

mgr Małgorzata Bołt

Wydział Chemii

***Nowe prekursory NHC ligandów karbenowych – synteza i zastosowanie
w katalizie homogenicznej***

*New precursors of NHC carbene ligands - synthesis and application in
homogeneous catalysis*

Streszczenie w języku polskim

W kontekście rosnącego popytu na selektywne metody otrzymywania wolnych od zanieczyszczeń, zwłaszcza metalami ciężkimi, związków organicznych o określonej strukturze konieczne staje się poszukiwanie nowych metod syntetycznych i katalitycznych. Coraz większą uwagę poświęca się kompleksom metali pierwszego szeregu bloku d oraz organokatalizie, która może zapewnić efektywny przebieg reakcji bez udziału metali. Zastąpienie związków metali szlachetnych mniej toksycznymi i tańszymi katalizatorami jest konieczne zarówno ze względów ekonomicznych, jak i ekologicznych. Obecnie jednymi z najbardziej atrakcyjnych układów katalitycznych są te, które bazują na *N*-heterocyklicznych (NHC) ligandach karbenowych. Dzięki swoim cennym właściwościom σ -donorowym i π -akceptorowym oraz szerokim możliwościom ich modyfikacji stanowią one doskonałą alternatywę dla powszechnie używanych fosfin.

Nadrzędnym celem rozprawy doktorskiej jest opracowanie szeregu nowych, ekologicznie uzasadnionych metod syntetycznych umożliwiających wydajną i selektywną syntezę związków o ściśle określonej strukturze. Praca podzielona jest na trzy główne części. Pierwsza dotyczy zaprojektowania i otrzymania szeregu prekursorów NHC ligandów o właściwościach supersterycznych, które w drugim etapie użyte zostały w roli organokatalizatorów wybranych procesów katalitycznych. Ostatnia część obejmuje zastosowanie uzyskanych ligandów do syntezy nowej klasy NHC kompleksów kobaltu. Priorytetem obu badanych ścieżek jest wyeliminowanie drogich i toksycznych metali szlachetnych, a także pełna optymalizacja warunków reakcji. Istotnym aspektem pracy jest również dążenie do uzyskania jak największej kontroli nad przebiegiem wybranych procesów katalitycznych. Prowadzone badania mają także określić zależność pomiędzy zatłoczeniem sterycznym NHC ligandów, a selektywnością prowadzonych reakcji.

Przedstawiona dysertacja naukowa jest zbiorem sześciu publikacji (A1 – A6) będących podstawą postępowania doktorskiego. Tematem przewodnim pracy A1 jest synteza tioestrów katalizowana NHC o dużym zatłoczeniu sterycznym zlokalizowanym przy obu atomach azotu pierścienia imidazolowego. Dzięki zastosowaniu organokatalizatora o właściwościach supersterycznych możliwe było przeprowadzenie reakcji bez konieczności dodatku ko-katalizatora i/lub przenośników protonu. Proponowana metoda umożliwia otrzymywanie

tioestrów bez udziału metalu, przy użyciu zielonego rozpuszczalnika (aceton) i w temperaturze pokojowej, co czyni ją przyjazną dla środowiska. Opracowany protokół organokatalityczny został następnie zastosowany do syntezy niesymetrycznych bis(tioestrów), co szczegółowo opisano w artykule **A2**. W efekcie przeprowadzonych prac otrzymano, wyizolowano i zanalizowano serię nowych związków siarkoorganicznych. Trzecia publikacja naukowa (**A3**) dotyczy modyfikacji γ -merkaptopropylohepta(izobutylo)silsekwioksanu (**SQ-SH**) za pomocą α,β -nienasyconych aldehydów w obecności NHC. Badania prowadzono dwutorowo, tzn. równolegle testowano prowadzenie reakcji w roztworze oraz w ciele stałym z wykorzystaniem młynów kulowych. Opracowane protokoły syntetyczne pozwoliły na uzyskanie dwóch różnych klas produktów: tioestrów oraz adduktów sulfa-Michaela. Finalnie w łagodnych warunkach otrzymano szesnaście nowych pochodnych silsekwioksanowych i udowodniono, że odpowiedni dobór układu reakcyjnego umożliwia skuteczną kontrolę selektywności badanego procesu. Wykazano, że opracowane metodologie posiadają szereg zalet, do których możemy zaliczyć pełną eliminację metali, utleniaczy i innych dodatków, znaczne ograniczenie lub całkowitą eliminację rozpuszczalników, jak również pełną chemoselektywność ułatwiającą izolację produktów końcowych. Kolejne artykuły (**A4 – A6**) dotyczą zastosowania NHC jako ligandów w kompleksach kobaltu. W pracy **A4** przedstawiono syntezę kompleksu kobaltu(II) z NHC ligandem o właściwościach supersterycznych, który z powodzeniem zastosowano w roli katalizatora reakcji hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów oraz wybranych diynów. Opracowana metoda prowadzi selektywnie do powstania produktów niezgodnych z regułą Markownikowa przy niewielkiej ilości katalizatora kobaltu. Dzięki wprowadzeniu NHC o właściwościach supersterycznych udało się uzyskać wysoką selektywność procesu, który może być prowadzony bez udziału rozpuszczalnika. Analogiczne kompleksy z mniejszymi ligandami okazały się mniej efektywne w badanym procesie. W artykule **A5** z kolei opisano układ katalityczny oparty na rozbudowanym ligandzie NHC i oktakarbylniku dikobaltu(0), który umożliwia selektywne hydrosililowanie szerokiego spektrum terminalnych i wewnętrznych alkinów. Opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana zarówno dla trzecio-, jak i drugorzędowych silanów. Porównanie aktywności kompleksu z ligandem NHC o właściwościach supersterycznych do analogów posiadających proste, mniej rozbudowane przestrzennie ligandy wykazało, że zwiększone zatłoczenie steryczne wokół atomu metalu znacząco zwiększa konwersję substratów w badanej reakcji oraz poprawia selektywność procesu w stosunku do produktu Markownikowa. Ostatni artykuł z przedstawionego cyklu (**A6**) opisuje użycie opracowanego uprzednio układu katalitycznego bazującego na oktakarbylniku dikobaltu(0) w reakcji hydrogermylowania alkinów. Opracowana metoda umożliwia syntezę szerokiego spektrum α -winylgermanów, które do tej pory były trudne lub niemożliwe do uzyskania innymi drogami. Udowodniono, że zastosowanie rozbudowanego sterycznie liganda NHC całkowicie zmienia selektywność reakcji i prowadzi do produktu zgodnego z regułą Markownikowa.

Badania opisane w przedstawionej rozprawie doktorskiej zostały wykonane w ramach kierowanego przeze mnie projektu Diamentowy Grant pt. „Nowe prekursorzy NHC ligandów karbenowych o właściwościach supersterycznych – synteza i zastosowanie w katalizie homogenicznej”, finansowanego ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki. Projekt był realizowany w grupie badawczej Prof. UAM dr hab. Patrycji Żak w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.