



UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

„Reaktywność silanów w procesach silylowania
alkenów i alkoholi
w obecności trialkilohydroboranów litowców”

„Reactivity of silanes in silylation of alkenes and alcohols
in the presence of alkali metal trialkylhydroborates”

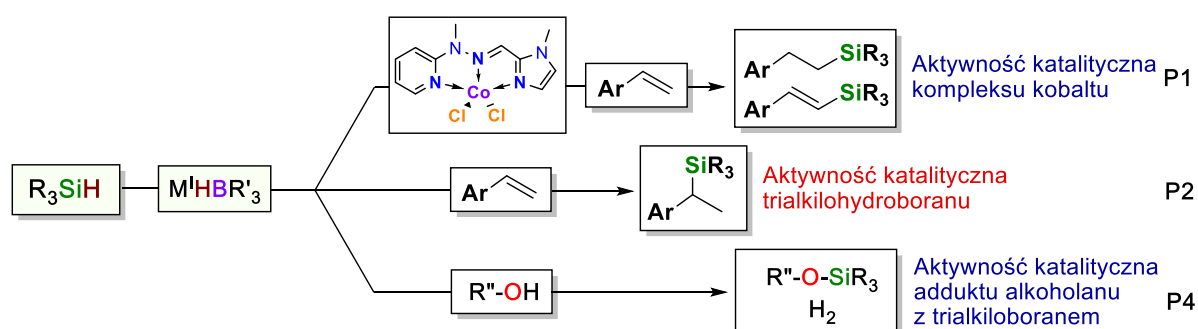
Maciej Zaranek

A. W języku polskim

Trialkilohydroborany litowców stanowią grupę silnie nukleofilowych donorów anionu wodorokowego, używanych w syntezie organicznej i chemii koordynacyjnej jako reduktory. Posiadane przez nie właściwości powodują, że znajdują zastosowanie także jako aktywatory prekatalizatorów, szczególnie kompleksów metali przejściowych czwartego okresu w reakcjach hydrosilylowania. Są to procesy addycji wiązania krzem-wodór do wiązań nienasyconych, przeprowadzane na skalę przemysłową m.in. w produkcji i modyfikacji polisiloksanów.

Celem badań stanowiących treść rozprawy doktorskiej było określenie reaktywności wodorosilanów w reakcjach addycji i sprzęgania w układach katalitycznych powstających w obecności trialkilohydroboranów litowców, ze szczególnym uwzględnieniem przemian, jakim mogą one ulegać pod wpływem środowiska reakcji.

Weryfikację przyjętej hipotezy o możliwej różnej reaktywności wodorosilanów w obecności trialkilohydroboranów litowców przedstawiono w cyklu czterech publikacji (P1-P4) w recenzowanych czasopismach międzynarodowych, w tym trzech prac oryginalnych (P1, P2, P4) oraz jednej przeglądowej (P3), składających się na niniejszą rozprawę.



Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono, że, po pierwsze, trietylohydroboran sodu użyty w układzie reakcyjnym zawierającym kompleks kobaltu(II) jest niezbędny do zajścia reakcji, chociaż sam nie prowadzi do powstania produktów hydrosilylowania niezgodnego z regułą Markownikowa lub dehydrogenującego silylowania będących jej wynikiem w obecności powyższego kompleksu – pełni więc jedynie rolę aktywatora (P1). Po drugie, trietylohydroborany sodu, potasu i litu, wobec braku kompleksów metali, same mogą katalizować

powstanie produktów hydrosililowania winyloarenów i podobnych związków, jednak dając selektywnie produkty zgodne z regułą Markownikowa (**P2**). W kontekście dostępnej wiedzy literaturowej podsumowanej i przedstawionej jako artykuł przeglądowy (**P3**), można stwierdzić, że jest to najprostszy dotychczas opracowany układ katalityczny wykazujący tak wysoką selektywność w tym kierunku. W przypadku, gdy substraty należą do grupy alkoholi, jedyną reakcją, jakiej ulegają z nimi wodorosilany w wyniku dodatku trialkilohydroboranów litowców, a szczególnie tri(*sec*-butylo)hydroboranu sodu, jest dehydrogenujące sprzężenie z utworzeniem alkoksylanów i gazowego wodoru (**P4**).

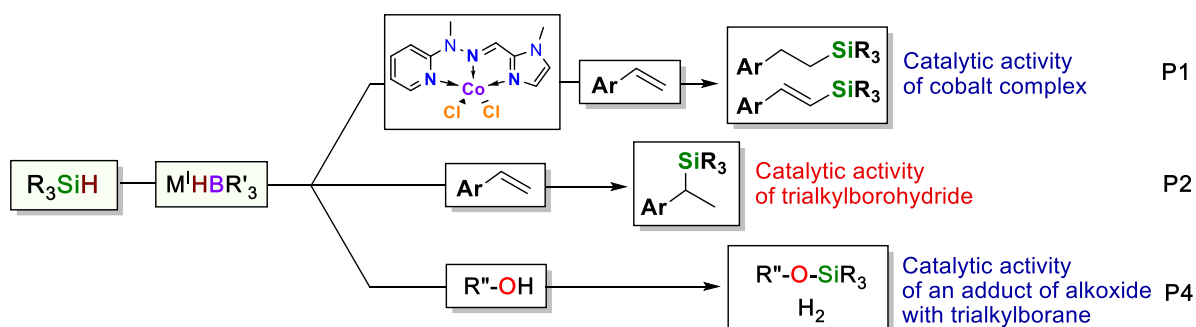
Wykazano w ten sposób, że trialkilohydroborany litowców, będące częstymi czynnikami aktywującymi układy katalityczne oparte na kompleksach metali przejściowych, w odpowiednich warunkach mogą wywierać bezpośredni wpływ na przebieg reakcji. Należy zatem podkreślić, że ich dalsze stosowanie w charakterze aktywatorów powinno być za każdym razem poprzedzone wnikliwą analizą możliwego oddziaływania na badane procesy.

B. W języku angielskim

Alkali metal trialkylhydroborates (trialkylborohydrides) constitute a group of highly nucleophilic hydride donors which find use in organic and coordination chemistry as reducing agents. Because of their properties, they are often used as activators of precatalysts, especially first-row transition metal complexes catalysing hydrosilylation. This reaction is a process of addition of silicon-hydrogen bonds to unsaturated ones, which is applied on an industrial scale in fabrication and modification of polysiloxanes.

The aim of the study described in this very thesis was to determine the reactivity of hydrosilanes in the addition and coupling reactions with the aid of catalytic systems formed in the presence of alkali metal trialkylborohydrides, with particular consideration of possible changes induced to the latter by the reaction environment.

Verification of the hypothesis that different reactivity of hydrosilanes is possible in the presence of alkali metal trialkylhydroborates was shown in a cycle of four publications (**P1-P4**) in peer-reviewed journals of international recognition, making up this thesis, three of which were original research papers (**P1, P2, P4**) and one was a review (**P3**).



On the basis of the results of the research carried out, it was first established that in a reaction system containing cobalt(II) complex, the presence of sodium triethylhydroborate is required for any reaction to happen, although when used alone it does lead to formation of neither anti-Markovnikov hydrosilylation nor dehydrogenative silylation products which are found when the aforementioned complex is used (**P1**). Secondly, triethylhydroborates of sodium, potassium, and lithium, in the absence of any metal complex, can themselves catalyse selective formation of Markovnikov-type products of hydrosilylation of vinylarenes and similar compounds (**P2**). In the light of literature reports which have been summarised and published as a review (**P3**), the catalytic system comprising only triethylhydroborane appears to be the simplest one exhibiting such a high selectivity towards Markovnikov hydrosilylation. If alcohols are substrates, the only reaction taking place when an alkali metal trialkylhydroborate (in particular sodium tri(*sec*-butyl)hydroborate) is added, is dehydrogenative coupling with hydrosilanes yielding alkoxysilanes (**P4**).

It has therefore been shown that alkali metal trialkylborohydrides, which are often used as activators of transition-metal-based catalytic systems, under some conditions can exert direct influence on the reaction pathway. It should be emphasised that each their further use in that role should be preceded by careful consideration of possible influence on the processes of concern.