

***„Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro-
i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii”***

Dr inż. Jędrzej Walkowiak

Do wniosku o przeprowadzenie procedury habilitacyjnej

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowią cykl publikacji naukowych
wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora



**UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Poznań, 2019

Spis treści

1. Dane personalne	4
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	5
4. Charakterystyka głównych osiągnięć naukowych będących podstawą wniosku.....	5
Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):	5
„Zastosowanie zrównoważonej katalizy w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych”	5
4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe	5
4.2 Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.....	8
4.2.1 Wprowadzenie	8
4.2.2 Cel rozprawy habilitacyjnej	13
4.2.3. Zastosowanie zielonych rozpuszczalników w syntezie alkenylosilanów i alkenyloboranów	14
4.2.4. Zrównoważona gospodarka atomowa w chemii związków boro- i krzemooorganicznych	26
4.2.5. Reakcje <i>one pot</i> w syntezie organicznej.....	30
4.2.6 Podsumowanie wyników i wnioski	36
4.2.7 Literatura	39
5. Przebieg pracy naukowo - badawczej.....	43
6. Aktualne plany badawcze	48

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **JĘDRZEJ WALKOWIAK**
Data i miejsce urodzenia: 26 Września 1981, Poznań, Polska
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Centrum Zaawansowanych Technologii
ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań
Stanowisko: Adiunkt



ORCID: 0000-0003-3683-8836

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

2016 – 2018 Studia podyplomowe MBA

Dwuletnie studia podyplomowe MBA „Zarządzanie Szkołą Wyższą” realizowane przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

2014 – Sierpień – Wrzesień – SIMS – Science Infrastructure Management Support

Dwumiesięczny staż w renomowanych jednostkach w Polsce, Niemczech (Fraunhofer Gessellschaft, TU Dresden) i w USA (Centrum Badawczo-Rozwojowe IBM) – mający na celu zapoznanie się z zarządzaniem jednostkami naukowo-badawczymi. Program realizowany był przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

25 Wrzesień 2009 – Doktor nauk chemicznych

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Nowe katalityczne reakcje sprzęgania winylosilanów i winyloboranów w syntezie związków boro- i borokrzemooorganicznych”.

Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniec

Praca doktorska na wniosek jej recenzentów uzyskała wyróżnienie przez Radę Wydziału Chemii UAM oraz zdobyła wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej, a także pierwsze miejsce w konkursie INNEO – na najbardziej innowacyjne prace doktorskie.

2005 – 2009 Studia doktoranckie

4-letnie studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

17 Czerwca 2005 – Magister inżynier z zakresu technologii chemicznej

Tytuł pracy magisterskiej: „Impregnacja powierzchni krzemionek in situ w zawiesinach naturalnego lateksu”.

Promotor: Prof. dr hab. Andrzej Krysztafkiewicz

2000 – 2005 Studia magisterskie z technologii chemicznej, w zakresie: technologii chemicznej organicznej

5-letnie studia magisterskie na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej
Studia magisterskie ukończone z wyróżnieniem: *Maxima Cum Laude* – najlepszy absolwent Wydziału Technologii Chemicznej PP w roku akademickim 2004/2005.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

01. 04. 2017 – 31.12.2018	Koordynator bloków chemicznych w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
02. 11. 2011 – obecnie	Adiunkt (etat naukowy) w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
18. 01. 2011 – 17. 01. 2012	Staż podoktorski na RWTH Aachen (Niemcy) w Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, w grupie prof. dr. Waltera Leitnera, w ramach projektu SYNFLOW Large-scale integrating project 246461, 7 Program Ramowy UE
01. 11. 2009 – 30. 09. 2011	Adiunkt (etat naukowy) w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
01. 10. 2005 – 30. 09. 2009	Studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

4. Charakterystyka głównych osiągnięć naukowych będących podstawą wniosku

Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl publikacji naukowych zatytułowany:

„Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii”

4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

Osiągnięcie naukowe zaprezentowane w ramach niniejszego wniosku stanowi cykl publikacji **H1 – H7**. Prace opublikowano w latach 2017-2019, a ich cykl przedstawiono w poniższym zestawieniu. Prace te zebrane zostały w załączniku 6.

Jadwiga Pyziak, **Jędrzej Walkowiak**, Bogdan Marciniec*
“Recent Advances in Boron-Substituted 1,3-Dienes Chemistry: Synthesis and Application”
Chem. Eur. J., **2017**, 23, 3502-3541, DOI: 10.1002/chem.201602124
IF^I = 5,160; IF^{II} = 5,160; IF^{III} = 4,950; MNiSW^{IV} = 40.

[H1]

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu jej koncepcji, udziale w pisaniu poszczególnych sekcji pracy dotyczącej syntezy i wykorzystania nienasyconych związków boroorganicznych, dyskusji finalnej wersji manuskryptu oraz przeprowadzeniu korekty pracy po uwagach recenzentów. Udział własny = 40%

Jędrzej Walkowiak, Giancarlo Francio, Walter Leitner

[H2]

“Supercritical Fluids as Advanced Media for Reaction and Separation in Homogeneous Catalysis”

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Rozdział w książce *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, 3 ed.; B. Cornils, W. A. Hermann, M. Beller, R. Paciello, Ed. (2018), pp. 1221-1258, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN13: 9783527328970, DOI: 10.1002/9783527651733.ch20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu literaturowego rozeznania dotyczącego procesów w nadkrytycznych rozpuszczalnikach, napisaniu pierwszej wersji rozdziału oraz udziale w koncepcji pracy przeglądowej. Udział własny = 40%

Kinga Stefanowska, Adrian Franczyk, Jakub Szyling, Katarzyna Salamon, Bogdan Marciniak, **Jędrzej Walkowiak***

“An effective hydrosilylation of alkynes in supercritical CO₂ – A green approach to alkenyl silanes”

J. Catal. **2017**, 356, 206-213, DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.005

[H3] IF^I = 6,759; IF^{II} = 6,759; IF^{III} = 7,502; MNiSW^{IV} = 45.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, metodologii prowadzenia reakcji oraz badań fazowych w nadkrytycznym CO₂, interpretacji uzyskanych rezultatów, przeprowadzeniu części eksperymentów oraz analiz spektroskopowych produktów, dyskusji wyników, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Udział własny = 45%

Jakub Szyling, Adrian Franczyk, Kinga Stefanowska, **Jędrzej Walkowiak***

“A recyclable Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃/PEG catalytic system for regio- and stereoselective hydroboration of terminal and internal alkynes”

Adv. Synth. Catal. **2018**, 360, 2966-2974, DOI: 10.1002/adsc.201800409

[H4] IF^I = 5,123; IF^{II} = 5,123; IF^{III} = 5,029; MNiSW^{IV} = 45.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, metodologii ich realizacji, interpretacji uzyskanych rezultatów, przeprowadzeniu części procesów powtórzeniowych, analizie spektroskopowej produktów, dyskusji wyników, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Udział własny = 50%

Jędrzej Walkowiak* Katarzyn Salamon, Adrian Franczyk, Kinga Stefanowska, Jakub Szyling, Ireneusz Kownacki

“Pt-Catalyzed Hydrosilylation of 1,3-Diynes with Triorganosilanes: Regio- and Stereoselective Synthesis of Mono- or Bis-silylated Adducts”

J. Org. Chem. **2019**, 84, 2358-2365, DOI: 10.1021/acs.joc.8b03143

[H5] IF^I = 4,805; IF^{II} = 4,805; IF^{III} = 4,313; MNiSW^{IV} = 40.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, metodologii procesu mono- i bishydrosililowania sprzężonych 1,3-diyków, zaplanowaniu badań do realizacji, wykonaniu części syntez, interpretacji uzyskanych rezultatów oraz analiz spektroskopowych produktów, dyskusji wyników, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Udział własny = 45%

Jakub Szyling, **Jędrzej Walkowiak***

“Effective one-pot synthesis of (E)-poly(vinyl arylenes) via trans-borylation/Suzuki coupling protocol”

Green Process Synth. **2017**, 6, 301-310, DOI: 10.1515/gps-2016-0217

[H6]

IF^I = 0,736; IF^{II} = 0,736; IF^{III} = 1,170; MNiSW^{IV} = 20.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, metodologii syntezy polimerów aryleno-winylenowych na drodze reakcji one-pot, zaplanowaniu badań, a także wykonaniu części eksperymentów, interpretacji uzyskanych rezultatów, ich dyskusji oraz na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Udział własny = 65%

Jakub Szyling, Adrian Franczyk, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniak, **Jędrzej Walkowiak***

“A stereoselective synthesis of (E)- or (Z)-β-arylvinył halides via a borylative coupling/haloborylation protocol”

Org. Biomol. Chem. **2017**, 6, 301-310, DOI: 10.1039/c7ob00054e (Praca wyróżniona wewnętrzną okładką numeru)

[H7]

IF^I = 3,423; IF^{II} = 3,423; IF^{III} = 3,138; MNiSW^{IV} = 35.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu ich realizacji, a także wykonaniu części eksperymentów, interpretacji uzyskanych rezultatów, ich dyskusji, jak również na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Udział własny = 60%

Sumaryczny Impact Factor (IF): IF^I = 26,006 IF^{II} = 26,606 IF^{III} = 26,102

Średni IF dla 6 prac (H1, H3-H7): IF^I = 4,334 IF^{II} = 4,334 IF^{III} = 4,350

Sumaryczna wartość pkt MNiSW: 225^{IV}

*- jako autor do korespondencji;

Impact Factor (IF) czasopism podano następująco: IF^I = bieżący, IF^{II} = zgodnie z rokiem opublikowania, IF^{III} = z okresu ostatnich pięciu lat; punkty MNiSW^{IV} (2013-2016).

Analiza scjentometryczna dorobku naukowego (dane opublikowane na dzień 11.04.2019)

Parametr	Baza bibliograficzna	Web of Science (WoS)	Scopus
łączna liczba publikacji		28	30
Indeks Hirscha		7	8
Liczba cytowań publikacji		179	193
Liczba cytowań bez autocytowań		128	140
Liczba publikacji z listy filadelfijskiej		28	
Całkowita liczba publikacji		35	
Liczba publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:		7	
Liczba patentów:		6	
Liczba zgłoszeń patentowych:		3	
Całkowity sumaryczny Impact Factor IF:		IF ^I = 119,293; IF ^{II} = 115,662; IF ^{III} = 115,277	
Sumaryczny Impact Factor po doktoracie:		IF ^I = 98,666; IF ^{II} = 97,811 IF ^{III} = 96,484	

4.2 Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Autoreferat pt. „*Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii*”, będący przedmiotem wniosku habilitacyjnego składa się z sześciu publikacji [H1, H3-H7] oraz rozdziału w książce [H2]. Prace [H1-H2] stanowią przegląd literaturowy dotyczący syntezy i zastosowania nienasyconych związków boroorganicznych oraz nowoczesnego i zielonego rozpuszczalnika, jakim jest CO₂ w stanie nadkrytycznym, w szeroko pojętej stosowanej katalizie. Pozostałe artykuły, zawierają oryginalne badania opisujące syntezę i dalsze wykorzystanie nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, uwzględniają wybrane aspekty zielonej i zrównoważonej chemii oraz katalizy [H3-H7]. Celem podjętych badań było opracowanie ekologicznych, efektywnych, produktywnych i innowacyjnych metod, z wykorzystaniem związków metaloidoorganicznych, z zachowaniem wybranych prawideł Zielonej Chemii i zrównoważonego rozwoju.

Niniejszy komentarz przedstawia zwięzły opis uzyskanych rezultatów i nie stanowi pełnej ich charakterystyki. Szczegóły dotyczące stosowanej metodologii badawczej, dane liczbowe i krystalograficzne, tabele, równania reakcji, metodyka pracy w warunkach wysokociśnieniowych, zawarte są w załączonych publikacjach i materiałach uzupełniających (*supporting information*) do tych prac (załącznik nr 6.). Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono pogrubionymi symbolami, np. **H1**, a pozostałe cytowane pozycje bibliograficzne, także autora niniejszej rozprawy, numerowane są według kolejności ich występowania.

4.2.1 Wprowadzenie

4.2.1.1. Zrównoważony rozwój, a kataliza homogeniczna

XXI wiek w swoich pierwszych dwóch dekadach, charakteryzuje się coraz większą świadomością ekologiczną i koniecznością ograniczenia zużycia energii, ilości odpadów generowanych podczas wytwarzania różnorodnych materiałów, a także ich użytkowania. Naciski ze strony ustawodawców dotyczące ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, lotnych rozpuszczalników organicznych, ukierunkowane są między innymi na opracowywanie ekonomicznych, produktywnych, przyjaznych środowisku technologii i procesów. Z tego też powodu zwłaszcza przed przemysłem chemicznym, czy farmaceutycznym, tak istotnie wpływającym na otaczające nas środowisko, stoją niebagatelne wyzwania dotyczące tworzenia, innowacyjnych, zrównoważonych i zielonych technologii, które wymagają zmiany podejścia do powszechnie stosowanych rozwiązań.

Opublikowana w 1987 roku pierwsza definicja zrównoważonego rozwoju, zakłada iż: *powinien on odpowiadać obecnym potrzebom, nie ograniczając zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania ich potrzeb.*^[1] Ta dość ogólna i filozoficzna koncepcja, w przypadku procesów chemicznych pozostaje w ścisłej korelacji z założeniami Zielonej Chemii i jej dwunastoma zasadami (Tabela 1).^[2] Zrównoważone procesy, to świadome projektowanie technologii, których celem jest ich intensyfikacja pod względem produktywności, ograniczenia stosowania niebezpiecznych dla środowiska reagentów i rozpuszczalników, miniaturyzacja technologii, uproszczenie procedur separacji produktów z mieszanin poreakcyjnych, redukcja ilości etapów prowadzących do pożądanego produktu i operacji jednostkowych, czy też opracowanie procedur pozwalających na

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

wielokrotne wykorzystanie tej samej porcji katalizatora.^{[3] [4] [5]} Widać zatem, iż paradygmaty Zielonej Chemii stanowią swoiste narzędzia pozwalające na tworzenie zrównoważonych technologii, są z nimi ściśle powiązane. Zasady te, po raz pierwszy sformułowane przez Anastasa,^[2] a następnie reinterpretowane przez Poliakoffa,^[6] pozwalają zaprojektować proces tak, aby był on jak najbardziej efektywny i przyjazny środowisku (Tabela 1).

Tabela 1. Reguły Zielonej Chemii.^[2, 6]

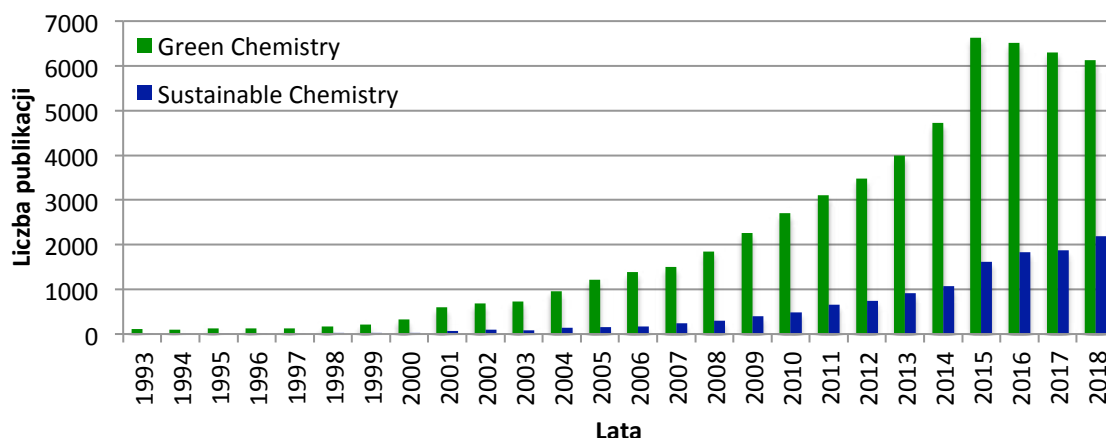
1. Zapobieganie powstawaniu odpadów jest lepsze niż ich przeróbka i utylizacja.
2. Ekonomia atomowa – synteza powinna maksymalizować udział wszystkich reagentów.
3. Synteza i stosowanie chemikaliów mniej niebezpiecznych dla życia i środowiska.
4. Produkty powinny charakteryzować się brakiem toksyczności lub niską toksycznością.
5. Stosowanie bezpiecznych rozpuszczalników i reagentów. Wykorzystanie katalizatorów i biokatalizatorów.
6. Efektywne wykorzystanie energii.
7. Należy minimalizować użycie środków pomocniczych tj. rozpuszczalniki i środki do rozdziału.
8. Wykorzystanie surowców ze źródeł odnawialnych.
9. Unikanie procesów derywatywacji.
10. Wykorzystanie możliwości degradacji zużytych produktów.
11. Monitoring przebiegu procesów technologicznych w czasie rzeczywistym.
12. Zapewnienie właściwego poziomu bezpieczeństwa chemicznego.

Biorąc pod uwagę ilość odpadów, która wytwarzana jest podczas produkcji wysokoprzetworzonych produktów (*fine chemicals*), czy farmaceutyków, odpowiednio 5-50 i 25-100 kg na kilogram końcowego produktu, pojawia się konieczność tworzenia nowoczesnych technologii pozwalających na ograniczenie ilości stosowanych rozpuszczalników, zarówno w syntezie, jak i rozdziale. Recykling reagentów, katalizatorów i rozpuszczalników, a także generowanie jak najmniejszej ilości produktów ubocznych, przy jak najlepszej ekonomii atomowej procesu są niezwykle pożądane.^[7] Należy podkreślić, iż większość reakcji chemicznych (~90%) zachodzi właśnie przy udziale katalizatorów, które umożliwiają z jednej strony obniżenie energii aktywacji procesu oraz czasu potrzebnego do przebiegu reakcji, z drugiej nierzadko wpływają na jej selektywność i wydajność. Kataliza homogeniczna, dzięki możliwościom modyfikacji struktury katalizatora, poprzez właściwy (strukturalny, elektronowy) dobór ligandów, a także brak barier związanych z kontaktem reagentów z centrum aktywnym katalizatora, pozwala nierzadko uzyskać produkty z wyższymi selektywnościami i wydajnościami, w porównaniu do katalizy heterogenicznej, o czym świadczą wysokie wartości TON (*Turn Over Number*) i TOF (*Turn Over Frequency*).

Kataliza homogeniczna obarczona jest też wadami, wynikającymi przede wszystkim z konieczności stosowania znacznych ilości lotnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych, dla zapewnienia jednorodności układu, a także problemami związanymi z wielokrotnym wykorzystaniem katalizatorów, zwykle opartych na kosztownych metalach przejściowych. Dlatego też jej udział w procesach przemysłowych jest niewielki w zestawieniu z katalizą heterogeniczną. Aby zmienić te proporcje, konieczne jest zastosowanie reguł zrównoważonej katalizy. Integracja reakcji z procesem rozdziału produktów, immobilizacja katalizatora, umożliwiająca jego wielokrotne wykorzystanie, przy zachowaniu jego molekularnego charakteru, ograniczenie ilości toksycznych rozpuszczalników organicznych poprzez zastosowanie nowoczesnych, zielonych mediów reakcyjnych oraz uproszczenie całego procesu, to tylko wybrane aspekty zrównoważonego rozwoju, które umożliwiają intensyfikację procesu w kierunku jak najwyższych wartości TON.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

W ostatnim dwudziestoleciu obserwuje się wyraźny wzrost liczby publikacji dotyczących zielonej i zrównoważonej chemii. Zestawienie uzyskane w bazie SCOPUS po wprowadzeniu pojęć: *Green Chemistry* lub *sustainable chemistry*, pokazuje ekspozycyjny przyrost prac dotyczących tej tematyki. Ponadto nie zawiera ono wszystkich publikacji, które koncepcyjnie wpisują się w założenia tego obszaru, ale pojęcia tego nie wyartykułowują lub inaczej je formułują (Rys. 1).



Rys. 1. Liczba publikacji na przestrzeni 25-lecia (1993-2018) zawierających koncepcję *Green Chemistry* i *Sustainable Chemistry* określone na podstawie bazy SCOPUS (22.03.2019 r.).

Procesy zrównoważonej katalizy wykorzystane zostały w wielu reakcjach takich jak metateza olefin,^[8] uwodornienie,^[9] hydroformylacja,^[10] a także sprzęganie Hecka, Suzuki lub Sonogashira.^[11] Dotyczą one różnych aspektów Zielonej Chemii: od zamiany rozpuszczalników na nowoczesne media reakcyjne,^[12] [H2] immobilizacji katalizatorów i ich odzysku,^[7b, 13] aż po prowadzenie efektywnych procesów w warunkach *one pot*, przepływowych lub powtórzeniowych z bezpośrednią analizą strumienia produktów.^[13-14] Zagadnienia wykorzystania nowoczesnych rozpuszczalników, takich jak ciecze jonowe, czy fluidy w stanie nadkrytycznym, ograniczenie ilości koniecznych etapów syntezy i rozdziału, w celu uzyskania pożądanego produktu, a także miniaturyzacja technologii to jedne z najważniejszych trendów zrównoważonej katalizy, aktualnie intensywnie rozwijanych (Rys. 2).



Rys. 2. Etapy tworzenia procesu w myśl zasad Zielonej Chemii i zrównoważonego rozwoju.

4.2.1.2. Zastosowanie zrównoważonych procesów katalitycznych w syntezie związków boro- i krzemooorganicznych

Synteza nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych została opisana w szeregu prac przeglądowych [H1].^{[15],[16]} Większość reakcji, w celu zapewnienia odpowiedniej stereo- i regioselektywności procesu wymaga stosowania katalizatorów, najczęściej molekularnych kompleksów metali przejściowych, które umożliwiają tworzenie konkretnego izomeru – produktu z możliwie najwyższą wydajnością. Ponadto, zastosowanie katalizatora jest często warunkiem *sine qua non* dla przebiegu procesu, obniża jego energię aktywacji i ukierunkowuje reakcję na tworzenie pożądaných produktów.

W zespole poznańskim, pod kierunkiem prof. Bogdana Marcińca, od wielu lat prowadzi się badania z zakresu syntezy nienasyconych i nasyconych związków metaloidoorganicznych (krzemo-, boro-, germanoorganicznych) na drodze katalitycznych przemian hydrometalacji,^[16e, 17] sprzęgania winylometaloidów z olefinami,^[18] alkinami,^[19] czy też związkami posiadającymi wiązania heteroatom-wodór (w alkoholach, silanolach, kwasach boronowych, aminach),^[20] kodimeryzacji winyloboranów z alkinami^[21] oraz metatezy.^[22] Reakcje te, tak jak większość procesów zachodzących z udziałem związków metaloidoorganicznych przebiegają w warunkach homogenicznych, z udziałem katalizatorów, z których zdecydowana większość to molekularne połączenia koordynacyjne metali przejściowych, takich jak Pt, Ru, Rh, Ir. Ich wysoka cena, a jednocześnie niemożliwość recyklingu w typowych warunkach katalizy homogenicznej, muszą być zrównoważone przez wartość finalnego produktu z grupy tzw. *fine chemicals*, który dzięki obecności różnych grup metaloidoorganicznych posiada ściśle określone właściwości fizyko-chemiczne, a także może być modyfikowany na drodze katalitycznych i nekatalitycznych procesów sprzęgania lub demetalacji.^[18c, 23] Literaturowe doniesienia dotyczące syntezy nienasyconych związków krzemo- i boroorganicznych pokazują, iż w większości przypadków, procesy te nie są realizowane zgodnie z założeniami zrównoważonej katalizy, a ilość substancji pomocniczych (soli, zasad, ligandów), katalizatorów, rozpuszczalników stosowanych do reakcji i separacji produktów nie jest w żaden sposób zoptymalizowana. Nie są podejmowane próby zawracania części komponentów, czy też katalizatorów, a same reagenty są często toksyczne oraz kłopotliwe w użyciu, ze względu na ich wrażliwość na tlen i wilgoć [H1].

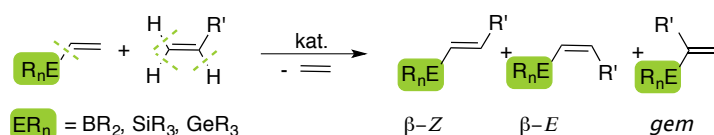
W ramach niniejszej pracy habilitacyjnej skupiono się na dwóch procesach, które z sukcesem rozwijane są w Centrum Zaawansowanych Technologii i na Wydziale Chemii UAM: hydrometalacji (hydroborowaniu i hydrosililowaniu) alkinów [H3-H5]^[17g, 24] oraz sprzęganiu winylometaloidów z olefinami [H6, H7], mając na uwadze poszukiwanie przyjaznych środowisku i zrównoważonych dróg syntezy nienasyconych związków metaloidoorganicznych, zgodnie z wybranymi regułami Zielonej Chemii. Z zasadami tymi miałem okazję zapoznać się podczas stażu podoktorskiego na ITMC RWTH Aachen w zespole prof. Waltera Leitnera, realizując prace z zakresu uwodornienia enamidów w warunkach przepływowych z wykorzystaniem CO₂ jako fazy ruchomej/transportującej.^[14]

Reakcje trans-metalacji (sililującego, borylującego sprzęgania), które zostały odkryte oraz są od wielu lat z sukcesem rozwijane w zespole prof. Marcińca, polegają na aktywacji wiązania węgiel-metaloid w winylometaloidzie (winylosilanie, winyloboranie, winylogermananie) oraz węgiel-wodór w olefinie. Zachodzą one zgodnie z mechanizmem insercji-eliminacji, w którym to kluczowym etapem jest wytworzenie wiązania pomiędzy metalem, a metaloidem (TM-E). Proces ten prowadzi do otrzymania trzech możliwych nienasyconych produktów, z jednoczesnym wydzieleniem etylenu, jako łatwo usuwalnego produktu ubocznego.^[18e] Utworzenie konkretnego izomeru uzależnione jest od

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

wielu czynników, między innymi od rodzaju winylometaloidu i olefiny, względów elektronowych, sterycznych, a także warunków reakcji. Dla przykładu, regioselektywność procesu silylującego sprzęgania wlosilanów z winylboranami jest zależna od temperatury. W temperaturze 0 °C reakcja przebiega z utworzeniem produktu geminalnego w zdecydowanej przewadze, podczas gdy w podwyższonej temperaturze zwiększa się udział 1,2-izomeru o konfiguracji (E) (Rys. 3).^[25] Reakcje te najczęściej przebiegają z wykorzystaniem hydrydowych kompleksów rutenu – [RuCl(H)(CO)(PCy₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃] lub kompleksów posiadających wiązanie metal – metaloid.

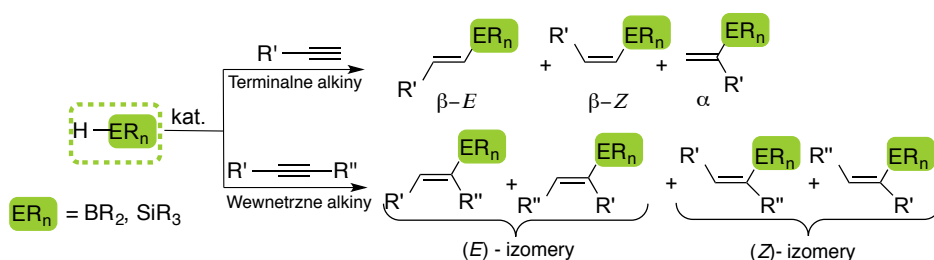
Konieczność stosowania dużej ilości katalizatora (co najmniej 2 % molowe), a także problemy z jego recyklingiem oraz aplikacja nieprzyjaznych środowisku naturalnemu rozpuszczalników (toluen, benzen) zapewniających homogeniczność procesu, stanowią największe ograniczenia w wykorzystaniu tego procesu na większą skalę.



Rys. 3. Trans-metalacja olefin z winylometaloidami w obecności kompleksów metali przejściowych.

Reakcje hydrometalacji, które znalazły realne zastosowanie w procesach przemysłowych, polegają na addycji związków zawierających wiązania heteroatom-wodór do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom i mogą zachodzić bez udziału katalizatora, zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym, homolitycznym, jak i z udziałem katalizatorów (mechanizm heterolityczny), z których to kompleksy metali przejściowych są najczęściej stosowane.^[16e, 26]

Hydroborowanie i hydrosilylowanie alkinów, które przeważnie zachodzi niezgodnie z regułą Markownikowa, prowadzi do otrzymania nienasyconych produktów odpowiednio alkenyloboranów lub alkenylosilanów, takich samych jak w procesie borylującego lub silylującego sprzęgania (Rys. 4 vs. Rys. 3). Proces hydrosilylowania, czy hydroborowania najczęściej przebiega na drodze *cis*-addycji wodorosilanu lub wodoroboranu do wiązania wielokrotnego C≡C z wytworzeniem w przewadze produktu β -addycji. W zależności od rodzaju katalizatora, właściwości elektronowych reagentów, a także ich struktury, produkty α -addycji mogą również pojawiać się w mieszaninie reakcyjnej, podobnie jak produkty dehydrogenującego silylowania, czy też borylowania.

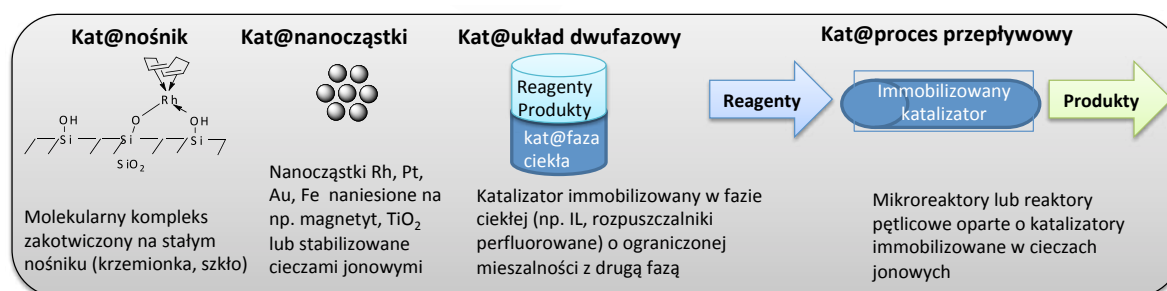


Rys. 4. Produkty reakcji katalitycznej hydrometalacji (hydrosilylowania i hydroborowania) terminalnych i wewnętrznych alkinów.

Zużycie platyny, w przemyśle silikonów, w których syntezie reakcja hydrosilylowania odgrywa znaczącą rolę (np. sieciowanie kauczuków silikonowych) wynosi ponad 6 ton rocznie, co stanowi ~3 % rocznej, światowej produkcji platyny. Istotna jest też konsumpcja innych kompleksów metali przejściowych zwłaszcza Rh i Ir w procesach hydroborowania, czy hydrosilylowania nienasyconych wiązań C-C, C=O, czy C=N w olefinach, alkinach, związkach karbonylowych i iminach. Uzyskanie wysokich wartości TON oraz właściwa selektywność procesu przedkładana jest nad zagadnienia

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

związane ze zrównoważonym rozwojem i Zieloną Chemią. Hydrometalacja jest procesem, w którym produkty tworzone są ze 100% atomową ekonomią (brak produktów ubocznych), a dobór warunków reakcji i rodzaj katalizatora odgrywają decydującą rolę w syntezie konkretnego regioizomeru. Ta atomowa gospodarka, wpisuje się w założenia Zielonej Chemii, jednak, aby uprościć proces wydzielenia produktów z mieszaniny poreakcyjnej, powinien być on tak zaprojektowany, aby uzyskać konkretny stereo- i regioizomer. Tylko wówczas można mówić o spełnieniu tej zasady. Jeszcze mniej uwagi poświęca się innym aspektom zrównoważonego rozwoju dotyczącym odzyskowi i powtórnemu wykorzystaniu katalizatora w chemii związków boro- i krzemoorganicznych. W tym przypadku immobilizacja kompleksów w cieczach jonowych, na nośniku stałym lub zastosowanie nanocząstek były do tej pory stosowane w procesach powtórzeniowych (*repetitive batch*) lub przepływowych (*continuous flow*).^{[15a, 20a, 27],[28],[29]} Zdecydowana większość przykładów dotyczy hydrosililowania i hydroborowania olefin. Uzyskane wyniki pozwalają na wielokrotne wykorzystanie jednej porcji katalizatora w cyklach powtórzeniowych, przy zachowaniu jego dużej aktywności i stabilności, o czym świadczą wysokie wartości TON. W ramach tych prac wykorzystuje się powinowactwo kompleksów metali przejściowych do cieczy jonowych, czy też dokonuje się modyfikacji strefy koordynacyjnej poprzez wprowadzenie grup zwiększających powinowactwo do rozpuszczalnika, w którym katalizator jest immobilizowany (ligandy z podstawnikami jonowymi), czy umożliwiającymi jego zakotwiczenie na powierzchni nośnika (Rys. 5).



Rys. 5. Sposoby immobilizacji katalizatorów wykorzystywane w reakcjach hydrosililowania i hydroborowania.

Ważnym aspektem jest także eliminacja toksycznych rozpuszczalników organicznych w procesach hydrometalacji i sprzęgania. Badania realizowane w ramach projektu LIDER, którego byłem kierownikiem, dotyczyły wykorzystania sprężonego CO₂ lub CO₂ w stanie nadkrytycznym, cieczy jonowych, ciekłych polimerów oraz układów dwufazowych opartych na tych rozpuszczalnikach w syntezie alkenyloboranów i alkenylosilanów na drodze reakcji hydrometalacji alkinów oraz sprzęgania olefin z winylometaloidami [H3-H4].^[24, 30] Uzyskane wyniki stanowią przykłady aplikacji zielonych rozpuszczalników do prowadzenia procesów w warunkach powtórzeniowych, ze zintegrowanym rozdziałem m.in. na drodze ekstrakcji nadkrytycznym CO₂ i okazały się być jednymi z najbardziej efektywnych układów opisanych do tej pory w literaturze naukowej.

4.2.2 Cel rozprawy habilitacyjnej

Mając na uwadze niewielką liczbę doniesień literaturowych dotyczących procesów katalitycznych w syntezie nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, które realizowane byłyby z uwzględnieniem zasad Zielonej Chemii i zrównoważonego rozwoju, a także duże znaczenie tych związków w różnego typu reakcjach demetalacji i sprzęgania, prowadzących do otrzymania wysokoprzetworzonych chemikaliów (tzw. *fine chemicals*), czy też nowoczesnych materiałów o ściśle określonych właściwościach, jak również coraz większą świadomość eksperymentatorów i przemysłu

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

dotyczącą tworzenia przyjaznych środowisku, a zarazem efektywnych technologii syntezy chemikaliów, wyznaczono cel niniejszej pracy habilitacyjnej. **Przedmiotem prowadzonych badań, było opracowanie nowych metod syntezy nienasyconych związków boru i krzemu w oparciu o reakcje hydrometalacji (hydrosililowania i hydroborowania) alkinów i borylującego sprzęgania winyloboranów z olefinami, a także ich dalszego zastosowania w procesach sprzęgania Suzuki i halodoborylacji z wykorzystaniem wybranych reguł Zielonej Chemii.** Nadrzędnym celem było zatem opracowanie innowacyjnych i efektywnych protokołów syntetycznych poprzez:

- eliminację lub ograniczenie ilości toksycznych rozpuszczalników organicznych dzięki zastosowaniu w chemii związków boro- i krzemooorganicznych nowoczesnych zielonych rozpuszczalników (CO₂ w stanie nadkrytycznym, poli(glikole etylenowe)) [H2-H4],
- efektywną immobilizację katalizatora pozwalającą na wielokrotne jego wykorzystanie w układzie reakcji powtórzeniowych [H4],
- właściwą ekonomię atomową procesu [H3-H5],
- uproszczenie procedury rozdziału produktów (np. efektywna ekstrakcja CO₂ w stanie nadkrytycznym) [H3] lub prowadzenie reakcji w sposób sekwencyjny – *one-pot* – bez izolacji produktów pośrednich [H6-H7].

Celem badań realizowanych i koordynowanych przeze mnie było opracowanie nowych metod syntezy związków metaloidoorganicznych w oparciu o znane procesy katalityczne, jednak z uwzględnieniem założeń zrównoważonego rozwoju, mając w dalszej perspektywie wizję większego udziału tych homogenicznych procesów w syntezie *fine chemicals*.

4.2.3. Zastosowanie zielonych rozpuszczalników w syntezie alkenylosilanów i alkenyloboranów

Katalityczne hydrosililowanie alkinów, z wykorzystaniem kompleksów metali przejściowych, jest prostą i bezpośrednią metodą syntezy alkenylosilanów, jedyną, która znalazła zastosowanie w wielkotonażowych procesach przemysłowych.^[16e-g, 31] W zależności od rodzaju katalizatora, z których najczęściej stosowane to kompleksy Pt (katalizator Karstedta, Pt₂(dvs)₃ – dvs = diwinylotetrametylosiloksan, katalizator Speiera – H₂PtCl₆), jak również kompleksy Rh bądź Ir, struktury reagentów (alkinów i silanów), a także warunków prowadzenia reakcji, w wyniku addycji wiązania Si-H do terminalnego lub wewnętrznego wiązania C≡C w alkinie można uzyskać związki o różnej izomerii (Rys. 4). Produkty te, ze względu na obecność atomu krzemu przy atomie węgla o hybrydyzacji sp², wykorzystywane są jako jednostki budulcowe m.in. w procesach sprzęgania, halodemetalacji, czy też utleniania Tamao-Fleminga.^[32] Pomimo tego, iż procesy katalitycznego hydrosililowania alkinów i olefin są rozpowszechnione w literaturze naukowej, tylko nieznaczna liczba prac skupia się na zastosowaniu zrównoważonej katalizy.

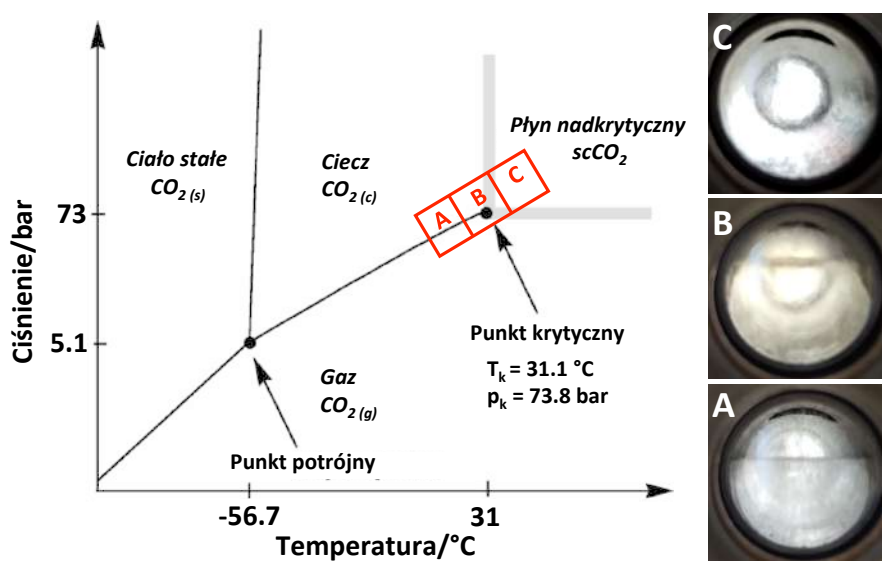
Najbardziej rozpoznane jest stosowanie cieczy jonowych w procesie hydrosililowania olefin, dzięki czemu można ograniczyć ilość toksycznych rozpuszczalników organicznych, pozwalających na zachowanie homogeniczności reakcji oraz przeprowadzić wiele cykli powtórzeniowych z wysokimi wydajnościami finalnych produktów. Znane są także układy przepływowe wykorzystujące immobilizację katalizatora w cieczy jonowej, jednak były one stosowane wyłącznie w procesie hydrosililowania olefin.^[27, 29, 33] Wasserscheid *et al.* zastosował PtCl₄ immobilizowany w [EMIM][NTf₂], w hydrosililowaniu chlorku allilu trichlorosilanem w reaktorze pętlicowym. Układ zawierający 400 ppm PtCl₄ wykazywał stabilność przez 48 godzin zapewniając konwersję reagentów na poziomie 50-70% oraz tworzenie 3-chloroalilotrichlorosilanu w ilości (62-71%) w trakcie całego procesu.^[27e] Podczas prac badawczych prowadzonych na UAM zastosowano z kolei mikroreaktor

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

wykorzystujący katalizator Karstedta immobilizowany w [BMIM][NTf₂] lub w fosfoniowych cieczach jonowych w procesie przepływowego hydrosililowania olefin, który pozwalał na jego efektywny recykling.^[27a, 27b]

Oprócz cieczy jonowych w procesie zrównoważonego hydrosililowania stosowane są również katalizatory heterogeniczne lub nanocząstki, które pozwalają na prowadzenia cykli powtórzeniowych, jednak wydajność poszczególnych produktów jest często zdecydowanie gorsza niż w przypadku analogicznych reakcji prowadzonych w obecności dobrze zdefiniowanych molekularnych katalizatorów.^[29c, 34]

W literaturze znajdują się także przykłady zastosowania innych zielonych rozpuszczalników w reakcji hydrosililowania m.in. wody^[35] i CO₂ w stanie nadkrytycznym (scCO₂).^[36] Ten ostatni rozpuszczalnik stanowi niezwykle ciekawą alternatywę dla typowych rozpuszczalników organicznych, ze względu na swoje specyficzne właściwości. Niskie parametry krytyczne CO₂ (73.8 bar, 31.2°C, 0.456 g/mL), jego naturalna, szeroka dostępność, niska cena, niepalność oraz możliwość sterowania jego właściwościami fizyko-chemicznymi w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, powodują, iż stanowi on doskonały rozpuszczalnik dla prowadzenia szerokiej gamy procesów katalitycznych, umożliwiając jednocześnie recykling kosztownych katalizatorów, efektywną ekstrakcję lotnych produktów w strumieniu CO₂, a także prowadzenie procesów w warunkach powtórzeniowych lub przepływowych [H2].^[37]



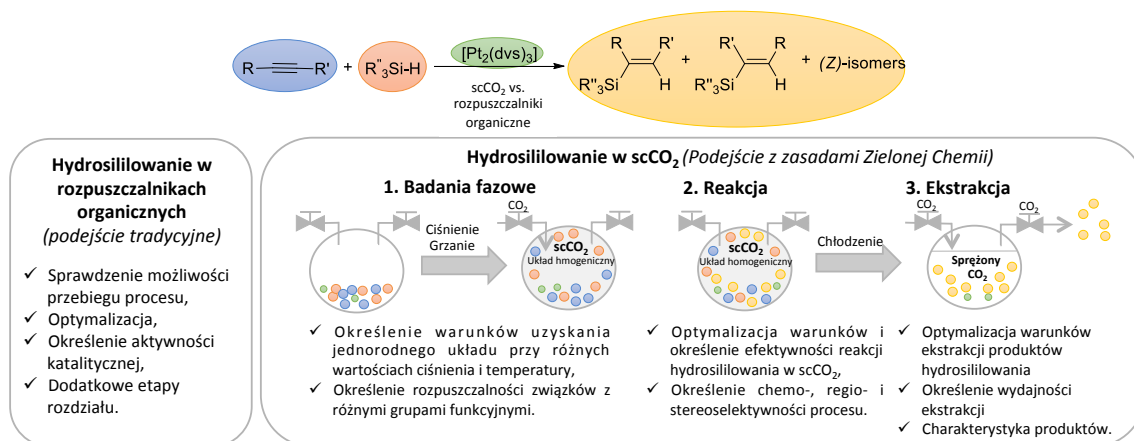
Rys. 6. Wykres fazowy CO₂. A) Układ dwufazowy ciecz/gaz; B) Stan subkrytyczny; C) Stan nadkrytyczny.

W pracy przeglądowej H2, zebrano aktualne doniesienia literaturowe dotyczące wykorzystania scCO₂ lub sprężonego CO₂ w reakcjach katalitycznych w układzie mono- lub dwufazowym, jednocześnie przedstawiając zalety wynikające ze stosowania scCO₂ (nierazko wyższa selektywność procesu, zwiększenie szybkości reakcji, uproszczenie procedur separacji). CO₂ w stanie nadkrytycznym posiada właściwości pośrednie do tych jakimi charakteryzują się gazy i ciecze. Podobnie do gazów ma wysoki współczynnik dyfuzji, niską lepkość, znikome napięcie powierzchniowe oraz doskonale się z nimi miesza. Zostało to wykorzystane z powodzeniem w reakcjach z reagentami gazowymi m.in. w procesach uwodornienia, czy hydroformylacji, zwiększając szybkość procesu, w przypadku, gdy zwykle dostęp reagenta gazowego do katalizatora jest etapem limitującym reakcję. Wadą procesów w warunkach nadkrytycznych jest często konieczność pracy w bardzo dużych rozcieńczeniach, gdyż

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

CO₂ tak jak gaz wypełnia cały reaktor. Gęstość, pojemność cieplna są z kolei zbliżone do tych jakie posiadają ciecze i mogą być sterowane poprzez zmianę temperatury i ciśnienia. Dlatego też, w przypadku procesów w nadkrytycznym CO₂ elementem niezbędnym jest przeprowadzenie badań fazowych, z jednej strony określających punkt, w którym dana mieszanina znajduje się w stanie nadkrytycznym, z drugiej dających istotne informacje o rozpuszczalności reagentów, katalizatorów i produktów. Należy podkreślić, iż każda mieszanina ma swoje własne parametry krytyczne, które muszą być wyznaczone. Ze względu na to, iż polarność CO₂ jest zbliżona do tej jaką posiada heksan ($\epsilon_{scCO_2} \approx 1,1 - 1,5$, $\epsilon_{n\text{-heksan}} \approx 1,8$), rozpuszczalność związków metaloorganicznych, w tym kompleksów metali jest często utrudniona. Można na to wpłynąć poprzez modyfikację strefy koordynacyjnej metalu odpowiednimi grupami zwiększającymi powinowactwo kompleksu do CO₂ (alkilowe łańcuchy perfluorowane, czy grupy silylowe) [H2]. Wprowadzenie nawet niewielkiej grupy trimetylosilylowej w strukturę kompleksu wyraźnie poprawia jego rozpuszczalność w CO₂.^[38] Informacje te stały się podstawą do podjęcia badań, które zgodnie z zasadami Zielonej Chemii, pozwoliłyby na eliminację rozpuszczalników organicznych, w reakcji hydrosilylowania terminalnych i wewnętrznych alkinów [H3]. Hydrosilylowanie w nadkrytycznym CO₂ dotyczyło do tej pory addycji wiązania Si-H do olefin i zostało opisane tylko w siedmiu pracach. Dwie publikacje odnoszą się do syntezy związków małocząsteczkowych na drodze hydrosilylowania olefin z podstawnikami alkilowymi, aryłowymi lub perfluorowanymi dimetoksymetylo- trietoksy i trietylosilanem w obecności kompleksów [RhCl(PR₃)₃] lub [RuCl₂(PR₃)₂] (gdzie R = fenyl lub perfluorowany aren). Pozostałe prace ukierunkowane były na syntezę związków wielkocząsteczkowych na drodze hydrosilylowania perfluorowanego 1-heksenu, dwufunkcyjnych olefin lub oligo(winylosiloksanu) poli(metylowodorosiloksanem) najczęściej w obecności katalizatora Karstedta lub inicjatora rodnikowego AIBN.^[36]

Biorąc pod uwagę tę niewielką liczbę prac dotyczących hydrosilylowania w scCO₂, a także bardzo dobrą rozpuszczalność silylowanych związków w tego typu rozpuszczalniku oraz mając na uwadze zasady Zielonej Chemii, po raz pierwszy opracowaliśmy proces hydrosilylowania alkinów (terminalnych i wewnętrznych) w scCO₂ z udziałem komercyjnie dostępnego katalizatora Karstedta [Pt₂(dvs)₃].^[39] Głównym celem tych badań było: i) określenie rozpuszczalności reagentów i produktów w scCO₂ (badania fazowe); ii) sprawdzenie aktywności katalitycznej [Pt₂(dvs)₃] w procesach hydrosilylowania alkinów różnymi związkami zawierającymi wiązanie Si-H w warunkach konwencjonalnych i w scCO₂ iii) zweryfikowanie, czy ekstrakcja CO₂ może być wykorzystana do rozdziału uzyskanych produktów (Rys. 7).

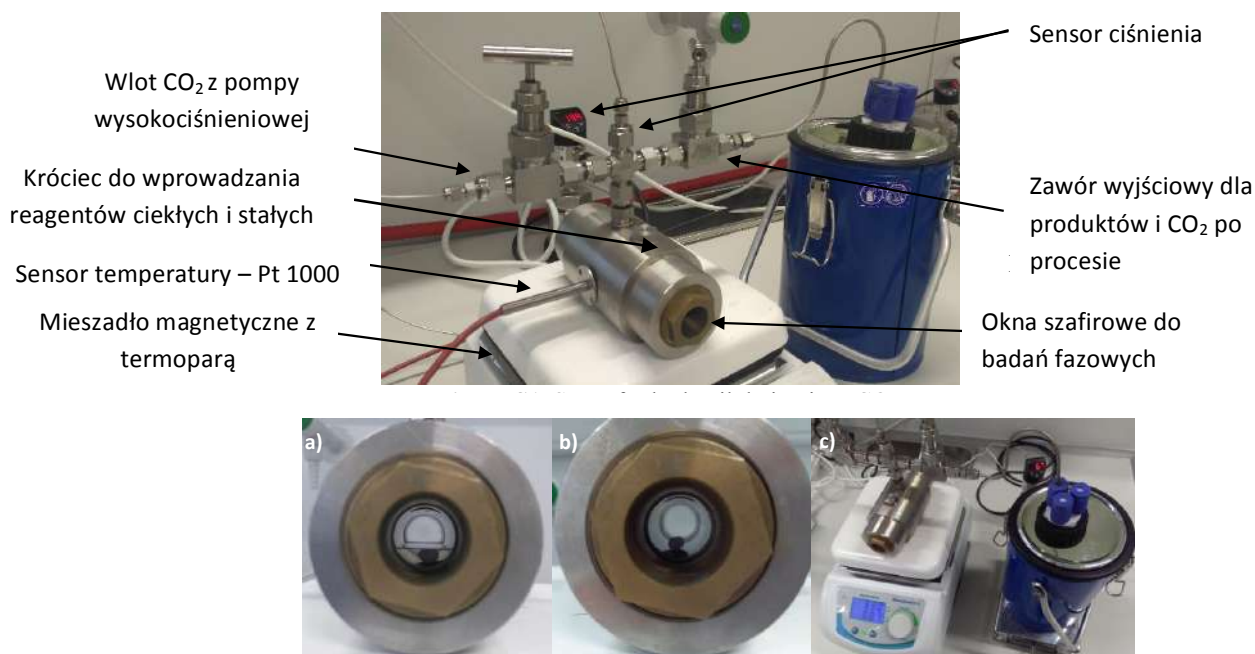


Rys. 7. Hydrosilylowanie terminalnych i wewnętrznych alkinów w scCO₂ – poszczególne etapy badań.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

W realizowanych badaniach siedemnaście strukturalnie różnych alkinów (**2**) oraz cztery związki zawierające wiązania Si-H (1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan (**1a**), trietoksylsilan (**1b**), trietylosilan (**1c**) i trifenylosilan (**1d**)) były poddane reakcji hydrosililowania w $scCO_2$ oraz dla porównania w rozpuszczalnikach organicznych (toluen, THF). Zastosowano szerokie spektrum reagentów o różnej budowie strukturalnej, grupach funkcyjnych, lotności i masie cząsteczkowej, w celu określenia możliwości przebiegu reakcji w $scCO_2$. Reakcje prowadzono w obecności katalizatora Karstedta, gdyż ligandy tetrametylodiwinylosiloksanowe (dvs) w strukturze kompleksu pozytywnie wpływają na jego rozpuszczalność w $scCO_2$, a proces nie jest limitowany względami dyfuzyjnymi. Ponadto, jest on jednym z najczęściej stosowanych kompleksów Pt w reakcjach hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel i z sukcesem został wykorzystany do hydrosililowania olefin, w różnych temperaturach, warunkach inertnych oraz w atmosferze powietrza.^[40] Doniesienia dotyczące hydrosililowania alkinów z udziałem tego katalizatora nie są już tak powszechne i ograniczają się jedynie do kilku przykładów, a jego zastosowanie w reakcjach w $scCO_2$ nie było do tej pory przedmiotem żadnych prac.^[41] Z tego też powodu w przeprowadzonych badaniach skupiono się na porównaniu wyników reakcji w konwencjonalnych rozpuszczalnikach organicznych oraz w $scCO_2$ z udziałem tego katalizatora, w celu określenia wpływu $scCO_2$ na przebieg procesu, jego wydajność i selektywność (Rys. 7).

Badania realizowane w tej pracy, zgodnie z powyższym ideowym schematem, podzielone były na cztery etapy. Możliwości przebiegu konkretnych procesów były w pierwszej kolejności określone dla reakcji prowadzonych w warunkach konwencjonalnych, z udziałem toluenu lub THF jako rozpuszczalników. Dokonywano wówczas wstępnej optymalizacji procesu i wyznaczano aktywność katalityczną kompleksu $[Pt_2(dvs)_3]$.



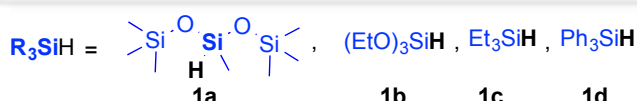
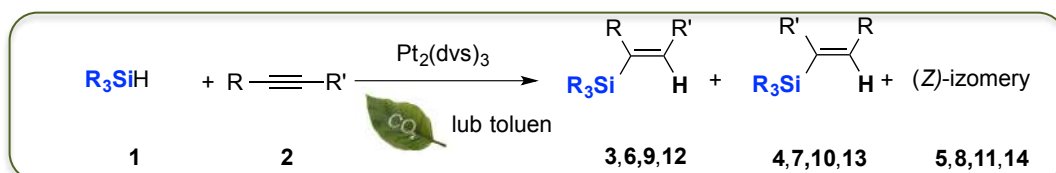
Rys. 8. Reaktor stosowany do prowadzenia reakcji w $scCO_2$ i badań fazowych: a) reagenty po wprowadzeniu 50 bar CO_2 ; b) reagenty w warunkach nadkrytycznych; c) układ stosowany do ekstrakcji.

Następnie podjęto prace związane z transferem reakcji z typowych warunków katalizy homogenicznej do reakcji w środowisku $scCO_2$, jako rozpuszczalnikiem. W tym też celu należało w pierwszej kolejności przeprowadzić badania fazowe, pozwalające wyznaczyć parametry ciśnienia

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

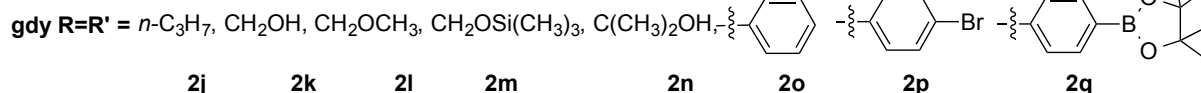
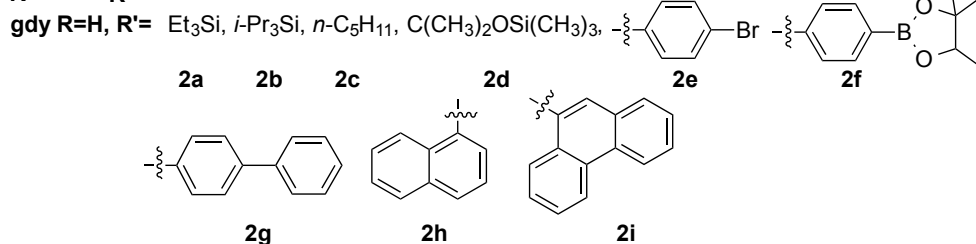
i temperatury, przy których układ katalityczny pozostawał jednorodny, a także określić rozpuszczalność reagentów i produktów w scCO₂. Badania te prowadzono w specjalnie zaprojektowanych reaktorach ciśnieniowych wyposażonych w okna szafirowe do wizualnej obserwacji mieszaniny reakcyjnej (Rys. 8).

Dopiero wówczas można było przeprowadzić właściwą reakcję, sprawdzić efektywność procesu oraz wpływ CO₂ na jego chemo-, regio- i stereoselektywność. Finalnym etapem badań była optymalizacja ekstrakcji produktów w strumieniu CO₂ i określenie jej wydajności.



Pordukty = 3 - 5 6 - 8 9 - 11 12 - 14

$R \equiv R' =$



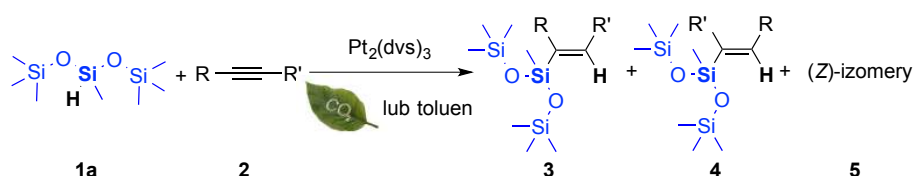
Rys. 9. Hydrosililowanie alkinów terminalnych (**2a-2i**) i wewnętrznych (**2j-2q**) 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem (**1a**) i silanami (**1b-1d**) w obecności katalizatora Karstedta ($Pt_2(dvs)_3$) w scCO₂ i w warunkach konwencjonalnych.

W ramach prac przeprowadzono szereg reakcji z udziałem siloksanu (**1a**) oraz silanów (**1b-1d**) posiadających różne podstawniki przy atomie krzemu (Rys. 9). Ogólnie można stwierdzić, iż produkty hydrosililowania alkinów trifenylosilanem (**1d**) są najslabiej rozpuszczalne w scCO₂ i dla uzyskania wysokich wydajności ekstrakcji należy dwukrotnie wydłużyć jej czas (do 60 min, 40°C, 120 bar CO₂). Spowodowane jest to z jednej strony najwyższą masą cząsteczkową otrzymanych produktów, z drugiej antyrozpuszczalnikowym efektem grup fenyloowych przyłączonych do atomu krzemu. W przypadku produktów hydrosililowania związkami **1a-1c**, ekstrakcja zachodziła przeważnie ilościowo w tych samych warunkach, jednak w krótszym czasie 30-40 minut. Tę samą tendencję obserwowano dla alkinów. Te o niskich masach cząsteczkowych oraz posiadające grupy alkilowe, sililowe, czy siloksylowe w swojej strukturze, bardzo dobrze rozpuszczają się w scCO₂. Z kolei arylopodstawione alkiiny, takie jak fenyloacetylen funkcjonalizowany estrem pinakolowym kwasu boronowego (**2f**), 4-etynylobifenyl (**2g**), 1-etynylnaftalen (**2h**), czy 9-etynylofenantren (**2i**) mają ograniczoną rozpuszczalność w CO₂ lub praktycznie są w nim nierozpuszczalne. Należy podkreślić, iż hydrosililowanie alkilo-, sililo- i siloksylopodstawionych alkinów (**2a-e**) w nadkrytycznym CO₂ zachodzi z takimi samymi wydajnościami, jak dla reakcji prowadzonych w toluenie, a reagenty i produkty są

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

bardzo dobrze rozpuszczalne i ekstrahowane w $scCO_2$. Ponadto, podczas addycji wiązania Si-H do 1-heptynu (**2c**), czy trialkiloetynylosilanów (**2a-b**) w $scCO_2$ obserwowano wyraźny wzrost selektywności reakcji w kierunku tworzenia produktu (**3a-c**). W wyniku hydrosililowania trietylosiloacetyleny (**2a**) w $scCO_2$ izomer **3a** tworzył się praktycznie ilościowo (~92%) podczas gdy ta sama reakcja w toluenie prowadziła do mieszaniny izomerów **3a/4a** = 75:25. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku hydrosililowania etynylotri(izo-propoylo)silanu **3b/4b** = 82/18^{CO₂} vs. 60/40^{tol} i 1-heptynu **3c/4c**=72/28^{CO₂} vs. 60/40^{tol}. Analogiczne trendy zaobserwowano dla hydrosililowania symetrycznie podstawionych wewnętrznych alkinów. Te z grupami alkilowymi, jak 4-oktyn (**2j**), alkoksyłowymi (**2l**) lub siloksyłowymi (**2m**) na końcach łańcuchów dobrze rozpuszczały się w $scCO_2$, a produkty ekstrahowane były z praktycznie ilościowymi wydajnościami. Bisarylopodstawione acetyleny albo nie rozpuszczały się w $scCO_2$, albo wymagały stosowania CO_2 o wysokiej gęstości (w warunkach izobarycznych, należy obniżyć temperaturę), aby uzyskać homogeniczność układu.

Tabela 2. Hydrosililowanie alkinów **2a-q** 1,1,1,3,5,5-heptametylotrisiloksanem (**1a**) przy udziale katalizatora Karstedta w warunkach konwencjonalnych i $scCO_2$.



L.p.	Alkin 2	R'	Czas [godz.]	Konwersja Si-H [%]	Selektywność [%]
R=H					
3/4/5					
1	a	Si(C ₂ H ₅) ₃	2	99 ^{CO₂,tol.}	92/8/0 ^{CO₂} 75/25/0 ^{tol.}
2	b	Si(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃	2	99 ^{CO₂,tol.}	82/18/0 ^{CO₂} 60/40/0 ^{tol.}
3	c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	2	99 ^{CO₂,tol.}	72/28/0 ^{CO₂} 60/40/0 ^{tol.}
4	d	C(CH ₃) ₂ OSi(CH ₃) ₃	2	99 ^{CO₂,tol.}	82/18/0 ^{CO₂,tol.}
5	e	C ₆ H ₄ Br-4	6	99 ^{CO₂,tol.}	52/48/0 ^{CO₂,tol.}
6	f	C ₆ H ₄ (BO ₂ C ₂ (CH ₃) ₄)-4	24	0 ^{CO₂} 99 ^{tol.}	- 52/48/0 ^{tol.}
7	g	4-bifenyl	24	23 ^{tol.} 0 ^{CO₂}	54/46/0 ^{tol.} -
8	g^a	4-bifenyl	24	99 ^{tol.} 0 ^{CO₂}	- 59/41/0 ^{tol.}
9	h	1-naftyl	6	0 ^{CO₂} 99 ^{tol.}	- 22/78/0 ^{tol.}
10	i	9-fenantryl	24	0 ^{CO₂} 99 ^{tol.}	- 13/87/0 ^{tol.}
R=R'					
3=4/5					
11	j	<i>n</i> -C ₃ H ₇	2	99 ^{CO₂,tol.}	100/0 ^{CO₂,tol.}
12	k	CH ₂ OH	24	mieszanina różnych produktów ^{CO₂,tol.,THF}	
13	l	CH ₂ OCH ₃	2	99 ^{CO₂,tol.}	100/0 ^{CO₂,tol.}
14	m	CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	6	99 ^{CO₂,tol.}	95/5 ^{CO₂,tol.}
15	n	C(CH ₃) ₂ OH	24	99 ^{THF}	100/0 ^{THF}
16	o^a	C ₆ H ₅	6	99 ^{CO₂}	100/0 ^{CO₂}

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

				74 ^{tol.}	100/0 ^{tol.}
17	o^b	C ₆ H ₅	24	80 ^{CO₂} 44 ^{tol.}	100/0 ^{CO₂} 100/0 ^{tol.}
18	p^a	C ₆ H ₄ Br-4	24	0 ^{CO₂} 93 ^{tol.}	- 100/0 ^{tol.}
19	q^a	C ₆ H ₄ (BO ₂ C ₂ (CH ₃) ₄)-4	72	0 ^{CO₂} 99 ^{tol.}	- 100/0 ^{tol.}

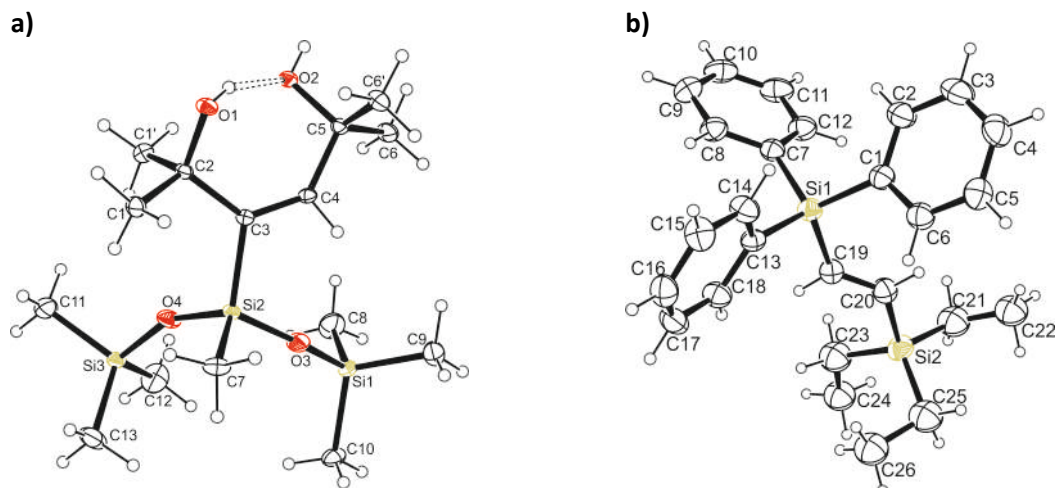
Warunki reakcji: ^{CO₂}[**1a**]:[**2**]:[Pt]=1:1:10⁻⁴, n_{1a}/V_{CO₂}=0.058 mmol/mL, 100°C, 120-190 bar; ^{tol.}[**1a**]:[**2**]:[Pt]=1:1:10⁻⁴, n_{1a}/V_{tol.}=0.058 mmol/mL, 100°C; ^{THF}[**1a**]:[**2**]:[Pt]=1:1:10⁻⁴, n₁/V_{THF}=0.058 mmol/mL, 60°C; ^a[**1a**]:[**2**]:[Pt]=1:1:10⁻³, 100°C; ^b[**1a**]:[**2**]:[Pt]=1:1:10⁻³, 60°C. Konwersje reagentów określone na podstawie analizy ¹H NMR i GC-MS. Selektywność na podstawie analizy ¹H NMR. Efektywność procesu ekstrakcji - 95-99% (40°C, 120 bar, 30-40 min.).

W przypadku hydrosililowania 1,2-difenyloacetyleny (**2o**) reakcja w typowych warunkach (120 bar, 100°C) zachodziła na granicy faz, gdyż **2o**, nie był rozpuszczony w CO₂. Dopiero obniżenie temperatury do 60°C powodowało wzrost gęstości CO₂ z d=0,41 do 0,71 g/mL i reakcja zachodziła w układzie jednorodnym. Obniżenie temperatury wpływa z kolei niekorzystnie na szybkość reakcji i po 24 godzinach obserwowano konwersję reagentów na poziomie 80%.

W referacie przedstawiono tabelę optymalizacyjną hydrosililowania alkinów **2a-2q** 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem (**1a**), dla którego sprawdzono możliwość przebiegu reakcji w warunkach konwencjonalnych, jak i w nadkrytycznym CO₂. Pozostałe przykłady dotyczące reakcji z udziałem silanów (**1b-1d**) są szczegółowo opisane w publikacji [H3]. Zaprezentowane rezultaty potwierdzają powyższą dyskusję dotyczącą badań fazowych w CO₂, a także jego wpływu na selektywność reakcji oraz możliwość przeprowadzenia ekstrakcji w zależności od właściwości fizykochemicznych reagentów i produktów (Tabela 2).

Zastosowanie CO₂ w procesie hydrosililowania jest szczególnie pożądane, gdy w reakcji tworzy się jeden produkt, łatwy do izolacji poprzez ekstrakcję. Wówczas rozprężenie układu powoduje, iż w odbieralniku uzyskuje się czysty produkt, który nie wymaga żadnych dodatkowych operacji wydzielenia. Procesy rozdziału są nierzadko niezmiernie czasowo-, energo- i kosztochłonne. Wymagają stosowania znacznej ilości rozpuszczalników, a także sorbentów, zwiększając koszty całego procesu. Ekstrakcja będąca procesem następczym dla reakcji wykorzystującej ten sam rozpuszczalnik – scCO₂, jest szczególnie przydatna w przypadku produktów posiadających w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne np. produkty (**4**) utworzone w wyniku hydrosililowania trietoksylsilanem (**1b**), wrażliwe na rozdział typowymi technikami (chromatografia, destylacja itp.). Otrzymane w wyniku badań ekstrakty poddano analizie ICP-MS, w celu określenia zawartości Pt, która wynosiła średnio 0,08-0,14 ppm. Świadczy to o częściowym wymywaniu katalizatora w trakcie ekstrakcji, spowodowanym jego dobrą rozpuszczalnością w CO₂. Uzyskano szereg alkenylosilanów, z których ponad 20 stanowi nowe produkty, nieopisane do tej pory w literaturze. Zostały one w pełni scharakteryzowane spektroskopowo (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, GC-MS, EA). Ponadto, dla dwóch produktów **3n** i **12a** rozwiązano struktury krystaliczne, które jednoznacznie potwierdzają tworzenie konkretnego izomeru w wyniku *syn*-addycji wiązania Si-H do wiązania wielokrotnego (Rys. 10).

Należy podkreślić, że przeprowadzone badania stanowią pierwszy przykład wykorzystania scCO₂ w reakcjach hydrosililowania alkinów oraz ekstrakcji uzyskanych produktów. Zintegrowanie tych dwóch etapów, ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych, a także intensyfikacja procesu pod względem jego selektywności i produktywności jest w pełnej korelacji z założeniami zrównoważonej katalizy.



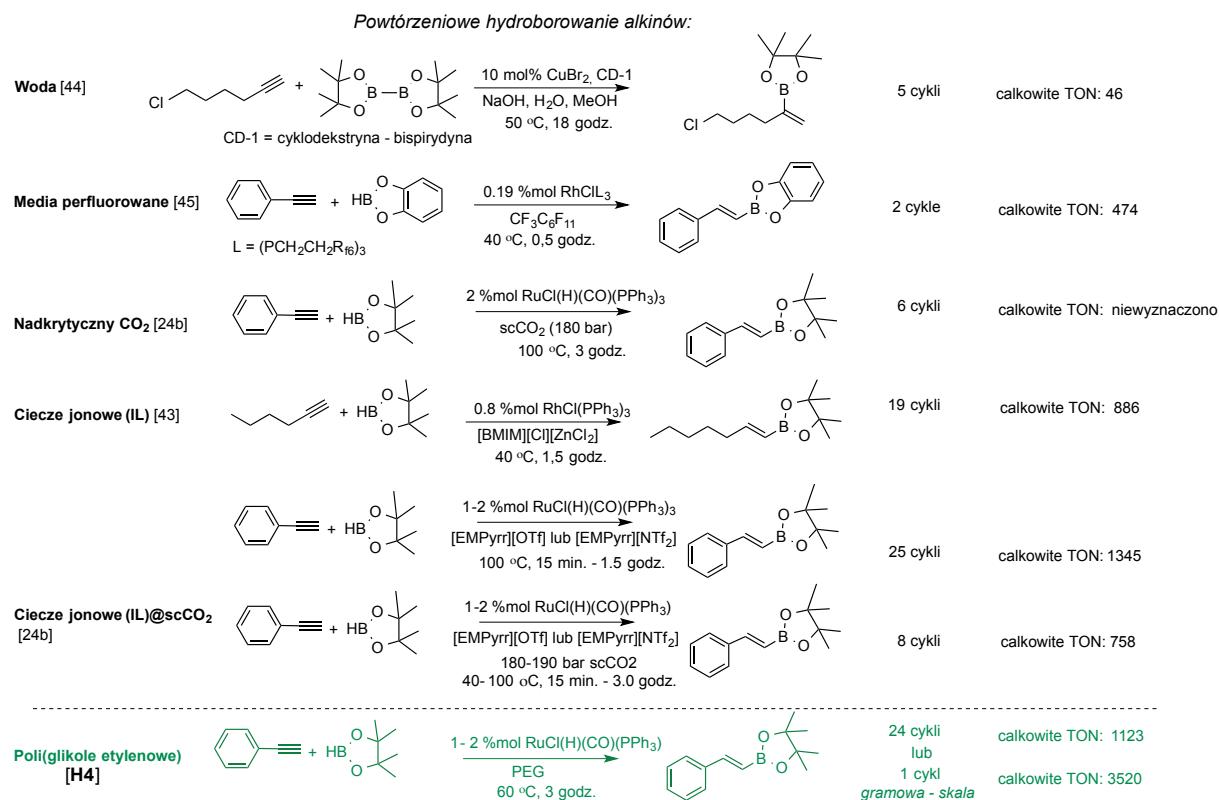
Rys. 10. a) Struktura krystalograficzna związku **3n**. Wybrane parametry geometryczne: C3-C4 1.343(3) Å, Si2-C3 1.8845(17) Å, C2-C3 1.535(2) Å, C4-C5 1.518(2) Å, C4-H4C 0.9500 Å, C2-O1 1.447(2) Å, O1-H1O 0.9600 Å; Si2-C3-AC4 114.44(13)°, C2-C3-C4 125.97 (16)°, C3-C4-C5 134.14(16)°; parametry wiązań wodorowych: O1-H...O2 1.69 Å, O1-H1...O2 155.1°; **b)** Struktura krystalograficzna związku **12a**. Wybrane parametry geometryczne: C19-C20 1.312(6) Å, Si1-C19 1.857(5) Å, Si2-C20 1.869(5) Å, Si1-C7 1.867(4) Å, Si2-C25 1.835(4) Å; C2-AC19ASi1 129.1(4)°, C19-C20-Si2 126.6(4)°, C19-Si1-C7 106.92(19)°, C25-Si2OC20 108.2(3)°.

Zagadnienia dotyczące zastosowania zielonych, neoterycznych rozpuszczalników w syntezie nienasyconych związków boroorganicznych są również tematem dość rzadko podejmowanym w literaturze. Można przypuszczać, iż jest to w głównej mierze spowodowane nadrzędnym podejściem do uzyskania pożądanego produktu, tak ważnej jednostki budulcowej w wielu procesach chemicznych, niezależnie od nakładów koniecznych do poniesienia (etap syntezy, rozdziału). Synteza produktów z wysoką wydajnością i selektywnością jest sprawą ważniejszą, aniżeli dbanie o proces sam w sobie, w myśl założeń zrównoważonego rozwoju. Stąd też przy produkcji, a także wykorzystaniu alkenyloboranów, generuje się znaczne ilości odpadów, rozpuszczalników, a katalizatory w większości przypadków ulegają rozkładowi podczas separacji produktów [H1].^[15d, 42] Z dostępnych literaturowo prac można zaobserwować, iż w syntezie nienasyconych związków boroorganicznych na drodze procesów biorących pod uwagę zagadnienia zielonej chemii stosowane są ciecze jonowe (IL),^[24b, 43] układ woda/metanol,^[44] perfluorowane rozpuszczalniki,^[45] a także CO₂^[24a] oraz układy dwufazowe IL/scCO₂.^[24b] Poniższy schemat (Rys. 11) przedstawia aktualnie opracowane protokoły wykorzystujące zielone rozpuszczalniki w syntezie alkenyloboranów na drodze reakcji hydroborowania. Warto podkreślić, że we wszystkich przypadkach katalizator immobilizowany był w zielonym rozpuszczalniku, a produkty ekstrahowane były najczęściej niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym, dekantowane z fazy zawierającej katalizator lub ekstrahowane w strumieniu scCO₂.

Opracowane przeze mnie w ramach projektu LIDER metody syntezy alkenyloboranów na drodze reakcji powtórzeniowych z udziałem hydrydowego katalizatora rutenu – [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃] w cieczach jonowych,^[24b] nadkrytycznym CO₂^[24a] oraz poli(glikolach etylenowych) [H4] stanowią najbardziej efektywne układy w syntezie tego typu pochodnych. Pozwalają one uzyskać wysoką wartość TON, świadczącą o aktywności układów katalitycznych oraz zapewniają wielokrotny recykling katalizatora. W ramach niniejszej dysertacji przedstawione są najnowsze wyniki dotyczące hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów w poli(glikolach etylenowych) – PEG – stosowanych jako medium reakcyjne oraz faza, w której zachodzi immobilizacja katalizatorów [H4].

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Poli(glikole etylenowe) ze względu na swoje unikatowe właściwości (tj. niska temperatura topnienia, znikoma prężność par, stabilność w kwaśnym i zasadowym środowisku, mieszalność z wieloma polarnymi i niepolarnymi związkami organicznymi i metaloorganicznymi, a przede wszystkim ich niska cena i brak toksyczności) powodują, że coraz powszechniej wykorzystywane są one zarówno w nauce, jak i w przemyśle.^[46]



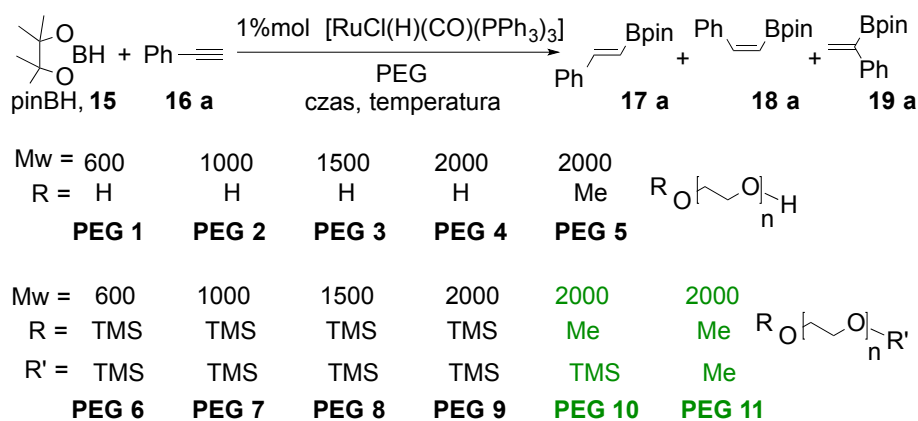
Rys. 11. Hydroborowanie alkinów w zielonych rozpuszczalnikach – przegląd metod literaturowych. Na zielono zaznaczono proces będący przedmiotem pracy habilitacyjnej [H4].

W ostatniej dekadzie pojawiło się wiele doniesień literaturowych dotyczących zastosowania PEG w reakcjach katalizowanych kompleksami metali przejściowych: uwodronieniu,^[47] aminowaniu Buchwalda-Hartwina,^[48] w procesach tworzenia nowych wiązań C-C,^[49] a także polimeryzacji.^[50] Stosunkowo wysoka polarność PEG umożliwia dość dobrą immobilizację katalizatorów, których struktura nie musi być modyfikowana, co jest często wymagane dla reakcji prowadzonych w innych zielonych rozpuszczalnikach: scCO₂, wodzie lub perfluorowanych mediach. Ponadto poli(glikole etylenowe), w porównaniu z cieczeniami jonowymi, które mają podobne do nich właściwości i w wielu przypadkach, mogą spełniać tę samą rolę, otrzymuje się w dużo łagodniejszych i mniej uciążliwych dla środowiska warunkach, poprzez polimeryzację tlenku etylenu. Hydroborowanie alkinów w PEG nigdy nie było wcześniej prowadzone. Znane są jedynie dwa przykłady hydroborowania alkenów w poli(glikolach etylenowych). Pierwszy dotyczy hydroborowania wewnętrznych olefin w PEG (M_w=400), generowanym *in situ* diboranem i dalszej izomeryzacji uzyskanego alkilboranu i jego utlenieniu do alkoholi.^[51] Drugi, sekwencji reakcji hydroborowania/ hydroformylacji/uwodornienia prowadzonej z udziałem kompleksu [Rh(acac)(CO)₂] z fosfinami modyfikowanymi łańcuchami poli(eterowymi). Proces przebiegał w układzie dwufazowym: PEG/scCO₂, a produkty ekstrahowane były w strumieniu scCO₂.^[52]

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Mając na uwadze brak jakichkolwiek prac dotyczących hydroborowania alkinów w PEG oraz moje doświadczenie w syntezie nienasyconych związków krzem- i boroorganicznych w zielonych rozpuszczalnikach podjęto się zadania opracowania efektywnej i przyjaznej środowisku, zrównoważonej metody hydroborowania w układzie powtórzeniowym (*repetitive batch*) [H4]. **Celem badań było zaprojektowanie metody pozwalającej na selektywne tworzenie alkenyloboranów, przy długotrwałym zachowaniu stabilności i aktywności katalizatora, jego retencji w układzie podczas izolacji produktów (najlepiej jednoetapowej) oraz możliwie najwyższej produktywności procesu (wysokie wartości TON).**

Proces prowadzono z udziałem hydrydowego kompleksu rutenu: $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, który charakteryzował się wysoką aktywnością katalityczną w reakcjach hydroborowania alkinów w CO_2 i IL.^[24] W ramach prac przeprowadzono selekcję poli(glikoli etylenowych), które różniły się masą cząsteczkową ($M_w = 600\text{-}2000$) i grupami funkcyjnymi na końcach łańcuchów (hydroksylowa, trimetylosililowa, metylowa). Testowano je w modelowej reakcji hydroborowania fenyloacetyleny (**16a**) 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanem (**15**), przy wykorzystaniu 1% molowego katalizatora $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (Rys. 12).

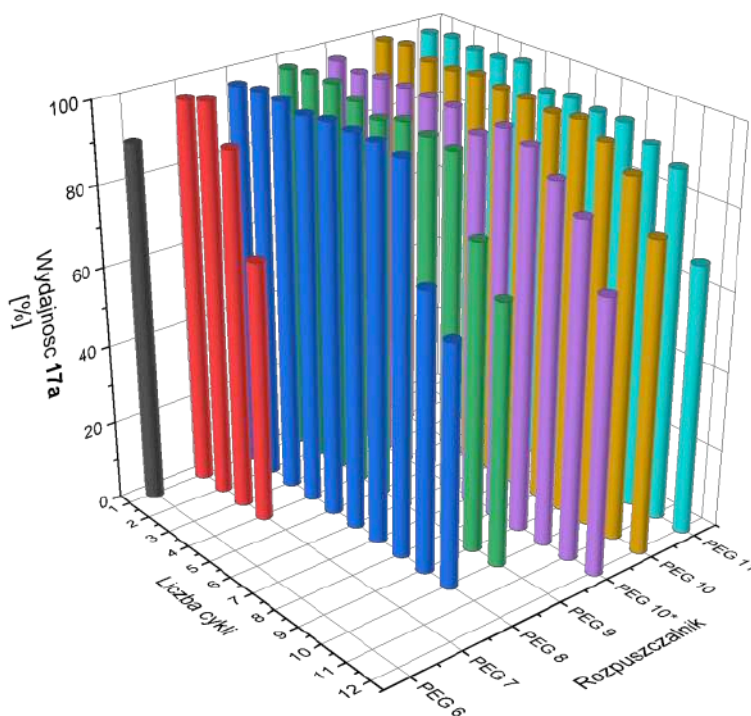


Rys. 12. Dobór poli(glikolu etylenowego) dla procesu hydroborowania alkinów z udziałem katalizatora $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

Wykazano, że długość łańcucha poli(eterowego), jak również rodzaj grup funkcyjnych na jego końcach ma istotny wpływ na przebieg reakcji. W przypadku, gdy zakończony jest on grupami hydroksylowymi (**PEG1-PEG5**), nie uzyskuje się pożądanego produktu. Tłumaczyć to można reakcją grupy hydroksylowej w PEG z pinakoloboranem z wydzielaniem wodoru i utworzeniem odpowiedniego alkoksylboranu. Takie blokowanie grup hydroksylowych zostało potwierdzone analizą ^1H NMR. Na widmie wyraźnie widać pojawienie się pasma charakterystycznego dla wolnego H_2 , singlet przy 4.54 ppm, jak i sygnałów charakterystycznych dla PEG podstawionego pinakoloboranem (singlet, 3.86 ppm). Tworzenie pożądanego produktu *cis*-addycji pinakoloboranu do wiązania C-C w fenyloacetylenie obserwowano w przypadku PEGów modyfikowanych grupami metylowymi lub trimetylosililowymi (**PEG6-PEG11**). Analizy GC-MS i ^1H NMR wyraźnie pokazały, że w warunkach reakcji (100°C , 3 godz.), wcześniej zoptymalizowanych dla reakcji w scCO_2 ,^[24a] β -alkenyloboran uzyskuje się z wysokimi, praktycznie ilościowymi wydajnościami oraz bardzo dobrą selektywnością. Ponadto zaobserwowano, że w przypadku **PEG10**, o masie cząsteczkowej 2000, blokowanego grupami Me- i TMS-, temperaturę reakcji można było obniżyć do 60°C , bez widocznej zmiany w aktywności immobilizowanego katalizatora.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Mając na uwadze ograniczoną mieszalność n-heksanu z PEG, wykorzystano go do ekstrakcji produktu. Katalizator pozostawał w fazie polarnego PEG i mógł być ponownie wykorzystany w kolejnym cyklu powtórzeniowym. **Przeprowadzenie hydroborowania w układzie powtórzeniowym idealnie wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju i katalizy, gdyż wielokrotnie wykorzystuje się tę samą porcję drogiego katalizatora, intensyfikuje się proces pod względem wartości TON, a także zmniejsza się użycie toksycznych rozpuszczalników, stosowanych przeważnie w reakcji hydroborowania.** Przeprowadzono cykle powtórzeniowe z udziałem kompleksu Ru-H (1 % mol.) immobilizowanego w PEG6-PEG11. Należy podkreślić, iż szybka utrata aktywności katalizatora w PEG6-PEG7 spowodowana była tym, że wprowadzenie do struktury łańcucha grup siliolowych i metylowych zmienia właściwości fizykochemiczne PEG powodując ich częściową mieszalność z niepolarnym ekstrahentem. Dlatego też im wyższa masa cząsteczkowa PEG, tym lepsza retencja katalizatora w układzie i większa liczba pełnych cykli powtórzeniowych. Najlepsze rezultaty uzyskano dla hydroborowania fenyloacetyleny (**16a**) przy zastosowaniu PEG10 lub PEG11, co zostało przedstawione na poniższym wykresie (Rys. 13).

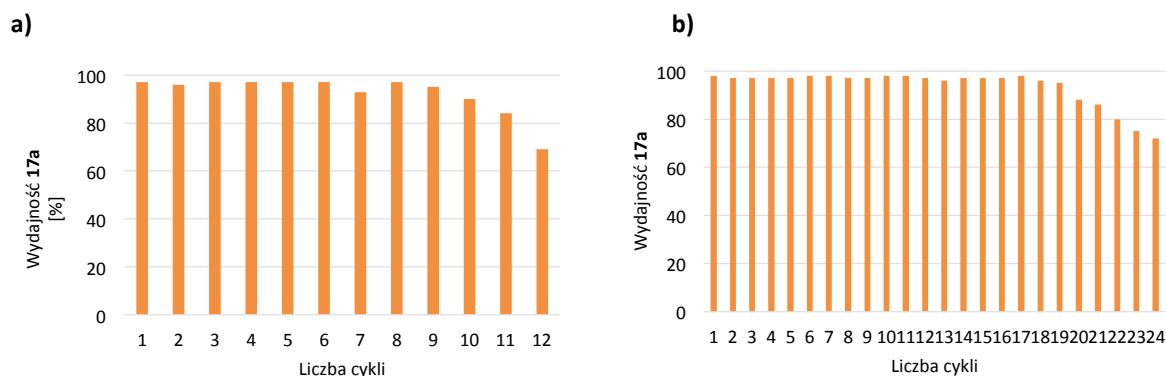


Rys. 13. Hydroborowanie fenyloacetyleny **16a** pinakoloboranem **15** w obecności kompleksu $[Ru(CO)Cl(H)(PPh_3)_3]$ (1 % mol) w warunkach powtórzeniowych w PEG 6 – PEG 11.

Ponadto sprawdzono, czy zwiększenie stężenia katalizatora do 2% molowych będzie miało wpływ na ilość cykli powtórzeniowych. Okazało się, że produkt hydroborowania **17a** uzyskiwany był z wysokimi wydajnościami, aż do 19 cyklu dla reakcji prowadzonej z użyciem PEG10. Sumaryczna wartość TON dla procesów z 1 i 2% molowymi katalizatora była bardzo podobna i wynosiła 1109 vs. 1123, co świadczy o takiej samej aktywności katalizatora przy różnych jego stężeniach (Rys 14.). W tym miejscu należy podkreślić, że proces przerwano po 24 cyklu, ze względu na obniżenie wydajności produktu do ~70 %, jednak układ katalityczny nadal wykazywał wysoką aktywność. Analiza ICP-MS wybranych ekstraktów potwierdzała śladową zawartość rutenu (0,1-0,5 ppm) co świadczy o bardzo dobrej retencji katalizatora oraz właściwej metodzie rozdziału produktów. Brak zabarwienia

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

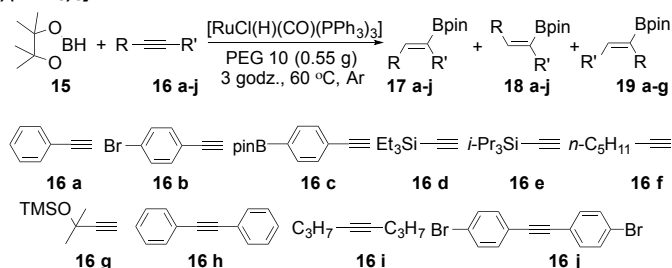
ekstraktu katalizatorem dodatkowo, w sposób wizualny, potwierdza właściwą metodę immobilizacji kompleksu.



Rys. 14. Hydroborowanie fenylacetyleny **16a** pinakoloboranem **15** w PEG **10**: **a)** 1% mol. **b)** 2% mol. $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ w 60 °C przez 3 godz.

Natomiast, dla układu składającego się z katalizatora $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ i PEG**10**, w zoptymalizowanych warunkach przeprowadzono reakcje hydroborowania innych alkinów, zarówno terminalnych, jak i wewnętrznych. Z wykonanych testów katalitycznych można zaobserwować, iż arylopodstawione alkin reagują z pinakoloboranem ze zdecydowanie wyższą selektywnością – praktycznie wyłącznie tworzą się β -alkenyloborany. W przypadku sililo- i alkilopodstawionych alkinów reakcja była mniej selektywna. Tę samą tendencję obserwowano dla reakcji prowadzonych w sCO_2 lub IL.^[24] Ponadto, ze względu na większe zawady steryczne wewnętrznych alkinów, dla pełnej konwersji reagentów wymagana była wyższa temperatura (100°C) i dłuższy czas reakcji (Tabela 3.).

Tabela 3. Hydroborowanie terminalnych (**16a-16g**) i wewnętrznych alkinów (**16h-16j**) w PEG **10** z 1% mol. katalizatora $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$.

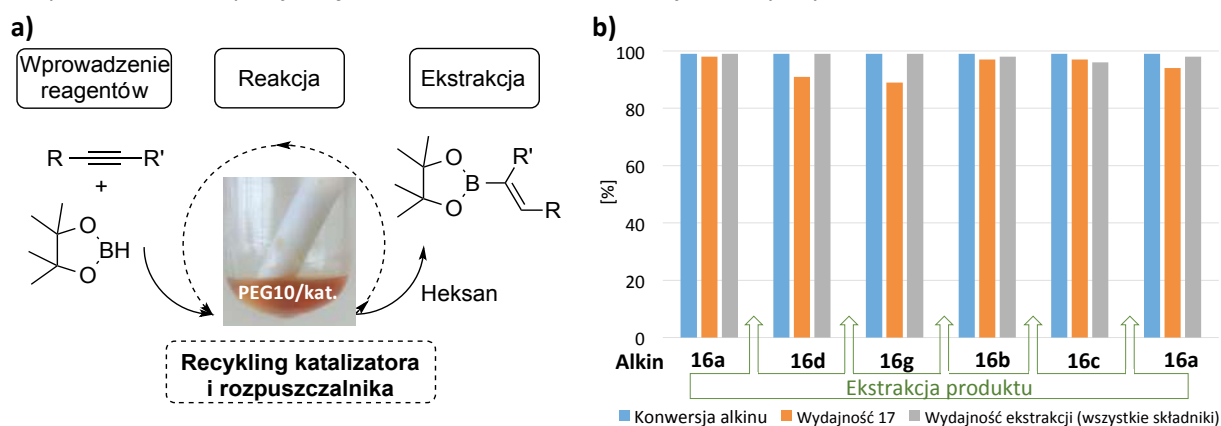


L.p.	Alkin 16	Konwersja 16 ^{a)} [%]	Selektywność ^{b)} 17/18/19 lub 17/18	Wydajność izolacyjna 17 [%]
1	16a	100	99/1/0	91
2	16b	100	98/1/1	89
3	16c	100	97/2/1	83
4	16d	77 (93) ^{c)}	90/5/5 (94/3/3) ^{c)}	78 ^{c)}
5	16e	57 (90) ^{c)}	83/7/10 (84/5/11) ^{c)}	66 ^{c)}
6	16f	100	65/22/13	55
7	16g	99	95/2/3	89
8	16h	46 (49) ^{c)} (80) ^{d)} (82) ^{e)}	93/7 (94/6) ^{c), d), e)}	71 ^{e)}
9	16i	72 (74) ^{c)} (87) ^{d)} (88) ^{e)}	83/17 (82/18) ^{c)} (80/20) ^{d), e)}	60 ^{e)}
10	16j	72 (73) ^{c)} (89) ^{d)} (91) ^{e)}	96/4 (96/4) ^{c)} (95/5) ^{d), e)}	79 ^{e)}

Warunki reakcji [kat.]:[**16**]:[**15**] = [0.01]:[1]:[1.2], 60 °C, 3 godz, 0.55 g of PEG **10** (~0.5 M), argon. ^{a)} Określone na podstawie analiz GC-MS. ^{b)} Określone na podstawie analiz ¹H NMR i GC-MS. ^{c)} Po 24 godz. ^{d)} Po 3 godz. w 100 °C. ^{e)} Po 6 godz. w 100 °C.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

O wysokiej stabilności układu katalitycznego, jego uniwersalności w procesie hydroborowania, jak również właściwej metodzie rozdzielenia produktów świadczy przeprowadzenie z sukcesem sekwencji reakcji/ekstrakcji dla różnych alkinów z udziałem tej samej porcji katalizatora immobilizowanego w PEG10. Po każdej reakcji produkty ekstrahowano heksanem i nowe reagenty wprowadzane były do układu. Analiza ekstraktów nie wykazała żadnego zanieczyszczenia reagentami lub produktami z poprzedniego cyklu co potwierdza doskonałą efektywność układu katalitycznego, a także metody separacji. Ponadto, układ okazał się odporny na obecność różnych grup funkcyjnych znajdujących się w strukturze reagentów, a katalizator nie ulegał wymywaniu. Dzięki temu opracowana metoda syntezy alkenyloboranów wraz z prostą procedurą rozdzielenia (ekstrakcja/odparowanie rozpuszczalnika) wpisuje się w założenia zrównoważonej katalizy (Rys. 15).



Rys. 15. a) Ideowy schemat procesu powtórzeniowego; **b)** Sekwencja procesu hydroborowania/ekstrakcji z udziałem 1 mol% $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]/PEG10$ dla serii różnych terminalnych alkinów: 16a, 16d, 16g, 16b, 16c.

Należy podkreślić, że opracowana metoda syntezy/separacji jest aktualnie najbardziej efektywnym sposobem otrzymywania pochodnych alkenyloboranowych na drodze hydroborowania alkinów w warunkach powtórzeniowych w porównaniu z procedurami opisanymi w literaturze. Ponadto, przeprowadzono także syntezę w skali gramowej, jednak w tym przypadku pomimo wysokich wartości TON (3520) obserwuje się częściowe wymywanie katalizatora z nośnika polieterowego (PEG), który rozpuszczalny był w dużej ilości uzyskanego produktu. Zastosowanie układu przepływowego, pozwoliłoby na zachowanie właściwego, ilościowego stosunku reagentów oraz produktów do katalizatora immobilizowanego w PEG i zapobiegłoby jego wymywaniu z reaktora. Prace te będą kontynuowane we współpracy z grupą prof. Waltera Leitnera z ITMC RWTH, posiadającą doskonałą infrastrukturę badawczą m.in. reaktory przepływowe wykorzystujące CO₂ jako fazę ruchomą. U podstaw tych badań będzie leżało zastąpienie heksanu w procesie ekstrakcji dwutlenkiem węgla.

4.2.4 Zrównoważona gospodarka atomowa w chemii związków boro- i krzemooorganicznych

Gospodarna atomowa to jedno z najważniejszych pojęć w zrównoważonym rozwoju i w Zielonej Chemii. Pozwala ona określić ilość atomów uczestniczących w tworzeniu finalnego produktu, a zatem wskazuje, czy reagenty całkowicie biorą udział w syntezie, czy też w wyniku reakcji wydzielane są także produkty uboczne. Hydrosililowanie i hydroborowanie alkinów, należy do tych procesów, które charakteryzują się 100% atomową ekonomią. W wyniku addycji wodorosilanu lub wodoroboranu do wiązania wielokrotnego uzyskuje się właściwy produkt, a o tym jakie izomery powstają decydują między innymi rodzaj katalizatora, rozpuszczalnika, czy też względy strukturalne

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

(steryczne, elektronowe) reagentów. W przypadku zrównoważonego rozwoju idealna sytuacja to taka, w której utworzony zostaje tylko jeden izomeryczny produkt, wówczas dobranie prostej i efektywnej metody jego separacji od katalizatora pozwala otrzymać czysty produkt z wysoką wydajnością izolacji, jednocześnie przy niższych nakładach czasu, kosztów oraz energii. Doskonałym przykładem zachowania 100% atomowej ekonomii były opisane w poprzednim podrozdziale reakcje hydrosililowania i hydroborowania alkinów w $scCO_2$ lub PEG [H3-H4]. Odpowiedni dobór warunków reakcji i rodzaju reagentów pozwalał selektywnie ilościowo lub w znaczącej przewadze uzyskać jeden produkt addycji boranu lub silanu do wiązania $C\equiv C$, np. hydroborowanie arylopodstawionych alkinów. Dodatkowo opracowane metody pozwalają na jednoczesną integrację procesu rozdziału, czy to na drodze ekstrakcji $scCO_2$, która przebiegała z wysokimi wydajnościami (powyżej 90%) [H3], czy też heksanem niemieszącym się z fazą poli(eterową) zawierającą immobilizowany w niej katalizator [H4] i uzyskanie czystych finalnych produktów nie wymagających dalszych długotrwałych etapów separacji. Takie podejście jest skorelowane z zasadami zrównoważonego rozwoju, a właściwa gospodarka atomowa istotnie wpływa na projektowanie całego procesu: od reakcji do izolacji.

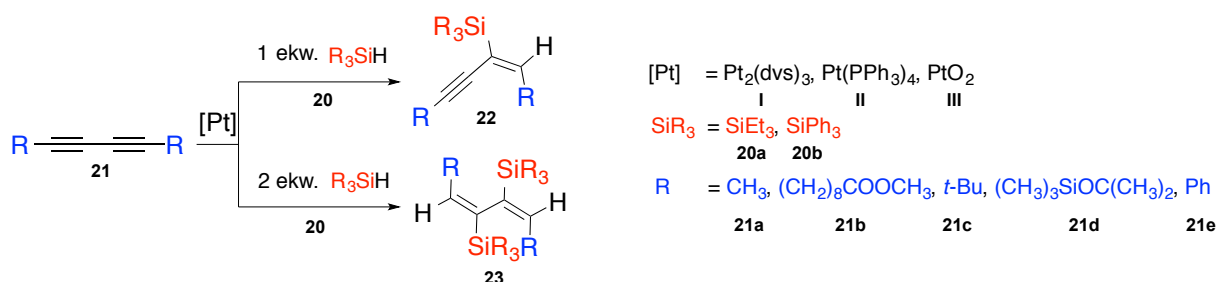
Zdecydowanie bardziej skomplikowanym zadaniem dotyczącym intensyfikacji procesu pod względem atomowej ekonomii było hydrosililowanie sprzężonych 1,3-diyków (21) trietylosilanem (20a) lub trifenylosilanem (20b) [H5]. W wyniku addycji wiązania Si-H do wiązań wielokrotnych $C\equiv C$ można uzyskać aż dziewięć różnych izomerycznych produktów: sililopodstawione 1,3-enyny, bissililopodstawione buta-1,3-dieny bądź aleny, co świadczy o złożoności tego procesu i trudnościach z doбором warunków, tak aby otrzymać właściwy, pożądany produkt. Z tego też powodu hydrosililowanie sprzężonych 1,3-diyków w literaturze naukowej ograniczone jest jedynie do kilku przykładów, w których to wykorzystywane były katalizatory molekularne lub nanocząstki różnych metali przejściowych: Ru, Rh, Ni, Pd i Pt.^[53] W zależności od warunków reakcji, katalizatora, rodzaju i stosunku molowego reagentów otrzymywano pojedyncze izomeryczne produkty, bądź ich mieszaniny. Brak szczegółowych badań optymalizacyjnych dotyczących mono- i bishydrosililowania sprzężonych 1,3-diyków, dość przypadkowa metodologia syntezy sililopodstawionych enynów lub 1,3-dienów, jak również niewielkie spektrum stosowanych do tej pory reagentów stały się podstawą do podjęcia działań w tym zakresie. Celem badań było opracowanie efektywnych i selektywnych metod syntezy sililopodstawionych-1,3-enynów lub bissililopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze stechiometrycznych reakcji hydrosililowania z udziałem komercyjnie dostępnych katalizatorów Pt (katalizator Karstedta – $Pt_2(dvs)_3$, $Pt(PPh_3)_4$ lub PtO_2), które z jednej strony pozwoliły uzyskać 100% atomową ekonomię procesu, z drugiej były proste do przeprowadzenia dla chemików eksperymentatorów, wykorzystujących tego typu pochodne jako bloki budulcowe do dalszych chemicznych transformacji [H5].

Proces hydrosililowania 1,3-diyków zachodzi na drodze *syn*-addycji silanu do wiązania potrójnego w alkinie. Bishydrosililowanie przebiegało efektywnie z użyciem katalizatora Karstedta, podczas gdy mniej aktywne katalizatory PtO_2 i $[Pt(PPh_3)_4]$ były bardziej selektywne w procesie monohydrosililowania 1,3-diyków. Po raz pierwszy wykazano, iż stosując komercyjnie dostępne katalizatory i równomolowe stosunki reagentów można było uzyskać produkty mono- lub bishydrosililowania z bardzo wysoką wydajnością. Brak nadmiaru reagentów, jak również odpowiedni dobór warunków reakcji pozytywnie wpływał na proces rozdziału produktów, a co za tym idzie również jego efektywność. Badania te wyraźnie pokazują, iż dobór reagenta (jego steryczna zawada), a także katalizatora ma kluczowe znaczenie na etapie syntezy i pozwala wyeliminować lub

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

zminimalizować tworzenie niepożądanych produktów. Właściwa gospodarka atomowa, ograniczenie ilości nierzadko drogich reagentów, a także uproszczona procedura rozdziału produktów pozytywnie wpływają na ekonomię całego procesu. Niestety kwestie te są często marginalizowane przez chemików syntetyków.

W ramach badań przeprowadzono szereg testów katalitycznych z udziałem reagentów o różnych właściwościach elektronowych i sterycznych. Wybrano dwa silany: trietylosilan (**20a**) i znacznie bardziej przestrzennie zatłoczony trifenylosilan (**20b**) oraz symetryczne sprzężone diyny zawierające mniej lub bardziej przysłonięte wiązania potrójne C≡C: heksa-2,4-diyń (**21a**), ester dimetylowy kwasu 10,12-dokosadiynowego (**21b**), 2,2,7,7-tetrametylo-3,5-oktadiyn (**21c**), 1,4-(1,1-dimetyloksytrimetylosililo)buta-1,3-diyń (**21d**), 1,4-difenylobuta-1,3-diyń (**21e**) (Rys. 16.).



Rys. 16. Hydrosylilowanie sprzężonych 1,3-diyń (**21a-e**) silanami (**20a-b**) w obecności komercyjnie dostępnych katalizatorów platynowych (I-III).

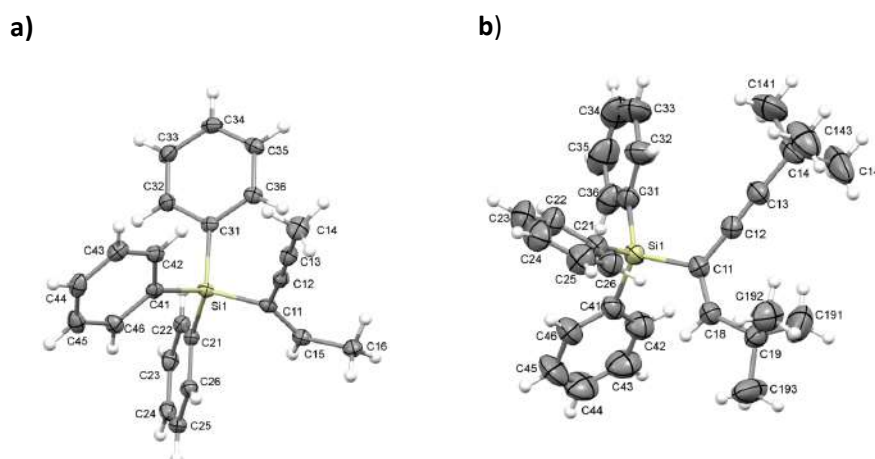
W przypadku hydrosylilowania liniowych 1,3-diyń, nieobciążonych sterycznie (**21a-b**) zastosowanie aktywnego katalizatora Karstedta, w standardowych warunkach reakcji: 4×10^{-4} mol Pt/1 mol Si-H, 100°C prowadzi do mieszaniny izomerów mono- i dwupodstawienia (**22aa-ab**, **23aa-ab**). Dopiero dziesięciokrotny nadmiar diyń w stosunku do trietylosilanu (**20a**) oraz obniżenie temperatury do pokojowej umożliwia utworzenie monosylilopodstawionego 1,3-enynu (**22aa**). W hydrosylilowaniu nieobciążonych sterycznie diyń, korzystnym jest zastosowanie mniej aktywnych katalizatorów Pt: [Pt(PPh₃)₄] lub PtO₂, dzięki czemu przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów można było selektywnie otrzymać β-E produkt monohydrosylilowania (**22aa** i **22ab**). Jednocześnie zaobserwowano wpływ temperatury na selektywność procesu. Jej podwyższenie do 40 °C powodowało obniżenie selektywności reakcji. Katalizator Karstedta selektywnie aktywował proces monohydrosylilowania diyń z dużymi podstawnikami **21c-d**, a także bishydrosylilowania 1,4-difenylo-1,3-butadiynu (**21e**). Formowaniu produktu bishydrosylilowania sprzyja wysoka temperatura reakcji (140°C oraz dwukrotne zwiększenie stężenia katalizatora). Monosylilopodstawiony produkt hydrosylilowania (**22ae**) 1,4-difenylo-1,3-butadiynu (**21e**) uzyskano stosując jako katalizator PtO₂ i prowadząc reakcję przez 24 godziny w temperaturze 40°C. Widać zatem, że proces hydrosylilowania 1,3-diyń wymaga kompleksowej optymalizacji w celu otrzymania konkretnego izomerycznego produktu, jednak istnieje możliwość takiego doboru warunków i reagentów, aby można było prowadzić reakcję ze 100% atomową ekonomią, bez konieczności stosowania silanu lub diyń w nadmiarze.

W reakcji trifenylosilanu (**20b**) z wyżej wymienionymi sprzężonymi diyńmi **21a-e**, ze względu na jego dużo większą zawadę przestrzenną uzyskuje się w większości przypadków, niezależnie od stosowanego katalizatora, stosunku molowego reagentów i warunków reakcji (czas, temperatura, stężenie katalizatora), w zdecydowanej przewadze produkty monohydrosylilowania. Dla dwóch

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

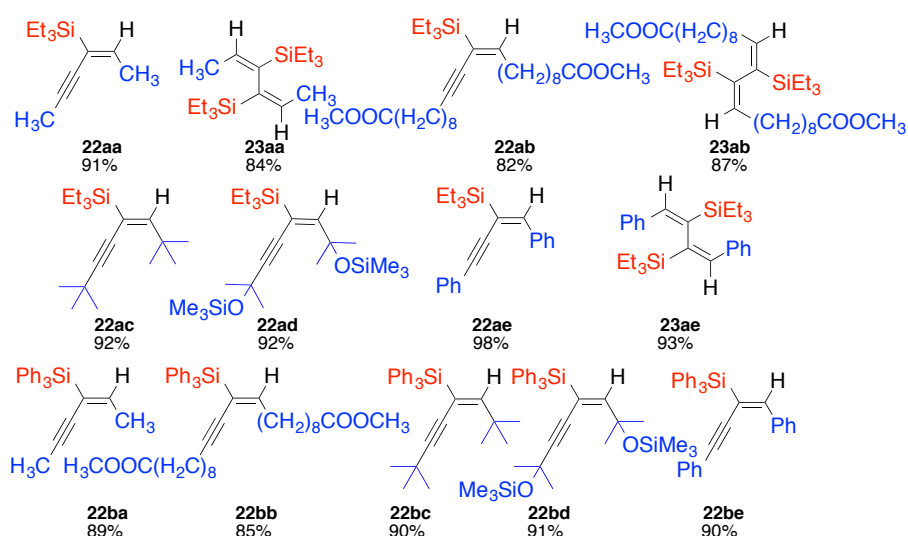
produktów **22ba** i **22bc** rozwiązano struktury krystaliczne. Analiza rentgenostrukturalna wyraźnie potwierdza, iż w wyniku hydrosililowania 1,3-diyków otrzymuje się β -*E* produkty syn-addycji (Rys. 17.).

W celu potwierdzenia *cis*-addycji trietylosilanu (**20a**) do diyków **21a** i **21c**, dla których nie otrzymano struktur krystalicznych przeprowadzono analizy dwuwymiarowego NMR – ^1H - ^{13}C HSQC i NOESY. Jednoznacznie potwierdzają one tę samą regio- i stereoselektywność procesu i wytworzenie analogicznych produktów – enynów **22aa** i **22ac**.



Rys. 17. Struktury krystalograficzne i ich wybrane parametry geometryczne: **a)** związku **22ba**, C41-Si1 1.881(2) Å, Si1-C11 1.876(1) Å, C11-C15 1.350(2) Å, C15-C16 1.492(2) Å, C11-C12 1.436(2) Å; C12-C13 1.206(2) Å, C41-Si1-C11 110.69(7)°, Si1-C11-C15 123.1(1)°, C11-C15-C16 124.5(1)°, C11-C12-C13 176.6(2)°; **b)** związku **22bc**: C41-Si1 1.875(2) Å, Si1-C11 1.888(2) Å, C11-C18 1.339(4) Å, C18-C19 1.510(3) Å, C11-C12 1.430(3) Å; C12-C13 1.200(3) Å, C41-Si1-C11 107.6(1)°, Si1-C11-C12 119.3(2)°, C11-C18-C19 130.5(2)°, C11-C12-C13 176.1(3)°.

Warto podkreślić, że odpowiedni dobór katalizatora, reagentów oraz warunków reakcji pozytywnie wpływa na atomową ekonomię procesu, generując mniejszą ilość odpadów związanych z izolacją produktów oraz niższe zużycie reagentów. Wszystkie uzyskane pochodne krzemowe w pełni scharakteryzowano spektroskopowo: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz za pomocą spektrometrii mas (Rys. 18).



Rys. 18. Wydajności izolacyjne produktów mono- i bishydrosililowania sprzężonych 1,3-diyków przy równomolowym stężeniu reagentów z zastosowaniem katalizatorów Pt.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Na podstawie tego procesu [H5], jak i prostszych do optymalizacji reakcji hydroborowania oraz hydrosililowania monoalkinów [H3-H4], widać, że atomowa ekonomia odgrywa ważną rolę w projektowaniu zrównoważonych procesów katalitycznych, w syntezie nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych

4.2.5 Reakcje *one pot* w syntezie organicznej

Efektywność syntezy związków organicznych, które nierzadko otrzymywane są na drodze wieloetapowych procesów, zależy od każdego z poszczególnych etapów, selektywności i wydajności produktów pośrednich, a także zastosowanych metod rozdzielania. Idealnym przypadkiem z ekonomicznego punktu widzenia, istotnie wpływającym na zrównoważony rozwój, jest układ, który pozwala przeprowadzić szereg procesów w jednym reaktorze, bez izolacji produktów pośrednich, zgodnie z tzw. procedurą *one pot*. Ma ona szczególne znaczenie, gdy produkty pośrednie są nietrwałe, toksyczne lub trudne do izolacji. Prowadzenie reakcji w takim układzie pozwala zaoszczędzić czas oraz środki potrzebne na izolację produktów otrzymanych w poszczególnych etapach. W przypadku reakcji prowadzonych *one pot* ważnym jest, aby w poszczególnych etapach generowało się jak najmniej produktów ubocznych, a reakcje zachodziły najlepiej przy stechiometrycznym stosunku reagentów. Dzięki temu w kolejnych stadiach procesu eliminuje się lub minimalizuje ewentualne reakcje uboczne, a także problemy z akumulacją niechcianych reagentów i produktów, wpływających na całkowitą wydajność procesu. Ponadto, na możliwość efektywnego przebiegu sekwencji reakcji w układzie *one pot* mają także wpływ, rodzaj stosowanego rozpuszczalnika oraz reagentów. Im są one bardziej lotne, tym łatwiej można je usunąć na drodze odparowania pod obniżonym ciśnieniem, a idealnym rozwiązaniem jest takie, w którym poszczególne procesy zachodzą w tym samym medium reakcji.^[54]

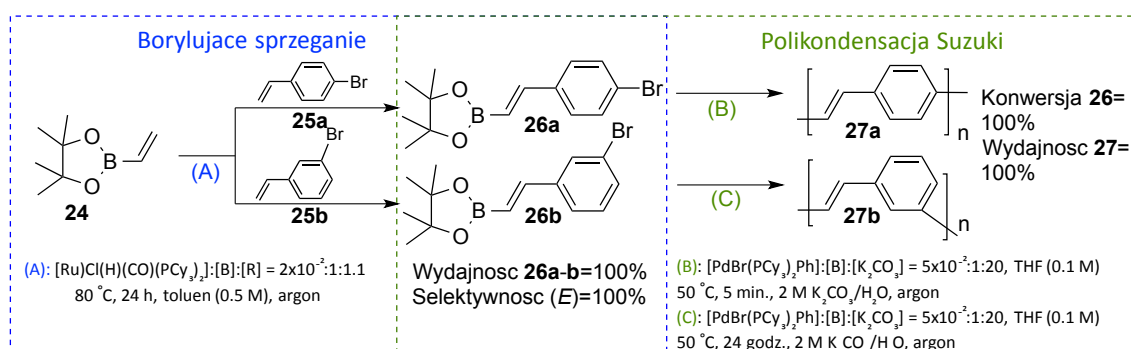
Mając na uwadze powyższe założenia procesów *one pot*, reaktywność nienasyconych związków boroorganicznych w reakcjach deborylacji i sprzęgania [H1] oraz wysoką selektywność borylującego sprzęgania olefin z winyloboranami opracowano dwa typy sekwencyjnych procesów: borylujące sprzęganie / sprzęganie Suzuki [H6] oraz borylujące sprzęganie / halodeborylacja [H7], prowadzące odpowiednio do powstania polimerów aryleno-winylenowych lub halogenków styrylowych. Borylujące sprzęganie olefin (zwłaszcza styrenu i jego pochodnych) charakteryzuje się wysoką selektywnością, w kierunku tworzenia produktu o izomerii *E*. W wyniku tej reakcji, katalizowanej hydrydowymi kompleksami rutenu, z których to $[RuCl(H)(CO)(PCy_3)_2]$ wykazuje najwyższą aktywność, następuje aktywacja wiązania C-B w winyloboranie i C-H w olefinie, prowadząc do uzyskania pożądanego produktu - β -(*E*)-styryloboranu, z jednoczesnym wydzieleniem etylenu, w prosty sposób usuwanym ze środowiska reakcji (Rys. 3). To selektywne tworzenie tylko jednego izomerycznego produktu powoduje, iż można go dalej z powodzeniem wykorzystać w reakcjach następczych realizowanych w tym samym naczyniu reakcyjnym [H6-H7].

Polimery aryleno-winylenowe (PAV) są właśnie takimi sprzężonymi układami, które mogą być otrzymywane na drodze sekwencji reakcji borylującego sprzęgania i sprzęgania Suzuki [H6]. Związki tego typu, ze względu na wysoki stopień koniugacji elektronów π , powszechnie wykorzystywane są w elektronice, m.in. w układach elektroluminescencyjnych, sensorach czy nowoczesnych tranzystorach.^[55] Najczęściej tego typu materiały polimerowe otrzymuje się na drodze różnych przemian stechiometrycznych (np. polikondensacji Wittiga-Hornera, Glicha, Knoevenagla, czy termolizy Wesslinga),^[56] lub katalitycznych (metateza dienów z diwinyloarenami, katalizowana kompleksami tytanu, kondensacja McMurryego, czy też w reakcjach sprzęgania: Heck, Hiyama,

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Suzuki).^[57] Metody polikondensacji na drodze tworzenia nowych wiązań C-C przy udziale katalizatorów Pd są najczęściej wykorzystywane w katalitycznej syntezie związków typu PPV lub PAV, a reakcja Suzuki, charakteryzuje się całkowitą retencją konfiguracji w produkcie i pozwala na stereoregularne tworzenie nienasyconych związków wielkocząsteczkowych. Przeprowadzone badania doprowadziły do opracowania dwóch niezależnych metod syntezy polimerów aryleno-winylenowych na drodze reakcji borylującego sprzęgania i polikondensacji Suzuki. Pierwsza strategia oparta jest na sprzęganiu winyloboranów z bromopodstawionymi styrenami, a następnie sprzęganiu Suzuki produktów zawierających w swojej strukturze zarówno atomy halogenu, jak również ugrupowania borylowe przyłączone do atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Homosprzęganie winyloboranów do bis(borylo)etenów z następczym sprzęganiem z dihalogenkami aryłowymi stanowiło drugą procedurę opisaną w niniejszej pracy [H6].

Proces borylującego sprzęgania 4-bromostyrenu i 3-bromostyrenu z 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem prowadzono w temperaturze 80°C przy stężeniu katalizatora równym 2 % mol., przez 24 godziny. Warto podkreślić, że nawet przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów nie obserwowano produktu homosprzęgania winyloboranu. W procesie wyłącznie tworzył się monomer dla procesu polikondensacji Suzuki, co zostało potwierdzone za pomocą analiz GC, GC-MS i 1H NMR. Optymalizację sprzęgania Suzuki prowadzono na wyizolowanych produktach, sprawdzając aktywność różnych kompleksów Pd(0) i Pd(II): $[Pd(PPh_3)_4]$, $[PdBr(PCy_3)_2Ph]$, $[Pd(PCy_3)_2]$ oraz $[Pd(dba)(PCy_3)_2]$, a także zasad: KOH, NaOH, K_2CO_3 , Cs_2CO_3 . Najlepsze rezultaty uzyskano stosując 5% mol. kompleksu $[PdBr(PCy_3)_2Ph]$. W przypadku borylopodstawionego 4-bromostyrenu całkowita konwersja reagentów obserwowana była już po 5 minutach od rozpoczęcia procesu. Dla reagenta podstawionego bromem w pozycji *meta* całkowite przereagowanie widoczne było dopiero po 24 godzinach, co wskazuje, iż struktura monomeru istotnie wpływa na jego reaktywność i uprzywilejowane było tworzenie liniowych polimerów poli(fenyleno-winylenowych). Dodatkowo zaobserwowano, że w przypadku powszechnie stosowanego katalizatora sprzęgania Suzuki – $[Pd(PPh_3)_4]$ pojawiają się też uboczne produkty dehalogenowania, jak i deborylowania. Stosując węglany jako zasady otrzymywano wyższe wydajności produktów, a rodzaj rozpuszczalnika również wpływa na przebieg procesu. W środowisku tetrahydrofuranu zarówno reagent, jak i wielkocząsteczkowe produkty: polimery i oligomery były lepiej rozpuszczalne, aniżeli w toluenie, dzięki czemu reakcja przebiegała z wyższą szybkością. Jako optymalne warunki dla dalszych badań nad procesem *one pot* wybrano: 5 %mol $[PdBr(PCy_3)_2Ph]$, 2M K_2CO_3 oraz 50°C. Po zakończeniu procesu borylującego sprzęgania, dodawano THF, zasadę oraz katalizator i reakcję prowadzono w temperaturze 50°C, obserwując stopniowe wytrącanie polimeru PPV (Rys. 19.).

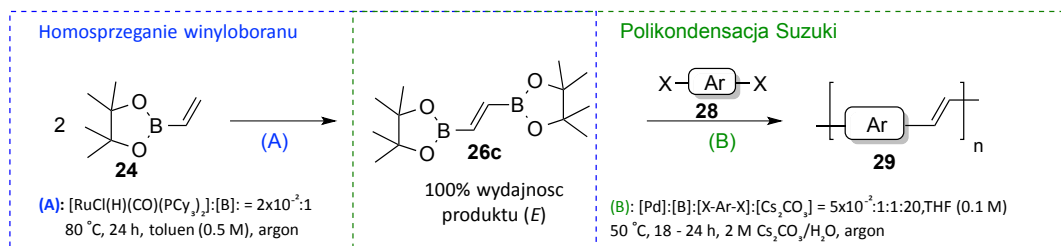


Rys. 19. Synteza polimerów fenylene-winylenowych (PPV) na drodze reakcji *one pot* – borylującego sprzęgania i polikondensacji Suzuki.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Druga z opracowanych metod syntezy polimerów PAV, która pozwoliła na wprowadzenie różnych grup funkcyjnych oraz heteroaromatycznych w strukturę polimeru, opierała się na sekwencji reakcji homospzęgania winyloboranu i dalszej polikondensacji Suzuki otrzymanego 1,2-bis(borylo)etenu z dihalogenoarenami. W procesie tym najbardziej aktywne okazały się katalizatory $[\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}]$ i $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ oraz Cs_2CO_3 jako zasada. Proces prowadzony był w analogicznych warunkach, w THF w temperaturze 50°C przez okres 24 godzin (Tabela 4.).

Tabela 4. Synteza polimerów aryleno-winylenowych (PVA) na drodze reakcji one pot – homospzęgania winyloboranów i polikondensacji Suzuki.



L.p.	[Pd]	Reagent (28) X-Ar-X	Produkt (29)	Wydajność izolacyjna (29) [%]
1	$\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}$			83
2	$\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}$			74
3	$\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}$			69
4	$\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$			74
5	$\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$			66
6	$\text{PdBr}(\text{PCy}_3)_2\text{Ph}$			58
7	$\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$			70

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Polimery aryleno-winylenowe charakteryzują się ograniczoną rozpuszczalnością w większości typowych rozpuszczalników organicznych, dlatego ich charakterystyka strukturalna, jak i wyznaczenie średnich mas cząsteczkowych była bardzo problematyczna. Dla większości polimerów nie udało się otrzymać pełnej charakterystyki spektroskopowej. Na widmach ^1H NMR pasma pochodzące od protonów przy wiązaniu winylenowym, których stałe sprzężenia $J_{\text{H-H}} = 17\text{-}19$ Hz, wskazują na ich (*E*)-stereoregularność. Ponadto widma FT-IR potwierdzają *E*-winylenową funkcję dzięki obecności pasm zginających odpowiadających tej grupie przy $960\text{-}969$ cm^{-1} . Widoczne są również pasma odpowiadające pierścieniom aromatycznym i heteroaromatycznym. Dla uzyskanych polimerów przeprowadzono badania stabilności termicznej, gdyż urządzenia wykorzystujące polimery aryleno-winylenowe, często pracują w podwyższonej temperaturze. Analogiczne polimery otrzymane obiema metodami nie różniły się właściwościami termicznymi, co świadczy o zbliżonych właściwościach otrzymanych wielkocząsteczkowych produktów. Opracowana metoda syntezy polimerów aryleno-winylenowych jest bardziej efektywna aniżeli proces oparty na reakcjach sililującego sprzęgania i sprzęgania Miyamury^[57c], gdyż w tym przypadku istnieje konieczność zwiększenia nukleofilowości wiązania Si-C poprzez aktywację z użyciem TBAF, która to wpływa na całkowitą szybkość reakcji. Aktywacja ta nie jest wymagana w przypadku reakcji Suzuki, dzięki czemu polikondensacja zachodzi z wysoką szybkością.

Niniejsza metoda syntezy polimerów aryleno-winylenowych stanowi przykład zrównoważonego rozwoju, wykorzystującego sekwencję katalitycznych reakcji prowadzonych w jednym naczyniu reakcyjnym, bez konieczności izolacji produktów pośrednich – procesu borylującego sprzęgania. Wysoka selektywność i wydajność produktów w pierwszym etapie, a także możliwość bezpośredniej następczej reakcji polikondensacji, obniża całkowite koszty procesu, poprzez eliminację nakładów czasowych i odczynników potrzebnych do izolacji produktów pośrednich.

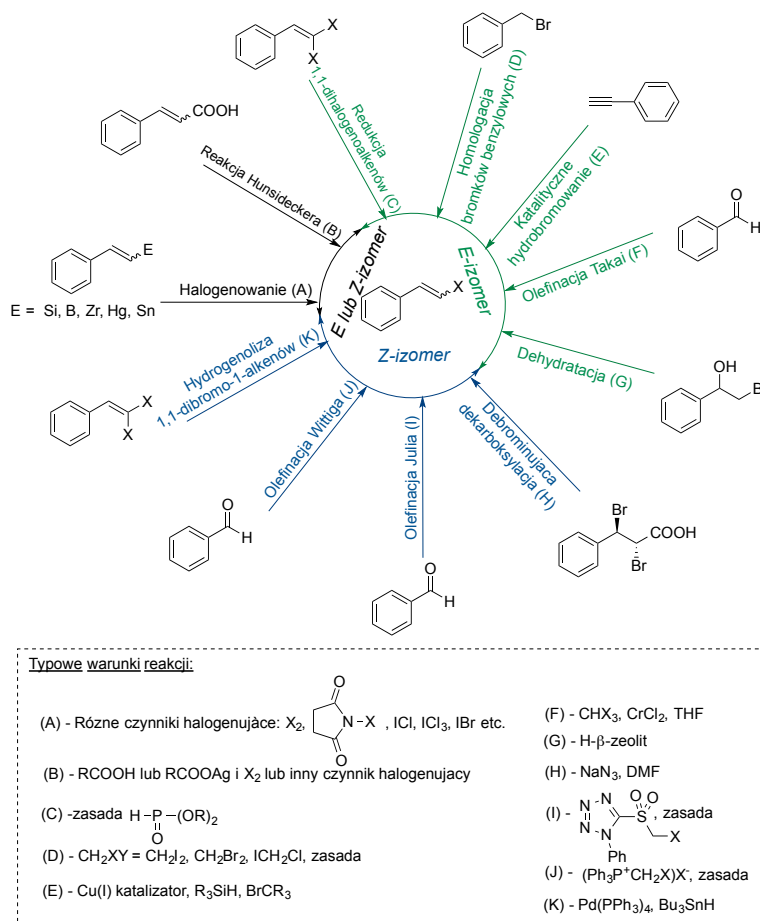
Proces borylującego sprzęgania styrenu z 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem został zastosowany również w sekwencji reakcji *one pot* prowadzących do otrzymania halogenków β -arylowinyloowych [H7]. W zależności od stosowanego czynnika halogenującego, a także kolejności dodawania reagentów można było selektywnie otrzymać produkty o konfiguracji (*E*) lub (*Z*): jodki (*E*)- β -arylowinyloowe lub bromki (*E*)- lub (*Z*)- β -arylowinyloowe. Zaletą opracowanej metodologii była jej prostota oraz komercyjna dostępność reagentów, zarówno wyjściowych styrenów, jak i czynników halogenujących – elementarny brom lub jod.

Halogenki alkenyloowe stanowią ważne reagenty w syntezie organicznej, zwłaszcza jako komponenty w procesach sprzęgania prowadzących do związków sprzężonych lub analogów produktów naturalnych. Syntezuje się je na drodze przemian stechiometrycznych lub katalitycznych.^[58] W zależności od stosowanej procedury, rodzaju i struktury reagentów, można uzyskać odpowiednio produkty o konfiguracji *E* lub *Z*. Poniższy schemat przedstawia wybrane metody syntezy halogenków alkenyloowych (Rys. 20) [H7].^[59]

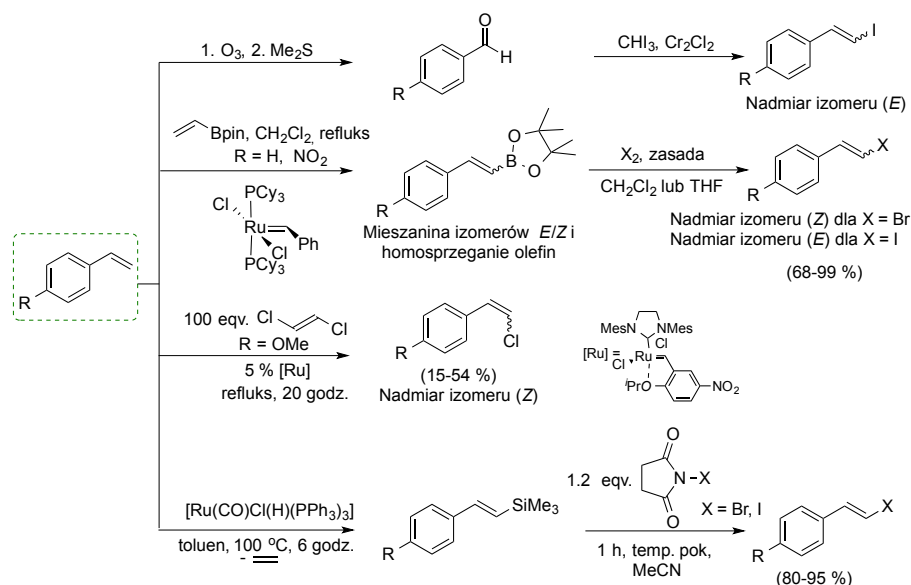
Duża liczba prac poświęcona syntezie tego typu reagentów oraz ich wykorzystaniu w tworzeniu nowych wiązań C-C w reakcjach sprzęgania, determinuje celowość podjętych badań nad syntezą halogenków styrylowych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, z wykorzystaniem procesów *one pot* oraz styrenu i jego pochodnych jako wyjściowych, łatwo dostępnych reagentów. Grubbs opisał proces syntezy bromków i jodków β -arylowinyloowych na drodze procesu metatezy styrenu z odpowiednimi winyloboranami lub alliloboranami, a następnie halogenowania, które dla

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

bromopodstawionych produktów było prowadzone jako sekwencja reakcji.^[60] Chlorki alkenylowe otrzymano z kolei na drodze metatetycznej przemiany styrenu z 1,2-dichloroetenem.^[61] Synteza (*E*)- β -halogenków arylowinylowych możliwa jest również w wyniku opracowanej w zespole poznańskim reakcji sililującego sprzęgania olefin z winylosilanami, a następnie halodesililacji z wykorzystaniem N-jodo lub N-bromo sukcyimidu jako czynnika halogenującego (Rys.21).^[18c, 23a, 23b, 62]



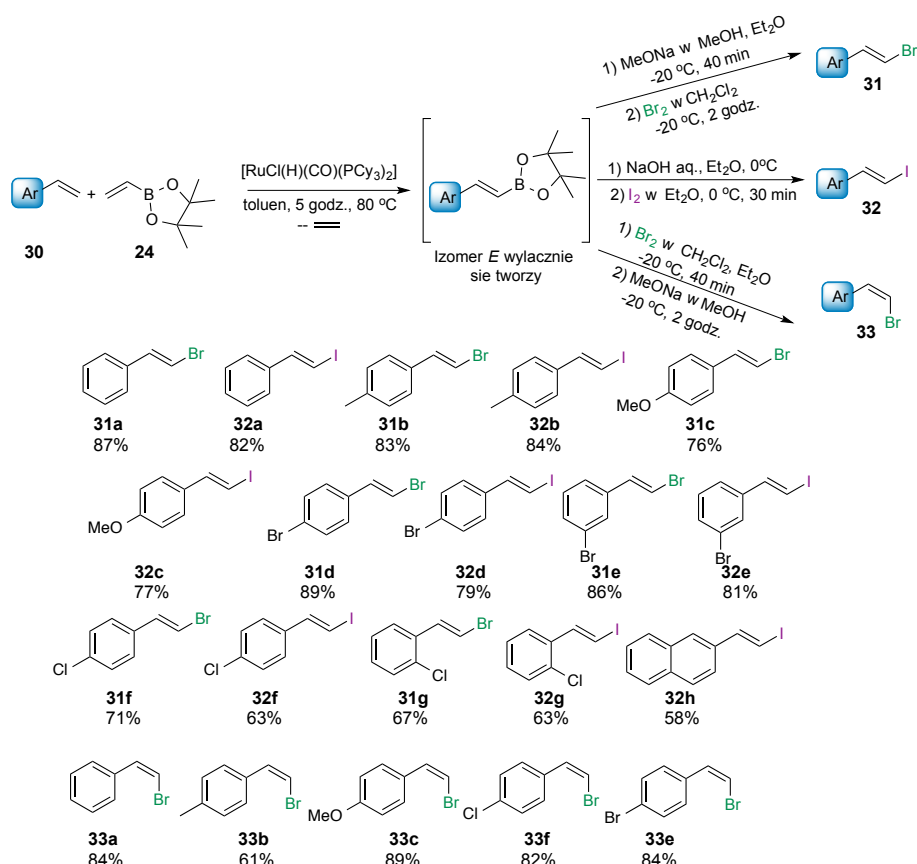
Rys. 20. Stechiometryczne i katalityczne metody syntezy halogenków alkenylowych.



Rys. 21. Zastosowanie styrenów w procesie syntezy halogenków β -arylowinylowych.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Zastosowanie sekwencji reakcji borylującego sprzężenia i halodeborylacji daje możliwość selektywnego otrzymywania (*Z*) lub (*E*)-bromków alkenylowych lub (*E*)-jodków alkenylowych w jednym reaktorze, bez konieczności izolacji produktów pośrednich procesu sprzężenia [H7]. Jak to zostało już wcześniej wykazane, borylujące sprzężenie przebiega ilościowo nawet przy stechiometrycznym stosunku molowym styrenu do winyloboranu w kierunku odpowiednich styryloboranów. Nie obserwuje się ubocznych produktów homosprzężenia winyloboranu i uzyskuje się wyłącznie jeden izomer, co stanowi niewątpliwie zaletę tego procesu w porównaniu z metatezą wykorzystującą te same reagenty, w której to pojawia się także niewielka ilość izomeru (*Z*) oraz homosprzężenia styrenu. Optymalizację procesu elektrofilowej halodeborylacji prowadzono na wyizolowanym styryloboranie wykorzystując różne czynniki halogenujące: NIS, NBS oraz elementarny I₂ lub Br₂. Najbardziej efektywny okazał się proces przebiegający z użyciem wyżej wymienionych halogenowców, zgodnie z procedurą opisaną przez Browna.^[63] Reakcje prowadzono w obniżonej temperaturze -20°C lub 0°C odpowiednio dla bromo- i jododeborylacji. Zaobserwowano, iż kolejność dodawanej zasady i halogenu w przypadku bromowania odgrywa istotną rolę w stereoselektywności procesu. Bromek (*E*)-winylostyrylowy otrzymywany jest wtedy, gdy zasada jest dodawana przed bromem. Odwrotna kolejność dodawania reagentów prowadzi do uzyskania bromku (*Z*)-winylostyrylowego. W przypadku jododeborylacji niezależnie od kolejności dodawania reagentów powstawał zawsze produkt o konfiguracji (*E*). Na selektywność procesu, aby wyeliminować możliwość tworzenia produktów bishalogenowania, wpływ ma też szybkość dodawania halogenu, który zawsze powinien być w niewielkim nadmiarze w stosunku do pochodnej styryloboranowej, a także ścisła kontrola temperatury.



Rys. 22. Synteza β -halogenków arylowinylowych na drodze procesu one pot – borylującego sprzężenia i halodemetalacji.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Mając zoptymalizowane parametry obu reakcji, przeprowadzono proces *one pot* bez izolacji produktów pośrednich borylującego sprzęgania. W wyniku reakcji uzyskano szereg różnych halogenków styrylowych o konfiguracji *E* lub *Z*, z wydajnościami izolacyjnymi w przedziale 59 – 90%, a proces wykazywał tolerancję wobec różnych grup funkcyjnych przyłączonych do pierścienia aromatycznego (-Cl, -Br, -OMe, -Me) (Rys. 22).

Opracowany protokół syntetyczny pozwala otrzymać selektywnie wybrane stereoisomery, dzięki czemu metoda ta charakteryzuje się dużą uniwersalnością, a wysokie finalne wydajności produktów świadczą o produktywności zaproponowanej procedury. Badania realizowane w ramach tej pracy zostały wytypowane przez edytora *Organic and Biomolecular Chemistry* do zaprezentowania na wewnętrznej okładce woluminu, co świadczy o dużym potencjale syntetycznym uzyskanych wyników na drodze reakcji *one pot*.

4.2.6 Podsumowanie wyników i wnioski

Chemia nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, ich synteza oraz zastosowanie w wielu obszarach nauki i przemysłu, zwłaszcza w tworzeniu nowych materiałów o ściśle określonych właściwościach i wysokoprzetworzonych związków tzw. *fine chemicals* stanowi intensywnie rozwijany kierunek badań w katalizie z udziałem związków metaloorganicznych. Zastosowanie katalizatorów, przeważnie molekularnych kompleksów metali przejściowych, jest często niezbędne dla uzyskania wysokich wydajności i selektywności finalnych produktów, a proces sam w sobie traktowany jest drugorzędnie. Aktualne dyrektywy dotyczące ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju, powodują, iż coraz częściej zwraca się uwagę na tworzenie nowych, innowacyjnych, zielonych metod syntezy chemikaliów, o czym świadczy wykładniczy wzrost ilości prac poświęconych Zielonej Chemii i zrównoważonemu rozwojowi.

Prezentowany w ramach niniejszego autoreferatu program badawczy wpisuje się zatem w najnowsze trendy dotyczące wykorzystania zrównoważonych procesów katalizy w syntezie, tak ważnych z aplikacyjnego punktu widzenia, związków krzemo- i boroorganicznych. Badania realizowane przeze mnie w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM skupiają się w głównej mierze na zastosowaniu reguł Zielonej Chemii w syntezie tego typu związków na drodze przemian katalitycznych i wyrastają z mojego wieloletniego zainteresowania syntezą związków metaloorganicznych oraz zrównoważoną katalizą, której poświęciłem większość prac badawczych od czasu stażu podoktorskiego w zespole prof. Waltera Leitnera w ITMC RWTH, niekwestionowanego specjalisty z zakresu Zielonej Chemii i katalizy.

Istotą prowadzonych badań było zastosowanie wybranych zasad Zielonej Chemii w procesach z udziałem związków boro- i krzemooorganicznych, zarówno w ich syntezie, jak i dalszych przemianach na drodze reakcji sprzęgania i deborylacji. Dzięki takiemu podejściu opracowano nowe protokoły, które uwzględniają ważne aspekty zrównoważonego rozwoju, a zatem ograniczenie zużycia toksycznych, lotnych rozpuszczalników organicznych poprzez zastosowanie nowoczesnych mediów reakcyjnych: CO₂ w stanie nadkrytycznym, poli(glikole etylenowe), efektywną immobilizację i recykling katalizatorów w warunkach procesów powtórzeniowych, 100 % gospodarkę atomową w reakcjach hydrometalacji alkinów i 1,3-diyków, zastosowanie sekwencji reakcji prowadzonych w tym samym reaktorze – *one pot*, bez konieczności izolacji produktów pośrednich. Wszystkie te zabiegi mają na celu tworzenie bardziej świadomych oraz ekonomicznie uzasadnionych procedur syntetycznych, które wpisują się w założenia zrównoważonego rozwoju i tworzą nowe podejście do

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

procesów katalitycznych prowadzących do uzyskania alkenyloboranów i alkenylosilanów. Takie spojrzenie na chemię związków bororganicznych i krzemoorganicznych, stanowi swoiste novum w katalizie homogenicznej, wskazując, że nie tylko produkt, ale i metoda jego otrzymywania wpływa na potencjał aplikacyjny otrzymanego związku.

Prace przeglądowe **H1** i **H2** wyraźnie ilustrują zasadność badań podjętych w tym zakresie, wskazując, iż zarówno synteza związków metaloorganicznych pierwiastków grup głównych, jak i stosowana kataliza odgrywają istotne znaczenie we współczesnej chemii, a ich rozwój jest ze sobą ściśle powiązany. Tworzenie zrównoważonych procesów z udziałem katalizy homogenicznej, w syntezie i zastosowaniu związków krzemo- i boroorganicznych nie jest możliwe bez nowych metod wykorzystujących zielone rozpuszczalniki, technik immobilizacji molekularnych katalizatorów, intensyfikacji procesu pod względem jego selektywności, produktywności i efektywności, a także zmniejszeniu ilości operacji jednostkowych związanych zarówno z syntezą, jak i rozdziałem otrzymywanych produktów. Prace te, które zawierają także badania własne przyczyniają się do upowszechnienia wiedzy w zakresie zielonej, zrównoważonej katalizy oraz wykorzystania i syntezy związków metaloidoorganicznych.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej pracy habilitacyjnej należą:

1. Opracowanie efektywnej metody hydrosililowania terminalnych i wewnętrznych alkinów w nadkrytycznym CO₂ z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego katalizatora Karstedta. Jest to pierwszy przykład syntezy alkenylosilanów w tym zielonym rozpuszczalniku, który pozwala na eliminację lub ograniczenie stosowania typowych organicznych mediów reakcyjnych, a także umożliwia wydajną ekstrakcję dobrze rozpuszczalnych w nim związków krzemoorganicznych (w strumieniu CO₂), wpływając na skrócenie czasochłonnych procesów rozdziału produktów, a także bardziej zielony i zrównoważony charakter tych katalitycznych przemian.
2. Uzyskanie w reakcji hydrosililowania alkinów ponad 40 alkenylosilanów, z których około 20 stanowi nowe nieopisane do tej pory w literaturze związki. Wykazano pozytywny wpływ scCO₂ na selektywność procesu addycji wiązania Si-H do silylo- i alkilopodstawionych alkinów, w porównaniu do procesów prowadzonych w toluenie. Wyznaczono także ograniczenia w stosowaniu scCO₂, na które wpływ mają polarność oraz lotność reagentów i produktów. Związek powinien być niskocząsteczkowy, lotny i niepolarny, aby był dobrze rozpuszczalny i ekstrahowany w CO₂. Grupy silylowe zwiększają powinowactwo produktu do CO₂.
3. Efektywna immobilizacja katalizatora [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃] w poli(glikolach etylenowych) z trimetylosilylowymi lub metylowymi grupami na końcach łańcuchów w procesie stereo- i regioselektywnego powtórzeniowego hydroborowania alkinów boranami. Opracowana strategia pozwala ograniczyć ilość rozpuszczalników organicznych, przeprowadzić do 19 pełnych cykli powtórzeniowych stosując 2 % mol. katalizatora i uzyskać wysokie wartości TON świadczące o stabilności i efektywności zastosowanego układu katalitycznego. Hydroborowanie w PEG stanowi jeden z najlepszych przykładów intensyfikacji procesu w myśl Zielonej Chemii w porównaniu z tymi dotychczas opisanymi w literaturze dotyczącymi syntezy związków boroorganicznych.

Zastosowanie procesów katalizacyjnych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

4. Wykazano, że układ reakcyjny oparty na katalizatorze Ru immobilizowanym w PEG charakteryzował się wysoką retencją i aktywnością, a zaproponowana metodologia izolacji produktów, nie powoduje wymywania katalizatora (potwierdzone za pomocą analiz ICP-MS) oraz umożliwia przeprowadzenie syntezy różnych alkenyloboranów, niezanieczyszczonych reagentami i produktami pochodzącymi z poprzednich cykli. Efektywna immobilizacja katalizatora, zmniejszenie ilości rozpuszczalników organicznych oraz możliwość prowadzenia procesów w układzie powtórzeniowym pozytywnie oddziałuje na zrównoważoną syntezę nienasyconych związków boroorganicznych.
5. Doskonała atomowa gospodarka reakcji hydrosililowania alkinów i sprzężonych 1,3-dienów oraz hydroborowania alkinów, wpływa na efektywność całego procesu oraz uproszczenie procedury rozdziału produktów. W wyniku przeprowadzonych procesów optymalizacyjnych hydrosililowania 1,3-dienów po raz pierwszy stosując komercyjnie dostępne katalizatory (Karstedta, $[Pt(PPh_3)_4]$ i PtO_2) oraz ekwimolarny stosunek reagentów selektywnie otrzymano produkty monohydrosililowania – silylopodstawione 1,3-enyny lub bishydrosililowania – bisilylopodstawione 1,3-butadieny, a proces przebiegał poprzez *syn*-addycję silanu do wiązania wielokrotnego $C\equiv C$.
6. Opracowanie metod *one pot* syntezy polimerów aryleno-winylenowych oraz halogenków alkenylowych odpowiednio na drodze sekwencji reakcji borylującego sprzęgania olefin z winyloboranami i sprzęgania Suzuki lub halodeborylacji. Brak konieczności rozdziału produktów pośrednich – borylopodstawionych etenów – korzystnie wpływa na ekonomię procesu oraz jego produktywność. Po raz pierwszy wykorzystując tę metodykę można było selektywnie otrzymać bromki (*Z*)- oraz (*E*) – β -arylowinylowe lub jodki *E* – β -arylowinylowe sterując kolejnością dodawania zasady i czynnika halogenującego. Otrzymano produkty z wysokimi wydajnościami izolacji, a sam proces dzięki możliwości sterowania jego selektywnością, charakteryzuje się wysoką uniwersalnością.
7. Wykazanie, iż wybrane reguły Zielonej Chemii dotyczące atomowej ekonomii, zastosowania zielonych rozpuszczalników, intensyfikacji procesu pod względem jego efektywności i selektywności, uproszczenia procedury rozdziału produktów, jej integracji z procesem, a także immobilizacji katalizatorów i prowadzenia reakcji w sposób sekwencyjny mogą być z powodzeniem zastosowane w chemii nienasyconych związków krzemoo- i boroorganicznych, dając większą szansę na zrównoważony rozwój w tej dziedzinie katalizy.

4.2.7 Literatura

- [1] G. Brundtland, M. Khalid, S. Agnelli, S. Al-Athel, B. Chidzero, L. Fadika, V. Hauff, I. Lang, M. Shijun, M. Morino de Botero, M. Singh, S. Okita, A. Others, *Our Common Future ('Brundtland report')*, Oxford University Press, USA, **1987**.
- [2] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694.
- [3] K. Boodhoo, A. Harvey, *Process Intensification for Green Chemistry: Engineering Solutions for Sustainable Chemical Processing* **2013**, pp. 1-31, Wiley & Sons, Ltd.
- [4] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2465-2474.
- [5] A. Stankiewicz, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1920-1924.
- [6] S. Y. Tang, R. A. Bourne, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2008**, *10*, 268-269.
- [7] ^aR. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ed., **2007**; ^bU. Hintermair, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3691-3701.
- [8] ^aM. Drop, X. Bantreil, K. Grychowska, G. U. Mahoro, E. Colacino, M. Pawlowski, J. Martinez, G. Subra, P. Zajdel, F. Lamaty, *Green Chem.* **2017**, *19*, 1647-1652; ^bR. Duque, E. Oechsner, H. Clavier, F. Caijo, S. P. Nolan, M. Mauduit, D. J. Cole-Hamilton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1187-1195; ^cK. Grela, L. Gulajski, K. Skowerski, *Alkene metathesis in water in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**, pp. 291-336.
- [9] ^aM. Brzozowski, M. O'Brien, S. V. Ley, A. Polyzos, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 349-362; ^bT. W. Chamberlain, J. H. Earley, D. P. Anderson, A. N. Khlobystov, R. A. Bourne, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5200-5202; ^cP. J. Cossar, L. Hizartidis, M. I. Simone, A. McCluskey, C. P. Gordon, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7119-7130; ^dT. Osako, K. Torii, S. Hirata, Y. Uozumi, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7371-7377; ^eY. Wang, P. Prinsen, K. S. Triantafyllidis, S. A. Karakoulia, P. N. Trikalitis, A. Yopez, C. Len, R. Luque, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 9831-9844; ^fD. Chen, M. Schmitkamp, G. Franciò, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7339-7341.
- [10] ^aU. Hintermair, G. Zhao, C. C. Santini, M. J. Muldoon, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 1462-1464; ^bT. J. Koch, S. L. Desset, W. Leitner, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1719-1721; ^cA. M. Scurto, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2006**, 3681-3683; ^dP. Pongracz, L. Kollar, L. T. Mika, *Green Chem.* **2016**, *18*, 842-847; ^eZ. Xie, B. Subramaniam, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2748-2757.
- [11] ^aC. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Green Chem.* **2008**, *10*, 563-570; ^bR. Hudson, J. L. Katz, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14880-14887; ^cA. A. Liori, I. K. Stamatopoulos, A. T. Papastavrou, A. Pinaka, G. C. Vougioukalakis, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 6134-6139; ^dP. Pawluc, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Org Lett* **2011**, *13*, 1976-1979.
- [12] ^aC. J. Clarke, W.-C. Tu, O. Levers, A. Bröhl, J. P. Hallett, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 747-800; ^bC. Chiappe, C. S. Pomelli, *Ionic liquids and green chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2017**, pp. 385-404; ^cM. Cvjetko Bubalo, S. Vidovic, I. Radojic Redovnikovic, S. Jokic, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 1631-1639; ^dY. Medina-Gonzalez, S. Camy, J.-S. Condoret, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2623-2636; ^eL. Orha, G. R. Akien, I. T. Horvath, *Synthesis in green solvents Vol. 7*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, pp. 93-120; ^fA. Wolfson, D. Tavor, In *Solvent selection for green chemistry*, Nova Science Publishers, Inc., **2014**, pp. 51-69.
- [13] G. Franciò, U. Hintermair, W. Leitner, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, 373.
- [14] D. Geier, P. Schmitz, J. Walkowiak, W. Leitner, G. Francio, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3297-3303.
- [15] ^aS. J. Geier, C. M. Vogels, S. A. Westcott, *ACS Symp. Ser.* **2016**, *1236*, 209-225; ^bM. B. Ansell, O. Navarro, J. Spencer, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *336*, 54-77; ^cR. Barbeyron, E. Benedetti, J. Cossy, J.-J. Vasseur, S. Arseniyadis, M. Smietana, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8431-8452; ^dJ. Royes, A. B. Cuenca, E. Fernandez, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2728-2739; ^eH. Yoshida, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1799-1811; ^fZ. Zuo, H. Wen, G. Liu, Z. Huang, *Synlett* **2018**, *29*, 1421-1429.
- [16] ^aG. L. Larson, *Synthesis* **2018**, *50*, 2433-2462; ^bJ. P. Morken, Vol. 4, Elsevier B.V., *Comprehensive Organic Synthesis*, **2014**, pp. 939-960; ^cB. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**; ^dA. Fuerstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11-24; ^eB. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluc, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2018**, pp. 569-620; ^fJ. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290-300; ^gM. Zaranek, B. Marciniak, P. Pawluc, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1337-1344.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

- [17] ^aR. Januszewski, I. Kownacki, H. Maciejewski, B. Marciniak, *J. Catal.* **2019**, *371*, 27-34; ^bJ. Duszczyk, K. Mitula, R. Januszewski, P. Zak, B. Dudziec, B. Marciniak, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1086-1091; ^cG. Hreczycho, K. Kucinski, P. Pawluc, B. Marciniak, *Organometallics* **2013**, *32*, 5001-5004; ^dI. Kownacki, B. Marciniak, P. Eilbracht, *Appl. Catal., A* **2010**, *390*, 94-101; ^eB. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Leszczak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 541-544; ^fB. Marciniak, C. Pietraszuk, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *11*, 197-248; ^gK. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, P. Pawluc, J. Walkowiak, K. Stefanowska, J. Szyling, M. Pyziak, P. Pawluc, *Chem Asian J* **2018**; ^hM. Walczak, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Walkowiak, A. Wawrzynczak, B. Marciniak, *J. Catal.* **2018**, *367*, 1-6.
- [18] ^aJ. Szudkowska-Fratczak, B. Marciniak, G. Hreczycho, M. Kubicki, P. Pawluc, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2366-2369; ^bJ. Walkowiak, B. Marciniak, *Organometallics* **2012**, *31*, 3851-3856; ^cP. Pawluc, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1976-1979; ^dB. Marciniak, M. Jankowska, C. Pietraszuk, *Chem. Commun.* **2005**, 663-665; ^eB. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943-952.
- [19] ^aM. Rzonsowska, B. Dudziec, I. Kownacki, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 20-26; ^bB. Dudziec, B. Marciniak, *Organometallics* **2008**, *27*, 5598-5604; ^cB. Marciniak, B. Dudziec, I. Kownacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8180-8184.
- [20] ^aB. Marciniak, J. Walkowiak, *Synlett* **2009**, 2433-2436; ^bD. Frackowiak, J. Walkowiak, G. Hreczycho, B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3216-3220; ^cB. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.* **2008**, 2695-2697; ^dJ. Walkowiak, B. Marciniak, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6177-6180; ^eB. Marciniak, S. Kostera, B. Wyrzykiewicz, P. Pawluc, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 782-786.
- [21] ^aJ. Walkowiak, M. Jankowska-Wajdka, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6679-6686. ^bJ. Pyziak, J. Walkowiak, M. Hoffmann, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *396*, 239-244; ^cJ. Pyziak, J. Walkowiak, M. Hoffmann, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *794*, 96-103.
- [22] ^aP. Zak, D. Frackowiak, M. Grzelak, M. Bolt, M. Kubicki, B. Marciniak, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3265-3276; ^bC. Pietraszuk, P. Pawluc, B. Marciniak, *Metathesis of silicon-containing olefins*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2015**, pp. 583-631; ^cP. Zak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9387-9393; ^dB. Marciniak, S. Rogalski, M. J. Potrzebowski, C. Pietraszuk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 904-910; ^eM. Jankowska, C. Pietraszuk, B. Marciniak, M. Zaidlewicz, *Synlett* **2006**, 1695-1698.
- [23] ^aP. Pawluc, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3545-3551; ^bP. Pawluc, G. Hreczycho, J. Szudkowska, M. Kubicki, B. Marciniak, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3390-3393; ^cN. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; ^dE. J. Corey, J. Lee, D. R. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9149-9152; ^eP. Pawluc, W. Prukala, B. Marciniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 219-229; ^fM.-L. Yao, G. W. Kabalka, CRC Press, *Organic synthesis using boron and organoboron halides*, **2012**, pp. 579-621.
- [24] ^aJ. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski, J. Walkowiak, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 485; ^bJ. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, H. Maciejewski, J. Walkowiak, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10980-10988.
- [25] ^aJ. Walkowiak, B. Marciniak, M. Jankowska-Wajda, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1287-1292; ^bM. Jankowska, B. Marciniak, C. Pietraszuk, J. Cytarska, M. Zaidlewicz, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6615-6618.
- [26] ^aH. Brown, M. Zaidlewicz, *Organic Syntheses via Boranes*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI **2001**, 216-224; ^bM. Zaidlewicz, A. Wolan, M. Budny, in *Comprehensive Organic Synthesis II* Elsevier, Amsterdam, **2014**, pp. 877-963.
- [27] ^aM. Jankowska-Wajda, R. Kukawka, M. Smiglak, H. Maciejewski, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5229-5236; ^bR. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Smiglak, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61860-61868; ^cH. Maciejewski, K. Szubert, R. Fiedorow, R. Giszter, M. Niemczak, J. Pernak, W. Klimas, *Appl Catal A Gen* **2013**, *451*, 168-175; ^dH. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, J. Pernak, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1045-1051; ^eN. Hofmann, A. Bauer, T. Frey, M. Auer, V. Stanjek, P. S. Schulz, N. Taccardi, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2599-2609.
- [28] ^aB. Mohan, K. H. Park, *Appl. Catal. A: General* **2016**, *519*, 78-84; ^bV. S. Rawat, B. Sreedhar, *Synlett* **2014**, *25*, 1132-1136; ^cM. J. Geier, S. J. Geier, C. M. Vogels, F. Beland, S. A. Westcott, *Synlett* **2009**, 477-481.
- [29] ^aY. Bai, J. Peng, J. Li, G. Lai, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 400-405; ^bT. J. Geldbach, D. Zhao, N. C. Castillo, G. Laurenczy, B. Weyershausen, P. J. Dyson, *J. Amer. Chem.* **2006**, *128*, 9773-9780; ^cR. Bandari, M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Tech.* **2012**, *2*, 220-226.
- [30] M. Ludwiczak, J. Walkowiak, J. Szyling, A. Garbicz, A. Franczyk, K. Stefanowska **PL424173**, **2018**.
- [31] ^aI. Ojima, S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1, **1989**; ^bI. Ojima, Z. Li, J. Zhu, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**, pp. 1687-1792; ^cB. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, **1992**; ^dB. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, *2005*, 853-887.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

- [32] ^aW. P. Weber, in *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1983**, pp. 79-113; ^bT. A. Blumenkopf, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 857-873; ^cE. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1375-1408; ^dM. J. Curtis-Long, Y. Aye, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5402-5416; ^eS. E. Denmark, J. H. C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978-2986; ^fI. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063-2192.
- [33] ^aB. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Green Chem.* **2005**, *7*, 283-287; ^bJ. J. Peng, J. Y. Li, Y. Bai, W. H. Gao, H. Y. Qiu, H. Wu, Y. Deng, G. Q. Lai, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2007**, *278*, 97-101.
- [34] ^aM. Okamoto, H. Kiya, H. Yamashita, E. Suzuki, *Chem. Commun.* **2002**, 1634-1635; ^bB. Marciniak, Z. Foltynowicz, M. Lewandowski, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 207-212; ^cM. J. Beier, W. Knolle, A. Prager-Duschke, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 904-909; ^dR. Bandari, M. R. Buchmeiser, **2012**, pp. INOR-1081.
- [35] ^aV. Polshettiwar, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7417-7419; ^bF. Ritter, D. Mukherjee, T. P. Spaniol, A. Hoffmann, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1818-1822.
- [36] ^aV. N. Bagratashvili, S. G. Dorofeev, A. A. Ischenko, V. V. Koltashev, N. N. Kononov, A. A. Krutikova, A. O. Rybaltovskii, G. V. Fetisov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **2010**, *4*, 1164-1170; ^bL.-N. He, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2169-2171; ^cJ. Li, J. Peng, G. Zhang, Y. Bai, G. Lai, X. Li, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1330-1334; ^dN. M. Scully, B. A. Ashu-Arrah, A. P. Nagle, J. O. Omamogho, G. P. O'Sullivan, V. Friebohn, B. Dietrich, K. Albert, J. D. Glennon, *J. Chromat. A* **2011**, *1218*, 1974-1982; ^eH. Zhou, S. R. Venumbaka, J. W. Fitch III, P. E. Cassidy, *Macromol. Symp.* **2003**, *192*, 115-122; ^fH. Zhou, S. R. Venumbaka, J. W. Fitch, P. E. Cassidy, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 734-738; ^gF. Zou, L. Peng, W. Fu, J. Zhang, Z. Li, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76346-76351.
- [37] ^aP. G. Jessop, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 211-231; ^bP. G. Jessop, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391-1398; ^cW. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746-756; ^dW. Leitner, P. G. Jessop, Editors, *Handbook Of Green Chemistry, Volume 4: Supercritical Solvents*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**; ^eA. Olmos, G. Asensio, P. J. Perez, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4265-4280.
- [38] ^aF. Montilla, A. Galindo, R. Andres, M. Cordoba, J. E. de, C. Bo, *Organometallics* **2006**, *25*, 4138-4143; ^bF. Montilla, V. Rosa, C. Prevett, T. Aviles, d. P. M. Nunes, D. Masi, C. Mealli, *Dalton Trans.* **2003**, 2170-2176; ^cL.-I. Rodriguez, O. Rossell, M. Seco, A. Orejon, A. M. Masdeu-Bulto, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *55*, 1023-1026.
- [39] B. D. Karstedt, *Vol. US Patent 3775452*, **1973**.
- [40] ^aM. F. Lappert, F. P. A. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, C11-C13; ^bB. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374-2390; ^cY. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603-20616.
- [41] ^aÁ. Gordillo, J. Forigua, C. López-Mardomingo, E. de Jesús, *Organometallics* **2011**, *30*, 352-355; ^bK. Igawa, Y. Kawasaki, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 233 - 235; ^cY. Kawasaki, Y. Ishikawa, K. Igawa, K. Tomooka, *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20712-20715; ^dL. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, P. E. Donahue, *Organometallics* **1991**, *10*, 3750-3759; ^eL. N. Lewis, K. G. Sy, P. E. Donahue, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 165-172; ^fD. A. Rooke, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3225-3230; ^gD. A. Rooke, Z. A. Menard, E. M. Ferreira, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4232-4244; ^hG. Schmaucks, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 514-520; ⁱP. G. Taylor, A. R. Bassindale, Y. El Aziz, M. Pourny, R. Stevenson, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2048-2059; ^jC. Tresse, S. Schweizer, P. Bissleret, J. Lalevée, G. Evano, N. Blanchard, *Synthesis* **2016**, *48*, 3317-3330.
- [42] ^aK. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191; ^bD. S. Matteson, *Stereodirected synthesis with organoboranes, Vol. 32*, Springer Science & Business Media, **2012**; ^cC. M. Vogels, S. A. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 687-699.
- [43] S. Aubin, F. Le Floch, D. Carrie, J. Guegan, M. Vaultier, *ACS Symp. Ser.*, **2002**, *818*, 334-346.
- [44] Z.-J. Yao, S. Hong, W. Zhang, M. Liu, W. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 910-913.
- [45] J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696-2704.
- [46] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2005**, *7*, 64-82.
- [47] ^aF. Harraz, S. El-Hout, H. Killa, I. Ibrahim, *J. Catal.* **2012**, *286*, 184-192; ^bD. J. Heldebrant, P. G. Jessop, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5600-5601; ^cR. Liu, H. Cheng, Q. Wang, C. Wu, J. Ming, C. Xi, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, M. Arai, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1082-1086.
- [48] C. Xu, Z.-Q. Wang, W.-J. Fu, X.-H. Lou, Y.-F. Li, F.-F. Cen, H.-J. Ma, B.-M. Ji, *Organometallics* **2009**, *28*, 1909-1916.
- [49] M. Vafaezadeh, M. M. Hashemi, *J. Mol. Liq.* **2015**, *207*, 73-79.
- [50] M. Ding, X. Jiang, J. Peng, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 271-278.
- [51] S. K. Singh, P. S. Murthy, G. C. Joshi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2419-2420.
- [52] M. Solinas, J. Jiang, O. Stelzer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2291-2295.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

- [53] ^aF. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, A. Sepulveda-Escribano, M. Yus, *Organometallics* **2012**, *31*, 2336-2342; ^bR. J. Perry, M. Karageorgis, J. Hensler, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3929-3938; ^cA. Tillack, C. Koy, D. Michalik, C. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 116-121; ^dA. Tillack, D. Michalik, C. Koy, M. Michalik, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6567-6568; ^eA. Tillack, S. Pulst, W. Baumann, H. Baudisch, K. Kortus, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 117-123.
- [54] Y. Hayashi, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 866-880.
- [55] ^aJ. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709-1718; ^bG. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- [56] ^aH. Gilch, W. Wheelwright, *J. Polym. Sci.* **1966**, *4*, 1337-1349; ^bS. Iwatsuki, M. Kubo, T. Kumeuchi, *Chem. Lett.* **1991**, 1071-1074; ^cR. W. Lenz, C. E. Handlovits, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 813-817; ^dR. N. McDonald, T. W. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669-4671; ^eR. Wessling, R. Zimmerman, in *Chem. Abstr.*, Vol. **69**, **1968**, p. 87735.
- [57] ^aA. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem. Rap. Commun.* **1988**, *9*, 581-588; ^bM. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 543-551; ^cW. Prukała, P. Pawluć, K. Pośała, B. Marciniak, *Synlett* **2008**, *2008*, 41-44; ^dM. Rehahn, A. D. Schlüter, *Makromol. Chem., Rap. Commun.* **1990**, *11*, 375-379; ^eT. Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1780-1782; ^fM. Wakioka, M. Ikegami, F. Ozawa, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6980-6985.
- [58] ^aF. Besselievre, S. Piguel, F. Mahuteau-Betzer, D. S. Grierson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4029-4032; ^bL. Jiang, G. E. Job, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3667-3669; ^cM. S. Kabir, M. L. Van Linn, A. Monte, J. M. Cook, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3363-3366.
- [59] ^aJ. A. Bull, J. J. Mousseau, A. B. Charette, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5485-5488; ^bH. Horibe, K. Kondo, H. Okuno, T. Aoyama, *Synthesis* **2004**, 986-988; ^cM.-E. Lebrun, P. Le Marquand, C. Berthelette, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2009-2013; ^dV. Pappula, R. R. Donthiri, C. M. Darapaneni, A. Subbarayappa, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1793-1795; ^eJ. Sinha, S. Layek, G. C. Mandal, M. Bhattacharjee, *Chem. Commun.* **2001**, 1916-1917; ^fK. Takai, T. Ichiguchi, S. Hikasa, *Synlett* **1999**, 1268-1270; ^gM. R. Uehling, R. P. Rucker, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8799-8803; ^hJ. i. Uenishi, R. Kawahama, O. Yonemitsu, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8965-8975; ⁱW. Xv, W. Zhang, F. Zhang, C. Kuang, *J. Chem. Res.* **2014**, *38*, 115-117; ^jX. P. Zhang, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1925-1928.
- [60] C. Morrill, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6031-6034.
- [61] V. Sashuk, C. Samojłowicz, A. Szadkowska, K. Grela, *Chem. Commun.* **2008**, 2468-2470.
- [62] P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Walkowiak, B. Marciniak, *Synlett* **2007**, 2061-2064.
- [63] ^aH. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6456-6457; ^bH. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5786-5788; ^cH. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, C. Subrahmanyam, V. Somayaji, N. G. Bhat, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6075-6079.

5. Przebieg pracy naukowo - badawczej

Pracę na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu rozpocząłem od listopada 2009 roku, uzyskując zatrudnienie na etacie adiunkta (etat naukowy) w Centrum Zaawansowanych Technologii, nowej interdyscyplinarnej jednostce ukierunkowanej na prowadzenie badań z pogranicza trzech dyscyplin: chemii, fizyki i biologii, w której to tworzeniu oraz początkowej fazie rozwoju aktywnie uczestniczyłem. Z Uniwersytetem im. Adama Mickiewicza w Poznaniu związany jestem od października 2005 roku, a zatem od momentu rozpoczęcia studiów doktoranckich na Wydziale Chemii, w Zakładzie Chemii Metalooorganicznej, realizując prace w grupie prof. dr hab. Bogdana Marcińca, będącej jednym z wiodących ośrodków zajmujących się katalizą, syntezą i wykorzystaniem związków metaloidoorganicznych, a zwłaszcza krzemooorganicznych.

Studia doktoranckie poprzedziło uzyskanie przeze mnie tytułu magistra inżyniera (2005 rok) na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, na podstawie pracy wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Krysztafkiewicza i dotyczącej opracowania metody strącania krzemionek w środowisku naturalnych polimerów organicznych, stosowanych do modyfikacji ich powierzchni *in situ*, w trakcie trwania procesu. Badania te są przedmiotem publikacji [A2]*. Studia ukończyłem z wyróżnieniem, będąc najlepszym absolwentem Wydziału Technologii Chemicznej w roku akademickim 2004/2005. Prace badawcze realizowane przeze mnie w trakcie studiów magisterskich dotyczyły zarówno technologii otrzymywania strączanych, hydrofobizowanych krzemionek (pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Krysztafkiewicza), jak i wcześniej procesów rozdziału chiralnych aminokwasów metodami ultrafiltracyjnymi (opiekun – prof. dr hab. inż. Jan Szymanowski).

Tematyka pracy doktorskiej pt. „*Nowe katalityczne reakcje sprzęgania winylosilanów i winyloboranów w syntezie związków boro- i borokrzemooorganicznych*”, której promotorem był prof. dr hab. Bogdan Marciniec, dotyczyła opracowania nowych przemian katalitycznych z udziałem winylopodstawionych związków boru i krzemu i doprowadziła między innymi do odkrycia pięciu katalitycznych reakcji w chemii boru prowadzących do otrzymania borylopodstawionych buta-1,3-dienów (reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami [A4]), a także procesów, w których to winyloboran odgrywał rolę akceptora wodoru w silanolach, alkoholach i kwasach boronowych (reakcje O-borylowania) generując ważne prekursory hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych [A3, A5, A7]. Uzyskane wyniki istotnie poszerzają wiedzę na temat winyloboranów i winylosilanów w chemii metalooorganicznej, a przeprowadzone badania stechiometryczne dodatkowo pozwoliły zaproponować i wyjaśnić mechanizmy tych nowych transformacji w chemii związków boroorganicznych. Obrona dysertacji doktorskiej odbyła się we wrześniu 2009 roku, a praca została na wniosek obu recenzentów wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii UAM, a także zdobyła wyróżnienie w konkursie na najlepsze prace doktorskie z zakresu szeroko pojętej chemii organicznej przyznawane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i Sigma-Aldrich oraz pierwsze miejsce w konkursie Inneo na najlepsze innowacyjne prace doktorskie. Rezultaty prac badawczych uzyskane w ramach realizacji projektu doktorskiego zostały opublikowane w formie czterech artykułów, w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania (m.in. *Chem Commun.*, czy *Chem. Eur. J.*) [A3-A5, A7], a także są przedmiotem pięciu patentów. Byłem także laureatem konkursu „*Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne*”

* Numery publikacji wchodzące do dorobku naukowego, wg. numeracji z załącznika 4.

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski”, Poddziałanie 8.2.2 PO KL Regionalne Strategie Innowacji Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. W trakcie studiów doktoranckich odbyłem również trzymiesięczny staż w grupie prof. Alberta Demonceau na Uniwersytecie w Liege w Belgii zajmując się syntezą związków metaloorganicznych w reaktorach mikrofalowych oraz procesami polimeryzacji sililowanych pochodnych norbornenu i cyklooktenu.

Po zakończeniu studiów doktoranckich, tak jak już zostało wspomniane, od listopada 2009 roku rozpocząłem pracę jako adiunkt w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, na etacie naukowym. Badania realizowane przeze mnie stanowiły kontynuację prac nad katalitycznymi reakcjami *O*-borylowania [A7, A11] oraz kodimeryzacji [A13-A14], a także procesów sprzęgania: Suzuki, Sonogashira, Hiyama, a zatem ukierunkowane były one nie tylko na syntezę związków metaloidoorganicznych, ale również ich wykorzystanie w procesach tworzenia nowych wiązań C-C, w szeroko pojętej chemii organicznej, będąc wykonawcą w projektach realizowanych przez prof. dr hab. Bogdana Marcińca oraz prof. UAM dr hab. Piotra Pawlucia [A8-A9, A12].

Kluczowym momentem, który wpłynął na dalszy rozwój mojej kariery naukowej, a także na tematykę aktualnie realizowanych przeze mnie badań był roczny staż podoktorski. Odbyłem go na jednej z najlepszych uczelni niemieckich, posiadającej status doskonałości – RWTH Aachen, w Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, w grupie prof. Waltera Leitnera, niekwestionowanego autorytetu z zakresu zielonej chemii, katalizy i procesów z udziałem nowoczesnych rozpuszczalników: CO₂ w stanie nadkrytycznym, cieczy jonowe. Ten roczny pobyt w jednostce, która w zielonej chemii i zrównoważonej katalizie jest światowym liderem, pozwolił mi na zapoznanie się z technikami umożliwiającymi efektywną immobilizację molekularnych katalizatorów, wykorzystania scCO₂ jako fazy ruchomej w procesach prowadzonych przepływowo i okresowo, a także całą fizyko-chemią reakcji w warunkach nadkrytycznych. Staż ten realizowałem w ramach projektu SYNFLOW - “*Innovative Synthesis in Continuous – Flow Processes for Sustainable Chemical Production*” – finansowanego z 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej - Large-scale integrating project 246461, a moje zadania dotyczyły enancjoselektywnego uwodornienia enamidów w warunkach przepływowych, optymalizacji procesu w warunkach okresowych oraz poszukiwania efektywnych metod immobilizacji katalizatorów. Wykorzystano technikę SILP - *Supported Ionic Liquid Phase* – do immobilizacji katalizatora, który ciągle zachowywał swój molekularny charakter, w wyniku naniesienia cienkiego filmu cieczy zawierającego kompleks rodu na stały nośnik. Projekt realizowany był w międzynarodowym konsorcjum – 22 jednostek naukowych i przemysłowych, a badania, za które byłem odpowiedzialny prowadzone były we współpracy z firmą Astra Zenecka. Wyniki tych prac zostały opublikowane w artykule, w jednym z najlepszych czasopism zajmujących się katalizą ACS *Catalysis* [A22], którego jestem współautorem. Współpraca z zespołem prof. Leitnera zaowocowała również opublikowaniem rozdziału w książce zajmującej się stosowaną katalizą – *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, którego jest pierwszym autorem [H2].

Po powrocie do Polski, do Centrum Zaawansowanych Technologii, kontynuowałem prace dotyczące syntezy i zastosowania nienasyconych związków boorganicznych w ramach projektu powrotowego HOMING PLUS przyznawanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej - *Vinylboronates - effective building blocks in the synthesis of highly conjugated molecular and macromolecular compounds and their application as conducting materials* – HOMING PLUS/2012-5/14, którego byłem kierownikiem. Badania te dotyczyły syntezy nienasyconych związków boroorganicznych oraz ich wykorzystania

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

w procesach tworzenia związków mało- i wielkocząsteczkowych o właściwościach przewodzących [H6, H7, A15]. Pomiary elektrochemiczne w tym projekcie wykonywane były we współpracy z prof. dr hab. Elżbietą Frąckowiak z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Bardzo dobre rezultaty dotyczące syntezy nienasyconych związków boroorganicznych oraz zdobyta wiedza i doświadczenie w procesach uwzględniających aspekty zielonej chemii stały się podstawą do złożenia wniosku, a następnie realizacji grantu LIDER (LIDER/026/527/L-5/13/NCBR/2014) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju pt. „Katalizowana kompleksami metali przejściowych synteza nienasyconych związków krzemooorganicznych w sprężonym CO₂ - zielona perspektywa dla stosowanej katalizy metaloorganicznej”. Badania w projekcie, podzielone na sześć odrębnych, ale uzupełniających się zadań ukierunkowane były na zastosowanie nadkrytycznego bądź ciekłego (sprężonego) CO₂ oraz innych zielonych rozpuszczalników w syntezie nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych na drodze katalitycznych reakcji hydrometalacji (hydroborowania i hydrosililowania) oraz trans-metalacji (sililującego i borylującego sprzęgania). Grant ten, którego zasadniczym celem, oprócz finansowania badań o charakterze aplikacyjnym, jest także wspieranie kierownika projektu w budowaniu zespołu, pozwolił utworzyć w CZT UAM grupę badawczą zajmującą się zrównoważoną katalizą i zieloną chemią w syntezie związków metaloorganicznych oraz unikatowe w skali kraju laboratorium procesów w nadkrytycznym CO₂. Dzięki temu w przeciągu czterech lat trwania grantu udało się opracować szereg metod pozwalających na stereoselektywną syntezę alkenyloboranów, alkenylosilanów oraz silseskwioksanów uwzględniających zasady zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii, a uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach katalitycznych o wysokim współczynniku oddziaływania (m.in. *J. Catal.*, *Adv. Synth. Catal.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *ChemCatChem*) [A21, A24, A26-A27, H2-H3, H5]. Wybrane rezultaty uzyskane w ramach tego grantu są przedmiotem niniejszej rozprawy habilitacyjnej, a także doktoratu dr Jakuba Szylinga, wyróżnionego przez Radę Wydziału Chemii UAM oraz „Nagrodą Miasta Poznania za wyróżniającą się pracę doktorską”, którego byłem promotorem pomocniczym. Prace będące wynikiem grantu LIDER zostały w 2018 roku uhonorowane nagrodą zespołową, za osiągnięcia w pracy naukowej, przyznawaną przez rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

Oprócz prac realizowanych w ramach własnych projektów badawczych byłem lub nadal jestem wykonawcą w wielu projektach naukowych z zakresu procesów katalitycznych, pracowników Wydziału Chemii UAM lub Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju lub Narodowe Centrum Nauki, m.in. MAESTRO 2 - „Kataliza metaloorganiczna - nowa strategia syntezy metaloorganicznych reagentów, polimerów i nanomateriałów”, OPUS 2 - „Nowa metoda funkcjonalizacji sprężonych dienów i dwupodstawionych etenów”, czy projekt POiG - „Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”.

Ponadto praca w nowo utworzonym Centrum Zaawansowanych Technologii wymaga również podjęcia szeregu działań organizacyjnych, których zadaniem była pomoc w rozwoju tej jednostki. W tym też celu uczestniczyłem w wyposażaniu i organizowaniu laboratoriów w CZT, a następnie przez okres dwóch lat (do kwietnia 2017 do grudnia 2018) pełniłem funkcję koordynatora bloków chemicznych, którego zadaniem była integracja środowiska naukowego w Centrum, dbałość o jego rozwój aparaturowy oraz nawiązywanie kontaktów z partnerami przemysłowymi i naukowymi zainteresowanymi ofertą badawczą i analityczną CZT. Uczestniczyłem również w organizacji Laboratorium nadkrytycznego CO₂ znajdującego się w Poznańskim Parku Naukowo –

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

Technologicznym, w którym to został umieszczony unikatowy w skali kraju zestaw ekstraktorów oraz chromatografów (SFC i SFC-MS) wykorzystujących nadkrytyczny CO₂, jako fazę ruchomą.

Zasady zarządzania grupą, a także infrastrukturą badawczą poznałem na szeregu kursów i szkoleń, uczestnicząc m. in. w programie SIMS – *Science Infrastructure Management Support* – finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, który to umożliwił zapoznanie się z najlepszymi praktykami dotyczącymi zarządzania w instytutach naukowych w Europie – Instytuty Fraunhofera w Lipsku i Dreźnie, Uniwersytet Techniczny w Dreźnie – TU Dresden oraz centrum badawczym IBM w USA. Intensywne sześciotygodniowe szkolenia były wypełnione zarówno wiedzą teoretyczną, jak i praktycznymi przykładami dotyczącymi zarządzania, pozwalającymi wprowadzić te dobre praktyki zarówno do mojego zespołu, jak i do jednostki. Jestem też absolwentem (kwiecień 2018) studiów MBA z zakresu zarządzania szkołą wyższą realizowanych we współpracy przez UAM i Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.

Praca naukowa na etacie adiunkta, pomimo tego, iż aktualne stanowisko nie wymaga tego ode mnie, uzupełniana była realizacją zajęć dydaktycznych oraz opieką nad studentami I, II i III stopnia studiów z Wydziału Chemii. Prowadziłem ćwiczenia laboratoryjne i proseminaria z podstaw chemii nieorganicznej dla studentów I stopnia, a przede wszystkim zajmowałem się szkoleniem studentów z chemii metaloorganicznej, katalizy, zielonej chemii i analizy, realizujących indywidualne praktyki w moim laboratorium. Od 2009 roku byłem opiekunem naukowym pięciorga studentów wykonujących prace magisterskie, sześciorga realizujących prace licencjackie oraz studentów Wydziału Chemii UAM, którzy chcieli odbyć praktyki w Centrum Zaawansowanych Technologii. Byłem promotorem dwóch prac magisterskich – Katarzyny Mielcarek i Jakuba Szylinga – realizowanych i finansowanych ze środków grantu HOMING PLUS, czterech prac licencjackich – Adriany Garbicz, Katarzyny Salamon, Karoliny Brylak, Mateusza Klarka – wykonywanych w ramach projektu LIDER, a także promotorem pomocniczym w dwóch przewodach doktorskich – dr Jadwigi Pyziak i dr Jakuba Szylinga. Aktualnie jestem też opiekunem doktorantów – mgr Kingi Stefanowskiej (otwarcie przewodu i powołanie mnie na promotora pomocniczego 15. 06. 2018) oraz mgr inż. Tomasza Sokolnickiego, który swoje badania o charakterze aplikacyjnym, realizuje w ramach programu Synthos Generation.

Chciałbym podkreślić również, iż byłem czynnym członkiem komitetów organizacyjnych międzynarodowych konferencji: *8th European Silicon Days* (Poznań, sierpień 2016), *17th International Symposium on Homogeneous Catalysis* (Poznań, lipiec 2010) oraz *16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry* (Poznań, sierpień 2005), a także seminarium inauguracyjnego działalności Centrum Zaawansowanych Technologii UAM (Poznań, grudzień 2015).

Rezultaty prowadzonych przeze mnie badań, zarówno własnych, jak i tych wynikających z podjętej współpracy oraz uczestnictwa w różnorodnych projektach badawczych z zespołami prof. dr hab. Bogdana Marcińca, prof. dr hab. Elżbiety Frąckowiak, prof. UAM dr hab. Piotra Pawlucia, prof. UAM dr hab. Ireneusza Kownackiego oraz prof. dr Waltera Leitnera i dr Giancarlo Francio z ITMC RWTH Aachen stały się przedmiotem: 28 publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *Impact Factor*, IF) równym 119,293/115,662/115,277 (bieżący/ zgodnie z rokiem opublikowania/ 5-letni), 6 patentów (krajowe – 5, międzynarodowe – 1) i 3 zgłoszeń patentowych. Wyniki realizowanych badań w ramach obu projektów, których byłem kierownikiem oraz współpracy prezentowane były w formie wystąpień ustnych: 3 wykładów plenarnych, 5 wystąpień ustnych na konferencjach międzynarodowych, 4 wykładów na konferencjach krajowych (a także na 13 wystąpieniach na

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

sympozjach międzynarodowych i 17 na krajowych, w których byłem współautorem) oraz w formie 52 komunikatów posterowych.

Łączna liczba cytowań publikacji, których jestem współautorem wg. bazy Web of Science (bez autocytowań) to 128, wg. bazy Scopus to 140, a mój indeks Hirscha h wynosi 8. Wybrane rezultaty badań poświęcone syntezie i zastosowaniu nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych realizowanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz Zielonej Chemii przedstawiłem w niniejszej rozprawie habilitacyjnej.

Spośród osiągnięć naukowych nie będących przedmiotem wniosku habilitacyjnego najważniejsze to:

- Opracowanie po raz pierwszy reakcji hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów w nadkrytycznym CO_2 z udziałem tzw. *self dosing catalytic system* – wykorzystującego specyfikę CO_2 do zmiany właściwości rozpuszczalnikowych w zależności od temperatury i ciśnienia i przeprowadzenie szeregu cykli powtórzeniowych wskazujących na wysoką stabilność katalizatora. Praca została wyróżniona okładką w *ChemCatChem* [A21].
- Wykorzystanie cieczy jonowych oraz układu dwufazowego ciecz jonowa/nadkrytyczny CO_2 do immobilizacji katalizatora $\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ i przeprowadzenie powtórzeniowego hydroborowania alkinów. Zaobserwowano pozytywny wpływ cieczy jonowej na szybkość reakcji, która uległa skróceniu do 15 minut, w porównaniu do 3 godz. dla dwutlenku węgla, czy toluenu [A24].
- Opracowanie metody przepływowego uwodornienia średnio lotnych enamidów z udziałem kompleksu chiralnego Rh-Quinaphos immobilizowanego w SILP i scCO_2 modyfikowanego toluenem jako fazy ruchomej. Układ był aktywny przez 90 godzin pracy, $ee >99\%$ i TON 10300. Opracowana metoda dzięki wprowadzeniu toluenu oraz zastosowaniu krzemionki modyfikowanej perfluorowanymi związkami, jako nośnika katalizatora, pozwoliła rozszerzyć spektrum reagentów, na te o wysokiej lotności. Praca ta realizowana była we współpracy z firmą Astra Zenecka [A22].
- Przeprowadzenie selektywnego procesu hydrosililowania alkinów oktaodorosferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ w obecności katalizatorów platynowych, dzięki któremu uzyskać można było związki hiperrozgałęzione zawierające rdzeń silseskwioksylowy w środku oraz reaktywne grupy funkcyjne na końcach łańcucha, podatne na dalszą modyfikację na drodze reakcji addycji lub sprzęgania. Wykonano szczegółowe badania optymalizacyjne oraz charakterystykę uzyskanych produktów [A26].
- Synteza prekursorów materiałów dendrymerycznych na drodze wysoce selektywnej reakcji sprzęgania tris(dimetylowinylosililo)boroksanu z olefinami, prowadzącej do uzyskania produktów z *E* konfiguracją wszystkich wiązań podwójnych [A10].
- Opracowanie metody powtórzeniowego hydrosililowania olefin i alkinów przy udziale heterogenicznego katalizatora Pt/SDB (SDB = kopolimer styrenu-diwinylbenzenu) [A27].
- Przeprowadzenia reakcji kodimeryzacji winyloboranów z alkinami, sililoacetylenami i germyloacetylenami prowadzącej do uzyskania 1-borylopodstawionych buta-1,3-dienów [A13-A14].

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

- Kontynuowanie prac nad reakcjami O-borylowania silanodioli winyloboranami prowadzącej do otrzymania produktów zawierających wiązania Si-O-B, z jednoczesnym wydzieleniem etylenu [A11].

Powyższe osiągnięcia autora niniejszej rozprawy, pokazują jego szerokie spektrum zainteresowań katalizą i chemią związków krzemo- i boroorganicznych.

6. Aktualne plany badawcze

Dalsze prace badawcze będą nadal ukierunkowane na zastosowanie zrównoważonych procesów katalitycznych w syntezie związków metaloorganicznych, a także ich wykorzystaniu w reakcjach prowadzących do uzyskania tzw. *fine chemicals*. Dzięki stworzeniu, w ramach projektu LIDER, młodego i ambitnego zespołu, a także kontynuowaniu współpracy z ITMC RWTH Aachen, istnieje realna szansa na rozwój badań w tym obszarze. Ponadto, nieustanne zaostrzanie przepisów dotyczących ochrony środowiska i technologii procesów chemicznych, generuje konieczność poszukiwania nowych metod syntezy chemikaliów, zwłaszcza tych o zaawansowanej strukturze, ściśle określonych właściwościach, do których syntezy wykorzystuje się nierzadko znaczne ilości rozpuszczalników, substancji pomocniczych i katalizatorów.

Planuje się zatem w pierwszej kolejności rozszerzyć badania na hydrometalację innych nienasyconych związków, zarówno olefin, jak i układów sprzężonych (diynów, enynów) oraz reagentów zawierających nienasycone wiązania C=O i C=N. Niewielka liczba prac dotycząca syntezy tego typu związków w nadkrytycznym CO₂, a także innych zielonych rozpuszczalnikach daje szansę na stworzenie ciekawej alternatywy otrzymania tych ważnych bloków budulcowych. Ponadto we współpracy z ITMC RWTH podjęte zostaną próby syntezy związków boro- i krzemoorganicznych w reaktorach przepływowych (*continuous flow*), wykorzystujących różne techniki immobilizacji katalizatora (*SILP – Supported Ionic Liquid Phase*, zastosowanie poliheterokwasów, cieczy jonowych czy ciekłych polimerów). Prowadzenie procesów w reżimie przepływowym pozwoli m.in. na ich intensyfikację, zwiększenie efektywności, zachowanie długotrwałej aktywności katalizatora mającego ciągle molekularny charakter, a także bezpośrednią analizę strumienia produktów wychodzących z reaktora, dzięki sprzężeniu układu reakcyjnego z metodami analitycznymi. Wspólny wniosek, w ramach projektu BEETHOVEN finansowanego przez polski NCN i niemiecki DFG jest aktualnie w trakcie oceny merytorycznej.

Drugi kierunek badań, który rozpocząłem realizować ze studentami Wydziału Chemii dotyczy zastosowania nanocząstek metali przejściowych w reakcjach hydrometalacji alkinów i olefin. Uzyskane wstępne wyniki, pokazują, iż nanocząstki otrzymane w ramach współpracy z dr Christianem Kallesøe z Duńskiego Instytutu Technologicznego w Taastrup mogą być z sukcesem wykorzystane w reakcjach addycji wiązań Si-H i B-H do wiązań wielokrotnych C-C w alkinach i 1,3-diynach.

Ponadto dalej prowadzone są prace nad syntezą nowych katalizatorów w procesach hydrometalacji i sprzęgania, a także badania związane z funkcjonalizacją silseskwioksanów i sferokrzemianów – klatkowych związków zbudowanych ze szkieletu Si-O-Si, których właściwości zależą od rodzaju grup funkcyjnych przyłączonych do silseskwioksylowej klatki, a które stanowią potencjalne prekursory nowoczesnych hybrydowych materiałów nieorganiczno – organicznych.

Jako wykonawca w projekcie RANB – Regionalne Agendy Naukowo-Badawcze: „*Mobilny system suszenia izolacji transformatorów rozdzielczych z wykorzystaniem medium ciekłego.*” w konsorcjum z Politechniką Poznańską (Wydział Elektryczny) oraz firmą Ad Moto współuczestniczę

Zastosowanie procesów katalitycznych w chemii nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, zgodnych z zasadami Zielonej Chemii

w opracowaniu metody rozdzielenia oleju mineralnego od estru syntetycznego stosowanego do osuszania autotransformatorów. W ramach współpracy z przemysłem jestem także opiekunem naukowym doktoranta – mgr inż. Tomasza Sokolnickiego, wykonującego badania dla firmy Synthos S.A. uczestnicząc w programie *Synthos Generation*.

Realizowane przeze mnie przedsięwzięcia naukowe oscylują obok dwóch gałęzi badań: podstawowych i aplikacyjnych, a w dużej mierze oba te aspekty łączą się ze sobą, pokazując, iż zrównoważona kataliza działa na styku tych dwóch ważnych obszarów.

