**64** i **65**). Otrzymane związki scharakteryzowano spektroskopowo.



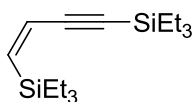
4. Zaobserwowano po raz pierwszy wysokowydajną regio- i stereoselektywną reakcję dimeryzacji sililo- i aryloacetylenów w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji.



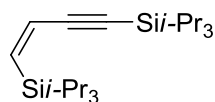
Określono warunki efektywnego przebiegu procesu. Opracowano wysokowydajne procedury regio- i stereoselektywnej syntezy szeregu sprzężonych enynów.



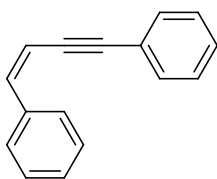
67
wyd. izol. = 80%



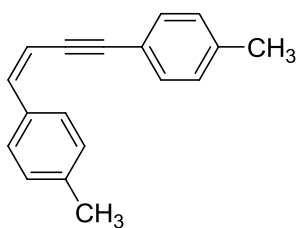
68
wyd. izol. = 70%



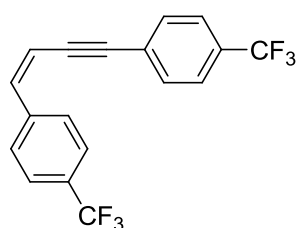
69
wyd. izol. = 69%



71
wyd. izol. = 90%



72
wyd. izol. = 92%



73
wyd. izol. = 72%

7. Publikacje i wystąpienia konferencyjne związane z rozprawą doktorską

– Publikacje

1. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 1923-1925.

Beata Powąła, Helmut Fischer, Cezary Pietraszuk.

“Si–C bond activation in the reaction of first generation Grubbs’ catalyst with alkynylsilanes - formation of $[Cl_2\{P(C_6H_{11})_3\}_2Ru(=CHCH=CHPh)]$ and disiloxanes”.

Wystąpienia na konferencjach naukowych:

1. **3-7.10.2009** - XII Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Szklarska Poręba, Polska.

B. Powąła, H. Fischer, C. Pietraszuk

“Si-C activation in the reaction of first generation Grubbs catalyst with alkynylsilanes”.

– Komunikaty posterowe:

1. **2-7.08.2009** - 18th International Symposium on Olefin Metathesis, Lipsk, Niemcy.

C. Pietraszuk, B. Powąła, H. Fischer

“Reactivity of first generation Grubbs’ catalyst towards silylacetylenes - unexpected cleavage of Si-C bond”.

2. **10-15.07.2011** - 19 International Symposium on Olefin Metathesis, Rennes, Francja.

B. Powąła, M. Kubicki, C. Pietraszuk

“Synthesis and Characterization of Ruthenium Vinylcarbene Complexes”.

3. **24-28.07.2011** - The 16th IUAC International Symposium on Organometallic Chemistry Direct Towards Organic Synthesis, Shanghai, Chiny.

C. Pietraszuk, B. Powąła, M. Kubicki

“Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Ruthenium Vinyl Carbene Complexes”.

4. **28-29.11.2011** - Konferencja Środowiskowa, Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii Materiały i Biomateriały, Poznań, Polska.

B. Powała, C. Pietraszuk

„Synteza, charakterystyka i aktywność katalityczna kompleksów winylokarbenowych rutenu”.

5. **2-7.09.2012** - 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC XXV), Lizbona, Portugalia.

B. Powała, M. Kubicki, C. Pietraszuk

“Ruthenium vinylcarbene complexes synthesis, characterization and catalytic activity”.

6. **16-22.09.2012** - 55 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu chemicznego, Białystok, Polska (poster).

B. Powała, C. Pietraszuk

„Regio- i stereoselektywna reakcja dimeryzacji acetylenów”.

7. **16-20.09.2012** - 55 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu chemicznego, Białystok, Polska.

C. Pietraszuk, S. Rogalski, P. Żak, B. Powała, M. Miętkiewski

„Reaktywność alkilidenowych kompleksów rutenu w obecności wybranych olefin i acetylenów”.

8. Spis stosowanych skrótów i załączniki

Ac	acetyl
ADMET	polimeryzacja metatetyczna dienów acykliczna
Bz	benzylo
CM	metateza krzyżowa
Cy	cykloheksyl
CZ	czysty
CZDA	czysty do analizy
DCE	dichloroetan
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon
Et	etyl
IMes	1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)imidazolidyn-2-yliden
<i>i</i> -Pr	<i>izo</i> -propyl
Me	metyl
Mes	2,4,6-trimetylofenyl
NHC	karben <i>N</i> -heterocykliczny
Ph	fenyl
py	pirydyna
RCM	metateza z zamknięciem pierścienia
ROM	metateza z otwarciem pierścienia
ROMP	polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia
TBS	<i>tert</i> -butylodimetylosilil
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
TMS	tetrametylosilan
Ts	<i>p</i> -toluenosulfonyl (tosyl)

Załącznik 1

Tabela 1. Dane krystalograficzne 55

Wzór sumaryczny	$C_{46}H_{76}Cl_2OP_2Ru$
Masa cząsteczkowa	878.98
Układ krystalograficzny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$
$a(\text{\AA})$	15.6416(4)
$b(\text{\AA})$	17.8479(5)
$c(\text{\AA})$	18.8085(6)
$\beta(^{\circ})$	99.147(3)
$V(\text{\AA}^3)$	5184.0(3)
Z	4
$d_x(\text{g cm}^{-3})$	1.13
$F(000)$	1872
$\mu(\text{mm}^{-1})$	4.18
Ilość refleksów:	
zmierzonych	39130
Symetrycznie niezależnych (R_{int})	9784 (0.033)
z $I > 2\sigma(I)$	7987
$R(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.058
$wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.179
S	1.06
max/min $\Delta\rho$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.09/-0.45

Dane dyfrakcyjne zebrano w 130(1)K za pomocą czterokołowego dyfraktometru wyposażonego w detektor CCD (Xcalibur SuperNova, Agilent Technologies) przy użyciu monochromatyzowanego grafitem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54178\text{\AA}$). Uwzględniono poprawki na czynnik Lorentza-polaryzacyjny oraz na absorpcję. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SIR92 (Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C & Gualardi A (1993) J Appl Cryst 26:343) i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL (Sheldrick GM (2008) Acta Cryst A64:112). Atomy niewodorowe były udokładniane z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru zostały znalezione z warunków geometrycznych a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1.2 (1.5 dla grupy metylowej) razy równoważne czynniki drgań termicznych „macierzystego” atomu niewodorowego. Sporą gęstość elektronową poza

obszarem cząsteczki kompleksu zinterpretowano jako mocno nieuporządkowane cząsteczki wody.

Załącznik nr 2**Tabela 1.** Dane krystalograficzne **49**

Wzór sumaryczny	$C_{44}H_{76}Cl_2OP_2Ru \cdot C_6H_6$
Masa cząsteczkowa	931.05
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P-1
a(Å)	10.0434(7)
b(Å)	12.8189(10)
c(Å)	21.3487(16)
$\alpha(^{\circ})$	73.452(7)
$\beta(^{\circ})$	81.097(6)
$\gamma(^{\circ})$	67.621(7)
$V(\text{\AA}^3)$	2432.9(3)
Z	2
$d_x(\text{g cm}^{-3})$	1.27
F(000)	992
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.53
Ilość refleksów:	
zmierzonych	41467
Symetrycznie niezależnych (R_{int})	8562 (0.138)
z $I > 2\sigma(I)$	5258
R(F) [$I > 2\sigma(I)$]	0.111
wR(F^2) [$I > 2\sigma(I)$]	0.284
S	1.21
max/min $\Delta\rho$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	2.42/-0.72

Dane dyfrakcyjne zebrano w 130(1)K za pomocą czterośladowego dyfraktometru wyposażonego w detektor CCD (Xcalibur EOS, Agilent Technologies) przy użyciu monochromatyzowanego grafitem promieniowania MoK_α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Uwzględniono poprawki na czynnik Lorentza-polaryzacyjny oraz na absorpcję. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SIR92 (Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C & Gualardi A (1993) J Appl Cryst 26:343) i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL (Sheldrick GM (2008) Acta Cryst A64:112). Atomy niewodorowe były udokładniane z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru zostały

znalezione z warunków geometrycznych a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1.2 (1.5 dla grupy metylowej) razy równoważne czynniki drgań termicznych „macierzystego” atomu niewodorowego. W strukturze znajdują się także cząsteczki rozpuszczalnika - benzenu.

9. Literatura:

- [1] K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**, str. 1.
- [2] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Macromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [3] S.T. Nguyen, T.M. Trnka, *The Discovery and Development of Well-Defined, Ruthenium Based Olefin Metathesis Catalysts*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 1.6.
- [4] S.-Y. Hang, S. Chang, *General Ring Closing Metathesis*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 2.2.
- [5] M. Mori, *Ene-Yne Metathesis*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 2.5.
- [6] S.E. Lehman, Jr, K.B. Wagener, *ADMET Polymerization*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 3.9.
- [7] M. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- [8] U. Frenzel, O. Nuyken, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2895.
- [9] G. Black, D. Maher, W. Risse, *Living Ring Opening Metathesis Polymerization*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 3.2.
- [10] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [11] G.S. Forman, A.E. McConnell, M.J. Hanton, A.M.Z. Slawin, R.P. Tooze, W.J. van Rensburg, W.H. Meyer, C. Dwyer, M.M. Kirk, D.W. Serfontein, *Organometallics* **2004**, *23*, 4824.
- [12] B. Mohr, D.M. Lynn, R.H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317.
- [13] D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
- [14] D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, M. Henling, M.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6601.
- [15] M. Ulman, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202.
- [16] R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [17] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [18] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [19] L. Ackerman, A. Furstner, T. Weskamp, J.Kohl, A.W. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.

- [20] S.J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 43, 1900.
- [21] M.B. Dinger, J.C. Mol, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 671.
- [22] M.B. Dinger, P. Nieczypor, J.C. Mol, *Organometallics* **2003**, 22, 5291.
- [23] C.W. Bielawski, D. Benitez, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8424.
- [24] J. Yun, E.R. Martinez, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, 23, 4172.
- [25] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, 20, 5314.
- [26] J.A. Love, J.P. Morgan, T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4035.
- [27] G.C. Vougioukalakis, R.G. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746.
- [28] T. L. Choi, T. L. Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1743
- [29] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791.
- [30] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2403.
- [31] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4038.
- [32] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9248.
- [33] Q. Yao, Y. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 3395. .
- [34] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
- [35] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858.
- [36] G.C. Fu, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9856.
- [37] S. Miller, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5855.
- [38] B.C. Borer, S. Deerenberg, H. Bieraugel, U.K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3191.
- [39] S. Kanoaka, R.H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, 28, 4707.
- [40] M.A. Hillmyer, W.L. Laredo, R.H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, 28, 6311.
- [41] B.R. Maughon, R.H. Grubbs, *Polymer Prepr.* **1995**, 37, 471.
- [42] A. Kinoshita, A. Mori, *Synlett* **1994**, 1020.

- [43] T.E. Wilhelm, T.R. Belderrain, S.N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, 16, 3867.
- [44] M.L.H. Green, M.C. Mitchard, M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 794.
- [45] M.A.O.Volland, F. Rominger, F. Eisentrager, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 220.
- [46] M.A.O. Volland, S.M. Hansen, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2004**, 23, 800.
- [47] J. Wolf, W. Stürer, C. Grünwald, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1827.
- [48] X. Niu, L. Gopal, M.P. Masingale, D.A. Braden, B.S. Hudson, M.B. Sponsler, *Organometallics* **2000**, 19, 649.
- [49] A. Fürstner, P.W. Davies, C.W. Lehmann, *Organometallics* **2005**, 24, 4065.
- [50] E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15074.
- [51] A. Fürstner, J. Grabowski, C.W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8275.
- [52] A. Fürstner, O. Guth, A. Duffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811.
- [53] A. Fürstner, K. Radkowski, C. Wirtz, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7061.
- [54] C. Fischmeister, C. Bruneau, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 156.
- [55] M. Mori, *Materials* **2010**, 3, 2087.
- [56] J. Mulzer, E. Öhler, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 13, 269.
- [57] S.T. Diver, A.J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317.
- [58] M. Mori, In *Handbook of Metathesis*; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley, Weinheim, **2003**; Vol. 2, pp 176–204.
- [59] M.Mori, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 1, 133.
- [60] M. Mori, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 73.
- [61] C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1.
- [62] T. J. Katz, T. M. Sivavec. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 737.
- [63] S. Watanuki, N. Ochifuji, M. Mori, *Organometallics* **1994**, 13, 4129.
- [64] A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020.
- [65] S.H. Kim, N. Bowden, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116.

- [66] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 2518.
- [67] A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12388.
- [68] R. Singh, R.R. Schrock, P. Müller, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12654.
- [69] R. Stragies, U. Voigtmann, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 5465.
- [70] J. A. Smulik, S. T. Diver. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2271.
- [71] K. Tonogaki, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 2235.
- [72] H. Y. Lee, B. G. Kim, M. L. Snapper. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1855.
- [73] J. A. Smukli, S. T. Diver. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 171.
- [74] M. Mori, K. Tonogaki, N. Nishiguchi, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 224.
- [75] C.H. Kim, H.J. An, W.K. Shin, W. Yu, S.K.Woo, S.K. Jung, E. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8019.
- [76] N. Saito, M. Masuda, H. Saito, K. Takenouchi, S. Ishizuka, J. Namekawa, M. Takimoto-Kamimura, A. Kittaka, *Synthesis* **2005**, 2533.
- [77] K.P. Kaliappan, a.V. Subrahmanyam, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1121.
- [78] K.P. Kalbarczyk, S.T. Diver, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2193.
- [79] S. Kotha, S. Halder, E. Brahmachary, *Tetrahedron* **2002**, 53, 9203.
- [80] S.C. Schürer, S. Blechert., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1877.
- [81] M. Kim, S. Park, S. V. Maifeld, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10242.
- [82] D.E. Schuehler, J.E. Williams, M.B. Sponsler, *Macromolecules* **2004**, 37, 6255.
- [83] T. Katsumata, M. Shiotsuki, S. Kuroki, I. Ando, T. Masuda, *Polymer J.* **2005**, 37, 608.
- [84] T. Katsumata, M. Shiotsuki, F. Sanda, X. Sauvage, L. Delaude, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1891.
- [85] T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1244.
- [86] M.R. Buchmeiser, *Adv Polym Sci.* **2005**, 176, 89.
- [87] J.O.Krause, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2029.
- [88] Eun-Hye Kang, In Sun Lee, Tae-Lim Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11904.

- [89] J.U. Peters, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 1983.
- [90] G.B. Hoven, J. Efskind, C. Romming, K. Undheim, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2459.
- [91] S.K. Das, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4015.
- [92] B. Witulski, T. Stengel, J.M. Fernandez-Hernandez, *Chem. Commun.* **2000**, 1965.
- [93] K. Melis, D. De Vos, P. Jacobs, F. Verpoort, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 659, 159.
- [94] K. Melis, T. Opstal, F. Verpoort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3779.
- [95] V. Polshettiwar, R.S. Varma, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7417.
- [96] C.S. Aricó, L.R. Cox, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2558.
- [97] T.M. Trnka, M.W. Day, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, 20, 3845.
- [98] T.M. Trnka, Rozprawa doktorska, California Institute of Technology, Pasadena, **2003**.
- [99] J.J. Lippstreu, B.F. Straub, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7444.
- [100] A.J. Vogel, Preparatyka organiczna, PWN, Warszawa, **1984**.
- [101] D.D. Rerrin, (ed), Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [102] F. Pruchnik, Preparatyka Związków metaloorganicznych, PWN, Warszawa, **1993**.
- [103] J. Louie, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, 21, 2153.
- [104] R. Kadyrov, A. Rosiak, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 104.
- [105] S.R. Caskey, M.H. Stewart, Y.-J. Ahn, M.J.A. Johnson, J.W. Kampf, *Organometallics* **2005**, 24, 6074.
- [106] S.R. Caskey, M.H. Stewart, Y.-J. Ahn, M.J.A. Johnson, J.L.C. Rowsell, J.W. Kampf, *Organometallics* **2007**, 26, 1912.
- [107] T. Ritter, A. Hejl, A.G. Wenzel, T.W. Funk, R.H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 5740.
- [108] J. Chen, Y. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6655.
- [109] C S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1996**, 15, 3968.
- [110] K. Melis, D. De Vos, P. Jacobs, F. Verpoort, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 659, 159.
- [111] K. Melis, T. Opstal, F. Verpoort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3779.

- [112] B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev. Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817.
- [113] C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanolini, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453.
- [114] C. Bianchini, P. Frediani, D. Masi, M. Peruzzini, F. Zanolini, *Organometallics* **1994**, *13*, 4616.
- [115] B.M. Trost, M.T. Sorum, C. Chan, A.E. Harms, G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698.
- [116] C.S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1998**, *17*, 3158.
- [117] S.V. Maifeld, M.N. Tran, D. Lee, D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 105.
- [118] X. Fu, S. Yu, G. Fan, Y. Liu, Y. Li, *Organometallics* **2012**, *31*, 531.
- [119] T. Gehrman, S.A. Scholl, J.L. Fillol, H. Wadepohl, L.H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3925.
- [120] M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184.

