

Wśród wielu rodzajów reakcji tworzenia wiązania podwójnego węgiel-węgiel katalizowanych metalami przejściowymi, to metateza przyciąga coraz większą uwagę chemików organicznych. Znalazła ona zastosowanie w wielu dziedzinach, od nauk farmaceutycznych i materiałowych po przemysł petrochemiczny, a jej znaczenie stale rośnie. Rozpowszechnienie stosowania metatezy było związane z opracowaniem katalizatorów rutenowych, które były odporne na większość grup funkcyjnych występujących w cząsteczkach organicznych. Ponadto te same katalizatory pozwalały uzyskać różne typy produktów, w zależności od warunków reakcji i użytych substratów. Ponieważ metateza krzyżowa umożliwia bezpośrednio tworzenie wiązania, a jako reakcja kontrolowana stanem równowagi chemicznej sprzyjającej tworzeniu silniejszego wiązania polarnego, nie jest zaskakujące, że pojawiło się pytanie o możliwość przeprowadzenia jej między dwoma funkcjonalnie różnymi nienasyconymi partnerami. W latach 80-tych. i 90-tych. naukowcy przeprowadzili pierwsze eksperymenty poświęcone reakcji między diazo związkami, zawierającymi wiązanie N=N i karbenami Fischera - wczesnymi katalizatorami tej reakcji. Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, katalityczna metateza krzyżowa z katalizatorem na bazie rutenu i diazenami prowadząca do imin nie została jeszcze przeprowadzona, ani obliczeniowo, ani syntetycznie.

Głównym celem proponowanego projektu badawczego jest systematyczne zbadanie nowych katalizatorów opartych na rutenie, zdolnych do katalizowania heterofunkcyjnej reakcji metatezy krzyżowej pomiędzy związkami diazowymi i alkenami w celu wprowadzenia nowego istotnego narzędzia do syntezy imin. Molekuły tego typu, zawierające podwójne wiązanie węgiel-azot, należą do ważnej klasy związków chemicznych. Motyw strukturalny iminy można często znaleźć w związkach istotnych farmakologicznie, np. lekach na chorobę Alzheimera czy lekach przeciw osteoporozie. Odwracalny charakter wiązania iminy sprawia, że są one doskonałymi reagentami do budowy motorów molekularnych opartych na wiązaniu iminowym, nagrodzonych Nagrodą Nobla. Zastosowanie łatwo dostępnych diazenów jako substratów do takiej przemiany wydaje się oczywistym wyborem do dalszego poszerzania zakresu metatezy krzyżowej, ponieważ jako powszechnie stosowane barwniki są dostępne w postaci sfunkcjonalizowanej i w dużych ilościach. Hipoteza robocza niniejszego projektu opiera się na założeniu, że metateza krzyżowa między funkcjonalnie różnymi nienasyconymi związkami może być zrealizowana, a odpowiednio zaprojektowany katalizator metatezy pozwoli na przeprowadzenie tego procesu katalitycznie. Nasze badania mechanistyczne rozszerzą zrozumienie zależności struktura-aktywność dla niestechiometrycznych przemian azo metatezy krzyżowej. Skupimy się na wpływie budowy strukturalnej zarówno substratu, jak i katalizatora, takich jak obecność określonych ligandów / podstawników, na reaktywność katalizatorów. Metody teorii funkcjonału gęstości zostaną zastosowane, w celu dokładnego zbadania całego cyklu katalitycznego azo metatezy, a także wszystkich możliwych reakcji konkurencyjnych prowadzących do degradacji katalizatora metalowego.

W świetle znaczenia imin w różnych dziedzinach chemii, teoretyczne podejście do nowych reakcji wprowadzających ugrupowanie azotowe jest niewątpliwie atrakcyjne i rozszerza dostępne metody. Ten projekt oferuje możliwość dalszego badania wciąż niejasnych mechanizmów reakcji azo metatezy i zapewni schematy racjonalnego projektowania nowej metatezy krzyżowej rutenu, z możliwością przyszłego jej zastosowania w katalitycznym dostępie do imin. Proponowany projekt przyczyni się również do lepszego zrozumienia mechanizmów i kluczowych stanów pośrednich / przejściowych w hetero-funkcyjnej reakcji metatezy krzyżowej, mechanizmów rozkładu katalizatorów opartych na rutenie w warunkach tych reakcji, a także związku między strukturą a właściwościami elektronowymi wybranych katalizatorów rutenowych w tych nowych reakcjach.