

Załącznik 2A: Autoreferat w języku polskim

*„Nowe N-heterocykliczne karbenowe kompleksy rutenu i platyny –
synteza, struktura i aktywność katalityczna”*

Dr Patrycja Karolina Żak

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

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	4
4. 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
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	9
4.2.1. Wprowadzenie.....	9
4.2.2. Cel rozprawy habilitacyjnej.....	10
4.2.3. Synteza i zastosowanie alkilidenuowych kompleksów rutenu(II)	11
4.2.4. Synteza i zastosowanie hydrydowych kompleksów rutenu(II).....	17
4.2.5. Synteza kompleksów platyny(0) zawierających NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych	21
4.2.6. Zastosowanie kompleksów platyny(0) w katalitycznej syntezie związków (krzemo)organicznych.....	24
4.2.6.1. Dimeryzacja acetylenów	24
4.2.6.2. Hydrosililowanie związków nienasyconych za pomocą silanów	30
4.2.7. Podsumowanie wyników i wnioski.....	40
4.2.8. Perspektywy pracy badawczej	42
4.2.9. Cytowana literatura	44
5. Przebieg pracy naukowo - badawczej	46

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Patrycja Karolina Żak**
Nazwisko panieńskie: Wrześniak
Data i miejsce urodzenia: 28.11.1982, Ostrowiec Świętokrzyski, Polska
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

2006 – 2011 Doktor nauk chemicznych

Studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Funkcjonalizacja winylopodstawionych (poli)siloksanów i silseskwioxanów w oparciu o reakcje metatezy krzyżowej i siliującego sprzęgania z alkenami*”

Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Praca doktorska otrzymała wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej.

2001 – 2006 Magister Chemii

5-letnie studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł pracy magisterskiej: „*Badanie reakcji metatezy krzyżowej i siliującego sprzęgania winylopodstawionych (poli)siloksanów z olefinami*”

Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.10.2011 – obecnie	Adiunkt na Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
1.10.2006 – 30.06.2011	Studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
30.06.2010-30.11.2010	Urlop macierzyński
01.10.2010-30.09.2011	Przerwa w pracy badawczej (okresowo całkowicie niezdolna do pracy z powodu choroby nowotworowej)

4. 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:

„Nowe N-heterocykliczne karbenowe kompleksy rutenu i platyny – synteza, struktura i aktywność katalityczna”

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

[H1] P. Żak, Sz. Rogalski, M. Majchrzak, M. Kubicki, C. Pietraszuk

„New aryloxybenzylidene ruthenium chelates – synthesis, reactivity and catalytic performance in ROMP”

Beilstein J. Org. Chem., **2015**, *11*, 1910-1916

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 2,33/2,697/2,619

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w planowaniu badań, otrzymaniu, izolacji i scharakteryzowaniu wszystkich kompleksów rutenu opisanych w manuskrypcie oznaczonych symbolami 1a, 4-6, 8-10, 12-13 oraz 16-17. Ponadto zaplanowałam i przeprowadziłam większość testów katalitycznych z wykorzystaniem ww. katalizatorów zarówno bez ich aktywacji jak i po aktywacji HCl-em, uczestniczyłam w dyskusji wyników oraz przygotowałam w formie pisemnej eksperymentalną część pracy.

Szacowany udział własny to 45%.

[H2] P. Żak*, L. Delaude, B. Dudziec, B. Marciniak*

“N-Heterocyclic carbene-based ruthenium-hydride catalysts for the synthesis of unsymmetrically functionalized double-decker silsesquioxanes”

Chem. Commun., **2018**, *54*, 4306-4309

Ilość punktów wg listy MNiSW: 40

IF: 6,29/6,29/6,064

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, wykonaniu wszystkich eksperymentów chemicznych, interpretacji uzyskanych rezultatów, a także na przygotowaniu manuskryptu oraz korespondencji z Prof. Delaude, edytorem i recenzentami.

Szacowany udział własny to 80%.

[H3] P. Żak, M. Bołt, J. Lorkowski, M. Kubicki, C. Pietraszuk

“Platinum complexes bearing bulky N-heterocyclic carbene ligands as efficient catalysts for the fully selective dimerization of terminal alkynes”

ChemCatChem, **2017**, *9*, 3627-3631

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 4,674/4,674/4,606

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, przeprowadzeniu wszystkich badań eksperymentalnych z wyjątkiem syntezy i izolacji związku oznaczonego symbolem 7a, interpretacji ich wyników i analizie spektroskopowej otrzymanych produktów. Ponadto nadzorowałam pracę studentki wykonującej badania w ramach omawianego artykułu, brałam udział w napisaniu manuskryptu i przygotowaniu informacji uzupełniających, a także prowadziłam dyskusje z recenzentami. Szacowany udział własny to 70%.

[H4] P. Żak,* M. Bołt, B. Dudziec, M. Kubicki

“Synthesis of (*E*)-1,4-disilsesquioxylsubstituted but-1-en-3-yne via platinum-catalyzed dimerization of ethynylsiloxysilsesquioxanes”

Dalton Trans., **2019**, *48*, 2657-2663

Ilość punktów wg listy MNiSW: 40

IF: 4,099/4,099/3,872

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, wykonaniu wszystkich eksperymentów chemicznych z wyjątkiem syntezy substratów silseskwioxylowych oznaczonych symbolami D-G, interpretacji uzyskanych rezultatów, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Szacowany udział własny to 70%.

[H5] P. Żak, M. Bołt, M. Kubicki, C. Pietraszuk

„Highly selective hydrosilylation of olefins and acetylenes by platinum(0) complexes bearing bulky *N*-heterocyclic carbene ligands”

Dalton Trans., **2018**, *47*, 1903-1910

Ilość punktów wg listy MNiSW: 40

IF: 4,099/4,099/3,872

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, wykonaniu wszystkich badań eksperymentalnych z wyjątkiem testu zatrucia katalizatora rtęcią, interpretacji uzyskanych wyników i analizie spektroskopowej otrzymanych produktów. Ponadto brałam udział w napisaniu manuskryptu, przygotowałam w formie pisemnej informacje uzupełniające, a także prowadziłam dyskusje z recenzentami. Szacowany udział własny to 80%.

[H6] P. Żak,* M. Bołt, C. Pietraszuk

“Selective synthesis of *E*-vinylsilanes and *E,E*-divinylsilanes via platinum-catalyzed hydrosilylation of alkynes with secondary silanes”

RSC Adv., **2018**, *8*, 40016-40021

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 2,936/2,936/3,096

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, wykonaniu wszystkich eksperymentów chemicznych z wyjątkiem syntezy związków oznaczonych numerami 3-7. Zinterpretowałam uzyskane wyniki, nadzorowałam pracę studentki wykonującej badania w ramach omawianego artykułu, przygotowałam manuskrypt wraz

z informacjami uzupełniającymi oraz korespondowałam z edytorem i prowadziłam dyskusje z recenzentami.

Szacowany udział własny to 80%.

- [H7] J. Duszczyk, K. Mituła, R. Januszewski, **P. Żak**, B. Dudziec, B. Marciniak
“Highly efficient route for the synthesis of a novel generation of tetraorganofunctional double-decker type of silsesquioxanes”
ChemCatChem, **2019**, *11*, 1086-1091
Ilość punktów wg listy MNiSW: 35
IF: 4,674/4,674/4,606

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przedstawieniu koncepcji wykorzystania kompleksu platyny [(IPr)Pt(dvds)] w reakcji hydrosililowania tetravinyl- i tetravodoropodstawionego silseskwioksanu typu double-decker, syntezie i izolacji ww. katalizatora, przeprowadzeniu reakcji hydrosililowania obu pochodnych POSS z olefinami w obecności otrzymanego katalizatora, dyskusji uzyskanych wyników badań oraz udziale w korekcie finalnej wersji manuskryptu.*
Szacowany udział własny to 25%

- [H8] **P. Żak**,* M. Bołt, C. Pietraszuk
“Selective hydrosilylation of dienes, enynes and diyne catalyzed by platinum complex with very bulky NHC ligand – crucial role of precise tuning of the reaction conditions”
Eur. J. Inorg. Chem., **2019**, (zaakceptowana), DOI:10.1002/ejic.201900217
Ilość punktów wg listy MNiSW: 35
IF: 2,507/2,507/2,381

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, wykonaniu większości eksperymentów chemicznych, interpretacji uzyskanych rezultatów, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny to 75%.

- [H9] B. Dudziec,* **P. Żak**,* B. Marciniak
“Synthetic routes to silsesquioxane-based systems as photoactive materials and their precursors”
Polymers, **2019**, *11*(3), 504, DOI:10.3390/polym11030504
Ilość punktów wg listy MNiSW: 40
IF: 2,935/2,935/3,509

Mój wkład w powstanie tej pracy przeglądowej, napisanej na zaproszenie, polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zebraniu i opisie materiału literaturowego dotyczącego wykorzystania funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów i składników materiałów o interesujących właściwościach fotofizycznych. Byłam zaangażowana w przygotowanie manuskryptu, korespondencję z edytorem i dyskusję z recenzentami.
Szacowany udział własny to 45%.

*- jako autor do korespondencji

Impact factor (IF) czasopism naukowych podano:

bieżący/zgodnie z rokiem opublikowania/ z okresu ostatnich pięciu lat

Podsumowanie IF z roku bieżącego, z roku wydania, z okresu ostatnich 5 lat, punktów MNiSW oraz procentowego udziału habilitanta w pracach wykazanych w cyklu jednotematycznym [H1]-[H9]:

Praca	IF bieżący	IF z roku wydania	IF 5-letni	Punkty MNiSW	%udział habilitanta
[H1]	2,33	2,697	2,619	35	45
[H2]	6,29	6,29	6,064	40	80
[H3]	4,674	4,674	4,606	35	70
[H4]	4,009	4,009	3,872	40	70
[H5]	4,009	4,009	3,872	40	80
[H6]	2,936	2,936	3,096	35	80
[H7]	4,674	4,674	4,606	35	25
[H8]	2,507	2,507	2,381	35	75
[H9]	2,935	2,935	3,509	40	45
Sumaryczny IF:				34,364/34,731/34,625	
Średni IF:				3,818/3,859/3,847	
Suma punktów MNiSW:				335 pkt	
Średni procentowy udział autora:				63%	

Analiza scjentometryczna dorobku naukowego:

(dane opublikowane z dnia 10.04.2019 r.)

Łączna liczba publikacji wg Web of Science (WoS): **22 publikacje** (nazwisko Żak), **26 publikacji** (nazwisko Zak)

Łączna liczba publikacji wg Scopus: **26 publikacji**

Liczba publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe: **9 publikacji**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **8**

Liczba cytowań publikacji: **153** (wg. WoS, nazwisko Żak) / **171** (wg. WoS, nazwisko Zak) / **204** (wg. Scopus)

Liczba cytowań bez autocytoowań: **123** (wg. WoS, nazwisko Żak) / **133** (wg. WoS, nazwisko Zak) / **148** (wg. Scopus)

Łączna liczba publikacji – **28** (w tym **24** po doktoracie)

Liczba publikacji z listy filadelfijskiej - **27**

Sumaryczny *Impact Factor* IF = 96,514/97,589/94,163

(po doktoracie – IF = 83,102/84,857/81,329)

W pracy zawarto wyniki uzyskane podczas realizacji dwóch projektów badawczych kierowanych przez Habilitanta finansowanych przez Narodowe Centrum Badań (Grant Sonata, UMO-2016/23/D/ST5/00417) oraz przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej i współfinansowane ze środków z Unii Europejskich (POMOST/2012-6/14). Kopie prac naukowych stanowiących cykl publikacji oraz oświadczenia współautorów określających indywidualny wkład każdego z nich w powstawanie publikacji **H1-H9** zamieszczono odpowiednio w **ZALĄCZNIKU 4 i 5**.

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

Przedstawiony autoreferat, zatytułowany „*Nowe N-heterocykliczne karbenowe kompleksy rutenu i platyny – synteza, struktura i aktywność katalityczna*” jest zbiorem dziewięciu publikacji naukowych (H1-H9) będących podstawą postępowania habilitacyjnego. Prace H1 i H2 dotyczą opracowania metodologii syntez katalizatorów rutenu zawierających N-heterocykliczne (NHC) ligandy karbenowe i ich aplikacji w wysokowydajnej i selektywnej syntezie szeregu dobrze zdefiniowanych związków organicznych. Tematem przewodnim pracy H1 jest nowa klasa alkilidenuowych katalizatorów rutenu wysoce aktywnych w procesach metatetycznych, natomiast artykuł H2 dotyczy hydrydowych kompleksów rutenu wykazujących aktywność katalityczną w reakcji sililującego sprzężenia winylopodstawionych związków krzemu z olefinami. Pozostałe prace H3-H8 opisują badania nad syntezą nowych kompleksów platyny zawierających NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych i ich zastosowanie w roli katalizatorów reakcji dimeryzacji acetylenów (H3-H4) oraz hydrosililowania różnorodnych związków posiadających nienasycone wiązania węgiel-węgiel (H5-H8). Wspólnym elementem katalizatorów otrzymanych w ramach przeprowadzonych badań jest NHC ligand karbenowy dający możliwość sterowania produktywnością i selektywnością procesów mogących prowadzić potencjalnie do wielu produktów. Praca H9 natomiast jest napisanym na zaproszenie Edytora czasopisma *Polymers* artykułem przeglądowym przedstawiającym aktualny stan wiedzy na temat wykorzystania w optoelektronice materiałów silseskwioxanowych – produktów otrzymanych w ramach prac H2, H4 i H7.

Powyższy komentarz nie zawiera pełnego omówienia wszystkich uzyskanych wyników, stanowi jedynie ich zwięzły opis przedstawiający obszar badań eksperymentalnych. Wszystkie dane krystalograficzne, katalityczne dane liczbowe, tabele, widma oraz szczegółowe opisy stosowanych metodologii zawarte zostały w załączonych publikacjach i towarzyszącym im materiałach uzupełniających. Publikacje będące podstawą rozprawy habilitacyjnej oznaczono odpowiednimi, pogrubionymi symbolami, np. H1, a pozostałe cytowane pozycje bibliograficzne zostały ponumerowane według kolejności ich występowania.

4.2.1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój nowoczesnych technologii i ciągłe zapotrzebowanie na coraz to bardziej zaawansowane materiały dedykowane do konkretnych zastosowań stały się siłą napędzającą badania w różnych dziedzinach nauki. Bez wątplenia ważnymi metodami syntezy wysoce wyspecjalizowanych związków chemicznych o dobrze zdefiniowanej budowie są stosowane na szeroką skalę procesy katalityczne zachodzące w obecności kompleksów metali przejściowych. Duże znaczenie katalizy kompleksami metali przejściowych potwierdzają także dwie Nagrody Nobla przyznane w 2005 roku za rozwój metod metatezy w chemii organicznej oraz w 2010 roku za katalizowane palladem reakcje kosprzęgania w syntezie organicznej. Oba ww. procesy przebiegają w obecności kompleksów metali przejściowych, przy czym największą aktywność wykazują w nich kompleksy zawierające NHC ligandy karbenowe. Jest

to niewątpliwie związane z szeregiem cennych właściwości tych ligandów, a w szczególności z ich silnymi właściwościami σ -elektronodonorowymi zwiększającymi trwałość wiązania z metalami, właściwościami π -elektronowymi stabilizującymi metale na niskich stopniach utlenienia czy wreszcie możliwościami sterowania w szerokim zakresie ich właściwościami stereoelektronowymi dokonywanymi przez modyfikacje podstawników występujących przy atomach azotu, zmianę rozmiaru i/lub stopnia nasycenia pierścienia cyklicznego.¹ Różnorodność struktur i właściwości NHC karbenów sprawiają, że pomimo zaawansowanych badań i znaczącego wzrostu liczby aplikacji kompleksów zawierających w sferze koordynacyjnej ten typ ligandów niezbędne są dalsze badania, które powinny doprowadzić do opracowania bardziej wydajnych procedur syntezy nowych kompleksów o lepszych właściwościach katalitycznych. Szczególnie istotne wydają się badania mające na celu pogłębienie dość znikomej wiedzy na temat wpływu NHC ligandów na selektywność procesów mogących prowadzić do wielu izomerów i/lub produktów ubocznych.

Nie bez znaczenia jest również fakt, iż od wielu lat wiodącą tematyką realizowaną na Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM są przemiany katalityczne prowadzące do tworzenia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-krzem. Procesy te, wśród których czołowe miejsca zajmują metateza olefin, silylujące sprzęganie i hydrosilylowanie umożliwiają syntezę różnorodnych związków wielofunkcyjnych często w sposób prostszy niż w standardowych wieloetapowych metodach syntezy organicznej.² W toku przeprowadzonych dotychczas w zespole poznańskim badań opracowano szereg systemów katalitycznych³ opartych głównie na kompleksach rutenu, rodu, irydu, platyny czy żelaza pozwalających na wydajną syntezę nowych związków oraz materiałów metaloidowych o specyficznych właściwościach fizykochemicznych. Niewątpliwie ważną kwestią w świecie przemian katalitycznych stosowanych zwłaszcza w wielkotonażowej produkcji związków o znaczeniu aplikacyjnym niezwykle istotny jest dobór optymalnego układu reakcyjnego zapewniającego nie tylko wysoką wydajność produktów, ale także selektywny przebieg reakcji. Uzyskanie mniejszej selektywności procesu wpływa bowiem na niepotrzebne zużycie surowca oraz utrudnia lub uniemożliwia jego izolację i oczyszczenie. Niedopuszczalna w wielu aplikacjach obecność nawet śladowych ilości produktów ubocznych w finalnych materiałach sprawia, że poszukiwanie nowych katalizatorów oferujących większe możliwości kontrolowania selektywności reakcji chemicznych i ich zastosowanie w syntezie nowoczesnych materiałów stanowią obecnie jedne z najchętniej podejmowanych problemów badawczych przez chemików metaloorganików na całym świecie.

4.2.2. Cel rozprawy habilitacyjnej

Naukowym celem przedstawionej rozprawy habilitacyjnej było opracowanie wydajnych metod syntezy szeregu nowych kompleksów rutenu i platyny zawierających NHC ligandy karbenowe, optymalizacja zaproponowanych procedur, pełna charakterystyka kompleksów oraz określenie możliwości ich aplikacji w roli katalizatorów w wybranych reakcjach katalitycznych. Szczególny nacisk położony został na sprawdzenie otrzymanych kompleksów w reakcjach o istotnym problemie kontroli ich selektywności, co pozwoliło na poznanie wpływu właściwości NHC ligandów karbenowych na efektywność syntezy.

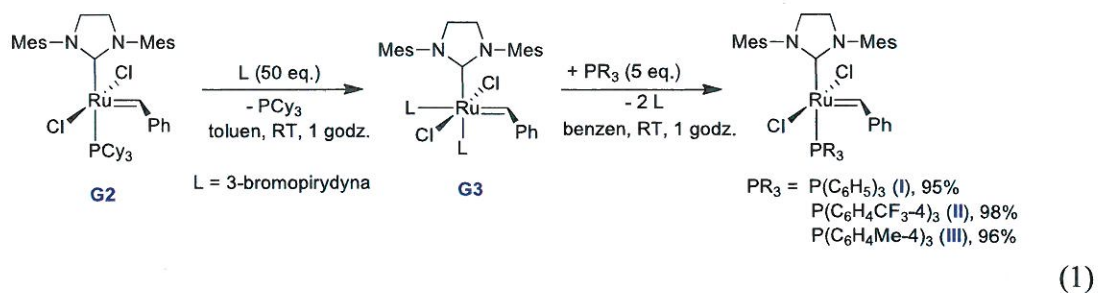
Kluczowym etapem badań były także szerokie testy optymalizacyjne przeprowadzone osobno dla wszystkich wybranych przekształceń katalitycznych, które miały na celu wyselekcjonować najbardziej efektywne układy umożliwiające wydajną oraz wysoce regio- i stereoselektywną syntezę oczekiwanych produktów przy zachowaniu możliwie łagodnych warunków reakcji. Finalnie najbardziej optymalne układy reakcyjne wykorzystane zostały w syntezie szerokiej gamy nowych i znanych związków organicznych o znaczeniu aplikacyjnym. Nowatorski aspekt badań dotyczył także zastosowania otrzymanych katalizatorów w syntezie związków krzemoorganicznych w wersji *one-pot*, bez konieczności izolowania produktów pośrednich. Całość wyników miała doprowadzić do uzyskania znaczącego wzrostu selektywności testowanych procesów w stosunku do danych literaturowych, co potencjalnie dałoby szansę na wprowadzenie nowych bądź udoskonalenie już stosowanych technologii.

4.2.3. Synteza i zastosowanie alkilidenowych kompleksów rutenu(II)

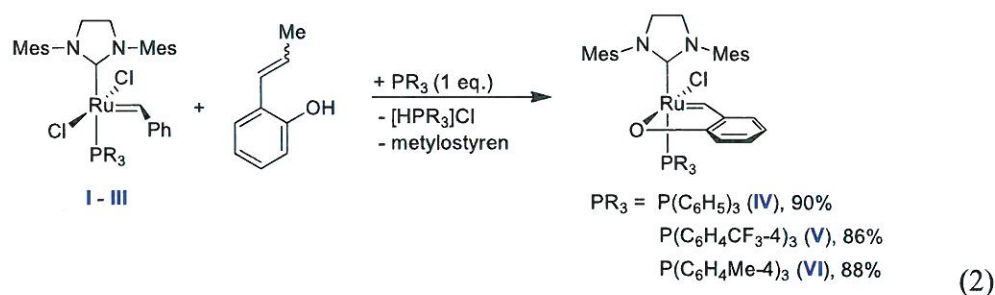
Synteza alkilidenowych katalizatorów rutenu(II)

Badania naukowe prowadzone po obronie pracy doktorskiej rozpoczęłam od poszukiwań nowych dobrze zdefiniowanych kompleksów metali przejściowych wykorzystywanych do syntezy związków o ściśle określonych właściwościach dedykowanych do konkretnych zastosowań. Z uwagi na moje wcześniejsze doświadczenia naukowe oraz udział w realizowanym w ówczesnym czasie projekcie badawczym kierowanym przez Profesora Cezarego Pietraszuka badania te rozpoczęłam od syntezy dobrze zdefiniowanych alkilidenowych kompleksów rutenu stanowiących potencjalne katalizatory przekształceń metatetycznych. Dynamiczna ewolucja tego typu związków zapoczątkowana została w 1992 roku w momencie syntezy przez R. Grubbsa pierwszego alkilidenowego kompleksu rutenu aktywnego w metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia norbornenu (**ROMP**). W toku wielu badań udowodniono cały szereg zalet tego typu kompleksów, do których niewątpliwie można zaliczyć wysoką aktywność katalityczną, stabilność termiczną, wysoką tolerancję w stosunku do tlenu atmosferycznego, wilgoci oraz szeregu grup funkcyjnych reagentów.⁴ Z uwagi na powszechne wykorzystanie alkilidenowych kompleksów rutenu⁵ m.in. w syntezie wielofunkcyjnych jednostek budulcowych dla chemii organicznej, produktów naturalnych czy farmaceutyków dalsza eksploracja tej tematyki wydała mi się niezbędną, a wszelkie badania miały prowadzić do opracowania nowych katalizatorów rozwiązujących ciągle istniejące problemy, takie jak stosowanie wysokich stężeń katalizatorów czy często niezadowalający poziom stereo-, regio- i enancjoselektywności procesów.

W pracy **H1** opisano metodykę otrzymywania nowej klasy rutenowych katalizatorów metatezy olefin zawierających NHC ligand karbenowy, które z założenia powinny cechować się całkowitym brakiem lub niewielką aktywnością w standardowych warunkach prowadzenia reakcji chemicznych i dramatycznym wzrostem aktywności w wyniku aktywacji chemicznej. W pierwszym etapie badań, w oparciu o zmodyfikowaną procedurę literaturową,⁶ otrzymano trzy alkilidenowe kompleksy rutenu różniące się ligandem fosfinowym (**I-III**):

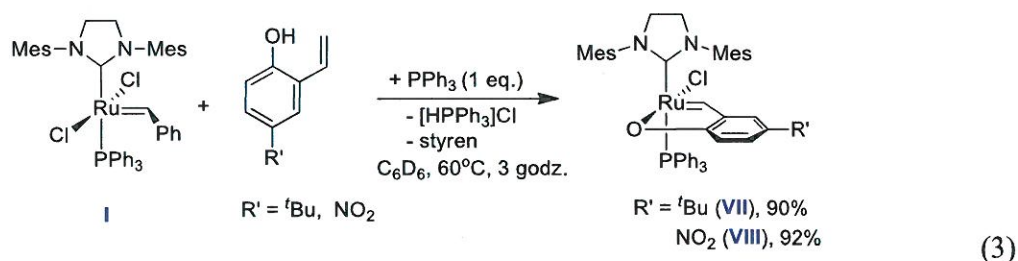


Otrzymane kompleksy zostały wyizolowane z bardzo wysokimi wydajnościami izolacyjnymi mieszczącymi się w przedziale 95 – 98% i scharakteryzowane metodami spektroskopowymi. W kolejnym kroku kompleksy **I-III** poddane zostały działaniu 2-(prop-1-enylo)fenolu w obecności odpowiedniej fosfiny jako zasady, co przedstawiono na schemacie 2:



Warunki poszczególnych syntez zostały zoptymalizowane w zależności od rodzaju fosfiny występującej w wyjściowym kompleksie. W przypadku związku zawierającego ligand trifenylofosfinowy (**PCy₃**) (**I**) reakcja prowadzona była przez 24 godziny w temperaturze wrzenia dichlorometanu, natomiast zastosowanie tego układu do syntezy kompleksów **V** i **VI** nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. W tym przypadku konieczne było zwiększenie temperatury reakcji do 60 °C i zmiana rozpuszczalnika na benzen. Związki kompleksowe **IV-VI** zostały wyizolowane i w pełni scharakteryzowane za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego (¹H, ¹³C, ³¹P) oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas.

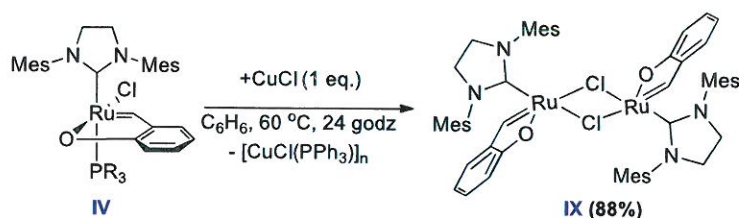
W dalszej części badań wykorzystano opracowaną i opisaną powyżej metodologię do syntezy kompleksów zawierających zmodyfikowany ligand chelatowy. W tym celu otrzymano 2-winylofenole zawierające podstawniki *tert*-butylowy (**^tBu**) i nitrowy (**NO₂**) zlokalizowane w pozycji *para* pierścienia aromatycznego w stosunku do grupy hydroksylowej, które następnie poddano działaniu kompleksowi **I**, zgodnie ze schematem 3:



W ramach badań opracowano także niezwykle efektywne metody izolacji, które pozwoliły na otrzymanie finalnych materiałów z wydajnościami wynoszącymi 90% (**VII**) i 92% (**VIII**).

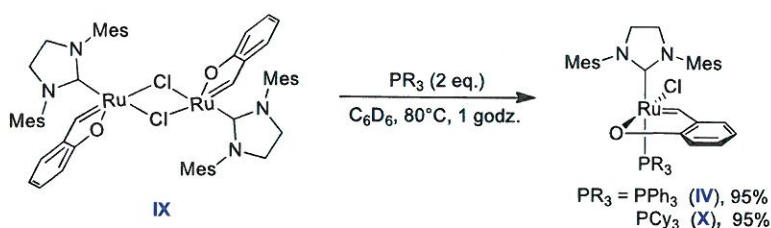
Otrzymany w postaci zielonego proszku związek kompleksowy **VII** został wyizolowany poprzez strącenie go zimnym metanolem, natomiast pomarańczowy kompleks **VIII** został wydzielony z mieszaniny reakcyjnej na skutek strącenia go *n*-heksanem.

Ostatni syntetyczny aspekt artykułu **H1** dotyczy otrzymania pierwszego dimerycznego kompleksu rutenu zawierającego ligandy fenoksybenzylidenowe. Zgodnie z przedstawionym poniżej schematem reakcji sposób syntezy tego związku opierał się na bezpośredniej reakcji otrzymanego uprzednio kompleksu **IV** z równomolową ilością chlorku miedzi(I):



(4)

Reakcja prowadzona była przez 24 godziny, po czym dimeryczny kompleks **IX** został wyizolowany z mieszaniny poreakcyjnej w postaci zielonego ciała stałego w wyniku strącenia go za pomocą *n*-heksanu. Wydajność izolacyjna wyniosła 88%. Budowę otrzymanego związku potwierdzono rentgenowską analizą strukturalną. Stwierdzono, że kompleks **IX** jest stabilny jako ciało stałe, natomiast w roztworze, najprawdopodobniej z powodu nienasylenia koordynacyjnego, ulega rozkładowi do swojej monomerycznej formy. Analogiczny efekt uzyskano traktując roztwór dimeru **IX** w dichlorometanie równomolową (w stosunku do atomu rutenu) ilością **PPh₃** bądź **PCy₃** (**5**):



(5)

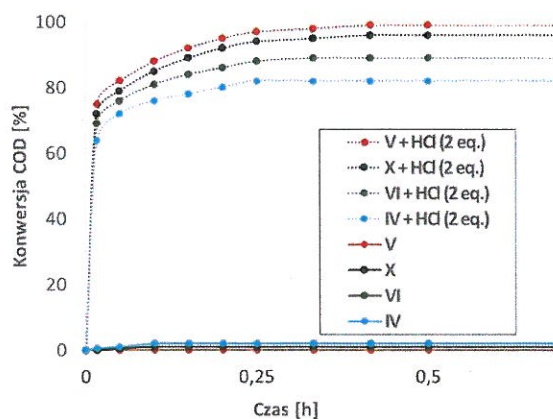
Podsumowując, w ramach publikacji **H1** otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano szereg alkilidenowych kompleksów rutenu rozszerzając tym samym bibliotekę znanych związków koordynacyjnych rutenu o nowe kompleksy zawierające NHC ligand karbenowy oraz różne ligandy fosfinowe i fenoksybenzylidenowe.

Zastosowanie alkilidenowych kompleksów rutenu(II) jako katalizatorów procesu ROMP

Synteza dobrze zdefiniowanych alkilidenowych kompleksów rutenu i odkrycie ich aktywności katalitycznej w procesach przekształceń metatetycznych olefin wzbudziły ogromne zainteresowanie chemików i w konsekwencji przyczyniły się do lawinowego wzrostu liczby zastosowań wspomnianej reakcji w syntezie organicznej. O znaczeniu tego procesu świadczy także wspomniane wcześniej przyznanie w 2005 roku Nagrody Nobla dla prof. Y. Chauvina,

R. Schrocka i R. Grubbsa „za rozwój metod metatetycznych w syntezie organicznej”. Od wielu lat metateza olefin, umożliwiająca efektywne tworzenie się nienasyconych wiązań węgiel-węgiel, jest jedną z najprężniej rozwijających się metod nowoczesnej chemii metaloorganicznej. Znalazła ona szerokie zastosowanie nie tylko w syntezie leków, związków naturalnych i biologicznie czynnych, substancji zapachowych i złożonych makrocząsteczek,⁷ ale także w licznych procesach przemysłowych, np. w procesie SHOP.⁸ Obecnie jedną z najintensywniej badanych grup katalizatorów metatezy olefin są tzw. *katalizatory uśpione*, które będąc nieaktywne w standardowych warunkach charakteryzują się dramatycznym wzrostem aktywności w wyniku aktywacji termicznej, fotochemicznej lub chemicznej. Ten *uśpiiony* charakter katalizatorów szczególnego znaczenia nabiera zwłaszcza w przypadku produkcji polimerów o szczególnych właściwościach. Umożliwia on bowiem efektywne i wysokowydajne prowadzenie polimeryzacji w formie. Najczęstszym procesem metatetycznym stosowanym do produkcji tworzyw sztucznych jest **ROMP**. Wykazano, że proces ten może prowadzić do otrzymania niezwykle sztywnego plastiku wykorzystywanego m.in. w wózkach golfowych i skuterach śnieżnych. Dzięki temu przekształceniu możliwe jest także uzyskanie wielu poliolefin, które mogą być wykorzystywane m.in. jako powłoki płyt CD czy powłoki zabezpieczające powierzchnie natarcia skrzydeł samolotowych przed uszkodzeniami na skutek kawitacji. Ponadto niektóre poliolefiny (np. polinorboren czy polinorboreniad) posiadają znakomite własności sorpcyjne dzięki którym znajdują zastosowanie do usuwania plam ropopochodnych z powierzchni wód. Zakład Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM od wielu lat zajmuje się badaniem różnorodnych aspektów katalizy reakcji metatezy, a ich efektem jest szereg wartościowych wyników opisanych w jednym z rozdziałów monografii poświęconej metatezie olefin.⁹ W świetle przytoczonych doniesień literaturowych, aktualnego zapotrzebowania rynkowego, jak również moich dotychczasowych doświadczeń badawczych postanowiłam sprawdzić potencjał aplikacyjny otrzymanych alkilidenuowych kompleksów rutenu w standardowo przyjętych wybranych przekształceniach metatetycznych.

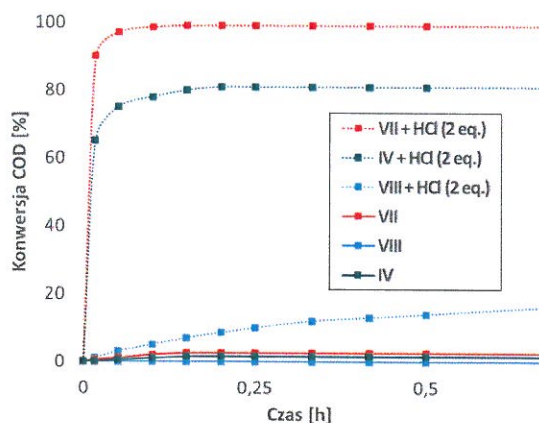
Katalityczna część publikacji **H1** dotyczy określenia możliwości zastosowania otrzymanych kompleksów rutenu w procesie metatetycznej polimeryzacji oraz wykazania ich *uśpionego* charakteru. W pierwszym etapie dokonano oceny wpływu liganda fosfinowego na potencjał katalityczny związków kompleksowych **IV-VI** oraz **X** w reakcji **ROMP** cyklooktadienu (COD), a uzyskane profile reakcji zestawiono na rysunku 6:



(6)

Otrzymane wyniki uwiarydliły całkowity brak aktywności katalitycznej testowanych kompleksów w ich uśpionych formach i gwałtowny wzrost ich aktywności w obecności 2-krotnego nadmiaru molowego aktywatora chemicznego w postaci 2.0 M roztworu HCl w eterze dietylowym. Stwierdzono nieznaczny wpływ właściwości liganda fosfinowego na potencjał katalityczny testowanych kompleksów wzrastający w następującym porządku: **IV** < **VI** < **X** < **V** czym udowodniono, że ustalony wzrost aktywności katalitycznej wygenerowanych aktywnych form katalizatorów nie jest skorelowany ze spadkiem zdolności σ -donorowych ligandów fosfinowych opisanych stałą Hammeta.¹⁰ Mimo, iż najwyższą aktywność katalityczną rzeczywiście odnotowano dla kompleksu **V** zawierającego najmniej nukleofilowy i potencjalnie najłatwiej dysocjujący ligand $P(C_6H_4-CF_3-4)_3$, to najmniej aktywny okazał się kompleks **IV** zawierający PPh_3 charakteryzującą się mniejszą zdolnością σ -donorową niż pozostałe fosfiny obecne w katalizatorze **VI** czy **X**. Ustalony wzrost aktywności testowanych kompleksów może być w pewnym stopniu uzależniony od zasadowości liganda fosfinowego, gdyż naturalnie wydaje się, iż bardziej zasadowa fosfina łatwiej reaguje z użytym aktywatorem chemicznym (HCl), co prowadzi z kolei do szybszego wzrostu stężenia aktywnej formy katalizatora w postaci wolnej od fosfiny.

W dalszej części pracy zbadano wpływ właściwości podstawników zlokalizowanych w pierścieniu aromatycznym liganda chelatującego w pozycji *para* w stosunku do atomu tlenu związanego z atomem centralnym na aktywność katalityczną kompleksów. Zależność ta określona została poprzez porównanie aktywności kompleksów zawierających tym razem różne ligandy benzylidenowe, tj. **IV**, **VII** i **VIII**. Profile reakcji uzyskane zarówno dla uśpionych, jak i aktywowanych form katalizatorów przedstawiono na rysunku 7:



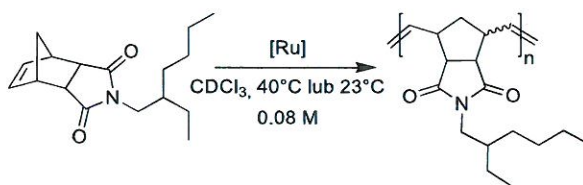
(7)

Wszystkie katalizatory cechowały się zupełnym brakiem lub niewielką aktywnością katalityczną w badanym procesie. Sytuacja ta uległa zmianie w wyniku ich aktywacji 2-krotnym nadmiarem HCl. Wówczas najwyższą aktywność katalityczną zaobserwowano dla katalizatora **VII** zawierającego silnie elektronodonorową grupę tBu w pierścieniu chelatowym. Dodanie aktywatora do tego katalizatora skutkowało uzyskaniem całkowitej konwersji substratu już po kilku minutach przebiegu reakcji. Z drugiej strony, najniższą aktywność odnotowano dla kompleksu **VIII** posiadającego silnie elektronoakceptorową grupę NO_2 . W obecności tego katalizatora po 1 godzinie reakcji obserwowano zaledwie 17% konwersji substratu. Rozsądnym wyjaśnieniem aktywującego wpływu grup dostarczających elektrony

wydaje się być wzrost gęstości elektronów na chelatującym atomie tlenu generowanym przez dodatni efekt indukcyjny, co ułatwia protonalizę wiązania Ru-O. Silnie elektronoakceptorowa grupa NO_2 występująca w kompleksie **VIII** powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie tlenu i w konsekwencji wykazuje niższą podatność na protonalizę, która jak zostało wcześniej udowodnione jest konieczna do aktywacji katalizatora.¹¹

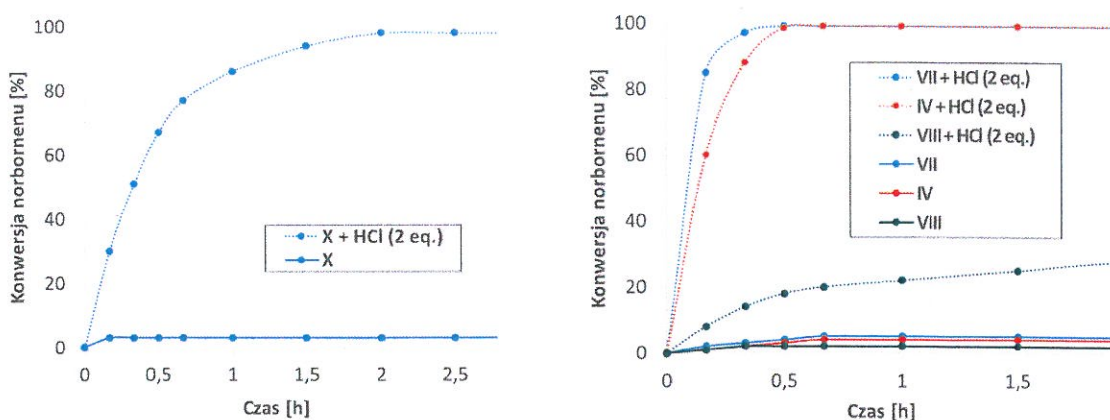
Tożsame warunki reakcji (DCM, 40 °C, 0,5 M, [cod]:[Ru] = 20000) zastosowano do określenia potencjału katalicznego dimerycznego kompleksu rutenu **IX**. Związek ten nie wykazał żadnej aktywności w badanym procesie, co było wynikiem jego szybkiego rozkładu w roztworze skutkującego utratą ugrupowania alkilidenu. Jednakże potraktowanie roztworu dimeru w dichlorometanie równomolową (w stosunku do atomu rutenu) ilością PPh_3 lub PCy_3 prowadziło do praktycznie ilościowego odtworzenia kompleksu **IV** lub **X**, co przedstawiono w niniejszej pracy na schemacie 5. Reakcja ta może być więc z powodzeniem stosowana jako alternatywna metoda syntezy różnych fenoksybenzylidenuowych kompleksów rutenu.

Aktywność kataliczna związków kompleksowych **IV**, **VII**, **VIII** i **X** została sprawdzona także w reakcji **ROMP** pochodnej norbornenu (**8**):



(8)

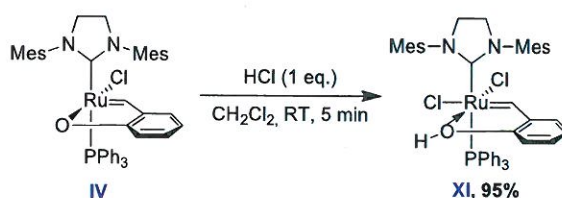
Jak zaznaczono na powyższym schemacie reakcji testy kataliczne prowadzone były w temperaturze 23 °C lub 40 °C, co uzależnione było od rodzaju testowanego katalizatora. Badania aktywności katalicznej kompleksów **IV**, **VII** i **VIII** prowadzone były w temperaturze pokojowej, natomiast w przypadku związku **X** konieczne było zwiększenie temperatury reakcji do 40 °C (w 23 °C uzyskano bowiem jedynie 30% konwersji substratu). Odpowiednie profile reakcji zestawiono na schemacie 9:



(9)

Otrzymane wyniki wykazały jedynie śladowy postęp reakcji prowadzonych w obecności wszystkich testowanych kompleksów użytych bez aktywatora chemicznego. Aktywacja kompleksu **IV** i **VII** 2 równoważnikami HCl-u pozwoliła osiągnąć całkowitą konwersję

monomeru odpowiednio już po 30 i 20 minutach prowadzenia reakcji. Kompleks **VIII** natomiast wykazał znacznie niższą aktywność katalityczną. Po 1 godzinie prowadzenia reakcji uzyskano bowiem jedynie 22% oczekiwanego produktu, a całkowite zużycie monomeru wymagało wydłużenia czasu reakcji do 24 godzin. Niewątpliwie gwałtowny wzrost aktywności katalitycznych zbadanych kompleksów rutenu wywołany dodatkiem odpowiednio dobranego aktywatora jest wynikiem kowalencyjnego charakteru wiązania Ru-O, które nie angażuje w swoje utworzenie wolnych par elektronowych heteroatomu. W związku z powyższym w wyniku oddziaływania aktywatora chemicznego z wolnymi parami elektronowymi atomu tlenu możliwa jest modyfikacja właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów, czego dowodem jest opisana w artykule **H1** synteza kompleksu pośredniego:



(10)

Kompleks **XI** został wyizolowany w postaci jasnozielonego ciała stałego, a jego aktywność katalityczna została zbadana zarówno w polimeryzacji metatetycznej cyklooktadienu, jak i pochodnej norbornenu. Związek ten okazał się dużo aktywniejszy niż kompleks **IV**. W jego obecności całkowita konwersja substratów została bowiem osiągnięta już po 10 (**COD**) i 15 minutach (**pochodna norbornenu**) prowadzenia reakcji.

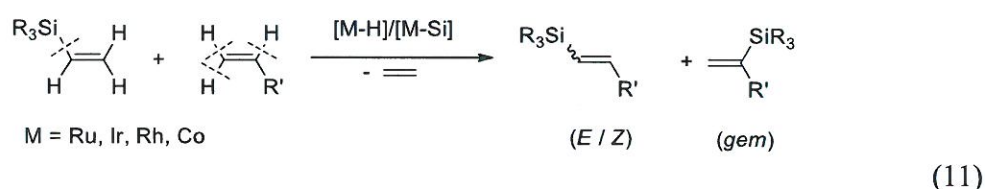
Podsumowując, w ramach pracy **H1** wykazano, że otrzymana nowa generacja kompleksów rutenu wykazuje cechy *katalizatorów uśpionych* i w wyniku aktywacji chemicznej może być z powodzeniem stosowana w procesie polimeryzacji metatetycznej. Udowodniono, że opracowane katalizatory cechują się wyższą stabilnością i niższą aktywnością katalityczną w formie *uśpionej*, większymi możliwościami kontroli etapu inicjacji oraz wysoką efektywnością przekształcenia do formy aktywnej. Dodatkowo wykazano zależność aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów od natury liganda fosfinowego i alkilidenu. Otrzymane katalizatory nie zostały jednak zmodyfikowane w zakresie liganda NHC, co niewątpliwie stało się punktem zwrotnym w obszarze moich zainteresowań naukowych i zainspirowało mnie do zaplanowania dalszych badań. Od tego momentu prowadzone przeze mnie badania skupiały się już nie tylko na syntezie kompleksów metali przejściowych zawierających NHC ligandy karbenowe, ale także na badaniu zależności ich aktywności katalitycznych od natury wspomnianego liganda.

4.2.4. Synteza i zastosowanie hydrydowych kompleksów rutenu(II)

Synteza hydrydowych katalizatorów rutenu(II)

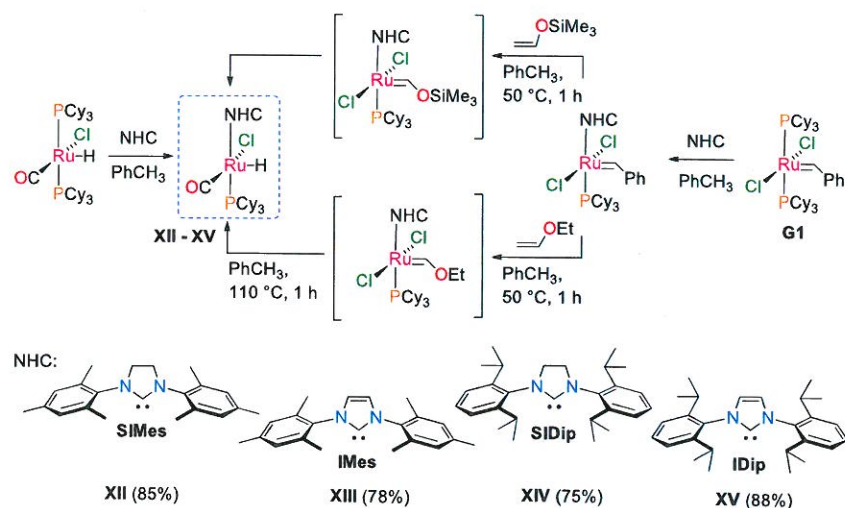
Niewątpliwie atutem alkilidenu kompleksów rutenu, które dotychczas były przedmiotem moich badań jest także możliwość zastosowania ich w cieszących się dużym

zainteresowaniem reakcjach tandemowych umożliwiającymi prowadzenie szeregu procesów o odmiennych mechanizmach bez konieczności izolowania produktów pośrednich. Opisane do tej pory w literaturze reakcje tandemowe oparte na kompleksach typu Grubbsa dotyczą zazwyczaj przekształceń metatetycznych oraz uwodornienia powstającego wiązania podwójnego C=C. Taka sekwencja reakcji możliwa jest z uwagi na łatwość przekształcenia kompleksów alkilidenu rutenu katalizujących reakcje przebiegające według mechanizmu karbenowego w kompleksy hydrydowe aktywne w różnorodnych procesach chemicznych opartych na mechanizmach wodorkowych.¹² Jednym z procesów przebiegających w obecności hydrydowych kompleksów rutenu jest odkryta w latach 80-tych XX wieku w poznańskim zespole Profesora Marcińca reakcja silylującego sprzężenia (SC) winylopodstawionych związków krzemooorganicznych z olefinami (11):



Proces ten przebiegający według mechanizmu insercji-eliminacji obejmuje aktywację wiązania węgiel - wodór przy α i β atomie węgla grupy winylowej oraz wiązania węgiel-krzem C_{winyli}-Si w cząsteczce winylosilanu z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu.¹³ W rezultacie umożliwia on syntezę szerokiej gamy funkcjonalizowanych pochodnych krzemooorganicznych, począwszy od prostych związków chemicznych, poprzez ugrupowania cykliczne, aż do długich łańcuchów polimerycznych posiadających wiązania nienasycone. Reakcja SC jest procesem katalitycznym, w którym dobór odpowiedniego katalizatora jest niezwykle istotny, gdyż wpływa on znacząco na geometrię powstających produktów. Udowodniono m.in., że związki zawierające skoordynowane ligandy fosfinowe prowadzą, w zależności od warunków reakcji, do powstania produktów 1,2 lub 1,1 podstawienia, natomiast w reakcji dysproporcjonowania winylosilanów z udziałem dwujądrowych kompleksów rodu [(cod)RhX]₂, gdzie X = Cl, OSiMe₃ powstają wyłącznie produkty *geminalne*. W momencie rozpoczynania moich badań liczba doniesień literaturowych dotyczących syntezy hydrydowych kompleksów rutenu zawierających NHC ligandy karbenowe była znikoma, a pojedyncze przykłady określające możliwość zastosowania ww. kompleksów dotyczyły reakcji uwodornienia,¹⁴ hydrosilylowania¹⁵ i izomeryzacji.¹⁶ Z uwagi na fakt, iż związki te mogą być potencjalnymi katalizatorami innych przekształceń chemicznych, a także z uwagi na moje doświadczenie naukowe związane zarówno z kompleksami alkilidenu rutenu, jak i reakcją SC zasadniczym celem tej części pracy habilitacyjnej było pogłębienie istniejącego stanu wiedzy na temat syntezy i reaktywności ww. związków koordynacyjnych. Wyniki uzyskane w trakcie tych badań zostały opisane szczegółowo w publikacji H2.

Hydrydowe kompleksy rutenu zawierające NHC ligandy karbenowe zostały otrzymane w oparciu o dwie procedury syntetyczne, które poglądowo przedstawiono na poniższym schemacie reakcji (12):



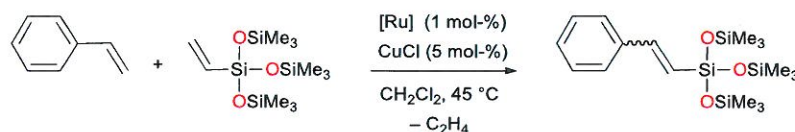
Pierwsza metoda to wieloetapowa synteza, której główna idea oparta jest na przekształceniu alkilidenu kompleksów rutenu typu Grubbsa w ich analogii hydrydowe na drodze reakcji z eterem winylowo-trimetylosiloksylowym¹⁷ bądź eterem etylowo-winyloowym.¹⁸ Sposób ten wymaga uprzedniego otrzymania szeregu kompleksów **G2**, co zostało osiągnięte w wyniku reakcji katalizatora **G1** z wygenerowanym *in situ* NHC ligandem karbenowym. Druga metoda natomiast polega na wymianie liganda fosfinowego na NHC ligand karbenowy w znanym hydrydowym kompleksie rutenu o wzorze $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$. Oba podejścia doprowadziły do podobnych wysokich wydajności. Jednostopniowa procedura wymiany jest prostsza niż ścieżka wieloetapowa, ale opiera się na wysoce wrażliwym na powietrze i wilgoć prekursorze, który musi być otrzymany i przechowywany w ściśle obojętnych warunkach, podczas gdy kompleksy alkilidenu są bardziej stabilne i można nimi operować na powietrzu. Obie metody syntezy hydrydowych kompleksów rutenu są komplementarne, a dobór odpowiedniej z nich w dużej mierze zależy od rodzaju NHC liganda karbenowego i możliwości jego selektywnego podstawienia w miejsce jednej cząsteczki PCy_3 w wyjściowym kompleksie **G1**. Związki kompleksowe **XII - XV** wyizolowano jako wrażliwe na powietrze żółte ciała stałe i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi.

Zastosowanie hydrydowych katalizatorów rutenu(II) w syntezie molekularnych dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker

Brak doniesień literaturowych dotyczących zastosowania hydrydowych kompleksów rutenu w procesie SC skłonił mnie do zbadania aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów **XII - XV** w tejże reakcji. Badania rozpoczęłam standardowo od przeprowadzenia na wybranej reakcji modelowej wstępnych testów katalitycznych mających na celu określenie możliwości efektywnego przebiegu badanego przekształcenia. Jako substraty modelowe wybrałam tris(trimetylosiloksy)winylosilan ($\text{ViSi}(\text{OSiMe}_3)_3$) i styren. Po pierwsze, oba związki pozwalają na monitorowanie postępu reakcji w czasie za pomocą prostej analizy GC lub GC/MS, a steryczne i elektronowe właściwości wyselekcjonowanego winylosilanu w dużej

mierze odzwierciedlają chemiczne otoczenie ugrupowania Si-CH=CH₂ obecnego w winylosilsekwioxanach. Po drugie, w przyjętych wstępnie warunkach reakcji (opracowanych w grupie poznańskiej dla fosfinowego katalizatora rutenu [RuHCl(CO)(PCy₃)₂]) wykazano brak skłonności wysoce reaktywnego styrenu do polimeryzacji.¹⁹ Wszystkie testy prowadziłam w identycznych warunkach temperatury i stężenia reagentów, co pozwoliło na określenie wpływu poszczególnych katalizatorów na przebieg badanego procesu. Analiza chromatograficzna oraz analiza protonowego rezonansu magnetycznego wykonywana w trakcie i po zakończeniu prowadzenia reakcji pozwoliła na określenie czasu reakcji oraz na identyfikację powstających produktów, a w konsekwencji na zaproponowanie schematu przebiegu procesu. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w Tabeli 1:

Tabela 1. Porównanie aktywności katalizatorów XII-XV w reakcji SC ViSi(OSiMe₃)₃ ze styrenem

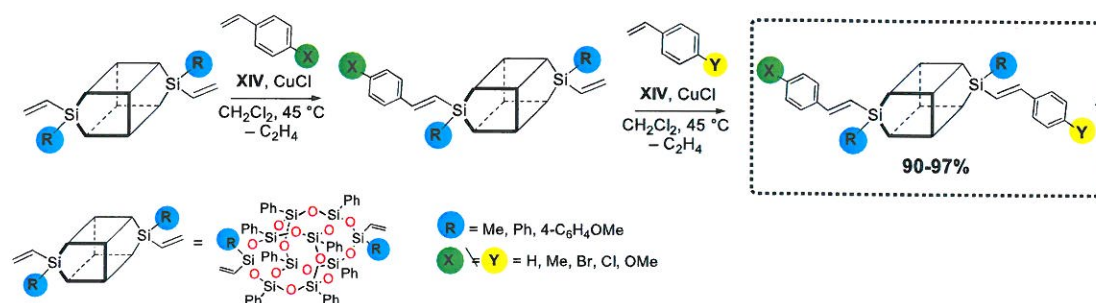


Lp.	Katalizator [Ru]	CuCl	Czas [h]	Konwersja ^[a] [%]	(E)-Selektywność ^[b] [%]
1	XII	+	8	>99	100
2	XII	-	24	85	100
3	XIII	+	24	84	100
4	XIII	-	24	80	100
5	XIV	+	5	>99	100
6	XIV	-	24	88	100
7	XV	+	24	90	100

Warunki reakcji: CH₂Cl₂, 45 °C, argon, [ViSi(OSiMe₃)₃]:[styren]:[Ru] = 1:1:10⁻², [Ru]:[CuCl] = 1:5, ^[a] Określone za pomocą analizy GC, ^[b] Określone za pomocą analizy ¹H NMR

Wszystkie katalizatory okazały się niezwykle skuteczne i co najważniejsze prowadziły wyłącznie do jednego produktu reakcji o geometrii *E* wokół wiązania podwójnego C=C. Najlepsze wyniki osiągnięto dla reakcji z dodatkiem kokatalizatora, który w każdym przypadku pozwolił na uzyskanie wyższych konwersji substratów w najkrótszym czasie. Jak udowodniono we wcześniejszych pracach obecność CuCl w układzie reakcyjnym ułatwia dysocjację fosfiny i przyspiesza tym samym generowanie się aktywnej formy katalizatora.²⁰ Kompleksy **XII** i **XIV** zawierające ligandy karbenowe o nasyconym pierścieniu heterocyklicznym (SIMes i SIDip) wykazały się wyższą aktywnością katalityczną niż ich odpowiedniki **XIII** i **XV** posiadające nienasycone ligandy NHC (IMes i IDip). Wynik ten sugeruje, że nasycone NHC karbeny ułatwiają tworzenie się aktywnych katalitycznie 14-elektronowych kompleksów typu [RuCl(SiR₃)(CO)(NHC)]. Ponadto niższa w badanym procesie skuteczność kompleksów rutenu zawierających nienasycone NHC ligandy karbenowe jest zgodna z tendencjami obserwowanymi w reakcji hydrosililowania terminalnych alkinów katalizowanej tym samym typem kompleksów¹⁵ i w metatezie olefin prowadzonej w obecności katalizatorów **G2**,²¹ czyli procesach, w których etapem limitującym szybkość reakcji jest dysocjacja liganda fosfinowego.^{13c}

Pozytywne wyniki uzyskane dla układu modelowego skłoniły mnie do rozszerzenia palety testowanych związków krzemoorganicznych na pochodne silseskwioksanowe typu double-decker. Dalsze badania prowadzone były z wykorzystaniem wyłącznie katalizatora XIV, który w modelowej reakcji wykazał się najwyższą aktywnością katalityczną. Warunki zaadoptowane ze wstępnych testów okazały się być dogodnym punktem wyjścia do opracowania wysokowydajnej i selektywnej procedury syntezy nowej klasy niesymetrycznych, difunkcyjnych związków silseskwioksanowych (13):



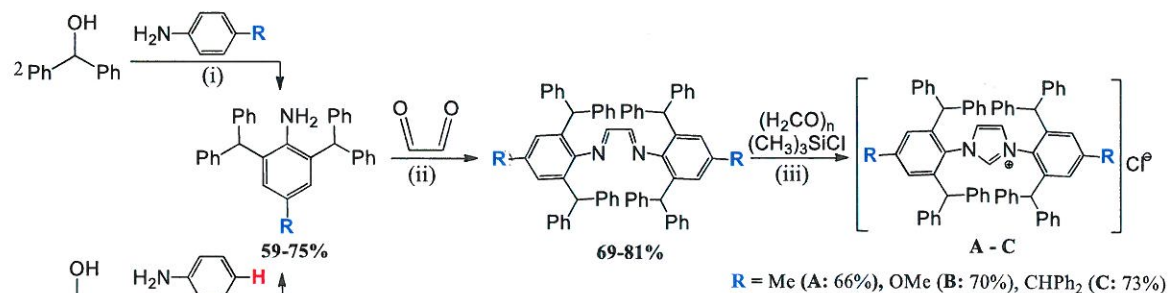
Finanie otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo 14 nowych, nieopisanych w literaturze związków, w których dwie różne jednostki alkenylowe osadzone są na rdzeniu silseskwioksanu typu double-decker. Niewątpliwą zaletą opracowanej procedury syntetycznej jest dostępność olefin, możliwość przeprowadzenia jej w wersji *one pot* bez konieczności izolacji produktów pośrednich, wysoka wydajność izolacyjna (90-97%) oraz całkowita stereoselektywność w kierunku izomerów *E,E*. Jest to pierwszy opisany w literaturze przykład zastosowania procesu SC katalizowanego hydrydowymi kompleksami rutenu z NHC ligandami karbenowymi prowadzący do nowej klasy niesymetrycznych, dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów.

4.2.5. Synteza kompleksów platyny(0) zawierających NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych

W ostatnich latach szczególnie atrakcyjną grupą NHC karbenów stały się ligandy o przestrzennie rozbudowanych podstawnikach zlokalizowanych przy atomach azotu.²² Zainteresowanie tego typu związkami to niewątpliwie zasługa ich zdolności do stabilizowania wysokoenergetycznych stanów przejściowych oraz możliwość dopasowywania się do koordynujących substratów.²³ Literatura naukowa podaje dowody na to, że reakcje katalizowane kompleksami zawierającymi ten typ ligandów cechuje większa selektywność, czemu sprzyja otoczenie metalu przez ligand utrudniające potencjalne przegrupowania zachodzące w obrębie stanów przejściowych. Ponadto NHC ligandy o właściwościach supersterycznych ułatwiają etap redukującej eliminacji.²⁴ Pomimo tych wyjątkowych właściwości i dużego potencjalnego znaczenia aplikacyjnego liczba znanych NHC ligandów karbenowych o właściwościach supersterycznych ogranicza się jedynie do kilku przykładów. To zainspirowało mnie do przeprowadzenia badań mających na celu wykorzystanie tego typu

ligandów w chemii koordynacyjnej metali bloku d i porównania aktywności katalitycznej uzyskanych kompleksów do ich analogów zawierających proste NHC karbeny.

Badania rozpoczęłam od syntezy prekursorów NHC ligandów karbenowych o właściwościach supersterycznych (**H3-H4**). Związki te otrzymałam w wyniku trzyetapowych syntez według zmodyfikowanej metodologii opisanej przez Delaude²⁵ (14):

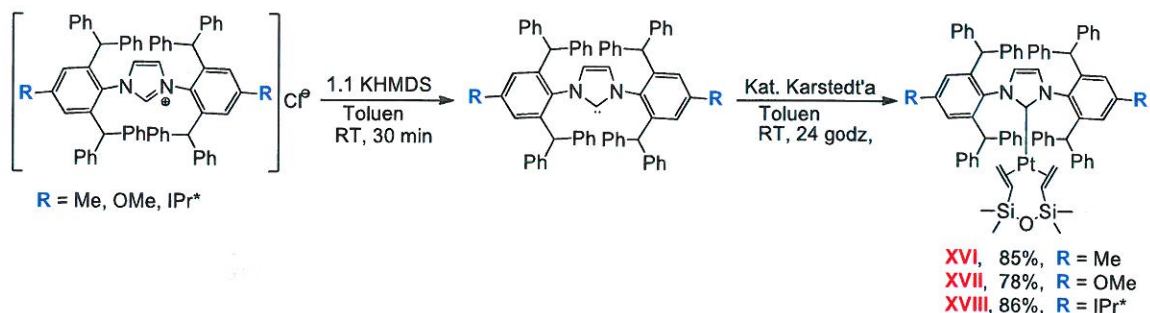


(i) HCl/ZnCl₂, 160 °C, 2,5 godz. (ii) CH₃CN, HCO₂H, 60 °C, 7 dni (iii) ZnCl₂, AcOEt, 70 °C, 18 godz.

(14)

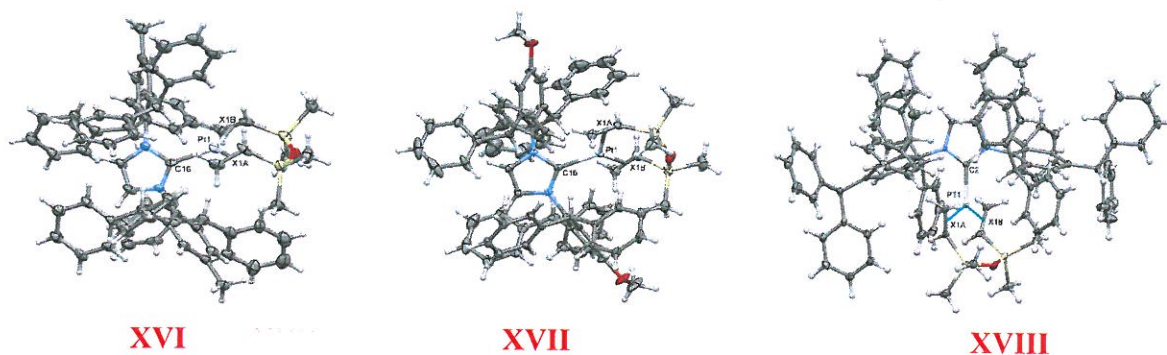
Wszystkie sole zostały wyizolowane z mieszanin poreakcyjnych i scharakteryzowane spektroskopowo. Dodatkowo w przypadku prekursora nieopisanego do tej pory w literaturze (**C**) uzyskano monokryształy produktów pośrednich, które poddano badaniom rentgenostrukturalnym. Następnie otrzymane sole postanowiłam wykorzystać do syntezy nowych hydrydowych kompleksów rutenu(II), by w dalszym etapie porównać ich aktywność katalityczną do katalizatorów **XII – XV**. Opierając się na metodologiach przedstawionych na schemacie 12 otrzymałam dwa kompleksy zawierające NHC ligandy **A** i **B**. Niestety związki te okazały się bardzo mało aktywne w reakcji **SC** i w warunkach zoptymalizowanych dla katalizatorów **XII – XV** zapewniały jedynie 30% konwersji substratów mimo znaczącego wydłużenia czasu reakcji. Prowadzenie tych badań zbiegło się z czasem nawiązania przeze mnie współpracy z Instytutem Metali Nieżelaznych w Gliwicach w ramach grantu PBS2/A5/40/2014. Instytut ten dysponuje prekursorami platyny, które postanowiłam wykorzystać do syntezy kompleksów stosowanych w badanej od lat w poznańskim zespole reakcji hydrosililowania.

W związku z powyższym otrzymane prekursory platyny i NHC ligandów karbenowych o właściwościach supersterycznych (**A-C**) zostały wykorzystane do syntezy nowych kompleksów platyny(0) (**H3-H4**). Związki te otrzymano w dwuetapowych reakcjach polegających na: (i) wygenerowaniu wolnych karbenów w wyniku dodania do odpowiednich prekursorów NHC ligandów karbenowych 1,1-krotnego nadmiaru bis(trimetylosililo)amidku potasu (**KHMDS**) oraz (ii) reakcji otrzymanych ligandów karbenowych z ksylenowym roztworem katalizatora Karstedt'a przy zachowaniu równomolowej ilości platyny do wolnego karbenu. Oba etapy syntezy prowadzone były w osuszonym i odtlenionym toluenie, w atmosferze gazu obojętnego (15):



(15)

Kompleksy **XVI** - **XVIII** zostały wyizolowane jako białe, stabilne na powietrzu ciała stałe. Izolacja związków polegała na przepuszczeniu mieszanin poreakcyjnych przez 4 cm warstwę Celitu i wymyciu ich dichlorometanem. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość rekrystalizowano z izopropanolu. Wszystkie kompleksy zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{195}Pt NMR, IR) masowych (HRMS) oraz analizy elementarnej. Dodatkowo we wszystkich przypadkach uzyskano monokryształy, które poddano badaniom rentgenostrukturalnym (16):



(16)

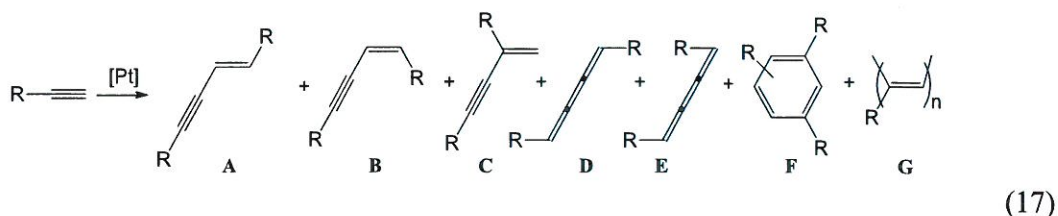
Uzyskane struktury krystaliczne jednoznacznie pokazują, iż rozbudowane pozycje *ortho* pierścieni aromatycznych zlokalizowanych przy atomach azotu w NHC karbenie ściśle otaczają atom centralny. W celu precyzyjnego określenia zatłoczenia sterycznego wokół atomu centralnego dla wszystkich kompleksów wyznaczony został kąt Nolana Δ_{H}^{26} oraz parametr objętościowy ($\%V_{\text{bur}}$) definiowany jako procent objętości sfery wokół atomu centralnego zajmowanej przez ligand.²⁷ Dla otrzymanych kompleksów **XVI**, **XVII** i **XVIII** parametr objętościowy wyniósł odpowiednio 50,8%, 53,3% oraz 54,3 %, natomiast kąty Δ_{H} : 201,6°, 213,4° oraz 215,5°. Tak duże wartości parametrów opisujących zatłoczenie steryczne wokół atomu centralnego osiągnięte dla otrzymanych w kompleksów dowodzą, że ligand NHC dość mocno otacza centrum koordynacyjne powodując dużą stabilizację wysokoenergetycznych stanów przejściowych. Dla porównania największe opisane w literaturze naukowej parametry objętościowe obliczone dla analogicznego kompleksu zawierającego prosty ligand NHC (**IDip**) wynoszą 155 ° (kąt Δ_{H}) oraz 47,6% ($\%V_{\text{bur}}$). Wyznaczone parametry mają niezwykle istotne znaczenie praktyczne, gdyż skompilowane z wynikami eksperymentalnymi powinny

przyczynić się do głębszego zrozumienia chemii koordynacyjnej platyny i tym samym ułatwić racjonalne projektowanie coraz to bardziej efektywnych układów katalitycznych.

4.2.6. Zastosowanie kompleksów platyny(0) w katalitycznej syntezie związków (krzemo)organicznych

4.2.6.1. Dimeryzacja acetylenów

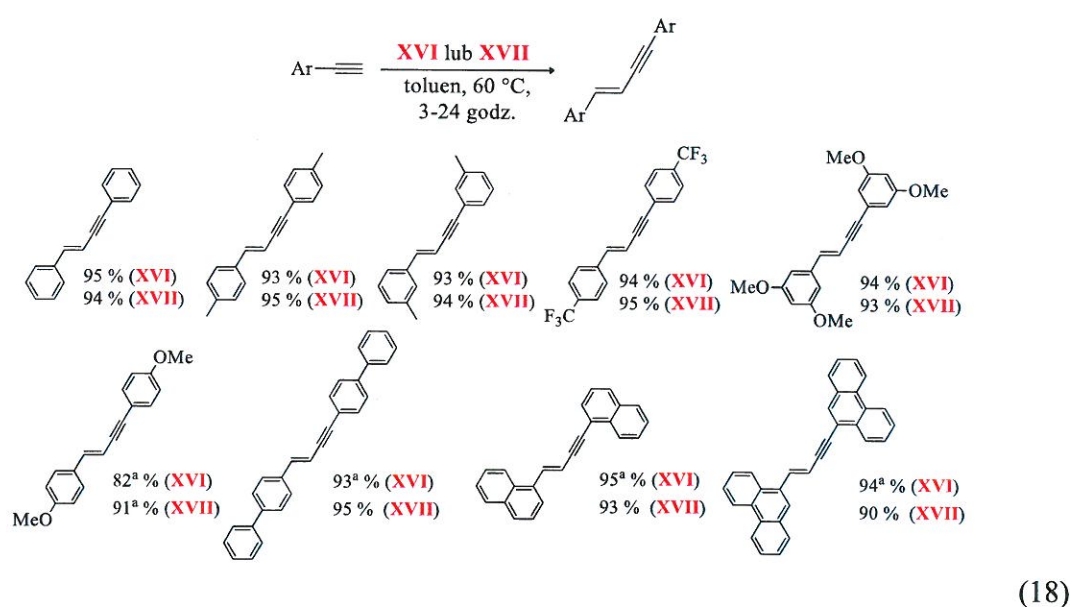
Dimeryzacja acetylenów jest znaną katalityczną metodą tworzenia wiązania węgiel-węgiel. Jest ona szczególnie wygodnym narzędziem syntezy sprzężonych 1,3-enynów,²⁸ ważnych bloków budulcowych stosowanych w syntezie organicznej²⁹ i medycynie,³⁰ związków intensywnie badanych za względu na swoje potencjalne właściwości fotofizyczne.³¹ O rosnącym znaczeniu i atrakcyjności tej metody w świecie nauki świadczy z całą pewnością zauważalny w ostatnich latach wzrost liczby publikacji pojawiający się na jej temat w najlepszych czasopismach międzynarodowych. Niestety mimo szerokiego spektrum stosowanych katalizatorów,^{28,32} przekształcenie to jest wciąż mało selektywne. Problem kontroli selektywności dimeryzacji alkinów wynika z możliwości przebiegu reakcji poprzez różne mechanizmy, czego skutkiem jest powstawanie nie tylko mieszaniny regio- i/lub stereoisomerów oczekiwanych produktów (Schemat 17: A-C), ale także produktów ubocznych konkurencyjnych reakcji (Schemat 17: D-G):



Dostępna literatura naukowa opisuje jedynie pojedyncze przypadki wysokowydajnego i selektywnego przebiegu powyższej reakcji w obecności katalizatorów metali przejściowych tj. rodu, rutenu czy palladu. Wadą tych układów jest jednak mała uniwersalność oraz konieczność stosowania złożonych systemów katalitycznych, w tym mieszanin wysokowrzących rozpuszczalników, dodatków soli bądź zasad lub użycie dużych ilości drogich katalizatorów.³² Co istotne, w momencie rozpoczynania badań w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej nie było żadnych doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania kompleksów platyny w omawianym przekształceniu chemicznym. Mając na uwadze powyższe aspekty postanowiłam sprawdzić potencjał katalityczny otrzymanych kompleksów platyny **XVI** i **XVII** w selektywnej syntezie sprzężonych 1,3-enynów, a uzyskane wyniki stały się podstawą publikacji **H3**.

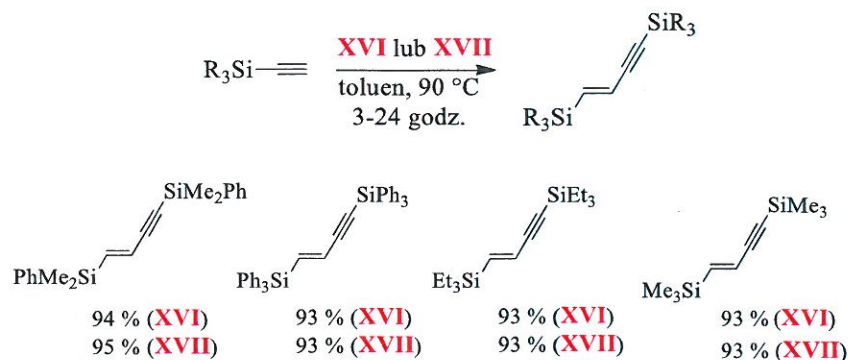
Badania aktywności katalitycznej rozpocząłam standardowo od przeprowadzenia na wybranej reakcji modelowej szerokich testów optymalizacyjnych obejmujących dobór odpowiedniego rodzaju i ilości rozpuszczalnika, ilości katalizatora, czasu i temperatury prowadzenia procesu oraz metody izolacji i oczyszczania produktu. Uzyskane wyniki badań wykazały, że prowadzenie reakcji w 60 °C, w toluenie, w obecności 0,5 mol% kompleksu **XVI**

lub **XVII** skutkuje całkowitą konwersją acetylenu i prowadzi wyłącznie do produktu o geometrii *E* wokół nowo wytworzonego wiązania C=C. Efekt ten został osiągnięty po 6 godzinach prowadzenia reakcji. Zmiana rozpuszczalnika na benzen, dioksan lub dichlorometan nie miała znaczącego wpływu na selektywność procesu, natomiast prowadzenie reakcji w THF lub *n*-heksanie prowadziło do mieszaniny produktów o izomerii *E* i *Z*. Wykazano także, że reakcja może być prowadzona w temperaturze 40 °C, przy czym następuje wtedy dość znaczny spadek wydajności finalnego produktu (75% wydajności produktu przy wydłużeniu czasu reakcji do 24 godzin). W dalszym etapie badań zoptymalizowane układy reakcyjne (toluen, 60 °C, [Pt] = 0,5 mol%) zostały wykorzystane do określenia uniwersalności metody. W tym celu przeprowadzono szereg testów z użyciem terminalnych aryloacetylenów zawierających różne grupy funkcyjne (18):



Opracowana metodologia okazała się uniwersalna dla szerokiego spektrum arylopodstawionych alkinów. W każdym przypadku jedynym produktem reakcji był *E*-1,4-dipodstawiony but-1-en-3-yn, co potwierdziła analiza protonowego i węglowego rezonansu jądrowego. Przeprowadzone syntezy ujawniły niewielką przewagę aktywności katalitycznej kompleksu **XVII** nad **XVI**. Jak zaznaczono na powyższym schemacie w przypadku syntez 4 ostatnich produktów prowadzonych w obecności kompleksu **XVI** konieczne było użycie podwójnej porcji katalizatora (^a[Pt] = 1 mol%).

Pozytywne wyniki przeprowadzonych badań skłoniły mnie do rozszerzenia spektrum stosowanych reagentów na silylopodstawione alkiiny. Aplikacja zoptymalizowanych uprzednio warunków reakcji doprowadziła do uzyskania oczekiwanych produktów z wydajnościami rzędu 40%. Niemniej jednak, podniesienie temperatury reakcji do 90 °C i zwiększenie ilości katalizatora do 2 mol% zaowocowały uzyskaniem całkowitych konwersji substratów w czasie od 3 do 24 godzin (19):



(19)

Podobnie jak w przypadku aryloacetylenów wszystkie reakcje charakteryzowała wysoka wydajność produktów i całkowita selektywność, a oba przetestowane katalizatory **XVI-XVII** wykazały się porównywalną aktywnością katalityczną.

Z uwagi na fakt, iż kompleksy platyny zostały po raz pierwszy zastosowane w procesie dimeryzacji terminalnych acetylenów naturalną kolejną rzeczą było porównanie ich aktywności katalitycznej z innymi, znanymi kompleksami platyny. Jako reakcje modelową wybrano dimeryzację fenyloacetyleny, w której przetestowano handlowo dostępny katalizator Karstedt'a (**XIX**) oraz trzy kompleksy Markó zawierające różne NHC ligandy karbenowe (**XX – XXII**). Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie aktywności katalitycznej kompleksów platyny w reakcji dimeryzacji fenyloacetyleny

Lp.	Katalizator	Czas [h]	Konwersja [%] ^a
1	[(IPr*)Pt(dvtms)] (XVI)	6	<99
2	[(IPr* ^{OMe})Pt(dvtms)] (XVII)	5	<99
3	[(IPr)Pt(dvtms)] (XX)	48	9
4	[(IMes)Pt(dvtms)] (XXI)	48	8
5	[(IAd)Pt(dvtms)] (XXII)	48	11
6	Katalizator Karstedt'a (XIX)	24	0

Warunki reakcji: toluen, 60 °C, [Pt] = 0,5 mol% [Pt], argon; ^a Określona na podstawie analizy GC/MS

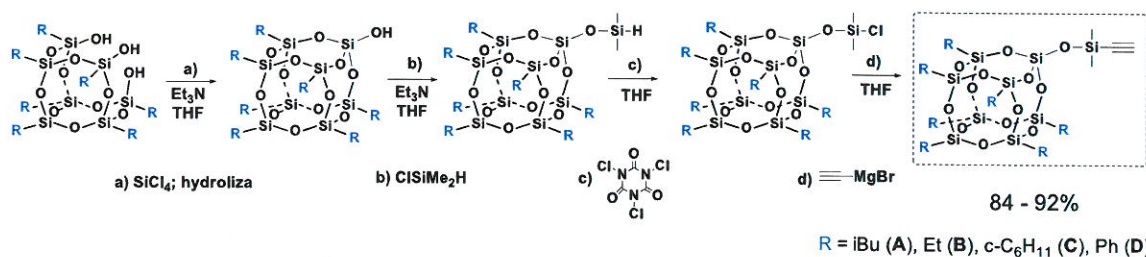
Otrzymane rezultaty okazały się bardzo zaskakujące, ponieważ jednoznacznie wykazały, że żaden z opisanych wcześniej w literaturze katalizatorów platyny **XIX – XXII** nie jest aktywny w badanym procesie. Maksymalne konwersje substratu dochodzące po 48 godzinach prowadzenia reakcji do 11% prowadziły do otrzymania jedynie śladowych ilości produktów oligomerycznych i w żadnym przypadku nie odnotowano tworzenia się 1,4-dipodstawionych 1,3-enynów. W kontekście prowadzonych przeze mnie badań szczególnie interesujący okazał się brak aktywności katalitycznej kompleksów Markó **XX – XXII**, które różnią się od opracowanych przeze mnie katalizatorów jedynie rodzajem NHC liganda karbenowego. Ten ogromny dysonans w aktywności katalitycznej ww. kompleksów jednoznacznie dowodzi, że przebieg badanej reakcji zależy od elektronowych i sterycznych właściwości NHC karbenu otaczającego centrum koordynacyjne. Dowodem na to są wyznaczone dla

poszczególnych kompleksów parametry steryczne (A_H i $\%V_{bur}$), których wartości podane zostały w rozdziale 4.2.5. W celu otrzymania informacji na temat właściwości elektronowych nowych kompleksów wykonano widma platynowego rezonansu jądrowego (^{195}Pt NMR). Wartości przesunięć zaobserwowane dla kompleksów **XVI** oraz **XVII** odpowiednio przy $\delta = -5321$ ppm i $\delta = -5322$ ppm są wyższe niż te opisane dla znanych kompleksów **XX** – **XXII**. Oznacza to, kompleksy zawierające ligandy NHC o właściwościach supersterycznych posiadają lepsze właściwości σ -donorowe, co z kolei sugeruje dużą gęstość elektronową zlokalizowaną na atomie centralnym.

W efekcie badań przeprowadzonych w ramach pracy **H3** opracowano metodykę wydajnej i co najważniejsze całkowicie selektywnej syntezy *E*-1,4-dipodstawionych but-1-en-3-ynów. Z prostych, handlowo dostępnych reagentów otrzymano w sumie 16 produktów, które wyizolowano i scharakteryzowano przy użyciu metod spektroskopowych. W porównaniu do danych literaturowych opisanych dla innych katalizatorów istotną zaletą zaproponowanej procedury jest brak konieczności stosowania jakichkolwiek dodatków w postaci soli lub zasad, niskie stężenie katalizatora, wysoka uniwersalność i wygodny w użyciu rozpuszczalnik.

Niezwykle zadowalające wyniki uzyskane w trakcie badania reakcji dimeryzacji handlowo dostępnych acetylenów skłoniły mnie do przeprowadzenia analogicznych prób funkcjonalizacji etynylosiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu T_8 (**etynyl-POSS**), co zostało opisane w publikacji **H4**. Przesłanką tych badań był brak jakichkolwiek doniesień literaturowych nt. wykorzystania tego rodzaju acetylenów w procesie dimeryzacji oraz ogromne ogólne zainteresowanie naukowców i ludzi przemysłu pochodnymi POSS wynikające z szeregu ich cennych właściwości fizykochemicznych³³ przekładających się na szeroki potencjał aplikacyjny.³⁴

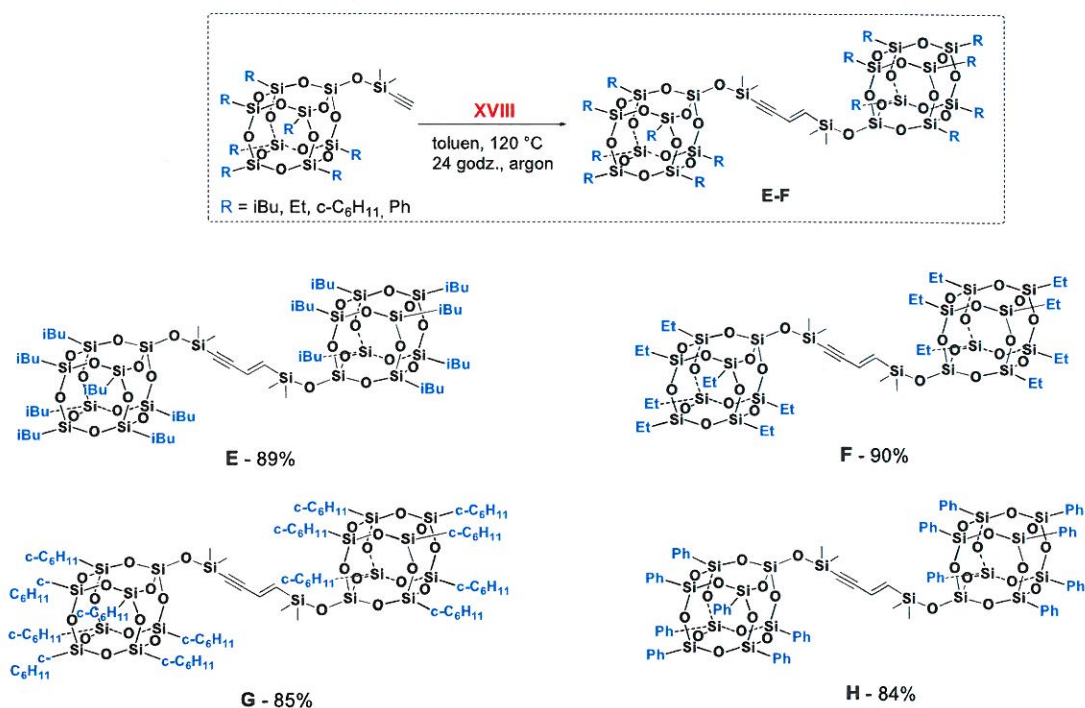
Z uwagi na brak komercyjnej dostępności **etynyl-POSS** badania rozpoczęłam od ich syntezy zgodnie z metodologią opracowaną w naszym zespole w 2014 roku (20):³⁵



(20)

W wyniku ciągu reakcji przedstawionych na powyższym rysunku otrzymałam i wyizolowałam cztery terminalne **etynyl-POSS** zawierające zarówno podstawniki alkilowe (*i*Bu, Et), cykloalkilowe (*c*-C₆H₁₁), jak i aryłowe (Ph). Następnie substrat z grupami *i*Bu (A) poddałam procesowi dimeryzacji wykorzystując zoptymalizowane uprzednio dla sililoacetylenów warunki reakcji opisane w pracy **H3**. Niestety nie odnotowałam żadnego postępu reakcji. Pożądanego efektu nie przyniosło również zwiększenie ilości katalizatora **XVI** lub **XVII** do 3 mol%, podwyższenie temperatury reakcji do 100 °C ani wydłużenie czasu

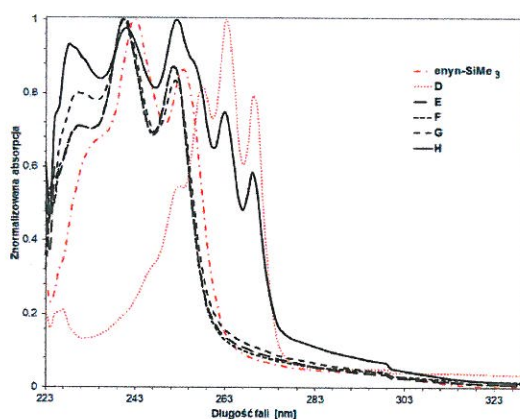
reakcji do 48 godzin. W związku z powyższym postanowiłam przetestować badaną reakcję w obecności katalizatora **XVIII**. Prowadzenie reakcji w układzie zamkniętym, w temperaturze 120 °C wywołało zmianę zabarwienia roztworu z bezbarwnej na żółtą, a postęp reakcji uzależniony był od ilości użytego katalizatora. W przypadku stosowania 1 mol% kompleksu **XVIII** uzyskano 68% konwersji substratu po 24 godzinach, a wydłużenie czasu reakcji o kolejne 48 godzin przyniosło zaledwie 2% wzrost przereagowania acetylenu. Całkowita konwersja substratu osiągnięta została przy użyciu 2 mol% **XVIII** w czasie 24 godzin, a zwiększenie ilości katalizatora do 3 mol% nie przyniosło znaczącego skrócenia czasu reakcji. W świetle powyższego za optymalne warunki reakcji przyjęto prowadzenie jej w układzie zamkniętym, w toluenie, w temperaturze 120 °C, w obecności 2 mol% katalizatora platyny **XVIII**. Postęp reakcji nie był kontrolowany w czasie za pomocą analizy GC z uwagi na zbyt dużą masę powstającego produktu i reakcja prowadzona była standardowo przez 24 godziny. Analiza protonowego rezonansu magnetycznego mieszaniny poreakcyjnej potwierdziła ilościowe przereagowanie testowanego etynyl-POSS, a jedynym produktem reakcji był *E*-1,4-disilsekwiooksylopodstawiony but-1-en-3-yn. Analogicznie przeprowadzono reakcje dimeryzacji pozostałych pochodnych POSS uzyskując tym samym nową klasę, nieopisanych do tej pory w literaturze związków krzemooorganicznych (21):



(21)

Wszystkie produkty zostały wyizolowane i scharakteryzowane za pomocą analizy spektroskopowej i masowej. Dodatkowo dokonano ich charakterystyki pod kątem właściwości spektroskopowych poddając je analizie UV-Vis. Aby ułatwić interpretację wyników analogiczne analizy wykonano także dla substratu **D** i (*E*)-1,4-bis(trimetylosililo)but-1-en-3-ynu (**enyn-SiMe₃**). Dostępna literatura naukowa wskazuje, iż sprzężenie ugrupowań C=C

i $C\equiv C$ występujące w organicznych enynach w dużej mierze zależy od elektronowej natury podstawników i ich multiplikacji w układzie.³⁶ Obecność chromoforów zwiększa to π -sprężenie i powoduje znaczący efekt batochromowy (przesunięcia λ_{max} absorpcji w kierunku fal dłuższych).³⁷ Niewiele natomiast jest doniesień literaturowych dotyczących charakterystyki UV-Vis enynów z podstawnikami alifatycznymi lub ugrupowaniem trimetylosililowym.³⁸ Wiadomo, iż ich widma zmierzone w *n*-heksanie lub acetonitrylu wykazują trzy główne piki absorpcji w zakresie 192 – 249 nm. Analogicznie, widma otrzymanych produktów również potwierdziły obecność trzech maximów absorpcji przy λ_{max} równym odpowiednio 231, 240 i 251 nm. Dodatkowo na widmie produktu **H** zaobserwować można charakterystyczne pasmo pochodzące od obecnej grupy fenylowej, które jest również unikalne dla podobnych układów silseskwioxanowych z inertnymi grupami fenyłowymi.³⁹ Wszystkie uzyskane widma odzwierciedlają charakterystyczny profil analiz UV-Vis dla enynów. W produktach **E** – **G** obecność grupy inertyjnej w postaci alifatycznego podstawnika nie zmienia znacząco położenia λ_{max} absorpcji i można zaobserwować jedynie niewielkie 1-3 nm przesunięcie hipsokromowe (λ_{max} absorpcji w kierunku krótszych długości fali). Może to oznaczać swoistą izolację ugrupowania enynowego i brak jego wzajemnych, międzycząsteczkowych oddziaływań, co zaobserwowano wcześniej dla analogów monopodstawionych silseskwioxanów T_8 z podstawnikami chromoforowymi.⁴⁰ Ten niewielki efekt hipsokromowy może być zbyt mały, aby przypisywać go do obecności rdzenia Si-O-Si,⁴¹ jednakże takiej ewentualności nie można jednoznacznie wykluczyć, ponieważ na widmie tych związków można zaobserwować także wzrost intensywności pasma (efekt hiperchromowy) przy $\lambda_{max}= 228-231\text{nm}$, w porównaniu z pasmem uzyskanym dla enyn-SiMe₃ (22):



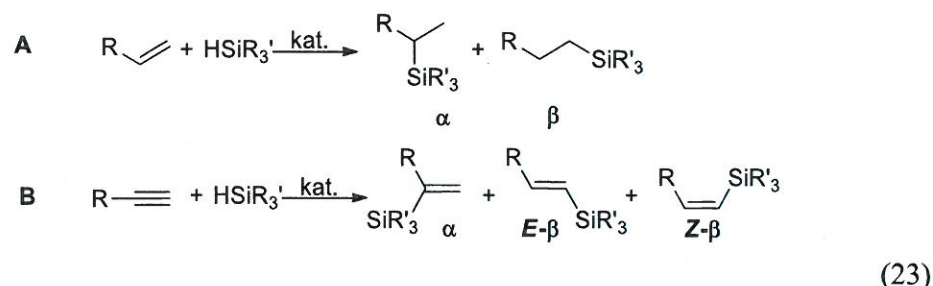
(22)

Ten efekt hiperchromowy może być spowodowany obecnością rdzenia Si-O-Si z różnymi grupami inertnymi, co w konsekwencji może jednak sugerować zaangażowanie klatki silseskwioxanu w stan wzbudzony całego układu. Opracowana metoda nie tylko stanowi pierwszy przykład wykorzystania **etynyl-POSS** jako substratów w procesie dimeryzacji alkinów, ale pozwala także na otrzymanie nowej klasy pochodnych POSS o dużym potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym, co potwierdza literatura naukowa skumulowana w artykule przeglądowym **H9**.

4.2.6.2. Hydrosililowanie związków nienasyconych za pomocą silanów

Hydrosililowanie alkenów i acetylenów trójpodstawionymi silanami

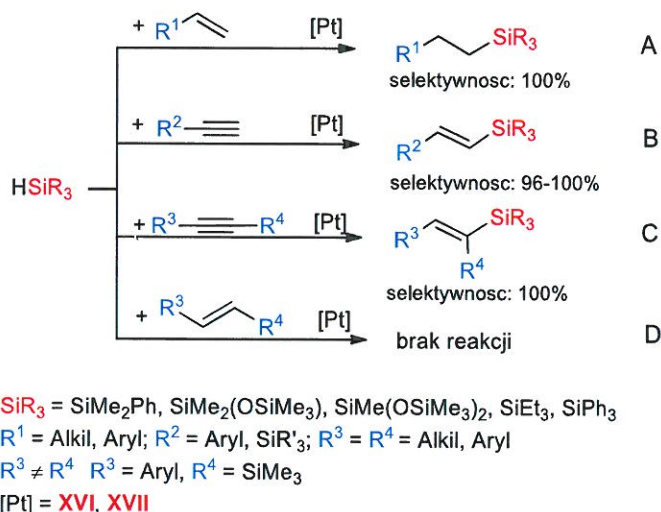
Hydrosililowanie (**HS**) jest znanym przekształceniem chemicznym polegającym na addycji wiązania Si-H do wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel (C=C i C≡C), węgiel-heteroatom (C=O, C=N) lub heteroatom-heteroatom (N=N, N=O).³ Proces ten jest szeroko wykorzystywany w syntezie organofunkcyjnych silanów i siloksanów, a także stanowi ważną metodę wiązania funkcjonalizowanych poliwodorosiloksanów z poliwinylsiloksanami w wyniku czego tworzą się trójwymiarowe sieci silikonowe. Dostępna literatura zawiera obszerny opis procesu hydrosililowania katalizowanego różnymi kompleksami metali przejściowych³ spośród których największe znaczenie mają katalizatory platynowe, tj. katalizator Karstedt'a⁴² i Speier'a.⁴³ Mimo licznych doniesień naukowych i szerokiego wykorzystania tej reakcji w procesach przemysłowych wciąż podejmowane są próby opracowania nowych katalizatorów eliminujących problem kontroli jej selektywności i formowania się koloidalnych metali zanieczyszczających finalne produkty. W wyniku reakcji **HS** alkenów bądź alkinów trójpodstawionymi silanami mogą bowiem powstawać dwa (Schemat 23A) lub trzy (Schemat 23B) izomery pożądanego produktu, którym często towarzyszą produkty konkurencyjnych reakcji tj. dehydrogenujące sililowanie, izomeryzacja czy uwodornienie olefin:



Przesłanką w wyborze tej reakcji była dla mnie pochodząca z 2006 roku publikacja dowodząca, że istnieje ścisła korelacja między rozmiarem NHC liganda karbenowego a selektywnością reakcji **HS** prowadzoną w obecności kompleksów typu Markó.⁴⁴ Wykazano, że katalizatory zawierające bardziej steryczne ligandy faworyzują formowanie się *anti*-Markownikowego adduktu (*E*-iomeru). Najwyższą selektywność procesu odnotowano dla kompleksu zawierającego karben 1,3-bis(2,6-diizopropylfenylo)imidazol-2-ylidenowy (**IDip**) posiadający rozbudowane pozycje *orto* w pierścieniach aromatycznych zlokalizowanych przy atomach azotu.⁴⁵ Dysponując zestawem kompleksów platyny zawierających jeszcze bardziej rozbudowane NHC ligandy karbenowe postanowiłam sprawdzić możliwość zwiększenia selektywności procesu **HS** związków zawierających nienasycone wiązania węgiel-węgiel trójpodstawionymi silanami, a otrzymane wyniki przedstawione zostały w publikacji **H5**.

W celu określenia aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów platyny **XVI-XVII** w reakcji **HS** przeprowadzono liczne reakcje testowe trójpodstawionych silanów z różnorodnymi związkami nienasyconymi. Źródłem wiązania nienasyconego węgiel-węgiel były zarówno terminalne, jak i wewnętrzne alkeny oraz alkiny, natomiast na dawcę ugrupowania Si-H wybrano silany zawierające alkilowe, aryłowe i alkilowo-aryłowe

podstawniki zlokalizowane przy atomie krzemu. W toku szerokich badań opracowano optymalne warunki umożliwiające efektywne przeprowadzenie każdego z badanych procesów wykazując przy tym brak znaczącej różnicy w aktywności obu stosowanych kompleksów (24):



(24)

HS terminalnych alkenów (Schemat 24A) prowadzone było w toluenie, w temperaturze 80 °C, przy zachowaniu równomolowych ilości obu substratów. Stężenie katalizatora uzależnione było od stosowanego silanu i w większości przypadków mieściło się w zakresie 10⁻⁵ – 10⁻³ mol%. Najbardziej wymagającym reagentem okazał się trifenylosilan, w przypadku którego konieczne było zwiększenie ilości katalizatora do 10⁻¹ mol%. Czas prowadzenia reakcji dla każdego zbadanego zestawu reagentów określony został za pomocą analizy GC i wynosił od 2 do 24 godzin. W każdym przypadku odnotowano ilościowe przereagowanie substratów i co najważniejsze całkowitą regioselektywność procesu. Jedynym produktem wszystkich reakcji był produkt β podstawienia. Co więcej, jedynie w przypadku długołańcuchowych alkenów obserwowano tworzenie się do 3% produktów konkurencyjnej reakcji izomeryzacji, a ilościową konwersję silanu osiągnięto stosując minimalny nadmiar alkeny. W pozostałych przypadkach nie obserwowano żadnych produktów ubocznych.

Analogicznie aktywność obu kompleksów sprawdzona została w procesie HS wewnętrznych alkenów (Schemat 24D). Przeprowadziłam ponad 40 testów katalitycznych wykorzystując 5 różnych silanów oraz 4 wewnętrzne alkeny. Niestety, nawet mimo zastosowania drastycznych warunków reakcji (120 °C, 5 mol% katalizatora, 72 godziny), w żadnym przypadku nie obserwowalam tworzenia się oczekiwanych produktów.

Jak pokazano na schemacie 23B proces HS terminalnych alkinów jest dużo trudniejszy niż alkenów, co wynika m.in. z możliwości tworzenia się dwóch izomerów geometrycznych *anty*-Markownikowych adduktów. W momencie rozpoczynania moich prac badawczych najwyższy uzyskany stosunek produktów β i α podstawienia był na poziomie 20:1 i dotyczył jedynie pojedynczych przykładów.¹⁶ Dokonana przeze mnie optymalizacja układów reakcyjnych pozwoliła na obniżenie temperatury reakcji do 40 °C przy zachowaniu równomolowych ilości obu reagentów przez co proces stał się bardziej przyjazny w aspekcie przemysłowym i środowiskowym. Całkowita konwersja reagentów osiągnięta została przy

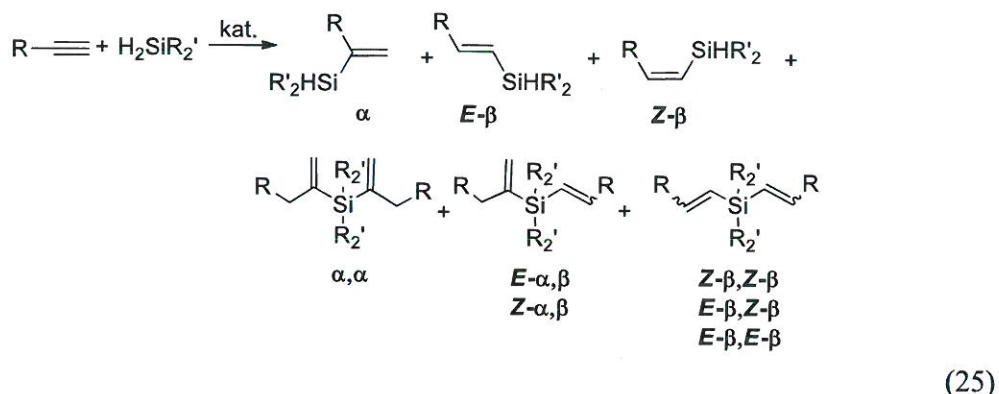
użyciu 10^{-2} mol% katalizatora, z wyjątkiem reakcji z trifenylosilanem, gdzie konieczne było zwiększenie jego ilości do 10^{-1} mol%. Uzyskane wyniki wykazały, że selektywność **HS** terminalnych alkinów w dużym stopniu uzależniona jest od rodzaju testowanych substratów, a dokładniej od acetyleny i od podstawników znajdujących się przy atomie krzemu w silanie. Niezależnie od rodzaju użytego alkinu wszystkie reakcje z udziałem trifenylosilanu prowadziły wyłącznie do produktu β podstawienia o geometrii *E* wokół podwójnego wiązania węgiel-węgiel. Podobne wyniki uzyskano w reakcji z użyciem 4-etynylobifenyłu oraz wszystkich testowanych sililoacetylenów. W pozostałych przypadkach, obok oczekiwanego produktu, obserwowano tworzenie się do 5% mieszaniny *Z*- β i α podstawienia (Schemat 24B). W toku przeprowadzonych badań wykazano, że oba kompleksy **XVI** i **XVII** są także dogodnymi katalizatorami **HS** wewnętrznych, symetrycznych i niesymetrycznych alkinów (Schemat 24C). Reakcje te prowadzone były w temperaturze 90 °C, przy zachowaniu równomolowego stosunku reagentów, w obecności 10^{-2} – 10^{-1} mol% katalizatora. Niezależnie od rodzaju użytych substratów w każdym przypadku otrzymano wyłącznie oczekiwane produkty *E*- β podstawienia i nie obserwowano żadnych produktów ubocznych.

Porównując wyniki uzyskane w ramach badania procesu **HS** alkenów i alkinów trójpodstawionymi silanami do danych literaturowych udało się w każdym przypadku uzyskać wyższą selektywność przy zastosowaniu łagodniejszych warunków reakcji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie reakcje mogą być prowadzone bez użycia rozpuszczalnika, który jest jednak wygodnym medium z uwagi na dużą ilość substratów występujących w stałym stanie skupienia. Niewielkie, a w przypadku alkenów śladowe ilości stosowanego katalizatora oraz możliwość prowadzenia reakcji w niskich temperaturach bez konieczności uprzedniej aktywacji katalizatora sprawiają, że opracowane układy katalityczne są niezwykle ekonomiczne i ekologiczne. Głównym atutem jest jednak praktycznie ilościowa wydajność produktów, niezwykle wysoka lub całkowita chemo-, regio- i stereoselektywność procesu oraz brak wydzielania się koloidalnej platyny, co znacznie upraszcza i skraca czas izolacji finalnych materiałów. Oba katalizatory są stabilne i mogą być przechowywane na powietrzu przez długi czas bez obserwowanego spadku ich aktywności katalitycznej.

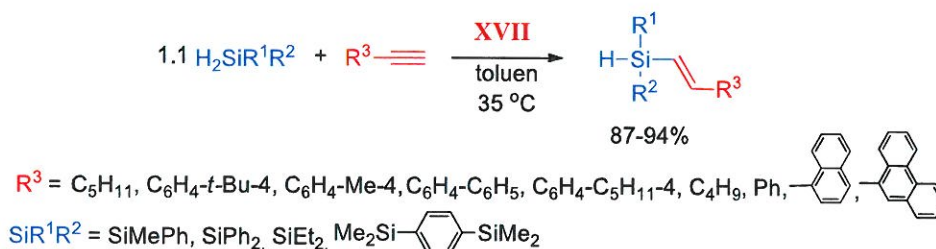
Hydrosililowanie terminalnych acetylenów drugorzędowymi silanami

Główną ideą badań prowadzonych w tej części rozprawy habilitacyjnej było wykorzystanie potencjału reakcji **HS** do syntezy mono- i dialkenylopodstawionych silanów. Pozytywne rezultaty badań prowadzone z użyciem alkenów i alkinów modyfikowanych trójpodstawionymi silanami skłoniły mnie do zaplanowania i przeprowadzenia analogicznych eksperymentów z wykorzystaniem terminalnych acetylenów oraz drugorzędowych silanów. Analiza dostępnej literatury naukowej wykonana w momencie rozpoczynania przeze mnie tych badań wskazywała jedynie na pojedyncze przykłady selektywnego hydrosililowania 1-alkinów za pomocą dipodstawionych silanów.⁴⁶ Ujawnione przykłady dotyczyły wykorzystania wyłącznie dwóch rodzajów silanów i w żadnym przypadku nie uzyskano produktu β podstawienia o geometrii *E* wokół wiązania podwójnego. Znikoma ilość doniesień literaturowych mówiących o możliwości selektywnego przebiegu omawianego procesu wynika

głównie z faktu, że zastosowanie drugorzędowych silanów zwiększa znacząco liczbę potencjalnych produktów możliwych do otrzymania (25):



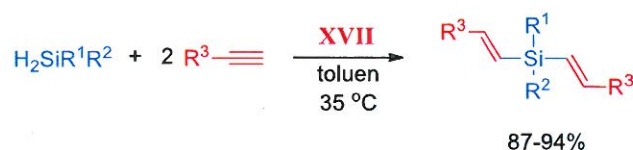
W publikacji **H6** przedstawiono wyniki badań syntezy alkenylopodstawionych silanów na drodze reakcji **HS** alkinów drugorzędowymi silanami prowadzonej w obecności otrzymanych uprzednio kompleksów platyny **XVI-XVIII**. Z uwagi na fakt, iż wstępne testy z użyciem wszystkich kompleksów wykazały brak znaczącej różnicy w ich aktywności katalitycznej dalsze badania prowadzone były wyłącznie przy użyciu katalizatora **XVII**. W pierwszym etapie badań skupiono się na opracowaniu układu reakcyjnego pozwalającego na selektywną syntezę monoalkenylosilanów. Na wybranej reakcji modelowej, którą stanowiło **HS** 1-heptynu za pomocą fenylometylosilanu (H_2SiMePh) dokonano optymalizacji warunków reakcji mającej na celu otrzymanie pożądanego produktu z wysoką wydajnością i jednoczesnym zachowaniem pełnej regio- i stereoselektywności procesu. Ustalono, że w optymalnych warunkach (toluen, 35 °C, 10⁻¹ mol% kat., 24h) kompleks **XVII** efektywnie katalizuje proces **HS** i z ilościową wydajnością prowadzi wyłącznie do *anty*-Markownikowego adduktu o geometrii *E* wokół podwójnego wiązania C=C. Niższe niż 10⁻¹ mol% stężenie katalizatora nie pozwala na osiągnięcie całkowitej konwersji alkinu nawet przy dwukrotnym wydłużeniu czasu reakcji. Jak się okazało istotny wpływ na selektywność procesu ma odpowiedni dobór rozpuszczalnika i temperatury reakcji. Prowadzenie procesu w temperaturze wyższej niż 35 °C skutkuje bowiem zmniejszeniem selektywności reakcji i prowadzi do mieszaniny produktów *E*-β:*Z*-β:α. Podobny efekt uzyskuje się stosując THF i benzen, a w przypadku reakcji prowadzonej bez użycia rozpuszczalnika, poza mieszaniną głównych produktów, obserwuje się około 27% dialkenylopodstawionego silanu. W dalszym etapie prac z powodzeniem zastosowano dopracowany układ katalityczny w syntezie szeregu monopodstawionych pochodnych krzemoorganicznych, zgodnie ze schematem (26):



(26)

Niezależnie od użytego zestawu reagentów w każdym przypadku otrzymano jedynie oczekiwany produkt reakcji. Zastosowanie szerokiej palety 1-alkinów oraz 4 różnych drugorzędowych silanów posiadających alkilowe, aryłowe bądź alkilowo-aryłowe podstawniki zlokalizowane przy atomie krzemu niewątpliwie świadczy o uniwersalności opracowanej procedury. Finalnie otrzymano i wyizolowano z bardzo dobrymi wydajnościami 18 monoalkenylosilanów, których struktury potwierdzono za pomocą rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), analizy masowej i elementarnej.

Jak łatwo zauważyć wszystkie otrzymane związki zawierają terminalne wiązanie Si-H, które sprawia, że stanowią one potencjalne reagenty do dalszych modyfikacji. W związku z powyższym w dalszej części badań skupiłam się na opracowaniu selektywnej procedury podwójnego **HS**. Wykorzystując zoptymalizowane warunki reakcji postanowiłam zmienić stosunek molowy reagentów i stosując dwukrotny nadmiar acetyleny przesunąć równowagę procesu w kierunku selektywnego tworzenia się dialkenylosilanu (27):



$\text{R}^3 = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}t\text{-Bu-4}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-Me-4}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-4}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-Me-3}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4}$

$\text{SiR}^1\text{R}^2 = \text{SiMePh}, \text{SiPh}_2, \text{SiEt}_2, \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2$

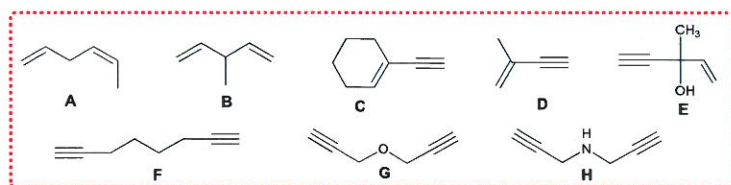
(27)

Podobnie jak w przypadku syntezy monoalkenylosilanów nie zaobserwowałam znaczącego wpływu reagentów na przebieg reakcji. W każdym przypadku proces był całkowicie stereoselektywny i prowadził wyłącznie do oczekiwanego produktu posiadającego geometrie *E* na obu nowo wytworzonych wiązaniach C=C. Reakcje prowadzone były w toluenie, w temperaturze 35 °C, ponieważ zwiększenie temperatury reakcji sprzyjało tworzeniu się także dość sporych ilości izomerów *Z* (do 15%). W rezultacie otrzymałam, wyizolowałam i w pełni scharakteryzowałam 19 symetrycznych dialkenylopodstawionych silanów.

Ostatnia część pracy **H6** poświęcona została zagadnieniu wieloskładnikowego **HS** acetylenów drugorzędowymi silanami. Inspiracją do tych badań był brak literaturowych doniesień na temat syntezy niesymetrycznych dialkenylopodstawionych związków krzemorganicznych oraz fakt uprzedniego otrzymania i wyizolowania całego spektrum czystych monoalkenylosilanów posiadających terminalne ugrupowanie Si-H. Idąc tym tropem poddałam wybrane monofunkcyjne silany reakcji **HS** za pomocą kolejnego alkinu uzyskując tym samym niesymetryczne pochodne krzemorganiczne. Pozytywne wyniki tych testów skłoniły mnie do uproszczenia procedury syntezy i przeprowadzenia omawianego procesu w wersji *one-pot*, bez izolacji produktu pośredniego (28):

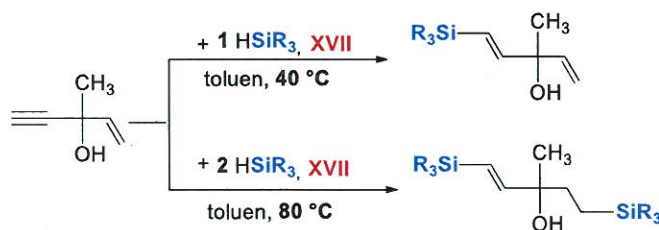
I chociaż w literaturze naukowej opisano pojedyncze przypadki **HS** dienów⁴⁷ (Schemat 29A) i diynów,⁴⁸ (Schemat 29B), to kwestia selektywności mono- i difunkcjonalizacji nie była poruszana bądź były problemy z uzyskaniem wyłącznie produktu monopodstawienia.⁴⁹

Mając na uwadze powyższe, w pracy **H8** przedstawiono procedurę regio- i stereoselektywnej syntezy związków krzemoorganicznych w oparciu o **HS** wybranych dienów, enynów i diynów za pomocą silanów w obecności kompleksów platyny zawierających NHC ligandy karbenowe. Z uwagi na fakt, iż wstępne badania optymalizacyjne wykazały jednakową aktywność katalityczną kompleksów **XVI** – **XVIII** dalsze badania prowadzone były wyłącznie w obecności katalizatora **XVII**. W celu określenia uniwersalności metody w badaniach wykorzystano bogatą gamę związków nienasyconych, których struktury przedstawiono poniżej (30):



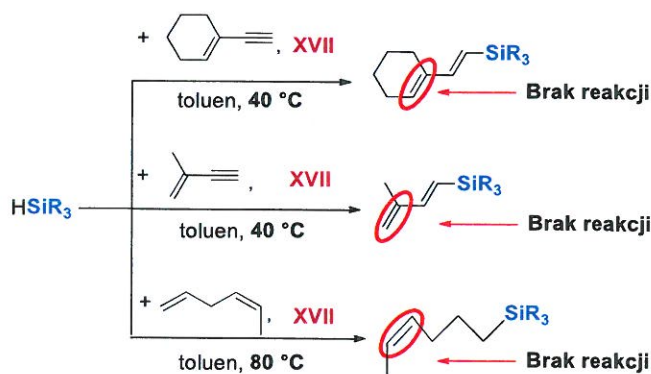
(30)

Poszczególne funkcjonalizacje prowadzone były w warunkach zaadoptowanych z omówionych powyżej publikacji **H5** i **H6**, a istotną kwestią badań, poza uzyskaniem wysokiej wydajności oczekiwanych *anty*-Markownikowych *E*-adduktów, było określenie możliwości sterowania reakcją celem selektywnego uzyskania produktów mono- i dipodstawienia. Z uwagi na fakt, iż testowane reagenty reprezentują różne klasy związków chemicznych i różnią się między sobą rodzajem i miejscem lokalizacji wiązań nienasyconych konieczne było przeprowadzenie bardzo szerokich badań optymalizacyjnych praktycznie dla każdego substratu z osobna, co szczegółowo opisano w publikacji **H8**. Wykazano, że sterując stosunkiem molowym reagentów jesteśmy w stanie kontrolować przebieg procesu w kierunku pożądanego produktu. Udowodniono bowiem, iż **HS** równomolowych ilości reagentów w każdym przypadku prowadzi wyłącznie do monopodstawionych *anty*-Markownikowych produktów o geometrii *E* wokół powstających wiązań podwójnych C=C, natomiast **HS** nienasyconych związków nadmiarem silanów pozwala na ilościowe otrzymanie symetrycznych bissililowych pochodnych krzemoorganicznych (31):



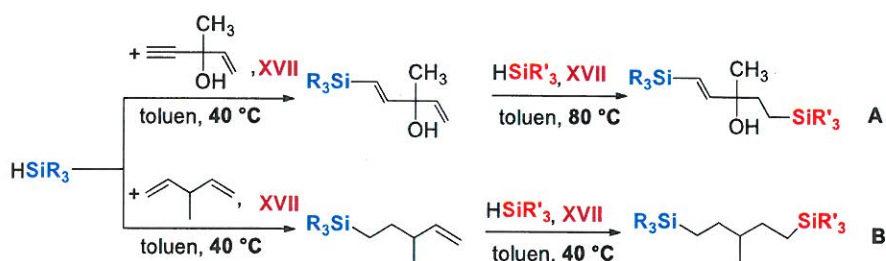
(31)

Wykazano ponadto, iż procesowi **HS** nie ulegają wewnętrzne wiązania podwójne (**A**, **C**) i geminalne (**D**) nawet przy zastosowaniu dużego nadmiaru silanu i wysokiej temperatury, co potwierdziło wyniki uzyskane i opisane w ramach pracy **H5** (32):



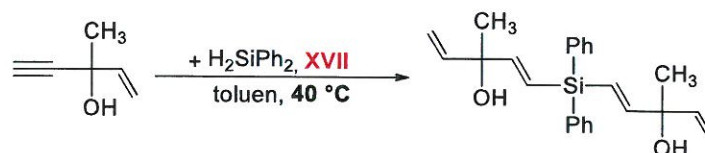
(32)

W ramach przeprowadzonych badań po raz pierwszy opracowano także procedurę selektywnego sekwencyjnego **HS** wybranych związków nienasyconych dwoma różnymi trójpodstawionymi silanami. W metodologii tej wykorzystano fakt, iż funkcjonalizacja podwójnych i potrójnych wiązań węgiel-węgiel zachodzi w różnych temperaturach (Schemat 33A), jak również zoptymalizowaną wcześniej możliwość selektywnego otrzymania produktów monohydrosililowania (Schemat 33B):



(33)

Nowatorski aspekt pracy dotyczy również opracowania stereoselektywnej syntezy tetraenów w wyniku reakcji hydrosililowania 1,3-enynu za pomocą dipodstawionego silanu (34):



(34)

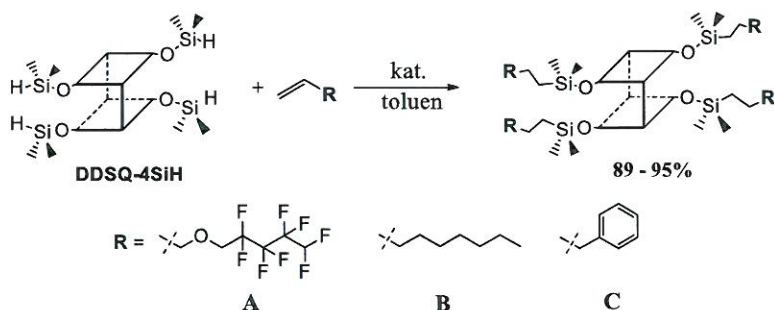
Metodologia ta otwiera możliwość uzyskania wysoce sprzężonych związków π -elektronowych, które można stosować jako organiczne sondy fluorescencyjne, urządzenia elektroluminescencyjne lub materiały optyczne.⁵⁰ Ponadto otrzymany produkt zawierający końcowe nienasycone wiązania może być dalej funkcjonalizowany za pomocą szeregu znanych przekształceń chemicznych, tj. metateza, sprzężanie sililujące czy sprzężanie Hecka.

Wyniki badań zaprezentowane w pracy **H8** udowodniły niezwykle wysoką skuteczność opracowanych katalizatorów platyny w wysokowydajnej i selektywnej syntezie różnorodnych związków krzemoorganicznych. Opracowane procedury obejmują także izolację i oczyszczanie wszystkich otrzymanych produktów. W ramach przeprowadzonych badań wyodrębniono i scharakteryzowano spektroskopowo 18 β lub *E*- β mono- i dipodstawionych pochodnych krzemoorganicznych z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi wynoszącymi ponad 85%.

Hydrosililowanie czterofunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker

W celu rozszerzenia możliwości aplikacyjnych kompleksów platyny zawierających rozbudowane ligandy karbenowe ich aktywność katalityczna sprawdzona została w reakcji **HS** czterofunkcyjnych oligomerycznych silseskwioksanów typu double-decker zawierających w swojej strukturze cztery wiązania Si-H (**DDSQ-4OSiH**) lub cztery wiązania winylowe (**DDSQ-4OSiVi**). Związki te charakteryzujące się otwartą budową typu M_4T_8 ze względu na swoje niezwykle właściwości fizyko-chemiczne i szerokie możliwości modyfikacji znajdują liczne zastosowania jako materiały optoelektroniczne, polimeryczne czy biomedyczne. Uzyskane wyniki opisano szczegółowo w artykule **H7**.

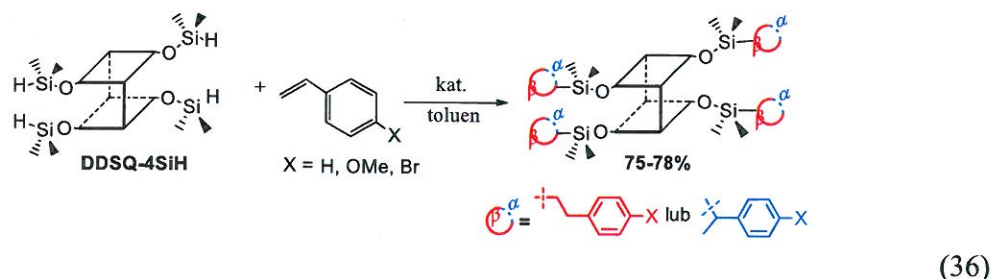
W pierwszym etapie badań reakcji **HS** poddano związek **DDSQ-4OSiH** oraz olefiny posiadające różne właściwości elektronowe, tj. eter 5-allilo-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentylowy, 1-okten oraz allilobenzen (**A-C**). Badania prowadzono w obecności katalizatora **XVI** oraz innych znanych i komercyjnie dostępnych kompleksów metali przejściowych ($[Pt_2(dvds)_3]$, $[RhCl(cod)]_2$, $[RhCl(PPh)_3]$ $[IrCl(cod)]_2$) stanowiących punkt odniesienia. Postęp reakcji w czasie kontrolowany był za pomocą analizy spektroskopowej FT-IR *in situ*, umożliwiającej śledzenie zmian stężenia silseskwioksanu w czasie na podstawie obserwacji zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H widocznych na widmach mieszaniny reakcyjnej przy 900 cm^{-1} . Niezależnie od rodzaju użytej olefiny kompleksy platyny (tj. katalizator **XVI** oraz katalizator Karstedt'a) okazały się najbardziej efektywnymi systemami katalitycznymi prowadzącymi do ilościowego otrzymania oczekiwanych produktów reakcji (35):



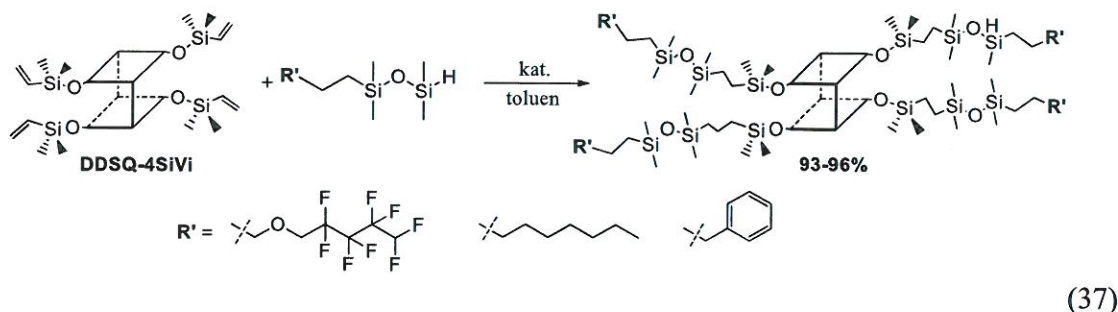
(35)

W dalszej części badań rozszerzono paletę testowanych reagentów na styren i jego pochodne zawierające w pozycji *para* pierścienia aromatycznego atom bromu lub grupę metoksyłową. Funkcjonalizacja ta prowadzona była jedynie w obecności ww. katalizatorów platyny, które we wstępnych testach wykazały się najwyższą skutecznością. Otrzymane wyniki w każdym

przypadku uwidoczniły spadek selektywności reakcji, gdyż, poza oczekiwanym produktem β -addycji, w mieszaninie poreakcyjnej obserwowano dość znaczne ilości produktu α -podstawienia. W zoptymalizowanych warunkach reakcji osiągnięto ilościową konwersję substratów. Ponadto odnotowano nieznacznie wyższą selektywność procesu prowadzonego w obecności kompleksu **XVI** (78:22) w porównaniu do katalizatora Karstedt'a (70:30) (36):



W ramach pracy **H7** aktywność katalizatora **XVI** sprawdzona została także w procesie **HS** silseskwioxanu zawierającego cztery wiązania winylowe przyłączone do nieorganicznego rdzenia (**DDSQ-4OSiVi**) za pomocą niesymetrycznych disiloksanów o różnorodnych właściwościach elektronowych. Optymalizacja układów katalitycznych doprowadziła do ilościowego otrzymania wyłącznie *anti*-Markownikowych produktów przy użyciu niskich stężeń katalizatorów. Wykazano ponadto, iż obecność katalizatora zawierającego NHC ligand o właściwościach supersterycznych wpływa na znaczące skrócenie czasu każdej z badanych reakcji (37):



Wyniki badań przedstawione w pracy **H7** jednoznacznie udowodniły możliwość zastosowania kompleksów platyny(0) zawierających NHC karbeny o właściwościach supersterycznych do funkcjonalizacji oligomerycznych silseskwioxanów typu double-decker zawierających zarówno wiązania Si-H, jak i wiązania winylowe przyłączone do rdzenia nieorganicznego. Wszystkie produkty otrzymane w toku przeprowadzonych badań zostały wyizolowane z wysokimi wydajnościami (76 – 82%) i scharakteryzowane za pomocą analiz spektroskopowych (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) i masowych (MALDI). Opracowane procedury w niemal każdym przypadku dają możliwość selektywnego otrzymania wyłącznie pożądanego produktu β -hydrosililowania. Na uwagę zasługuje fakt, iż wszystkie otrzymane pochodne stanowią nową generację związków chemicznych, co prowadzi do znaczącego poszerzenia biblioteki znanych materiałów silseskwioxanowych.

4.2.7. Podsumowanie wyników i wnioski

Realizowany w ramach przedstawionej rozprawy habilitacyjnej program badawczy wpisuje się zarówno w aktualne trendy katalizy (problem selektywnej syntezy w oparciu o procesy katalityczne), chemii (metalo)organicznej (opracowanie efektywnych procedur syntezy pochodnych (krzemo)organicznych), jak również dotyka istotnych zagadnień chemii koordynacyjnej (synteza nowych kompleksów metali przejściowych). Bardzo ważną ideą moich badań było opracowanie nowych aktywnych katalizatorów procesów syntezy związków organicznych o dużym znaczeniu aplikacyjnym oraz określenie wpływu ich struktury na uzyskaną aktywność katalityczną. Szczególny nacisk położony został na opracowanie nowych systemów reakcyjnych zapewniających wyższą selektywność procedur syntetycznych stosowanych powszechnie w przemyśle. Przeprowadzone badania są niewątpliwie korzystne także ze względów:

- (i) ekonomicznych – wyższa selektywność procesu ułatwia izolację finalnego produktu, a tym samym eliminuje dodatkowe operacje i wpływa na obniżenie kosztów i czasu produkcji,
- (ii) ekologicznych – minimalizacja lub całkowita eliminacja z produkcji rozpuszczalników i odpadotwórczych procesów,
- (iii) poznawczych - uzyskane i upowszechnione wyniki przyczynią się do znaczącego poszerzenia wiedzy w zakresie chemii koordynacyjnej, katalizy i syntezy organicznej.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawionej rozprawy habilitacyjnej to:

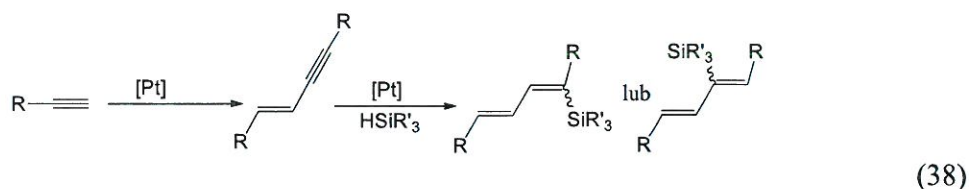
1. Opracowanie wysokowydajnych procedur syntezy szeregu nowych NHC kompleksów rutenu i platyny. Synteza i charakterystyka spektroskopowa alkilidenowych i hydrydowych kompleksów rutenu zawierających proste NHC ligandy karbenowe oraz analogów katalizatorów Markó posiadających silnie rozbudowane przestrzennie ligandy NHC.
2. Zbadanie aktywności katalitycznej aryloksybenzylidenowych kompleksów rutenu - nowej klasy *uśpionych katalizatorów* metatezy olefin - w procesie polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia cyklooktadienu i pochodnej norbornenu. Wykazanie całkowitego braku lub niewielkiej aktywności katalitycznej otrzymanych katalizatorów w standardowych warunkach prowadzenia ww. reakcji chemicznych i dramatycznego wzrostu ich aktywności w wyniku aktywacji chemicznej. Wykazanie wpływu podstawników w pierścieniu fenoksybenzylidenowym na aktywność katalityczną form aktywnych kompleksów.
3. Zastosowanie po raz pierwszy hydrydowych kompleksów rutenu zawierających NHC ligandy karbenowe w reakcji sililującego sprzęgania związków krzemoorganicznych ze styrenem i jego pochodnymi. Wykazanie wyższej aktywności katalitycznej kompleksów zawierających nasycony ligand karbenowy (SIMes i SIDip) w porównaniu do ich nienasyconych odpowiedników (IMes i IDip).

4. Wykorzystanie reakcji sililującego sprzęgania katalizowanego hydrydowymi kompleksami rutenu do syntezy nowej klasy niesymetrycznych funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu double-decker powadzonej w wersji *one-pot*, bez konieczności izolacji produktów pośrednich. Efektem badań jest wysoce wydajne i całkowicie stereoselektywne otrzymanie 14 nowych, nieopisanych dotąd w literaturze pochodnych silseskwioksanowych.
5. Wykazanie na przykładzie kompleksów platyny o wzorze ogólnym [Pt(NHC)(dvtms)], że stereoelektronowe właściwości liganda NHC mogą drastycznie wpływać na właściwości katalityczne. Odkrycie i opisanie aktywności katalitycznej kompleksów platyny zawierających silnie rozbudowane sterycznie ligandy NHC w reakcji dimeryzacji acetylenów. Aktywności takiej nie wykazują kompleksy zawierające ligandy NHC mniej rozbudowane sterycznie.
6. Wykorzystanie potencjału reakcji dimeryzacji katalizowanej otrzymanymi kompleksami platyny do syntezy nowej klasy nienasyconych pochodnych silseskwioksanowych. Otrzymano i scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych oraz analizy UV-vis 4 nieopisane dotąd w literaturze (*E*)-1,4-disilseskwioksylopodstawione but-1-en-3-yny.
7. Wykazanie na przykładzie kompleksów platyny o wzorze ogólnym [Pt(NHC)(dvtms)], że stereoelektronowe właściwości liganda NHC wpływają na poprawę regio- i stereoselektywności procesu hydrosililowania olefin i acetylenów. Opracowanie procedur umożliwiających całkowicie regio- i stereoselektywny przebieg reakcji hydrosililowania ww. związków nienasyconych za pomocą trójpodstawionych silanów.
8. Zastosowanie po raz pierwszy katalizatorów platyny w reakcji hydrosililowania alkinów za pomocą dipodstawionych silanów prowadzące do szerokiej gamy *E*- β alkenylosilanów. Odkrycie i wykorzystanie metodologii podwójnego hydrosililowania prowadzonego w wersji *one-pot* do syntezy niesymetrycznych *E,E*-diwinylosilanów z użyciem szerokiej gamy komercyjnie dostępnych reagentów.
9. Opracowanie w pełni kontrolowanej metody syntezy mono- i disililofunkcjonalizowanych adduktów *anti*-Markownikowych na drodze hydrosililowania dienów, enynów i diynów z silanami w obecności kompleksów platyny z rozbudowanymi ligandami NHC. Jest to także pierwszy przykład hydrosililowania izolowanych 1,3-enynów za pomocą silanów i pierwsze doniesienia dotyczące efektywnej i całkowicie selektywnej procedury *one-pot* podwójnego hydrosililowania multinienasyconych związków organicznych z dwoma różnymi trójpodstawionymi silanami.
10. Nowatorski aspekt badań dotyczył także przeprowadzenia po raz pierwszy hydrosililowania 1,3-enynów z drugorzędowymi silanami prowadzącego do stereoregularnego polienu zawierającego terminalne wiązania podwójne C=C.
11. Wykorzystanie po raz pierwszy procesu hydrosililowania do syntezy nowej generacji czterofunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker.

12. W każdym opisanym przypadku zastosowanie opracowanych kompleksów platyny w procesach hydrosililowania pozwoliło na uzyskanie lepszych wyników niż opisane dotychczas w literaturze. Wysoką wydajność produktów i praktycznie całkowitą selektywność procesów osiągnięto bowiem w łagodniejszych warunkach, tj. w niższej temperaturze, przy braku konieczności aktywacji katalizatora i przy zastosowaniu niewielkich ilości katalizatora.

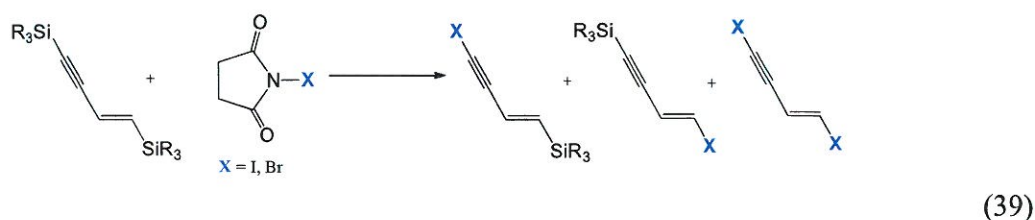
4.2.8. Perspektywy pracy badawczej

W oparciu o spory potencjał wyników opisanych w przedstawionej rozprawie habilitacyjnej najbliższy czas mojej pracy naukowej chciałabym poświęcić na kompilację opracowanych metod syntetycznych celem uzyskania wysokosprężonych pochodnych organicznych oraz na wskazanie rzeczywistego charakteru aplikacyjnego już otrzymanych związków. W związku z powyższym planowane jest badanie sekwencyjnych reakcji dimeryzacji wybranych acetylenów terminalnych i hydrosililowania powstającego wiązania $C\equiv C$ (38):

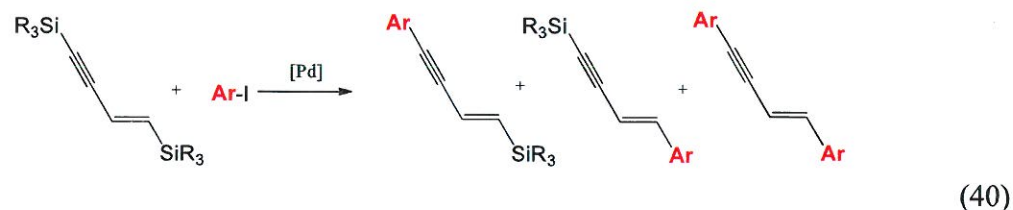


W literaturze naukowej nie opisano do tej pory żadnych przykładów sekwencji reakcji dimeryzacja/hydrosililowanie. W badaniach procesów tandemowych planuje wykorzystać najaktywniejsze układy opracowane już przeze mnie dla każdego z procesów, co pozwoli na wysokowydajne i selektywne otrzymanie oczekiwanych produktów. W oparciu o moje dotychczasowe doświadczenie naukowe planowane jest także zbadanie na wybranej reakcji testowej możliwości zastosowania opracowanych procedur do syntezy nowych nienasyconych pochodnych POSS. Efektem badań ma być opracowanie efektywnej metody syntezy wysoce sprężonych układów aromatycznych, dla których wykonana zostanie analiza UV-vis określająca możliwość wykorzystania otrzymanych związków jako potencjalnych materiałów stosowanych dla potrzeb optoelektroniki.

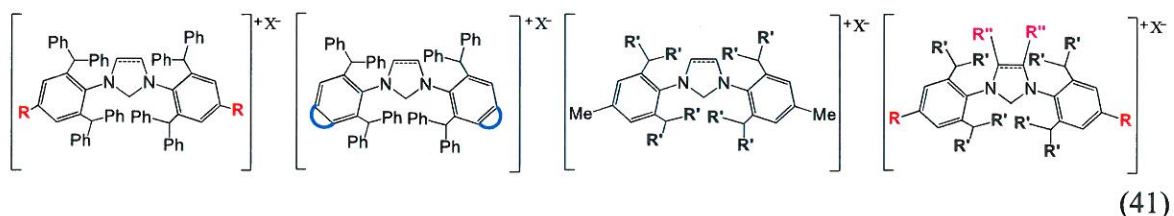
Szczególny nacisk położony zostanie także na wykorzystanie pochodnych sililowych w roli reagentów stosowanych w wielu reakcjach chemicznych. Wybrane związki poddane zostaną halodesililowaniu w celu otrzymania pochodnych halogenkowych⁵¹ (39). Pozwoli to na wymianę stosunkowo odpornej chemicznie grupy sililowej na atom jodu bądź bromu, co z kolei umożliwi dalsze modyfikacje produktów oparte m.in. na sprzęganiach Suzuki-Miyaura.



Ponadto pochodne sililowe zawierające odpowiednio dobrane grupy sililowe wykorzystane zostaną także w sprzęganiu z jodkami aryłowymi, dzięki czemu zostanie określona możliwość ich zastosowania w wysokowydajnym i selektywnym sprzęganiu Hiyamy⁵² (Schemat 40). Otrzymane produkty po odblokowaniu grupy sililowej będą stanowić doskonały materiał wyjściowy dla wielu znanych reakcji katalitycznych, m.in. dla metatezy krzyżowej, sililującego sprzęgania czy hydrosililowania.



Kończąc badania rozpoczęte w ramach mojej pracy habilitacyjnej chciałabym także przeprowadzić pierwszą systematyczną próbę zbadania zależności efektywności syntezy związków organicznych od struktury NHC ligandów obecnych w testowanych kompleksach metali przejściowych, głównie platyny. W tym celu planuje otrzymać szereg nowych i znanych prekursorów NHC ligandów karbenowych o przestrzennie rozbudowanych podstawnikach zlokalizowanych przy atomach azotu różniących się w możliwie szerokim zakresie właściwościami stereoelektronowymi (41):



Otrzymane prekursory posłużą do wygenerowania NHC ligandów, które następnie wykorzystane zostaną do syntezy nowych kompleksów platyny. W przypadkach, w których będzie możliwe wygenerowanie ligandów *in situ* w warunkach prowadzenia procesu, etap ich izolacji zostanie pominięty, co znacznie uprości procedurę syntezy. Kompleksy platyny otrzymane zostaną zgodnie z procedurami opisanymi w ramach pracy habilitacyjnej, a w uzasadnionych przypadkach będą modyfikowane i dostosowywane do potrzeb zaplanowanych badań. Finalnie chciałabym otrzymać serię kompleksów różniących się jedynie NHC ligandem karbenowym, co pozwoliłoby, po sprawdzeniu ich aktywności katalitycznej na wybranej reakcji testowej, na proste określenie zależności efektywności syntezy od stereoelektronowych właściwości liganda karbenowego.

4.2.9. Cytowana literatura

- [1] a) F. Glorius, (Ed.) *N-heterocyclic carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, **2007**; b) S. P. Nolan, (Ed.) *N-heterocyclic carbenes: Efficient Tools for Organometallic Synthesis*, Wiley-VCH, **2014**.
- [2] a) M. Beller (Ed.), *Transition Metals for Organic Synthesis; Building Blocks and Fine Chemicals*, VCH, Weinheim, **2004**; b) A. M. Trzeciak, J. J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2308.
- [3] a) B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, **1992**, Oxford; b) B. Marciniak, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, (Eds. B. Cornils and W.A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, Weinheim, rozdział 2.6; c) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Curr. Org. Chem.*, **2003**, 691-735; d) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2374-2390; e) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943-952; f) B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, w: *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, (Ed. B. Marciniak), Springer, Berlin, **2009**, 410.
- [4] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3974-3975.
- [5] J. Cossy, S. Arseniyadis, C. Meyer, *Metathesis in Natural Product Synthesis: Strategies, Substrates and Catalysts*, I wydanie; Wiley- VCH: Weinheim, **2010**.
- [6] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2001**, *20*, 5314–5318.
- [7] a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 2036 – 2056; b) Fürstner, A.; Radkowski, K., *Chem. Commun.*, **2001**, 671-672; c) J. J. Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4954-4955; d) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 308-311; e) K. Grela, (Ed.) *Olefin Metathesis. Theory and Practice*; Wiley: Hoboken, **2014**, f) R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O'Leary, E. Khosravi, (Eds.) *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2015**.
- [8] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**, rozdział 18.
- [9] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Metathesis of Silicon-Containing Olefins*, w: Handbook of Metathesis, (Ed. R.H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, rozdział 2.13.
- [10] a) D. F. Ewing, *Correlation Analysis in Chemistry*; (Eds. N. B. Chapman, J. Shorter), Plenum: New York, **1978**, 357–396; b) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10103–10109.
- [11] P. Żak, S. Rogalski, P. Przybylski, M. Kubicki, C. Pietraszuk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1131–1136.
- [12] a) S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7414-7415; b) M. B. Dinger, J. C. Mol, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1089-1095; c) M. B. Dinger, J. C. Mol, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2827-2833.
- [13] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 349–362; b) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2003–2004; c) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics* **1997**, *16*, 4320–4326.

- [14] a) V. L. Chantler, S. L. Chatwin, R. F. R. Jazzar, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.*, **2008**, *19*, 2603-2614; b) J. P. Lee, Z. Ke, M. A. Ramirez, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics*, **2009**, *28*, 1758-1775.
- [15] Y. Mutoh, Y. Mohara and S. Saito, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 5204–5207.
- [16] a) D. Banti, J. Mol, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3113-3116; b) T. J. Donohoe, T. J. C. O’Riordan, C. P. Rosa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1014-1017; c) J. R. Clark, J. R. Griffiths, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 3327-3330.
- [17] M. Arisawa, Y. Terada, K. Takahashi, M. Nakagawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 4255-4261.
- [18] N. J. Beach, U. L. Dharmasena, S. D. Drouin, D. E. Fogg, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 773–777.
- [19] C. Pietraszuk, P. Pawluć, B. Marciniak, in *Handbook of Metathesis*, (Eds. R. H. Grubbs, D. J. O’Leary), Wiley-VCH, Weinheim, 2 wydanie, **2015**, 583–631.
- [20] P. Żak, M. Kubicki, B. Marciniak, S. Rogalski, C. Pietraszuk, D. Frackowiak, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 7911–7916.
- [21] J. A. M. Lummiss, C. S. Higman, D. L. Fyson, R. McDonald, D. E. Fogg, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 6739–6746.
- [22] a) F. Izquierdo, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 14926-14937; b) S. Dierick, D. F. Dewez, I. E. Markó, *Organometallics*, **2014**, *33*, 677-683.
- [23] A. Poater, L. Cavallo, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, *131*, 1155-1160.
- [24] E. Galardon, S. Ramdeehul, J. M. Brown, A. Cowley, K. K. M. Hii, A. Jutand, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1760-1763.
- [25] M. Hans, J. Lorkowski, A. Demonceau and L. Delaude, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 2318–2325.
- [26] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 841-861.
- [27] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragodne, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *13*, 1759-1766.
- [28] a) S. E. Garcia-Garrido, w: *Modern Alkyne Chemistry*, Wiley-VCH, **2015**, 301-334; b) B. M. Trost, J. T. Masters, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2212-2238.
- [29] X. L. Meng, T. Liu, Z. W. Sun, J. C. Wang, F. Z. Peng, Z. H. Shao, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3044-3047.
- [30] M. Yamaguchi, H. J. Park, S. Ishizuka, K. Omata, M. Hiramata, M., *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 5015-5022.
- [31] a) Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5592-5593; b) H. Katayama, M. Nakayama, T. Nakano, C. Wada, K. Akamatsu, F. Ozawa, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 13-17.
- [32] a) Ch. Yang, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 591-593; b) A. Coniglio, M. Basetti, S.E. Garcia Garrido, J. Gimeno, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, 148 -158.
- [33] D. B. Cordes, P. D. Lickiss and F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2081–2173.
- [34] C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer, London-New York, **2011**.

- [35] B. Dudziec, M. Rzonsowska, B. Marciniak, D. Brząkałski, B. Woźniak, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13201–13207.
- [36] S. Eisler, R. McDonald, G. R. Loppnow, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6917–6928.
- [37] O. S. Morozov, A. F. Asachenko, D. V. Antonov, V. S. Kochurov, D. Y. Paraschuk, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 2671–2678.
- [38] H. Hopf, J. Wolff, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 4009–4030.
- [39] a) R. M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick, M. Roll, R. Tamaki, M. Z. Asuncion, M. Neurock, J.-S. Filhol, C.-Y. Lee, J. Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3708–3722; b) M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec, B. Marciniak, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 3290–3296.
- [40] K. L. Chan, P. Sonar, A. Sellinger, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 9103–9120.
- [41] D. Sun, Z. Ren, M. R. Bryce, S. Yan, *J. Mater. Chem.*, **2015**, *3*, 9485–9495.
- [42] a) B. D. Karstedt, US Patent, 226928, **1972**; b) L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchings, *Platinum Met. Rev.*, **1997**, *41*, 66–75.
- [43] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 974–979.
- [44] De Bo, G.; Berthon-Gelloz, G.; Tinant, B.; Markó, I.E., *Organometallics*, **2006**, *25*, 1881–1890.
- [45] S. Dierick, F. Verduyck, G. Berthon-Gelloz, I. E. Markó, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 17073–17078.
- [46] a) Z. Mo, J. Xiao, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 17414–17417; b) C. Conifer, C. Gunanathan, T. Rinesch, M. Hölscher and W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 333–339; c) Z. Zuo, J. Yang, Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *128*, 10997–11001; d) H. Wen, X. Wan, Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *21*, 6319–6323.
- [47] a) J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 290–300; b) J.V. Crivello, D. Bi, *Polym Chem.*, **1994**, *32*, 683–697; c) C. Chen, M. B. Hecht, A. Kavara, W. W. Brennessel, B. Q. Mercado, D. J. Weix, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 13244–13247.
- [48] a) T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Chem. Commun.*, **2007**, 2627–2629; b) C. Conifer, C. Gunanathan, T. Rinesch, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 333–339.
- [49] A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.*, **2004**, *0*, 2245–2250.
- [50] a) A. K. Singh, M. Darshi, S. Kanvah, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 464–47; b) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897–1091.
- [51] I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2063–2192.
- [52] H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway, D. R. Spring, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1845–1866.

5. Przebieg pracy naukowo - badawczej

Jestem adiunktem na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu od 1 października 2011 roku. Przez cały okres zatrudnienia pracuję na Wydziale Chemii UAM, na

którym wcześniej ukończyłam studia magisterskie i doktoranckie. Od początku mojej działalności naukowej związana jestem z Zakładem Chemii Metaloorganicznej, w którym od III roku studiów, w trybie indywidualnym, rozpoczęłam badania naukowe pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. W 2005 roku w ramach Programu Socrates-Erasmus odbyłam półroczny staż naukowy w grupie badawczej prof. Alfreda F. Noelsa na Uniwersytecie w Liege w Belgii. Prowadzone tam badania dotyczyły syntezy kompleksów z NHC ligandami karbenowymi oraz określenia ich aktywności w procesach katalitycznych, głównie w polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia. Podczas pobytu w Liege zapoznałam się także z różnymi technikami chromatograficznymi, takimi jak chromatografia cienkowarstwowa (TLC), kolumnowa (CC), gazowa (GC) czy żelowa (GPC). Po powrocie do kraju kontynuowałam pracę w zespole naukowym Profesora Marcińca, uważanym za jeden z najlepszych w dziedzinie chemii i katalizy związków krzemo- i metaloorganicznych. Tematyka mojej pracy magisterskiej i doktorskiej dotyczyła szeroko rozumianej syntezy i katalitycznych przemian nienasyconych związków krzemoorganicznych. W 2006 roku obroniłam z wynikiem bardzo dobrym pracę magisterską zatytułowaną „*Badanie reakcji metatezy krzyżowej i silylującego sprzęgania winylopodstawionych (poli)siloksanów z olefinami*”, której wyniki zostały przedstawione w monografii „Młodzi chemicy – rocznik 2006” oraz na dwóch konferencjach naukowych w postaci komunikatów ustnych (XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006 oraz XXV Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 2007).

W tym samym roku zdałam pozytywnie egzaminy stając się słuchaczem dziennych, stacjonarnych Studiów Doktoranckich na Wydziale Chemii UAM. Badania prowadzone przeze mnie w ramach pracy doktorskiej skoncentrowane były na opracowaniu efektywnych metod funkcjonalizacji winylopodstawionych związków krzemoorganicznych z wykorzystaniem reakcji metatezy krzyżowej i silylującego sprzęgania. Procedury te pozwoliły na stereo-, regio- i chemoselektywne otrzymanie około 100 nowych, nie opisanych dotąd w literaturze związków krzemoorganicznych o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych, co jest szczególnie istotne ze względu na ciągłe zapotrzebowanie na materiały o coraz lepszych właściwościach. Uzyskane wyniki stały się podstawą przedłożonej na Radzie Wydziału Chemii UAM rozprawy doktorskiej zatytułowanej „*Funkcjonalizacja winylopodstawionych (poli)siloksanów i silseskwioxanów w oparciu o reakcje metatezy krzyżowej i silylującego sprzęgania z alkenami*”, której obrona odbyła się 30 czerwca 2011 roku. Wartość i element nowości uzyskanych w ówczesnym czasie wyników badań został zweryfikowany czego przejawem są 4 publikacje opublikowane w czasopismach o wysokiej randze międzynarodowej i współczynniku oddziaływania, 5 zgłoszeń patentowych (aktualnie patentów) oraz 9 prezentacji na prestiżowych konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych. W roku 2011 praca doktorska otrzymała wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej. Podczas studiów doktoranckich aktywnie uczestniczyłam w trzech projektach badawczych realizowanych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej (Projekt rozwojowy NR 05000504 - *Funkcjonalizowane silseskwioxany klatkowe – syntezy i technologie*, Grant badawczy własny NN 204265538 - *Katalityczne reakcje sprzęgania (metalacji) związków zawierających wiązanie (sp, sp²) węgiel –wodór i heteroatom-wodór ze związkami winylometaloidowymi* oraz Projekt rozwojowy POIG 01.03.01-30-173/09

- *Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych*). W latach 2006-2010 otrzymywałam stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, natomiast w latach 2008-2009 oraz 2009-2010 byłam laureatką konkursu „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski”. Podczas realizowania pracy doktorskiej uczestniczyłam w różnych kursach naukowych rozwijających moje zdolności badawcze (szczegóły w Załączniku 3A), jak również prowadziłam szereg zajęć dydaktycznych z zakresu chemii nieorganicznej i metaloorganicznej (pensum 90 h). Dobrym przygotowaniem do tych zajęć był skończony przeze mnie w 2006 roku blok pedagogiczny oraz praktyki nauczycielskie odbyte w Gimnazjum nr 4 i III Liceum Ogólnokształcącym w Ostrowcu Świętokrzyskim.

Jak wspomniano powyżej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora objęłam stanowisko adiunkta na Wydziale Chemii UAM, gdzie dalej rozwijam swoje zainteresowania naukowe nieustannie związane z szeroko pojętą chemią i katalizą metaloorganiczną. Tematyka badawcza projektów, w których uczestniczyłam w roli wykonawcy po uzyskaniu stopnia doktora była związana głównie z opracowaniem nowych, selektywnych metod syntez funkcjonalizowanych związków krzemo- i germanoorganicznych na drodze procesów katalitycznych oraz poszukiwaniem zastosowań otrzymanych innowacyjnych materiałów organiczno-nieorganicznych w katalizie czy organicznej elektronice. Uzyskane wyniki zaowocowały kolejnymi 12 publikacjami oraz patentami i zgłoszeniami patentowymi, które szczegółowo zestawiono w Załączniku 3A. Niewątpliwie punktem zwrotnym rozszerzającym obszar moich zainteresowań naukowych było rozpoczęcie prac badawczych w roli wykonawcy w ramach realizacji grantu „*Nowa klasa uśpionych rutenowych katalizatorów metatezy olefin – synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna*”. Projekt ten kierowany przez Prof. dr hab. Cezarego Pietraszuka dotyczył opracowania katalizatorów rutenu charakteryzujących się całkowitym brakiem lub niewielką aktywnością katalityczną w standardowych warunkach prowadzenia reakcji chemicznych i dramatycznym wzroście ich aktywności w wyniku aktywacji termicznej, fotochemicznej lub chemicznej. W wyniku przeprowadzonych badań udało się uzyskać szereg nowych, nieopisanych w literaturze uśpionych kompleksów rutenu zawierających chelatujący ligand alkilidenowy, które stały się przedmiotem 4 publikacji w renomowanych czasopismach międzynarodowych i zostały zaprezentowane w postaci 9 komunikatów ustnych i posterów na konferencjach naukowych. Podczas realizacji wspomnianego projektu moją uwagę zwrócił zawarty, ale zupełnie nie modyfikowany w otrzymanych kompleksach NHC ligand karbenowy. Od tego czasu rozpoczęłam badania mające na celu zbadanie zależności aktywności katalitycznej kompleksów metali przejściowych (rutenu i platyny) od właściwości stereoelektronowych NHC liganda karbenowego. Badania te były i/lub są realizowane w ramach kierowanych przeze mnie projektów POMOST 5 („*New N-heterocyclic carbene coordinated ruthenium hydride complexes as catalysts of hydrogenation and hydrosilylation of unsaturated compounds and a study of ruthenium alkylidene/ruthenium hydride systems in tandem catalysis*”) oraz SONATA 12 („*Nowe kompleksy platyny i rodu zawierające N-heterocykliczne ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych – synteza, struktura i aktywność katalityczna*”). Rezultaty badań poświęcone syntezie i aplikacjom katalizatorów zawierających NHC ligand

karbenowy są przedmiotem mojej rozprawy habilitacyjnej i zostały omówione w powyższej części niniejszego załącznika.

Poza badaniami podstawowymi interesuje mnie również sprawa wspierania innowacyjności rynku i budowania efektywnego partnerstwa na polu „nauka-przemysł”. W związku z powyższym w ramach V edycji projektu „Staże i szkolenia praktyczne pracowników/nic naukowych placówek naukowych i pracowników/nic naukowych i naukowo-dydaktycznych uczelni w przedsiębiorstwach” odbyłam 3-miesięczny staż w przedsiębiorstwie AdvaChemLab. Najistotniejszym aspektem wspomnianego stażu była konfrontacja wyników prowadzonych przeze mnie badań naukowych z aktualnym zapotrzebowaniem polskiej gospodarki, która pozwoliła mi na zdobycie praktycznej wiedzy z zakresu funkcjonowania przedsiębiorstw z wysoce specjalistycznej branży technologii chemicznych i w konsekwencji poszerzyła znacząco moje kompetencje w obszarach planowania prac badawczych o charakterze wdrożeniowym. Przebyta choroba nowotworowa uniemożliwiła mi do tej pory odbycie kolejnych staży zagranicznych, ale wciąż prowadzę zaawansowaną współpracę z poznanym w Belgii Profesorem Lionelem Delaude, czego efektem jest wspólna publikacja (*Chem. Commun.*, IF = 6.29) oraz odbyty w grupie Profesora Delaude półroczny staż wypromowanego przeze mnie magistranta Pana Jana Lorkowskiego.

Podobnie jak w okresie studiów doktoranckich tak i od momentu zatrudnienia na stanowisku adiunkta prowadzę zajęcia dydaktyczne ze studentami I, II i III roku pierwszego stopnia oraz I i II roku drugiego stopnia: proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z syntezy metaloorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z chemii i technologii metaloorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z katalizy metaloorganicznej, ćwiczenia rachunkowe z podstaw chemii, seminaria i pracownie magisterskie. Jestem współautorem skryptu akademickiego „Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej” (2017) oraz zestawów ćwiczeń do zajęć laboratoryjnych realizowanych na wszystkich przedmiotach metaloorganicznych (2016). W latach 2008 – 2011 pełniłam funkcję opiekuna naukowego studentów pierwszego stopnia specjalności Chemia Środowiska i Chemia Materiałowa, a w latach 2014 - 2015 nadzorowałam pracę studenta z indywidualnym tokiem studiów. Byłam promotorem prac magisterskich Pani Ewy Grygorowicz i Pana Jana Lorkowskiego (obie prace realizowane i finansowane w ramach kierowanego przeze mnie projektu POMOST/2012-6/14) oraz pracy licencjackiej Pani Małgorzaty Bołt nagrodzonej wyróżnieniem Złotego Medalu Chemii. Obecnie pełnię opiekę merytoryczną i promotorską nad Panią Bołt, która została laureatką Studenckiego Nobla 2018 w zakresie „Nauki przyrodnicze i energetyka” oraz kierownikiem projektu Diamentowy Grant VII finansowanego przez MNiSW, 2018. Planowana obrona pracy magisterskiej przewidziana jest na czerwiec 2019 roku. Byłam także recenzentem dwóch prac licencjackich oraz członkiem komisji rekrutującej kandydatów na stanowiska adiunkta Post-Doc. W roku 2016 brałam aktywny udział w organizacji międzynarodowej konferencji naukowej: 8th European Silicon Days odbywającej się w Poznaniu. W roku 2015 otrzymałam stypendium dla Młodych Doktorów w ramach projektu pt.: „UAM: Unikatowy Absolwent = Możliwości. Wzrost potencjału dydaktycznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza poprzez proinnowacyjne kształcenie w języku angielskim, interdyscyplinarność, e-learning, inwestycje w kadry”, natomiast w roku 2018 zostałam

wyróżniona nagrodą „*Stipendium dla Wybitnych Młodych Naukowców*” przyznana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: 27 publikacje o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor*, IF) równym 96,514/97,589/94,163 (bieżący, zgodnie z rokiem opublikowania/5-letni), 1 rozdział w książce („*Synthesis of functionalized silsesquioxanes as molecular templates for hybrid materials*”; w H. W. Roesky, *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds - 1st Edition*, Ed., Elsevier, 2016, Rozdział 10, str. 143-159, ISBN: 978-0-12-803530-6), 14 patentów (krajowe – 5, międzynarodowe – 9), 7 zgłoszeń patentowych oraz 48 komunikatów prezentowanych na sympozjach krajowych i międzynarodowych w formie wystąpień ustnych bądź posterów. Łączna liczba cytowań publikacji (bez autocytowań), których jestem współautorem wynosi 123 wg. bazy Web of Science (nazwisko Żak), 133 (nazwisko Zak) i 148 wg. Bazy Scopus, a mój indeks Hirscha *h* wynosi 8. Szczegółowy spis prac naukowych obejmujących wszystkie opublikowane prace, komunikaty konferencyjne, inne osiągnięcia naukowe, osiągnięcia dydaktyczne oraz organizacyjne przedstawiono w Załączniku 3A – „**Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki**”.


.....
Patrycja Żak