

## **Katalityczne hydroborowanie alkinów w niekonwencjonalnych mediach reakcyjnych**

**Jakub Szyling**

Głównym celem pracy było opracowanie nowych protokołów syntetycznych prowadzących do otrzymania alkenyloboranów na drodze reakcji katalitycznego hydroborowania alkinów: i) z wykorzystaniem niekonwencjonalnych mediów reakcyjnych: nadkrytycznego CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) i cieczy jonowych, ii) pozwalających na wielokrotne wykorzystanie katalizatorów, poprzez ich efektywną immobilizację, iii) uproszczenie metod rozdziału produktów reakcji z mieszaniny poreakcyjnej.

W pracy doktorskiej przedstawiono po raz pierwszy przykłady reakcji hydroborowania alkinów w scCO<sub>2</sub> w układzie reakcji powtórzeniowych. Zastosowanie scCO<sub>2</sub> jako rozpuszczalnika i ekstrahenta pozwoliło na prostą i efektywną separację produktów w strumieniu CO<sub>2</sub>. Co więcej, zaobserwowano 100-krotnie obniżenie zawartości metali przejściowych w produktach reakcji, w porównaniu do analogicznych procesów prowadzonych w rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto, zastosowanie scCO<sub>2</sub> wpływa na poprawę selektywności reakcji hydroborowania alifatycznych lub silylopodstawionych alkinów, w stosunku do tych prowadzonych w toluenie. Opracowana metoda, bazująca na prowadzeniu reakcji w układzie reakcji powtórzeniowych w scCO<sub>2</sub> z wielokrotnym wykorzystaniem katalizatora, stopniowo uwalniającym się w trakcie procesu, oraz prosta izolacja produktów z mieszaniny poreakcyjnej na drodze ekstrakcji CO<sub>2</sub>, jest jednym z najważniejszych osiągnięć niniejszej pracy. Układ reakcyjnych charakteryzował się wysoką stabilnością, pozwalając przeprowadzić kilkunastu cykli powtórzeniowych bez widocznej straty selektywności procesu i wydajności produktów, uzyskując wysokie wartości TON.

Bazując na wynikach reakcji hydroborowania alkinów w scCO<sub>2</sub>, opracowano alternatywny protokół wykorzystujący immobilizację komercyjnie dostępnego hydrydowego katalizatora [Ru(Cl)H(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] w cieczach jonowych. To podejście pozwoliło na wielokrotne wykorzystanie tej samej porcji katalizatora, czyniąc opracowany układ najbardziej efektywnym spośród dotychczas opisanych w literaturze metod syntezy nienasyconych związków boroorganicznych. Co więcej, czas reakcji został skrócony z 3 godzin do 15 minut w porównaniu do reakcji prowadzonych w toluenie lub scCO<sub>2</sub>. Najefektywniejszy system katalityczny złożony z katalizatora immobilizowanego w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-1-metylopirolidyniowym pozwolił na przekształcenie szeregu alkinów w (*E*)-alkenyloborany z wysokimi selektywnościami i wydajnościami, aż do 10 cyklu

powtórzeniowego. Podwojenie ilości katalizatora (2% mol) dało możliwość przeprowadzenia aż 25 cykli powtórzeniowych, z zachowaniem wysokiej selektywności procesu i osiągnięciu sumarycznej wartości TON równej 1345.

Wykorzystanie dwufazowego układu IL/scCO<sub>2</sub> pozwoliło z kolei na przeprowadzenie 8 cykli powtórzeniowych w znacznie niższej temperaturze (40 vs 100 °C) niż ma to miejsce w przypadku układu jednofazowego. Zauważono również poprawę selektywności reakcji i tworzenie się wyłącznie  $\beta$ -(*E*)-izomeru w pierwszych trzech cyklach powtórzeniowych. Ponadto, zastosowane CO<sub>2</sub> ma pozytywny wpływ na środowisko poprzez eliminację heksanu używanego jako ekstrahenta, wpisując się w założenia zielonej chemii i zrównoważonych procesów.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej dysertacji mają realne korzyści na płaszczyźnie: (i) ekologicznej – eliminacja lotnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych, (ii) ekonomicznej – wielokrotne wykorzystanie drogich katalizatorów i skrócenie czasu procesu poprzez jednoetapową izolację produktu, (iii) naukowej - znaczące pogłębienie wiedzy dotyczące możliwości nowych metod syntezy związków boroorganicznych z wykorzystaniem nowoczesnym, zielonych rozpuszczalników – cieczy jonowych i nadkrytycznego CO<sub>2</sub>.