

STRESZCZENIE

**TRANSITION METAL–FREE
HYDROELEMENTATION OF C=C AND C=O
BONDS WITH P-BLOCK ELEMENTS –
A QUANTUM CHEMICAL
MECHANISTIC STUDY**

MATEUSZ NOWICKI

STRESZCZENIE

Niniejsza praca doktorska jest wynikiem badań nad mechanizmami wybranych reakcji hydrosililowania i hydrogermylowania alkenów oraz hydroborowania związków karbonylowych, katalizowanych lub inicjowanych przez proste związki chemiczne niezawierające metali przejściowych. Mechanizmy te badane były metodami obliczeniowymi chemii kwantowej, przede wszystkim – choć nie wyłącznie – metodami bazującymi na teorii funkcjonału gęstości (DFT), w szczególności hybrydowym funkcjonałem M06-2X. Składa się ona z czterech artykułów.

W pierwszym artykule przedstawiono wyniki badań DFT reakcji hydrosililowania wiązań C=C katalizowanych trietyloborowodorkami. Zaproponowano szczegółowy mechanizm i profil energetyczny dla reakcji styrenu z fenylosilanem oraz opisano struktury geometryczne i elektroniczne punktów stacjonarnych odpowiadających poszczególnym etapom reakcji. Zaproponowany model zaaplikowano również do szeregu innych alkenów i hydrosilanów. Wyniki obliczeń kwantowochemicznych nie tylko dostarczają spójnego wyjaśnienia wysokiej regioselektywności katalizowanej przez NaHBET₃ reakcji hydrosililowania, ale także pozostają w zgodności z eksperymentalnie otrzymanymi wydajnościami w zależności od użytych substratów, co nie tylko dodatkowo wspiera przedstawiony mechanizm, ale także pozwala traktować zastosowaną metodologię jako narzędzie obliczeniowe do przewidywania reaktywności w tego typu układach.

W drugim artykule badane były reakcje winyloarenów z hydrodisiloksanami w obecności trietyloborowodorku sodu. Nie wykryto oczekiwanych produktów hydrosililowania, ponieważ trietyloborowodorku okazały się nie wykazywać aktywności katalitycznej obserwowanej w poprzednich badaniach; zidentyfikowano natomiast produkt formalnego silylowania dimetylosilanem, a trietyloborowodorku zużywane były w ilościach stechiometrycznych. W artykule szczegółowo opisano mechanizm reakcji z uwzględnieniem swobody konformacyjnej ważnych produktów pośrednich oraz krzywizny dwuwymiarowych przekrojów hiperpowierzchni energii potencjalnej. Zidentyfikowano prosty sposób przywrócenia katalitycznego charakteru przemiany i wyjaśniono go w odniesieniu do jej mechanizmu. Przedstawiona reakcja jest przykładem zastosowania prostego związku wolnego od metali przejściowych

w syntezie produktów silylowania, w której łatwopalne odczynniki gazowe zastąpiono wygodniejszym surogatem silanowym.

W trzecim artykule scharakteryzowano trialkilborowodorki sodu jako inicjatory selektywnego hydrogermylowania aromatycznych alkenów. Stwierdzono, że addycja fenylogermananu i difenylogermananu w obecności 10 mol% $\text{NaHB}(\text{sec-Bu})_3$ przebiega w sposób wysoce selektywny dając – w przeciwieństwie do analogicznego procesu hydrosilylowania – produkty β -germylowania. Charakter tego procesu został wyjaśniony przy pomocy obliczeń DFT; zaproponowano, że mechanizm przebiega poprzez trójpodstawiony anion germankowy, którego atak na terminalny winylowy atom węgla jest przyczyną obserwowanej regioselektywności.

W ostatnim artykule przeanalizowano hydroborowanie związków karbonylowych zarówno bez katalizatora, jak i z udziałem KF. Wyniki obliczeń dla kilku potencjalnych ścieżek reakcji zostały zestawione z obliczeniami opartymi na danych eksperymentalnych, co pozwoliło ustalić wieloetapowe mechanizmy i profile energetyczne dla reakcji pinakoloboranu z benzaldehydem i acetofenonem (w obecności KF). Zastosowano pięć różnych poziomów teoretycznych w celu wybrania najbardziej odpowiedniego i opracowania protokołu obliczeniowego do dalszych badań. Po wybraniu najlepiej sprawdzających się metod można było przystąpić do badania układów złożonych z większej liczby atomów, co z kolei pozwoliło na odkrycie wielu ścieżek, tworzących kilka nakładających się na siebie cykli katalitycznych. Mechanizm hydroborowania bez katalizatora i rozpuszczalnika również został przeanalizowany przez pryzmat opracowanej metodologii, co doprowadziło do zupełnie nowego spojrzenia na ścieżki tej i podobnych reakcji, jako że wielocząsteczkowa kaskada transferów wodorku jest bardziej energetycznie preferowana niż czteroczłonowy stan przejściowy.

ABSTRACT

The present PhD thesis is the result of research into the mechanisms of selected hydrosilylation and hydrogermylation reactions of alkenes and hydroboration of carbonyl compounds, catalysed or initiated by simple transition metal– free chemical compounds. These mechanisms were investigated using quantum chemistry computational methods, primarily – but not exclusively – methods based on density functional theory (DFT), especially the hybrid M06-2X functional. It consists of four articles.

The first article presents the results of a DFT study of triethylborohydride-catalysed C=C bond hydrosilylation reactions. A detailed mechanism and energy profile for the reaction of styrene with phenylsilane is proposed and geometric and electronic structures of stationary points corresponding to each step are described. The model proposed is also applied to a number of other alkenes and hydrosilanes. The results of quantumchemical computations not only provide a consistent explanation of the high regioselectivity of NaHBEt₃-catalysed hydrosilylation, but are also in good agreement with the experimental yields depending on the substrates used, hence they not only further support the mechanism presented, but also make a computational toolkit for predicting reactivities.

In the second one, reactions of vinyl arenes with hydrodisiloxanes in the presence of sodium triethylborohydride are studied. The expected hydrosilylation products were not detected because triethylborohydrides did not exhibit catalytic activity observed in previous studies; instead, the product of formal silylation with dimethylsilane was identified, and triethylborohydride was consumed in stoichiometric amounts. In the article, the mechanism of the reaction is described in detail, with due consideration given to conformational freedom of important intermediates and two-dimensional curvature of the potential energy hypersurface cross sections. A simple way to reestablish the catalytic character of the transformation was identified and explained with reference to its mechanism. The reaction presented is an example of the application of a simple transition-metal-free species in the synthesis of silylation products with flammable gaseous reagents replaced by a more convenient silane surrogate.

The third article presents sodium trialkylborohydrides as initiators of selective hydrogermylation of aromatic alkenes. Addition of phenylgermane and diphenylgermane in the presence of 10 mol% of NaHB(*sec*-Bu)₃ is found to proceed in a highly selective manner to give – in contrast to the analogous hydrosilylation process – β -germylated products. The nature of this process was explained with the aid of DFT calculations and it was proposed that the mechanism proceeds via a trisubstituted germanide anion whose attack on the terminal vinyl carbon is the source of selectivity.

The last article examines both catalyst-free and KF-mediated hydroboration of carbonyl compounds. The results of computations for several potential reaction pathways are juxtaposed with experiment-based calculations, which leads to stepwise mechanisms and energy profiles for the reactions of pinacolborane with benzaldehyde and acetophenone (in the presence of KF). Five different levels of theory are employed to select the most applicable theoretical approach and develop a computational protocol for further research. Upon selection of the best-performing methods, larger molecular systems are studied, which brings up multi-pathway, overlapping catalytic cycles. The mechanism of solvent-free, catalyst-free hydroboration of aldehydes is also revisited through the prism of the elaborated methodology, which leads to a whole new perspective on the pathways of this and similar reactions, with a multimolecular cascade of hydride transfers being more energetically favoured than a four-membered transition state.