

Streszczenie pracy

Hydrosililowanie to jeden z najważniejszych procesów przemysłowych, a swoje zastosowanie znajduje w syntezie oraz modyfikacji związków krzemoorganicznych. Najczęściej stosowanymi katalizatorami tej reakcji są związki platyny. Cena platyny, jej zmniejszające się zasoby, negatywny wpływ na środowisko związany z wydobyciem tego metalu oraz niski stopień jej recyklingu skłaniają naukowców do poszukiwania alternatywnych metali do syntezy katalizatorów. Nowe katalizatory, z założenia, mają być oparte na metalach tańszych, jednocześnie wykazując podobną aktywność katalityczną. Alternatywą taką są metale przejściowe pierwszego szeregu. Żelazo czy kobalt są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, a zatem tanie. Innym ważnym aspektem jest otoczenie koordynacyjne metalu centralnego. Zdarza się, że wieloetapowy proces syntezy zaawansowanych strukturalnie ligandów dorównuje, lub nawet przewyższa cenę platyny. Z tego powodu ważne jest, aby nowe kompleksy metali – katalizatory, posiadały racjonalnie dopasowane ligandy. Moja rozprawa doktorska łączy te dwie idee – zastosowania metali tanich, szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie oraz prostych ligandów typu zasad Schiffa do syntezy katalizatorów reakcji hydrosililowania.

Pierwsza praca opisuje projektowanie oraz syntezę pięciu kompleksów kobaltu(II) z ligandami typu Schiffa. Kompleksy zostały przebadane jako pre-katalizatory w reakcji hydrosililowania alkenów z silanami pierwszo- drugo- oraz trzeciorzędowymi. Badania wykazały, że pięciokoordynacyjny kompleks chlorku kobaltu(II) z ligandem benzimidazol/2*H*-imidazol, aktywowany przez trietylohydroboran litu, jest wydajnym i selektywnym katalizatorem hydrosililowania winyloarenów przez pierwszo- i drugorzędowe silany, jednocześnie będąc aktywnym w niskich stężeniach i łagodnych warunkach reakcji.

Druga i trzecia praca opisuje aktywność katalityczną kompleksów kobaltu(II) z ligandami – benzimidazol/2*H*-imidazol oraz pirymidyna/2*H*-imidazol w reakcji hydrosililowania alkinów. Kompleksy te, aktywowane przez trietylohydroboran litu zostały zastosowane jako wydajne katalizatory hydrosililowania alkinów z silanami pierwszo-, drugo oraz trzeciorzędowymi. Badania magnetycznego rezonansu jądrowego dowiodły niemalże wyłączną *syn* addycję silanu. Opracowane układy katalityczne mogą być stosowane zarówno dla alkinów alifatycznych, aromatycznych, wewnętrznych i terminalnych, jak i tych z grupami funkcyjnymi (gr. aminowa, estrowa, halogenkowa,

nitrylowa). Wyjątkowo niskie stężenie katalizatora Co(II)/pirymidyna/2*H*-imidazol (0.05–2 % mol) świadczy o bezsprzecznej unikalności tego układu katalitycznego.

Ostatnia praca prezentuje pierwszy przypadek zastosowania trietylohydroboranu sodu jako katalizatora reakcji dehydrogenującego silylowania wiązania C(sp)-H. Reakcje aromatycznych oraz alifatycznych alkinów z wodorosilanami i wodorosiloksanami w obecności trietylohydroboranu sodu prowadzą do selektywnego otrzymania produktów dehydrogenującego sprzęgania. Co ciekawe, w podanych warunkach reakcji, żaden z produktów hydrosilylowania nie został wykryty. W przypadku aktywacji kompleksów metali przejściowych poprzez trialkilohydroborany, powyższe obserwacje uświadamiają potrzebę dogłębnych badań.