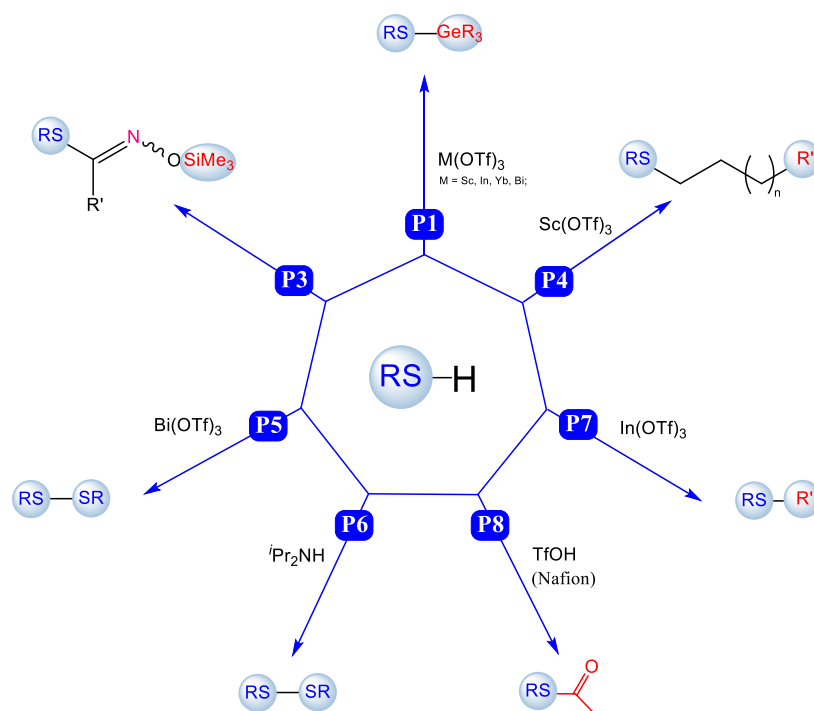


Streszczenie w języku polskim

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Reaktywność tioli w reakcjach addycji i sprzęgania z nienasyconymi związkami organicznymi i metaloidoorganicznymi (Si, Ge, B)” było zbadanie reaktywności tioli w reakcjach z udziałem związków organicznych oraz metaloidoorganicznych (zawierających atomy krzemu, germanu oraz boru), prowadzących do nowych, efektywnych, wydajnych i selektywnych metod syntezy związków siarkoorganicznych. Dodatkowo wszystkie otrzymane pochodne siarkoorganiczne (172 związki), zostały dokładnie scharakteryzowane spektroskopowo.

Na początku planowanych badań zaproponowano hipotezę badawczą, która zakładała, iż właściwy dobór reagentów, katalizatorów (głównie kwasów Lewisa) oraz warunków prowadzenia reakcji, w procesach addycji oraz sprzęgania, pozwoli otrzymać selektywnie, z wysoką wydajnością szeroką gamę funkcjonalizowanych związków organicznych i metaloidoorganicznych, zawierających w swojej budowie także atomy siarki.

Niniejsza praca doktorska opisuje syntezę tioeterów, tioestrów, tiogermananów, imidiotiolanów oraz disulfidów w oparciu o reakcje addycji oraz sprzęgania, w których rolę katalizatorów odgrywają głównie kwasy Lewisa, w postaci triflanów metali. Uzyskane wyniki przedstawiono w 8 publikacjach naukowych (**P1-P8**), przy czym publikacja **P2** to praca przeglądowa związana z badaną tematyką.



Rysunek 1. Schemat przedstawiający ogólne struktury produktów końcowych, otrzymanych w wyniku reakcji tioli z nienasyconymi związkami organicznymi i związkami metaloidoorganicznymi, stanowiących przedmiot rozprawy doktorskiej.

Pierwsza publikacja cyklu (**P1**) dotyczy opracowania nowej metody otrzymywania tiogermananów, będącej pierwszym katalitycznym przykładem syntezy tych pochodnych. W ramach przeprowadzonych eksperymentów otrzymano 19 związków zawierających

ugrupowanie Ge-S (wydajność procesu rzędu 85-95%), stosując jako substraty zarówno tiole aromatyczne, jak i alifatyczne. Należy podkreślić, że wszystkie reakcje prowadzone były w temperaturze pokojowej, a jedynym produktem ubocznym był gazowy izobuten, co w znaczący sposób ułatwiło końcową izolację.

Drugą publikację zgodnie z chronologią opisaną w ramach prac stanowi praca przeglądowa dotycząca katalitycznych metod prowadzących do otrzymania bezpośrednich wiązań krzemu z tlenem, siarką, azotem oraz fosforem (**P2**). Pozwoliła ona doktorantowi na szczegółowe zapoznanie się z dotychczasową literaturą oraz uzyskanie szerszego spojrzenia na omawianą tematykę z zakresu metod tworzenia wiązania krzem-siarka.

Trzecia publikacja cyklu dotyczy opracowania nieznannej dotychczas metody syntezy *N*-trimetylosiloksy alkilimidotioalanów (**P3**). Do zalet tego rozwiązania należy zaliczyć łagodne warunki prowadzenia reakcji, tolerancję wobec szerokiej gamy grup funkcyjnych (otrzymano 38 produktów) oraz bardzo wysoką wydajność procesu (85-99%). Podczas reakcji jedynymi produktami ubocznymi są gazowy amoniak oraz bardzo lotny heksametylodisiloksan, co sprawia, że izolacja produktów końcowych jest bardzo prosta i polega wyłącznie na odparowaniu wyż. wym. związków, rozpuszczalnika oraz nadmiaru heksametylodisilazanu. Należy podkreślić, że dotychczasowe metody otrzymywania zbliżonych pochodnych, opierały się na co najmniej trzy etapowej syntezie.

Czwarta ujęta w cyklu publikacja związana jest z opracowaniem nowej metody otrzymywania tioeterów, przebiegającej na drodze addycji tioli do olefin, w obecności triflanu skandiu(III) (**P4**). W ramach przeprowadzonych eksperymentów otrzymano 33 związki zawierające bardzo szeroką gamę grup funkcyjnych, takich jak trimetylosililowa, hydroksylowa, estrowa, eterowa i inne. Do dalszych zalet omawianego procesu należy zaliczyć również łagodne warunki reakcji (temperatura pokojowa), brak rozpuszczalnika, krótki czas przebiegu reakcji (1-6 godzin) oraz jego wysoką wydajność (80-97%).

W trakcie prowadzonych badań, z wykorzystaniem triflanów metali w chemii związków siarki, niejednokrotnie obserwowano tworzenie się produktów utleniania tioli. W związku z tym, doktorant postanowił zbadać triflany metali, w kontekście ich aktywności w wyżej wymienionym procesie. Ponadto, w czasie testowania *N,N*-dimetyloalliloaminy w reakcji hydrosulfidowania, jako jedyny produkt zaobserwowano symetryczny disulfid. Wynik ten, skłonił także doktoranta do zbadania wpływu amin w reakcji sprzęgania tioli. W rezultacie, opracowano dwie, nowe metody syntezy symetrycznych disulfidów aromatycznych, a uzyskane wyniki stanowią treść publikacji **P5** oraz **P6**.

W nawiązaniu do wcześniej opublikowanych badań z zakresu sprzęgania tioli ze związkami organicznymi, zwrócono szczególną uwagę na możliwość wykorzystania triflanów metali, jako katalizatorów reakcji *S*-alkilowania oraz *S*-acylowania. Badania te, zaowocowały opracowaniem dwóch nowych metod: *S*-benzylowania tioli katalizowanej przez triflan indu(III) (**P7**) oraz *S*-acylowania tioli w obecności kwasu triflowego (**P8**). Łącznie, w ramach wykonanych eksperymentów otrzymano 48 niesymetrycznych tioeterów oraz 17 tioestrów. W przypadku reakcji tioestryfikacji zademonstrowano również możliwość zastosowania układów heterogenicznych w postaci Nafionu, jako katalizatora tego procesu.