

Dr Ireneusz Kownacki

## **Autoreferat**

### **SYNTEZA, STRUKTURA, REAKTYWNOŚĆ I AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA NOWYCH KOMPLEKSÓW IRYDU(I)**

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

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



**UNIwersYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU**

Poznań, 2015 r.

## SPIS TREŚCI

|  |    |
|--|----|
| <b>1. INFORMACJE O AUTORZE</b>   | 3  |
| 1.1. Wykształcenie   | 3  |
| 1.2. Zatrudnienie  | 3  |
| 1.3. Uprawiana dziedzina, dyscyplina i specjalność naukowa   | 3  |
| <b>2. WYKAZ ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH ORAZ ZGŁOSZEŃ PATENTOWYCH WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ, STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE. OKREŚLENIE OSOBISTEGO WKŁADU AUTORA</b> | 4  |
| 2.1. Artykuły naukowe  | 4  |
| 2.2. Patenty oraz zgłoszenia patentowe   | 5  |
| <b>3. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI</b>   | 6  |
| 3.1. Wprowadzenie  | 6  |
| 3.2. Cel rozprawy habilitacyjnej   | 11 |
| 3.3. Synteza nowych związków koordynacyjnych irydu(I) oraz ich zastosowanie w procesach zachodzących na drodze aktywacji wiązań H-H i H-O  | 12 |
| 3.4. Synteza oraz badania strukturalne nowych, dwurdzeniowych, siloksylowych kompleksów irydu(I) – analiza porównawcza z izostrukturnymi kompleksami rodu(I)                     | 18 |
| 3.5. Zastosowanie kompleksów irydu(I) w procesach zachodzących poprzez aktywację wiązania H-Si≡  | 21 |
| 3.5.1. Katalizowane kompleksami irydu(I) hydrosililowanie winylosilanów i poliwinylsiloksanów  | 21 |
| 3.5.2. Sililokarbonylacja związków winylowych katalizowana siloksyłowymi kompleksami irydu(I)  | 24 |
| 3.6. Zastosowanie kompleksów irydu w reakcjach zachodzących poprzez aktywację wiązań H-C <sub>sp</sub> /I-Si≡  | 28 |
| 3.7. Podsumowanie  | 38 |
| 3.8. Literatura cytowana   | 40 |
| <b>4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH</b>   | 45 |
| <b>5. DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA</b>  | 48 |
| 5.1. Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora   | 48 |
| 5.2. Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora   | 49 |
| 5.3. Rozdziały w książkach   | 53 |
| 5.4. Zestawienie patentów i zgłoszeń patentowych   | 55 |
| 5.4.1. Patenty   | 55 |
| 5.4.2. Zgłoszenia patentowe  | 56 |
| 5.5. Udział w konferencjach naukowych  | 57 |
| 5.5.1. Wygłoszone wykłady i komunikaty   | 57 |
| 5.5.2. Postery prezentowane na konferencjach międzynarodowych  | 57 |
| 5.5.3. Postery prezentowane na konferencjach krajowych   | 63 |
| 5.6. Udział w projektach badawczych  | 65 |
| 5.6.1. Projekty krajowe  | 65 |
| 5.6.2. Projekty zagraniczne  | 65 |
| 5.7. Nagrody i wyróżnienia za działalność naukowo-badawczą   | 66 |
| 5.8. Staże zagraniczne   | 66 |
| <b>6. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA</b>  | 66 |
| 6.1. Opracowanie materiałów dydaktycznych  | 66 |
| 6.2. Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemii UAM  | 67 |
| 6.3. Opieka nad dyplomantami   | 67 |
| 6.4. Pozostała działalność dydaktyczna i popularyzatorska  | 67 |
| <b>7. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA</b>  | 67 |

## 1. INFORMACJE O AUTORZE

### Dane osobowe:

Imię i nazwisko: Ireneusz Kownacki

Data urodzenia: 24.03.1972

Miejsce urodzenia: Gniezno, Polska

### Dane kontaktowe:

Wydział Chemii, UAM

ul. Umultowska 89b

61-614 Poznań

e-mail: Ireneusz.Kownacki@amu.edu.pl

Telefon: +48 618291990

Fax: +48 618291987

### 1.1. Wykształcenie

1997-2002 Studia doktoranckie – Wydział Chemii UAM

Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna kompleksów kobaltu(I) i irydu(I) z ligandami krzemoorganicznymi”*

Promotor pracy: prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak

1992-1997 Studia magisterskie – Wydział Chemii UAM

Tytuł pracy magisterskiej: *„Badania reakcji styrenu z wodorosilanami katalizowanej kompleksami niklu”*

Promotor pracy: prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak

### 1.2. Zatrudnienie

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

ul. Umultowska 89b; 61-614 Poznań

Stanowisko adiunkta:

- 01.01.2013 – do chwili obecnej - Laboratorium Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych

- 01.09.2002 – 31.12.2012 - Zakład Chemii Metaloorganicznej

### 1.3. Uprawiana dziedzina, dyscyplina i specjalność naukowa

Dziedzina: nauki chemiczne

Dyscyplina: chemia

Specjalność: chemia metaloorganiczna, chemia związków krzemu i innych metaloidów, chemia koordynacyjna (synteza związków koordynacyjnych Fe, Ru, Co, Ir, Pt), kataliza (hydrosililowanie, karbonylacja, sililujące sprzężenie, badanie mechanizmów reakcji)

## **2. WYKAZ ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH ORAZ ZGŁOSZEŃ PATENTOWYCH WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ, STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE. OKREŚLENIE OSOBISTEGO WKŁADU AUTORA.**

### **2.1. Artykuły naukowe**

#### **H-1. Bogdan Marciniak\*, Ireneusz Kownacki**

Transformations of (organo)silicon compounds catalyzed by iridium complexes, in *Iridium Complexes in organic synthesis* (Luis A. Oro, Carmen Claver, eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, chapter 14, p. 345-367

WKŁAD OSOBISTY: 50 %, udział własny 50%, przygotowanie rozdziałów: 14.4.1, 14.4.2, 14.5, 14.8, 14.9.

#### **H-2. Ireneusz Kownacki, Maciej Kubicki, Karol Szubert, Bogdan Marciniak\***

Synthesis, structure and catalytic activity of the first iridium(I) siloxide vs. chloride complexes with 1,3-mesitylimidazolin-2-ylidene ligand

*Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 321-328; IF = 1.866, (5-letni IF = 2.109)

WKŁAD OSOBISTY: 70 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, synteza kompleksów irydu(I) stabilizowanych ligandem NHC, przeprowadzenie badań aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów irydu, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

#### **H-3. Ireneusz Kownacki\*, Maciej Kubicki, Paulina Błażejewska-Chadyniak**

Synthesis and crystal structures of binuclear iridium and rhodium complexes with symmetrical and unsymmetrical bulky siloxide bridges

*Polyhedron* **2013**, 53, 26-31; IF = 1.81, (5-letni IF = 2.068), autor do korespondencji

WKŁAD OSOBISTY: 65 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, synteza ligandów oraz kompleksów irydu(I), opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

#### **H-4. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak\*, Anna Macina, Sławomir Rubinsztajn, David Lamb**

Catalysis of hydrosilylation, Part XXXVIII: Catalytic activity of iridium siloxide-complexes in cross-linking of silicones

*Applied Catalysis A: General* **2007**, 317, 53-57; IF = 3.166, (5-letni IF = 4.038)

WKŁAD OSOBISTY: 60 %, opracowanie koncepcji badań i eksperymentów, synteza siloksylowych kompleksów irydu(I), badania molekularnej reakcji modelowej oraz układów polimerowych, opracowanie rezultatów badań katalitycznych, badania NMR reakcji stechiometrycznych, przygotowanie manuskryptu

#### **H-5. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak\*, Karol Szubert, Maciej Kubicki**

Silylcarbonylation of vinylsilanes catalyzed by iridium(I) siloxide complexes

*Organometallics* **2005**, 24, 6179-6183; IF = 3.473, (5-letni IF = 3.817)

WKŁAD OSOBISTY: 65 %, opracowanie koncepcji oraz harmonogramu badań, samodzielne wykonanie większości prac eksperymentalnych, interpretacja widm NMR, GC/MS, opracowanie części eksperymentalnej i dyskusji wyników do manuskryptu

**H-6. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak\*, Peter Eilbracht**

Silylcarbonylation of styrenes catalyzed by iridium(I) siloxide complexes

*Applied Catalysis A: General* **2010**, *390*, 94-101; IF = 3.38, (5-letni IF = 4.038)

WKŁAD OSOBISTY: 70 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie wszystkich eksperymentów, przygotowanie manuskryptu

**H-7. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak\*, Beata Dudzic, Maciej Kubicki**

Silylative coupling of terminal alkynes with iodasilanes – new catalytic activation of *sp*-hybridized carbon-hydrogen bonds

*Organometallics* **2011**, *30*, 2539-2545; IF = 3.963, (5-letni IF = 3.817)

WKŁAD OSOBISTY: 65 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, przygotowanie manuskryptu

**H-8. Ireneusz Kownacki\*, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak\*, Agnieszka Kownacka**

A new and efficient route for the synthesis of alkynyl functionalized silicon derivatives

*Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 548-550, IF = 2.397, (5-letni IF = 2.295) autor do korespondencji

WKŁAD OSOBISTY: 70 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

**H-9 Ireneusz Kownacki\*, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak\***

Iridium-promoted conversion of chlorosilanes to alkynyl derivatives in one-pot reaction sequence

*Organometallics* **2014**, *33*, 3051-3059, IF = 4.253, (5-letni IF = 3.817), autor do korespondencji

WKŁAD OSOBISTY: 75 %, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

## **2.2. Patenty oraz zgłoszenia patentowe**

**P-1. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak, Beata Dudzic, Mariusz Majchrzak, Agnieszka Kownacka**

Nowy katalityczny sposób otrzymywania podstawionych (triorganosililo)alkinów

Patent PL218555 (B1) (**2014**), WKŁAD OSOBISTY: 65 %

**P-2. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak**

Nowy 1-(3-N,N-bis(trimetylosililoamino)fenylo)-2-(trimetylosililo)etyln oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania 1-(N,N-(bis(triorganosililoamino)organo)-2-(triorganosililo)etylnów

Patent PL217836 (B1) (**2014**); WKŁAD OSOBISTY: 75 %

**P-3. Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniak, Beata Dudzic, Mariusz Majchrzak, Agnieszka Kownacka, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat**

New (triorganosilyl)alkynes and their derivatives and a new catalytic method for obtaining new and conventional substituted (triorganosilyl)alkynes and their derivatives

WO201291588\_EP2658861 (A2), (**2013**), WKŁAD OSOBISTY: 65 %

**P-4. Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Agnieszka Kownacka, Mariusz Majchrzak, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat

New (trioorganosilyl)alkynes and their derivatives and a new catalytic method for obtaining new and conventional substituted (trioorganosilyl)alkynes and their derivatives

US Patent Appl. US20140005427, (2014), WKŁAD OSOBISTY: 65 %

**P-5. Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Agnieszka Kownacka

Nowe bis(trioorganosililo)terminalne dialkiny oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania nowych i znanych podstawionych bis(trioorganosililo)terminalnych dialkinów

PL393476 (A1) (2012), WKŁAD OSOBISTY: 70 %

**P-6. Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat

Nowy 1-(4-N,N-bis(trioorganosililoamino)fenylo-2-(trioorganosililo)etyln oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania podstawionych (trioorganosililo)alkinów

Patent PL216696 (B1) (2014), WKŁAD OSOBISTY: 70 %

#### **Analiza scjentometryczna**

Sumaryczny Impact Factor (IF) dla 8 publikacji = 24.308 (w roku wydania według bazy JCR)

Średni Impact Factor (IF) dla 8 publikacji = 3.038 (w roku wydania według bazy JCR)

Publikacje jako autor do korespondencji: 3

### **3. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI**

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna zatytułowana „*Synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna nowych kompleksów irydu(I)*” obejmuje 9 publikacji (**H-1 - H-9**).

Praca **H-1** jest rozdziałem zamieszczonym w obszernej monografii poświęconej zastosowaniu związków irydu w syntezie organicznej. Kolejnych osiem artykułów (**H-2 – H-9**) opisuje oryginalne badania nad syntezą i budową różnorodnych związków koordynacyjnych irydu(I) oraz ich reaktywnością i aktywnością katalityczną w przemianach prowadzących do nowych, a także znanych związków organicznych oraz pochodnych krzemowych, przebiegających poprzez aktywację różnego typu pojedynczych wiązań chemicznych.

Niniejszy komentarz nie zawiera pełnego omówienia wszystkich uzyskanych rezultatów, ale stanowi jedynie ich zwięzłą charakterystykę. Wszystkie szczegóły – dane liczbowe, tabele, równania, dane krystalograficzne, jak również opis stosowanej metodologii – zawarte są w załączonych publikacjach i w materiałach uzupełniających (*supporting information*) wybranych publikacji. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono pogrubionymi symbolami, np. **H-1**; pozostałe publikacje cytowane w omówieniu numerowano według kolejności ich występowania.

#### **3.1. Wprowadzenie**

Intensywny rozwój chemii metaloorganicznej w ostatnich 50 latach doprowadził do opracowania szeregu metod umożliwiających syntezę koordynacyjnych związków różnych

metali przejściowych, które okazały się aktywnymi katalizatorami otrzymywania szerokiej gamy związków organicznych w bardzo łagodnych warunkach reakcji. Spośród szeregu badanych metali, główną rolę odegrała triada z rutenem, rodem i palladem na czele, spośród których dwa ostatnie metale odegrały najważniejszą rolę podczas zdobywania wiedzy na temat mechanizmów przemian związków organicznych przebiegających w obecności kompleksów metali przejściowych. Odkrycie w połowie lat 60-tych ubiegłego stulecia kompleksu Wilkinsona  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [1] i zakończone sukcesem jego zastosowanie w katalizie procesu hydroformylacji olefin, otrzymywaniu kwasu octowego metodą Monsanto [2], jak również przemysłowego asymetrycznego uwodorniania alkenów [3], stało się kamieniem milowym intensywnego rozwoju zagadnień dotyczących zastosowań homogenicznych kompleksów metali przejściowych w katalizie procesów przemysłowych.

W tym okresie kompleksy irydu nie odgrywały tak ważnej roli, jak kompleksy rodu. Najczęściej wykorzystywane były one jako związki modelowe umożliwiające śledzenie i zrozumienie elementarnych etapów reakcji katalizowanych związkami koordynacyjnymi metali przejściowych. Sztandarowym przykładem takiego związku jest irydowy kompleks Vaski  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [4], który po raz pierwszy został opisany w 1965 roku. Odkrycie tego kompleksu, jak również dalsze badania jego reaktywności dostarczyły wielu cennych informacji, szczególnie na temat aktywacji cząsteczek reagentów poprzez ich utleniającą addycję do centrum metalicznego, która jest kluczowym etapem prawie każdego cyklu katalitycznego. Niestety, kompleksy irydu nie zawsze wykazują podobieństwo do kompleksów rodu, przykładem tego może być irydowy analog kompleksu Wilkinsona czyli kompleks Vaski  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , który okazał się nieefektywnym katalizatorem uwodornienia z uwagi na wysoką stabilność pośredniego związku  $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$  [5] tworzącego się podczas reakcji wyjściowego prekursora irydowego z gazowym wodorem. Niemniej jednak z doniesień literaturowych wynika, że całkiem liczna grupa kationowych kompleksów irydu znalazła zastosowanie, jako efektywne katalizatory typowych dla chemii organicznej reakcji takich jak, enencjoselektywne i chemoselektywne uwodornienie alkenów [6], *N*-arylo imin [7], endocyklicznych imin [8] oraz chinolin [9].

Pomimo tego, że kompleksy irydu są rzadziej wykorzystywane w katalizie aniżeli ich analogi rodowe, w układach z różnorodnymi chiralnymi ligandami znajdują one coraz szersze zastosowanie, jako stereo- i chemoselektywne katalizatory procesów prowadzących do otrzymywania szerokiej gamy pochodnych organicznych wykorzystywanych jako elementy budulcowe związków molekularnych o bardziej skomplikowanej strukturze, także o znaczeniu farmakologicznym, np. octanu *R,R,R*- $\gamma$ -tokoferolu [10].

Oprócz procesów uwodornienia kompleksy irydu w połączeniu z różnorodnymi ligandami, np. karbenowymi również wykazują wysoką aktywność katalityczną w takich procesach jak, redukcja z przeniesieniem atomów wodoru związków karbonylowych, imin, a nawet alkenów za pomocą 2-propanolu [11], a także utlenianie alkoholi na drodze reakcji typu Oppenauera [12].

Z doniesień literaturowych poświęconych zastosowaniu związków koordynacyjnych irydu w katalizie wynika, że potencjał aplikacyjny kompleksów tego metalu przejściowego nie ogranicza się wyłącznie do wyżej wspomnianych procesów, ale obejmuje także znacznie szerszą grupę różnorodnych reakcji chemicznych przebiegających w oparciu o proces tworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel, węgiel-heteroatom (O, N) oraz węgiel-metaloid (B, Si), których efektem są zupełnie nowe cykliczne i acykliczne związki organiczne oraz ich pochodne metaloorganiczne. Różnorodne zastosowania kompleksów irydu w procesach prowadzących do

rozmaitych związków organicznych oraz krzemowych zostały szeroko omówione w monografii przygotowanej pod redakcją L.A. Oro i C. Claver, która ukazała się w roku 2008 [13].

Z punktu widzenia zagadnień tematyki badawczej realizowanej w ramach pracy habilitacyjnej, szczególnie istotne dla mnie były doniesienia dotyczące wykorzystania potencjału koordynacyjnych związków irydu w katalizie przemian zachodzących z udziałem związków krzemu, szczególnie w kontekście procesów przebiegających w oparciu o tworzenie wiązań pomiędzy atomem krzemu grupy sililowej i atomami węgla o różnej rzędowości.

Jedną z najważniejszych reakcji w chemii krzemu jest hydrosililowanie, czyli addycja związków zawierających ugrupowanie  $\equiv\text{Si-H}$  do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom.

W zdecydowanej większości procesów przemysłowych, w których w oparciu o reakcję hydrosililowania otrzymywana jest szeroka gama molekularnych i makromolekularnych pochodnych krzemowych, jako prekursorów katalizatorów wykorzystuje się różnorodne rozpuszczalne związki platyny, np. kwas heksachloroplatynowy lub koordynacyjne związki  $d^8$ -platyny(II) lub  $d^{10}$ -Pt(0). W odróżnieniu od reakcji prowadzonych w obecności prekursorów platynowych, hydrosililowaniu katalizowanemu związkami koordynacyjnymi pierwiastków grupy żelaza i kobaltu zwykle towarzyszą produkty przebiegających równolegle niepożądanych reakcji konkurencyjnych, np. dehydrogenującego sililowania, uwodornienia wyjściowego alkenu [14, 15]. Jednak, w przeciwieństwie do kompleksów Pt(0) oraz Pt(II), jak również Rh(I), i Rh(III), prekursorów powszechnie stosowanych w katalizie reakcji hydrosililowania, w literaturze można znaleźć jedynie nieliczne doniesienia na temat zastosowania koordynacyjnych połączeń irydu w katalizie tego procesu [16].

Okolo 40 lat temu, w literaturze ukazały się pierwsze doniesienia na temat prób zastosowania związków irydu, jako katalizatorów addycji związków krzemu zawierających wiązanie  $\equiv\text{Si-H}$  do alkenów, w formie rozpuszczalnych kompleksów fosfinowych, jak na przykład kompleks Vaski ( $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ) lub  $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . W oparciu o badania aktywności katalitycznej wyżej wymienionych prekursorów uznano, że koordynacyjne związki irydu wykazują znikomą efektywność w tej reakcji, gdyż mimo przebiegu utleniającej addycji wiązania  $\equiv\text{Si-H}$  do wyjściowych prekursorów irydowych z utworzeniem odpowiednich kompleksów hydrosililowych Ir(III), obserwowano znikomy postęp reakcji [17] w kierunku oczekiwanych produktów krzemowych.

W kolejnych latach zaczęły jednak ukazywać się doniesienia w których wykazywano, że dwurdzeniowe, nie fosfinowe ( $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  i  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2\}_2]$ ) oraz nie halogenkowe ( $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OR})(\text{cod})_2\}_2]$ ) kompleksy irydu(I) są dogodnymi promotorami zarówno hydrosililowania, jak i dehydrogenującego sililowania [16e]. Związki koordynacyjne o ogólnym wzorze  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{dien})\}_2]$ , w którym X = halogen, OH, OMe okazały się bardzo efektywnymi katalizatorami hydrosililowania 3-chloroprop-1-enu oraz innych pochodnych propylenowych [18] trialkoksy- i alkiloalkoksysilanami [19], natomiast zastosowanie jako katalizatorów związków o wzorze  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})\}_2]$ , w których X = Cl, Br, I umożliwiło wydajną syntezę różnorodnych 3-halogenopropyldimethylchlorosilanów oraz estrów 3-dimethylchlorosilylpropylowych [20].

W odróżnieniu od wyżej omówionych układów katalitycznych, dwurdzeniowy kompleks  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})_2\}_2]$  w połączeniu z  $\text{PPh}_3$  lub  $\text{AsPh}_3$  [21], jak również inne kompleksy irydu stabilizowane O-donorowym trójkleszczowym ligandem *triso* ((diphenyloxosphosphoranyl)methanides), np.  $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{triso})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{triso})]$  [22] okazały się



efektywnymi katalizatorami dehydrogenującego silylowania alkenów, takich jak 1-heksen, etylen. Natomiast, zastosowanie jonowych związków irydu(I), tj.  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]^+[\text{PF}_6]^-$  [23] lub kompleksowych jonów obojnaczych [24], jako katalizatorów reakcji styrenu z trójpodstawionymi silanami ( $\text{HSiR}_3$ ) prowadziło do tworzenia się wyłącznie nasyconego  $\beta$ -adduktu ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_3$ ).

Z doniesień literaturowych wynika, że zastosowanie kompleksów irydu nie ograniczało się wyłącznie do reakcji pomiędzy związkami  $\equiv\text{Si-H}$  i alkenami. Okazały się one również efektywnymi i stereoselektywnymi katalizatorami hydrosilylowania oraz dehydrogenującego silylowania alkinów, jak na przykład wspomniane wyżej kompleksy, stabilizowane ligandem triso, a mianowicie  $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{triso})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{triso})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SiPh}_2\text{Me})_2(\text{triso})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H})(\text{SiPh}_3)(\text{triso})]$  [15d, 22, 25], a także  $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{PCy}_3)]$  [26], które katalizowały selektywną addycję trójpodstawionych silanów do fenyloacetyleny z utworzeniem odpowiednich 2-silylostyrenów. Podobną regioselektywność wykazywał również kompleks  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\}_2]$ , w obecności którego różnorodne  $\beta$ -Z-winylosilany otrzymywano z wydajnościami wyższymi niż 90% [27]. Natomiast, zastosowanie w analogicznych układach reagentów alkin/ $\text{HSiR}_3$  karbonylowego klastru irydu(0)  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  w obecności  $\text{PPh}_3$ , prowadziło do tworzenia się wyłącznie 1-silylo-2-fenyloacetylenów, czyli produktów procesu dehydrogenującego silylowania [28].

Pomimo tego że kompleksy irydu są zasadniczo mniej aktywne w hydrosilylowaniu, aniżeli koordynacyjne połączenia rodu, związki tego metalu, np.  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ ,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  w układach z chiralnymi ligandami karbenowymi z powodzeniem znalazły zastosowanie w efektywnej syntezie chiralnych alkoholi, a także amin, jako produktów sekwencji dwóch reakcji, tj. hydrosilylowania i protodesilylacji, odpowiednio ketonów [29] i imin [30].

We wcześniejszych fragmentach niniejszego wstępu wykazano, że różnorodne związki irydu są aktywnymi katalizatorami reakcji hydrogenacji związków organicznych z udziałem gazowego wodoru. Badania przeprowadzone przez Cruddena i Alpera [56], na przykładzie najprostszego prekursora irydowego, tj.  $\text{IrCl}_3$  wykazały, że związki tego metalu są również efektywnymi katalizatorami reakcji winylosilanów z wodorem i tlenkiem węgla, tj. hydroformylacji. Wykazali oni także, że w obecności wymienianego prekursora irydowego, aktywowanego solami srebra ( $\text{AgPF}_6$  lub  $\text{AgBF}_4$ ), w optymalnych warunkach (100 °C, 700 psi CO, 100 psi  $\text{H}_2$ ) wyjściowy  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiEt}_3$  ulega konwersji do odpowiedniego aldehydu. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono również, że kompleksy  $[\text{Ir}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ ,  $[\{\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_n]$  i  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ , za wyjątkiem kompleksu Vaski wykazują zupełnie inną regioselektywność tej reakcji w porównaniu do katalizatorów rodowych, a mianowicie prowadzą do tworzenia się liniowego, a nie rozgałęzionego aldehydu z wydajnościami od 90-100%. W literaturze można znaleźć również doniesienia na temat zastosowania siloksyłowych kompleksów irydu(I)  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ ,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$ , jako katalizatorów transformacji winylosilanów do odpowiednich aldehydów [32].

Innym przykładem zastosowania kompleksów irydu w przemianach zachodzących z udziałem związków krzemu jest bezpośrednie silylowanie pochodnych arylowych różnorodnymi związkami krzemowymi, poprzez aktywację aromatycznych wiązań  $\text{H-Csp}^2$ , umożliwiające otrzymywanie atrakcyjnych silylopodstawionych związków aromatycznych [33]. Pierwszym związkiem irydu dla którego stwierdzono aktywność katalityczną w tego typu przemianie był kompleks Vaski, który okazał się aktywnym katalizatorem reakcji pomiędzy benzenem i

pentametylodisiloksanem ( $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_3$ ) prowadząc do utworzenia odpowiedniego fenylopodstawionego disiloksanu [34]. W oparciu o zdolność kompleksów irydu do aktywacji aromatycznych wiązań  $\text{H-C}_{sp^2}$ , Ishiyama i Miyaura opracowali niezwykle efektywną metodę otrzymywania sililofunkcjonalizowanych związków arylowych z wykorzystaniem disilanów, jako czynników sililujących [35], jak na przykład w reakcji różnorodnych arenów z tetrafluorodibutyldisilanem ( ${}^t\text{BuF}_2\text{SiSiF}_2{}^t\text{Bu}$ ) w obecności układu katalitycznego utworzonego z  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$  i 2,9-izopropyl-1,10-fenantroliny (dipphen).

Różnorodne obojętne i jonowe kompleksy irydu znalazły również zastosowanie, jako efektywne katalizatory *O*-sililowania alkoholi związkami krzemu, poprzez aktywację wiązań  $-\text{O-H}/\equiv\text{Si-H}$  w wyjściowych reagentach, np.  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})\}_2]$  [36],  $[\text{IrH}_2(\text{S})(\text{PPh}_3)][\text{SbF}_6]$  ( $\text{S}$  = rozpuszczalnik) [37],  $[\text{Ir}(\text{BPM})(\text{CO})_2][\text{BPh}_4]$  i  $[\text{Ir}(\text{dmBPM})(\text{CO})_2][\text{BPh}_4]$  [38] ( $\text{BPM}$  = bis(1-pirazoilo)metan,  $\text{dmBPM}$  = bis(3,5-dimetylo-1-pirazoilo)metan).

Zdolność związków koordynacyjnych irydu, szczególnie tych występujących na pierwszym stopniu utlenienia, do aktywacji pochodnych krzemowych zawierających w swojej strukturze wiązania  $\equiv\text{Si-H}$  została z powodzeniem wykorzystana w katalitycznym utlenianiu tego typu związków krzemowych do odpowiednich pochodnych silanolowych ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), w bardzo łagodnych warunkach reakcji, na przykład z zastosowaniem jednego z popularniejszych związków irydu(I), a mianowicie  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  [39].

Przedstawione powyżej kompleksy irydu(I) znalazły zastosowanie nie tylko w reakcjach przebiegających poprzez aktywację wiązania  $\text{H-C}_{sp^2}$  w różnorodnych związkach aromatycznych, ale jak wynika z doniesień literaturowych, kompleksy te zdolne są również do aktywacji wiązań  $\text{H-C}_{sp}$  w alkinach. Reaktywność związków irydu w rozszczepianiu wiązań tego typu jest szczególnie interesująca w kontekście zastosowania kompleksów irydu w syntezie sililofunkcjonalizowanych organicznych pochodnych etynylowych. Przykładem tego typu reakcji jest katalityczna addycja trimetylosililoacetyleny ( $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ ) do acyklicznych imin w obecności bardzo popularnego dwurdzeniowego kompleksu irydu(I), tj.  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ , prowadząca do utworzenia drugorzędowych amin posiadających reaktywną funkcję alkinową [40]. Wymieniony kompleks, jak i inne dwurdzeniowe związki irydu, np.  $[\text{Ir}\{\mu\text{-OMe}(\text{cod})\}_2]$ ,  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Ph})(\text{cod})\}_2]$ , okazały się także efektywnymi katalizatorami addycji  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  do cyklicznych imin, takich jak pochodne chinoliny i izochinoliny [41].

Prowadzone w zespole prof. dr hab. Bogdana Marcińca prace, od wielu lat skoncentrowane są nad syntezą i zastosowaniem kompleksów metali przejściowych, głównie Ru, Rh, Pt a ostatnio również Fe [16b-g], jako katalizatorów transformacji różnorodnych pochodnych krzemowych, takich jak: podstawione silany, siloksany i polisiloksany zawierające grupy  $\text{H-Si}\equiv$  oraz winylometaloidy, których efektem są nowe związki oraz materiały metaloidowe/krzemowe o specyficznych właściwościach fizyko-chemicznych [42]. Kataliza reakcji, w których udział biorą wymienione wyżej reagenty, a mianowicie hydrosililowanie, sililujące sprzęganie winylometaloidów z terminalnymi alkenami i alkinami, zwykle przebiegają poprzez aktywację wiązań  $\text{H-Si}\equiv$ ,  $\text{H-C}_{sp^2}$ ,  $\text{C}_{sp^2}\text{-Si}$ ,  $\text{H-C}_{sp}$ . Mając powyższe na uwadze, pojawiła się idea zbadania aktywności katalitycznej w wyżej wymienionych przemianach, ostatniego przedstawiciela z grupy kobaltu, a mianowicie irydu. W latach 90-tych badania nad syntezą oraz aktywnością katalityczną związków kompleksowych metali przejściowych zawierających w sferze koordynacyjnej szerokie spektrum ligandów organicznych, metaloidoorganicznych w tym również krzemowych, zaowocowały opracowaniem metod syntezy pierwszych, dobrze

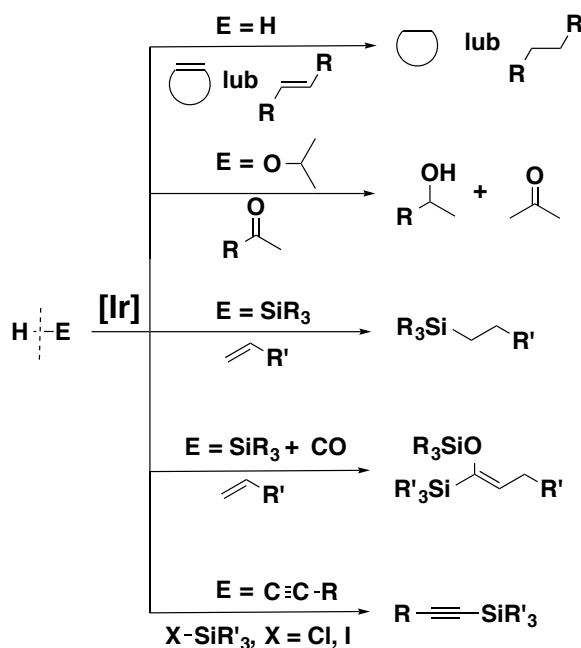
zdefiniowanych, dwucentrowych kompleksów rodu(I) zawierających mostkujące ligandy siloksyłowe [43]. Dalsze badania wykazały, że tego typu kompleksy rodu(I) są niezwykle efektywnymi katalizatorami procesów zachodzących z udziałem pochodnych krzemowych, między innymi reakcji hydrosililowania olefin (aktywacja H-Si≡) [44a] oraz sililującego sprzężenia mono i dwuwinylopodstawionych związków krzemu z olefinami prowadzącego w konsekwencji do nowych nienasyconych organofunkcyjnych pochodnych krzemowych (aktywacja H-C<sub>sp</sub><sup>2</sup> i C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Si≡) [44b,c].

### 3.2. Cel rozprawy habilitacyjnej

Z przeprowadzonej analizy dostępnej literatury obejmującej zagadnienia związane z tematyką pracy habilitacyjnej wynika, że w odróżnieniu od kompleksów rodu związku koordynacyjne irydu stabilizowane różnorodnymi ligandami, włączając związki krzemowe, są zdecydowanie mniej powszechnie stosowane w przemianach katalitycznych prowadzących zarówno do związków organicznych, jak również różnorodnych pochodnych krzemowych, co zostało szczegółowo opisane w obszernej monografii poświęconej zagadnieniom dotyczącym zastosowania kompleksów irydu w syntezie organicznej [45] (**H-1**).

Podjęta w pracy habilitacyjnej tematyka jest konsekwencją moich wcześniejszych prac badawczych, prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej, której przedmiotem była synteza nowych związków koordynacyjnych kobaltu(I) [46a] i irydu(I) [46b,c] stabilizowanych ligandami krzemoorganicznymi, ich reaktywność oraz aktywność katalityczna w reakcjach zachodzących pomiędzy alkenami i winylosilanami, tj. przebiegających poprzez aktywację wiązań H-C<sub>sp</sub><sup>2</sup> i ≡Si-C<sub>sp</sub><sup>2</sup> w wyjściowych reagentach [46b].

Celem naukowym pracy habilitacyjnej jest przeprowadzenie badań nad syntezą nowych metaloorganicznych połączeń irydu(I) stabilizowanych szerokim spektrum ligandów włączając różnorodne związki krzemowe. Program badawczy obejmuje także, dokładną charakterystykę spektroskopową otrzymanych irydowych kompleksów, łącznie z ich analizą rentgenostrukturalną oraz możliwości zastosowania otrzymanych związków jako katalizatorów transformacji nienasyconych związków organicznych, jak również pochodnych krzemowych, przebiegających poprzez aktywację pojedynczych wiązań w wybranych reagentach, np.: H-E (gdzie E = H, OR, SiR<sub>3</sub>, C≡CR) oraz X-SiR<sub>3</sub> (gdzie X = Cl, Br, I), jak pokazano na schemacie 1.



(1)

Istotnym elementem realizowanego celu będą również badania spektroskopowe, z wykorzystaniem technik NMR i GC/MS, ekwimolarnych reakcji prekursorów irydowych z wybranymi substratami badanych reakcji katalitycznych, których rezultatem będzie opracowanie mechanizmów tych reakcji.

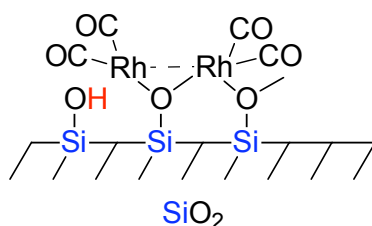
### 3.3. Synteza nowych związków koordynacyjnych irydu(I) oraz ich zastosowanie w procesach zachodzących na drodze aktywacji wiązań H-H i H-O

Z molekularnymi jak i makromolekularnymi związkami zawierającymi połączenie M-O-Si wiązano ogromne nadzieje szczególnie w przypadku ich zastosowania jako prekursorów materiałów ceramicznych oraz katalizatorów heterogenicznych. Kompleksy wczesnych pierwiastków przejściowych zawierające w swojej strukturze ligandy siloksyłowe [47] lub silseskwioksyłowe [48] są dobrze znane, a ich syntezę, charakterystykę, właściwości oraz zastosowanie opisano w szeregu prac przeglądowych [49]. W przeciwieństwie do nich, połączenia koordynacyjne metali przejściowych tzw. późnych, nie są tak powszechne, gdyż od roku 1982 opisano syntezę, spektroskopową i rentgenowską charakterystykę zaledwie 220 nowych kompleksów zawierających w swojej strukturze terminalne lub mostkowe ligandy siloksyłowe, co zostało opisane w dwóch pracach przeglądowych [50].

Połączenia metali przejściowych tego typu, tj. zawierające w swojej strukturze układ wiązań M-O-Si włączając silseskwioksyl [51] są bardzo często rozpatrywane jako molekularne modele dobrze odwzorowujące układ wiązań dla jonów metali immobilizowanych na powierzchni materiałów krzemianowych lub krzemionki.

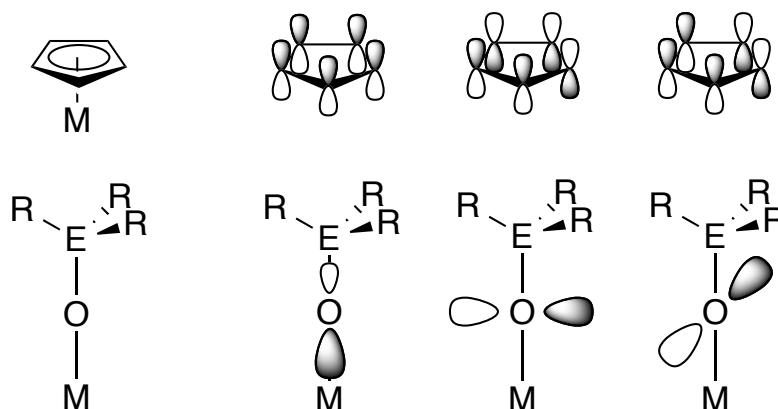
Basseta i Ugo zaliczają się do pionierów w obszarze prac nad molekularnymi kompleksami siloksyłowymi metali przejściowych, szczególnie w kontekście badań nad rodzajem oddziaływań powierzchni nośników krzemowych z solami lub związkami koordynacyjnymi metali przejściowych [52]. W swoich pracach postulowali oni, że podczas nanoszenia na

powierzchnię krzemionki, koordynacyjnych połączeń metali przejściowych, np.  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$  jednocześnie przebiegają dwa procesy, tj. fizysorpcja i towarzysząca jej chemisorpcja, która była szczególnym obszarem zainteresowań wyżej wymienionych badaczy. W oparciu o badania IR molekularnego modelu  $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)\}_2]$  w roztworze, wykazali oni, że chemiczne wiązanie cząsteczek kompleksów z powierzchnią nośnika zachodzi poprzez utworzenie kowalencyjnego połączenia typu M-O-Si, pomiędzy metalicznym rdzeniem związku koordynacyjnego i nośnikiem, zgodnie ze schematem (2)



(2)

Zupełnie inny aspekt obecności alkoksylowych i siloksyłowych ligandów w sferze koordynacyjnej metalu przedstawił w swoich pracach Wołczański [53]. Według jego koncepcji ligandy alkoksylowe i siloksyłowe ze względu na elektronowe i steryczne właściwości stanowią alternatywę dla ligandów cyklopentadienylowych, gdyż łączą się one z metalem poprzez jedno wiązanie typu  $\sigma$  oraz  $\pi$ -donorowe oddziaływanie dwóch orbitali  $p\pi$  zlokalizowanych na atomie tlenu, znajdujących się prostopadłe do kierunku wiązania M-O; ilustruje to poniższy schemat [53]:



E = C, Si

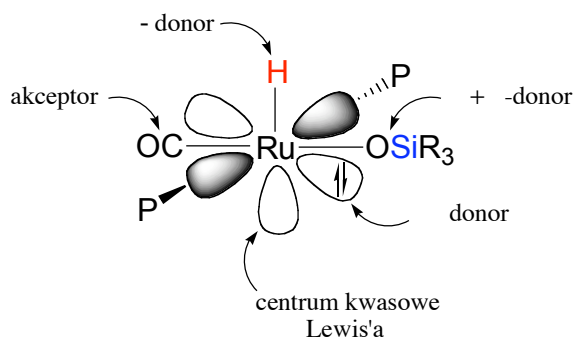
(3)

Energia wiązania  $\sigma$  oraz oddziaływanie  $d\pi$ - $p\pi$  pomiędzy atomem tlenu i atomem metalu silnie zależą od elektrofilowych właściwości centrum metalicznego. Dodatkowy wpływ na elektronowe właściwości układu M-O-SiR<sub>3</sub> mają efekty indukcyjne związane z donorowo-akceptorowymi właściwościami podstawników przyłączonych do atomu krzemu. Dzięki podstawnikom organicznym atom krzemu zyskuje bardziej dodatni charakter, co istotnie wpływa na niższą zasadowość ligandów siloksyłowych w porównaniu z analogicznymi ligandami alkoksylowymi. Jednak w zależności od właściwości elektronowych podstawników

bezpośrednio połączonych z atomem krzemu, oddziaływanie  $p\pi-d\pi$  pomiędzy atomem tlenu i metalem przejściowym może ulec osłabieniu w rezultacie znanego oddziaływania pomiędzy pustym orbitalem 3d atomu krzemu i zapełnionymi orbitalami  $p\pi$  atomu tlenu.

Oprócz elektronowych efektów wynikających z budowy wiązania siloksyłowego, obecność w sferze koordynacyjnej metalu ligandów siloksyłowych o dużych zawadach sterycznych, np.  $\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ,  $\text{OSi}^t\text{Bu}_3$  lub  $\text{OSiCy}_3$  może dodatkowo spełniać funkcję pomocniczą w generowaniu koordynacyjnie nienasyconych, 16 i 18 elektronowych aktywnych kompleksów, odgrywających szczególnie ważną rolę w katalizie molekularnej.

Donorowy wpływ liganda siloksyłowego na przykładzie koordynacyjnie nienasyconego kompleksu rutenu  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2(\text{OSiR}_3)]$  przedstawił w swojej pracy również Caulton [54], zgodnie ze schematem 4:



(4)

Zamierzonym efektem połączenia, wydawałoby się tak różnych koncepcji, opisujących związki, w których występuje układ wiązań M-O-Si ma być opracowanie wysokowydajnych stałych katalizatorów, posiadających zarówno zalety układów heterogenicznych (termiczną stabilność, możliwość wielokrotnego użycia tej samej porcji katalizatora), jak i aktywność oraz selektywność charakterystyczną dla katalitycznych układów homogenicznych. Jednym ze sposobów przygotowania tego typu materiałów jest immobilizacja dobrze zdefiniowanych molekularnych związków koordynacyjnych metali przejściowych na powierzchni nieorganicznych materiałów zawierających krzem, z wytworzeniem wiązania siloksyłowego pomiędzy metalicznym rdzeniem kompleksu, a powierzchnią stałego nośnika. Niezwykle ważnym zagadnieniem w otrzymywaniu tego typu katalizatorów są badania nad właściwościami dobrze zdefiniowanych, molekularnych związków modelowych, zawierających w sferze koordynacyjnej metalu różnorodne ligandy siloksyłowe, umożliwiające precyzyjne określenie wpływu obecności tego typu elementów struktury katalizatorów na ich aktywność i selektywność w wybranych procesach. Istotnym aspektem prac z wykorzystaniem dobrze zdefiniowanych kompleksów siloksyłowych jest możliwość śledzenia technikami spektroskopowymi reakcji elementarnych tychże prekursorów z poszczególnymi substratami reakcji i w końcowym rezultacie poznanie mechanizmów tych reakcji [50,53,55], co nie jest możliwe w przypadku klasycznych katalizatorów heterogenicznych.

Biorąc pod uwagę powyższe aspekty, konieczne było przeprowadzenie badań mających na celu syntezę nowych, molekularnych kompleksów siloksyłowych metali przejściowych oraz zbadanie ich aktywności katalitycznej w różnych reakcjach, co w efekcie umożliwiłoby znalezienie katalizatorów nowych reakcji, a także efektywniejszych katalizatorów znanych już procesów.

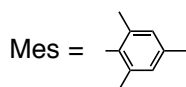
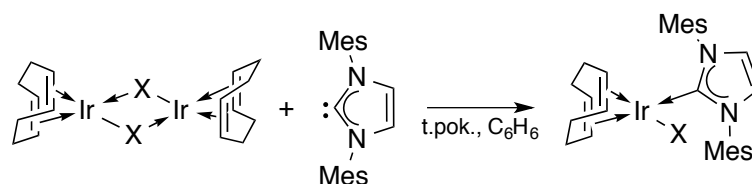
Syntezie monordzeniowych karbenowych oraz dwucentrowych kompleksów irydu(I) z mostkowymi ligandami siloksyłowymi, szczególnie takimi, które charakteryzują się dużą zawadą steryczną, przyswiecała idea zbadania wpływu połączonych z centrum metalicznym ligandów, na parametry geometryczne utworzonych kompleksów szczególnie w kontekście otrzymywania kompleksów immobilizowanych na powierzchni krzemionki i występowania podobnych wpływów na otoczenie centrum metalicznego makroliganda, jakim jest powierzchnia materiału krzemionkowego. W większości procesów katalitycznych dostępność atomu metalu dla cząsteczek reagentów zdeterminowana jest rozmiarem przyłączonych do niego ligandów, które mają decydujący wpływ na selektywność i aktywność całego układu katalitycznego.

Z tego względu, w dalszych pracach nad syntezą stałych katalizatorów irydowych, wykorzystanie dobrze zdefiniowanych prekursorów w immobilizacji na powierzchni stałego nośnika nieorganicznego poprzez wytworzenie kowalencyjnego wiązania ( $L_n\text{MOSi}(\text{O})_3$ ) pomiędzy irydowym kompleksem a nośnikiem krzemowym, umożliwi projektowanie i konstruowanie katalizatorów o dobrze zdefiniowanych parametrach.

W zespole prof. Marcińca wykazano, że heterogenizacja różnorodnych siloksyłowych kompleksów rodu(I) [56], zapewnia tego typu związkom wyższą stabilność termiczną, zachowanie wysokiej selektywności prowadzonego procesu, charakterystycznej dla katalizatorów homogenicznych (eliminacja produktów ubocznych) oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania tej samej próbki katalizatora, jednocześnie ułatwiając izolację otrzymanych produktów.

Mając powyższe na uwadze, w ramach pracy habilitacyjnej podjęto badania zmierzające do otrzymania nowych, siloksyłowych połączeń irydu(I) oraz określenia ich aktywności katalitycznej w hydrogenacji wewnętrznych alkenów, jak również redukcji ketonów 2-propanolem w oparciu o proces przeniesienia atomów wodoru co w dalszej perspektywie ma być punktem wyjścia do przygotowania stałych katalizatorów w oparciu o prekursory molekularne.

Sposób syntezy opisany w publikacji **H-2** [57], polegający na reakcji dwurdzeniowych kompleksów o ogólnym wzorze  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})\}_2]$  (w których  $\text{X} = \text{Cl}, \text{OSiMe}_3$ ) z ligandem 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)imidazolino-2-ylidenowym (IMes) doprowadził do otrzymania nowego, dotychczas nieodnotowanego w literaturze kompleksu irydu(I) zawierającego w sferze koordynacyjnej ligand siloksyłowy i karbenowy ( $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{IMes})(\text{OSiMe}_3)]$ ), jak również jego analogu chlorkowego ( $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})(\text{IMes})]$ ). Zastosowana metoda polega na dysocjacji w dwurdzeniowych kompleksach ( $[\{\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})\}_2]$ ) układu wiązań mostkujących tworzonego przez ligandy  $\text{OSiMe}_3$  lub  $\text{Cl}$ , zgodnie ze schematem 5, podobnie jak w przypadku reakcji przeprowadzonej dla  $\text{PCy}_3$  [46c].

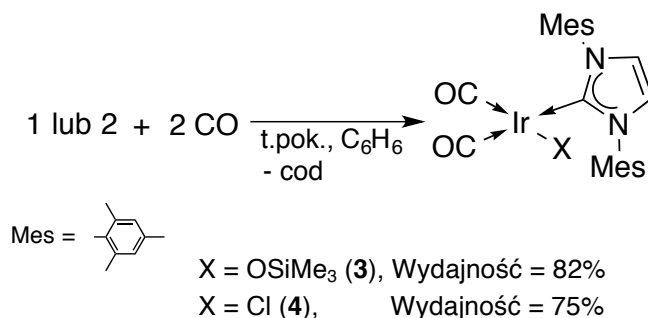


$\text{X} = \text{OSiMe}_3$  (1), Wydajność = 86%

$\text{X} = \text{Cl}$  (2), Wydajność = 93%

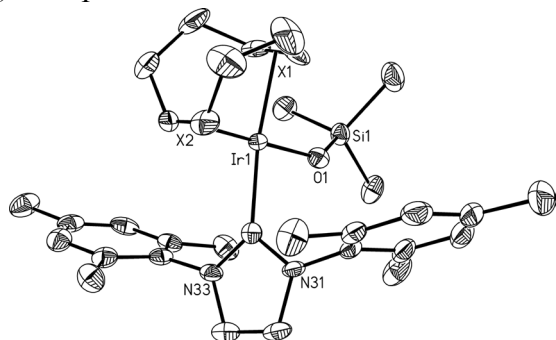
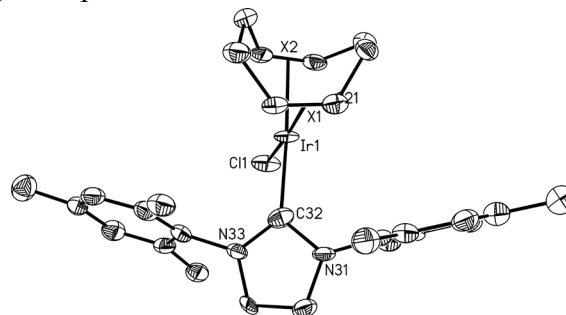
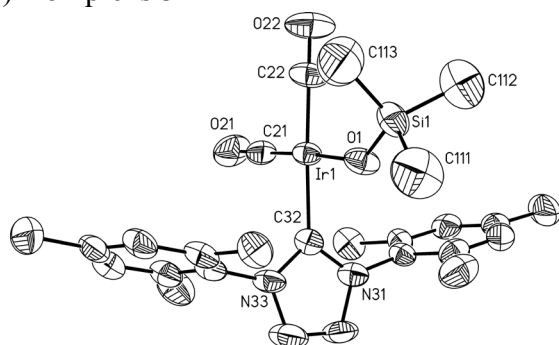
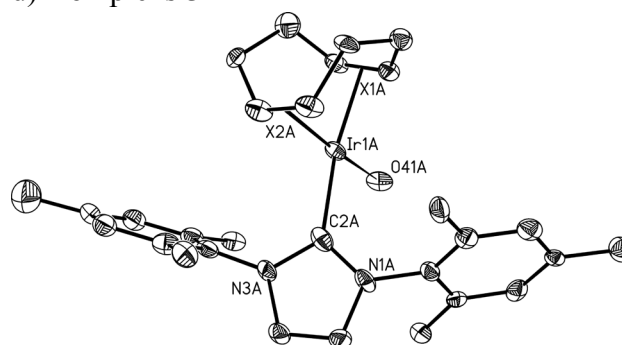
(5)

W kolejnej fazie prac nad otrzymywaniem nowych związków irydu(I), reakcja kompleksów **1** i **2** z tlenkiem węgla, zgodnie ze schematem 6, doprowadziła do otrzymania dwóch kwadratowych-płaskich kompleksów, zawierających w sferze koordynacyjnej metalu dwa ligandy karbonylowe [Ir(Cl)(CO)<sub>2</sub>(IMes)] oraz [Ir(CO)<sub>2</sub>(IMes)(OSiMe<sub>3</sub>)] będącego pierwszym przykładem kompleksu, którego w sferze koordynacyjnej wraz z ligandem siloksylowym występują jednocześnie ligand NHC (*N*-heterocykliczny karben) i ligandy karbonylowe.



(6)

W ramach prowadzonych badań podjęto również próbę otrzymania tert-Butoksyłowego analogu kompleksu **1**, poprzez reakcję kompleksu **2** z NaOBu<sup>t</sup> lub KOBu<sup>t</sup>. Niestety, zastosowanie do podstawienia atomu chloru w prekursorze **2** anionów tert-Butoksyłanowych nie dało oczekiwanego produktu, prowadząc do otrzymania karbenowego kompleksu **5** zawierającego ligand hydroksylowy. Wszystkie otrzymane związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo przy użyciu technik <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, a budowę czterech z nich potwierdzono analizą rentgenostrukturalną (patrz Rys. 1).

a) Kompleks **1**b) Kompleks **2**c) Kompleks **3**d) Kompleks **5**

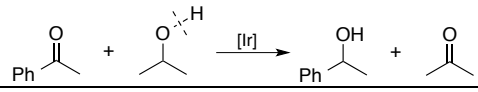
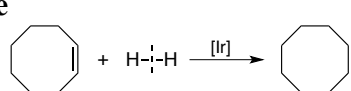
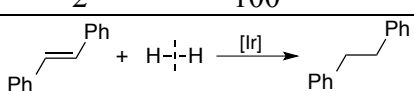
Rysunek 1. Struktury krystaliczne kompleksów irydu(I)



Na wstępie niniejszego autoreferatu, przedstawiono w skrócie zagadnienia dotyczące aktywności katalitycznej różnorodnych neutralnych i jonowych kompleksów irydu oraz ich zastosowań w syntezie związków organicznych, z wykorzystaniem takich procesów jak, uwodornienie alkenów/alkinów, a także redukcja ketonów alkoholami na drodze katalitycznego przeniesienia atomów wodoru, uwzględniając procesy przebiegające z indukcją asymetryczną.

W świetle doniesień literaturowych, w kolejnej fazie prac przeprowadzono badania mające na celu porównanie aktywności katalitycznej wybranych kompleksów irydu(I), tj. siloksylogowego [Ir(cod)(IMes)(OSiMe<sub>3</sub>)] (**1**) i chlorkowego [Ir(Cl)(cod)(IMes)] (**2**) w dwóch reakcjach modelowych, a mianowicie redukcji acetofenonu 2-propanolem na drodze katalitycznego przeniesienia atomów wodoru (aktywacja wiązania H-O) oraz uwodornieniu wewnętrznych olefin, na przykładzie cyklooktenu oraz *trans*-stilbenu (aktywacja H-H), których rezultaty zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Rezultaty badań aktywności katalitycznej wybranych kompleksów irydu(I), stabilizowanych ligandem karbenowym (IMes) w reakcjach modelowych redukcji i uwodornienia

| <b>Redukcja z przeniesieniem wodoru</b>  |              |               |                            |
|--|--------------|---------------|----------------------------|
|   |              |               |                            |
| Kompleks   | Czas (godz.) | Wydajność [%] | TOF (godz. <sup>-1</sup> ) |
| <b>1</b>   | 8            | 99            | 125 (222 <sup>a</sup> )    |
| <b>2</b>   | 12           | 99            | 83 (143 <sup>a</sup> )     |
| <b>Uwodornienie</b>  |              |               |                            |
|   |              |               |                            |
| <b>1</b>   | 2            | 100           | 50                         |
| <b>2</b>   | 2            | 100           | 50                         |
|  |              |               |                            |
| <b>1</b>   | 2            | 51            | 25.5                       |
| <b>2</b>   | 2            | 72            | 36                         |

Warunki dla reakcji redukcji z przeniesieniem wodoru: [PhC(O)Me] : [KOH] : [Ir] = 1 : 10<sup>-2</sup> : 10<sup>-3</sup>, 80°C, 20 mL <sup>1</sup>PrOH, Konwersję i wydajność określono na podstawie <sup>1</sup>H NMR.

Warunki procesu uwodornienia: [alken] : [Ir] = 1 : 10<sup>-2</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ciśnienie H<sub>2</sub> 5 bar

<sup>a</sup> - TOF obliczony dla konwersji 50%

Neutralne kompleksy irydu **1** i **2**, stabilizowane ligandem karbenowym IMes, okazały się efektywnymi katalizatorami zarówno reakcji redukcji acetofenonu 2-propanolem, jak również uwodornienia wewnętrznych olefin. W przypadku modelowej reakcji dla procesu redukcji z przeniesieniem atomów wodoru, pełną konwersję acetofenonu do alkoholu α-fenetylowego obserwowano dla obydwu kompleksów, jednak uzyskana wyższa wartość TOF dla prekursora **1** wykazuje jego wyższą aktywność w badanym procesie, gdyż w odróżnieniu od kompleksu **2**, w obecności kompleksu **1** całkowitą przemianę wyjściowego ketonu obserwowano już po 8 godzinach.

Wybrane kompleksy irydu(I) okazały się szczególnie efektywnymi katalizatorami homogenicznej hydrogenacji *cis*-cyklooktenu, którego całkowitą konwersję w łagodnych warunkach prowadzenia procesu obserwowano już po 2 godzinach. W przypadku uwodornienia *trans*-stilbenu, obydwa prekursorzy charakteryzowały się umiarkowaną efektywnością, przy czym najlepszy rezultat, tj. wydajność 72% produktu uwodornienia uzyskano dla prekursora **2**.

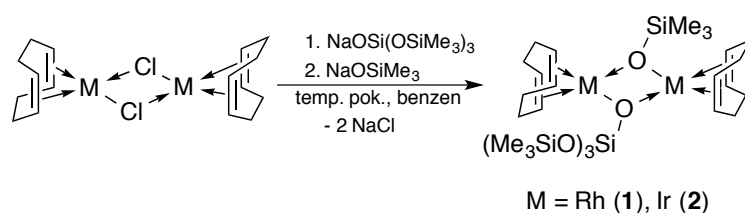
Rezultaty badań aktywności katalitycznej uzyskane dla molekularnych siloksylowych kompleksów irydowych stabilizowanych ligandami NHC, szczególnie w modelowych reakcjach procesu hydrogenacji wewnętrznych alkenów, umożliwiając w przyszłości przygotowanie efektywnych stałych, opartych na irydzie, katalizatorów uwodornienia alkenów o zdefiniowanej aktywności i selektywności, w oparciu o opracowaną w zespole Prof. Marcinka metodologię otrzymywania immobilizowanych na powierzchni krzemionki siloksylowych kompleksów rodu(I) [56].

### 3.4. Synteza oraz badania strukturalne nowych, dwurdzeniowych, siloksylowych kompleksów irydu(I) – analiza porównawcza z izostrukturnymi kompleksami rodu(I)

Kontynuując realizację zagadnień badawczych sformułowanych w celu pracy habilitacyjnej, tj. związanych z syntezą nowych związków koordynacyjnych irydu jako potencjalnych katalizatorów reakcji sprzęgania halogenosilanów z terminalnymi alkinami, przeprowadzono syntezę szeregu nowych kompleksów Ir(I), jako potencjalnych katalizatorów reakcji przebiegających poprzez aktywację cząsteczek związków zawierających w swojej strukturze aktywne ugrupowanie E-H, przy czym E = H, Si≡, C≡C-R, czyli hydrogenacja, hydrosililowanie/sililokarbonylacja lub sililujące sprzęganie terminalnych alkinów z halogenosilanami.

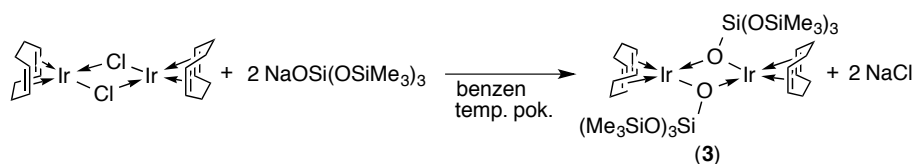
W ramach pracy habilitacyjnej przeprowadzono syntezę dwurdzeniowych kompleksów irydu(I) oraz dla porównania rodu(I) z ligandami siloksyłowymi o różnej zawadzie sterycznej, które wprowadzono do sfery koordynacyjnej wymienionych metali poprzez reakcję silanolanów sodu NaOSiR<sub>3</sub> (R = Me, OSiMe<sub>3</sub>) z odpowiednimi chlorkowymi prekursorami tych metali. W wyniku reakcji otrzymano trzy nowe, dwurdzeniowe, siloksyłowe kompleksy o ogólnym wzorze [ $\{M(\text{cod})\}_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\mu\text{-OSi(OSiMe}_3)_3)$ ] (M = Rh, Ir) oraz [ $\{Ir(\text{cod})(\mu\text{-OSi(OSiMe}_3)_3)\}_2$ ], których struktury potwierdzono analizą rentgenostrukturalną (Rys. 2a,b,c) **H-3** [58].

Sekwencyjne wprowadzenie jednego równoważnika silanolanu sodu o dużej zawadzie przestrzennej (NaOSi(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) oraz jednego równoważnika NaOSiMe<sub>3</sub> do roztworu dwurdzeniowy prekursorów irydu lub rodu o ogólnym wzorze [ $M\{(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2$ ] (M = Rh, Ir) doprowadziło do otrzymania dwóch izostrukturnych związków koordynacyjnych irydu i rodu [ $\{M(\text{cod})\}_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\mu\text{-OSi(OSiMe}_3)_3)$ ] (M = Rh (**1**), Ir (**2**)) zawierających dwa różne mostkowe ligandy siloksyłowe, zgodnie ze Schematem 6:



(6)

W przypadku reakcji dwóch równoważników  $\text{NaOSi(OSiMe}_3)_3$  z jednym równoważnikiem  $[\text{Ir}\{\mu\text{-Cl}(\text{cod})\}_2]$  uzyskano dwurdzeniowy kompleks **3**, zawierający w swojej strukturze dwa ligandy siloksyłowe o bardzo dużej zawadzie sterycznej, jak przedstawiono na schemacie 7.

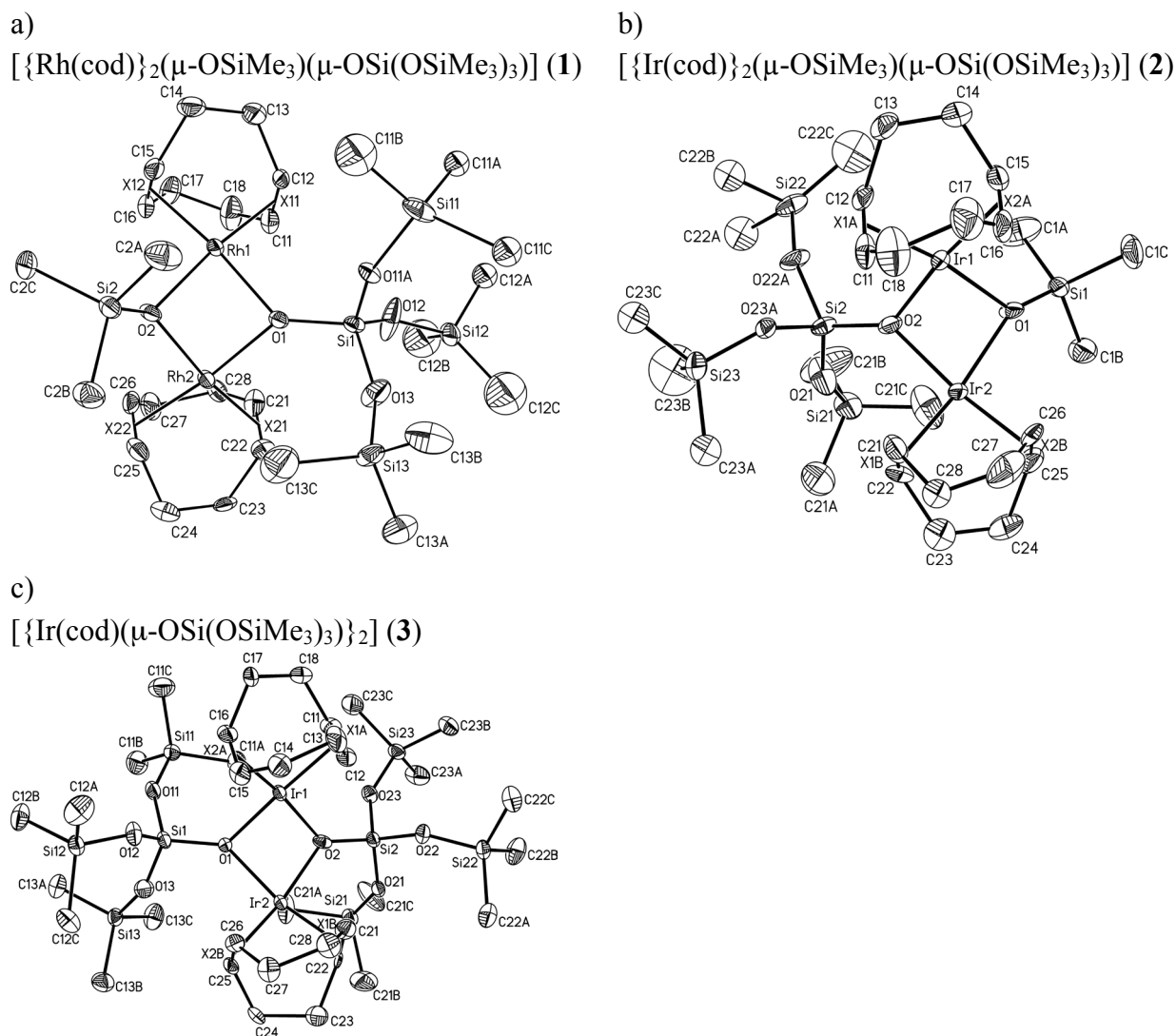


Otrzymane związki scharakteryzowano techniką  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Analiza porównawcza widm  $^1\text{H}$  NMR kompleksu **1** i  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  wykazała, że w przeciwieństwie do widma tego ostatniego, dla którego pary nierówno cennych alkenylowych atomów wodoru są reprezentowane przez dwa szerokie singlety położone blisko siebie, tj.  $\delta = 4.15$  i  $3.85$  ppm [43a], na zarejestrowanym w temperaturze pokojowej widmie dla kompleksu **1** stwierdzono obecność tylko jednego szerokiego multipletu położonego przy przesunięciu chemicznym  $\delta = 3.95$  ppm wskazującego na równocенność magnetyczną alkenylowych protonów obydwu ligandów cyklooktadienowych, będącej efektem dynamicznych procesów zachodzących w cząsteczce kompleksu **1** w roztworze. W celu potwierdzenia występowania tego typu zjawiska dla kompleksu **1**, wykonano pomiar  $^1\text{H}$  NMR w niskiej temperaturze. Na widmie zarejestrowanym w  $-65^\circ\text{C}$ , stwierdzono dwa szerokie multiplety zlokalizowane przy  $4.17$  i  $3.73$  ppm, pochodzące od magnetycznie nierównocennych alkenylowych atomów wodoru. Różnice w dystrybucji linii rezonansowych na widmach kompleksu **1**, zarejestrowanych w różnych temperaturach, jednoznacznie potwierdzają fluksyjność struktury **1** w roztworze. Natomiast, w odróżnieniu od kompleksu **1**, na zarejestrowanym w temperaturze pokojowej widmie  $^1\text{H}$  NMR dla izostrukuralnego związku irydu **2**, stwierdzono obecność dwóch multipletów położonych przy przesunięciach chemicznych  $4.17$  na  $4.44$  ppm, które przypisano dwóm parom magnetycznie nierównocennych protonów alkenylowych. Podobne zróżnicowanie wartości przesunięć chemicznych obserwowano również na widmie kompleksu **2** dla protonów pozycji alilowych, czyli  $2.34$ ,  $2.23$ ,  $1.55$  oraz  $1.49$  ppm. Zarejestrowane widmo  $^{13}\text{C}$  NMR dla kompleksu **2** jest również zgodne z założoną dwurdzeniową strukturą tego związku, gdyż dwa singlety położone przy  $\delta = 58.02$ ,  $54.90$  ppm wskazują na obecność w ligandzie cyklooktadienowym dwóch nierównocennych magnetycznie alkenylowych atomów węgla. W przypadku kompleksu **1** na widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR stwierdzono, zupełnie inną dystrybucję linii rezonansowych przypisanych odpowiednim elementom struktury. Równocенność magnetyczna dla dwóch par protonów alkenylowych wynikająca z zarejestrowanego widma  $^1\text{H}$  NMR nie znajdowała odzwierciedlenia w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR, na którym dwie pary alkenylowych atomów węgla reprezentowane były przez dwa dublety położone przy  $\delta = 75.50$  ppm ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 15.08$  Hz) i  $71.70$  ppm ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 15.08$  Hz). Nierównocенność magnetyczna alkenylowych atomów węgla ligandów cyklooktadienowych przyłączonych do irydowych lub rodowych centrów metalicznych wynika ze specyficznej budowy tego typu dwurdzeniowych kompleksów, którą określa się jako układ bis(kwadratowo-płaski) o geometrii litery „A”, dla którego dwie pary najwyższej położonych olefinowych atomów węgla zajmują w przestrzeni pozycje najbardziej wzajemnie zbliżone do siebie, a dolne pary powinny znajdować się w sąsiedztwie mostkowych ligandów siloksyłowych. Podobną prawidłowość w dystrybucji linii rezonansowych zaobserwowano na widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$

NMR, które przypisano atomom wodoru i węgla odpowiadającym pozycjom allilowym w ligandach 1,5-cyklooktadienowych. Natomiast, dane NMR uzyskane dla związku koordynacyjnego **3** pokazują, że mostkowe ligandy siloksyłowe o dużej zawadzie sterycznej, związane z irydowymi centrami metalicznymi mają istotny wpływ na dystrybucję linii rezonansowych. Uzyskane dane potwierdza analiza porównawcza widm  $^1\text{H}$  NMR kompleksów **3** i znanego z literatury  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  [46b], gdzie widoczne jest podobieństwo w dystrybucji linii rezonansowych pochodzących od protonów alkenyloowych liganda cyklooktadienowego dla tych dwóch związków, tj.  $\delta = 4.02, 4.13$  ppm [8a] i  $\delta = 4.51, 4.39$  ppm (**3**). Natomiast, wyraźna różnica występuje w liczbie linii rezonansowych pochodzących od nierównocennych atomów wodoru grup metylenowych ( $-\text{CH}_2-$ ) - pozycji allilowych w tych kompleksach. W przypadku kompleksu  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  [46b] na zarejestrowanym widmie  $^1\text{H}$  NMR obserwowano trzy grupy sygnałów położone odpowiednio przy  $\delta = 1.46; 2.12$  i  $2.28$  ppm, a dla  $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\mu\text{-OSi}(\text{OSiMe}_3)_3)_2]$  stwierdzono obecność czterech grupy sygnałów, przy  $\delta = 2.43, 2.41$  oraz  $1.57, 1.50$  ppm. Analiza widma  $^{13}\text{C}$  NMR potwierdziła dwurdzeniową budowę kompleksu **3**, dla którego stwierdzono obecność dwóch singletów ( $\delta = 57.82, 54.70$  ppm) pochodzących od magnetycznie nierównocennych atomów węgla grup alkenyloowych oraz dwie linie rezonansowe typowe dla atomów węgla nierównocennych pozycji allilowych ( $\delta = 32.77, 32.01$  ppm).

Rezultaty rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziły dwurdzeniową budowę otrzymanych kompleksów (Rys. 2a,b,c), a ponadto wykazały, że kompleksy Ir i Rh **1** i **2** są wysoce izostrukuralne: krystalizują one w tej samej P-1 trójskośnej grupie przestrzennej i posiadają bardzo podobne parametry komórki elementarnej, jak również pozycje atomów w komórce elementarnej są bardzo zbliżone, a współczynnik izostrukuralności [59] atomów uporządkowanych części cząsteczek jest prawie idealny. Współczynnik ten definiuje się, jako miarę różnic między pozycjami odpowiednich atomów w komórkach elementarnych i wynosi 100% dla idealnej izostrukuralności. Obliczone dla kompleksów **1** i **2** wartości tego współczynnika [59a] wynosiły 99,4%, a w przypadku współczynnika modyfikowanego [59b] wartość ta wynosiła 98,8%.

We wszystkich kompleksach, koordynacja atomów metali jest zbliżona do geometrii kwadratowej-płaskiej (liczba koordynacyjna 4) - biorąc środki podwójnych wiązań jako centra koordynacyjne. We wszystkich kompleksach fragmenty M-O-M-O przyjmują kształt daszku, dla których kąt, zdefiniowany jako kąt dwuścienny między dwoma płaszczyznami O-M-O przyjmuje zbliżone wartości i wynosi odpowiednio,  $120.6^\circ$  dla **1**,  $118.6^\circ$  w przypadku **2** i  $116.4^\circ$  dla **3**, a pierścienie cyklooktadienowe połączone z centrami metalicznymi przyjmują konformację zbliżoną do kształtu łódki o przybliżonej symetrii  $\text{C}_2$ . Charakterystyczne dla tego typu geometrii jest także występowanie stosunkowo krótkiego wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania  $\text{M}\cdots\text{M}$ , które dla kompleksów **1**, **2** i **3** wynosi odpowiednio 2.8115(7), 2.8140(4), 2.8276(6) Å. Wykazano również, że wartość kąta nachylenia daszku w kompleksie Rh **1** jest nieco większa niż w izostrukuralnym kompleksie irydu Ir **2** (analogicznie jak w siloksyłowych kompleksach typu  $[\{\text{M}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)_2\}_2]$ ,  $119.7^\circ$  gdy  $\text{M} = \text{Ir}$  [46b] i  $120.4^\circ$  gdy  $\text{M} = \text{Rh}$  [43a], ale odwrotnie w przypadku kompleksów zawierających mostkowe ligandy etoksyłowe ( $-\text{OEt}$ ):  $122.7^\circ$  dla Ir [60] i  $121.3^\circ$  dla Rh [61]. Podsumowując można stwierdzić, że im większy podstawnik połączony z atomem tlenu, tym mniejsza wartość kąta dachu, np. dla OH wartość kąta wynosi  $124.1^\circ$  [62]).



Rysunek 2. Struktury krystaliczne kompleksów 1 - 3

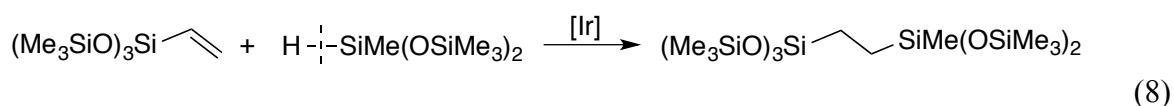
### 3.5. Zastosowanie kompleksów irydu(I) w procesach zachodzących poprzez aktywację wiązania H-Si≡

#### 3.5.1. Katalizowane kompleksami irydu(I) hydrosylilowanie winylosilanów i poliwinylsiloksanów

Wysoka efektywność dwurdzeniowych kompleksów siloksylowych Rh(I)  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{dien})\}_2]$  (gdzie dien = cod, nbd) w hydrosylilowaniu alkenów [44a], jak również nieliczne doniesienia literaturowe na temat zastosowań kompleksów Ir(I) w procesach zachodzących z udziałem pochodnych krzemowych zawierających układ atomów H-Si≡ [13], na tle literatury dotyczącej zastosowania kompleksów Pt, Rh, Ru w tego typu procesach [16], skłoniły mnie do zbadania aktywności katalitycznej siloksylowych kompleksów irydu(I) w hydrosylilowaniu związków winyloowych, które przebiega poprzez aktywację wiązania H-Si≡ irydowym centrum metalicznym. Zainteresowanie się tematyką zastosowania koordynacyjnych połączeń irydu jako katalizatorów hydrosylilowania, szczególnie w kontekście poszukiwania

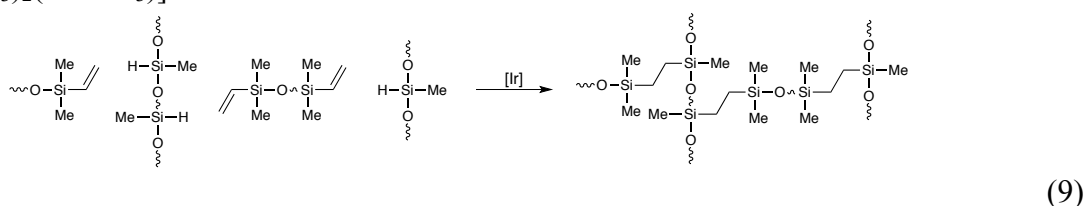
nowych, alternatywnych do platynowych, katalizatorów addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych, wynikało ze zdecydowanie niższej ceny irydu w stosunku do platyny w chwili rozpoczęcia badań.

Wcześniejsze prace nad syntezą koordynacyjnych połączeń irydu(I) stabilizowanych ligandami krzemowymi doprowadziły do opracowania efektywnych metod otrzymywania związków o ogólnym wzorze  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PR}^1_3)(\text{OSiR}^2_3)]$  [46c]. Podczas badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy habilitacyjnej, wykorzystując wcześniej zdobytą wiedzę z obszaru metodologii otrzymywania tego typu związków, z powodzeniem przeprowadzono syntezę irydowego kompleksu zawierającego w sferze koordynacyjnej metalu dwa ligandy  $\text{PCy}_3$ . W kolejnej fazie prac, na przykładzie reakcji modelowej, wykonano badania porównawcze aktywności katalitycznej dwurdzeniowego kompleksu  $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)_2\}_2]$  [46b] oraz monordzeniowych kompleksów fosfinowych  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PR}^1_3)(\text{OSiR}^2_3)]$  [46c] zawierających w swojej strukturze sekwencję wiązań Ir-O-Si, **H-4** [63]. W tym celu wykorzystano heptametylotrisiloksan i tris(trimetylosiloksy)winylosilan, jako molekularny układ modelowy, najlepiej odwzorowujący strukturę polisiloksanów. Stwierdzono, że spośród testowanych siloksylowych kompleksów, najwyższą efektywnością, szczególnie w obecności powietrza, charakteryzowały się fosfinowe związki koordynacyjne:  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ .



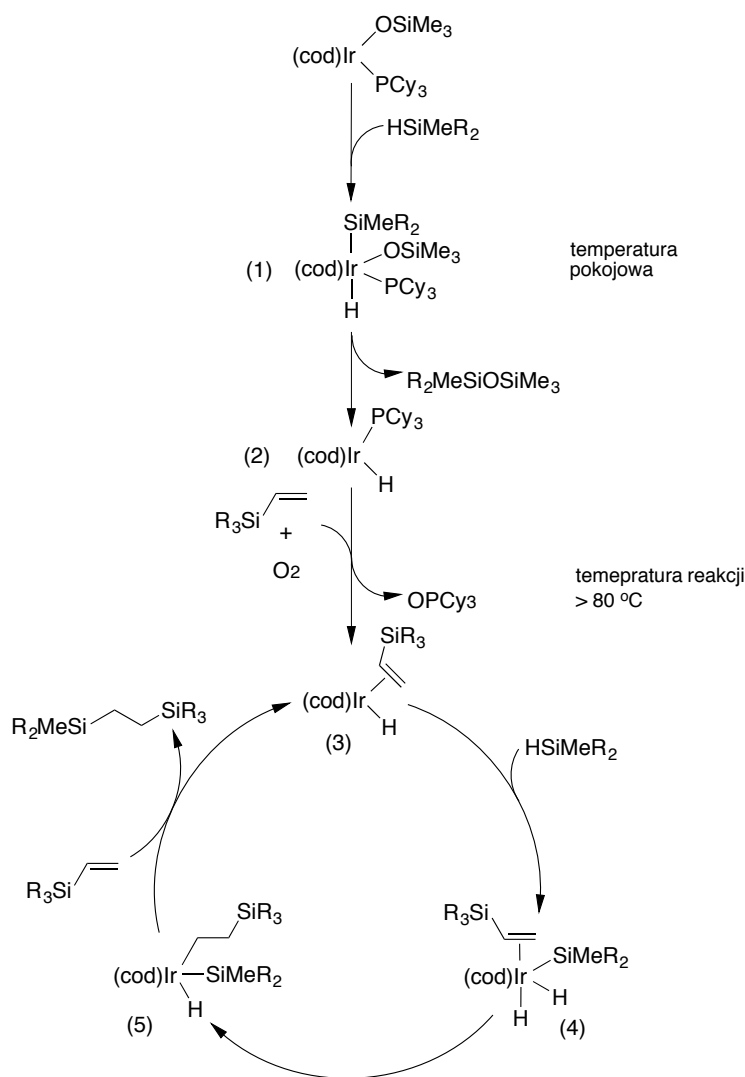
Przeprowadzone badania wykazały również wyraźne różnice w efektywności kompleksów fosfinowych w reakcji hydrosililowania w warunkach gazu obojętnego oraz w obecności powietrza. Okazało się, że w obecności tlenu z powietrza kompleksy te wykazywały zdecydowanie wyższą aktywność katalityczną, przy niższych stężeniach metalu aniżeli w warunkach beztlenowych. Szczególnie wyraźny efekt obecności tlenu był obserwowany dla kompleksu  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$ , który w warunkach tlenu z powietrza wykazywał wysoką aktywność katalityczną przy stężeniach niższych niż 100 ppm. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań udowodniono, że w przypadku kompleksów fosfinowych tlen spełnia rolę aktywatora, czyli docelowo stwarza to możliwość zastosowania siloksylowych kompleksów irydu(I), jako katalizatorów sieciowania kauczuków silikonowych, który przemysłowo prowadzony jest przy dostępie powietrza.

Wykonane testowe reakcje sieciowania kauczuków silikonowych w układzie polimerowym oraz pomiary zmian entalpii reakcji przy użyciu techniki DSC, potwierdziły potencjalne możliwości zastąpienia dotychczas stosowanych katalizatorów platynowych (Karstedta lub Speiera) znacznie tańszymi i równie efektywnymi siloksyłowymi kompleksami  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$  i  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ .



Stwierdzono, że ilość ciepła uwolnionego podczas addycyjnego sieciowania katalizowanego

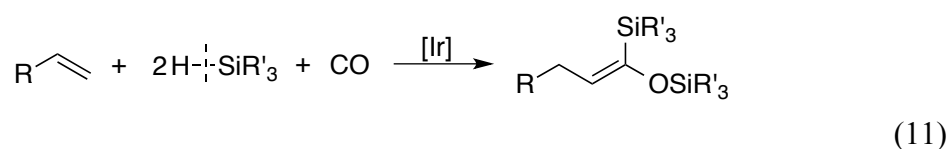
kompleksami irydu(I),  $-30.9$  J/g dla  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$  i  $-34.5$  J/g  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ , jest porównywalna z wartością uzyskaną dla procesu katalizowanego platynowym katalizatorem Karstedta w obecności DAM (maleinianu diallilu) dla którego ta wartość wynosiła  $-38.0$  J/g. Przeprowadzone badania wykazały także, że siloksyłowe kompleksy irydu(I) mogą być stosowane, jako konkurencyjne do platynowego kompleksu Karstedta, katalizatory addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych. Ponadto, w oparciu o rezultaty testów katalitycznych, jak również szczegółowych badań spektroskopowych dla ekwimolarnych reakcji siloksyłowego kompleksu  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$  z substratami reakcji, zaproponowano mechanizm hydrosililowania przebiegającego w obecności wymienionego prekursora irydowego, który przedstawiono na schemacie 10. Badania spektroskopowe ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, GC/MS) potwierdziły, że obecność siloksyłowych ligandów przyłączonych do centrum metalicznego ułatwia generowanie rzeczywistego 16 elektronowego, wodorkowego katalizatora (3) ze skoordynowanym alkenem,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{H})(\text{alken})]$ , w wyniku eliminacji ze sfery koordynacyjnej irydu cząsteczki siloksanu,  $\text{R}_3\text{SiOSiMe}_3$ , jak przedstawiono na schemacie 10, **H-4** [63].



### 3.5.2. Sililokarbonylacja związków winylowych katalizowana siloksyłowymi kompleksami irydu(I)

Interesujące rezultaty badań aktywności katalitycznej siloksyłowych połączeń irydu(I) w procesach przebiegających w oparciu o katalityczną aktywację związków krzemu zawierających w swojej strukturze wiązania  $\equiv\text{Si-H}$ , jak również prace Murai [64] nad katalitycznymi procesami zachodzącymi z udziałem alkenów i trójpodstawionych silanów w obecności CO, skłoniły mnie do dalszego poszukiwania możliwości zastosowań połączeń koordynacyjnych irydu(I) stabilizowanych ligandami siloksyłowymi, szczególnie w katalizie procesów zachodzących z udziałem trójpodstawionych silanów.

Przykładem takiej reakcji jest sililokarbonylacja alkenów, która uznawana jest za jedną z bardziej obiecujących, eleganckich i ekonomicznych narzędzi syntetycznych umożliwiających wydłużanie łańcucha węglowego. Polega ona na jednoczesnym przyłączeniu do grupy winylowej alkenu jednej cząsteczki tlenku węgla (CO) oraz dwóch cząsteczek trójpodstawionego silanu, prowadząc do utworzenia cząsteczki z wydłużonym szkieletem węglowym, tj. eteru sililowego enolu sililoketonu zgodnie ze schematem 11.



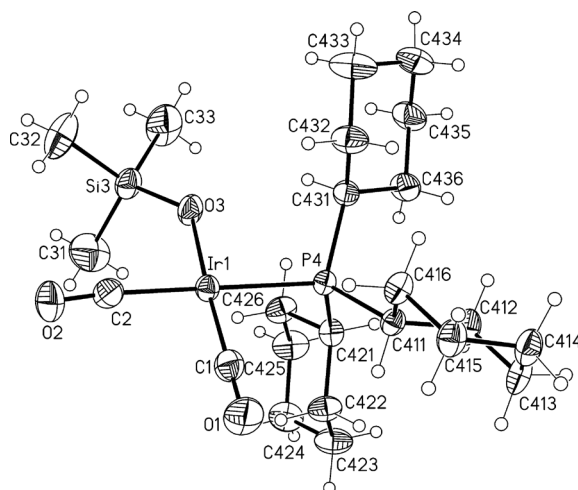
Etery sililowe enoli acylosilanów z uwagi na specyficzną budowę, w której można wyróżnić fragmenty o charakterze nukleofilowym i elektrofilowym są szeroko stosowanymi substratami w syntezie związków organicznych i pochodnych krzemowych. Z powodzeniem znalazły one zastosowanie, jako dogodne reagenty w szeregu różnorodnych reakcjach, np. diastereoselektywnej kondensacji aldolowej z acetalami [65], syntezie szerokiej gamy pochodnych  $\beta$ -aminokwasów w oparciu o katalityczną reakcję Mannicha [66], a także w syntezie 3-podstawionych azepanów przez katalizowaną kwasami Lewisa i ich addycję do nitroalkenów [67]. Z uwagi na swoją reaktywność mogą one być łatwo przekształcane w odpowiednie acylosilany, stabilne syntony kationów acylowych, w wyniku ich hydrolizy [68] lub poprzez reakcje z halogenami np.  $\text{Cl}_2$  [69],  $\text{Br}_2$  [69], pochodnymi chlorosiarkowymi, takimi jak  $\text{PhSCl}$  [70] lub acetalami [71].

Mając na uwadze powyższe aspekty, w początkowej fazie prac nad tym procesem przeprowadzono badania nad aktywnością katalityczną kompleksów  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  (I) i  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$  (II) w sililokarbonylacji wybranych winylosilanów, a ich rezultaty zostały opisane w pracy **H-5** [72].

Uzyskane wyniki badań wykazały, że zarówno kompleks dwurdzeniowy (I), jak i monordzeniowy są zdecydowanie efektywniejszymi katalizatorami inkorporacji trójpodstawionych silanów i CO do winylosilanów, aniżeli  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ . W optymalnych warunkach, tj. w temperaturze  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , przy stosunku molowym reagentów  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiR}'_3] : [\text{HSiR}'_3] = 1 : 2$  oraz ciśnieniu CO 60 bar, kompleksy (I) i (II) katalizowały tworzenie się produktów sililokarbonylacji z wydajnością od 82 - 97 %, w odróżnieniu od  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ , dla którego w tych samych warunkach wydajność oczekiwanego produktu nie przekraczała 40



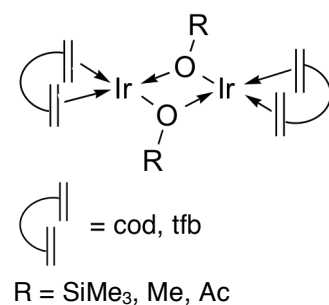




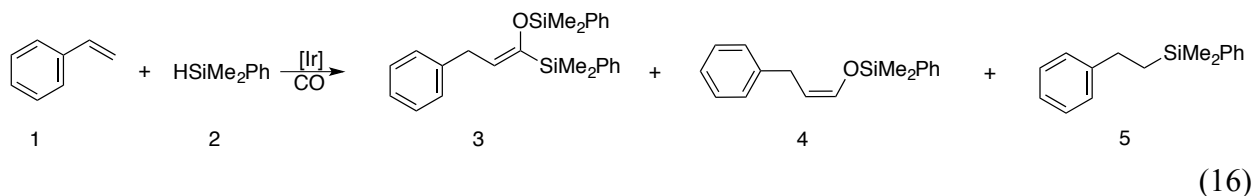
Rysunek 3. Struktura krystaliczna kompleksu IV

W dalszym etapie prac związanych z procesami zachodzącymi z udziałem CO podjęto badania nad aktywnością katalityczną dwurdzeniowych kompleksów irydu(I) zawierających zarówno siloksyłowe, jak również inne ligandy *O*-mostkowe (schemat 15), w celu porównania ich efektywności w procesie silylokarbonylacji styrenu i jego pochodnych, co zostało opisane w pracy **H-6** [73].

Na przykładzie reakcji modelowej (schemat 16) wykazano, że wszystkie dwurdzeniowe, koordynacyjne połączenia irydu(I) z *O*-mostkowymi ligandami są aktywnymi katalizatorami tego procesu, jednak w odróżnieniu od związków [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{TfB})\}_2$ ], [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OAc})(\text{TfB})\}_2$ ], kompleksy zawierające mostkowe ligandy siloksyłowe ([ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2$ ], [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{TfB})\}_2$ ]) charakteryzowały się zdecydowanie wyższą efektywnością i selektywnością, umożliwiając uzyskanie produktu **3** z wydajnością, odpowiednio 87 i 83 %. Jednocześnie, rezultaty testów katalitycznych uzyskane dla dwurdzeniowych irydowych prekursorów siloksyłowych potwierdziły tezę, postawioną w publikacji **H-5** [72], że w pierwszym etapie reakcji zachodzi podstawienie liganda dienowego dwoma ligandami karbonyłowymi, gdyż niezależnie od zastosowanego prekursora, tj. zawierającego ligand cyklooktadienowy (cod) lub tetrafluorobenzobarylenowy (tfb), uzyskano zbliżone wydajności produktu **3**:

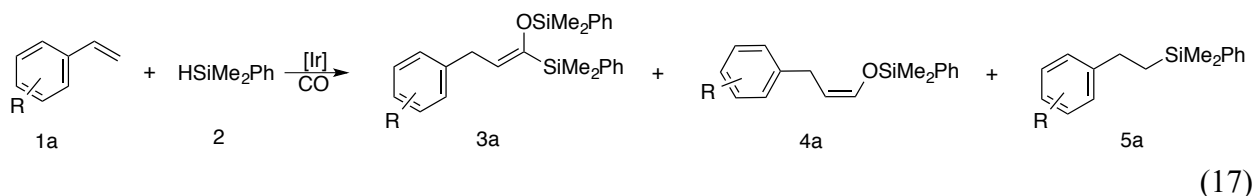


(15)



Badane kompleksy irydowe stabilizowane ligandami siloksyłowymi okazały się zdecydowanie aktywniejszymi i selektywniejszymi katalizatorami tego procesu, aniżeli prekursorzy stosowane przez Murai, tj. [ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ], [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3\}_n$ ] [64h,i], w obecności których wydajność oczekiwanego produktu **3** nie przekraczała 50 %, nawet w przypadku użycia 10-krotnego nadmiaru styrenu względem HSiEt<sub>2</sub>Me.

Wykazano również, że dwurdzeniowy, cyklooktadienowy kompleks siloksyłowy [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2$ ] efektywnie katalizuje sililokarbonylację monopodstawionych styrenów, prowadząc do tworzenia się odpowiednich sililowych eterów enoli acylosilanów (**3a**) z wysokimi wydajnościami (82 – 86 %), zgodnie ze schematem 17:



Zastosowanie układu katalitycznego opartego na dwurdzeniowym prekursorze siloksyłowym [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2$ ] umożliwiło wydajną konwersję wybranych monopodstawionych styrenów do odpowiednich pochodnych acylosilanów (**3a**), z grupy których trzy przykłady nowych związków krzemooorganicznych dla R oznaczającego Me, OMe, O<sup>t</sup>Bu zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo.

Tabela 2. Rezultaty sililokarbonylacji monopodstawionych styrenów katalizowanej kompleksem [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2$ ]

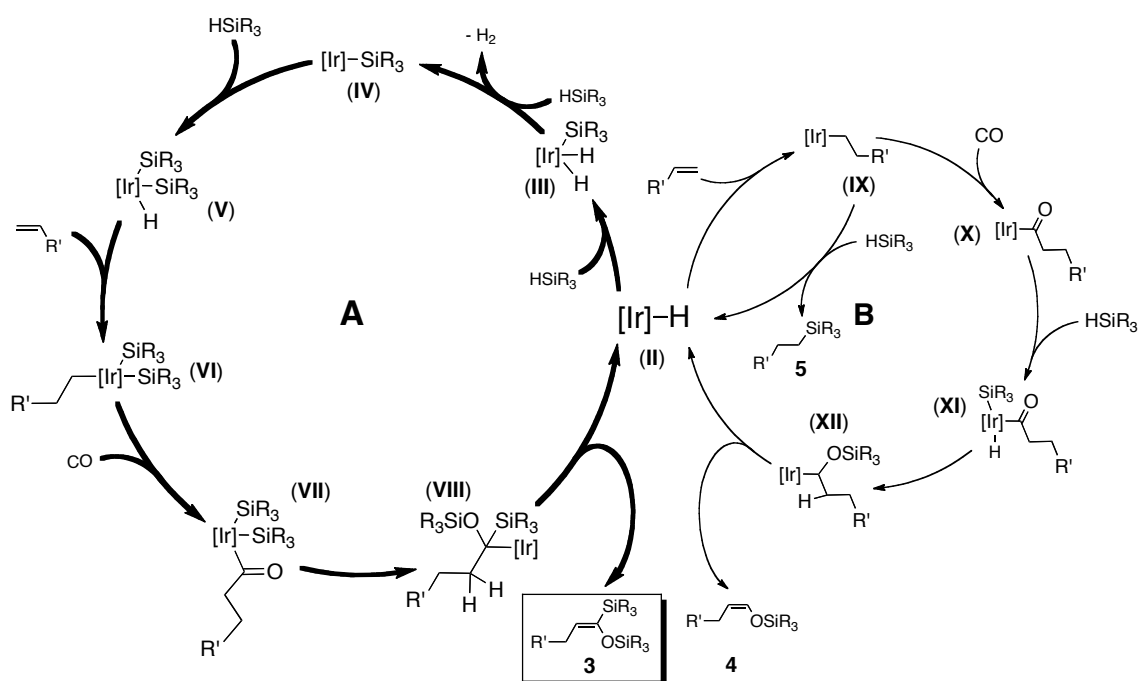
| R                   | Konwersja (%) |    | Wydajność (%)  |    |    |
|---------------------|---------------|----|----------------|----|----|
|                     | 1a            | 2  | 3a, Z/E        | 4a | 5a |
| 4-Me                | 98            | 97 | 84(75*), 1/3.7 | 8  | 2  |
| 4-OMe               | 95            | 93 | 83(72*), 1/4.0 | 6  | 3  |
| 4-O <sup>t</sup> Bu | 96            | 94 | 82(77*), 1/3.0 | 7  | 2  |
| 4-Cl                | 97            | 94 | 86             | 4  | 2  |
| 4-Br                | 96            | 94 | 83             | 8  | 3  |
| 2-Cl                | 75            | 65 | 50             | 8  | 5  |

[ $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ] : [ $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$ ] : [ $\text{Ir}$ ] = 1 : 2 :  $10^{-2}$ , argon, toluen, 60 godz., T = 120 °C, 60 bar,  
\*- wydajność izolacyjna

Stosując grupę podstawionych styrenów (2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 2,6-Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 3,4-(MeO)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 2,4,6-(Me)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) zbadano również, wpływ liczby oraz położenia podstawników przyłączonych do pierścienia aromatycznego na wydajność tworzącego się produktu sililokarbonylacji (sililowego eteru enolu acylosilanu). Wykazano, że obecność podstawników w pozycjach *orto* powoduje znaczące obniżenie konwersji wyjściowego alkenu, a tym samym wydajności odpowiedniej pochodnej acylosilanu. Podobną zależność obserwowano w przypadku użycia jako reagenta  $\alpha$ -metylostyrenu, dla którego po upływie określonego czasu reakcji stwierdzono zupełny brak konwersji.

Prace swoim zakresem objęły również badania mechanizmu reakcji przyłączenia HSiR<sub>3</sub> oraz CO do alkenów, w obecności siloksyłowych kompleksów irydu(I), w kierunku tworzenia się enolowej pochodnej acylosilanów. Badania produktów przejściowych otrzymanych w wyniku reakcji elementarnych wyjściowych prekursorów siloksyłowych irydu(I) oraz dobrze zdefiniowanego sililowego kompleksu irydu(I) [ $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)(\text{SiPh}_3)$ ] z poszczególnymi

reagentami tj.  $\text{HSiR}_3$ , styrenem (w tym znakowanym deuterem) oraz CO (również pod wysokim ciśnieniem) umożliwiły poznanie mechanizmu tej reakcji, który dotychczas nie był znany, a także zachodzących w układzie reakcyjnym procesów ubocznych.



Uzyskane rezultaty badań stały się podstawą do opracowania wydajnej i selektywnej katalitycznej metody syntezy pochodnych acylosilanów, które jak wspomniano wyżej [65-71] znajdują bardzo szerokie zastosowanie w nowoczesnej syntezie organicznej jako dogodne elementy budulcowe nowych związków oraz znakomite nośniki różnorodnych organicznych grup funkcyjnych.

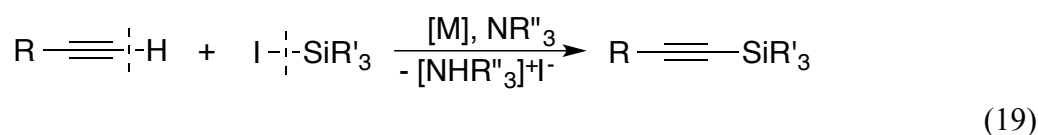
### 3.6. Zastosowanie kompleksów irydu w reakcjach zachodzących poprzez aktywację wiązań $\text{H-Csp}^3/\text{I-Si}\equiv$

Zastosowanie związków pierwiastków grup głównych jako reagentów w stereoselektywnej syntezie organicznej zaowocowało w ciągu ostatnich 20 lat opracowaniem nowych i selektywnych metod syntez funkcjonalizowanych związków organicznych i metaloorganicznych o fundamentalnym znaczeniu dla chemii organicznej i przemysłu chemicznego [74].

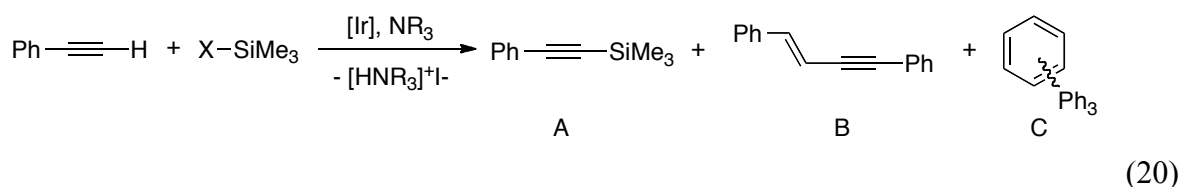
Właściwości chemiczne nienasyconych związków krzemooorganicznych, a w szczególności alkinylosilanów i ich pochodnych sprawiają, że związki te są cennymi substratami w wielu reakcjach prowadzących do otrzymania funkcjonalizowanych molekularnych oraz polimerowych związków organicznych o unikalnych właściwościach chemicznych i fizycznych. Poszukiwanie nowych metod syntezy alkinylofunkcyjnych pochodnych krzemowych, jak i badanie ich reaktywności w kierunku produktów organicznych stanowi obecnie jedno z najambitniejszych i najchętniej podejmowanych tematów badawczych przez chemików metaloorganików w wielu renomowanych ośrodkach na całym świecie. W oparciu o

wcześniejsze prace prowadzone w zespole Profesora Bogdana Marcińca nad syntezą wewnętrznych etynylosilanów na drodze katalizowanego hydrowymi kompleksami Ru(II) sililującego sprzęgania terminalnych alkinów z winylowymi pochodnymi krzemowymi [75], w ramach rozprawy habilitacyjnej opracowano nową, niezwykle efektywną metodę otrzymywania tego typu pochodnych w oparciu o katalizowaną kompleksami irydu(I) reakcję sprzęgania terminalnych alkinów/diynów z jodosilanami w obecności trzeciorzędowej aminy co zostało opisane w publikacji **H-7** [76], **P-1**.

Jest to pierwszy, dotychczas nie odnotowany w literaturze światowej przykład katalitycznej reakcji sililującego sprzęgania terminalnych alkinów z jodosilanami polegającej na aktywacji irydowym centrum metalicznym wiązań H-C≡ w wyjściowym alkinie oraz I-Si≡ w jodosilanie, której efektem jest wygenerowanie nowego wiązania Si-C≡ w tworzącym się alkinylosilanie, zgodnie z poniższym schematem 19 (**H-7** [76], **P-1**)



W badaniach przeprowadzonych na modelowym układzie reagentów, złożonym z PhC≡CH oraz Me<sub>3</sub>SiX (gdzie X = Cl, Br, I) (20), przetestowano szereg różnorodnych koordynacyjnych związków metali dziewiątej grupy układu okresowego, tj. kobaltu (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>/I<sub>2</sub>, [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [CoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), rodu [{Rh(μ-Cl)(L)}<sub>2</sub>] (gdzie L = cod, (CO)<sub>2</sub>), [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oraz irydu [{Ir(μ-Cl)(L)}<sub>2</sub>] (gdzie L = cod, (CO)<sub>2</sub>, (coe)<sub>2</sub>), [IrCl(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie R = Ph, Cy) **H-7** [76].



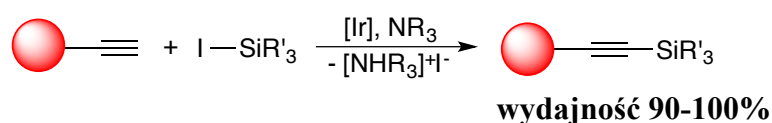
Rezultaty reakcji testowych wykazały, że układy katalityczne oparte na kompleksach kobaltu, takich jak [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>/I<sub>2</sub>], [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] są zupełnie nieaktywne w badanym procesie. W przypadku kompleksu [CoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], gdzie jako czynnik sililujący zastosowano Me<sub>3</sub>SiI obserwowano nieznaczny postęp reakcji, jednak wydajność oczekiwanego produktu, tj. 1-fenyl-2-trimetylosililoetynu nie przekraczała 10% po upływie 24 godzin.

Natomiast, zastosowane w badanym układzie jako katalizatory wybrane związki koordynacyjne rodu(I) [{Rh(μ-Cl)(L)}<sub>2</sub>] (gdzie L = cod, (CO)<sub>2</sub>), [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), tj. cyklooktadienowy oraz karbonylowy wykazywały wysoką aktywność katalityczną w reakcji modelowej (PhC≡CH/Me<sub>3</sub>SiI), jednak w ich obecności wydajność produktu sililowania nie przekraczała 58%, podobnie jak w przypadku testowanych katalizatorów irydowych [{Ir(μ-Cl)(L)}<sub>2</sub>] (gdzie L = cod, (coe)<sub>2</sub>). Tworzącemu się 1-fenyl-2-trimetylosililoetynowi towarzyszyły również niepożądane produkty reakcji konkurencyjnych, tj. homo-sprzęgania (B) oraz trimeryzacji (C) wyjściowego fenyloacetyleny (Schemat 20). Natomiast, zastosowanie w badanym układzie reagentów, jako katalizatora kompleksu Wilkinsona ([RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), prowadziło do tworzenia się wyłącznie produktu homosprzęgania wyjściowego alkinu (B) **H-7** [76].

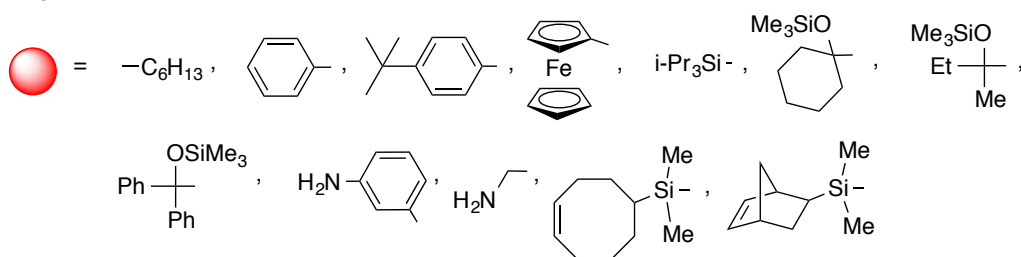
W świetle uzyskanych rezultatów wykazano, że spośród badanych związków metali 9 grupy układu okresowego, dwurdzeniowy chlorkowo-karbonylowy kompleks  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$  okazał się najefektywniejszym prekursorem reakcji silylującego sprzężenia fenyloacetyleny z  $\text{Me}_3\text{SiI}$ . W obecności tego kompleksu proces przebiegał wyłącznie w kierunku tworzenia się produktu silylowania fenyloacetyleny (1-fenylo-2-trimetylosililoetynu), szczególnie gdy jako czynnik silylujący zastosowano  $\text{Me}_3\text{SiI}$ .

Jednocześnie podczas optymalizacji warunków procesu przeprowadzono badania efektywności układu katalitycznego opartego na dwurdzeniowym prekursorze  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ , a także selektywności i wydajności tworzącego się 1-fenylo-2-trimetylosililoetynu w zależności od rodzaju trzeciorzędowej aminy, zastosowanego rozpuszczalnika oraz temperatury procesu. Wykazano, że dla tego układu katalitycznego, spośród wybranych trzeciorzędowych amin, takich jak: pirydyna,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{NEt}^t\text{Pr}_2$ , z najlepszą selektywnością i wydajnością przebiegała reakcja w obecności  $\text{NEt}^t\text{Pr}_2$ , dla której wydajność oczekiwanego produktu osiągnęła 97%. Użycie jako czynnika dehydrohalogenującego  $\text{NEt}_3$  umożliwiło uzyskanie produktu sprzężenia jedynie z wydajnością nie wyższą niż 68%, natomiast w przypadku zastosowania pirydyny okazało się, że badany proces zupełnie nie zachodzi **H-7** [76].

W dalszym etapie prac nad nowo odkrytą reakcją, stosując najaktywniejszy układ katalityczny, utworzony w oparciu o prekursor  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$  i  $\text{NEt}^t\text{Pr}_2$ , z powodzeniem przeprowadzono silylowanie różnorodnych terminalnych alkinów jodotrimetylosilanem ( $\text{Me}_3\text{SiI}$ ), otrzymując w efekcie szereg nowych oraz znanych silylofunkcjonalizowanych alkinów zgodnie z poniższym schematem **H-7** [76] (**P-1**, **P-2**, **P-3**, **P-4**).



$\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}'_3 = \text{Et}^t\text{Pr}_2$

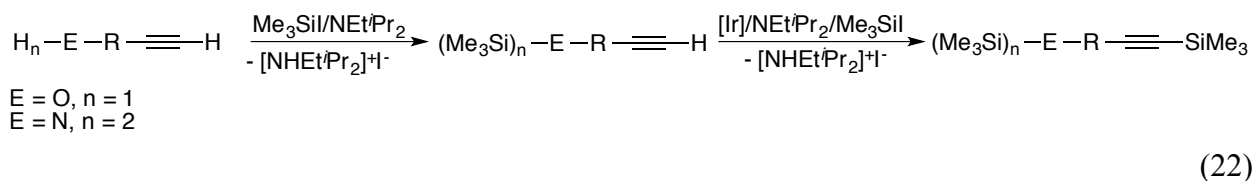


(21)

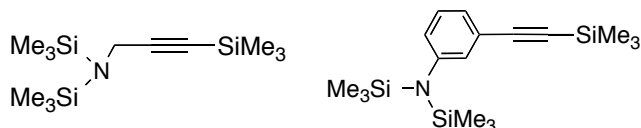
Różnorodność grup funkcyjnych przedstawionych na schemacie 21 wskazuje, że dwurdzeniowy chlorkowo-karbonylowy kompleks irydu(I) jest wysoce efektywnym katalizatorem sprzężenia zarówno alkilo-, arylo-, jak również silylopodstawionych alkinów, a opracowana metoda katalityczna umożliwia syntezę z bardzo wysokimi wydajnościami szerokiej gamy różnorodnych mono- i bissilylowych pochodnych (schemat 21), które wyizolowano i w pełni scharakteryzowano metodami spektroskopowymi.

Wykazano ponadto, że wybrany układ katalityczny wykazuje bardzo wysoką tolerancję względem heteroatomowych grup funkcyjnych posiadających aktywne atomy wodoru. Właściwość ta umożliwiła silylofunkcjonalizację HO- oraz H<sub>2</sub>N- podstawionych alkinów na drodze reakcji „one-pot”, to znaczy bez konieczności izolacji produktów pośrednich. W

metodzie tej, w początkowej fazie, na drodze niekatalitycznej, zachodzi podstawienie atomów wodoru grupami sililowymi a dopiero w kolejnym etapie, w wyniku katalizowanej kompleksem irydu aktywacji wiązań H-C<sub>sp</sub> i I-Si≡, C-sililowanie terminalnej grupy etynylowej (schemat 22).

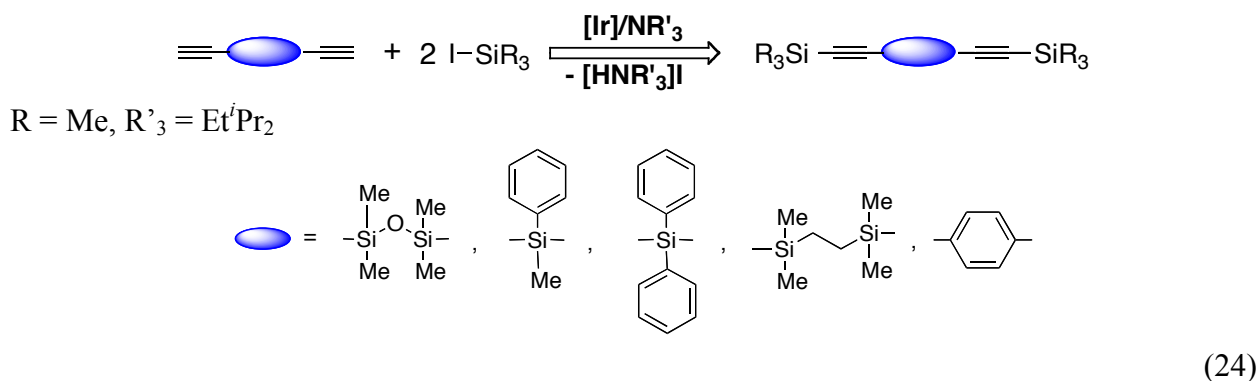


Wyżej opisanym sposobem, ze znakomitymi wydajnościami (97-99%) otrzymano pochodne zawierające w swojej strukturze dwie reaktywne grupy funkcyjne trimetylosililoetynyłową i bis(trimetylosililo)aminową (schemat 23) **H-7** [76], (**P-2**). Z uwagi na specyficzną budowę, reaktywność i właściwości elektronowe, tego typu dwufunkcyjne związki wydają się być dogodnymi i ciekawymi reagentami w otrzymywaniu molekularnych lub makromolekularnych materiałów do zastosowań w urządzeniach elektroluminescencyjnych, np. poli-etynylo-iminy.

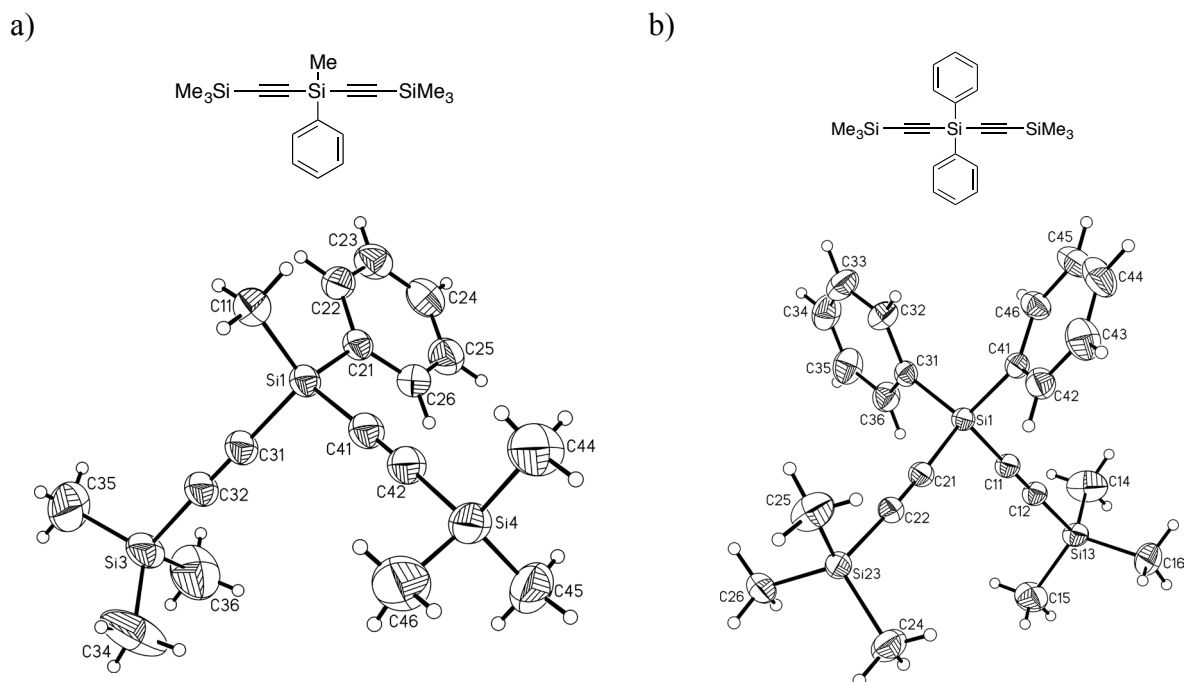


(23)

W kolejnym etapie prac nad możliwościami aplikacyjnymi nowo odkrytej reakcji, w oparciu o warunki reakcji zoptymalizowane dla sililowania terminalnych alkinów, katalizowanego układem [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2\}$ ]/NEtPr<sub>2</sub> przeprowadzono sililofunkcjonalizację wybranych dialkinów zgodnie ze schematem 24:



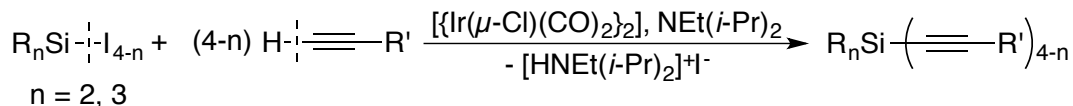
W rezultacie przeprowadzonych reakcji otrzymano z bardzo wysokimi wydajnościami (od 89 do 99%), szereg odpowiednich bis(trimetylosililowych)funkcjonalizowanych dialkinów **H-7** [76], **P-5**. Otrzymane związki zostały wyizolowane oraz w pełni scharakteryzowane metodami spektroskopowymi, a dla dwóch pochodnych posiadających rdzenie -SiMePh- (Rys. 4a) oraz -SiPh<sub>2</sub>- (Rys. 4b) budowę cząsteczek potwierdzono rentgenowską analizą strukturalną.



Rysunek 4. Struktury krystaliczne bis(trimetylosililowych)funkcjonalizowanych dialkinów krzemowych

Szerokie spektrum sililofunkcjonalizowanych alkinów otrzymanych na drodze katalizowanego karbonylowym kompleksem irydu(I) sprzęgania terminalnych alkinów z  $\text{Me}_3\text{SiI}$  ilustruje wysoki potencjał syntetyczny odkrytej reakcji. Uzyskane rezultaty skłoniły mnie do dalszych prac nad rozwijaniem możliwości aplikacyjnych układu katalitycznego opartego na irydzie, jako dogodnego narzędzia umożliwiającego otrzymywanie sililofunkcjonalizowanych alkinów z przyłączonymi do grupy etynylowej różnorodnymi grupami sililowymi.

Odzwierciedleniem tych prac jest kolejna publikacja poświęcona procesowi sililującego sprzęgania terminalnych alkinów z jodosilanami **H-8** [77] (**P-6**) w której przedstawiono wykorzystanie irydowego układu katalitycznego jako dogodnego narzędzia syntetycznego w otrzymywaniu różnorodnych mono- oraz bis(aryloalkinylo)silanów. Badania te wykazały, że system  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]/\text{NEt}^i\text{Pr}_2$ , nie tylko efektywnie katalizuje otrzymywanie  $\text{Me}_3\text{Si}$ -funkcjonalizowanych pochodnych alkinów, ale z powodzeniem może być stosowany w wydajnej syntezie szerokiej gamy alkinylosilanów posiadających różne grupy sililowe (tabela 3), a także różnorodnych dialkinylosilanów, będących rezultatem sprzęgania terminalnych alkinów z odpowiednimi diiodosilanami (zakres wydajność 95-99%) zgodnie ze schematem 25 **H-8** [77], (**P-6**) (Tabela 4).



$\text{R}_2 = \text{Et}_2, \text{MePh}, \text{Ph}_2$

$\text{R}_3 = \text{Me}_3, \text{Et}_3, \text{Me}_2\text{Ph}$

(25)



Tabela 3. Rezultaty badań sprzęgania terminalnych alkinów z trójpodstawionymi jodosilanami<sup>a</sup>

| Produkt   | Wydajność (%) |
|---|---------------|
| $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiEt}_3$          | 70            |
| $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ | 100 (98)      |
|   | 100 (96)      |
|   | 75            |
|   | 98            |
|   | 100 (97)      |
|   | 73            |
|   | 99            |
|   | 99 (96)       |
|   | 69            |
|   | 98            |
|   | 99 (96)       |
|   | 98 (92)       |

<sup>a</sup> Warunki reakcji: [alkin] : [R<sub>3</sub>SiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 1 : 1.6 : 1.8 : 10<sup>-2</sup>, 80 °C, argon, 24 godz. Konwersja i wydajność były określone na podstawie analizy GC i obliczane metodą standardu wewnętrznego. <sup>b</sup> Wartości liczbowe podane w nawiasach przedstawiają wydajność izolacyjną.

Tabela 4. Rezultaty badań sprzęgania wybranych diiododipodstawionych silanów z fenyloacetylenem<sup>a</sup>

| Product   | Yield (%) <sup>b</sup> |
|---|------------------------|
| $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{Et})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$          | 99                     |
| $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{Ph})(\text{Me})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ | 99 (96)                |
| $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{Ph})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$          | 99 (95) <sup>a</sup>   |

<sup>a</sup> Warunki reakcji: [alkin] : [R<sub>2</sub>SiI<sub>2</sub>] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 2.6 : 1 : 2.8 : 2x10<sup>-2</sup>, 90 °C, argon, 48 h; <sup>a</sup> 100 °C. Konwersja i wydajność były określone na podstawie analizy GC i obliczane metodą standardu wewnętrznego. <sup>b</sup> Wartości liczbowe podane w nawiasach przedstawiają wydajność izolacyjną.

Rezultaty przedstawione w tabeli 3 pokazują, że w optymalnych warunkach, niezależnie od zastosowanego alkinu proces sprzęgania zachodził efektywnie dla wszystkich jodosilanów i prowadził wyłącznie do tworzenia się odpowiednich *C*<sub>sp</sub>-sililofunkcjonalizowanych alkinów. Z szeregu użytych w reakcjach jodosilanów, szczególnie wysokie wydajności oczekiwanych produktów uzyskano dla Me<sub>3</sub>SiI i Me<sub>2</sub>PhSiI (92 – 98%). Jedynie w przypadku zastosowania Et<sub>3</sub>SiI, jako czynnika sililującego wydajność produktów kształtowała się w zakresie 69 – 75%. Należy przypuszczać, że obniżenie wydajności produktów sprzęgania dla tego jodosilanu może być skutkiem występującej zawady sterycznej, wynikającej z obecności trzech grup etylowych przy atomie krzemu, która w znaczący sposób utrudnia aktywację wiązania I-Si≡ przez irydowe centrum rzeczywistego aktywnego katalizatora.

Jednak biorąc pod uwagę wyniki przedstawione w tabeli 3, opracowany sposób otrzymywania

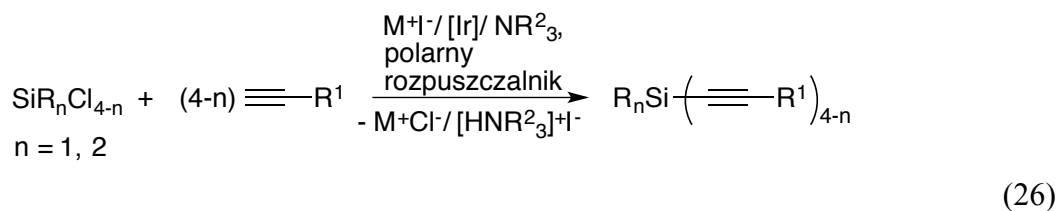
sililowych pochodnych alkinów można uznać za uniwersalny, gdyż z powodzeniem może być on stosowany w sililowaniu różnorodnych terminalnych alkinów, nie tylko niesfunkcjonalizowanych, ale również tych posiadających w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne, takie jak  $-B(OCMe_2CMe_2O)$ ,  $-N(SiMe_3)_2$ .

W przypadku zastosowania jako reagenta  $H_2N$ -funkcyjnego alkinu, możliwe było również otrzymanie oczekiwanego produktu sililowania, nawet sposobem one-pot, czyli w wyniku sekwencji dwóch reakcji przebiegających w jednym układzie reakcyjnym, tj. niekatalitycznego  $N$ -sililowania i katalizowanego kompleksem irydu  $C$ -sililowania.

W dalszym etapie prac wykazano, że układ katalityczny oparty na irydzie z może być z powodzeniem wykorzystywany w syntezie bisalkinyłodipodstawionych silanów, co rozszerza możliwości aplikacyjne odkrytej reakcji i zwiększa portfolio pochodnych krzemowych, które mogą być otrzymywane tą metodą. Jak przedstawiono w tabeli 4, sprzęganie fenyloacetyleny z wybranymi diiododipodstawionymi silanami katalizowane irydem prowadzi do odpowiednich bis(alkinylo)dipodstawionych silanów. W optymalnych warunkach reakcji, dla zastosowanych diiodosilanów całkowitą przemianę wyjściowych reagentów z jednoczesnym, ilościowym wytworzeniem bis(fenyloetynylo)podstawionych związków krzemu obserwowano po upływie 48 godzin. Wybrane przykłady otrzymanych związków bisalkinylowych zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo.

Wysoka aktywność zastosowanego układu katalitycznego na bazie irydu w sprzęgania diiodosilanów ( $R_2SiI_2$ ) z fenyloacetyleny kolejny raz potwierdza wysoki potencjał syntetyczny tej reakcji, nie tylko w syntezie różnych bis(alkinylo)dipodstawionych silanów, ale w dalszej perspektywie otwiera drogę do otrzymywania metodą katalityczną różnorodnych oligomerów etynyleno-silylenowych lub aryleno-etynyleno-silylenowych, jeżeli zamiast terminalnych alkinów zastosowane zostaną pochodne organiczne lub krzemowe zawierające w swojej strukturze dwie grupy etynylove.

Ważnym osiągnięciem prowadzonych badań nad nową, katalityczną metodą syntezy różnorodnych sililowych pochodnych alkinów jest niewątpliwie opracowanie sposobu otrzymywania związków alkinylokrzemowych, który zamiast drogich, nietrwałych oraz trudno dostępnych jodosilanów umożliwia zastosowanie szerokiej gamy znacznie tańszych, powszechnie dostępnych, trwalszych chlorosilanów **H-9** [78]. Metoda ta oparta została o znaną z chemii organicznej reakcję Filkensteina [79], polegającą na nukleofilowym podstawieniu atomów chloru w pochodnej organicznej atomami jodu, podczas reakcji z jodkami metali pierwszej grupy w środowisku polarnego rozpuszczalnika. Według dostępnych doniesień literaturowych, metoda ta jest również efektywna w odniesieniu do chlorosilanów, gdyż umożliwia ona otrzymywanie innych halogenopochodnych krzemowych [80]. Przeprowadzone badania różnorodnych układów umożliwiających generowanie jodosilanów z odpowiednich chlorosilanów wykazały, że najefektywniej proces substytucji przebiega w układzie  $\equiv SiCl/LiI/CF_3C_6H_5$ . Ważnym atutem opracowanej metodyki jest fakt, że proces generowania jodosilanów zachodzi *in situ* w układzie reakcyjnym, w którym jednocześnie znajdują się już pozostałe substraty, tj. alkin, irydowy katalizator oraz amina, zgodnie ze schematem 26.



Opracowana metodologia prowadzenia reakcji sprzęgania terminalnych alkinów z chlorosilanami według sposobu one-pot, umożliwiła efektywną syntezę szerokiej gamy alkinylowych pochodnych krzemowych, również takich które w swojej strukturze posiadają inne reaktywne grupy funkcyjne **H-9** [78], co ilustrują przykłady przedstawione w tabeli 5.

W zoptymalizowanych warunkach reakcji metoda ta umożliwi również syntezę różnorodnych bisalkinylowych pochodnych krzemowych, zawierających w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne takie jak winylową, lub boranylową (patrz tabela 6).

Tabela 5. Rezultaty sprzęgania wybranych winylopodstawionych monochlorosilanów z przykładowymi terminalnymi alkinami <sup>a</sup>

| R <sub>3</sub> SiCl | Alkin                   | Produkt | Wydajność (%) |
|---------------------|-------------------------|---------|---------------|
|                     | Ph—C≡C—                 |         | 100 (97)      |
|                     |                         |         | 100 (96)      |
|                     |                         |         | 100 (98)      |
|                     | Me <sub>3</sub> Si—C≡C— |         | 100 (96)      |

<sup>a</sup> Warunki reakcji: [R<sub>3</sub>SiCl] : [R<sup>1</sup>C≡CH] : [LiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 1 : 1.4 : 1.2 : 1.6 : 10<sup>-2</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, 90°C, argon, 24h. Konwersja i wydajność były określane na podstawie analizy GC i obliczane metodą standardu wewnętrznego. <sup>b</sup> Wartości liczbowe w nawiasach przedstawiają wydajność izolacyjną.

Tabela 6. Rezultaty sprzęgania dichloropodstawionych związków krzemu z wybranymi terminalnymi alkinami metodą *one-pot* <sup>a</sup>

| Cl-[Si]-Cl | Alkin                   | Produkt | Wydajność (%) |
|------------|-------------------------|---------|---------------|
|            | Ph—C≡C—                 |         | 100 (97)      |
|            |                         |         | 98 (95)       |
|            |                         |         | 92 (90)       |
|            | Me <sub>3</sub> Si—C≡C— |         | 100 (96)      |
|            |                         |         | 97 (95)       |
|            |                         |         | 99 (96)       |

|  |           |  |          |
|--|-----------|--|----------|
|  |           |  | 95 (90)  |
|  |           |  | 93 (87)  |
|  | Ph—C≡C    |  | 100 (96) |
|  | Me3Si—C≡C |  | 100 (97) |
|  |           |  | 95 (88)  |
|  | Ph—C≡C    |  | 65 (60)  |
|  | Me3Si—C≡C |  | 70 (68)  |

<sup>a</sup> Warunki reakcji: [SiR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : [R<sup>1</sup>C≡CH] : [LiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 1 : 2.8 : 2.4 : 3.2 : 2x10<sup>-2</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, 90°C, argon, 24 godz. <sup>b</sup> [SiR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : [R<sup>1</sup>C≡CH] : [LiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 1 : 2.06 : 2.4 : 3.2 : 2x10<sup>-2</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, 90°C, argon, 24 godz. Konwersja i wydajność były określane na podstawie analizy GC i obliczane metodą standardu wewnętrznego. <sup>c</sup> Wartości w nawiasach przedstawiają wydajność izolacyjną.

Podczas prac nad optymalizacją warunków reakcji one-pot okazało się, że w przypadku zastosowania trzykrotnego nadmiaru Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> lub stechiometrycznej ilości Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> w stosunku do wyjściowego alkinu możliwe jest otrzymanie monoalkinylowych pochodnych krzemowych zawierających jeden podstawnik chlorowy połączony z atomem krzemu, zgodnie ze schematem 27 (tabela 7).

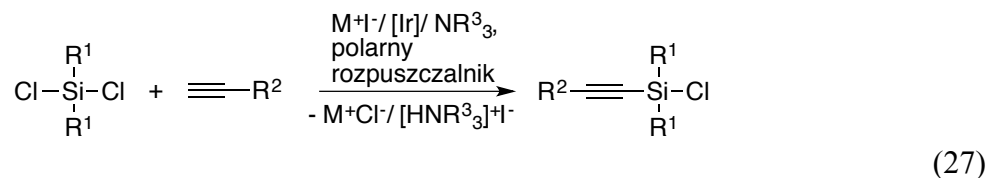


Tabela 7. Selektowne monosprzęganie dichlorodipodstawionych silanów z wybranymi alkinami<sup>a</sup>

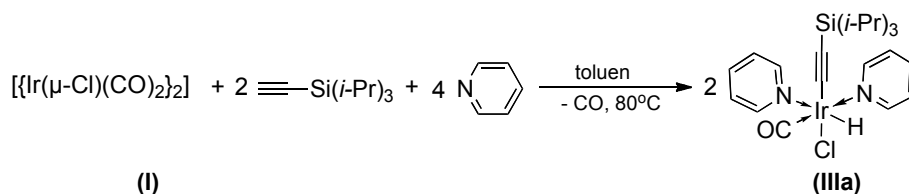
| R <sup>1</sup> <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> | Alkin                  | Produkt | Wydajność (%)        |
|---|------------------------|---------|----------------------|
|   | Ph—C≡C                 |         | 75 (65)              |
|   |                        |         | 94 (90) <sup>b</sup> |
|   | Me <sub>3</sub> Si—C≡C |         | 70 (60)              |
|   |                        |         | 90 (85) <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> Warunki reakcji: [SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : [R<sup>2</sup>C≡CH] : [LiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 3 : 1 : 1 : 1.6 : 2x10<sup>-2</sup>, 90 °C, argon, 48 godz. <sup>b</sup> [SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : [R<sup>2</sup>C≡CH] : [LiI] : [NEt(*i*-Pr)<sub>2</sub>] : [Ir] = 1 : 1 : 1 : 1.6 : 2x10<sup>-2</sup>. Konwersja i wydajność były określane na podstawie analizy GC i obliczane metodą standardu wewnętrznego. <sup>c</sup> Wartości w nawiasach przedstawiają wydajność izolacyjną.

Należy zaznaczyć, że otrzymanie tego typu pochodnych krzemowych nie jest szczególnie trudne dla doświadczanego chemika syntetyka, jednak bardzo czasochłonne z uwagi na wieloetapowość dostępnych metod i konieczność izolacji wszystkich produktów pośrednich na każdym etapie syntezy. Jednakże, opracowana przez mnie metoda umożliwi syntezę tego typu pochodnych w jednym etapie z wykorzystaniem reagentów dostępnych komercyjnie.

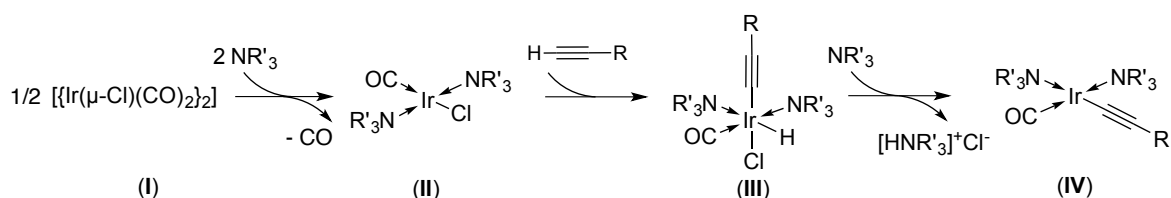
Zwieńczeniem prac nad odkrytą reakcją było przeprowadzenie szczegółowych badań mechanizmu reakcji silylowania halogenosilanami związków zawierających wiązanie H-C $\equiv$ Si katalizowanej prekursorem  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$  co przedstawiono w pracach **H-7** [76] oraz **H-9** [78]. Szereg przeprowadzonych reakcji ekwimolarnych wyjściowego prekursora  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$  oraz innych dobrze zdefiniowanych związków koordynacyjnych irydu(I) z poszczególnymi substratami reakcji dostarczyły niepodważalnych dowodów na temat reakcji elementarnych zachodzących podczas cyklu katalitycznego, prowadzących do produktu silylowania terminalnych alkinów.

Reakcja stechiometryczna wymienionego wyżej kompleksu karbonylowego irydu(I) z  $\text{HC}\equiv\text{CSi}^i\text{Pr}_3$ , w obecności pirydyny, dostarczyła bezpośredniego dowodu na przebieg procesu sprzęgania przebiegającego poprzez aktywację wiązania H-C $\equiv$ Si w wyjściowym alkinie. W rezultacie otrzymano kompleks alkinylo-hydrydowy (schemat 28), który scharakteryzowano spektroskopowo a jego budowę potwierdzono analizą rentgenostrukturalną.



(28)

Dalsze badania reakcji, wyżej wymienionego prekursora karbonylowego, w sekwencji reakcji z poszczególnymi substratami  $\text{NEtPr}_2/\text{HC}\equiv\text{CSi}^i\text{Pr}_3/\text{Me}_3\text{SiI}$  dostarczyły dodatkowych informacji dotyczących katalizy badanego procesu, który jak wykazano wcześniej zachodzi poprzez aktywację wiązania H-C $\equiv$ Si. A zatem, w wyniku utleniającej addycji tego wiązania do kompleksu (II), utworzony zostaje związek pośredni (III), który w kolejnym proponowanym etapie ulega procesowi dehydrohalogenacji w obecności nadmiaru trzeciorzędowej aminy, prowadząc do otrzymania kwadratowego-płaskiego kompleksu (IV) wraz z wydzieleniem soli amoniowej, jak przedstawiono na schemacie 29.

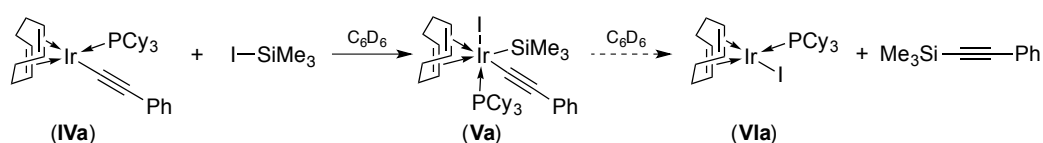


(29)

W następnej fazie cyklu katalitycznego następuje aktywacja wiązania I-Si $\equiv$  jodosilanu, która teoretycznie może przebiegać dwojako, tj. poprzez metatezę wiązań pojedynczych lub

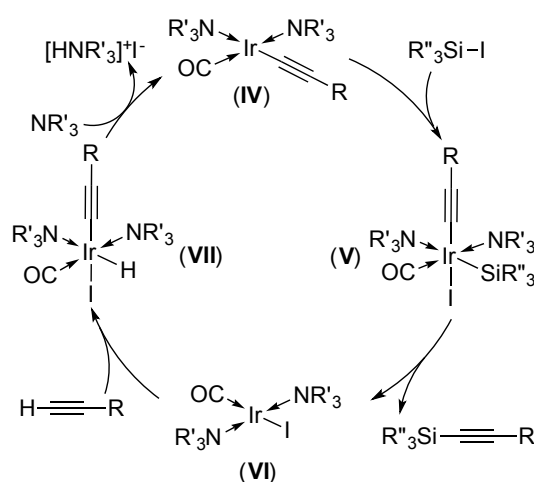
utleniającą addycję wiązania I-Si≡ do atomu centralnego. Jednakże, badania reakcji sekwencyjnych nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, którą drogą faktycznie przebiega ten etap mechanizmu, gdyż stechiometryczne reakcje wyjściowego prekursora z jodotrimetylosilanem prowadziły wyłącznie do otrzymania produktów sililującego sprzęgania i odtworzenia związku irydu(I) o strukturze analogicznej do kompleksu (II). W celu uzupełnienia brakującej wiedzy na temat przebiegu aktywacji jodosilanów w reakcji sililującego sprzęgania z terminalnymi alkinami, podjęto próby przeprowadzenia reakcji stechiometrycznych dobrze zdefiniowanego alkynylowego kompleksu irydu(I) z jodotrimetylosilanem.

W tym celu reakcji poddano dobrze zdefiniowany kompleks [Ir(cod)(C≡CPh)(PCy<sub>3</sub>)] z Me<sub>3</sub>SiI, zgodnie z poniższym schematem, badając zachodzące zmiany przy pomocy spektroskopii <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i <sup>31</sup>P NMR.



(30)

Utworzenie kompleksów o strukturach (III) i (IV) potwierdza zdolność irydowego układu katalitycznego do aktywacji wiązania H-C<sub>sp</sub>, natomiast potwierdzone badaniami spektroskopowymi tworzenie się kompleksu (V) w wyniku utleniającej addycji jodosilanu oraz w dalszym etapie eliminacja produktu sprzęgania z utworzeniem kompleksu (VI) umożliwiły zaproponowanie mechanizmu badanej reakcji przedstawionego na schemacie 31, H-7 [76] i H-9 [78].



(31)

### 3.7. Podsumowanie

Program badawczy niniejszej rozprawy habilitacyjnej, wpisując się w aktualne trendy nowoczesnej chemii koordynacyjnej i katalizy, obejmuje syntezę oryginalnych kompleksów irydu(I), badania ich reaktywności oraz wykorzystanie ich potencjału katalitycznego w opracowaniu nowych katalitycznych metod syntetycznych, umożliwiających otrzymywanie

różnorodnych nowych związków organicznych oraz pochodnych krzemowych z wykorzystaniem aktywacji pojedynczych wiązań w cząsteczkach różnego typu reagentów, np. H-E (gdzie E = H, OR, SiR<sub>3</sub>, C≡CR) oraz X-SiR<sub>3</sub> (gdzie X = Cl, Br, I). Istotą prowadzonych badań było, poszerzenie wiedzy na temat procesów elementarnych, zachodzących pomiędzy dobrze zdefiniowanymi irydowymi prekursorami i wybranymi reagentami, a w konsekwencji opracowanie schematów katalizy znanych oraz nieodnotowanych w literaturze reakcji katalitycznych.

***Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej pracy habilitacyjnej należy zaliczyć:***

1. Syntezę nowych płaskich-kwadratowych siloksyłowych kompleksów irydu(I), stabilizowanych karbenowym ligandem IMes i zbadanie ich aktywności w modelowych reakcjach redukcji ketonów 2-propanolem poprzez katalityczne przeniesienie atomów wodoru oraz uwodornienia wewnętrznych alkenów. Badania tego ostatniego procesu są szczególnie istotne w kontekście przygotowania stałych, irydowych katalizatorów uwodornienia alkenów, poprzez immobilizację na powierzchni krzemionki dobrze zdefiniowanych siloksylo-karbenowych prekursorów irydowych o znanej aktywności i selektywności w hydrogenacji nienasyconych węglowodorów.
2. Syntezę nowych dwurdzeniowych siloksyłowych kompleksów irydu(I) i rhodu(I) z mostkowymi ligandami siloksyłowymi o różnej zawadzie przestrzennej, rozwiązanie ich struktur na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz dyskusję wpływu rozmiarów ligandów mostkowych na parametry geometryczne cząsteczek tychże kompleksów oraz ich obraz spektroskopowy w oparciu o analizę porównawczą otrzymanych oraz znanych dwurdzeniowych kompleksów obydwu metali. Znajomość wpływu rozmiarów ligandów na parametry geometryczne układu koordynacyjnego metalu ma szczególnie istotne znaczenie w kontekście otrzymywania kompleksów immobilizowanych na powierzchni krzemionki i występowania podobnych wpływów na otoczenie centrum metalicznego makroliganda, jakim jest powierzchnia materiału krzemionkowego. W większości procesów katalitycznych dostępność atomu metalu dla cząsteczek reagentów determinowana jest rozmiarem przyłączonych do niego ligandów, które mają decydujący wpływ na dostępność centrum metalicznego dla poszczególnych reagentów, jak również na aktywność i selektywność całego układu katalitycznego.
3. Niewątpliwie ważnym osiągnięciem niniejszej pracy jest wykazanie bardzo wysokiej aktywności monordzeniowych fosfinowo-siloksyłowych kompleksów irydu(I) w hydrosililowaniu winylosilanów, na przykładzie reakcji modelowej addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych, jak również w układzie polimerowym, jako potencjalnie alternatywnych dla związków platyny, katalizatorów procesu sieciowania kauczuków silikonowych.
4. Wykazanie dużego potencjału syntetycznego dwurdzeniowych kompleksów siloksyłowych irydu(I) w katalitycznej inkorporacji trójpodstawionych silanów oraz tlenku węgla do terminalnych alkenów, na przykładzie winylosilanów oraz styrenu i jego pochodnych, prowadzącej do odpowiednich eterów silylowych enoli acylosilanów, bardzo ciekawych związków o specyficznej reaktywności, umożliwiających syntezę rozmaitych związków organicznych lub pochodnych krzemowych. Opracowanie mechanizmu tej reakcji, który

dotychczas nie był znany, a także zachodzących w układzie reakcyjnym procesów ubocznych, na podstawie syntezy pośrednich związków koordynacyjnych oraz badań spektroskopowych reakcji stechiometrycznych wybranych związków irydowych z poszczególnymi reagentami.

5. Odkrycie nowej, uniwersalnej, o bardzo dużym potencjale syntetycznym reakcji sprzężenia terminalnych alkinów z jodosilanami, katalizowanej karbonylowym kompleksem irydu(I), umożliwiającej otrzymywanie różnorodnych sililofunkcjonalizowanych alkinów. Opracowanie metodologii one-pot otrzymywania tego typu pochodnych z wykorzystaniem szerokiej gamy, łatwo dostępnych, trwalszych i znacznie tańszych chlorosilanów. Udowodnienie najważniejszych etapów cyklu katalitycznego, tj. aktywacji wiązań H-C<sub>sp</sub> i ≡Si-I, na podstawie syntezy pośrednich irydowych związków koordynacyjnych oraz badań spektroskopowych reakcji stechiometrycznych wybranych, dobrze zdefiniowanych kompleksów irydu(I) z poszczególnymi substratami reakcji umożliwiło opracowanie mechanizmu tego nowego procesu.

### 3.8. Literatura cytowana

- [1] (a) J.A. Osborn, G. Wilkinson, J.F. Young, *Chem. Commun.* **1965**, 17; (b) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, A, 1711.
- [2] D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 255 (wraz cytowanymi w niej odnośnikami).
- [3] W. S. Knowles, *Adv. Synth. and Catal.* **2003**, 345, 3 (wraz cytowanymi w niej odnośnikami).
- [4] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2784
- [5] W. Strohmeier, H. Steigerwald, M. Lukacs, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 144, 135.
- [6] (a) R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, G.E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 183; (b) R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331; (c) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2897; (d) S.J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1402; (e) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3272; (f) K. Källström, I. Munslow, P.G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3194; (g) T.-Y. Yue, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13692; (h) G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675.
- [7] (a) T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2289; (b) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3425; (c) M.N. Cheemala, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3089; (d) C. Moessner, C. Bolm *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7564; (e) S.-F. Zhu, J.-B. Xie, Y.-Z. Zhang, S. Li, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12886; (f) H.U. Blaser, H.P. Buser, R. Häusel, H.P. Jalett, F. Spindler *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 34; (g) M.T. Reetz, O. Bondarev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4523.
- [8] (a) T. Yamagata, H. Tadaoka, M. Nagata, T. Hirao, Y. Kataoka, V. Ratovelomana, J.P. Genêt K. Mashima, *Organometallics* **2006**, 25, 2505; (b) T. Morimoto, N. Suzuki, K. Achiwa *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 183; (c) G. Zhu, X. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2415; (d) T. Morimoto, N. Suzuki, K. Achiwa, *Heterocycles* **1996**, 43, 2557.
- [9] (a) M.T. Reetz, X. Li, *Chem. Commun.* **2006**, 2159; (b) W.-B. Wang, S.-M. Lu, P.-Y. Yang, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10536; (c) S.-M. Lu, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 905; (d) L. Xu, K.H. Lam, J. Ji, J. Wu, Q.-H. Fan, W.-H. Lo, A.S.C. Chan, *Chem. Commun.* **2005**, 1390; (e) K.H. Lam, L. Xu, L. Feng, Q.-H. Fan, F.L. Lam,



- W.-G. Lo, A.S.C. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1755; (f) W.-J. Tang, S.-F. Zhu, L.-J. Xu, Q.-L. Zhou, Q.-H. Fan, H.-F. Zhou, K. Lam, A.S.C. Chan, *Chem. Commun.* **2007**, 613.
- [10] S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, *311*, 642.
- [11] (a) A.C. Hillier, H.M. Lee, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4246; (b) J.R. Miecznikowski, R.H. Crabtree, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2857; (c) D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajaseelan, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2007**, *26*, 1226; (d) R. Hodgson, R.E. Douthwaite, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5822; (e) E. Mas-Marza, J.A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729.
- [12] (a) F. Hanasaka, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 1490; (b) A.C. Marr, C.L. Pollock, G.C. Saunders, *Organometallics* **2007**, *26*, 3283.
- [13] L.A. Oro, C. Claver (eds.), *Iridium Complexes in organic synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, chapter 14, p. 345
- [14] J.A. Reichl, D.H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 197.
- [15] B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374.
- [16] (a) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (eds Z. Rappoport and Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, **1998**, Chichester, Chapter 29; (b) B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, **1992**, Oxford; (c) B. Marciniak *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (eds B. Cornils and W.A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, Weinheim, Chapter 2.6; (d) B. Marciniak, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 155; (e) B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, in: B. Marciniak (Ed.), *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**, Berlin, pp. 410; (f) B. Marciniak, K. Posala, I. Kownacki, M. Kubicki, R. Taylor, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1935; (g) A. Kownacka, I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, R. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 132; (h) B. Marciniak, A. Kownacka, I. Kownacki, R. Taylor, *Appl. Catal. A: General*, **2014**, *486*, 230.
- [17] C.S. Cund, B.M. Kingston, M.F. Lappert, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1973**, *11*, 253.
- [18] A. Nashiwaki, A. Kiyomori, JP 096086 (**2003**).
- [19] J.M. Quirk, B. Kanner, US Patent 4658050 (**1987**).
- [20] (a) F. Kropfgans, A. Frings, EP0709392 A1 (**1996**); (b) T. Kubota, A. Yamamoto, JP270278 (**1993**); (c) F. Baumann, M. Hoffmann, DE102004052424 (**2006**).
- [21] M.J. Fernandez, M.A. Esteruelas, M.S. Jimenez, L.A. Oro, *Organometallics* **1986**, *5*, 1519.
- [22] (a) R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *Organometallics* **1991**, *10*, 415; (b) M.J. Fernandez, L.A. Oro, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 7; (c) R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984.
- [23] J. Cipot, M.J. Ferguson, M. Straditto, *Inorg. Chimica Acta* **2006**, *359*, 2780.
- [24] J. Cipot, R. McDonald, M.J. Ferguson, G. Schatte, M. Straditto, *Organometallics*, **2007**, *26*, 594.
- [25] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Chem. Soc. D – Chem. Commun.* **1990**, 1056.
- [26] M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, E. Oñate, L.A. Oro, L. Rodriguez, *Organometallics*, **1996**, *15*, 823.
- [27] V.S. Sridevi, W.Y. Fan, W.K. Leong, *Organometallics* **2007**, *26*, 1157.
- [28] R. Shimizu, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 907.

- [29] (a) W.A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S.D. Hoffman, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, *25*, 2449; (b) A.R. Chianese, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2005**, *24*, 4432; (c) T. Chen, X.-G. Liu, M. Shi, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4874; (d) Y. Nishibayashi, K. Segawa, J.D. Singh, S. Fukuzawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics* **1996**, *15*, 370; (e) D. Cuervo, J. Diez M.P. Gamasa, J. Gimeno, P. Paredes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 599; (f) I. Karame, M.L. Tommasino, M. Lemaire, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, *196*, 137; (g) S.R. Klei, T. Don Tilley, R. Bergman, *Organometallics* **2002**, *21*, 4648.
- [30] (a) L.D. Field, B.A. Messerle, S.L. Rumble, *Eur. J. Org. Chem* **2005**, 2881; (b) L.D. Field, B.A. Messerle, S.L. Wren, *Organometallics* **2003**, *22*, 4393; (c) I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2271.
- [31] C.M. Crudden, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3091.
- [32] E. Mieczynska, A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, I. Kownacki, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2005**, *237*, 246.
- [33] F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077.
- [34] W.A. Gustavson, P.S. Epstein, M.D. Curtis, *Organometallics* **1982**, *1*, 884.
- [35] (a) T. Ishiyama, K. Sato, Y. Nishio, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5346; (b) T. Saiki, Y. Nishio, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Organometallics* **2006**, *25*, 6068; (c) T. Ishiyama, K. Sato, Y. Nishio, T. Saiki, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2005**, 5065.
- [36] (a) S.N. Blacburn, S.N. Haszeldine, R.V. Parish, J.H. Setchfi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 329; (b) J. Dwyer, H.S. Hilal, R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 191.
- [37] X.L. Luo, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527.
- [38] L.D. Field, B.A. Messerle, M. Rehr, L.P. Soler, T.W. Hambley, *Organometallics* **2003**, *22*, 2387.
- [39] Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang, P.H. Lee, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1741.
- [40] (a) C. Fischer, E.M. Carreira, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4319; (b) S. Sakaguchi, T. Mizuta, M. Furuwan, T. Kubo, Y. Ishii, *Chem. Commun.* **2004**, 1638.
- [41] Y. Yamazaki, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1316.
- [42] (a) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943; (b) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374; (c) M. Majchrzak, S. Kostera, M. Kubicki, I. Kownacki, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 15535; (d) G. Burdzinski, M. Bayda, G.L. Hug, M. Majchrzak, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Luminescence* **2011**, *131*, 577; (e) M. Ludwiczak, M. Majchrzak, B. Marciniak, M. Kubicki, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1456; (f) P. Zak, B. Marciniak, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 887-891; (g) M. Bayda, G.L. Hug, J. Lukaszewicz, M. Majchrzak, B. Marciniak, B. Marciniak, *Photochem. and Photobiolo. Scien.* **2009**, *8*, 1667; (h) M. Bayda, M. Majchrzak, K. Wieczorek, H. Kozubek, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* **2008**, *195*, 30-38; (i) M. Majchrzak, M. Ludwiczak, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Pol. Sci., Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 127.
- [43] (a) B. Marciniak, P. Krzyżanowski, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 261; (b) P. Krzyżanowski, M. Kubicki, B. Marciniak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1; (c) B. Marciniak, P. Krzyżanowski, M. Kubicki, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4233; (d) B. Marciniak, I. Kownacki, A. Franczyk, M. Kubicki, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5073.
- [44] (a) B. Marciniak, P. Błazejewska-Chadyniak, M. Kubicki, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1292; (b) B. Marciniak, E. Walczuk-Gusciora, P. Błazejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 165; (c) B. Marciniak, E. Walczuk-Gusciora, C. Pietraszuk, *Organometallics* **2001**,

20, 3423.

- [45] (H-1) B. Marciniak, I. Kownacki, Transformations of (organo)silicon compounds catalyzed by iridium complexes, in *Iridium Complexes in organic synthesis* (Luis A. Oro, Carmen Claver, eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, chapter 14, p. 345-388.
- [46] (a) I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3015; (b) B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics* **2002**, *21*, 3263; (c) I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 301.
- [47] (a) G. C. Bruce, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3879; (b) K. J. Covert; P. T. Wolczanski, S. A. Hill, P. J. Krusic, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 66; (c) L. J. C. Chamberlain, J. Huffman, I. P. Keddington, P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 805; (d) B. D. Steffey, P. E. Fanwick, P. Rothwell, *Polyhedron* **1990**, *9*, 963; (e) O. W. Steward, D. R. Fussaro, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, C28; (f) S. Shambayatei, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6155; (g) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1984**, *3*, 977; (h) M. Nandi, D. Rhubright, A. Sen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3066.
- [48] (a) E. A. Quadrelli, J.-M. Basset, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 707; (b) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
- [49] (a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2205; (b) L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19; (c) F. J. Feher, T.A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239; (d) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman in *Heterosiloxanes (M.E. Volpin, ed.) Soviet Scientific Review, Supplement Series Chemistry, vol. 1, 1988*; (e) H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 201; (f) M. Baier, P. Bissinger, J. Blumel, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 947; (g) A. K. McMullen, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3772; (h) Yu. T. Struchhov, S.V. Lindeman, *J. Organometal. Chem.* **1995**, *488*, 9.
- [50] (a) B. Marciniak, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 301; (b) B. Marciniak, in: *Education in Advanced Chemistry*, (Eds: A. Trzeciak, P. Sobota), **2005**, vol. 9, 195.
- [51] (a) R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525; (b) H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25.
- [52] A. Theolier, A.K. Smith, M. Leconte, J.M. Basset, G.M. Zanderighi, R. Psaro, R. Ugo, *J. Organometal. Chem.* **1980**, *191*, 415.
- [53] P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3335.
- [54] J. T. Poulton, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5490.
- [55] (a) F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes* (Ed. Reidel), Boston, **1985**; (b) Y. Iwasawa (Ed. Tailoral) *Metal Catalysts* (Ed. Reidel), Boston, **1986**; (c) F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850.
- [56] (a) B. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Łęszczak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 541; (b) B. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, H. Maciejewski, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 304; (c) B. Marciniak, K. Szubert, R. Fiedorow, I. Kownacki, M. J. Potrzebowski, M. Dutkiewicz, A. Franczyk, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2009**, *310*, 9; (d) B. Marciniak, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Szubert, *Well-defined surface rhodium siloxide complexes and their application to catalysis in Modern Surface, Organometallic Chemistry* (J.M. Basset et al., eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, chapter, 7, pp. 293-312.

- [57] (H-2) I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. Marciniac, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 321.
- [58] (H-3) I. Kownacki, M. Kubicki, P. Błażejewska-Chadyniak, *Polyhedron* **2013**, 53, 26.
- [59] (a) A. Kálmán, G. Argay, D. Scharfenberg-Pfeiffer, E. Höhne, B. Ribár, *Acta Cryst.* **1991**, B47, 68; (b) M. Kubicki, M. Szafranski, *J. Mol. Struct.* **1998**, 446, 1.
- [60] I. Kownacki, B. Marciniac, M. Kubicki, *Chem. Commun.* **2003**, 76.
- [61] M. Ramm, D. Selent, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 2703.
- [62] D. Selent, M. Ramm, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 135; space group corrected in R. E. Marsh, M. Kapon, S. Hu, F. H. Herbststein, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 62.
- [63] (H-4) I. Kownacki, B. Marciniac, A. Macina, S. Rubinsztajn, D. Lamb *Appl. Catal. A: General* **2007**, 317, 53
- [64] (a) Y. Seki, K. Kawamoto, N. Chatani, A. Hidaka, N. Sonoda, K. Ohe, Y. Kawaskai, S. Murai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 73; (b) S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki, K. Kawamoto, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.* **1979**, 18, 393; (c) T. Murai, E. Yasui, S. Kato, Y. Hatayama, S. Suzuki, Y. Yamasaki, N. Sonoda, H. Kurosawa, Y. Kawasaki, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7938; (d) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 837; (e) S. Murai, Y. Seki, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 197; (f) N. Chatani, Y. Kajikawa, H. Nishimura, S. Murai, *Organometallics* **1991**, 10, 21; (g) N. Chatani, S. Murai, *Synlett* **1996**, 5, 414; (h) N. Chatani, S. Ikeda, K. Ohe, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9710; (i) N. Chatani, Y. Fukumoto, T. Ida, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11614.
- [65] M. Honda, et al. *Tetrahedron* **2002**, 58, 6815.
- [66] W. Chung, M. Omote, J.T. Welch, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7784.
- [67] S.E. Denmark, M. Xie, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7050.
- [68] I. Kuwajima, M. Arai, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4181.
- [69] T. Sato, T. Abe, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 259.
- [70] N. Minami, T. Abe, I. Kuwajima, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, C1.
- [71] T. Sato, M. Arai, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5827.
- [72] (H-5) I. Kownacki, B. Marciniac, K. Szubert, M. Kubicki, *Organometallics* **2005**, 24, 6179.
- [73] (H-6) I. Kownacki, B. Marciniac, P. Eilbracht, *Appl. Catal. A: General* **2010**, 390, 94.
- [74] (a) H. Yamamoto, K. Oshima (Ed.), *Main Group Metals in Organic Synthesis*,; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; (b) E. Negishi (Ed.), *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Wiley-Interscience: New York, **2002**; (c) B. Marciniac, C. Pietraszuk, I. Kownacki, M. Zaidlewicz. Vinyl- and arylsilicon, germanium, and boron compounds in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**, Chapter 2.18., p. 941-1023
- [75] (a) Marciniac, B.; Dudziec, B.; Kownacki, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8180; (b) Dudziec, B.; Marciniac, B. *Organometallics* **2008**, 27, 5598.
- [76] (H-7) I. Kownacki, B. Marciniac, B. Dudziec, M. Kubicki, *Organometallics* **2011**, 30, 2539.
- [77] (H-8) I. Kownacki, B. Orwat, B. Marciniac, A. Kownacka, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 548.
- [78] (H-9) I. Kownacki, B. Orwat, B. Marciniac, *Organometallics* **2014**, 33, 3051
- [79] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1528.
- [80] (a) G.A. Olah, S.C. Narang, B.G. Balaram Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1247; (b) M. Lissel, K. Drechsler, *Synthesis* **1983**, 6, 459; (c) F. Hoffmann, G. Roewer, J. Wagler, *Euro. J. Inorg. Chem.* **2010**, 7, 1133.

#### 4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH

Pracownikiem Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu jestem od dnia 1 września 2002 roku. Przez cały okres zatrudnienia pracowałem na Wydziale Chemii, gdzie wcześniej ukończyłem studia magisterskie i doktoranckie. Droga mojej działalności naukowej nierozzerwalnie związana jest z Zakładem Chemii Metaloorganicznej, gdzie od III roku studiów, w trybie indywidualnym, rozpocząłem pierwsze badania naukowe pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Praca w grupie badawczej Profesora Marcińca – jednym z najlepszych zespołów naukowych o ugruntowanej pozycji międzynarodowej – stworzyła mi nie tylko perspektywę rozwoju naukowego, ale także umożliwiła, poprzez uczestnictwo w konferencjach naukowych, nawiązanie szerokich kontaktów ze środowiskiem naukowym z najlepszych światowych ośrodków badawczych w dziedzinie chemii metaloorganicznej i katalizy homogenicznej. Zagadnienia badawcze realizowane w ramach pracy magisterskiej związane były z syntezą koordynacyjnych połączeń niklu oraz badaniami ich aktywności katalitycznej w reakcjach alkenów z trójpodstawionymi silanami, które przedstawiono komisji egzaminacyjnej w postaci pracy magisterskiej zatytułowanej „*Badania reakcji styrenu z wodorosilanami katalizowanej kompleksami niklu*”. Efektem badań prowadzonych w ramach pracy magisterskiej była publikacja w renomowanym czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. We wrześniu 1997 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM, w trakcie których odbyłem trzymiesięczny staż naukowy w ramach programu Socrates w grupie badawczej prof. L. A. Oro w Saragossie (2000). Tematyka badań realizowanych podczas pobytu na tamtejszym uniwersytecie dotyczyła syntezy jonowych kompleksów irydu(I) oraz ich zastosowania w katalizie procesów zachodzących pomiędzy terminalnymi alkinami i trójpodstawionymi silanami.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej koncentrowały się na syntezie nowych, koordynacyjnych połączeń Co(I) oraz Ir(I) stabilizowanych ligandami krzemooorganicznymi zarówno analizie ich struktury z wykorzystaniem technik spektroskopowych i analizie rentgenostrukturalnej, jak również reaktywności oraz aktywności katalitycznej w procesach prowadzących do różnorodnych nowych pochodnych krzemowych. Prace nad aktywnością katalityczną kompleksów wyżej wymienionych metali, w głównej mierze skoncentrowane były na procesach przebiegających poprzez aktywację wiązań  $H-Csp^2$  i  $\equiv Si-Csp^2$ , odpowiednio w alkenach i winylosilanach, których efektem było opracowanie efektywnych metod otrzymywania nienasyconych związków krzemowych. Ważnym aspektem prowadzonych prac były również spektroskopowe badania reaktywności wybranych prekursorów kobaltowych i irydowych z poszczególnymi substratami reakcji, które umożliwiły zaproponowanie schematów katalizy procesów przebiegających w obecności tych prekursorów. Efektem tych prac była rozprawa doktorska zatytułowana „*Synteza, struktura, reaktywność i aktywność katalityczna kompleksów kobaltu(I) i irydu(I) z ligandami krzemooorganicznymi*”, za którą uzyskałem wyróżnienie Dziekana Wydziału Chemii, w kategorii „Najlepsza praca doktorska”, jak również Nagrodę Prezesa Rady Ministrów, a zebrane w niej rezultaty były przedmiotem pięciu publikacji w recenzowanych, czasopismach międzynarodowych. Równolegle podczas studiów doktoranckich uczestniczyłem w pracach badawczych nad reakcjami polihydrosililowania, realizowanych w ramach projektu NATO „*Novel Membrane Materials and Membranes for Separation of Hydrocarbons in Natural and Petroleum Gas*” (No. 972638), których efektem miało być

opracowanie efektywnych katalitycznych metod otrzymywania nowych polimerów karbosilanowych do zastosowań w przygotowaniu membran do separacji węglowodorów znajdujących się w gazie ziemnym.

Po uzyskaniu stopnia naukowego, 1 września 2002 roku zostałem mianowany na etat adiunkta na Wydziale Chemii UAM. Tematyka badawcza projektów realizowanych przeze mnie po uzyskaniu stopnia doktora była związana z opracowaniem nowych koordynacyjnych połączeń irydu(I) i poszukiwaniu nowych zastosowań dla związków tego metalu w procesach prowadzących do nowych pochodnych krzemowych, jak również wykorzystanie potencjału katalitycznego związków irydu w opracowaniu nowych procesów prowadzących do znanych oraz nowych materiałów opartych na krzemie. Wybrane rezultaty badań poświęconych syntezie związków irydu i ich zastosowaniu w procesach znanych oraz nowych procesach katalitycznych zachodzących poprzez aktywację wiązań w różnego typu reagentach są przedmiotem mojej rozprawy habilitacyjnej.

Obszarem moich zainteresowań były w szczególności badania mechanistyczne katalizowanych kompleksami Ru(II) przemian zachodzących pomiędzy winylowymi pochodnymi germanu i alkenami prowadzącymi do nowych nienasyconych pochodnych germylowych, a także procesu sililującego sprzęgania winylosilanów z terminalnymi alkinami umożliwiającym otrzymywanie szerokiej gamy sililofunkcjonalizowanych alkinów.

Równolegle zaangażowany byłem w badania polegające na immobilizacji na powierzchni krzemionki dobrze zdefiniowanych homogenicznych siloksylowych połączeń Rh(I), prowadzące do syntezy stałych katalizatorów rodowych typu „single site” oraz zastosowanie tego typu katalizatorów w syntezie pochodnych krzemowych w oparciu o reakcję hydrosililowania.

Moja działalność naukowa z obszaru chemii koordynacyjnej i katalizy w znacznym stopniu poświęcona była również aspektom prób implementacji opracowanych przez nas nowych katalizatorów platynowych stabilizowanych różnorodnymi ligandami fosforowymi w wielkotonażowych procesach przemysłowych, np. sieciowaniu kauczuków silikonowych. Zagadnienia badawcze dotyczące tej problematyki były realizowane w ramach projektów badawczych finansowanych przez zagraniczny koncerny GE Silicones (Momentive Performance), a rezultaty tych prac były przedmiotem trzech europejskich zgłoszeń patentowych oraz dwóch publikacji w *Appl. Catal. A: Genaral*.

Wymiernym efektem mojej pracy naukowej w latach 2002 - 2006 jest 10 artykułów, opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych. Jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM, odbyłem roczny podoktorski staż naukowy na Uniwersytecie Technicznym w Dortmundzie, w zespole prof. Petera Eilbrachta (listopad 2006 – październik 2007) w ramach programu stypendialnego Kolumb, finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. Celem naukowym badań prowadzonych w ramach tego stażu było rozpoznanie aktywności katalitycznej różnorodnych kompleksów irydu(I), w szczególności siloksylowych połączeń tego metalu, w procesach zachodzących pomiędzy trójpodstawionymi silanami i alkenami w obecności gazowego CO pod ciśnieniem, tj. sililokarbonylacji. Zadania badawcze obejmowały optymalizację warunków w takim stopniu, aby proces tworzenia oczekiwanych produktów przebiegał najefektywniej i umożliwiał wykorzystanie tej metody oraz katalizatorów irydowych w syntezie nowych pochodnych krzemowych.

Po zakończeniu stażu, czyli od 2007 roku, kontynuowałem pracę nad rozprawą habilitacyjną w ramach grantów badawczych kierowanych przez prof. Bogdana Marcińca. Jednocześnie, w

ramach projektu finansowanego przez koncern Dow Corning Co., prowadziłem i koordynowałem prace nad poszukiwaniem nowych katalizatorów sieciowania kauczuków silikonowych, opartych na Pt, Fe, Ru, Co, czego efektem są amerykańskie zgłoszenia patentowe, jak również publikacje w renomowanych czasopismach, takich jak *ChemCatChem*, *Appl. Catal. A: General*, *J. Organomet. Chem.*. Obecnie kontynuuję prace w ramach projektu Dow Corning, jednocześnie prowadzę badania nad syntezą nowych cyklometalowanych związków koordynacyjnych irydu(III) w ramach projektu zatytułowanego „Nowe emiterzy fosforescencyjne dla organicznych diod elektroluminescencyjnych” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego jestem kierownikiem.

Przez cały okres mojej działalności naukowej aktywnie uczestniczyłem jako wykonawca w licznych projektach naukowych kierowanych przez prof. Bogdana Marcińca, finansowanych przez Komitet Badań Naukowych oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (lista projektów badawczych poniżej) oraz w projektach badawczych finansowanych przez zagraniczne organizacje, np. NATO oraz koncerny przemysłowe (GE Silicones, Dow Corning). Rezultatem tej działalności (2007-2015) jest 19 artykułów naukowych, w których jestem autorem lub współautorem.

W czasie mojej trzynastoletniej pracy na Wydziale Chemii UAM prowadziłem zajęcia dydaktyczne ze studentami I i II roku chemii: proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z syntezy nieorganicznej oraz ćwiczenia laboratoryjne w ramach przedmiotu „Silikony”. Jestem także współautorem trzech skryptów akademickich: „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej” (Wydawnictwo UAM, 2003) oraz „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej i katalizy kompleksami metali” (Wydawnictwo UAM, 2002), „Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska” (Wydawnictwo UAM, 1999). Byłem członkiem komitetów organizacyjnych konferencji naukowych: 16<sup>th</sup> International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005), 5<sup>th</sup> International School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis" (Poznań-Rosnówko, sierpień 2005) i 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (Poznań, lipiec 2010).

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: 33 publikacje o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. impact factor, IF) równym 127,806; 18 patentów, 8 zgłoszeń patentowych, 3 wystąpienia ustne oraz łącznie 65 komunikatów prezentowanych na sympozjach międzynarodowych (47) oraz konferencjach krajowych (18). Łączna liczba cytowań wg. bazy *Web of Science* (bez autocytowań) wynosi 299: indeks Hirscha (bez autocytowań)  $h = 14$ .

Jednocześnie jestem współautorem rozdziałów w czterech monografiach poświęconych syntezie i zastosowaniom związków metaloorganicznych w różnego typu przemianach stechiometrycznych oraz katalitycznych, a mianowicie: „Transformations of (organo)silicon compounds catalyzed by iridium complexes w *Iridium Complexes in organic synthesis* (Luis A. Oro, Carmen Claver, eds.), (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009) (H-1), rozdziału pt.: Well-defined surface rhodium siloxide complexes and their application to catalysis w *Modern Surface, Organometallic Chemistry* (J.M. Basset et al., eds.), (Wiley-VCH, Weinheim, 2009), chapter, 7, a także w Vinyl- and arylsilicon, germanium, and boron compounds w *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, (A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor, Eds.), (Elsevier Science, Amsterdam 2005), Chapter 2.18., a także Late transition metal (Co, Rh, Ir) – siloxide complexes – synthesis, structure and application to catalysis w "*Perspectives in*

*Organometallic Chemistry*", Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (C.G.Screttas&B.R.Steele eds), **2003**

W ciągu ostatnich lat dwukrotnie otrzymałem zespołową nagrodę Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (w roku akademickim 2007/2008 oraz 2009/2010).

## **5. DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA**

Opublikowane artykuły naukowe wymieniono w kolejności chronologicznej. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono dodatkowo pogrubionymi dużymi symbolami np. **H-1**. Impact factor (IF) czasopism podano według danych z 2014 roku (dane opublikowane 06.09.2014, edycja z 2013 roku).

### **5.1. Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora**

1. Bogdan Marciniak, Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**

Dehydrogenative coupling of styrene with trisubstituted silanes catalyzed by nickel complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, 135, 223

IF = 3.679 (5-letni IF = 3.356)

2. Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Dariusz Chadyniak

Photochemically induced insertion of an olefin into the Co-Si bond; The key step for silylative coupling with vinylsubstituted organosilicon compounds

*Inorganic Chemistry Communication* **1999**, 2, 581

IF = 2.062 (5-letni IF = 1.838)

3. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**

Catalysis of hydrosilylation: Part XXXIV. High catalytic efficiency of the nickel equivalent of Karstedt catalyst [ $\{Ni(\eta\text{-CH}_2\text{=CHSiMe}_2)_2O\}_2\{\mu\text{-}(\eta\text{-CH}_2\text{=CHSiMe}_2)_2O\}$ ]

*Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 597, 175

IF = 2.302 (5-letni IF = 2.109)

4. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak

Synthesis and structure of the first cobalt(I)-siloxide complex

*Polyhedron* **2001**, 20, 3015

IF=2.047 (5-letni IF = 2.068)

5. Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki

Synthesis, structure, and reactivity of [ $\{Ir(cod)(\mu\text{-OSiMe}_3)\}_2$ ] with styrene and vinylsilanes: Catalytic activation of the vinylic =C-H bond

*Organometallics* **2002**, 21, 3263

IF = 4.253 (5-letni IF = 3.817)

6. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak

Synthesis and structure of the first monomeric iridium-siloxide complexes

*Inorganica Chimica Acta* **2002**, 334, 301



IF = 2.041 (5-letni IF = 1.991)

## 5.2. Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora

1. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Maciej Kubicki

Alkoxy/siloxy group exchange in the system vinyltrialkoxysilane-iridium(I) siloxide complex  
*Chemical Communications* **2003**, 9, 76

IF = 6.718 (5-letni IF = 6.485); szacowany udział własny 55%

Udział własny: wykonanie w całości badań eksperymentalnych, interpretacja widm NMR, GC/MS, analiza uzyskanych rezultatów, opracowanie części eksperymentalnej i dyskusji wyników do manuskryptu

2. Hieronim Maciejewski, Piotr Pawluc, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Wioletta Maciejewska, Majchrzak Majchrzak

Polycarbosilanes as Precursors of Novel Membrane Materials in *Organosilicon Chemistry V - from Molecules to Materials*, Verlag Chemie, **2003**, pp.641

IF = 0; szacowany udział własny 15%

Udział własny: synteza i charakterystyka spektroskopowa katalizatorów rodowych i irydowych, synteza monomerów krzemowych, opracowanie części eksperymentalnej do manuskryptu

3. **(H-5) Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Maciej Kubicki

Silylcarbonylation of vinylsilanes catalyzed by iridium(I) siloxide complexes  
*Organometallics* **2005**, 24, 6179

IF = 4.253 (5-letni IF = 3.817); udział własny 65%

Udział własny: opracowanie koncepcji oraz harmonogramu badań, samodzielne wykonanie większości prac eksperymentalnych, interpretacja widm NMR, GC/MS, opracowanie części eksperymentalnej i dyskusji wyników do manuskryptu

4. Ewa Mieczyska, Anna M. Trzeciak, Józef J. Ziółkowski, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

Hydroformylation and related reactions of vinylsilanes catalyzed by siloxide complexes of rhodium(I) and iridium(I)

*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 237, 246

IF = 3.679 (5-letni IF = 3.556), szacowany udział własny 15%

Udział własny: synteza siloksylowych kompleksów rodu i irydu, udział w opracowaniu części eksperymentalnej i dyskusji wyników do manuskryptu

5. Piotr Pawluc, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski

Synthesis of phenylene-silylene-ethylene polymers *via* transition metal complex-catalyzed hydrosilylation polymerization

*Applied Organometallic Chemistry*, **2005**, 19, 49

IF=2.017 (5-letni IF = 2.051); szacowany udział własny 20%

Udział własny: synteza i charakterystyka spektroskopowa katalizatorów rodowych i irydowych, synteza monomerów krzemowych, opracowanie części eksperymentalnej do manuskryptu

6. Bogdan Marciniak, Hanna Ławicka, Mariusz Majchrzak, Maciej Kubicki, **Ireneusz**

### **Kownacki**

Synthesis of functionalized vinylgermanes through a new ruthenium-catalyzed coupling reaction, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 244

IF=5.696 (5-letni IF = 5.608); szacowany udział własny 10%

Udział własny: opracowanie wydajnej metody syntezy vinylopodstawionych związków germanu, charakterystyka spektroskopowa otrzymanych pochodnych germylowych

7. Robert Rogalewicz, A. Voelkel, **Ireneusz Kownacki**

Application of HS-SPME in the determination of potentially toxic organic compounds emitted from resin-based dental materials

*Journal of Environmental Monitoring* **2006**, *8*, 377

IF = 2.109 (5-letni IF = 2.133); szacowany udział własny 20%

Udział własny: wykonanie analiz GC/MS oraz interpretacja otrzymanych widm masowych

8. Bogdan Marciniak, Beata Dudzic, **Ireneusz Kownacki**

A new catalytic route for the activation of sp-hybridized carbon-hydrogen bonds

*Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8180

IF = 11.336 (5-letni IF = 11.700); szacowany udział własny 20%

Udział własny: planowanie badań stechiometrycznych, interpretacja danych spektroskopowych oraz opracowanie wyników do manuskryptu

9. **(H-4) Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Anna Macina, Sławomir Rubinsztajn, D. Lamb

Catalytic activity of iridium siloxide-complexes in cross-linking of silicones

*Applied Catalysis A: General* **2007**, *317*, 53

IF = 3.674 (5-letni IF = 4.038), udział własny 60%, opracowanie koncepcji badań i eksperymentów, synteza siloksylowych kompleksów irydu(I), badania molekularnej reakcji modelowej oraz układów polimerowych, opracowanie rezultatów badań katalitycznych, badania NMR reakcji stechiometrycznych, przygotowanie manuskryptu

10. **(H-2) Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Karol Szubert, Bogdan Marciniak

Synthesis, structure and catalytic activity of the first iridium(I) siloxide vs. chloride complexes with 1,3-mesitylimidazolin-2-ylidene ligand

*Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 321

IF = 2.302 (5-letni IF = 2.109); udział własny 70%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, synteza kompleksów irydu(I) stabilizowanych ligandem NHC, przeprowadzenie badań aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów irydu, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

11. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Marek J. Potrzebowski, **Ireneusz Kownacki**, Kinga Łęszczak

Synthesis, characterization and catalytic activity of the well-defined rhodium siloxide complexes immobilized on silica

*Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 541

IF = 11.336 (5-letni IF = 11.700); szacowany udział własny 10%

Udział własny: koordynacja prac eksperymentalnych, interpretacja danych spektroskopowych

12. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Helmut Steinberger, Maciej Kubicki, Marcin Hoffmann, Agnieszka Ziarko, Karol Szubert, Mariusz Majchrzak, Sławomir Rubinsztajn  
Effect of Triorganophosphites on Platinum Catalyzed Curing of Silicon Rubber

*Applied Catalysis A: General* **2009**, 362, 106

IF = 3.674 (5-letni IF = 4.038); szacowany udział własny 45%

Udział własny: opracowanie metodologii badań, synteza fosforynów organicznych, synteza kompleksów platyny(0), opracowanie rezultatów badań eksperymentalnych, przygotowanie manuskryptu publikacji

13. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Ryszard Fiedorow, **Ireneusz Kownacki**, Marek J. Potrzebowski, Michał Dutkiewicz, Adrian Franczyk

Catalysis of hydrosilylation by well-defined rhodium siloxide complexes immobilized on silica

*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 310, 9

IF = 3.679 (5-letni IF = 3.356); szacowany udział własny 20%

Udział własny: opracowanie rezultatów badań eksperymentalnych, przygotowanie części eksperymentalnej oraz omówienia wyników w publikacji

14. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Marek J. Potrzebowski, **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski

Catalysis of Hydrosilylation by Well-Defined Surface Rhodium Siloxide Phosphine Complexes

*ChemCatChem*, **2009**, 1, 304

IF = 5.044 (5-letni IF = 5.338); szacowany udział własny 20%

Udział własny: opracowanie rezultatów badań eksperymentalnych, przygotowanie części eksperymentalnej oraz omówienia wyników w publikacji

15. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Maciej Kubicki, Magdalena Jankowska-Wajda, Helmut Steinberger, Sławomir Rubinsztajn

Tris(triorganosilyl)phosphates – new ligands controlling catalytic activity of Pt(0) complex in curing of silicone rubber

*Applied Catalysis A: General* **2010**, 380, 105-112

IF = 3.674 (5-letni IF = 4.038); szacowany udział własny 20%

Udział własny: opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, synteza fosforynów triorganosililowych oraz kompleksów platyny(0) stabilizowanych tymi ligandami, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

16. (H-6) **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Peter Eilbracht

Silylcarbonylation of styrenes catalyzed by iridium(I) siloxide complexes

*Applied Catalysis A: General* **2010**, 390, 94

IF = 3.674 (5-letni IF = 4.038); udział własny 70%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie wszystkich eksperymentów, przygotowanie manuskryptu

17. Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Adrian Franczyk, Maciej Kubicki

Silsesquioxyl rhodium(I) complexes - synthesis, structure and catalytic activity

*Dalton Transactions* **2011**, 40, 5073

IF = 4.097 (5-letni IF = 3.959); szacowany udział własny 45%

Udział własny: opracowanie planu eksperymentów, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

18. (H-7) **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Maciej Kubicki

Silylative coupling of terminal alkynes with iodosilanes – new catalytic activation of *sp*-hybridized carbon-hydrogen bonds

*Organometallics* **2011** 30, 2539

IF = 4.253 (5-letni IF = 3.817); udział własny 65%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, przygotowanie manuskryptu

19. Bogdan Marciniak, Krystian Posala, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Richard Taylor

New Bis(dialkynylsiloxane)triplatinum(0) Cluster: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin-Hydrosilylation Reactions

*ChemCatChem* **2012**, 4, 1935

IF = 5.044 (5-letni IF = 5.338) szacowany udział własny 40%

Udział własny: opracowanie planu eksperymentów, synteza kompleksów platyny(0) z ligandami dialkinodisiloksanowymi, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie części eksperymentalnej oraz omówienia wyników w publikacji

20. (H-3) **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Paulina Błazejewska-Chadyniak

Synthesis and crystal structures of binuclear iridium and rhodium complexes with symmetrical and unsymmetrical bulky siloxide bridges

*Polyhedron* **2013**, 53, 26

IF = 2.047 (5-letni IF = 2.068); udział własny 65%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, synteza ligandów oraz kompleksów irydu(I), opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

21. Mariusz Majchrzak, Sylwia Kostera, Maciej Kubicki, **Ireneusz Kownacki**

Synthesis of new styrylarenes *via* Suzuki-Miyaura coupling catalysed by highly active, well-defined palladium catalysts

*Dalton Transactions* **2013**, 42, 15535

IF = 4.097 (5-letni IF = 3.959); szacowany udział własny 5%, opracowanie efektywnej metody syntezy kompleksów palladu(0) typu [Pd(dba)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz synteza kompleksu [Pd(dba)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

22. (H-8) **Ireneusz Kownacki**, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka

A new and efficient route for the synthesis of alkynyl functionalized silicon derivatives

*Tetrahedron Letters* **2014**, 55, 548

IF = 2.391 (5-letni IF = 2.295); udział własny 70%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

23. Agnieszka Kownacka, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, Richard

Taylor

Synthesis and structure of well-defined tricarbonyl iron(0) complexes with multivinylsilicon ligands

*Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 750, 132

IF = 2.302 (5-letni IF = 2.109); szacowany udział własny 35%

Udział własny: opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, koordynacja prac eksperymentalnych, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

24. (H-9) **Ireneusz Kownacki**, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak

Iridium-promoted conversion of chlorosilanes to alkynyl derivatives in one-pot reaction sequence

*Organometallics* **2014**, 33, 3051

IF = 4.253, (5-letni IF = 3.817), udział własny 75%, opracowanie koncepcji badań oraz planu eksperymentów, wykonanie większości eksperymentów, opracowanie rezultatów badań, przygotowanie manuskryptu

25. Monika Rzonsowska, **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Bogdan Marciniak,

Iridium complex catalyzed germylative coupling reaction between alkynes and iodogermanes-a new route to alkynylgermanium and alkynylgermasilicon compounds

*Dalton Transactions* **2014**, 43, 16795, opracowanie koncepcji badań

IF = 4.097 (5-letni IF = 3.959); szacowany udział własny 30%

Udział własny: opracowanie koncepcji badań, przeprowadzenie wstępnych testów katalitycznych reakcji sprzęgania, synteza kompleksów irydu(I), interpretacja danych spektroskopowych dla reakcji stechiometrycznych

26. Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka, **Ireneusz Kownacki**, Richard Taylor

Hydrosilylation cross-linking of silicon fluids by a novel class of iron(0) catalysts

*Applied Catalysis A: General* **2014**, 486, 230

IF = 3.674 (5-letni IF = 4.038); szacowany udział własny 35%

Udział własny: opracowanie planu eksperymentów, koordynacja prac eksperymentalnych, badania spektroskopowe reakcji stechiometrycznych, opracowanie rezultatów badań, udział w przygotowanie manuskryptu

27. Monika Rzonsowska, Beata Dudziec, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

New protocol for one-pot synthesis of functionalized symmetrical 1,4-dialkyl- or 1,4-diaryl-1,3-diyne

*Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, 775, 20

IF = 2.302 (5-letni IF = 2.109); szacowany udział własny 10%

Udział własny: synteza wybranych sililofunkcjonalizowanych terminalnych alkinów

### 5.3. Rozdziały w książkach

1. (H-1) Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**

Transformations of (organo)silicon compounds catalyzed by iridium complexes, in *Iridium*

*Complexes in organic synthesis* (Luis A. Oro, Carmen Claver, eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, chapter 14, pp. 345; udział własny 50%, przygotowanie rozdziałów: 14.4.1, 14.4.2, 14.5, 14.8, 14.9.

2. Bogdan Marciniak, Marek J. Potrzebowski, **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert  
Well-defined surface rhodium siloxide complexes and their application to catalysis in *Modern Surface, Organometallic Chemistry* (J.M. Basset et al., eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, chapter, 7, pp. 293-312; szacowany udział własny 30%, przygotowanie rozdziałów dotyczących metod immobilizacji kompleksów metali przejściowych na powierzchni nośników krzemionkowych.

3. Bogdan Marciniak, Cezary Pietraszuk, **Ireneusz Kownacki**, Marek Zaidlewicz  
Vinyl- and arylsilicon, germanium, and boron compounds in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor, Elsevier Science, Amsterdam **2005** Chapter 2.18., p. 941-1023; szacowany udział własny 25%, przygotowanie rozdziałów dotyczących metod syntezy arylosilanów.

4. Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Piotr Krzyżanowski, Edyta Walczuk, Paulina Błażejewska-Chadyniak  
Late transition metal (Co, Rh, Ir) – siloxide complexes – synthesis, structure and application to catalysis in "*Perspectives in Organometallic Chemistry*", Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (C.G.Screttas&B.R.Steele eds), **2003**, 253-264;

### Analiza scientometryczna dorobku naukowego

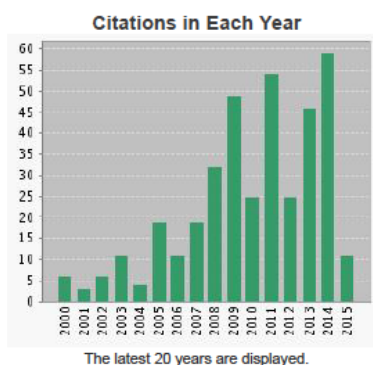
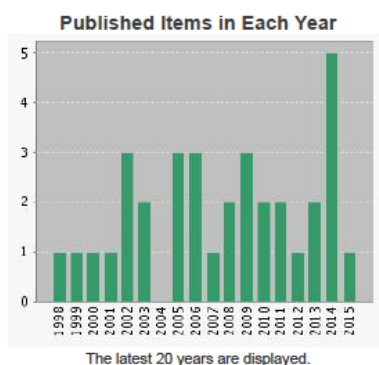
Łączna liczba publikacji – 33 (w tym 27 po doktoracie)

Liczba publikacji z listy filadelfijskiej - 32

Sumaryczny Impact Factor (dane opublikowane 06.09.2014, edycja z 2013 roku) IF = 127.806 (po doktoracie – IF = 111.422)

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań, wg. bazy Web of Knowledge z dnia 25.03.2015)= 299

Indeks Hirscha: (bez autocytowań, wg. bazy Web of Knowledge z dnia 25.03.2015) h = 14



Results found: 34  
Sum of the Times Cited [?]: 380  
Sum of Times Cited without self-citations [?]: 299  
Citing Articles [?]: 240  
Citing Articles without self-citations [?]: 216  
Average Citations per Item [?]: 11.18  
h-index [?]: 14

## 5.4. Zestawienie patentów i zgłoszeń patentowych

### 5.4.1. Patenty

1. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Mariusz Majchrzak, Agnieszka Kownacka

Nowy katalityczny sposób otrzymywania podstawionych (trioorganosililo)alkinów, Patent PL218555 (B1) (2014)

2. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat

Nowy 1-(4-N,N-bis(trioorganosililoamino)fenylo)-2-(trioorganosililo)etyn oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania podstawionych (trioorganosililo)alkinów, Patent PL216696 (2014)

3. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

Nowy 1-(3-N,N-bis(trimetylosililoamino)fenylo)-2-(trimetylosililo)etyn oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania 1-(N,N-bis(trioorganosililoamino)organo)-2-(trioorganosililo)etynów, Patent PL217836 (2014)

4. Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

Nowe winylofenylo-aryleno pochodne związki aromatyczne oraz sposób ich otrzymywania, PL215678 (2014)

5. Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

Nowe winylofenylo-aryleno pochodne związki aromatyczne oraz sposób ich otrzymywania, Patent PL215697 (2014)

6. Bogdan Marciniak, Ryszard Fiedorow, Karol Szubert, **Ireneusz Kownacki**, Adrian Franczyk  
Heterogenized rhodium complexes, methods of their synthesis and application as hydrosilylation catalysts, Patent EP2073932 (2013)

7. Bogdan Marciniak, Ryszard Fiedorow, Karol Szubert, **Ireneusz Kownacki**, Adrian Franczyk  
New heterogenized rhodium complexes, methods of their synthesis and application as hydrosilylation catalysts, EP2073932 (2013)

8. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Kinga Łęszczak, **Ireneusz Kownacki**

Sposób modyfikacji polisiloksanów w obecności immobilizowanych kompleksów rodu, Patent PL213717 (2013)

9. Bogdan Marciniak, Paulina Błażejewska-Chadyniak, **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert

Sposób sieciowania kauczuków silikonowych, Patent PL212486 (2012)

10. Bogdan Marciniak, Ryszard Fiedorow, Karol Szubert, **Ireneusz Kownacki**, Adrian Franczyk, Michał Dutkiewicz

Heterogenized rhodium complexes, methods of their synthesis and application as hydrosilylation

catalysts, Patent US8049024 (2011)

11. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Michał Dutkiewicz, **Ireneusz Kownacki**, Ryszard Fiedorow

Nowe heterogenizowane kompleksy rodu oraz sposób ich otrzymywania, Patent PL208814 (2011)

12. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Adrian Franczyk, **Ireneusz Kownacki**, Ryszard Fiedorow  
Sposób otrzymywania eterów (alkilo, arylo) sililopropylowych, Patent PL210207 (2011)

13. Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Adrian Franczyk, **Ireneusz Kownacki**, Ryszard Fiedorow  
Sposób otrzymywania modyfikowanych polisiloksanów, Patent PL208938 (2011)

14. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Sposób modyfikacji polisiloksanów, Patent PL193689 (2007)

15. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Sposób otrzymywania elastomerów siloksanowych, Patent PL193161 (2007)

16. Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Jacek Guliński  
Nowe sililokarbaminiany oraz sposób ich otrzymywania, Patent PL191849 (2006)

17. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Sposób otrzymywania sililoetenów, Patent PL188754 (2005)

18. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, Jacek Guliński, **Ireneusz Kownacki**  
Sposób otrzymywania 3-lzocyjanianopropylosilanu, Patent PL182009 (2001)

#### 5.4.2. Zgłoszenia patentowe

1. Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Agnieszka Kownacka, Binh Nguyen, Avril Surgenor, Richard Taylor, Ming-Shin Tzou

Hydrosilylation reaction catalysts and curable compositions and methods for their preparation and use, US Patent Application US 20140296468 (2014), WO13081794 (2013)

2. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Agnieszka Kownacka, Mariusz Majchrzak, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat

New (triorganosilyl)alkynes and their derivatives and a new catalytic method for obtaining new and conventional substituted (triorganosilyl)alkynes and their derivatives, US Patent Application US 20140005427 (2014)

3. Stephen Edward Cray ; Bogdan Marciniak, Binh Thanh Nguyen, Avril E. Surgenor; Richard Gregory Taylor, Ming-Shin Tzou, Paul Cornelius Vandort, **Ireneusz Kownacki**, Krystian Posala  
Hydrosilylation reaction curable compositions and methods for their preparation and use, Patent Application WO13000788 (2013)



4. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Agnieszka Kownacka  
Nowe bis(triorganosililo)terminalne dialkiny oraz nowy katalityczny sposób otrzymywania nowych i znanych podstawionych bis(triorganosililo)terminalnych dialkinów  
Zgłoszenie Patentowe PL393476 (2012)

5. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Mariusz Majchrzak, Agnieszka Kownacka, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat  
New (triorganosilyl)alkynes and their derivatives and a new catalytic method for obtaining new and conventional substituted (triorganosilyl)alkynes and their derivatives, Patent Application WO201291588 (A2)\_ EP2658861 (2012)

6. Helmut Steinberger, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Curable silicone compositions comprising organo-silylphosphites, Patent Application WO10009754 (2010)

7. Helmut Steinberger, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Curable silicone compositions comprising aryl-phosphites, Patent Application WO10009755 (2010)

8. Helmut Steinberger, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Curable silicone compositions comprising cyclo-alkylphosphites, Patent Application WO10009752 (2010)

## 5.5. Udział w konferencjach naukowych

### 5.5.1. Wygłoszone wykłady i komunikaty

#### 1. **Ireneusz Kownacki**

Si Slam presentation, Iridium-promoted conversion of halosilanes to alkynyl derivatives  
The 17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry, Berlin, August 3 – 8, 2014

2. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Karol Szubert, Bogdan Marciniak,  
Synthesis, structure and reactivity of iridium(I) siloxide complexes, 24<sup>th</sup> German-Poland Colloquy on Organometallic Chemistry, Bad Wildbad (Germany), September, 2004, O-14

3. **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert, Bogdan Marciniak, Maciej Kubicki  
Sililokarbonylacja winylosilanów, III Konferencja „Postępy w laboratoryjnej i przemysłowej syntezie organicznej”, Ustroń, listopad, 2003, str. 25

### 5.5.2. Postery prezentowane na konferencjach międzynarodowych

1. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Bartosz Orwat  
Iridium - promoted conversion of halosilanes to alkynyl derivatives, The 17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry, Berlin, August 3 – 8, 2014, PO-138

2. Agnieszka Kownacka, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Richard Taylor  
Hydrosilylation cross-linking of silicon fluids by a new class of iron(0) carbonyl complexes with multivinylsilicon ligands, The 17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry, Berlin, August 3 – 8, 2014, PO-148
3. **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak  
Iridium mediated H-C<sub>sp</sub> bond activation in terminal alkynes/diynes as a new efficient route for synthesis of alkynylsilanes, 18<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, 9-13 July 2012, Toulouse, France
4. Beata Dudziec, Monika Rzonsowska, Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
From alkynylsilanes to organics – new catalytic methodology for functional organic compounds, 18<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18) 9-13 July 2012, Toulouse, France
5. Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki and Richard Taylor  
New class of iron(0) complexes – synthesis, structure and catalytic activity in hydrosilylation vs dehydrogenative silylation of carbon-carbon multiple bonds, 6<sup>th</sup> European Silicon Days, 5-7 September 2012, Lyon, France
6. **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat, Bogdan Marciniak  
Iridium mediated H-C<sub>sp</sub> bond activation in terminal alkynes/diynes as a new efficient route for synthesis of alkynylsilanes, 6<sup>th</sup> European Silicon Days, 5-7 September 2012, Lyon, France
7. Krystian Pośała, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Richard Taylor  
Bis(dialkynyldisiloxane)trisplatinum(0) cluster as a new effective catalyst of olefin hydrosilylation, 6<sup>th</sup> European Silicon Days, 5- 7 September 2012, Lyon, France
8. **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak  
Silylative coupling of terminal alkynes with iodosilanes: new catalytic activation of sp<sup>2</sup>-hybridized carbon-hydrogen bond, 16<sup>th</sup> International Symposium On Silicon Chemistry, 14-18 August 2011, Hamilton, Canada
9. **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka  
Silylative coupling of terminal alkynes with iodosilanes: new catalytic activation of sp<sup>2</sup>-hybridized carbon hydrogen bonds, Marie Skłodowska-Curie Symposium on the Foundations of Physical Chemistry, 18-19 November 2011, Warsaw

10. Adrian Franczyk, **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Karol Szubert, Bogdan Marciniak  
Synthesis, structure, and catalytic activity of the first silsesquioxyl rhodium(I) complexes, 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznań, 2010, July (P-77)
11. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, Agnieszka Kownacka, Krystian Posala, Helmut Steinberger, Sławomir Rubinstajn  
Curing of silicone fluids by modern and efficient platinum(0) catalysts, 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznań, 2010, July (P-126)
12. **Ireneusz Kownacki**, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Mariusz Majchrzak, Bogdan Marciniak  
Iridium catalyzed silylative coupling of terminal alkynes with ISiMe<sub>3</sub> – new efficient method for the preparation of alkynylsilanes, 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznań, 2010, July (P-127)
13. Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
New approach for synthesis of  $\pi$ -conjugated organosilicon compounds and application, 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznań, 2010, July (P-145)
14. Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Hanna Ławicka, **Ireneusz Kownacki**  
New catalytic route for the activation of sp-hybridized carbon-hydrogen bonds by vinylsilanes and vinylgermanes, University of Bayreuth, March, 2007 (invited lecture)
15. Beata Dudziec, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
New catalytic activity of (sp)-C-H bond in terminal alkynes via silylative coupling reaction, XXV Poland-German Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, Poland, March, 2007, P6
16. Karol Szubert, Bogdan Marciniak, Kinga Łuszczak, **Ireneusz Kownacki**, Marek Potrzebowski,  
Synthesis and catalytic activity of immobilized rhodium(I) siloxide complexes in hydrosilylation reactions, 4 European Silicon Days, Bath, September 2007, P 122
17. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Karol Szubert, Maciej Kubicki  
Iridium(I) siloxide catalyzed transformation of olefin under silylcarbonylation conditions, 35<sup>th</sup> Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, Kraków, January, 2006, P-19
18. Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, **Ireneusz Kownacki**  
New catalytic route for activation of sp-carbon-hydrogen bond, 15<sup>th</sup> International symposium on homogeneous catalysis, Sun City (South Africa), August, 2006, SL10
19. Hanna Ławicka, Bogdan Marciniak, Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**  
New catalytic route to vinylsubstituted germanes, IX<sup>th</sup> Regional seminar of PhD-students on Organometallic and Organophosphorus Chemistry, Szklarska Poręba, April, 2005, 0P30

20. Karol Szubert, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec,  
Rhodium(I) siloxide complexes - synthesis and application to catalysis, IX<sup>th</sup> Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous Chemistry, Szklarska Poręba, April, 2005, 0P25
- 21 Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert,  
Iridium metal-siloxide complexes - new catalysts for transformations of organosilicon compounds, 14 Int. Symp. Organosilicon Chem. and 3 European Organosilicon Days, Wuerzburg (Germany), July/August, 2005, P 096
22. **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniec,  
Silylcarbonylation of olefins catalyzed by iridium(I) siloxide complexes, 5<sup>th</sup> Intern.School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis", Poznań-Rosnówko, August 2005, P IIB-P7
23. Hanna Ławicka, Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec  
New catalytic route to vinylsubstituted germanes, 16<sup>th</sup> International symposium on olefin metathesis and related chemistry, Poznań, August, 2005, P-29
24. Karol Szubert, Hieronim Maciejewski, Magdalena Kurdykowska, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec  
Application of ionic liquids to hydrosilylation reaction catalyzed by Rh(I) complexes, 5<sup>th</sup> Intern. School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis", Poznań-Rosnówko, August 2005, P IIIB-P3
25. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Karol Szubert, Bogdan Marciniec  
Synthesis, structure and reactivity of iridium(I) siloxide complexes, 15<sup>th</sup> Summer School on Coordination Chemistry "Perspectives in Coordination Chemistry", Szklarska Poręba, June, 2004, P-55
26. Karol Szubert, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec  
Application of new Ir(I) siloxide complexes in silylcarbonylation of vinylsilicon compound, 15<sup>th</sup> Summer School on Coordination Chemistry "Perspectives in Coordination Chemistry", Szklarska Poręba, June, 2004, P-65
27. Hanna Ławicka, Bogdan Marciniec, Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**  
New catalytic route to vinylsubstituted germanes, 24<sup>th</sup> German-Poland Colloquy on Organometallic Chemistry, Bad Wildbad (Germany), September, 2004, P-6
19. Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski  
Synthesis of phenylene-silylene-ethylene polymers via hydrosilylation polymerization – novel membrane and preceramic materials, A\*STAR - Czech Republic-Hungary-Poland Workshop on "Chemistry & Materials, Singapore, November, 2004, P-6

28. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Silyl- and silylene group metal complexes, XXIII Poland-German Colloquy on Organometallic Chemistry, Wierzba (Poland), April, 2003
29. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Maciej Kubicki, Karol Szubert  
Silylcarbonylation of vinylsilicon compounds catalyzed by iridium(I)-siloxide complexes, 2<sup>nd</sup> European Organosilicon Days, Munich, September, 2003, P 89
30. Paulina Błażejewska-Chadyniak, **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak  
Curing of silicon rubber *via* hydrosilylation catalyzed by rhodium(I) and iridium(I)-siloxide complexes, 2<sup>nd</sup> European Organosilicon Days, Munich, September, 2003, P 90
31. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Maciej Kubicki, Karol Szubert,  
Silylcarbonylation of vinylsilicon compounds catalyzed by iridium(I)-siloxide complexes, 2<sup>nd</sup> European Organosilicon Days, Munich, September, 2003, P-89
32. Bogdan Marciniak, Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Paulina Błażejewska-Chadyniak, Dariusz Chadyniak  
High catalytic activity of TM-siloxides in the hydrosilylation, Processes Proc. XIII Int. Symposium on Organosilicon Chemistry, Guanajuato (Mexico), August, 2002, B-06
33. **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, Agnieszka Wyszpolska, Izabela Dąbek  
Isocyanatopropyltrialkoxysilanes as a source of new carbamato- and urea functional organosilanes, Proc. XIII Int. Symposium on Organosilicon Chemistry, Guanajuato (Mexico), August, 2002, P2-34
34. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak  
Synthesis, structure and catalytic activity of iridium-siloxide complexes, 4<sup>th</sup> International School on Molecular Catalysis, "Organosilicon Metal Chemistry and Catalysis", Poznań-Dymaczewo, (Poland), August/September (2001), IIB-P9
35. Dariusz Chadyniak, Małgorzata Kujawa, Edyta Walczuk-Guściora, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
Mass spectrometry of vinylsubstituted silicon compounds, 1<sup>st</sup> European Silicon Days, Munich (Germany), September, 2001, P 18
36. **Ireneusz Kownacki**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak  
Synthesis, structure and catalytic activity of iridium-siloxide complexes, 1<sup>st</sup> European Silicon Days, Munich (Germany), September, 2001, P 74
37. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**, Agnieszka Sydor  
Catalytic activity of nickel complexes with vinylsiloxane ligands, World Polymer Congress, Organosilicon Polymers, Łódź, July 2000

38. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec

Synthesis, characterization and catalytic activity of  $[\{(\text{cod})\text{Ir}(\mu\text{-OSiMe}_3)\}_2]$ , EURESCO Conferences, Inorganic Chemistry, San Feliu de Guixols, Spain, September 2000

39. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Agnieszka Sydor

Nickel  $\pi$ -complexes with organosilicon ligands - synthesis and catalytic activity, Proc. 12<sup>th</sup> Int. Symposium on Homogeneous Catalysis, Stockholm (Sweden) August/September, 2000, P-142

40. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniec, Dariusz Chadyniak

Cobalt and iridium complexes with organosilicon ligands - synthesis, reactivity and catalytic activity, 3<sup>rd</sup> Int. Conference "Progress in Inorganic and Organometallic Chemistry", Polanica, September, 2000, P-26

41. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**

Synthesis and catalytic activity of  $[\{\text{Ni}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]$ , The 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai (Japan), May, 1999, 1 B 23 (invited lecture)

42. Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Mariusz Majchrzak, Dariusz Chadyniak

Photoinitiated insertion of olefins into Co-Si and Fe-Si bonds - key steps of catalytic transformations of olefins with vinylsilanes, The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Post-Symposium in Kyoto (Japan), May, 1999, PP-019

43. Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Dariusz Chadyniak

Photochemically induced insertion of olefins into Co-Si bond- key step for their catalytic transformations, 14<sup>th</sup> Summer School on Coordination Chemistry, Polanica, June, 1999, P3

44. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**

High catalytic activity of the nickel equivalent of Karstedt catalyst  $[\{\text{Ni}(\text{Ni-CH}_2\text{=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]$ , 14<sup>th</sup> Summer School on Coordination Chemistry, Polanica, June, 1999, P92

45. Bogdan Marciniec, Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Dawid Szymków,

Dehydrogenative silylation of olefins catalyzed by Ni Complexes, 3<sup>rd</sup> International School on Molecular Catalysis, Łagów, May 20-24, 1998, P-29

46. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**, Dawid Szymków

Dehydrogenative silylation of vinyl derivatives catalysed by  $\text{Ni}(\text{chelate})_2$  complexes, 11<sup>th</sup> Int. Symposium on Homogeneous Catalysis, St. Andrew (Scotland, UK) July, 1998, P-154

47. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniec, **Ireneusz Kownacki**

Synthesis and reactivity of  $[\text{Ni}(\text{chelate})\text{R}(\text{PR}'_3)]$  complexes, 13<sup>th</sup> Summer School on Coordination Chemistry, Polanica (Poland), June, 1996, P-59

### 5.5.3. Postery prezentowane na konferencjach krajowych

1. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, Maciej Kubicki, Agnieszka Kownacka, Mateusz Szulc, Bartosz Orwat

Sililujące sprzężenie terminalnych alkinów/diynów z jodosilanami – nowa efektywna synteza alikinylosilanów, Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały, 28-29 listopad 2011, Poznań

2. Karol Szubert, Kinga Łęszczak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak

Synteza, struktura i aktywność katalityczna heterogenizowanych siloksylowych kompleksów rodu(I), XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, wrzesień, 2006, S6-P16

3. **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert, Jerome Ollivier, Maciej Laskowski, Bogdan Marciniak,

Hydrosililowanie ketonów katalizowane siloksylowymi kompleksami rodu(I) oraz irydu(I), VIII Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików, Poznań, czerwiec, 2006, S1-12

4. Beata Dudziec, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**

Nowa katalityczna aktywacja wiązania C-H, XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 2006, S6-P5

5. **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak,

Synteza, struktura oraz aktywność katalityczna siloksylowych kompleksów irydu(I) w przemianach związków krzemu, XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań, wrzesień, 2005, S1-K2

6. Hanna Ławicka, Mariusz Majchrzak, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak,

Nowa katalityczna transformacja winylopodstawionych związków germanu, XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań, wrzesień, 2005, S1-P11

7. **Ireneusz Kownacki**, Anna Macina, Bogdan Marciniak, Hieronim Maciejewski

Sieciowanie addycyjne kauczuków silikonowych katalizowane siloksylowymi kompleksami irydu(I), XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, wrzesień, 2004, S07 P015

8. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Paulina Błażejewska-Chadyniak, Hieronim Maciejewski, Maciej Kubicki

Aktywność katalityczna siloksylowych kompleksów Rh(I) i Ir(I) w procesach hydrosililowania, XII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Dymaczewo k/Poznań, październik, 2003, str.32

9. Piotr Pawluć, Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Mariusz Majchrzak, Bogdan Marciniak

Synteza polikarbosilanów na drodze reakcji polihydrosililowania katalizowanej kompleksami metali przejściowych, XII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Dymaczewo k/Poznań, październik, 2003, P32

10. **Ireneusz Kownacki**, Karol Szubert, Bogdan Marciniak  
Silylkarbonylacja winylo pochodnych związków krzemu katalizowana siloksyłowymi kompleksami irydu(I), XII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Dymaczewo K/Poznań, październik, 2003, P38
11. Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Izabela Dąbek, Jacek Guliński, Bogdan Marciniak  
Modyfikowanie izocyjanianosilanów - źródło nowych silanowych środków wiążących, III Kongres Technologii Chemicznej, Gliwice wrzesień 2000, V-P-12
12. **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak, Dariusz Chadyniak  
Insercja olefin do wiązań Co-H i Co-SiR<sub>3</sub> - kluczowy etap katalitycznych przemian organosilanów, XLI Zjazd Naukowy PTChem i SIiTPChem, Wrocław, wrzesień 1998, M3P52
13. **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski, Jacek Gulinski, Bogdan Marciniak  
Izocyjanianosilany jako modyfikatory układów polimerycznych, II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, wrzesień, 1997, str.66
14. Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
Dehydrogenujące silylowanie olefin tritoksylanem w obecności kompleksów niklu, X Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Łódź, maj, 1996, P-2
15. **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak  
Dehydrogenujące silylowanie styrenu w obecności kompleksu niklu, Zjazd Naukowy PTChem i SIiTPChem, Poznań, wrzesień 1996, S-4, J-25
16. Hieronim Maciejewski, **Ireneusz Kownacki**, Bogdan Marciniak  
Synteza kompleksów Ni(chelat)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>) przy wykorzystaniu tritoksylanu jako czynnika alkilującego, Zjazd naukowy PTChem i SIiTPChem, Poznań, wrzesień 1996, S-4J-26
17. Izabela Dąbek, **Ireneusz Kownacki**, Hieronim Maciejewski, Jacek Guliński, Bogdan Marciniak  
Synteza metakryloksylanów w oparciu o reakcje nukleofilowego podstawienia atomu chloru w 3-chloropropylotrimetoksylanie, Zjazd naukowy PTChem i SIiTPChem, Poznań, wrzesień 1996, S-12,K-29
18. Hieronim Maciejewski, Bogdan Marciniak, **Ireneusz Kownacki**  
Kompleksy typu (chelate)Ni(PR<sub>3</sub>)R' - katalizatory w syntezie związków krzemoorganicznych, Mat. Dorocznego Zjazdu Naukowego PTChem i SIiTPChem, Lublin, wrzesień, 1995, S-9 P-64



## 5.6. Udział w projektach badawczych

### 5.6.1. Projekty krajowe

1. Projekt UMO-2013/11/B/ST5/01334, Nowe emitery fosforescencyjne dla organicznych diod elektroluminescencyjnych, Narodowe Centrum Nauki, budżet 1460 440,00 PLN, 02.10.2014-01.10.2017 – **kierownik projektu**
2. Projekt UMO-2012/05/D/ST5/03348, Unsaturated derivatives of double-decker silsesquioxanes (DDSQ) in the synthesis of new molecular and macromolecular organosilicon hybrid materials, NCN, budżet 450 000,00 PLN, 2013 – 2016 – **wykonawca**
3. Projekt N N204 4438 40, Nowa katalityczna metoda syntezy sililoalkinów, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, budżet 342100,00 PLN, 04.2011 - 04.2014 – **główny wykonawca**
4. Projekt N N209 765640, Technologie wytwarzania materiałów silnie hydrofobowych na bazie fluorofunkcyjnych związków krzemooorganicznych, NCN, budżet 391 000,00 PLN, 04.2011 – 04.2014 - **wykonawca**
5. Projekt N204 162 32/4248, Siloksyłowe kompleksy rodu, irydu oraz rutenu - synteza, reaktywość i aktywność katalityczna w układach homo- i heterogenicznych, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, budżet 363 000,00 PLN, 06.2007 – 03.2010 – **główny wykonawca**
6. Projekt N R05 0005 04, Funkcjonalizowane silseskwioksany – synteza i technologia, NCBiR , budżet 1 360 000,00 PLN, 05.2008-12.2010 – **wykonawca**
7. Projekt PBZ-KBN-118/T09/2004/17, Opracowanie nowych dróg syntezy związków metaloorganicznych (głównie Si, B, Ge) w oparciu o katalityczne reakcje aktywacji wiązań =C-H i –C=C- oraz ich zastosowanie jako prekursorów materiałów o specjalnych właściwościach (optoelektronicznych), Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, budżet 395 000,00 PLN, 05.2006 - 05.2009 – **wykonawca**
8. Grant wspomagający dla laureatów programu „KOLUMB”, Poszukiwanie nowych katalitycznych metod syntezy acylosilanów, Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej, 40 000 PLN, 2008-2009 – **kierownik projektu**
9. Projekt 3T09A14526, Synteza nienasyconych związków krzemooorganicznych w oparciu o nowe reakcje katalityczne, 2004-2006 – **główny wykonawca**

### 5.6.2. Projekty zagraniczne

1. DowCorning, Curing of silicones, 2007-2016 - **wykonawca**

2. GE Bayer Silicones, kontrakt nr 95527 „Command Cure LIM/LSR, 2004-2006 – **główny wykonawca**
3. GE Bayer Silicones, kontrakt nr 95527, UV-initiated addition cure paper release coating, 2004 - **główny wykonawca**
4. NATO Research Project 972638 „Novel membrane materials and membranes for separation of hydrocarbons in natural and petroleum gas” zakończony w październiku 2002 r. UAM, charakter udziału - **wykonawca**

### **5.7. Nagrody i wyróżnienia za działalność naukowo-badawczą**

1. Zespołowa nagroda Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (w roku akademickim 2007/2008 oraz 2009/2010), Poznań
2. Wyróżnienie Dziekana Wydziału Chemii „Najlepsza praca doktorska w roku akademickim 2002/2003”
3. Nagroda Prezesa Rady Ministrów za pracę doktorską, listopad 2003

### **5.8. Staże zagraniczne**

1. lipiec 2011, USA, Midland, Dow Corning Corporation Research Center, krótkoterminowy pobyt w ramach projektu – Nowe nieplatynowe katalizatory reakcji hydrosililowania i sieciowania kauczuków silikonowych, 10 dni, 2011
2. 03.10.2006 – 03.11.2007; podoktorski staż naukowy w ramach programu stypendialnego Kolumb, Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, w grupie badawczej prof. Petera Eilbrachta na Politechnice w Dortmundzie (Niemcy)
3. 15.01 – 15.04.2000; staż naukowy w ramach programu Socrates-Erazmus w grupie badawczej prof. Luisa A. Oro na Uniwersytecie w Saragossie (Hiszpania)

## **6. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA**

### **6.1. Opracowanie materiałów dydaktycznych**

- Współautorstwo trzech skryptów akademickich:  
„Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej” (Wydawnictwo UAM, 2003)  
„Ćwiczenia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej i katalizy kompleksami metali” (Wydawnictwo UAM, 2002)  
„Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska”  
Redakcja: L. Wachowski, P. Kirszensztejn, Poznań 1999

## 6.2. Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemii UAM

- Proseminaria z podstaw chemii nieorganicznej (I i II rok studiów stacjonarnych I stopnia)
- Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej (I rok studiów stacjonarnych I stopnia)
- Ćwiczenia laboratoryjne z syntezy nieorganicznej (II rok studiów stacjonarnych I stopnia)
- Ćwiczenia laboratoryjne z silikonów (fakultet)
- Ćwiczenia laboratoryjne z małotonazowych technologii związków nieorganicznych i metaloorganicznych (fakultet)
- Zajęcia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej i katalizy kompleksami metali (IV rok studiów pięcioletnich stacjonarnych)

## 6.3. Opieka nad dyplomantami

- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace magisterskie w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej – 10 prac
- Opieka nad studentami chemii studiów I i II stopnia realizującymi indywidualny tok studiów
- Opieka nad doktorantami prof. Bogdana Marcińca – obecnie dr Pauliną Błażejewska-Chadyniak, dr Agnieszką Sydor, dr Agnieszką Kownacką

## 6.4. Pozostała działalność dydaktyczna i popularyzatorska

Organizacja i prowadzenie weekendowych Warsztatów Laboratoryjnych z Chemii Nieorganicznej przeznaczonych dla uczniów szkół średnich w latach 1997-2004 (wyróżnienia: styczeń 2003, kwiecień 2003, styczeń 2004)

## 7. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

- Członek komitetu organizacyjnego konferencji naukowych: 16<sup>th</sup> International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005)
- 5<sup>th</sup> International School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis" (Poznań-Rosnówko, sierpień 2005)
- 17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (Poznań, lipiec 2010)

01.04.2015 Poznań

Data i miejscowość

Ireneusz Kownacki

Podpis