

Kwas mrówkowy jako źródło wodoru w sekwencji reakcji metatezy olefin i przeniesienia wodoru

mgr inż. Grzegorz Krzysztof Zieliński

Promotor: prof. dr hab inż. Karol Grela

Przeprowadzone przeze mnie badania pozwoliły na poznanie i zrozumienie natury reakcji TH katalizowanej przez alkilidenowe kompleksy rutenu z udziałem olefin i zastosowaniem kwasu mrówkowego jako donora wodoru. Reakcje TH neutralnych oraz aktywowanych olefin przebiegały efektywnie w omawianych warunkach i prowadziły do uzyskania oczekiwanych produktów przeważnie z dobrymi lub wysokimi wydajnościami. Wyniki eksperymentów z udziałem liniowych, karbo- oraz heterocyklicznych alkenów wskazały na szeroki zakres badanej metody redukcji i potwierdziły jej duży potencjał aplikacyjny w syntezie organicznej.

Opracowana metodologia jest bardzo atrakcyjną alternatywą dla klasycznego katalitycznego uwodornienia, między innymi ze względu na wysoką tolerancję grup funkcyjnych. Badana reakcja umożliwia chemoselektywną redukcję wielu nienasyconych ketonów, a także alkenów posiadających w swojej strukturze grupę nitrową, sulfonową, sulfotlenkową. W odróżnieniu do redukcji z udziałem gazowego wodoru w obecności katalizatora palladowego, redukcja w zbadanych warunkach przebiega bez niepożądanego hydrogenolizy halogenków arylowych oraz eterów benzylowych.

Biorąc pod uwagę fakt, że reakcja TH może być promowana przez katalizatory metatezy olefin zaproponowano warunki tandemowej reakcji metatezy olefin i przeniesienia wodoru. Zastosowanie 1,6- oraz 1,8-dienów w reakcji RCM/TH prowadziło do otrzymania odpowiednio pięcio- i siedmioczłonowych związków pierścieniowych z wysokimi wydajnościami. Natomiast, bardziej wymagająca reakcja CM/TH z udziałem akrylanu metylu i wybranych terminalnych olefin pozwoliła na uzyskanie oczekiwanych produktów z umiarkowanymi wydajnościami. Ponadto, zastosowanie procedury reakcji tandemowej umożliwiło formalną syntezę leków: bencyklanu i pentoksyweryny.

Dodatkowo zaproponowanie mechanizmu badanej reakcji stało się możliwe dzięki analizie wyników eksperymentów kontrolnych z udziałem znakowanego izotopowo kwasu mrówkowego oraz specjalnych substratów modelowych.