

Imię i nazwisko: Hanna Stachowiak-Dłużyńska

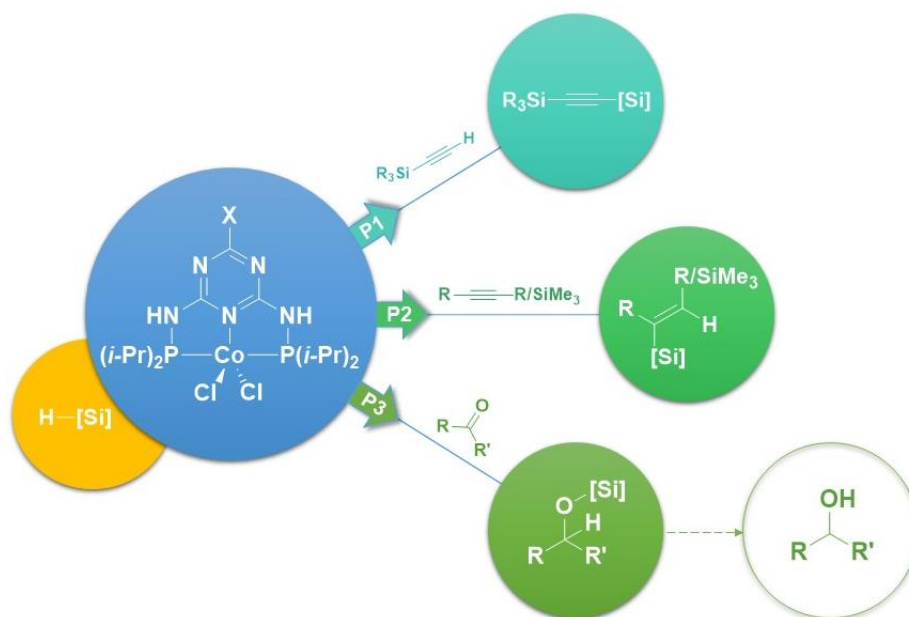
Tytuł rozprawy doktorskiej: „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych”

Streszczenie pracy

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Aktywność katalityczna pincerowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu PNP w reakcjach silylowania alkinów i związków karbonylowych” było opracowanie nowych, efektywnych, wydajnych i selektywnych szlaków syntetycznych prowadzących do otrzymania cennych związków organicznych i krzemoorganicznych. We wszystkich opracowanych metodach jako katalizatory wykorzystano tanie i łatwo dostępne związki koordynacyjne kobaltu, charakteryzujące się dużą aktywnością oraz selektywnością. W przypadku stosowanych substratów krzemoorganicznych, zarówno silany pierwszorzędowe, jak i drugorzędowe stanowiły odpowiednie reagenty. Pełniły przy tym podwójną rolę, nie tylko wspomnianych reagentów, ale także aktywatorów dla prekatalizatorów kobaltowych. Umożliwiło to wyeliminowanie dodatkowych zasad lub borowodorków metali, które są powszechnie stosowane w celu aktywacji podobnych kompleksów. Dodatkowo, przeprowadzono szereg badań mechanistycznych. Dostarczyły one wielu cennych informacji oraz dowodów, umożliwiając tym samym przedstawienie najbardziej prawdopodobnych mechanizmów dla omawianych procesów. Ponadto, wszystkie otrzymane związki chemiczne zostały dokładnie scharakteryzowane z zastosowaniem technik spektroskopowych.

Badania rozpoczęto od postawienia hipotezy, która zakładała, iż właściwy dobór reagentów, katalizatorów (związków koordynacyjnych kobaltu(II) z tridentnymi ligandami aminofosfinowymi) oraz aktywatorów (1° i 2° silanów), jak i zoptymalizowanie warunków prowadzenia reakcji, pozwolą otrzymać szeroką gamę unikalnych produktów organicznych i krzemoorganicznych w sposób wysoce wydajny i selektywny.

Niniejsza praca doktorska opisuje preparatykę niesymetrycznych bis(sililo)acetylenów, symetrycznych i niesymetrycznych trisililo-bis(acetylenów), (*E*)-winylosilanów, wycinalnych disililoalkenów, eterów silylowych oraz drugorzędowych alkoholi, w wyniku procesów dehydrogenującego silylowania lub hydrosilylowania układów nienasyconych węgiel-węgiel i węgiel-tlen, w których rolę katalizatorów odgrywają pincerowe kompleksy kobaltu(II) z ligandami typu PNP. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci trzech publikacji naukowych (**P1-P3**).



Rysunek 1. Schemat przedstawiający struktury badanych pre-katalizatorów kobaltowych oraz produktów końcowych, uzyskanych na drodze katalizacyjnej reakcji pomiędzy silanami a alkinami lub ketonami, stanowiących przedmiot rozprawy doktorskiej.

Pierwsza publikacja cyklu (**P1**) dotyczy opracowania metody dehydrogenującego sprzężenia terminalnych alkinosilanów (sililoacetylenów) z wodorosilanami w obecności kompleksów kobaltu. W ramach przeprowadzonych eksperymentów uzyskano 38 produktów z bardzo dobrą wydajnością procesu (69-99%). Spośród nich 37 zostało scharakteryzowanych po raz pierwszy. W trakcie badań łącznie uzyskano 43 związki chemiczne, wliczając w to również produkty hydrosililowania olefin z dihydro-bis(sililo)acetylenami. Ponadto, silany okazały się bardziej efektywne jako aktywatory pre-katalizatorów lub kompleksów kobaltu niż powszechnie używane związki takie jak LiHBEt_3 , NaHBEt_3 , KHBet_3 czy KOTbu . Dzięki temu możliwe było zredukowanie ilości używanych odczynników. Warto podkreślić, że optymalizacja warunków procesu pozwoliła na jego kontrolę w kierunku wysoce selektywnego otrzymania różnorodnych sililoacetylenów, w tym pochodnych o bardzo złożonej strukturze, tj. trisililo-bis(acetyleny). Co więcej, wszystkie reakcje były prowadzone w możliwie łagodnych warunkach, a jedyny produkt uboczny stanowił cząsteczkowy wodór, co wpłynęło na prostą izolację produktów końcowych.

Druga publikacja cyklu (**P2**) związana jest z hydrosililowaniem wewnętrznych alkinów przy zastosowaniu pincerowych kompleksów kobaltu z ligandami typu PNP, i stanowi kontynuację wcześniej prowadzonych badań nad funkcjonalizacją wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$. Opracowana strategia umożliwia łatwy dostęp do szeregu interesujących (*E*)-winylosilanów (25 produktów, wydajność procesu 52-99%) oraz wycinalnych disililoalkenów (6 produktów, wydajność procesu 71-90%), przy jednoczesnym zachowaniu łagodnych warunków prowadzenia reakcji. Wśród zalet tej metody należy nadmienić doskonałą selektywność w kierunku syn-addycji rozmaitych 1° i 2° silanów do nienasyconego wiązania węgiel-węgiel, obejmując zarówno pochodne aromatyczne oraz alifatyczne. Ponadto, warunki procesu zostały opracowane w taki sposób, aby pominąć użycie jakichkolwiek zewnętrznych aktywatorów. Dodatkowo

zaprezentowano potencjał aplikacyjny zsyntezowanych produktów w kilku przemianach prowadzących do otrzymania ważnych związków organicznych i krzemooorganicznych.

W trzeciej publikacji ujętej w cyklu (**P3**) opisano badania dotyczące wykorzystania kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów reakcji addycji silanów do ugrupowania karbonylowego w ketonach. W rezultacie, opracowano wysoce selektywną metodę syntezy eterów sililowych, które w wyniku hydrolizy przekształcono do odpowiednich drugorzędowych alkoholi (łącznie wyizolowano 23 produkty z wydajnością procesu rzędu 80-99%). Podobnie jak przy omawianych wyżej strategiach, tak i w tym przypadku wodorosilany pełnią rolę substratów oraz aktywatorów. Wśród najważniejszych zalet opracowanej metody wymienić można łagodne warunki prowadzenia reakcji, tolerancję wobec szerokiej gamy podstawników dostarczających lub wyciągających elektrony z pierścienia aromatycznego, czy też prostotę izolacji produktów końcowych.