

Jadwiga Pyziak

**NOWA KATALITYCZNA METODA SYNTEZY
1-BORYLO-4-METALOIDO(Si, Ge, B)-BUTADIENÓW
ORAZ INNYCH POCHODNYCH 1-BORYLOBUTADIENÓW**



Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Promotor pomocniczy: dr inż. Jędrzej Walkowiak

*Praca przedłożona Radzie Naukowej Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych*

Poznań 2015

Serdecznie dziękuję

Panu Prof. dr hab. Bogdanowi Marcińcowi

*za przyjęcie do grupy badawczej, wskazanie ciekawego tematu,
motywację do działania, cenne wskazówki oraz życzliwość
i wyrozumiałość w trakcie realizowania niniejszej pracy*

Serdecznie dziękuję

Panu Prof. UAM dr hab. Marcinowi Hoffmannowi

*Za przekazanie cennej wiedzy, cierpliwość, wyrozumiałość
oraz poświęcony czas
i ciągłą gotowość do udzielania nieocenionych wskazówek*

Panu dr inż. Jędrzejowi Walkowiakowi

*Za cenne wskazówki, okazaną pomoc oraz życzliwość
i wyrozumiałość w trakcie realizowania niniejszej pracy*

*Dziękuję wszystkim życzliwym osobom,
szczególnie z **Zakładu Chemii Metaloorganicznej**,
które swoją wszechstronną pomocą,
cennymi radami i uwagami, a także dobrym słowem
wspierali mnie w trakcie realizacji niniejszej pracy*

Mężowi

*Za otuchę, cierpliwość i wyrozumiałość
oraz ogromną wiarę we mnie i moje możliwości
dziękuję Kochanie*

***Tacie, braciom,
rodzinie i przyjaciołom***

Za wyrozumiałość, wsparcie i ciągle podnoszenie na duchu

Serdecznie dziękuję

pamięci Mamy i Babci

SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE	1
2.	CZĘŚĆ LITERATUROWA	3
2.1.	Metody otrzymywania	
	borylo- oraz borylometaloidopodstawionych butadienów	3
2.1.1.	Stechiometryczne metody syntezy alkenyloboranów z wykorzystaniem związków metaloorganicznych pierwiastków bloku s i p.....	3
2.1.2.	Hydroborowanie katalityczne	6
2.1.3.	Organoborowanie (karboborowanie) alkinów	12
2.1.4.	Synteza borylopodstawionych dienów na drodze przemian metatetycznych.....	16
2.1.5.	Olefinacja typu Takai.....	18
2.1.6.	Synteza borylopodstawionych dienów w reakcji sprzęgania Hecka	18
2.1.7.	Reakcja Negishi	20
2.1.8.	Reakcje enowe	20
2.1.9.	Reakcje za pośrednictwem cyrkonocenów	21
2.1.10.	Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami	23
2.1.11.	Reakcja Dielsa-Aldera	23
2.1.12.	Addycja B-E do liniowych 1,3-dienów.....	25
2.1.13.	Reakcje z eliminacją chloru	27
2.1.14.	Inne katalityczne metody syntezy alkenyloboranów	27
2.1.15.	Synteza heteroaromatów zawierających podstawniki boroorganiczne.....	30
2.2.	Metody otrzymania germylopodstawionych butadienów	32
2.2.1.	Reakcja otwarcia pierścienia germylobutenów.....	32
2.2.2.	Hydroborowanie katalityczne	32
2.3.	Zastosowanie borylopodstawionych dienów w syntezie organicznej	33
2.3.1.	Wykorzystanie borylobutadienów w reakcji Dielsa-Aldera	34
2.3.2.	Tandemowa reakcja krzyżowego sprzęgania Suzuki-Miyaura.....	39
2.3.3.	Reakcja sprzęgania Stille'a.....	43
2.3.4.	Reakcja aldehydów z bis(pinakolo)diboranem	44
2.3.5.	Asymetryczne homoallenylborowanie z aldehydami.....	45

2.3.6.	Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji	46
2.3.7.	Reakcja Petasisa	46
2.3.8.	Inne reakcje borylopodstawionych butadienów w syntezie związków naturalnych	47
2.3.9.	Halogenowanie	49
2.4.	Procesy trans-metalacji winylometaloidów z terminalnymi alkinami.	
	Aktywacja wiązania Csp-H	50
2.4.1.	Reakcje sililującego i germylującego sprzęgania z terminalnymi alkinami	50
2.4.2.	Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami	52
2.5.	Charakterystyka zastosowania metody obliczeniowej Teorii Funkcjonału	
	Gęstości DFT w syntezie organicznej	55
2.5.1.	Opis mechanizmu reakcji przy zastosowaniu metody DFT	57
3.	CEL PRACY	59
4.	WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	61
4.1.	Reakcja kodimeryzacji terminalnych alkinów oraz sililoalkinów	61
4.1.1.	Reakcja kodimeryzacji funkcjonalizowanych terminalnych alkinów z winyloboranami	61
4.1.2.	Obliczenia kwantowochemiczne przy zastosowaniu metody DFT dla modelowej reakcji kodimeryzacji monowinylopodstawionych związków boru z terminalnymi sililoalkinami	67
4.1.3.	Obliczenia kwantowochemiczne przy zastosowaniu metody DFT etapu insercji fenyloacetyleny oraz etynylocykloheksanu do kompleksu [Ru]-H.....	74
4.1.4.	Badania kinetyczne reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami	78
4.2.	Badania reakcji kodimeryzacji etynyloboranów z winyloboranami	83
4.2.1.	Badania kwantowochemiczne z wykorzystaniem teorii DFT dla procesu kodimeryzacji 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem.....	88
4.3.	Reakcja kodimeryzacji germylopodstawionych alkinów z winyloboranami katalizowana kompleksami [Ru]-H.	96
4.3.1	Optymalizacja warunków reakcji kodimeryzacji germylopodstawionych alkinów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H.....	97
4.3.2.	Badania stechiometryczne reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami	103

4.3.3.	Obliczenia kwantowochemiczne przy wykorzystaniu metody DFT mechanizmu reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H	105
4.4.	Reakcja kodimeryzacji terminalnych monoetynylosiloksylseskwioksanów z winyloboranami	115
4.4.1.	Wyniki badań katalitycznych	117
5.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI	120
6.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	126
6.1.	Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki	126
6.1.1	Związki boru	126
6.1.2.	Związki krzemu	128
6.1.3.	Związki germanu	129
6.1.4.	Stosowane alkiny	130
6.1.5.	Związki metaloorganiczne magnezu	131
4.1.6.	Związki fosforu	132
6.1.7.	Związki i rozpuszczalniki organiczne	132
6.1.8.	Związki nieorganiczne	134
6.1.9.	Pozostałe materiały	135
6.1.10.	Gazy	135
6.1.11.	Sole i związki kompleksowe rutenu	136
6.2.	Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych	136
6.2.1.	Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych	136
6.2.2.	Osuszanie i odtlenianie alkenów	137
6.2.3.	Osuszanie i odtlenianie eterów	137
6.2.4.	Osuszanie i odtlenianie alkoholi	137
6.2.5.	Osuszanie i odtlenianie amin	138
6.2.6.	Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników deuterowanych	138
6.2.7.	Osuszanie i odtlenianie etynylosilanów	138
6.3.	Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych	139
6.3.1.	Analiza elementarna	139
6.3.2.	Metody spektroskopowe	139
6.3.3.	Metody chromatograficzne	139
6.4.	Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego	141

6.4.1.	Metodyka badań stechiometrycznych	141
6.4.2.	Metodyka badań katalitycznych	142
6.4.3.	Metodyka badań kinetycznych w układzie zamkniętym.....	145
6.4.4.	Metodyka obliczeń kwantowochemicznych przy wykorzystaniu DFT	146
6.5.	Preparatyka substratów reakcji i kompleksów metali używanych jako katalizatory	146
6.5.1.	Synteza kompleksów rutenu.....	146
6.5.2.	Preparatyka 1,2-bis(trimetylosiloksy)tetrametyloetanu	150
6.5.3.	Preparatyka 1,3-bis(trimetylosiloksy)propanu	151
6.5.4.	Preparatyka 1,2-bis(trimetylosiloksy)etanu.....	152
6.5.5.	Preparatyka związków boru	152
6.5.6.	Preparatyka związków germanu.....	160
6.6.	Preparatyka etynylosiloksylsilseskwioksanów	163
6.7.	Preparatyka sfunkcjonalizowanych 1-borylopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze reakcji kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami	163
6.8.	Produkty reakcji kodimeryzacji terminalnych diynów z winyloboranami, katalizowanej kompleksami [Ru]-H	168
6.9.	Funkcjonalizacja 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu na drodze procesu kodimeryzacji	171
6.10.	Synteza 1,4-diborylopodstawionych butadienów w procesie kodimeryzacji winyloboranów z alkinyloboranami	173
6.11.	Synteza 1-borylo-4-germylobuta-1,3-dienów w procesie kodimeryzacji winyloboranów z alkinylogermanami.....	177
6.11.1	Preparatyka 1-borylo-4-germylobuta-1,3-dienów na drodze reakcji kodimeryzacji winyloboranów z alkinylogermanami	177
6.11.2.	Charakteryzacja produktów ubocznych otrzymanych w konkurencyjnej reakcji homosprzęgania winyloboranów	185
6.12.	Synteza związków boroorganicznych na drodze reakcji borylującego sprzęgania.....	187
6.13.	Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi dialkinylogermanami	190
6.14.	Reakcja kodimeryzacji (etynylo-dimetylosiloksy)silseskwioksanów z winyloboranami	192

7	LITERATURA	198
8.	SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW	212
9.	PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE	214
9.1.	Publikacje związane z pracą doktorską	214
9.2.	Pozostałe publikacje.....	214
9.3.	Wystąpienia konferencyjne.....	214
10.	PHD THESIS SUMMARY	216

1. WPROWADZENIE

Związki metaloorganiczne pierwiastków grup głównych układu okresowego, a w szczególności boro-, krzemo-, germano- i cynoorganiczne, ze względu na ich dużą reaktywność,

a jednocześnie stosunkowo dobrą stabilność chemiczną wykorzystywane są w syntezie organicznej, jako tzw. *bloki budulcowe* umożliwiające łatwe wprowadzenie nienasyconych układów wiązań $C=C$, czy $C\equiv C$. Szeroka gama procesów demetalacji, a zwłaszcza wyróżnione w 2010 roku Nagrodą Nobla katalizowane kompleksami Pd sprzęganie Hecka, Suzuki, Negishi, a także Hiyama, czy Stilla, pozwala na drodze prostych reakcji przebiegających z wytworzeniem nowych wiązań węgiel-węgiel wbudować w strukturę związku wiele różnych grup funkcyjnych. Metody te znalazły zastosowanie chociażby w syntezie produktów pochodzenia naturalnego, a zwłaszcza tych posiadających liniowe polienowe łańcuchy. Wykorzystanie tego typu reagentów metaloorganicznych pozwala selektywnie otrzymać rozbudowane strukturalnie związki, o określonej geometrii, które znajdują zastosowanie w wielu gałęziach współczesnego przemysłu.

Dlatego poszukuje się wydajnych i selektywnych protokołów syntezy tego typu związków metaloorganicznych, które można zastosować do wprowadzenia funkcji etynylowych, butadienylowych, czy etynylowych w strukturę cząsteczki. Procesy otrzymywania takich nienasyconych reagentów metaloorganicznych przebiegają zarówno na drodze typowych przemian stechiometrycznych, generujących znaczną ilość produktów ubocznych, jak i katalitycznych prowadzących do otrzymania pożądaných metaloidopodstawionych związków z wysoką wydajnością i stereo- oraz regioselektywnością. Zastosowanie jak najprostszych i najlepiej jednoetapowych procesów, wykorzystanie komercyjnie dostępnych lub prostych do otrzymania reagentów oraz wysoka selektywność procesu, zwłaszcza w syntezie sprzężonych układów zawierających wiele wiązań nienasyconych jest ważnym zagadnieniem poruszonym przez wiele grup badawczych na całym świecie. Ambitnym zadaniem jest także tworzenie struktur zawierających przynajmniej dwa różne metaloidy, dzięki czemu możliwa jest selektywna funkcjonalizacja poszczególnych fragmentów cząsteczki.

W tej sytuacji, badania nad metodami otrzymywania nowych borylobutadienów oraz 1-borylo-4-metaloido(B, Ge, Si)butadienów na drodze reakcji katalitycznych

oraz ich dalszym wykorzystaniem w syntezie organicznej stanowi ważną gałąź współczesnej chemii metaloorganicznej. O jej dużym znaczeniu świadczy szeroka gama publikacji dotyczących syntezy i zastosowań tych reagentów, pojawiająca się w czasopismach naukowych o najwyższej randze międzynarodowej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

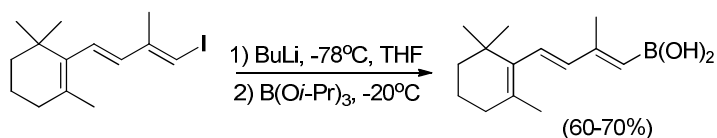
2.1. Metody otrzymywania borylo- oraz borylometaloidopodstawionych butadienów

Borylopodstawione buta-1,3-dieny stosowane są jako jednostki budulcowe w syntezie polienowych układów - analogów związków naturalnych, czy też materiałów o właściwościach optoelektronicznych lub przewodzących.

Ich synteza nie należy jednak do prostych i wymaga nierzadko stosowania wieloetapowych procedur oraz stechiometrycznych ilości związków metaloorganicznych 1 i 2 grupy układu okresowego. Można je także coraz częściej uzyskać na drodze katalitycznych reakcji m.in. hydroborowania, borylacji, czy różnego typu sprzęgań. Poniższy przegląd literaturowy opisuje najnowsze trendy i najczęściej stosowane metody syntezy tego typu reagentów.

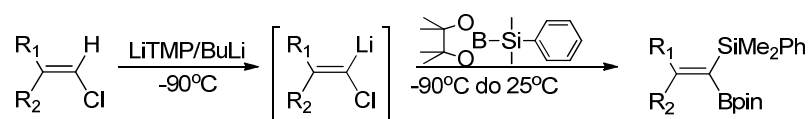
2.1.1. Stechiometryczne metody syntezy alkenyloboranów z wykorzystaniem związków metaloorganicznych pierwiastków bloku s i p

Wykorzystanie pochodnych związków lito-^[1a-e] i magnezoorganicznych^[1e,f] (związki Grignarda) w reakcji estrów kwasu ortoborowego z halogenkami alkenyłowymi stanowi jedną z metod otrzymania borylopodstawionych butadienów. Otrzymane dieny posiadają identyczną geometrię, jak stosowane w toku syntezy substraty halogenowe, a zatem reakcja zachodzi z retencją konfiguracji.^[1]

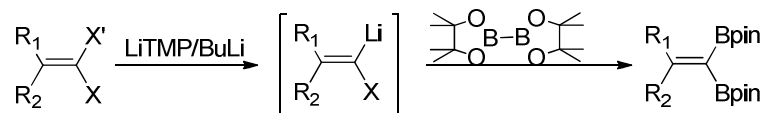


(1)

Proces *gem*-silyloborylacji lub *gem*-diborylacji karbenoidów typu alkilidenowego, generowanych przez deprotonację z udziałem tetrametylopiperydynolitu (LiTMP) lub butylolitu jest skutecznym sposobem syntezy dienów zawierających jedną lub dwie grupy borylowe przy wiązaniu nienasyconym C=C o określonej geometrii.^[1a]

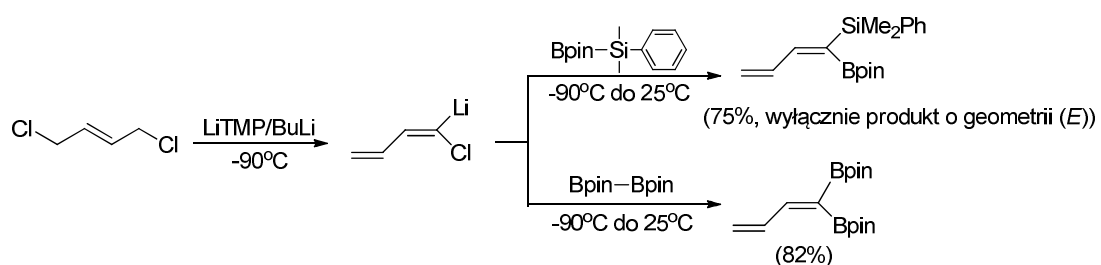


(2)

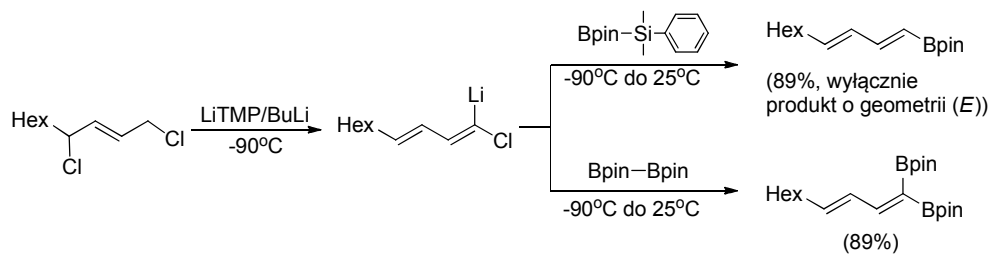


$X = \text{Br, Cl.} \quad X' = \text{Br, Cl, H.}$

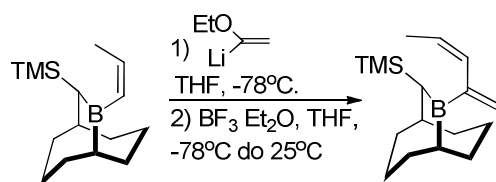
(3)



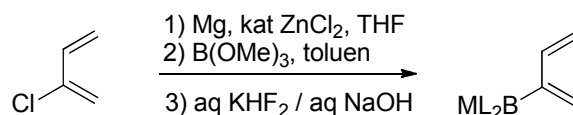
(4)



(5)



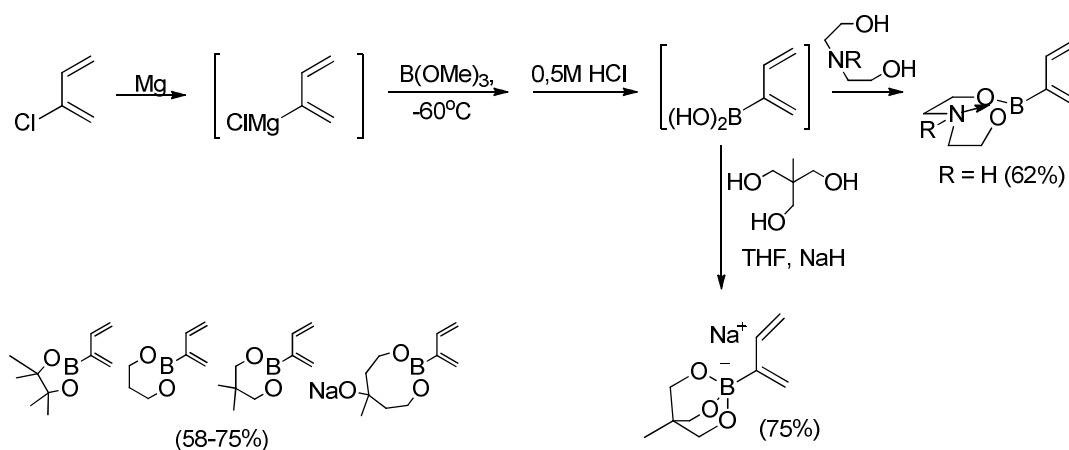
(6)



M = K⁺, Na⁺.

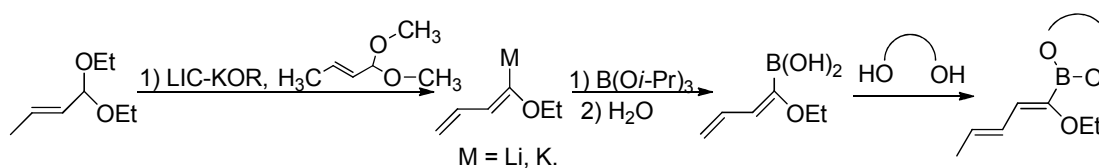
L = F⁻.

(7)

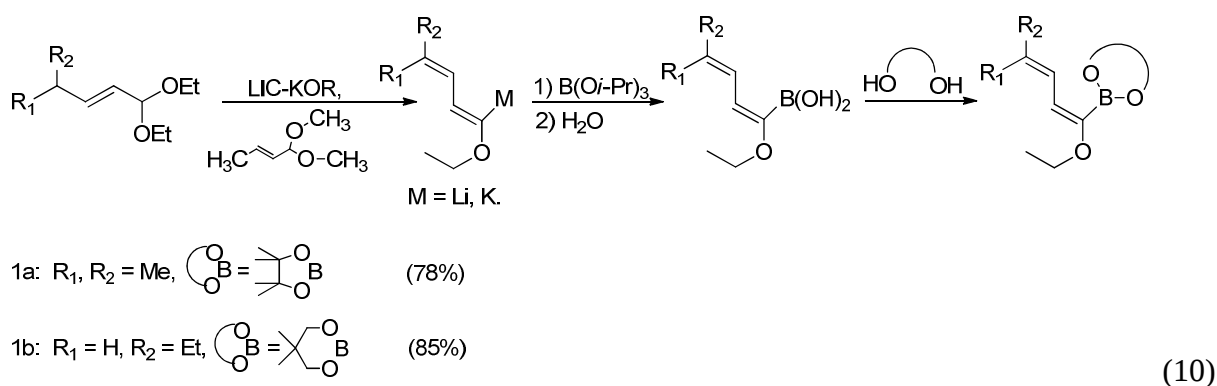


(8)

W 2002 roku Venturello ze współpracownikami przedstawili reakcję sprzężonej eliminacji α,β -nienasyconych acetalu w obecności superzasady Schlossera (LIC-KOR; butylolit-*tert*-butanolan potasu) jako metodę otrzymania (1*E*)-1-alkoksy-1-borylo-buta-1,3-dienów. Proces ten jest zainicjowany reakcją metalacji nienasyconego substratu allylowego w γ -pozycji.^[2]

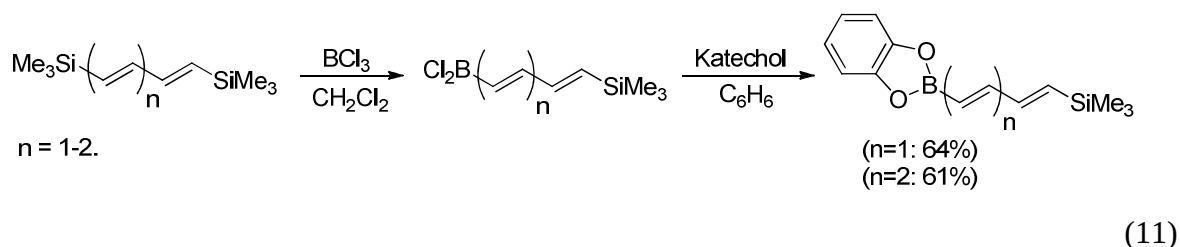


(9)



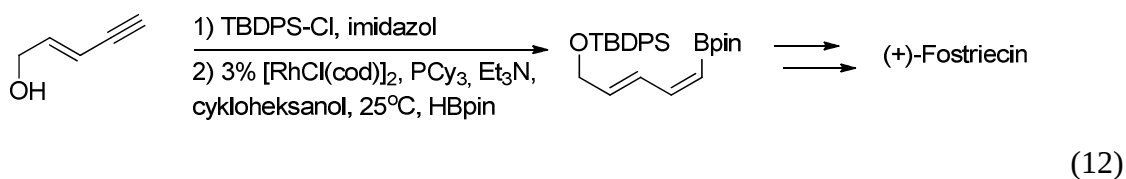
Zsyntetyzowane estry kwasu borowego znalazły zastosowanie w reakcji sprzęgania krzyżowego halogenków arylowych lub triflatów z jodkami lub bromkami aryłowymi.^[2]

Drogą syntezy alkenyloboranów może być również reakcja redystrybucji halogenoboranów z wykorzystaniem związków krzemo- lub cynoorganicznych. Zaletą stosowania tej metody jest możliwość prowadzenia reakcji z wyjściowymi substratami zawierającymi grupy funkcyjne wrażliwe na działanie silnych nukleofilowych związków magnezu czy litu, natomiast pewną niedogodnością jest stosowanie trichlorku boru, łatwo ulegającego hydrolizie z wydzielaniem HCl.^[3]

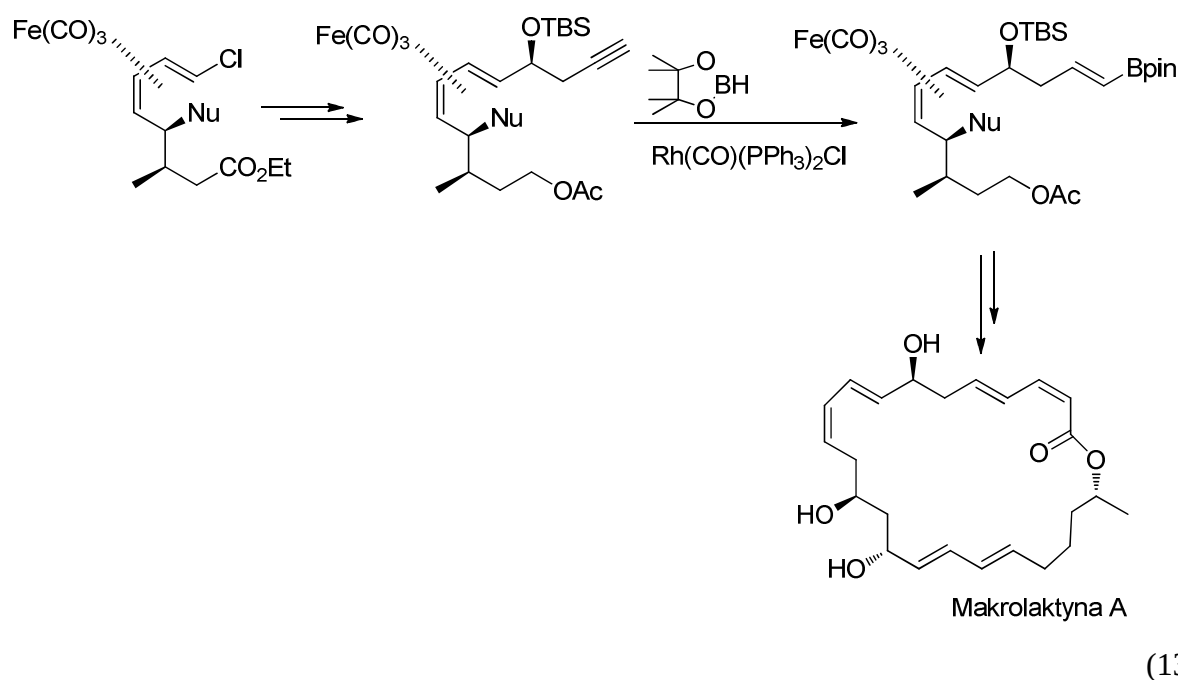


2.1.2. Hydroborowanie katalityczne

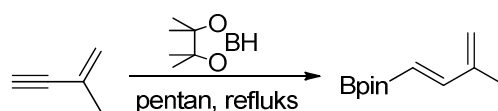
Selektywne hydroborowanie enynów kompleksami $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ i $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ w obecności tricykloheksylofosfiny jest jednym ze sposobów otrzymania borylopodstawionych buta-1,3-dienów. Metoda ta znalazła zastosowanie w syntezie polienowych związków naturalnych posiadających wiązania podwójne o geometrii wiązań podwójnych (Z).^[4,5]



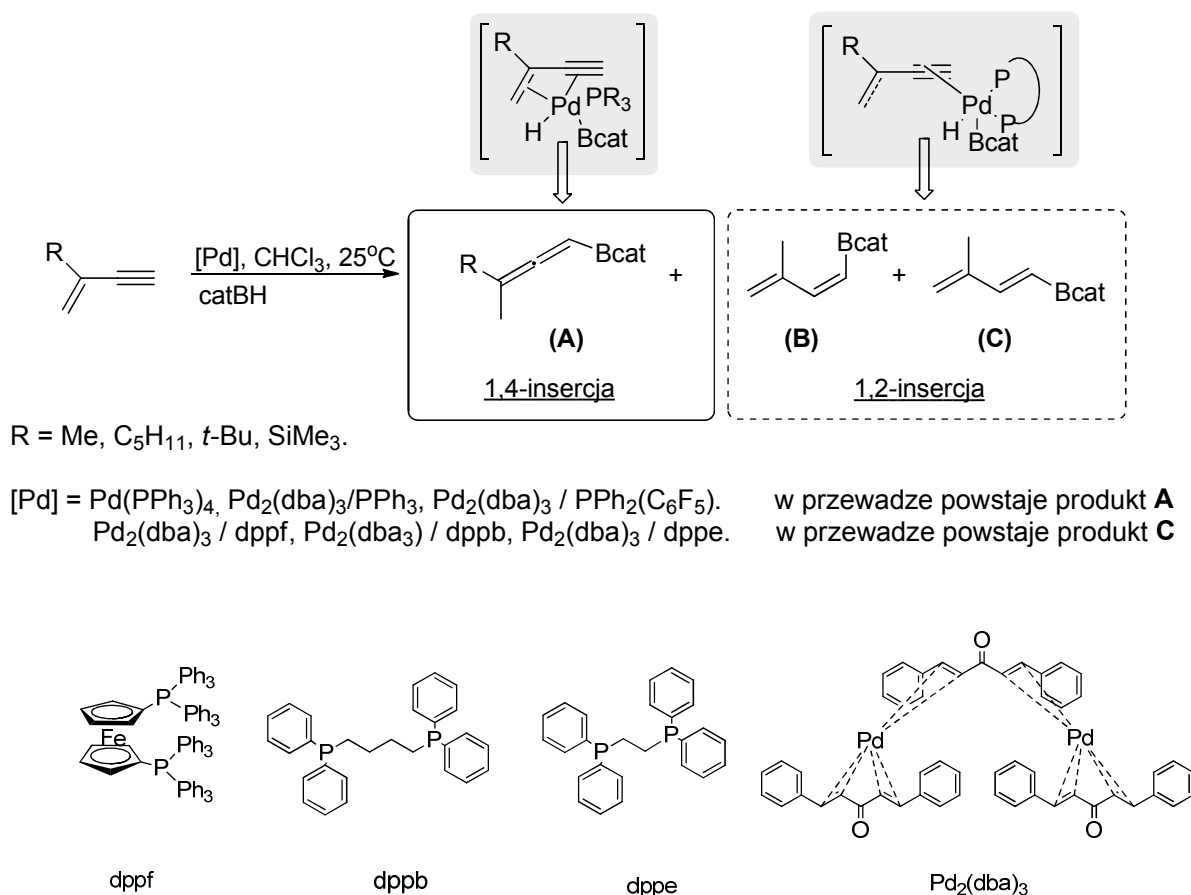
Takemoto wykorzystał reakcję hydroborowania, jako jeden z etapów, w toku syntezy makrolaktyny A.^[7]



Otrzymane przez Gunawana i Rizzacasa na drodze hydroborowania borylobutadieny zaangażowane są w sprzęganie Suzuki-Miyaura, a następnie cykloaddycję Dielsa-Aldera z dienofilami, umożliwiając otrzymanie eteru heptametylomulberrofuranu C.^[8]

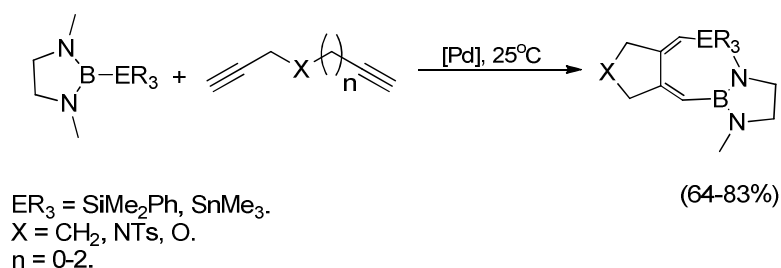


Ciekawym przykładem jest zastosowanie w procesie hydroborowania enynów kompleksów palladu(0), które w zależności od rodzaju stosowanej fosfiny i stosunku molowego ligand/Pd prowadzą do produktów addycji 1,2- lub 1,4-. W przypadku wykorzystania monofosfinowego ligandu powstaje pięciokoordynacyjny kompleks palladu z η^4 -enynem jako ligandem, w wyniku czego następuje 1,4-insercja; natomiast przy użyciu difosfiny tworzenie się 5-koordynacyjnego kompleksu palladu(II) jest uwarunkowane skoordynowaniem enynu jako ligandu η^2 , co prowadzi do 1,2-insercji.^[9]



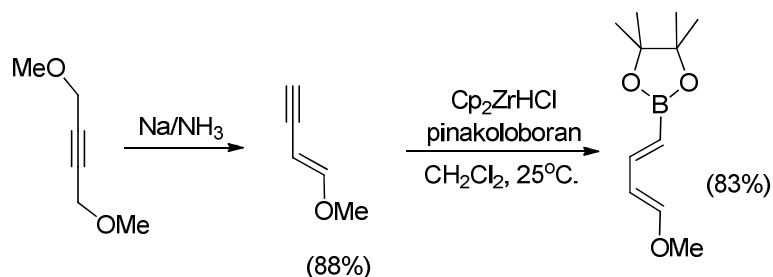
(15)

Reakcja diynów (np. heksa-1,6-diynu czy hepta-1,6-diynu) lub enynów z borylosilanami lub borylostannanami w obecności kompleksu Pd₂(dba)₃ z dodatkiem 4-etylo-2,4,6-triokso-1-fosfabicyklo[2.2.2]oktanu (etpo) prowadzi w pierwszym przypadku do silaborylującej, a w drugim do stannaborylującej karbocyklizacji.^[10]

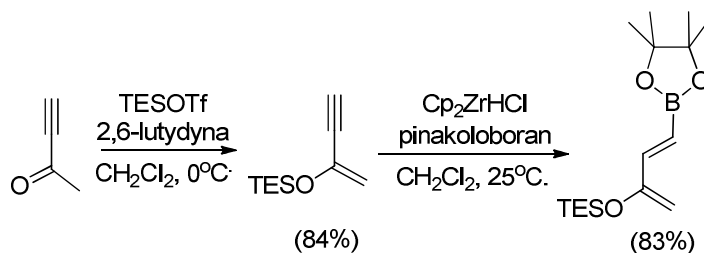


(16)

W 2003 roku Hall i Gao otrzymali funkcjonalizowane borylobutadieny na drodze chemoselektywnego hydroborowania enynów pinakoloboranem w obecności reagenta Schwartza (Cp₂ZrHCl).^[11]

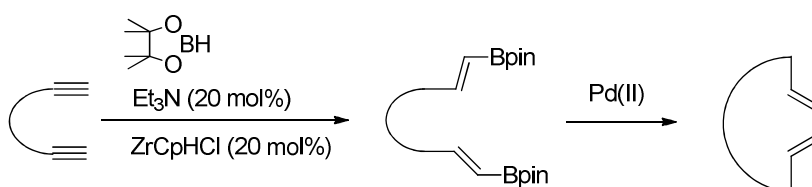


(17)

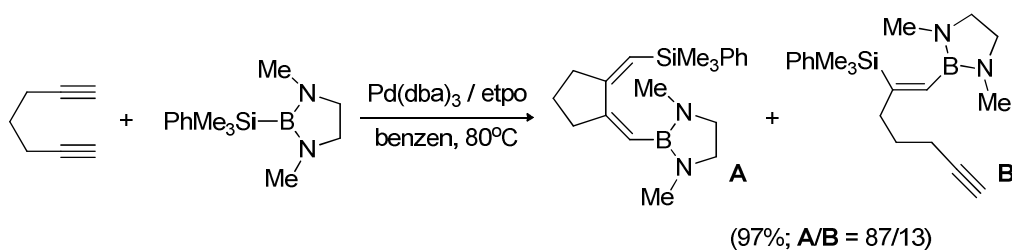


(18)

Merlic i współpracownicy zastosowali selektywne hydroborowanie α,ω -diynów otrzymując odpowiednie estry bis-borylowe, które pod wpływem katalizy kompleksami palladu(II) (poprzez sekwencję reakcji cyklizacji) pozwoliły wygenerować układy makrocycliczne.^[12a,b]



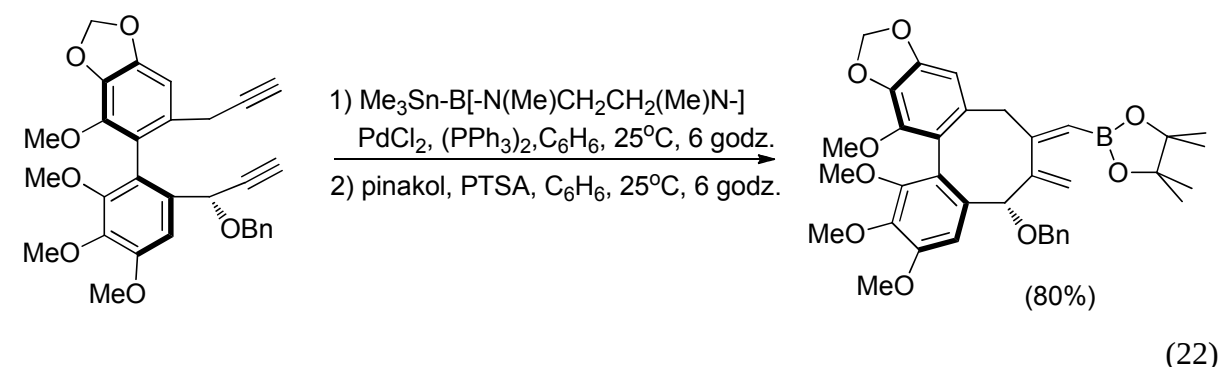
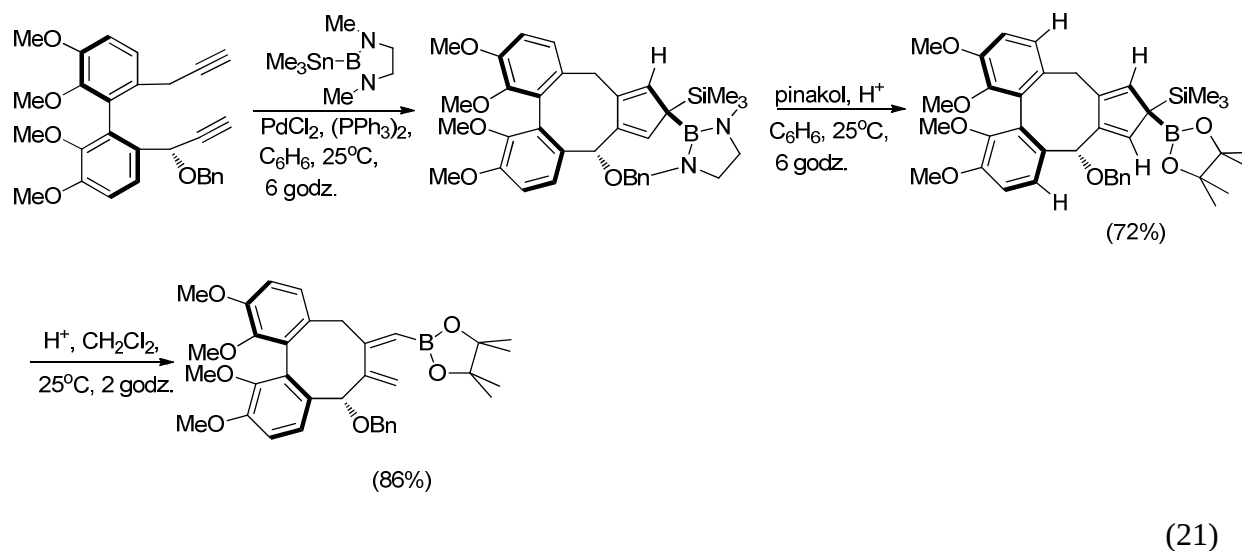
(19)



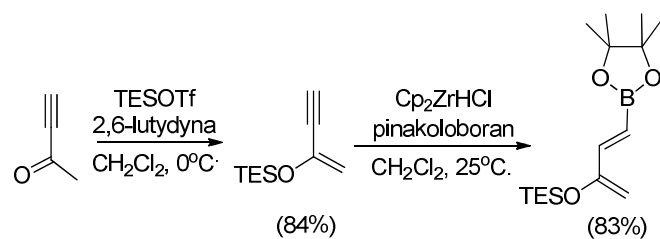
(20)

RajanBabu ze współpracownikami przedstawili reakcje cyklizacji katalizowane kompleksami palladu, w obecności $R_3Si-SnR_3$ α,ω -diynów, enynów i nienasyconych aldehydów, w których stosunkowo proste materiały wyjściowe przekształca się w wysoce sfunkcjonalizowane karbocykliczne i heterocykliczne produkty.^[13] Ta sama grupa badawcza

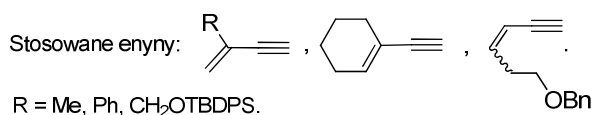
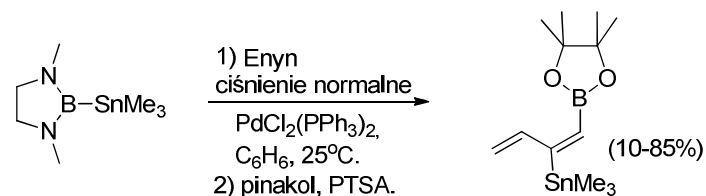
opisała regio- i stereoselektywną cyklizację aksjalnie chiralnych diynów w obecności [B-Sn].^[14] Wykorzystane w reakcji diyny były otrzymane na drodze reakcji Grignarda / *N*-metalacji / desililacji / sprzężenia Stilla / addycji trimetylosililoacetylenku litu / desililacji.



W 2010 roku RajanBabu i Singidi po raz pierwszy opisali katalizowaną kompleksami palladu reakcję borostannyłacji acetylenów oraz enynów jako metodę otrzymywania 1-stannylo-4-borylo-buta-1,3-dienów oraz 2-stannylo-4-borylo-buta-1,3-dienów.^[15] Proces ten cechuje się wysoką chemo-, regio- i stereoselektywnością. Tworzenie się podczas reakcji wyłącznie izomeru o konfiguracji (*Z*) potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR. Metoda ta pozwoliła otrzymać butadieny z dwiema grupami metaloorganicznymi z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi (powyżej 80%), z wyjątkiem produktu zawierającego w swoim łańcuchu grupę fenylową (wydajność. ok. 10%).

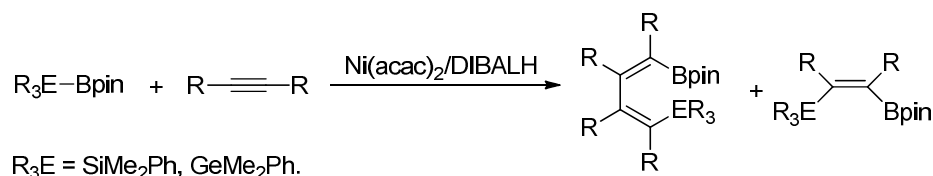


(23)

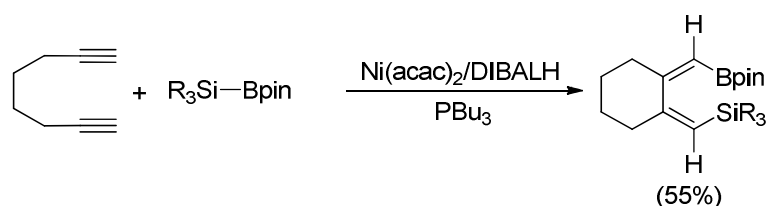


(24)

Inną skuteczną i mającą znaczenie metodą syntezy dienów zawierających grupy borylowe przy wiązaniu nienasyconym C=C oraz metaloidy z bloku p jest katalizowana kompleksami niklu(0) silaborylująca i germaborylująca dimeryzacja alkinów.^[16]



(25)



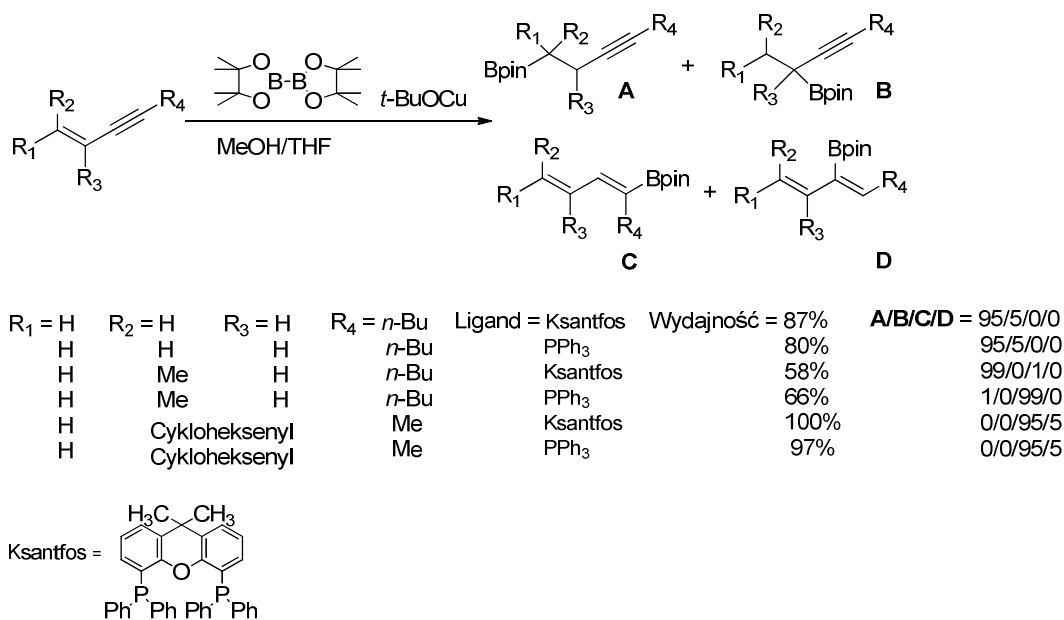
(26)

Hydroborowanie alkinów diboranami katalizowane związkami miedzi poraz pierwszy przedstawił Yun.^[17] Znany jest również mechanizm tej reakcji.^[18] Identyčzną procedurę syntezy zastosował Miyaura, który używał związków miedzi(I) jako katalizatorów hydroborowania.^[19] Co ciekawe, wykazano że dodanie chlorku litu w trakcie syntezy wpływa na wzrost wydajności reakcji nie zmieniając regioselektywności procesu. Podobny układ

katalityczny został zastosowany przez Ito i współpracowników dla borylopodstawionych 1,3-enynów.

W zależności od zawady przestrzennej wokół wiązania podwójnego i charakteru ligandu, reakcja ta prowadzi do uzyskania z wysoką regioselektywnością, odpowiednich 3-alkinyloboranów lub borylopodstawionych 1,3-dienów.^[20]

Podstawniki o małej zawadzie przestrzennej przyłączone do alkenyłowego fragmentu cząsteczki indukują hydroborowanie podwójnego wiązania, natomiast duże sterycznie podstawniki prowadzą do terminalnego hydroborowania alkinu. Przy umiarkowanej zawadzie przestrzennej podstawników na kierunek przebiegu procesu mają natomiast wpływ ligandy cząsteczki katalizatora.^[20]

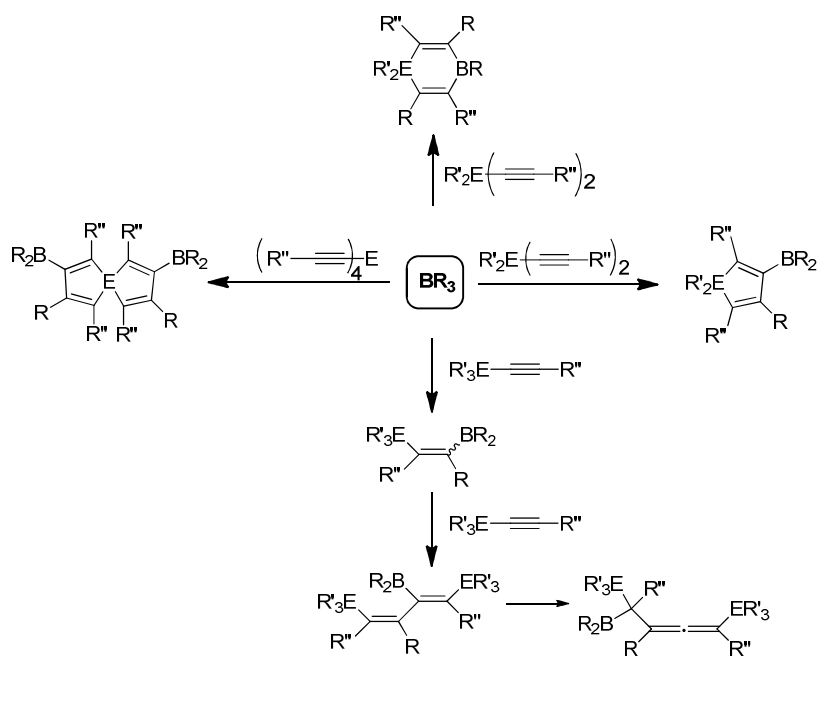


(27)

2.1.3. Organoborowanie (karboborowanie) alkinów

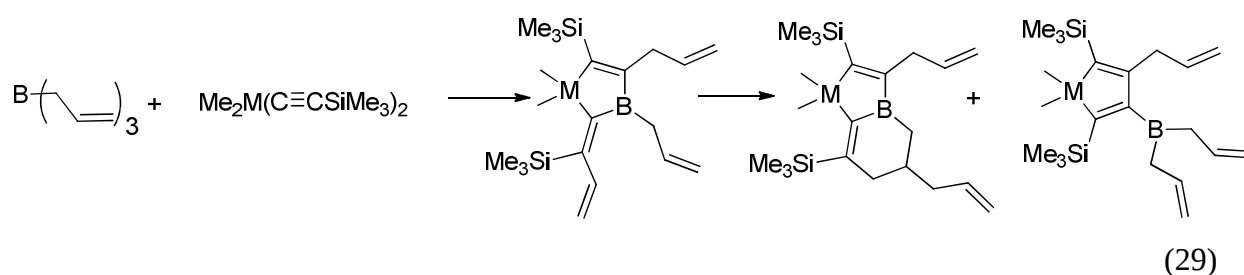
Proces 1,1-organoborowania (karboborowania) alkinyłometaloidów o ogólnym wzorze E-C≡C-R (gdzie E = Si, Ge, Sn, Pd) prowadzi do syntezy borylopodstawionych alkenometaloidów, przeważnie o geometrii (Z).^[21,22] Wykorzystanie boranu powoduje w trakcie reakcji rozerwanie wiązania E-C w alkinie, skutkiem czego jest utworzenie zwitterjonu, w którym ujemny ładunek zgromadzony jest przy atomie boru, a dodatni przy atomie metaloidu 14 grupy układu okresowego.^[23]

Zastosowanie w organoborowaniu alkenylometaloidów lub dialkenylometaloidów jest również skuteczną metodą otrzymywania borylopodstawionych butadienów. W pierwszym etapie zachodzi międzycząsteczkowe 1,1-karboborowanie, a następnie uzyskany alkenyloboran ulega dalszej reakcji organoborowania prowadzącej do siloli i germoli. W przypadku zastosowania związków cyny budowa powstających produktów jest zależna od rodzaju podstawników przy atomie boru i grupie alkynylowej, co skutkuje powstawaniem, (oprócz odpowiednich stannoli), również borylostannylopodstawionych cyklodienów.^[22,24] Proces ten umożliwia także syntezę allenów funkcjonalizowanych metaloidami.^[25] Poprzez zastosowanie tetraalkynylsilanów, germananów lub stannanów możliwe jest również selektywne otrzymanie związków *spiro*.^[26]

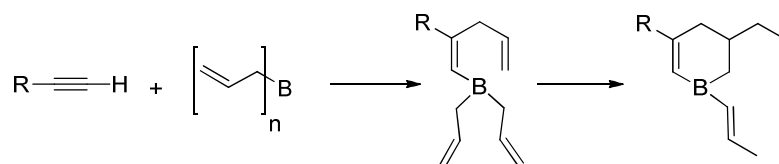


(28)

W 2000 roku Tok, Wrackmeyer i Bubnov przedstawili wyniki karbaborowania krzemo oraz cynopochodnej acetyleny, w wyniku którego w mieszaninie poreakcyjnej otrzymano również 2-borylopodstawione 1,3-butadieny.^[27,28]

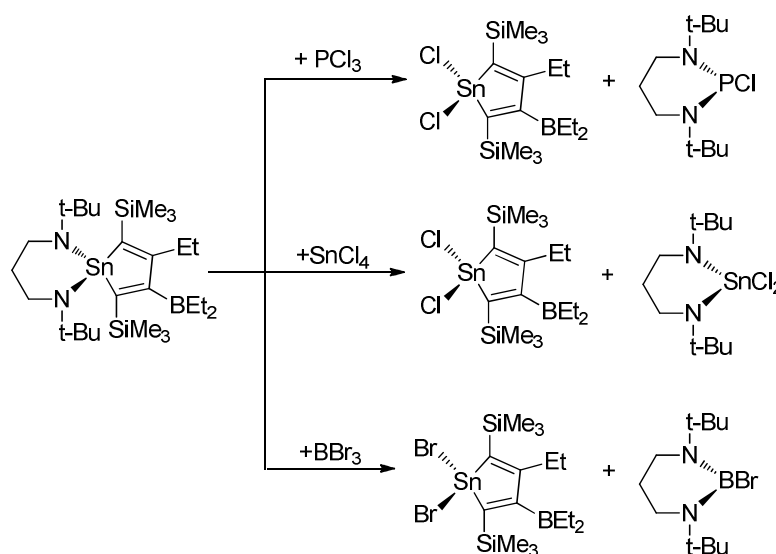


(29)



(30)

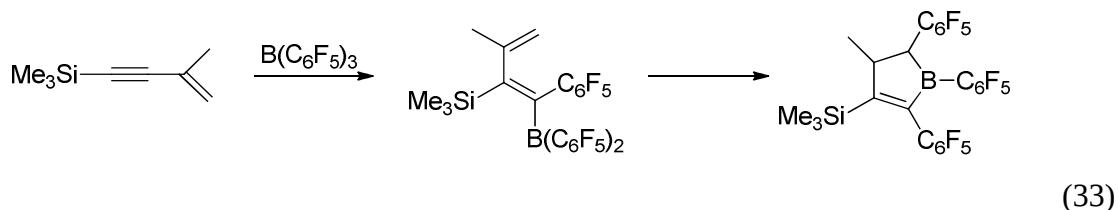
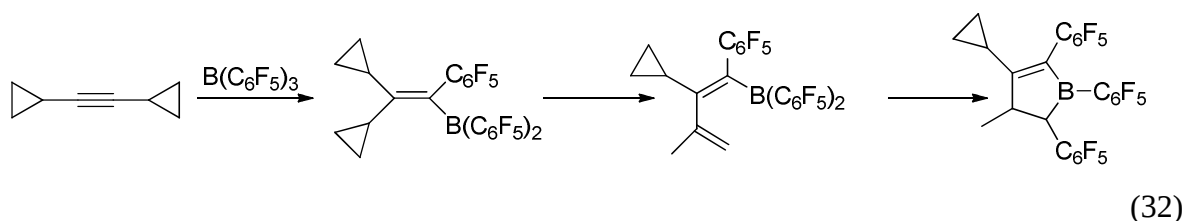
Znane są również uzyskane w toku karbaborowania borylopodstawione związki spirocykliczne zawierające w swoim pierścieniu diazastannacykloheksan, które znalazły zastosowanie w reakcjach wymiany atomu azotu na halogen w obecności halogenków nieorganicznych, dając stannole posiadające podstawniki halogenowe przy atomie cyny.^[26c]



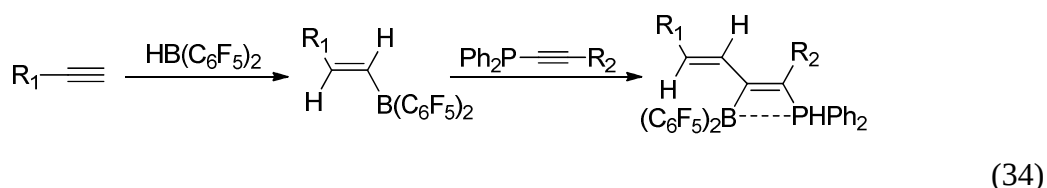
(31)

Metoda ta prowadzi do otrzymania borylopodstawionych związków spirocyklicznych zawierających w swoim pierścieniu diazastannaferrocenofan.^[26d] Reakcja boryloaktywnej cyklizacji cykloheksadienu zawierającego fragment 1,6-enynowy z użyciem chiralnego katalizatora pozwala również skutecznie zsyntetyzować wzbogacony enancjoselektywnie *cis*-hydrobenzofuran.^[29]

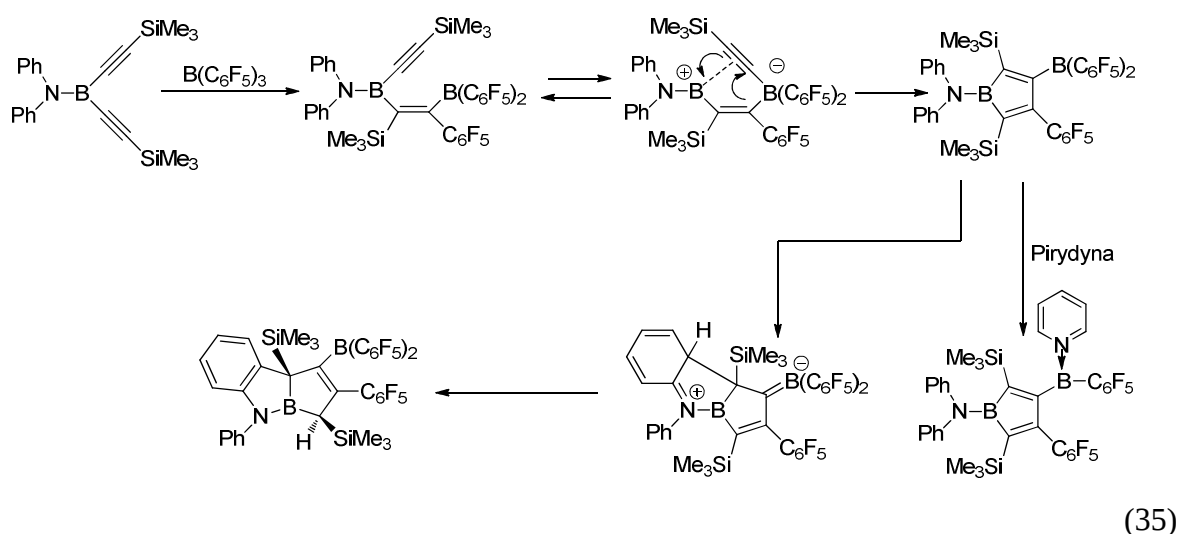
Odczynniki boroorganiczne posiadające w swoim szkielecie podstawnik pentafluorofenyłowy są szeroko stosowane jako kwasy Lewisa, np. są aktywatorami w jednorodnej reakcji Zieglera-Natta,^[30] reakcji hydrosililowania,^[31] reakcjach hydroaluminowania,^[32] hydrogermylowania,^[33,34] jako kwasy Lewisa w chemii sfrustrowanych par Lewisa (FLP),^[35] a także w reakcjach 1,1-karbaborowania (reakcja Wrackmeyera). W 2012 roku Erker i współpracownicy otrzymali borylopodstawione butadieny w wyniku zastosowania $B(C_6F_5)_3$ w reakcji 1,1-karbaborowania dicyklopropyloacetyleny z enynem, które przekształcono dalej w 2,3-diwodoroborole.^[36]



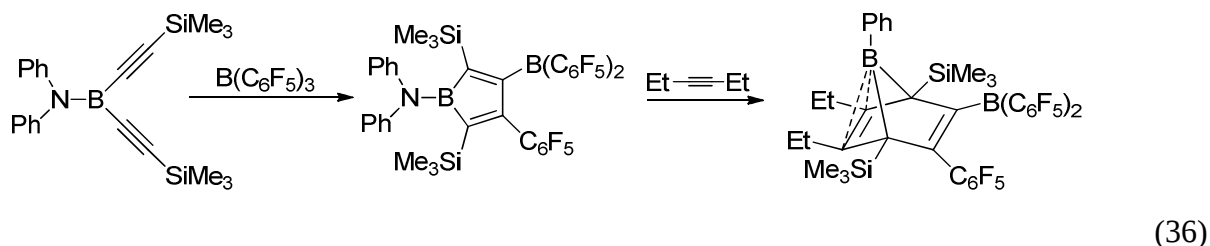
Ten sam zespół badawczy zastosował podobne warunki reakcji 1,1-karboborylowania z fosforopodstawionymi alkinami^[37] i difenylofosforoacetylenami.^[38] Hydroborowanie alkinu borowodorkiem bispentafluorofenylowym prowadzi do otrzymania alkenyloboranu, który wykorzystano dalej w alkenyloborowaniu alkinylofosfonianów prowadząc do otrzymania odpowiedniego dienu zawierającego wiązanie koordynacyjne fosfor-bor.



W 2014 roku Erker i współpracownicy przeprowadzili reakcję $B(C_6F_5)_3$ z bis(-trimetylosililoetynylo)difenyloaminoboranem w temperaturze pokojowej i opisali tę metodę jako nowy sposób otrzymania pochodnych boroli.^[39]

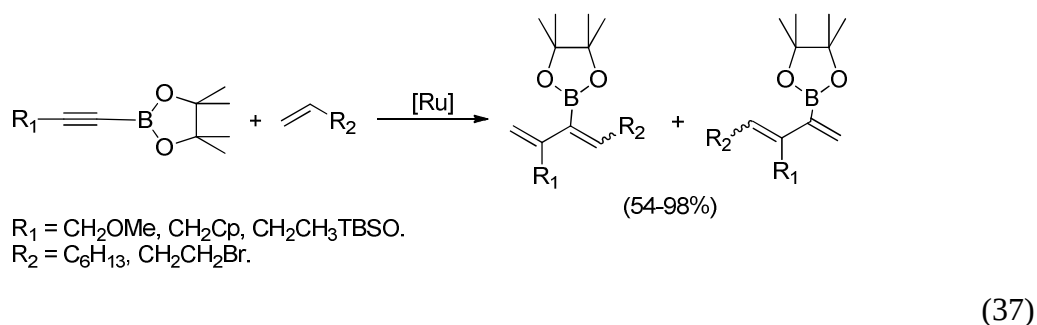


Co ciekawe, pochodne boroili powstałe w wyniku obróbki bis-(trimetylosiloetynylo) fenylboranu w obecności $B(C_6F_5)_3$ mogą dalej reagować z 3-heksynem, dając produkt cykloaddycji [4+2].

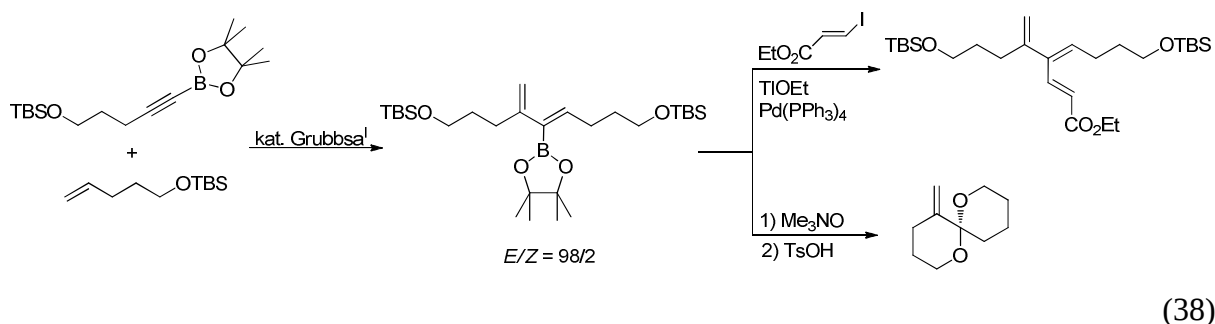


2.1.4. Synteza borylopodstawionych dienów na drodze przemian metatetycznych

Metateza krzyżowa alkinyloboranów z alkenami jest selektywnym procesem prowadzącym do otrzymania 2-borylobuta-1,3-dienów.^[40] Reakcja ta pozwala na uzyskanie produktów z wysoką wydajnością, jednakże stereoselektywność procesu zależy od doboru podstawników w obu substratach.

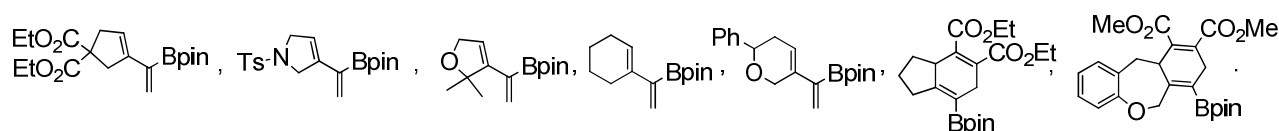
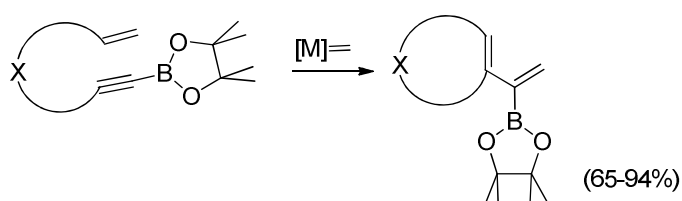


Uzyskane 2-borylobuta-1,3-dieny znalazły zastosowanie zarówno w reakcji krzyżowego sprzęgania, jak i w reakcji utlenienia, w której ketonowy produkt wyłapywany był na drodze katalizowanej kwasem spiroketalizacji.^[40]



W 2005 roku Lee przedstawił otrzymywanie borylobutadienów w tandemowej reakcji metatezy krzyżowej z zamknięciem pierścienia (CM-RCM) borylopodstawionych enynów oraz ich potencjalne zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera. Na tamtym etapie badań stereochemia otrzymanych produktów nie została określona.^[40]

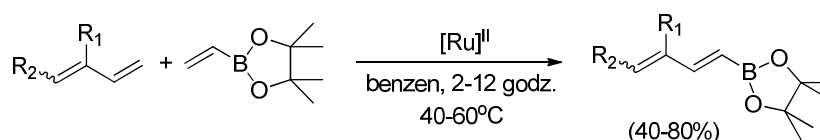
Obecnie wiadomo, że reakcja metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) dienyowych estrów kwasu boronowego daje cykliczne alkenyloborany.^[41] Zastosowanie tego samego procesu wobec enynowych reagentów pozwala otrzymywać cykliczne 1,3-dienyloborany.^[42]



(39)

Możliwość dalszej funkcjonalizacji fragmentu winyloboranowego^[43] (np. na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera) sprawia, że otrzymane reagenty stanowią ważne półprodukty syntetyczne. Reakcja ta jest jedyną jak do tej pory regio- i stereoselektywną metodą pozwalającą uzyskać pięcio- i siedmioczłonowe węglowodory cykliczne i heterocykliczne zawierające w szkielecie 1,3-dialkenylo-2-boroniany.

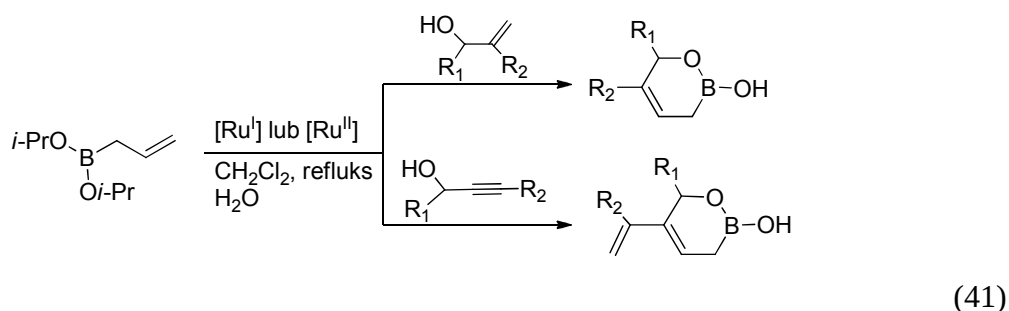
1-Borylopodstawione butadieny można również otrzymać na drodze reakcji kometatezy winyloboranów z 1,3-butadienami. Dobór odpowiednich podstawników umożliwiających steryczne lub elektronowe dezaktywowanie jednego wiązania nienasyconego C=C warunkuje otrzymanie produktów z wysoką chemoselektywnością w toku przemian metatetycznych.^[44]



$R_1 = \text{Me}, n\text{-heksyl}, \text{CH}_2\text{OTBS}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTBS}.$
 $R_2 = \text{H}, \text{Me}.$

(40)

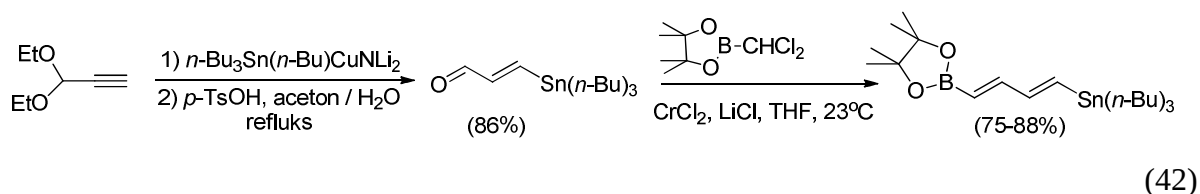
Schreiber wykazał, że allilodialkoksyborany reagują z alkoholami allilowymi i alkoholami propargilowymi dając w pierwszym etapie odpowiednio alliloksy- lub propargiloksyalkoksyaliloboran, który dalej ulega reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia, z wytworzeniem cyklicznych pochodnych estrów kwasu borowego. Związki te znalazły zastosowanie w syntezie enonów.^[45]



Analogiczne produkty cykliczne można otrzymać w reakcjach tych alkoholi z alkinyldialkoksyboranami.^[46]

2.1.5. Olefinacja typu Takai

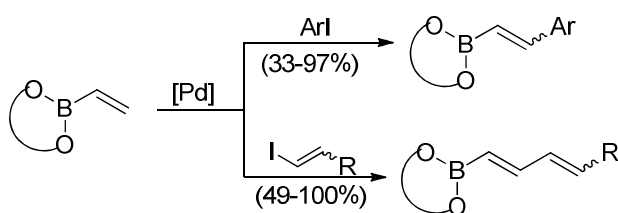
Olefinacja Takai^[47] jest metodą otrzymywania alkenyloboranów o konfiguracji (*E*), z bardzo dobrymi wydajnościami oraz wysoką selektywnością.^[48] Reakcja ta przebiega pomiędzy Cl_2CHBpin , a aldehydami w obecności chlorku chromu(II). Metodę tę wykorzystano również w syntezie 1-stannylo-4-borylo-buta-1,3-dienu, który posłużył jako substrat w procesie otrzymania związków naturalnych - np. *Fusariu* i *Lucilactaene*.^[49]



2.1.6. Synteza borylopodstawionych dienów w reakcji sprzęgania Hecka

Sprzęganie Hecka winyloboranów z jodkami aryłowymi lub alkenyłowymi, katalizowane kompleksami palladu(0) lub palladu(II) (głównie $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) jest metodą umożliwiającą otrzymanie odpowiednio 1-borylo-2-arylopodstawionych etenów^[50] lub 1-borylo-1,3-butadienów.^[51] Reakcje prowadzone zgodnie z tym tokiem syntetycznym charakteryzują się

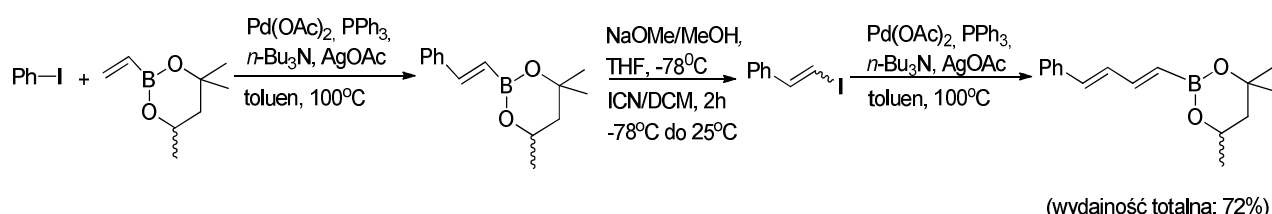
dobrą wydajnością i wysoką selektywnością, natomiast dobór odpowiednich warunków zapobiega równoczesnemu zachodzeniu reakcji sprzęgania Suzuki.



[Pd] = Pd(OAc)₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂, Pd(PPh₃)₄, Pd(P(*t*-Bu)₃)₂
Zasada, dodatkowo sole - głównie Ag i Tl.

(43)

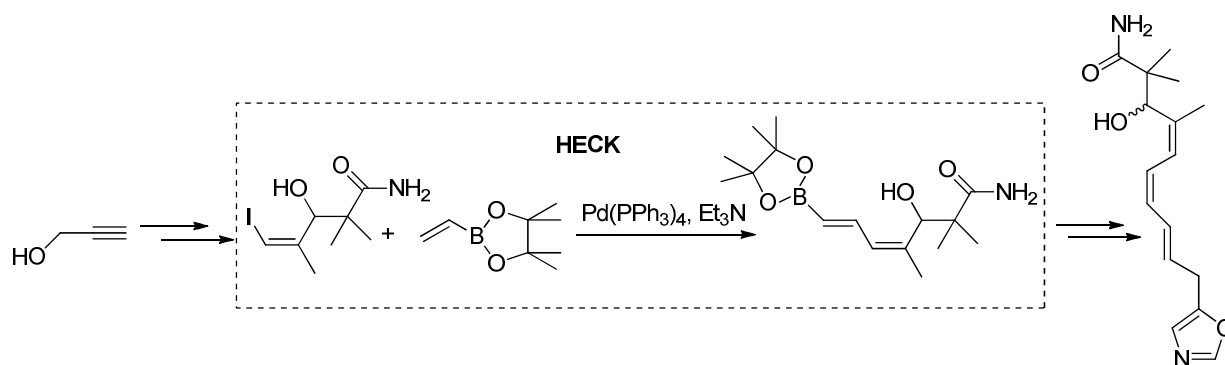
Borylopodstawione butadieny można również otrzymać w następującej sekwencji reakcji sprzęgania Hecka / jododeborylacja / sprzęgania Hecka.^[51c]



(wydajność totalna: 72%)

(44)

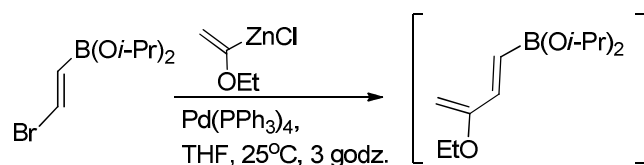
Metoda ta znalazła zastosowanie w syntezie polienowych związków naturalnych.^[52]



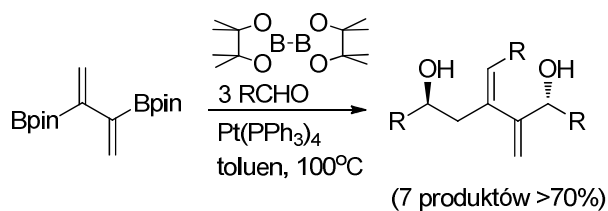
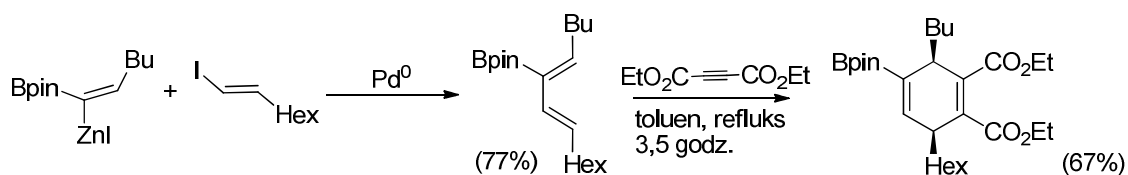
(45)

2.1.7. Reakcja Negishi

Poprzez zastosowanie krzyżowego sprzęgania typu Negishi, Knochel ze współpracownikami zsyntezowali stereoselektywnie 2-borylofunkcjonalizowane buta-1,3-dieny.^[53] W reakcji Dielsa-Aldera ulegają one selektywnemu przekształceniu do pojedynczego diastereoizomeru.



(46)

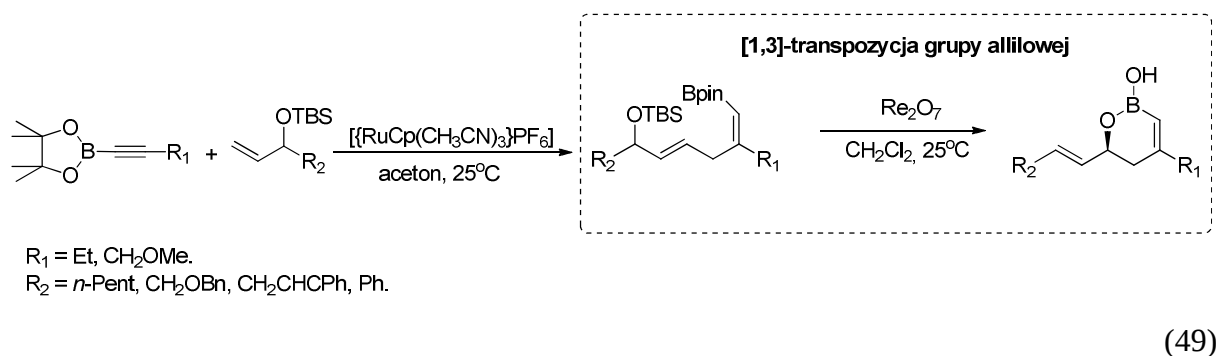
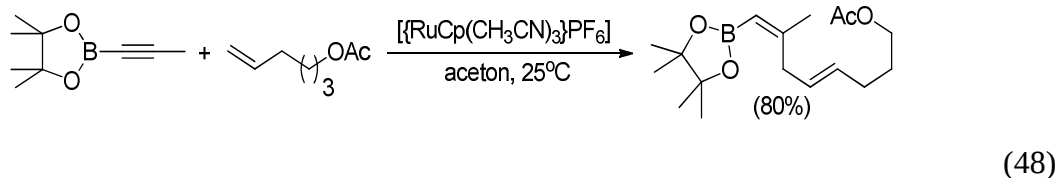


(47)

2.1.8. Reakcje enowe

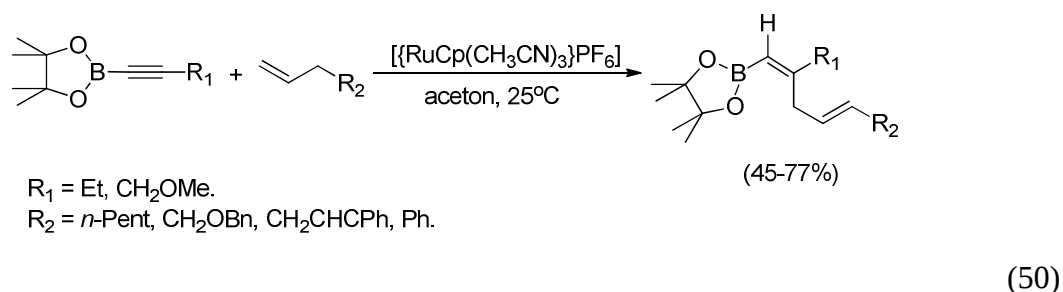
Reakcje enowe (reakcje enowe typu Aldera) związków boroorganicznych katalizowane są kompleksami rutenu, np. $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ czy $[\{\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ i zachodzącą między olefinami posiadającymi wolne allylowe protony, a enofilowymi akceptorami np. alkinami lub innymi nienasyconymi związkami organicznymi.^[54]

W wyniku prowadzenia syntezy pomiędzy podstawionym alkenem, a alkinylopinakoloboranem, katalizowanej kompleksem $[\{\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$, możliwe jest otrzymanie 1-borylo-1,4-dienu z dobrą wydajnością (do 80%) i wysoką selektywnością.^[55]



$R_1 = \text{Et}, \text{CH}_2\text{OMe}.$

$R_2 = n\text{-Pent}, \text{CH}_2\text{OBn}, \text{CH}_2\text{CHCPh}, \text{Ph}.$

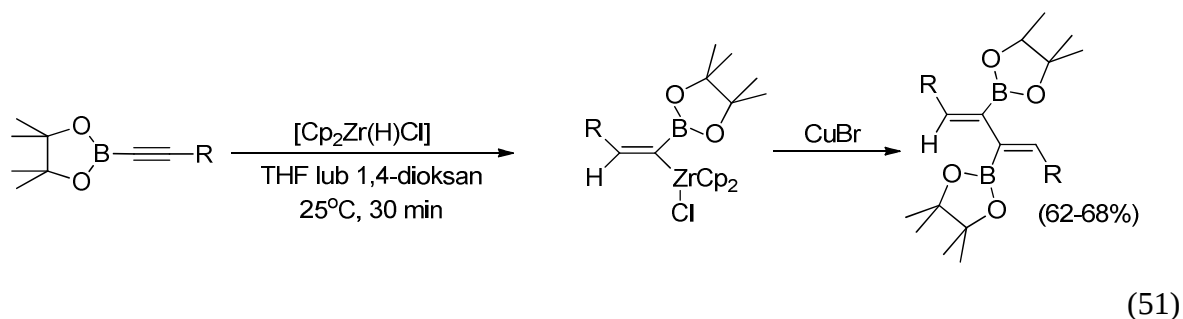


$R_1 = \text{Et}, \text{CH}_2\text{OMe}.$

$R_2 = n\text{-Pent}, \text{CH}_2\text{OBn}, \text{CH}_2\text{CHCPh}, \text{Ph}.$

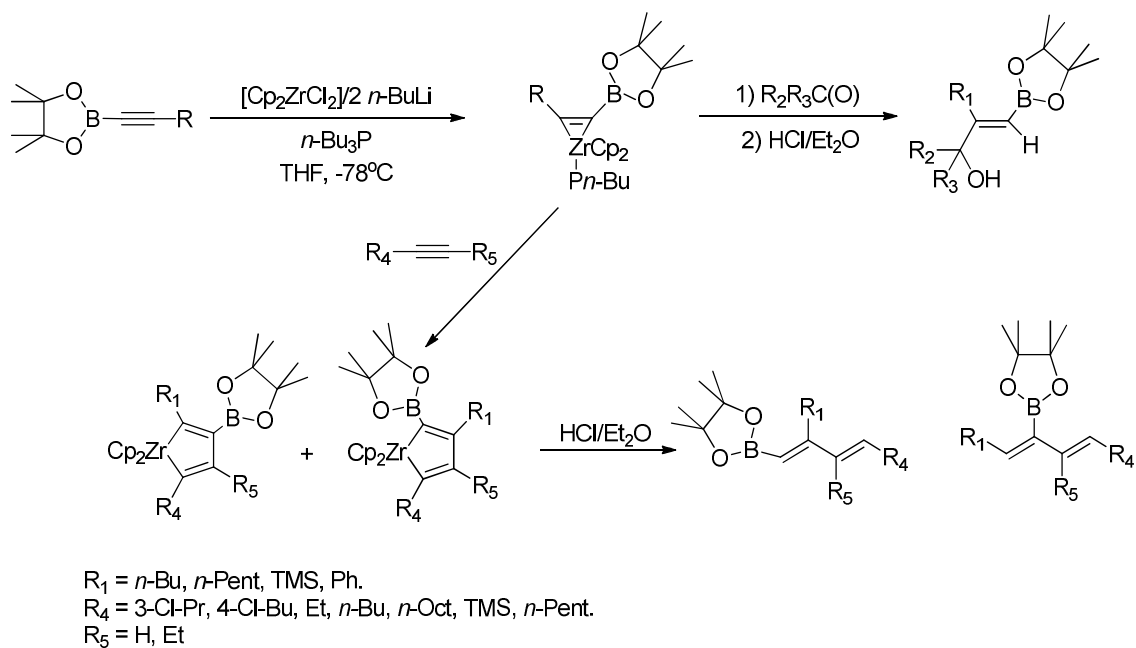
2.1.9. Reakcje za pośrednictwem cyrkonocenów

Poddanie działaniu bromku miedzi(I) 1,1-dimetaloidów tworzących się podczas stereoselektywnej reakcji hydrocyrkonacji alkinyloboranów z odczynnikiem Schwartza ($\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$) stanowi skuteczną metodą syntezy borylobutadienów.^[56]

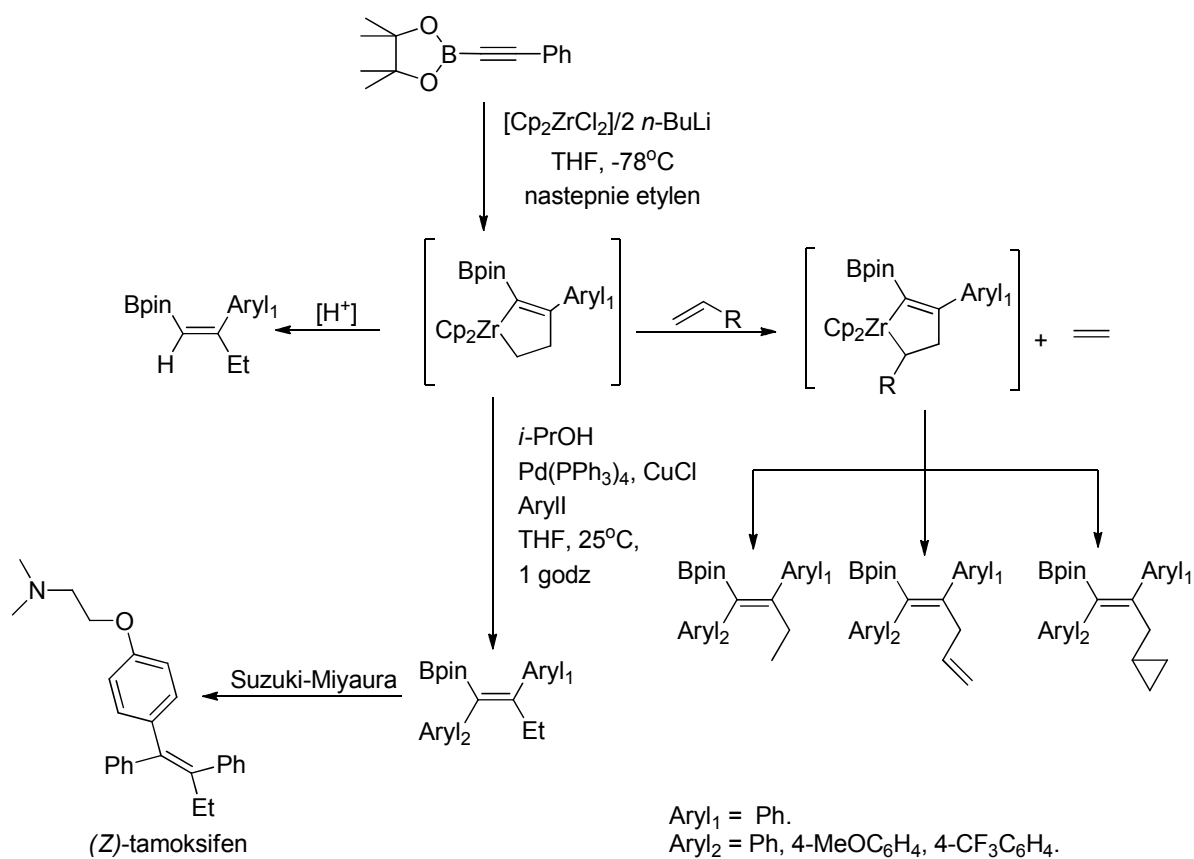


Znane są również prace, w których podczas hydrocyrkonacji alkinyloboranów odczynnik Schwartza zastąpiono odczynnikami Negishi ($\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-Bu})_2$).^[57] Reagent ten znalazł również zastosowanie w stabilizowanej borylowanymi cyrkonacyklopropenami

reakcji z alkenyloboranami. Ponadto zastosowanie ketonów lub aldehydów w omawianej syntezie umożliwia otrzymanie 3-hydrokso-1-alkenyloboranów.^[58]



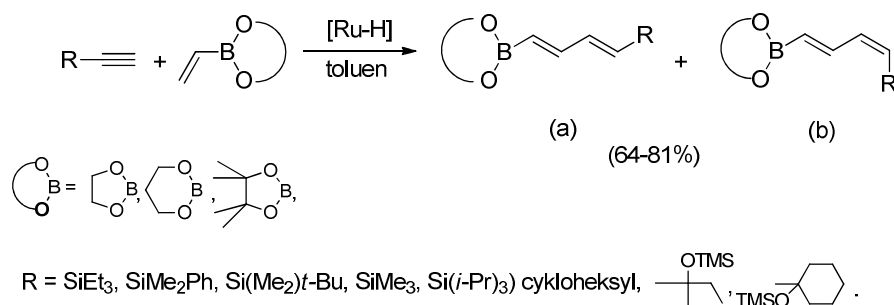
(52)



(53)

2.1.10. Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami

Odkryta na zakładzie prof. Marcińca reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami i sililoalkinami, z wyjątkiem fenyloacetyleny, prowadzi w obecności kompleksów zawierających wiązanie Ru-H (w szczególności $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$) do otrzymania dwóch izomerów borylo- lub borylosililopodstawionych buta-1,3-dienów - w zdecydowanej przewadze związku o geometrii wiązań (1*E*),(3*E*).^[59,208]



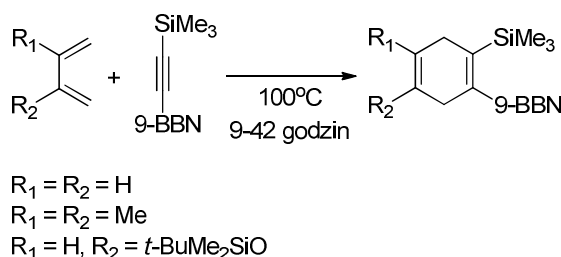
(54)

Do zalet tej metody należy otrzymywanie borylo- oraz borylo(sililo)buta-1,3-dienów przy niewielkiej ilości użytego katalizatora, jej jednoetapowość oraz wysoka selektywność procesu.

(Reakcja ta zostanie szczegółowo omówiona w **Rozdziale 2.4.2.**).

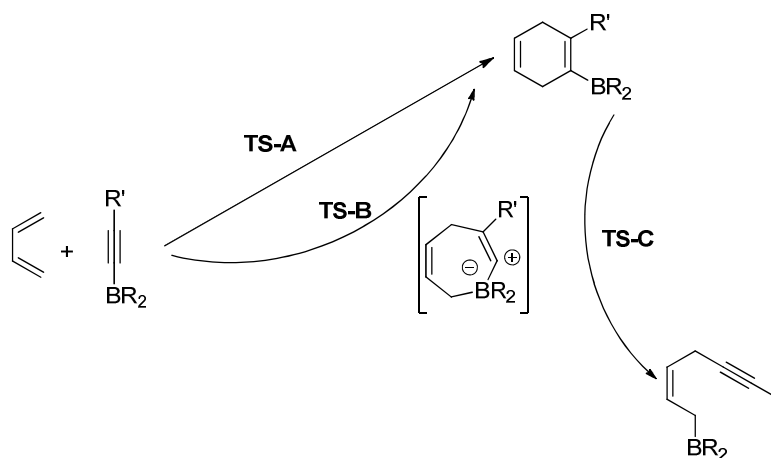
2.1.11. Reakcja Dielsa-Aldera

W 1992 Singleton ze współpracownikami przedstawili wykorzystanie w reakcji Dielsa-Aldera dienofilu (trimetylosililo)etynylo-9-BBN z acyklicznymi dienami jako wysoce regioselektywną metodę syntezy borylopodstawionego 1,4-cykloheksadienu.^[60]



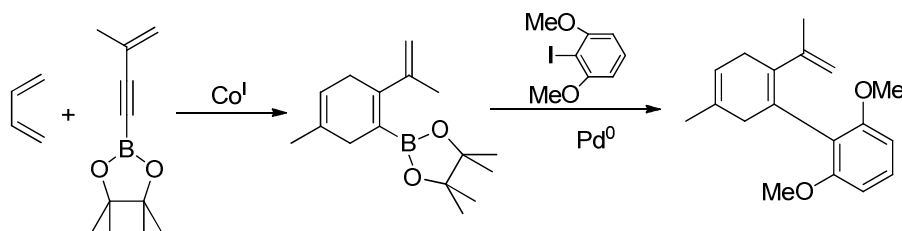
(55)

Analogiczny tok syntetyczny wykorzystano w celu otrzymania dihalogenoborylobutadienów z alkenyldihalogenoboranami, otrzymanych *in situ* w wyniku wymiany atomu boru na atom cyny lub na atom krzemu, pomiędzy chlorkiem lub bromkiem boru a alkenylostannanem czy alkenylosilanem.^[61,62] Podczas wykonywanych przez Goodmana badań mechanizmu cykloaddycji z wykorzystaniem Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) obserwowano tworzenie się w trakcie procesu dwóch stanów przejściowych. Pierwszy, TS-A, otrzymano podczas cykloaddycji [4+2], drugi w trakcie powstawania borylopodstawionego enynu. Obliczenia wykazują również możliwość zachodzenia wieloetapowego procesu innym niż zakładano szlakiem reakcji o silnym charakterze cykloaddycji [3+4], poprzez jon obojnaczy TS-B.^[63] Przypuszczenia te potwierdzają również badania kinetyczne.^[64,65]



(56)

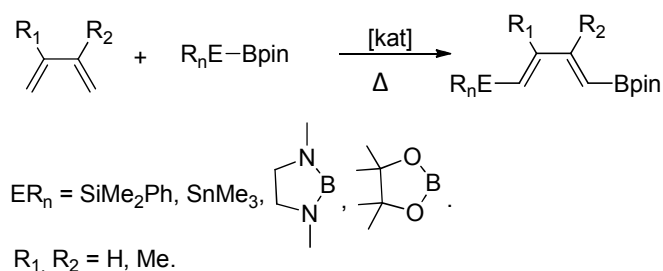
Znane są również produkty reakcji Dielsa-Aldera katalizowanej kompleksami kobaltu(I), prowadzącej do powstania cyklicznych dienów z funkcją borylową.^[66]



(57)

2.1.12. Addycja B-E do liniowych 1,3-dienów

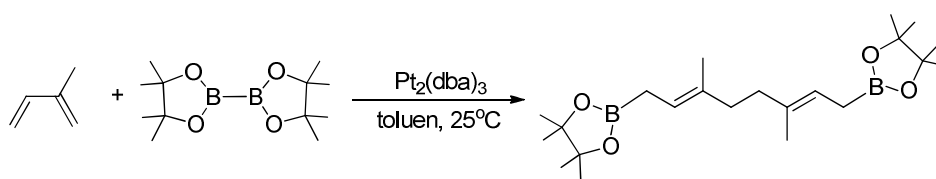
Reakcja 1,4-addycji borylometaloidu do acyklicznych 1,3-dienów jest przykładem otrzymywania borylometaloido(B, Ge, Si)podstawionych butadienów. Zaproponowany mechanizm reakcji zakłada tworzenie π -allilowego kompleksu poprzez insercję dienu, zachodzącą najczęściej do wiązania M-B. Zastosowanie kompleksu platyny(0), np. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, w addycji bis-boranu prowadzi do otrzymania z wysoką regio- i stereoselektywnością produktu o geometrii (Z,Z).^[67]



(58)

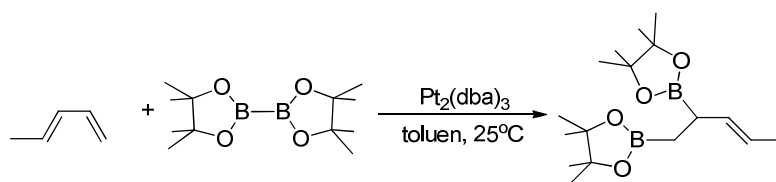
Badania Mori nad stannoborylacją z udziałem kompleksu $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}$ pozwoliły na uzyskanie produktu o tej samej geometrii z równie wysoką wydajnością.^[68] Niestety, w przypadku reakcji silaborylacji katalizowanej kompleksami platyny(0) oraz palladu(0) obserwuje się niską stereoselektywność procesu i produktami reakcji jest mieszanina związków o geometrii (E/Z).^[69] Zwiększenie selektywności uzyskano stosując generowany *in situ* fosfinowy kompleks niklu z $\text{Ni}(\text{acac})_2$ i wodoru diizobutyloglinu (DIBALH), jednakże dla niesymetrycznych dienów proces nadal przebiega z dość niską regioselektywnością.^[70]

Podczas 1,4-addycji zachodzi jednocześnie konkurencyjny proces dimeryzacji dienu. Dowiedziono, że zastąpienie kompleksu $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ w reakcji diborylowania dienów kompleksem $\text{Pt}(\text{dba})_2$ powoduje zmianę przebiegu reakcji w kierunku tworzenia dimeru o geometrii wiązań podwójnych (E,E). Efekt ten obserwowano również również podczas prowadzenia reakcji w niższych temperaturach.^[67b]



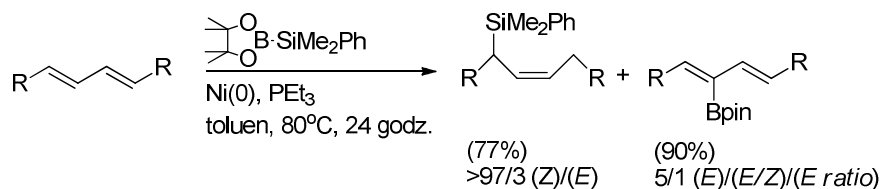
(59)

Miyaura wykazał na przykładzie diborylowania penta-1,3-dienu, że podobieństwo w budowie dienu i katalizatora może być odpowiedzialne za przebieg 1,2-addycji.^[67b]



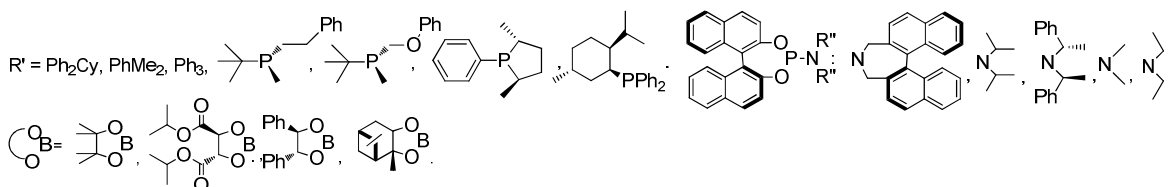
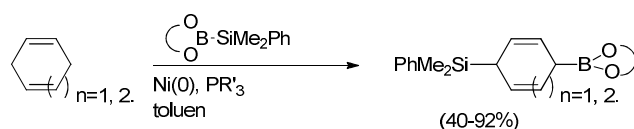
(60)

Zastosowanie kompleksów niklu (np. $\text{Ni}(\text{cod})_2$ lub otrzymanego *in situ* z $\text{Ni}(\text{acac})_2$ w obecności DIBALH i trietylofosfiny) w reakcji addycji B-E do liniowych 1,4-podstawionych dienów prowadzi do otrzymania mieszaniny produktów hydrosililowania dienu i borylopodstawionego butadienu.^[67d]



(61)

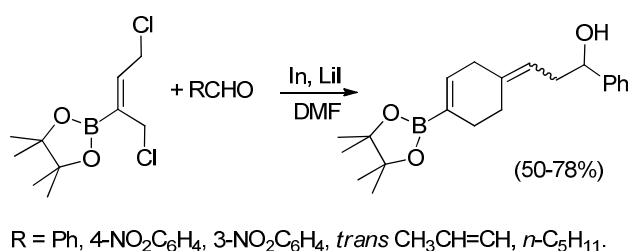
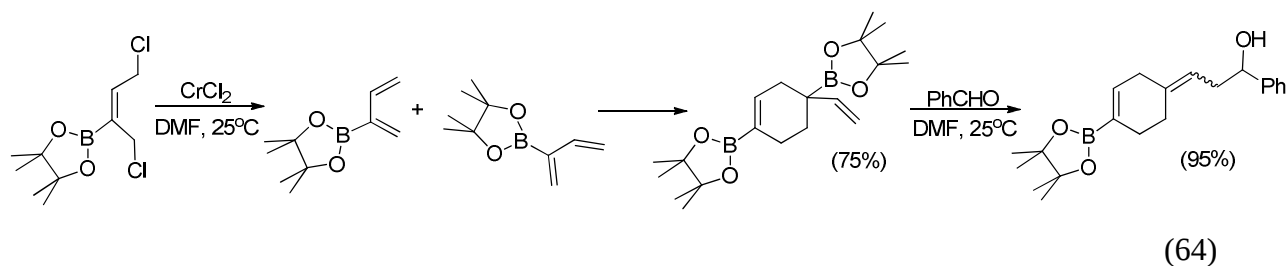
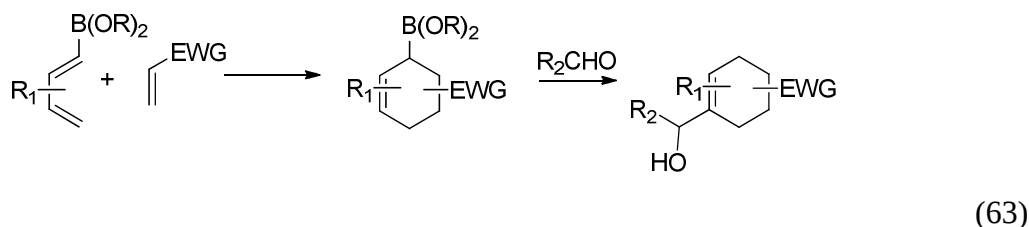
W doniesieniach literaturowych znane są również reakcje silaborylacji cykloheksadienu^[67e] oraz cykloheptadienu katalizowane kompleksami niklu(0) lub $\text{Pt}(\text{acac})_2$ w obecności szeregu fosfin oraz amidofosforynów, prowadzące do 1,4-borylosililopodstawionych cyklodienów.^[67f]



(62)

2.1.13. Reakcje z eliminacją chloru

W 2002 roku Cossio na podstawie otrzymanych wyników analizy kwantowochemicznej przy zastosowaniu metody DFT wykazał, że 2-borylo-1,3-butadieny są bardziej aktywnymi dienofilami od 1,3-butadienów, w wyniku czego wiązanie podwójne w sąsiedztwie atomu boru w 2-borylo-1,3-butadienie charakteryzuje się znacznie większą aktywnością w procesie termicznej cykloaddycji.^[71] Reakcja z eliminacją chloru z estru pinakolowego kwasu 1,4-dichloro-2-buten-2-yloboronowego w obecności chlorku chromu(II) daje monomer 2-borylo-1,3-butadienu. W celu otrzymania borylopodstawionego alkoholu w jednoetapowej reakcji z eliminacją cząsteczki chloru, zachodzącej podczas reakcji Dielsa-Aldera, syntezę przeprowadzono w obecności metalicznego indu oraz jodku litu.^[71]

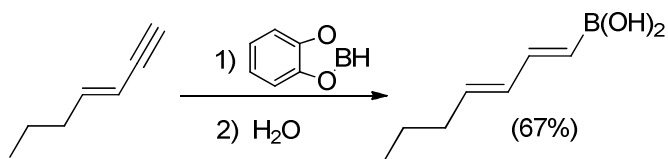


(65)

2.1.14. Inne katalityczne metody syntezy alkenyloboranów

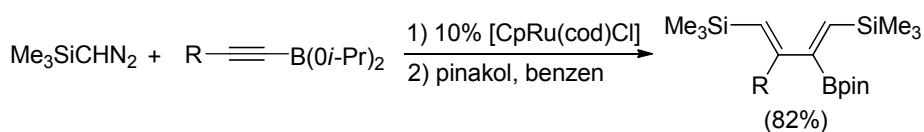
Zaproponowana przez Barretta reakcja hydroborowania (*E*)-hept-3-en-1-ynu prowadzi do dienyłowego kwasu boronowego, który następnie znalazł zastosowanie w katalizowanej

kompleksem palladu reakcji krzyżowego sprzęgania wykorzystanej w syntezie totalnej *Restryctynolu*.^[72]



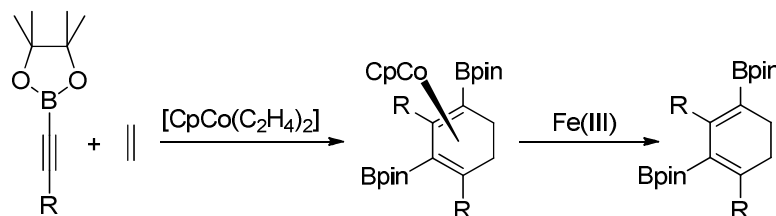
(66)

W 2005 roku Shirakawa wraz ze współpracownikami opublikowali katalizowaną kompleksem rutenu podwójną addycję trimetylosililodiazometanu (reagenta Colvina) do alkinyloboranu jako metodą otrzymania tris-metaloido-1,3-dienów.^[73]



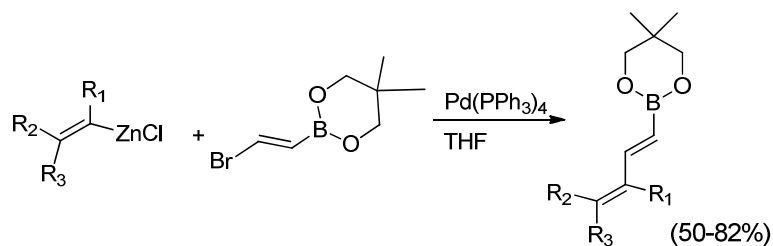
(67)

Matacra i Vollhardi w swoich pracach z 2007 roku zaproponowali wykorzystanie katalizowanej kompleksem kobaltu $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ kocyklizacji dwóch cząsteczek alkinyloboranu z etylenem w celu otrzymania dwuborylopodstawionych cykloheksa-1,3-enów.^[74]



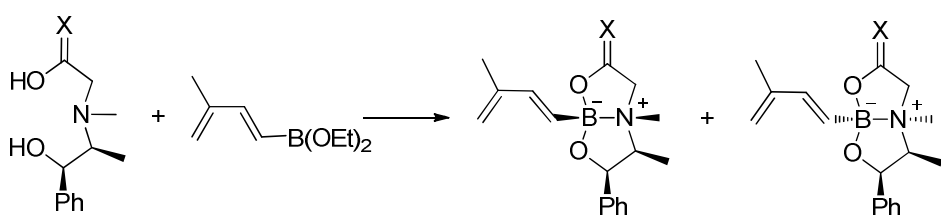
(68)

Katalizowane kompleksami palladu(0) krzyżowe sprzęganie alkenyloowych chlorków cynku z bromkami boryloalkenyłowymi umożliwia syntezę borylopodstawionych dienów. Niektóre z otrzymanych produktów były dalej wykorzystywane, jako aktywne reagenty w tandemowej sekwencji reakcji Dielsa-Aldera / allilowania z wytworzeniem bicyklicznych laktonów.^[75]



(69)

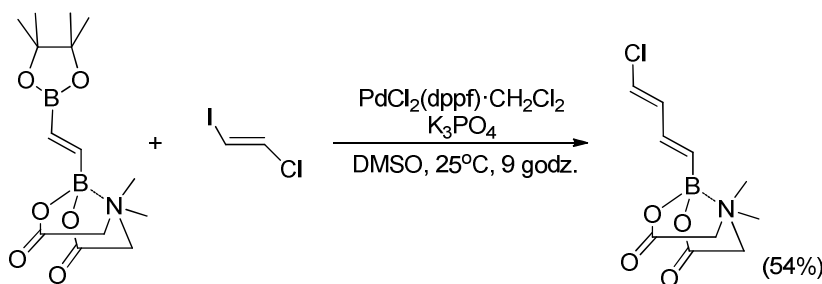
W 1999 roku opisano syntezę dienylboranów zawierających chiralne atomy boru i azotu. Dienylowy kompleks zsyntetyzowano poprzez wymianę ligandu w dietoksydienylboranie i reakcji Dielsa-Aldera z *N*-fenylomaleimidem.^[76]



3:1, (64%) gdy X = H₂, 5:1, (39%) gdy X = O.

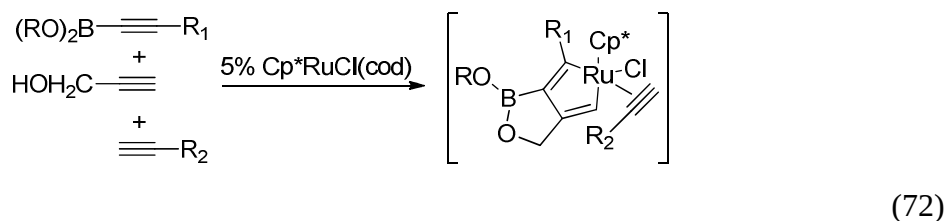
(70)

Znany jest również chemo- i stereoselektywny proces syntezy 4-chloro-1,3-butadienylboranianu, (w którym atom boru jest skoordynowany z atomem azotu) w reakcji estru (*E*)-(2-pinakoloetenylowego) kwasu borowego z 1-chloro-2-jodoetenem, katalizowanej PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂ w obecności bezwodnego fosforanu(V) potasu.^[77]

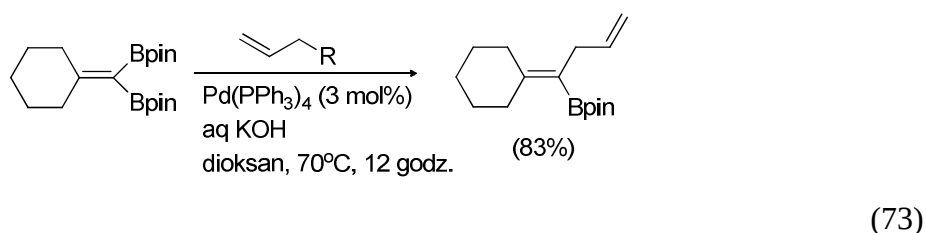


(71)

W 2005 roku Yamamoto ze współpracownikami przedstawili katalizowaną kompleksem [Cp*RuCl(cod)] reakcję cyklotrimeryzacji trzech niesymetrycznych alkinów, z których jeden stanowił alkinyloboran. Postuluje się, że otrzymany i scharakteryzowany borylopodstawiony dienylowy kompleks rutenu jest półproduktem w tym procesie.^[78,79]

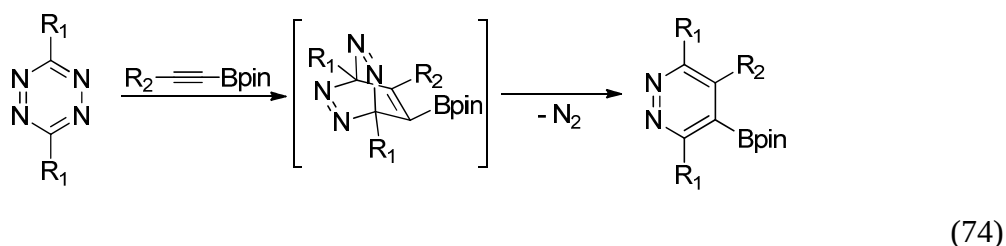


W doniesieniach literaturowych znane są również procesy syntezy borylopodstawionych butadienów, w których wiązania podwójne C=C nie są ze sobą sprzężone.^[1a]

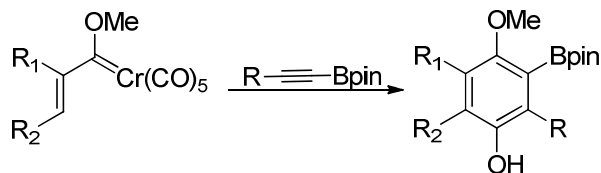


2.1.15. Synteza heteroaromatów zawierających podstawniki boroorganiczne

Istotny jest fakt, że w związkach aromatycznych możliwe jest wprowadzenie podstawników boroorganicznych z pominięciem wcześniejszego procesu transmetalacji.^[80,81] Borylopodstawione aromatyczne węglowodory jak i heteroaromaty, umożliwiły syntezę nowych arylowych lub heteroarylowych związków organicznych i produktów naturalnych. Tak szeroki potencjał zastosowań tego typu reagentów, spowodował gwałtowny wzrost intensywności badań nad tą tematyką nie tylko w kwestii nowych dróg syntetycznych, ale również rozważań mechanistycznych i kinetycznych. Ze względu na dużą ilość doniesień literaturowych dotyczących różnych metod otrzymywania heteroaromatów zawierających podstawniki boroorganiczne, ograniczę się do przedstawienia tylko kilku syntez. Mechanizm reakcji cykloaddycji tetrazyny z alkinyloboronianem badano zarówno przy wykorzystaniu metod kwantowochemicznych DFT^[82] jak i pomiarów kinetycznych.^[83,84]

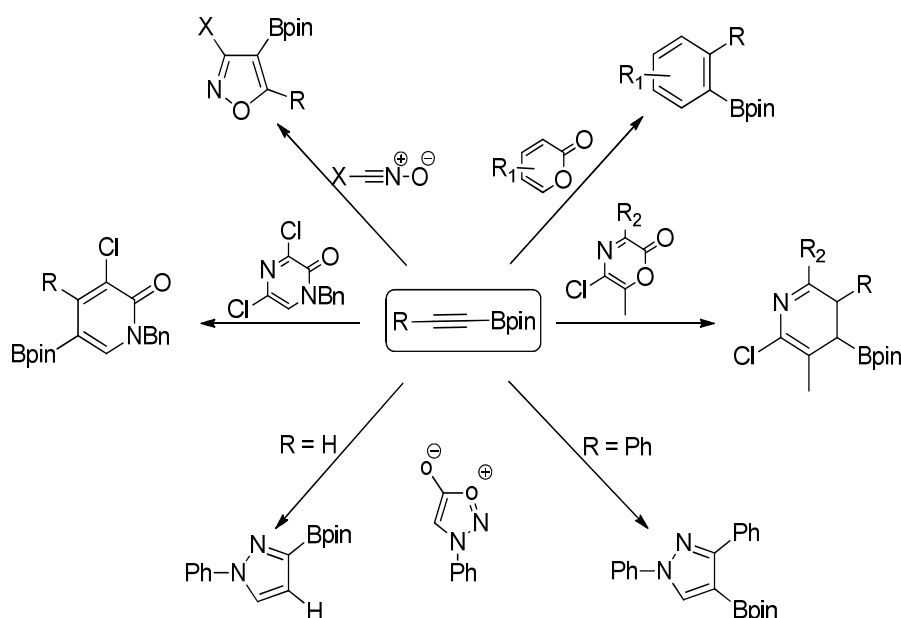


W 2001 roku Harrity z współpracownikami opisali wysoce regioselektywną syntezę estrów chinonu kwasu boranowego poprzez reakcję annulacji Dötza kompleksów karbenowych Fischera^[85,86] z alkinyloboranami.^[87]



(75)

Regioselektywne reakcje cykloaddycji alkinyloboronianów z tlenkami nitryłowymi,^[88] 1,4-oksazyn-2-onami, 2-pirazolonem^[81,89,90] i pochodnymi sydnonu^[91] pozwalają syntetyzować różne heteroarylo- i aryloboroniany.



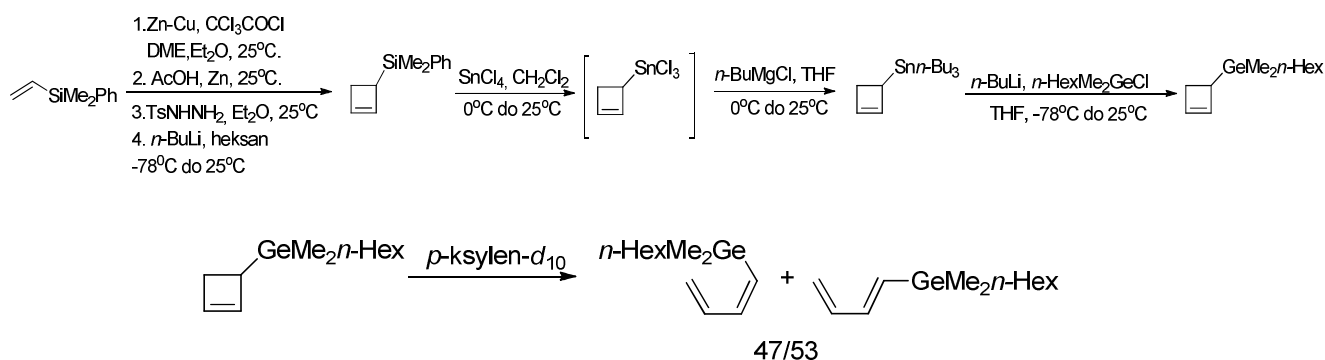
(76)

Boryłopodstawione związki aryłowe pełnią kluczową rolę w syntezie organicznej.^[92] Stanowią one również bloki budulcowe w syntezie produktów naturalnych, np. inhibitor kinazy KDR,^[93] terpeniny,^[94] czy antagonistów histaminy.

2.2. Metody otrzymania germylopodstawionych butadienów

2.2.1. Reakcja otwarcia pierścienia germylobutenów

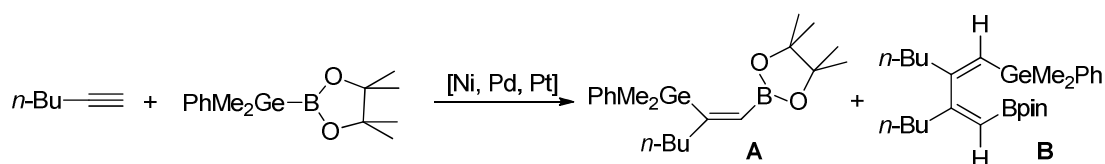
Znanych jest tylko kilka metod syntezy germylopodstawionych buta-1,3-dienów. W celu otrzymania tego typu reagentów Murakami i współpracownicy przeprowadzili cykl reakcji, w których ostatnim etapem był proces otwarcia pierścienia 3-germylocyklobutenu.^[95] W wyniku syntezy otrzymano mieszaninę germylopodstawionych (*E*) i (*Z*) dienów w ilościach praktycznie równomolowych.



(77)

2.2.2. Hydroborowanie katalityczne

Sililo-, stannylo- i germyloborylobutadieny skutecznie można otrzymać w procesach odpowiednio sililo-, stannylo- lub germyloborowania alkinów. Najczęściej jako katalizatory stosuje się kompleksy niklu(0),^[10] jednak Suginome i współpracownicy wykorzystali w procesie tym katalizatory z innymi metalem 10 grupy układu okresowego jako atomem centralnym, np. $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ oraz $[\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.^[16] Reakcja katalizowana kompleksem $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ prowadzi selektywnie do uzyskania borylogermylopodstawionych butadienów, z kolei zastosowanie platyny(0) powoduje powstawanie (*Z*)-borylogermylobutadienu, natomiast wykorzystanie kompleksów palladu(0) daje mieszaninę produktów **A** i **B**.



Stosowany katalizator:	wydajność:	A/B:
Ni: [Ni(acac) ₂]/DIBALH	74%	4/96
Pd: [Pd(acac) ₂]/ <i>t</i> -OctNC	85%	53/47
Pt: [Pt(CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃) ₂]	87%	99/1

(78)

2.3. Zastosowanie borylopodstawionych dienów w syntezie organicznej

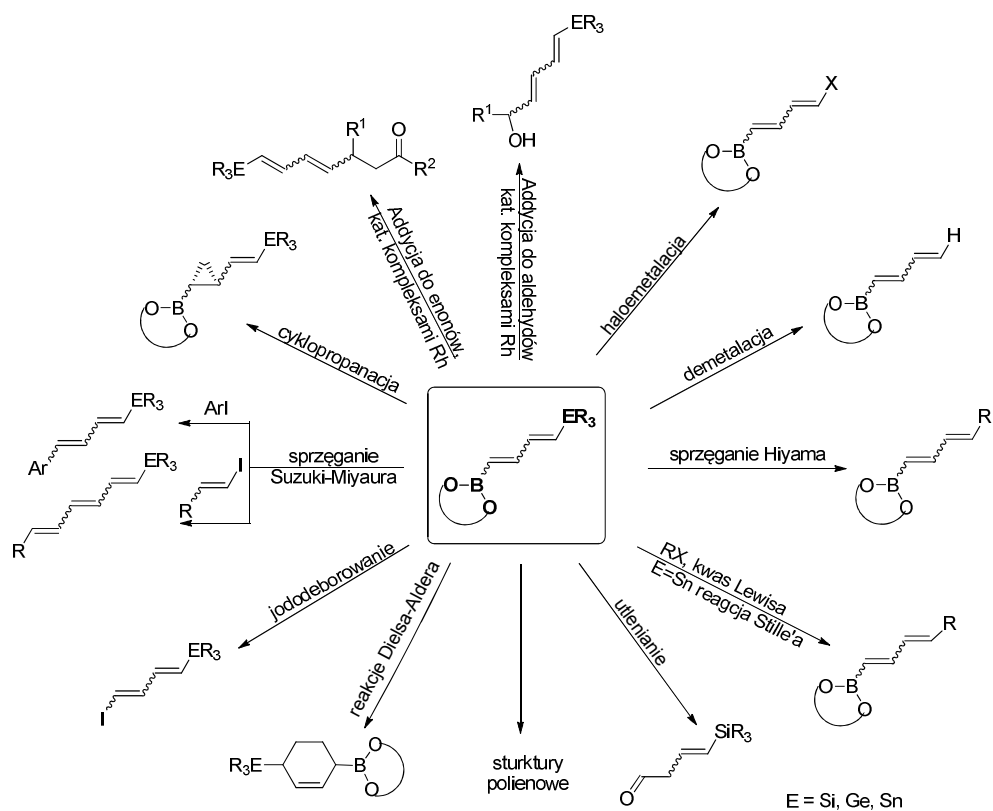
Synteza funkcjonalizowanych związków o rozbudowanej strukturze zawierającej nienasycone wiązania C=C czy C≡C nie byłaby często możliwa bez udziału związków metaloorganicznych grup głównych układu okresowego, a w szczególności krzemo-, boro-, cyno- i germanoorganicznych.

Związki boroorganiczne, obok reagentów krzemoorganicznych, znajdują największe zastosowanie w nowoczesnej syntezie ze wszystkich organometaloidów dzięki ich wysokiej reaktywności, dużej odporności na wilgoć i niskiej toksyczności. Podstawniki boroorganiczne korzystnie wpływają też na parametry fizykochemiczne nowoczesnych materiałów.^[96-98]

Dienyloborany, a zwłaszcza dienylosililoborany stosowane są jako jednostki budulcowe w syntezie związków organicznych, a także produktów naturalnych. Szerokie perspektywy aplikacyjne borylopodstawionych butadienów wynikają z łatwości przeprowadzania procesów przekształcania grupy borylowej, sililowej bądź germylowej w inne grupy funkcyjne. Co więcej, jednoczesna niesymetryczna funkcjonalizacja buta-1,3-dienów grupami boryłowymi i sililowymi (lub germyłowymi) otwiera możliwość selektywnego zastąpienia jednej z tych grup z pozostawieniem niezmienionej drugiej, co stwarza perspektywę jej dalszej modyfikacji poprzez funkcjonalizację w innym procesie syntetycznym. Obecnie najintensywniejszy rozwój przeżywają badania katalitycznych przemian z udziałem tego typu związków metaloidoorganicznych.

Potencjalne procesy syntetyczne z zastosowaniem reakcji hydrometalacji (w szczególności hydrosililowania, hydroborowania i hydrogermylowania), metatezy olefin, trans-metalacji (sililującego, germylującego, borylującego sprzęgania) czy bismetalcji, katalizowanych najczęściej kompleksami metali przejściowych, borylometaloidopodstawionych butadienów umożliwiają generowanie szerokiej gamy odczynników metaloorganicznych z określoną stereo- i regioselektywnością. Produkty tych przemian mogą być wykorzystywane

w różnorodnych procesach demetalacji i sprzęgania (Suzuki, Hecka, Hiyamy, Sonogashiry, Stilla), które umożliwiają wytworzenie związków trudnych lub praktycznie niemożliwych do otrzymania metodami niekatalitycznymi.

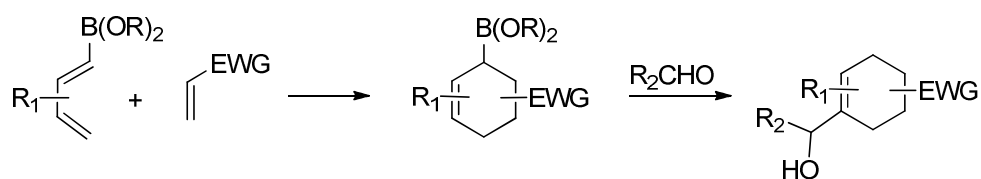


(79)

Poniższy przegląd literaturowy przedstawia jedynie wybrane procesy zachodzące z udziałem pochodnych boryłopodstawionych butadienów.

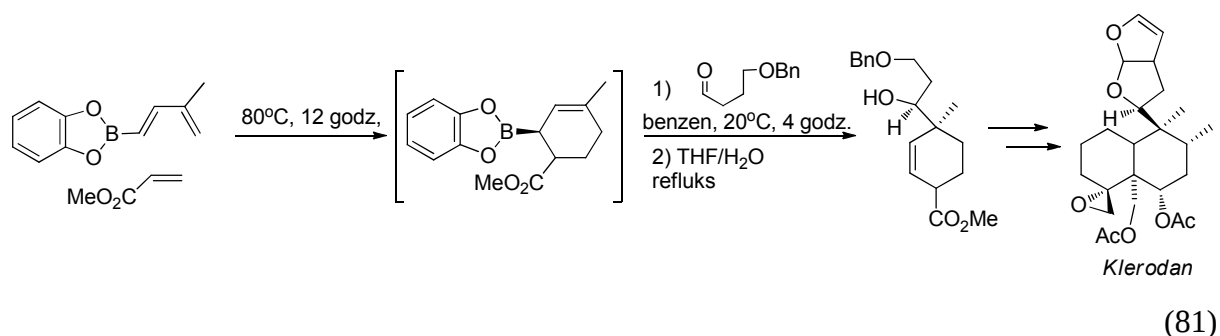
2.3.1. Wykorzystanie borylobutadienów w reakcji Dielsa-Aldera

Proces syntetyczny reakcji pericyklicznej Dielsa-Aldera^[99-102] / allilowanie^[103, 104] dienu z borylobutadienem zawierającym sprzężony układ wiązań nienasyconych C=C nazywany jest tandemową sekwencją Vaultiera.

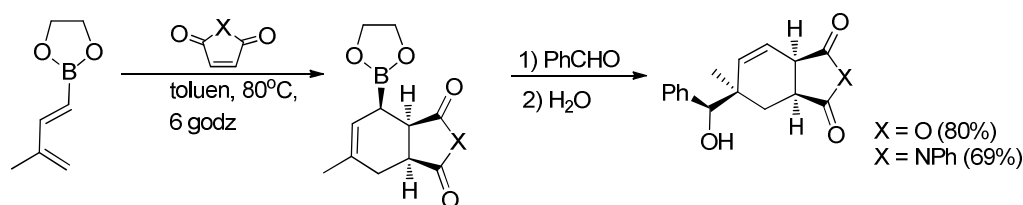
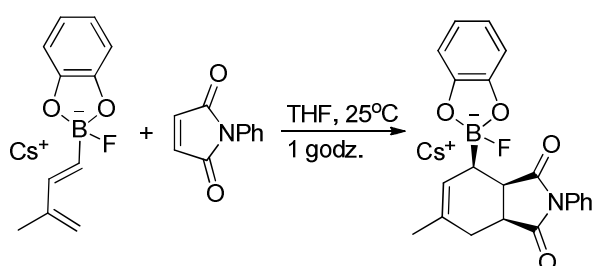


(80)

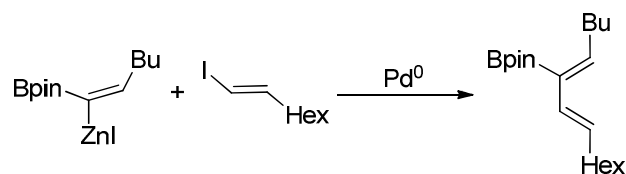
Sekwencja ta jest bardzo użyteczna w syntezie *Klerodanu*,^[60,105] będącego produktem naturalnym wykorzystywanym przemysłowo ze względu na swoją wysoką aktywność przeciwgrzybiczną wobec fitopatogenów (głównie *Fusarium oxysporum* i *Verticillium tricorpus*), oraz antyfidantowe właściwości wobec szkodliwych owadów.



Jedynym ograniczeniem zastosowania tego typu procesu w syntezie związków organicznych i produktów naturalnych jest konieczność doboru odpowiedniego dienofilu, z którym ma reagować 1,3-dienyloboran.^[11] Problem ten wymusił podjęcie różnych strategii prowadzenia reakcji. Dodanie stechiometrycznych ilości fluorku cezu skutkowało wytworzeniem podczas syntezy bogatych w elektrony kompleksów, które wykazywały większą aktywność w procesie cykloaddycji.^[106]

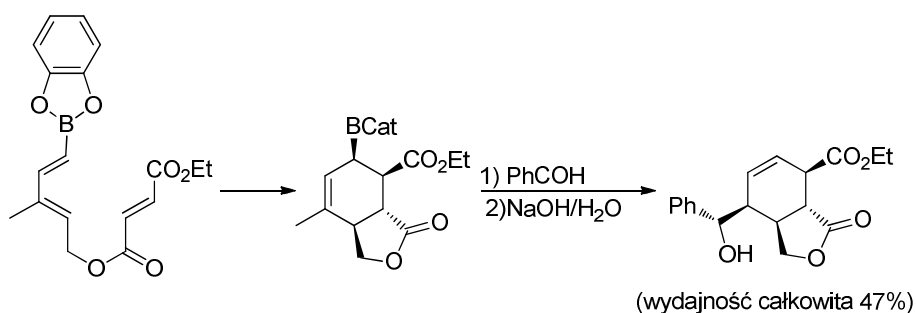


Opisana jest również, w wyniku reakcji Ramberga-Backlunda, niediastereoselektywna synteza borylobutadienu z *N*-fenylomaleimidem.^[1f, 107]



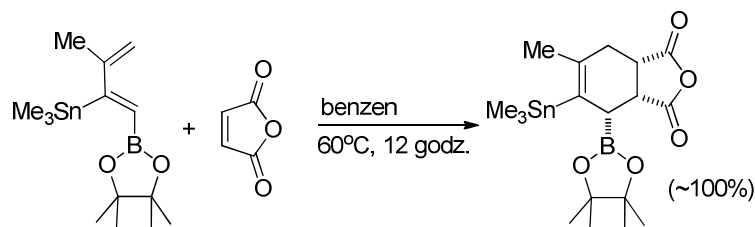
(84)

Vaultier i Mortier przedstawili zastosowanie otrzymanych borylobutadienów zarówno w wyniku katalizowanej kompleksami palladu(0) reakcji krzyżowego sprzęgania alkenyloowych chlorków cynku z bromkami boryloalkenyłowymi, a także w procesie hydoborowania enynów, jako aktywnych reagentów w międzycząsteczkowej jak i wewnątrzcząsteczkowej reakcji Dielsa-Aldera, oraz w tandemowej sekwencji reakcji Dielsa-Aldera / allilowanie z wytworzeniem bicyklicznych laktonów.^[75]



(85)

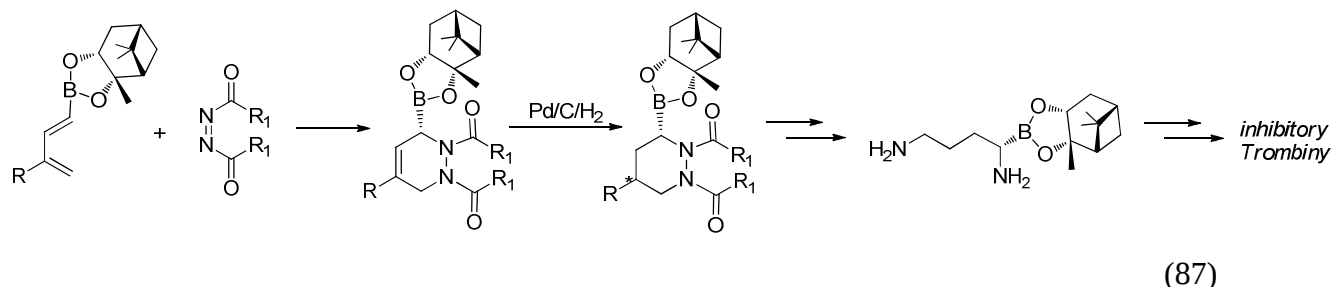
Znane jest zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera bismetaloideów zawierających w swojej strukturze atomy boru i cyny.^[108] Pomimo elektronodeficytowego charakteru atomu boru wysoka reaktywność stannyloborylobuta-1,3-dienów z dienofilami sugeruje tworzenie się z niemal ilościową wydajnością endo-adduktu.^[109] Funkcjonalizacja tych związków jest także możliwa poprzez tandemową sekwencją Vaultiera.



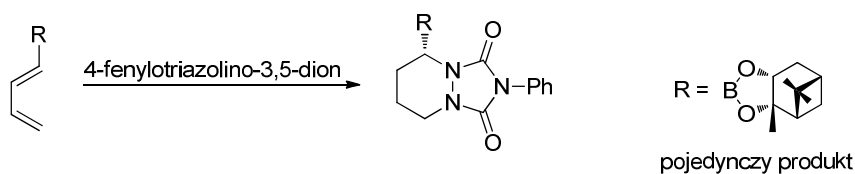
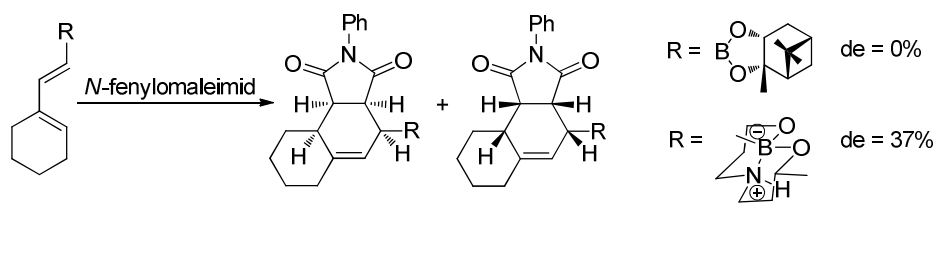
(86)

Dwuborylopostawione butadieny wykazują wyższą reaktywność w reakcji cykloaddycji niż ich monopodstawione odpowiedniki.^[110]

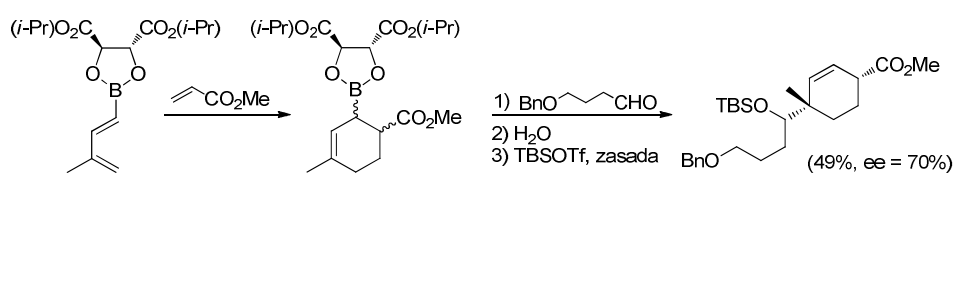
Prace Jianga wykazały możliwość zastosowania cykloaddycji borylobutadienów w obecności związków azowych.^[111] Tok syntetyczny prowadzi do otrzymania α -aminoboranianów, które są kluczowymi produktami pośrednimi w cyklu inhibitorów trombiny.^[112]



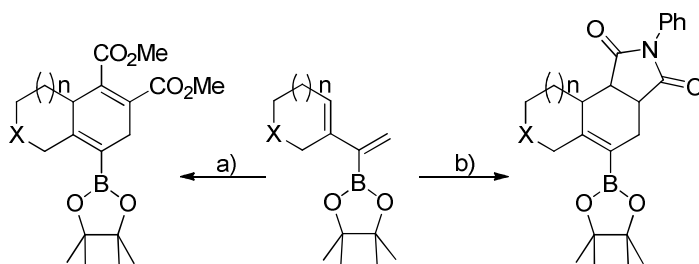
Prowadzono badania nad diastereoselektywną reakcją Dielsa-Aldera z wykorzystaniem *N*-fenyłmaleimidu oraz 4-fenyłotriazolino-3,5-dionu.^[92, 113, 112c]



Renard opisał interesujące reakcje, w których jako reagenty stosowano akrylan metylu i chiralne dienowe pochodne boryłowe.^[114]



Znane są prace omawiające wykorzystanie reakcji Dielsa-Aldera do syntezy węglowodorów cyklicznych i heterocyklicznych zawierających w szkieletcie 1,3-dialkenylo-2-boroniary.^[42]

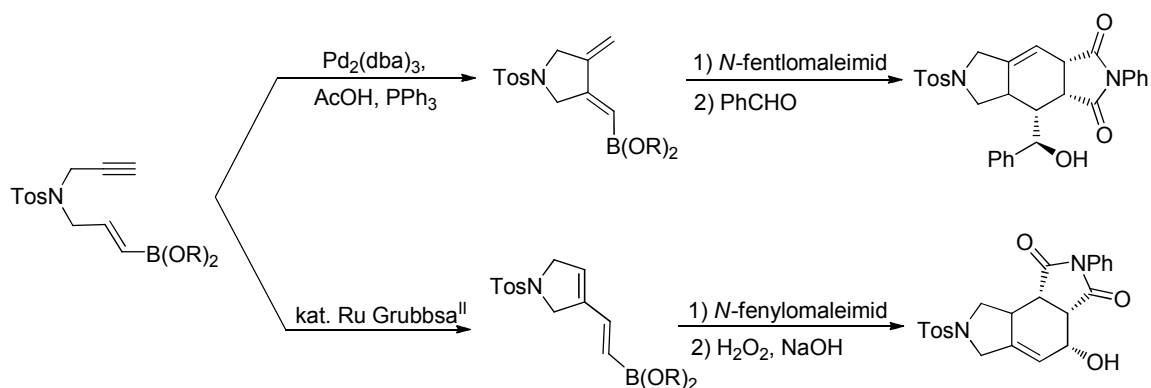


a) $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, EtAlCl_2 , CH_2Cl_2 , -78°C do 0°C , 2 godz. lub $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, benzen, 80°C , 1 godz.
 b) *N*-fenyloleimid, benzen, 80°C , 1 godz.

(91)

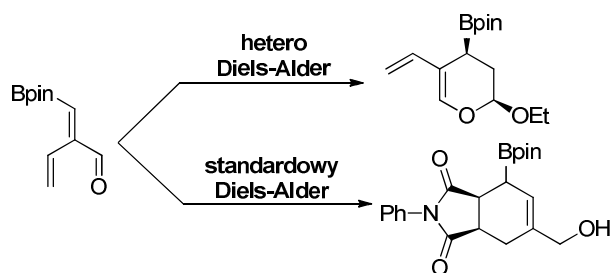
Reakcje cykloaddycji katalizowane związkami cynku i kobaltu cechuje wysoka regio- i diastereoselektywność oraz dobra enancjoselektywność.^[115-117]

W 2007 roku Carboni zastosował 1,3-dienyloboroniany w katalizowanej kompleksami palladu sekwencji reakcji cykloizomeryzacji / Dielsa-Aldera / allilowania oraz w katalizowanym kompleksami rutenu toku syntetycznym metatezy krzyżowej / metatezy z zamknięciem pierścienia / reakcji Dielsa-Aldera.^[118]



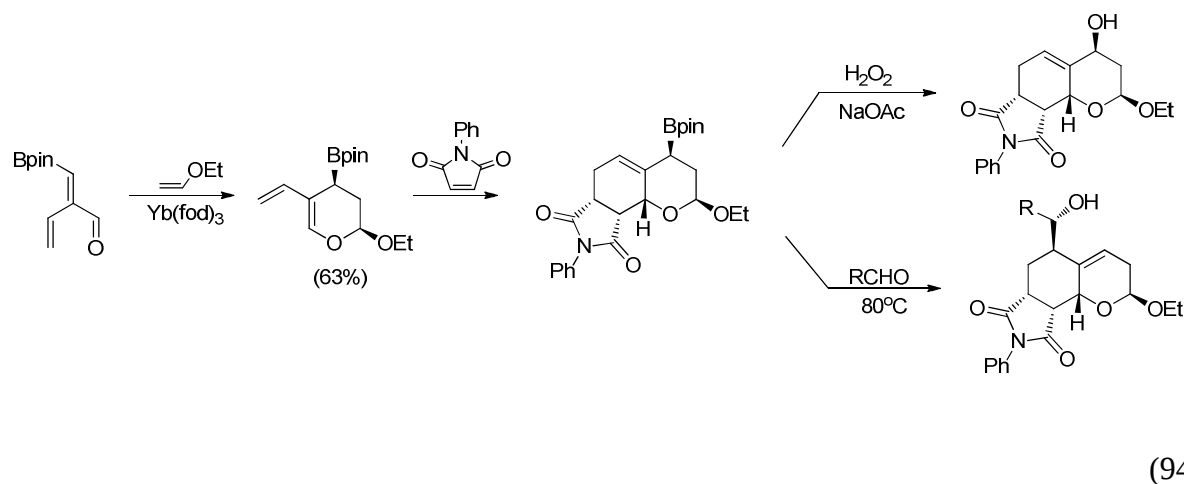
(92)

Inerujące są prace Mackayego i Sherbuna z 2013 roku z użyciem borylopodstawionych heterodendralenów w reakcjach Dielsa-Aldera.^[119] [3]-1-Heterodendraleny, poprzez analogię do odpowiednich karbotrienów, zostały wykorzystane w kontrolowanej sterycznie syntezie policyklicznych heterocykli.^[119-121]

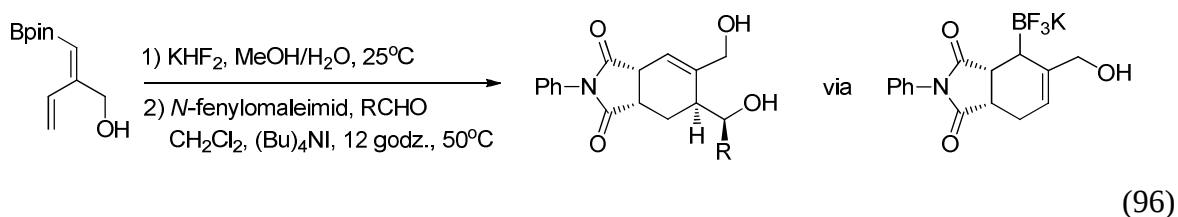
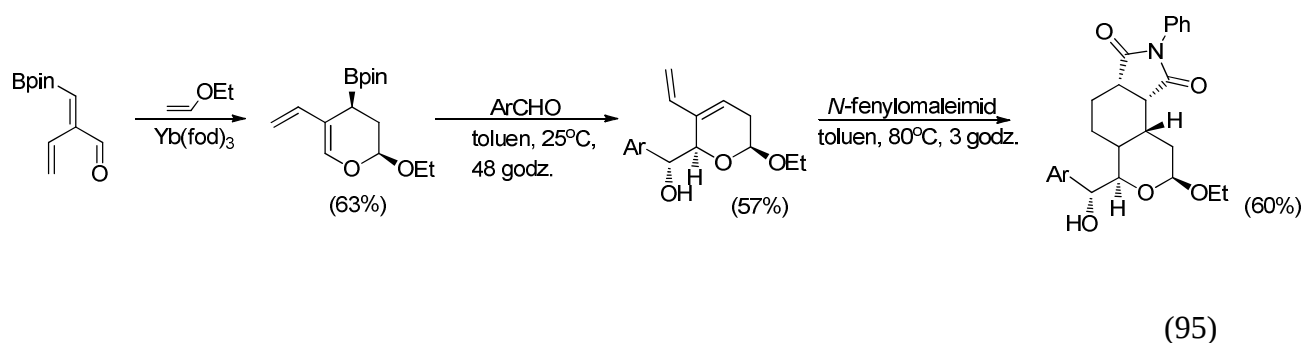


(93)

Opisana została procedura syntezy pochodnych trójcyklicznych imidów.^[119-121]



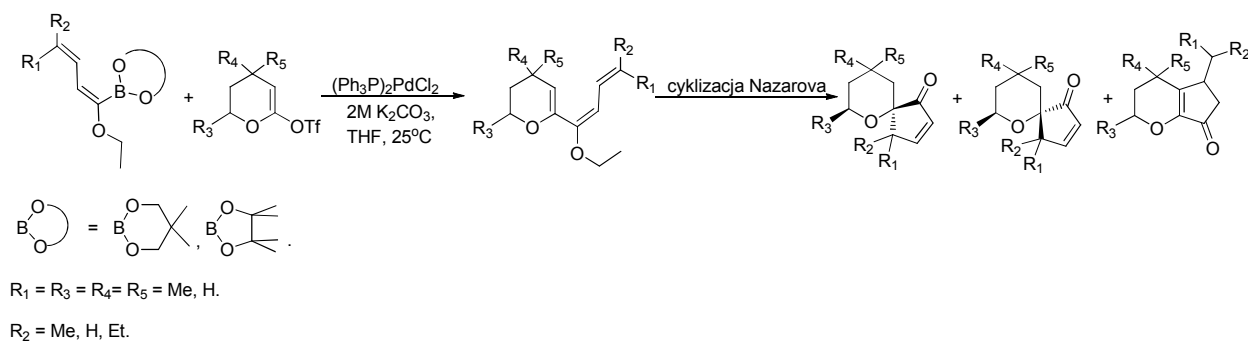
Autorzy opisują również tandemową sekwencję reakcji hetero Dielsa-Aldera / alliloborylacji / Dielsa-Aldera, a także Dielsa-Aldera / alliloborylacji.^[119-121]



2.3.2. Tandemowa reakcja krzyżowego sprzężenia Suzuki-Miyaura

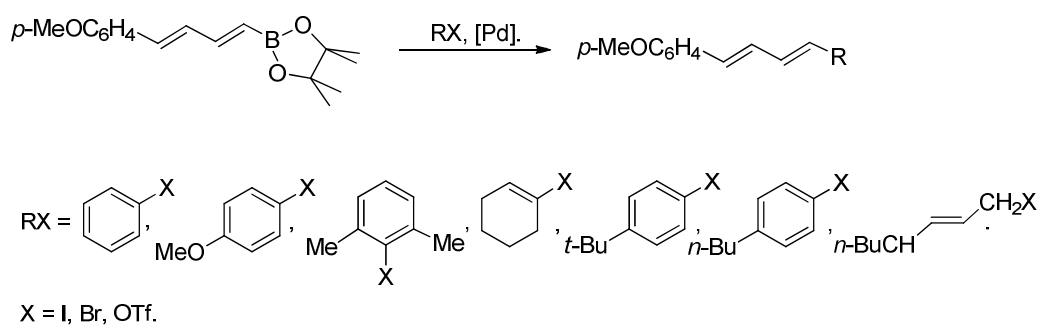
Occhiato i współpracownicy przedstawili, wykorzystanie powstałych podczas sprzężonej reakcji eliminacji α,β -nienasyconych acetalu w obecności butylolitu-tert-butanolanu potasu, α -etoksydienyloborinianów w reakcji Suzuki-Miyaura z winylotriflatowymi pochodnymi laktonów. W wyniku tego procesu otrzymano funkcjonalizowane pochodne

6-(1-etoksy-1,3-butadienyl)dihipidpiranu, które poddane cyklizacji Nazarova dają spirocykliczne ketony.^[2d]



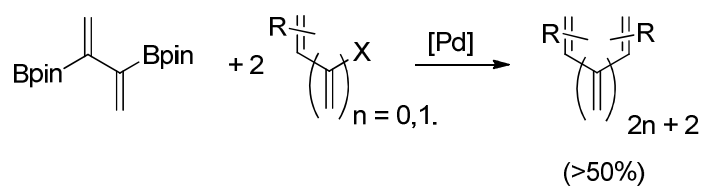
(97)

Wilczak poprzez reakcję sprzęgania Suzuki-Miyaura otrzymał funkcjonalizowane grupami aryłowymi 1,4-butadieny.^[49a]



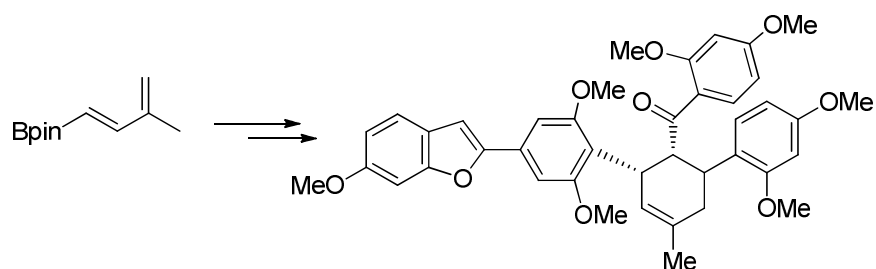
(98)

Znane jest wykorzystanie 2,3-bis(pinakolo)borylo-1,3-dienu w syntezie zarówno symetrycznych, jak i niesymetrycznych dendralenów.^[118]



(99)

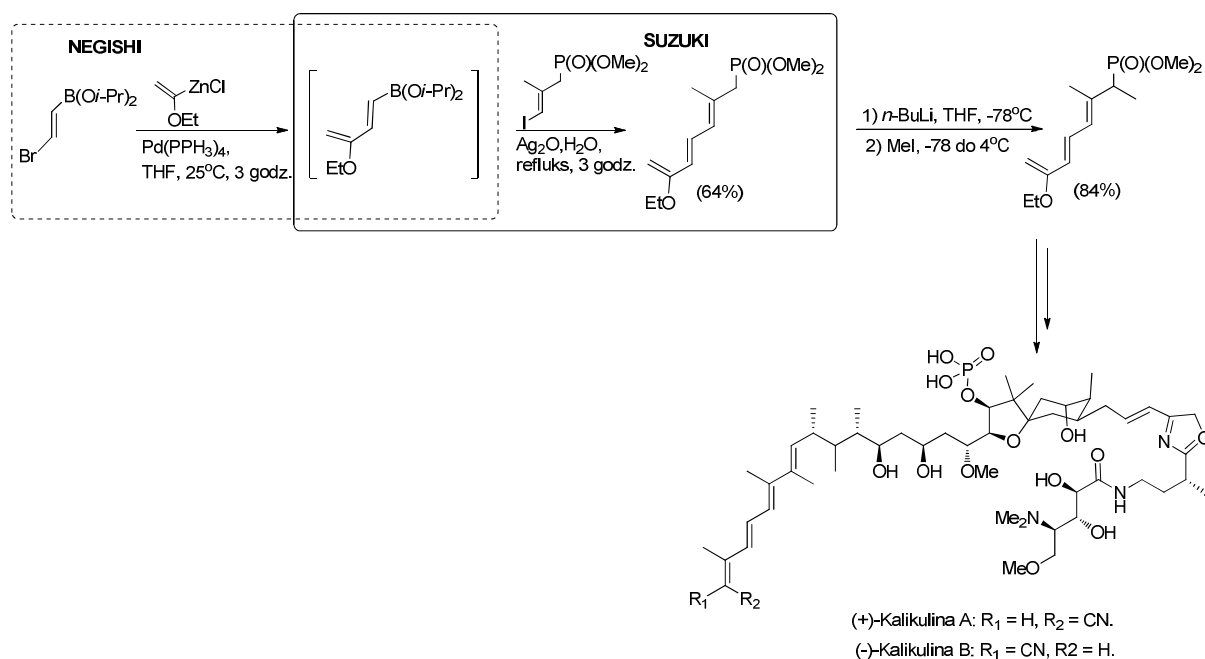
Gunawan i Rizzacas wykorzystali borylobutadieny w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. Uzyskane produkty poddali następnie cykloaddykcji Dielsa-Aldera co umożliwiło otrzymanie eteru heptametylomulberrofuranu C.^[8]



Eter heptametylomulberrofuranu C.

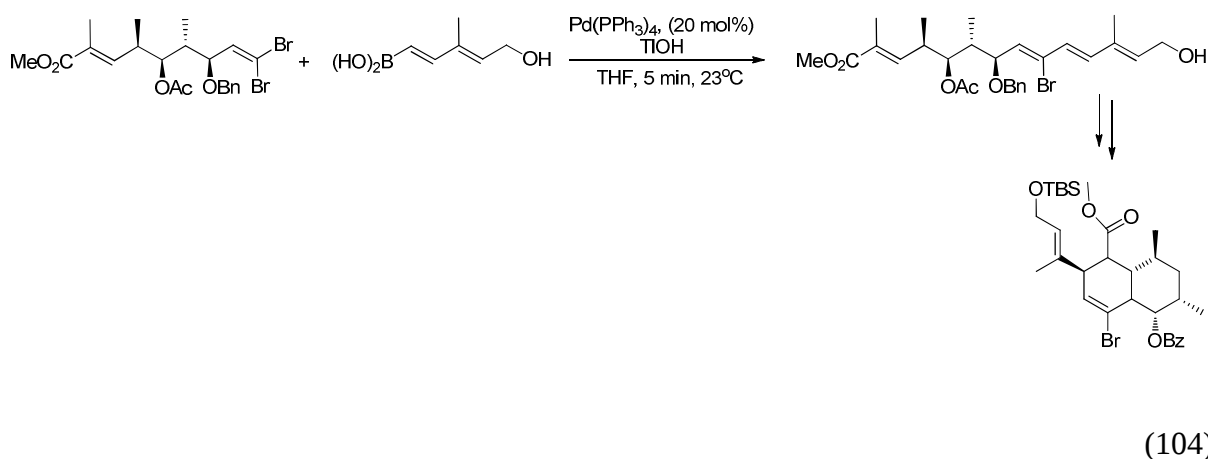
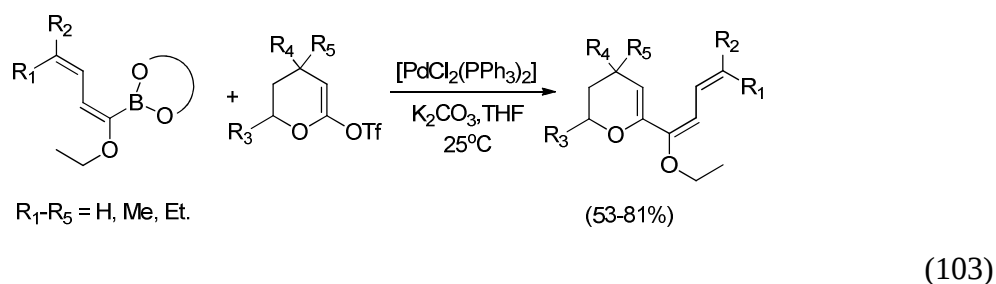
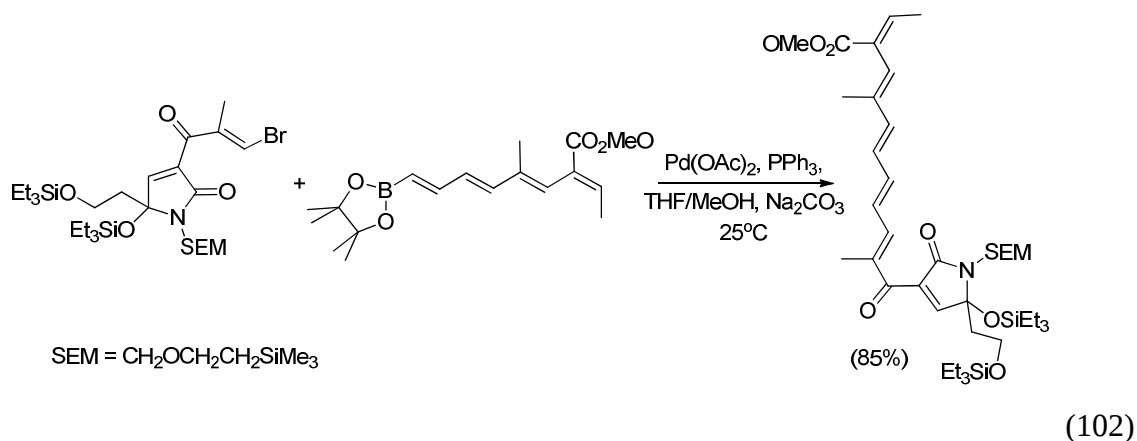
(100)

Smith ze współpracownikami zaproponowali wykorzystanie otrzymanych w reakcji Negishi borylopodstawionych butadienów w krzyżowym sprzężeniu Suzuki w celu otrzymania (+)-Kalikuliny A oraz (-)-Kalikuliny B.^[122]

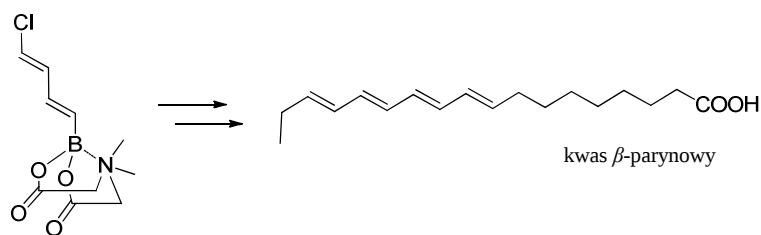


(101)

Omawiane reakcje są często stosowane jako jeden z etapów w syntezie analogów związków naturalnych, umożliwiających wprowadzenie grup funkcyjnych z wysoką wydajnością i selektywnością.^[123,124]

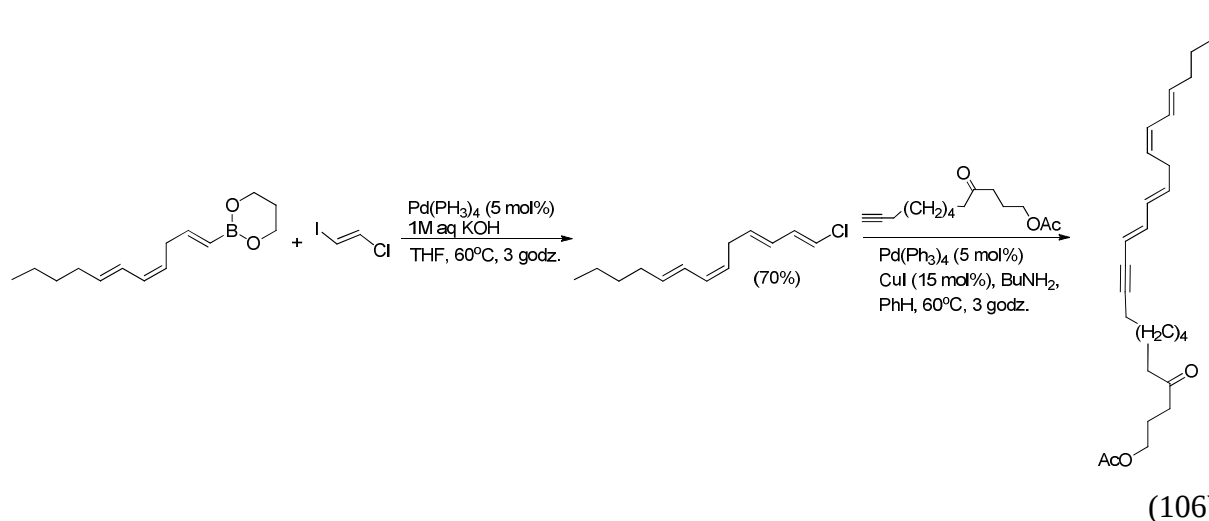


Burke ze współpracownikami zaproponował zastosowanie 4-chloro-1,3-butadienyloboranianu jako prekursora kwasu β -parynowego,^[125] substancji która ze względu na właściwości fluorescencyjne nadane przez sprzężony układ tetraenowy jest powszechnie wykorzystywana jako sonda molekularna stosowana w celu określenia charakterystycznych membran i błon lipidowych w hodowlach kultur komórek pochodzenia zwierzęcego.^[126]



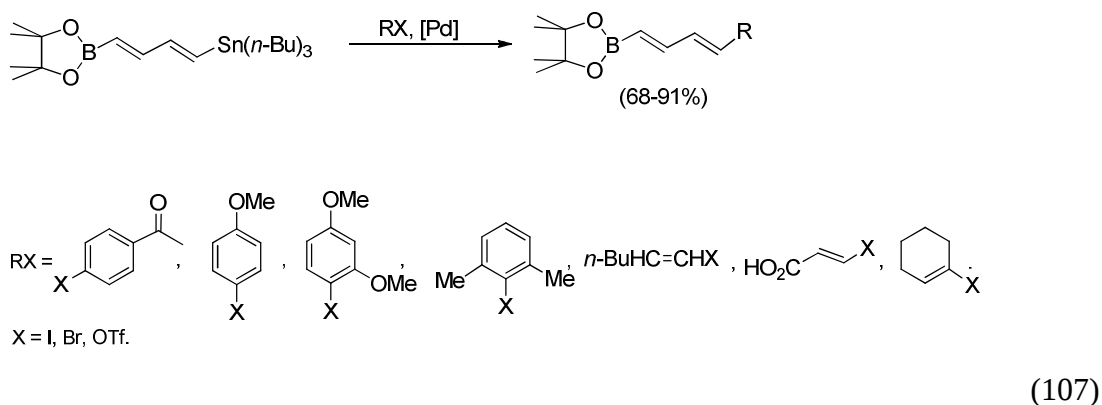
(105)

Ciekawe jest zastosowanie trienometaloidu 2-[(1*E*,4*Z*,6*Z*)-1,4,6-undekatrieno]-1,3,2-dioksaborinanu, który w reakcji Suzuki z 1-chloro-2-jodoetenem katalizowanej kompleksem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ jest substratem do otrzymania prekursorów (13*E*,15*E*,18*Z*,20*Z*)-1-hydroksypentakoz-13,15,18,20-tetraen-1-yn-4-on-1-octanu, będącym naturalnym jadem mrówkowym.^[126]

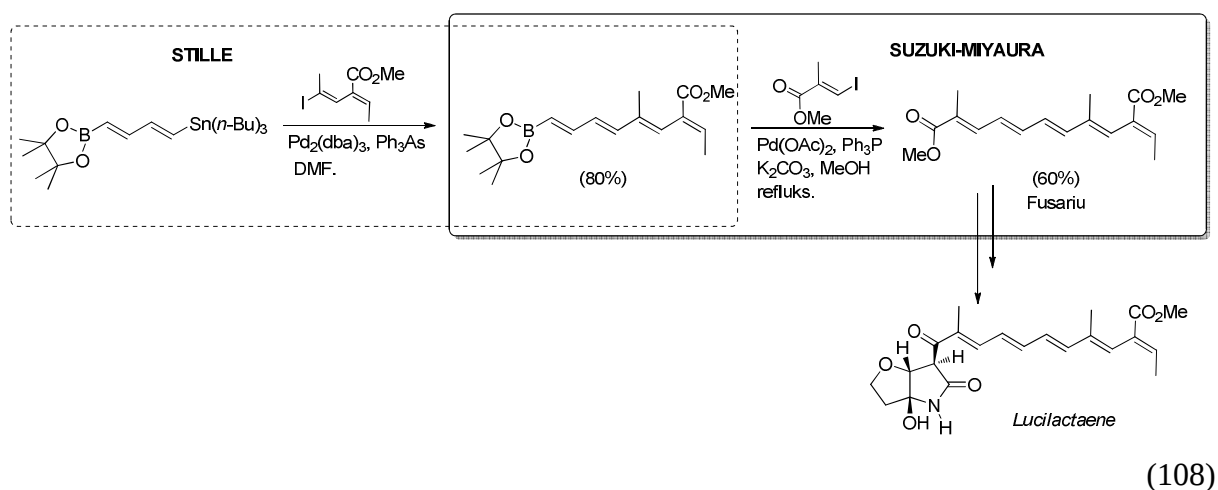


2.3.3. Reakcja sprzęgania Stille'a

Reakcja Stille'a jodków, bromków i triflatów organicznych wraz z otrzymanymi w olefinacji Takai, hetero-bis-metalo-1,3-butadienami katalizowana kompleksami Pd np. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{furyl})_3$ oraz $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ pozwala z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi otrzymać nowe funkcjonalizowane borylopodstawione buta-1,3-dieny.^[49a]

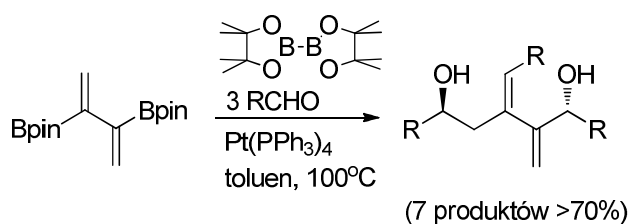


Ci sami autorzy wykorzystali 1-stannylo-4-borylobuta-1,3-dien w procesie otrzymywania dwustronnie funkcjonalizowanych butadienów wykorzystując reakcje *one-pot* Stille'a / Suzuki-Miyaura, bez izolacji produktów pośrednich. Jeden z omawianych przez Walczaka i współpracowników, 1-stannylo-4-borylo-buta-1,3-dien, posłużył również jako substrat w syntezie związków naturalnych np. *Fusariu* i *Lucilactaene*.^[49a]



2.3.4. Reakcja aldehydów z bis(pinakolo)diboranem

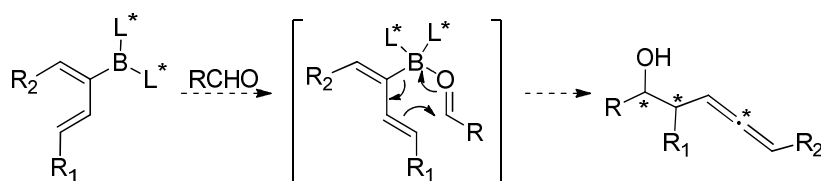
Opisana w 2007 roku przez Shimizu i współpracowników reakcja trójkrotnej addycji alkilowych i arylowych aldehydów z bis(pinakolo)diboranem w obecności $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ daje z wysoką wydajnością izolacyjną 2,3-bis(alkilideno)alkano-1,5-diole.^[118b]



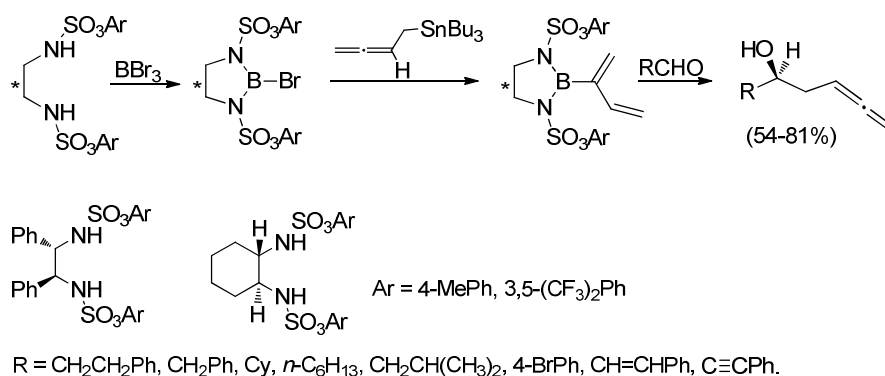
(109)

2.3.5. Asymetryczne homoallenylborowanie z aldehydami

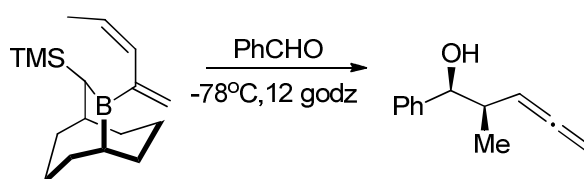
Badania stechiometryczne oraz katalityczne procesu reakcji asymetrycznego allenylowania odgrywają coraz większą rolę w syntezie organicznej. W 2011 roku Yu przedstawił zastosowanie chiralnego 2-borylobutadienu w enancjoselektywnej syntezie homoallenylowych alkoholi. Kluczowym etapem reakcji jest transfer grupy allilowej na α -atom węgla aldehydu.^[128] Reakcja ta została również opisana w 2009 roku przez Soderquista jako metoda otrzymania *anti*-1,2-dwupodstawionych-3,4-pentadieno-1-oli z pochodnych (*E*)-2-borylo-1,3-butadieno-10-TMS-9-BBD.^[1e]



(110)



(111)



(112)

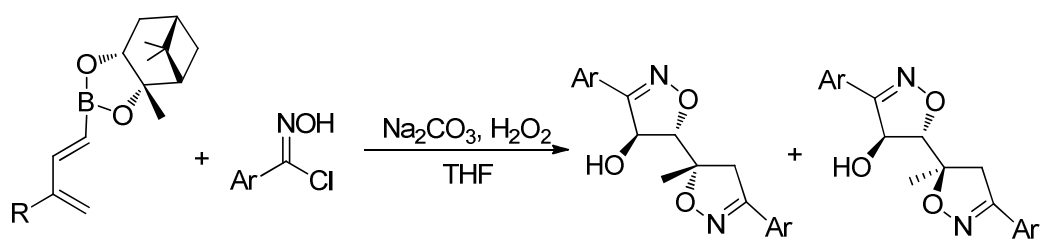
Zsyntetyzowane alkohole poddano zarówno ozonolizie do *anti*- α -podstawionych- β -hydroksykwasów, a także katalizowanej kompleksami rutenu cyklokarbonylacji Takahashi uzyskując α,β -nienasycone δ -laktony.^[1e]

Znana jest asymetryczna alliloborylacja N-H aldimin z optycznie czystymi *trans*-4-podstawionymi 2-borylo-1,3-dienami do wytwarzania diastereomerów *anti*-1,2-dipodstawionych-3,4-pentadieno-1-amin o bardzo wysokiej czystości optycznej (> 98% *d.e.*, $\geq 98\%$ *e.e.*).

Aminy w utleniającym procesie Sharplessa, katalizowanym chlorkiem rutenu(III) i nadjodanem sodu, przekształcane są w m.in. chlorowodorek kwasu (2*R*,3*S*)-2-metylo-3-fenyl-3-aminopropanowego i stanowią istotne związki pośrednie w syntezie produktów naturalnych i cząsteczek o właściwościach farmakologicznych. Soderquist ze współpracownikami przedstawili analogiczne syntezы (Z)-2,3-dwupodstawionej piperydyny i α,β -dwupodstawionych- β -aminokwasów.^[129]

2.3.6. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji

Znane są prace opisujące wykorzystanie (+)-pinanodiolo-3-metylo-1,3-butadienoboranianu w reakcji z generowanymi *in situ* tlenkami nitrylowymi, w procesie asymetrycznej 1,3-dipolarnej cykloaddycji prowadzącej do bis(izoksazoliny). Otrzymane produkty powstają poprzez zaangażowane w reakcji cykloaddycji obu wiązań podwójnych butadienoboranu.^[111]

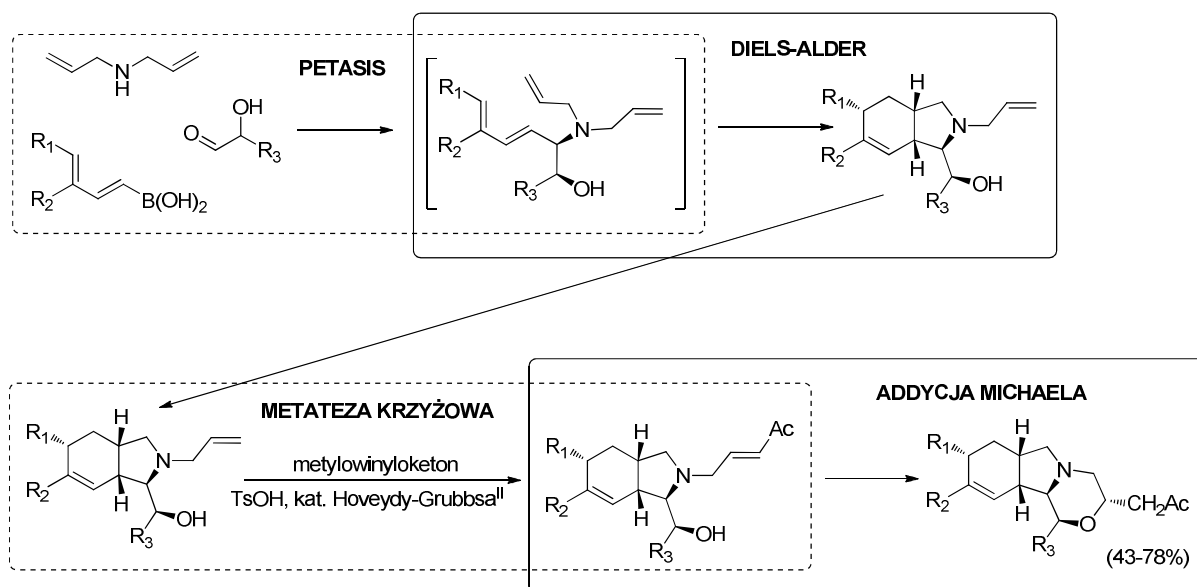


(113)

2.3.7. Reakcja Petasisa

Większość sekwencji tandemowych z udziałem borylopodstawionych 1,3-dienów związane jest z reakcją cykloaddycji Diesla-Aldera, co zostało omówione w **rozdziale 2.4.1**. Jednak

w 2013 roku Norsikian oraz Beau i współpracownicy opisali nową sekwencję przemian tandemowych z użyciem tego typu metaloidów.^[113] Proces ten zachodził według schematu reakcja Petasisa / wewnątrzcząsteczkowa [4+2] cykloaddycja / metateza krzyżowa / reakcja Michaela i pozwolił z dobrą wydajnością oraz pełną stereokontrolą syntetyzować nowe policykliczne heterocykle.

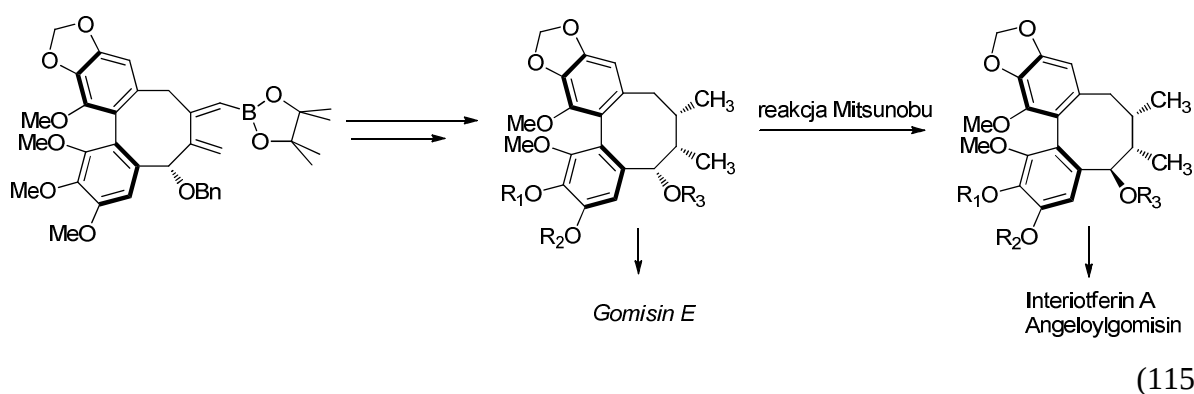


$R_1, R_2 = H, Me; H, CH_2OH; -(CH_2)_4-$
 $R_3 = n-Bu, CH_2(i-Pr), n-Pn, CH_2Ph, -(CHOH)_3-CH_2OH, -(CHOH)_3-CH(Me)OH.$

(114)

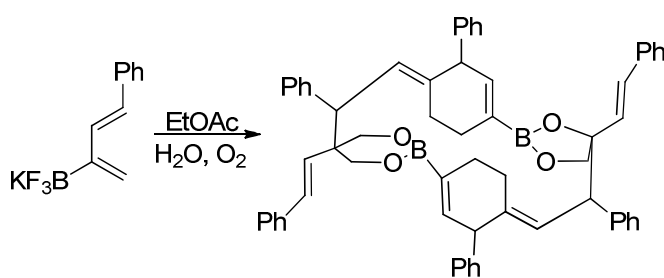
2.3.8. Inne reakcje borylopodstawionych butadienów w syntezie związków naturalnych

Zastosowanie otrzymanych przez zespół RajanBabu, w wyniku borylostannyłacyjnej cyklizacji aksjalnie chiralnych diynów w obecności [B-Sn] borylopodstawionych reagentów dibenzocyklooktadienowych umożliwiło syntezę kilku cytotoksycznych dibenzocyklooktanodienów (DBCOD) tj. *Gomisinu E*, *Inerioferinu A*, *Angeloilgomisinu*^[16,130] Prace te otwierają nową drogę do otrzymania dibenzocyklooktanodienów uzyskiwanych do tej pory jedynie z ekstraktów roślinnych, np. *Gomisinu R*, *Schizantferinu D*, *(-)-Wuweizisu C*, *(-)-Steganacinu*, *Gomisinu O*.



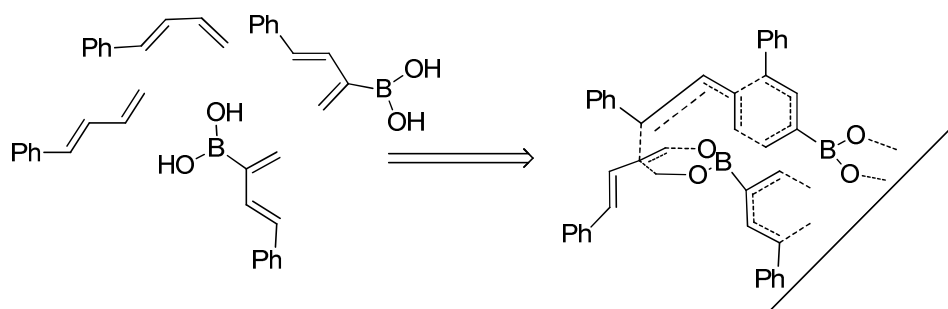
Wyciągi zawierające DBCOD z roślin rodzaju tj. *Kadsura* i *Schisandra* są używane w tradycyjnej chińskiej praktyce lekarskiej ze względu na właściwości przeciwwirusowe oraz jako środki przeciwkaszlowe.^[131] Ekstrakty te wykazywały również aktywność w inhibicji wirusowego zapalenia wątroby typu B.^[132] Kilka pochodnych DBCOD ma szeroki zakres aktywności biologicznej, w tym hamowanie replikacji wirusa HIV w dawkach na poziomie $\mu\text{g/ml}$.^[133] Badania biologiczne wykonane przez Lee i współpracowników nad *Gomisin-G* ujawniły, że zsyntezowane pochodne dibenzycyklooktadienu, w których funkcjonalizowano grupę hydroksylową w pierścieniu cyklooktanodieniu, wykazują wzmożoną aktywność przeciwko wirusowi HIV.^[134]

W 2007 roku Welker ze współpracownikami opublikowali proces hydrolizy / oligomeryzacji borylopodstawionych 1,3-butadienów dający 6,9,16,19-tetrafenylo-5,15-distyrylo-3,13,25,26-tetraoksa-2,12-diboranopentacyklo[16.2.2.2^{8,11}.1^{2,5}.1^{12,15}]-heksakoza-1(20),7,10,17-tetraen.^[135]



(116)

Do powstawania makrocyklu przyczyniła się protonoliza niektórych wiązań C-B 1-fenylo-1,3-dienylo-3-trifluoroboranu potasu. Terminalne wiązanie podwójne 1-fenylo-1,3-butadienu bierze udział w reakcji elektrofilowej addycji z wewnętrznym wiązaniem π drugiej cząsteczki 1-fenylo-1,3-butadienu. Ostatni etap procesu - reakcja Dielsa-Aldera z borylopodstawionym butadienem - daje pożądany produkt końcowy.



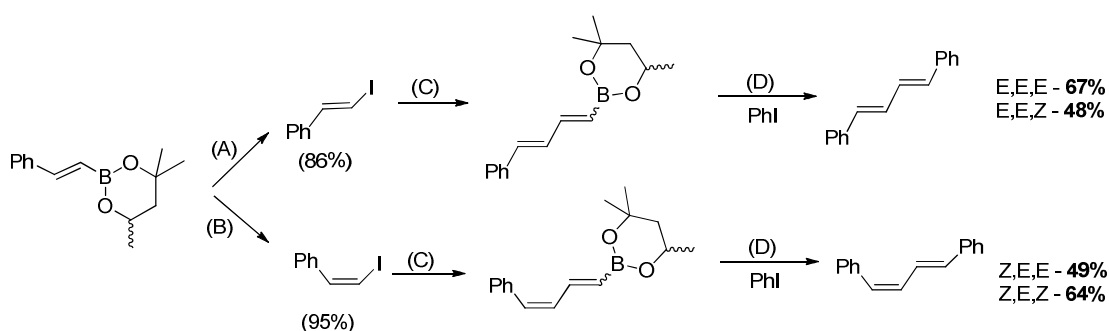
(117)

2.3.9. Halogenowanie

Dehaloborylacja alkenyloboranów, w zależności od stosowanych reagentów, prowadzi do halogenopodstawionych olefin z retencją lub inwersją konfiguracji. Potraktowanie alkenyloboranów bromem lub jodem w bezwodnym eterze dietylowym, a następnie wodorotlenkiem potasu, umożliwia syntezę odpowiednio bromo- lub jodoalkenów. Proces ten przebiega jednakże z inwersją konfiguracji.^[136]

Dowiedziano, że w wyniku jododeborylacji z użyciem matalicznego jodu w obecności wodorotlenku sodu lub chlorku jodu w metanolanie sodu, kolejność dodawania reagentów decyduje o stereoselektywności reakcji, dając odpowiednio izomer o geometrii (*Z*), albo (*E*).^[137,138]

To selektywne jododeborylowanie, w połączeniu ze reakcją sprzęgania Hecka i Suzuki, zostało wykorzystane w syntezie dienów o zdefiniowanej geometrii wiązań podwójnych.^[51c]



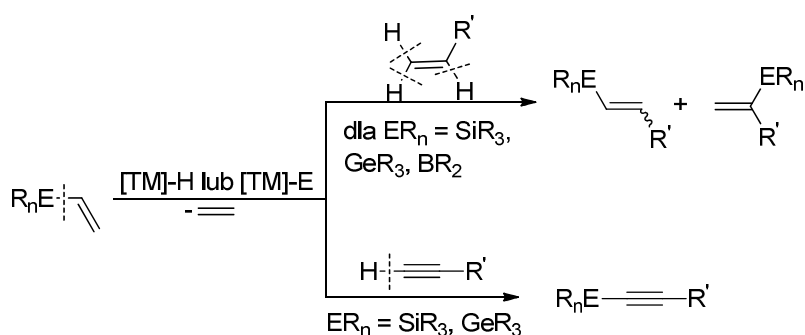
- (A) 1) NaOMe/NaOH, THF, -78°C, 30 min.; 2) ICl/DCM, -78°C- 25°C, 2 godz.
 (B) 1) ICl/DCM, -78°C, 4 godz.; 2) NaOMe/NaOH, THF, -78°C- 25°C, 30 min.
 (C) Heck: Pd(OAc)₂, PPh₃, *n*-Bu₃N, Ag₂OAc, toluen, 110°C, 24 godz.
 (D) Suzuki: [Pd(PPh₃)₄], Ag₂O, THF, 65°C, 24 godz.

(118)

2.4. Procesy trans-metalacji winylometaloidów z terminalnymi alkinami. Aktywacja wiązania Csp-H

Synteza funkcjonalizowanych związków 13-tej i 14-tej grupy układu okresowego pierwiastków, zawierających nienasycone wiązania C=C czy C≡C, jest bardzo istotną gałęzią chemii metaloorganicznej. Ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako bloków budulcowych lub syntonów w syntezie związków organicznych o ściśle zdefiniowanej strukturze i geometrii oraz produktów naturalnych, obserwuje się intensywny rozwój badań nad tą grupą reagentów oraz różnorodność podejmowanych strategii otrzymywania tego typu układów. Szerokie perspektywy zastosowania w katalizie wynikają z łatwości przeprowadzania procesów wymiany grupy funkcyjnej metaloidu na inne grupy funkcyjne. Stąd też sililo-, borylo-, germylo- lub stannylopodstawione olefiny i alkiny stały się łatwym narzędziem w tworzeniu unikatowych odczynników.^[138-141]

Od ostatnich dwóch dekad Profesor Marciniec wraz z zespołem specjalizują się w syntezie sililo-, germylo- i borylopodstawionych olefin i alkinów wykorzystując zalety reakcji trans-metalacji.^[142,143] To katalityczne przekształcenie w obecności kompleksów metali przejściowych (TM), zawierających lub generujących *in situ* wiązanie TM-H lub TM-E (szczególnie kompleksy [RuH(CO)Cl(PCy₃)₂] i [RuH(CO)Cl(PPh₃)₃]), bazuje na aktywacji wiązania C-E winylometaloidu i wiązania C_{sp2}-H olefiny^[144-146] lub C_{sp}-H alkinu.

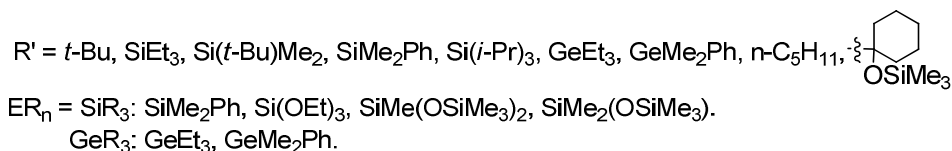
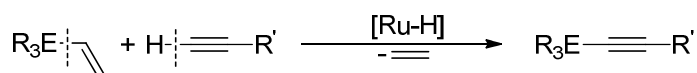


(119)

2.4.1. Reakcje sililującego i germylującego sprzęgania z terminalnymi alkinami

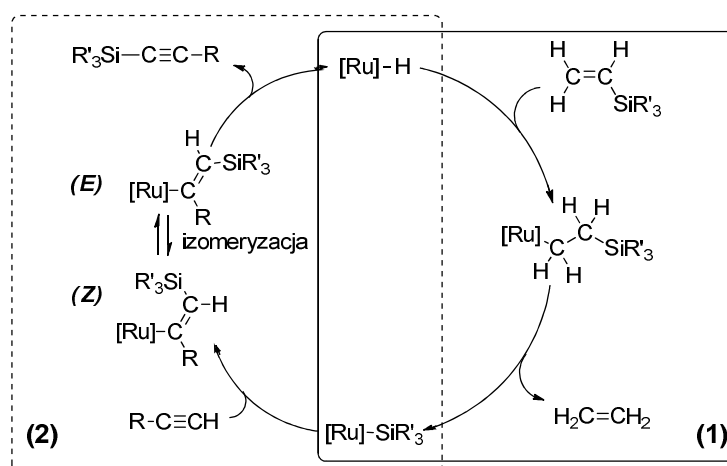
Opracowana przez zespół Profesora Marcińca katalityczna reakcja przemiany alkinów na drodze trans-sililowania lub trans-germylowania jest skuteczną i wysoce selektywną metodą otrzymywania podstawionych sililo- lub germyloalkinów.^[146] Proces ten zachodzi

w wyniku aktywacji wiązania C_{sp}-H w terminalnych alkinach oraz etynylometaloidach (R₃E-C≡C-H, gdzie E = Si i Ge).



(120)

Wyniki badań stechiometrycznych przeprowadzonych przy wykorzystaniu spektroskopii protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H NMR w niskich temperaturach, a także doniesienia literaturowe dotyczące sposobu insercji alkinów do kompleksów sililowych metali przejściowych^[147,148] pozwoliły zaproponować mechanizm reakcji winylometaloidów (winylogermanów i winyloosilanów) z terminalnymi alkinami. Cykl katalityczny reakcji sililującego sprzęgania z terminalnymi alkinami został podzielony na dwie części. Pierwszy etap procesu zachodzi analogicznie do reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów z olefinami.^[144-146] Mechanizm ten został zbadany i potwierdzony przez obliczenia kwantowochemiczne metodą DFT.^[149] Cykl katalityczny rozpoczyna się insercją winylometaloidu do wiązania TM-H kompleksu, a następnie β-przeniesieniem metaloidu do centrum koordynacyjnego kompleksu metalu wraz z jednoczesną eliminacją etylenu.



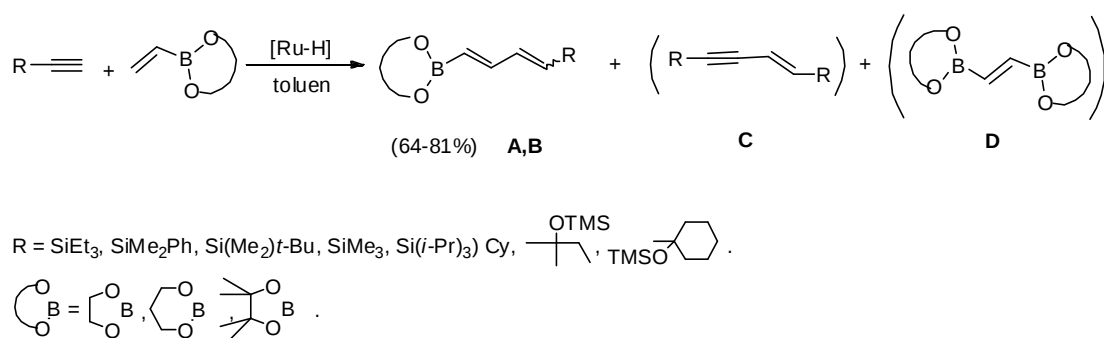
(121)

Druga część mechanizmu rozpoczyna się insercją alkinu do wiązania Ru-E z wytworzeniem diastereoizomerycznych winylenowych kompleksów rutenu. W wyniku późniejszej β -H eliminacji tworzy się produkt końcowy ((*E*)-podstawiony alkin) i dochodzi do odtworzenia wyjściowego hydrydowego kompleksu rutenu.

Ponieważ insercja alkinu do wiązania M-Si kompleksów metali przejściowych zawsze prowadzi do generowania izomeru (Z) kompleksu siloalkenyłowego, a obserwowanym produktem reakcji jest (E)-podstawiony alkin, istotnym i wymaganym krokiem proponowanego cyklu katalitycznego jest konieczność zachodzenia, po etapie insercji alkinu, transformacji izomeru kompleksu (Z) do (E). Mechanizm tej izomeryzacji nie został jeszcze udowodniony, ale rozważane są metody powstawania związku pośredniego – kompleksu trójbondowego^[150] lub jonu obojnaczego,^[151] dzięki któremu zachodziłby omawiany proces katalityczny.

2.4.2. Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami

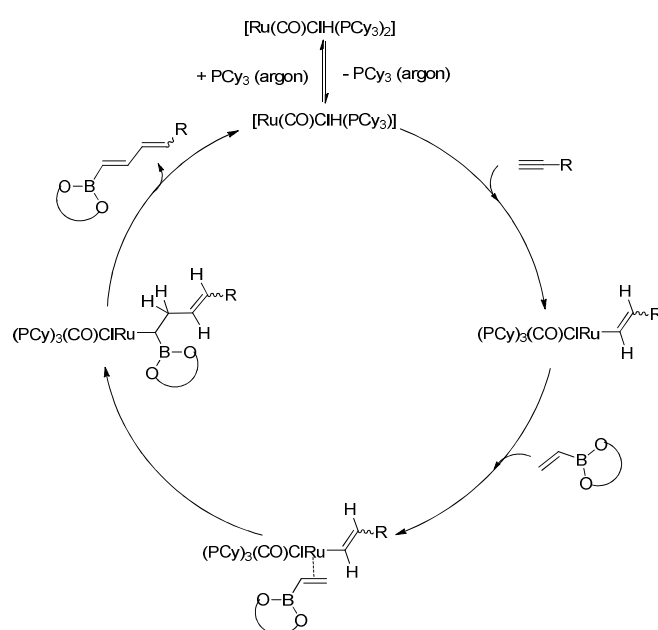
W przeciwieństwie do winylo pochodnych krzemu i germanu, reakcja winyloboranów z terminalnymi alkinami w obecności kompleksów z wiązaniem Ru-H ma inny przebieg i zamiast oczekiwanych alkinyloboranów, jako produkty daje borylo podstawione buta-1,3-dieny, z preferencją izomeru o geometrii (*E,E*).^[59] Największą aktywność katalityczną wykazywał w tym procesie kompleks [RuH(CO)Cl(PCy₃)₂].



(122)

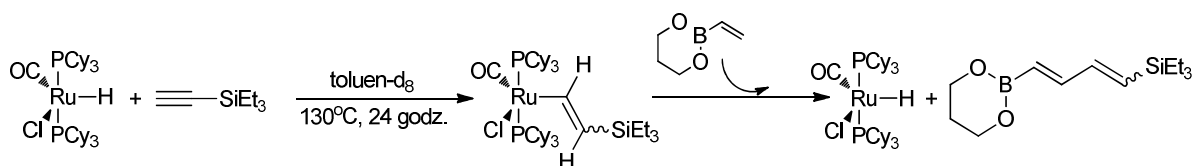
Za odmienny przebieg tego toku syntetycznego odpowiedzialna jest niższa reaktywność winyloboranów w reakcji kodimeryzacji z terminalnymi alkinami w stosunku

do obserwowanej w procesie z winylosilanami i winylogermanami. Tworzenie się winylenowego kompleksu przez insercję alkinu do wiązania Ru-H jest znacznie szybszym procesem niż generowanie kompleksu z wiązaniem Ru-B, skutkiem czego reakcja ta przebiega zgodnie z innym mechanizmem. Analiza wyników badań stechiometrycznych przeprowadzonych przy wykorzystaniu spektroskopii protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR wykonanych dla reakcji hydrydowego kompleksu rutenu $[\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PCy}_3)_2]$ z trietylosilyloacetylenem i winyloboranem pozwoliła zaproponować dla tej reakcji poniższy cykl katalityczny.^[59]



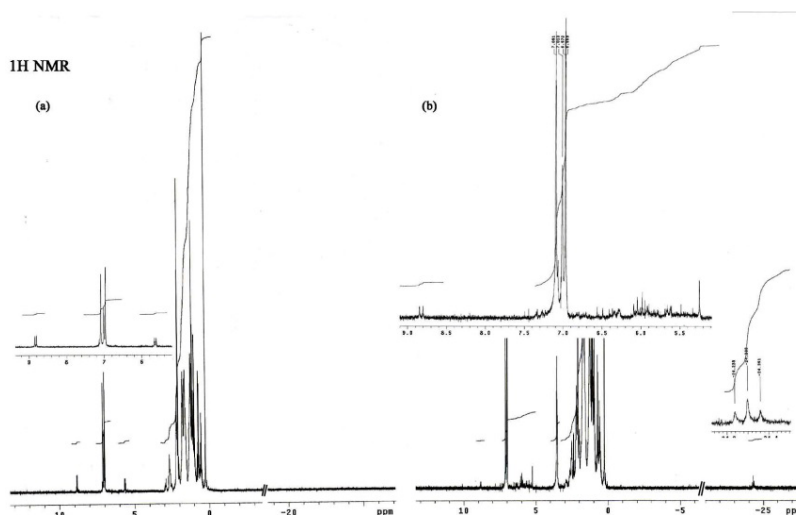
(123)

Badania stechiometryczne potwierdziły, że w pierwszym etapie procesu następuje tworzenie się winylenowego kompleksu rutenu przez wprowadzenie terminalnego alkinu do wiązania Ru-H (powstanie dwóch dubletów przy $\delta = 5.63\text{--}5.66$ i $8.80\text{--}8.85$ ppm przypisane nowo wygenerowanemu kompleksowi i zanik trypletu przy $\delta = -24.3$ ppm charakteryzującego wyjściowy katalizator - wiązanie Ru-H). Regenerację początkowego kompleksu w układzie reakcyjnym (tryplet przy -24.3 ppm od wiązania Ru-H) zaobserwowano po upływie 24 godzin od momentu dodania winyloboranu. Pojawienie się nowych linii rezonansowych charakterystycznych dla atomów wodoru przyłączonych do wiązania C=C w widmie ^1H NMR oraz widma masowe świadczą o tworzeniu się borylopodstawionego butadienu.



Stosunek molowy: $[\text{Ru-H}]:[\text{silylacetylen}]:[\text{winyloboran}] = 1 : 1.5 : 1.6$.

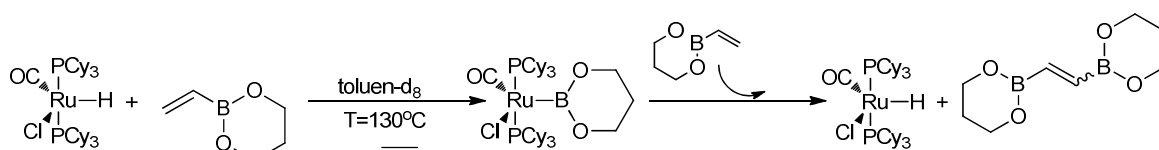
(124)



- a) Widmo ^1H NMR tworzącego się *in situ* silylowinylenowego kompleksu rutenu.
 b) Widmo ^1H NMR reakcji stechiometrycznej 2-winylo-1,3-dioksaborinanu z silylowinylenowym kompleksem rutenu. Wyniki uzyskane po 24 godzinach od dodania borinanu do układu reakcyjnego.^[59]

(125)

Analiza mieszaniny reakcyjnej przy użyciu chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (GC-MS) również potwierdziła powstanie bis(borylo)etenu **D** - produktu utworzonego w konkurencyjnej reakcji homosprzęgania winyloboranu, stosowanego w nadmiarze. Przebieg procesu trans-borylacji pomiędzy dwoma cząsteczkami winyloboranu potwierdzają również otrzymane widma ^1H NMR, na których widoczna jest eliminacja etylenu (singlet przy $\delta = 5.25$ ppm).^[59]



(126)

Badania stechiometryczne reakcji równomolowych ilości kompleksu zawierającego wiązanie ruten-bor $[\text{Ru}(\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ z etynylosilanem monitorowane za pomocą technik ^1H NMR i GC-MS wykazały, że insercja terminalnego alkinu do wiązania Ru-B w kompleksie zachodzi tylko w śladowych ilościach (analiza GC-MS nie wskazała na tworzenie się alkinyloboranu, natomiast sygnał zaobserwowany w widmie ^1H NMR w obszarze -24.3 ppm, przyporządkowany do wiązania Ru-H, był o bardzo niskiej intensywności). Wyniki te świadczą o tym, że w katalitycznych reakcjach kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranami, w przeciwieństwie do winylosilanów i winylogermananów, nie jest możliwe tworzenie się etynyloboranów.

Generowanie winylenowych kompleksów rutenu przez dodanie alkinu do wiązania Ru-H jest procesem znanym literaturowo, występującym w katalizowanej dimeryzacji acetylenu^[147a, 152] i przebiega bardzo szybko nawet w temperaturze pokojowej.^[17-18] W reakcji kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami czy sililoalkinami kompleks ten stanowi jednak związek pośredni w cyklu katalitycznym.^[59]

2.5. Charakterystyka zastosowania metody obliczeniowej Teorii Funkcjonału Gęstości DFT w syntezie organicznej

Dzięki ciągłemu rozwojowi metod chemii kwantowej, jak również rosnącej mocy obliczeniowej maszyn cyfrowych, modelowanie kwantowochemiczne z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT) jest obecnie powszechnie stosowane w takich naukach jak fizyka, biologia, czy chemia. Odnosi się to szczególnie do badań cząsteczek organicznych będących produktami naturalnymi pełniącymi istotną rolę we współczesnej biologii, biochemii czy medycynie. Otrzymane wyniki obliczeniowe są istotnym i ciekawym źródłem informacji o strukturze elektronowej związków chemicznych (głównie stanu podstawowego izomerów o największej trwałości), stanach przejściowych, mechanizmach procesów syntetycznych,^[153] energii oddziaływań międzycząsteczkowych,^[154] ładunkach, momentach dipolowych^[155] i momentach multipolowych wyższego rzędu,^[156] częstotliwościach oscylacyjnych,^[157] spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego – NMR^[158] oraz podczerwieni Ramana, wpływie rozpuszczalników na energię i geometrię układów. Prowadzone są liczne prace z wykorzystaniem DFT w badaniach materiałów poprzez interpretację i przewidywanie zachowania złożonych systemów w skali atomowej. Pozwalają one zaproponować najbardziej korzystne układy syntetyczne poprzez dobór konkretnych

substratów czy warunków reakcji, a także określić, czy dane reakcje są możliwe do przeprowadzenia. Pomagają one również zrozumieć mechanizmy reakcji i wyznaczyć profile energetyczne, co ma nieodzowny wpływ na późniejszy dobór reagentów, tak aby otrzymać jak najwyższą regio- i stereoselektywność procesu. Obliczenia te są także szeroko stosowane w badaniach wpływu domieszek na zachowania np. tlenków magnetycznych w rozcieńczonych półprzewodnikach magnetycznych, w określeniu zachowań magnetycznych i elektronicznych ferroelektryków i półprzewodników magnetycznych.^[159,160]

Metody te pozwalają prowadzić badania nad właściwościami termoelektrycznymi materiałów niskowymiarowych, aktywnością, oczyszczania naturalnych związków, jak również projektowania materiałów stopów.

Należy jednak pamiętać że metoda ta nie potrafi na dzień dzisiejszy opisać wiele właściwości fizycznych czy chemicznych. Problem stanowią również optymalizacje dużych układów (przyjmuje się za duże układy struktury zawierające więcej niż 40 atomów), ze względu na brak odpowiedniego oprogramowania oraz potrzebnego czasu obliczeniowego. Innymi istotnymi problemami w stosowaniu metody DFT są:

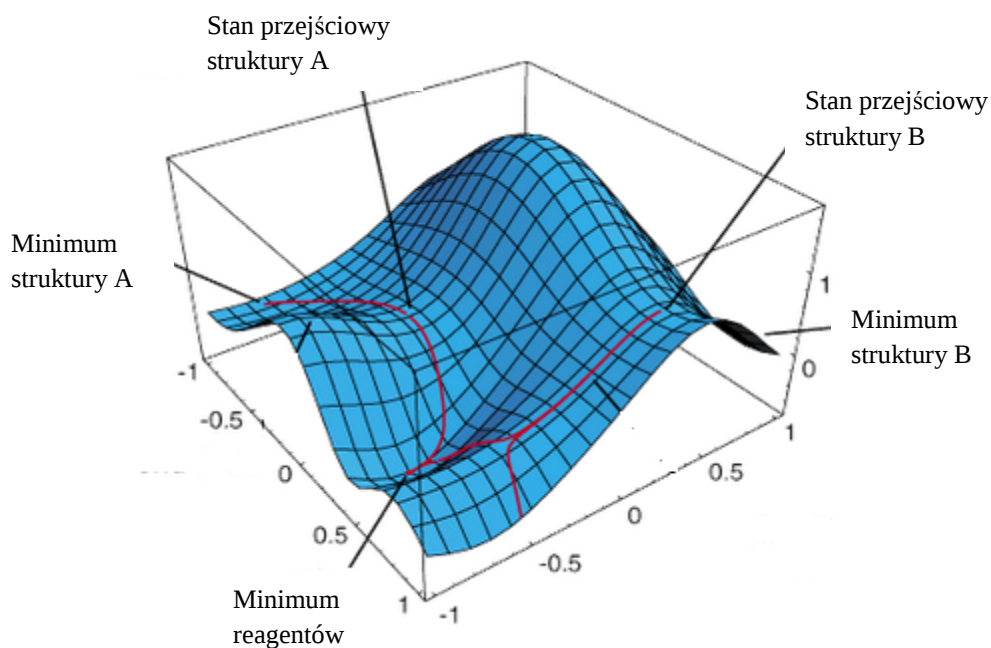
1) Problem z oddziaływaniami dyspersyjnymi. Zagadnienie to jest znane i co więcej wiadomym jest, że większość dostępnych funkcjonałów gęstości zdecydowanie zaniża wartości takich oddziaływań. Obecnie można zastosować specjalne półempiryczne poprawki uwzględniające geometrię oraz użyty funkcjonal DFT w celu poprawy otrzymywanych wyników oraz ich większej zgodności z danymi eksperymentalnymi.

2) Rotacja wokół wiązania podwójnego. Taki rodzaj rotacji (w np. etenie) przebiega przez otwartopowłokowy stan singletowy z dwoma niesparowanymi elektronami (zerwanie wiązania π). Niestety, takie układy chemiczne nie są dobrze opisywane przez tzw. metody jednowyznacznikowe, a do takich zalicza się DFT. Dopiero odpowiedni dobór funkcjonałów zawierających w sobie parametry empiryczne dopasowane do danych eksperymentalnych lub układów modelowych pozwalają uzyskać pewną poprawę wyników.

2.5.1. Opis mechanizmu reakcji przy zastosowaniu metody DFT

Wykonywane w pracy obliczenia związane są z wyznaczeniem energii cząsteczki o danej geometrii dlatego w rozdziale tym zostaną omówione pojęcia z nią związane oraz sposoby jej wyznaczenia.

Energia badanego układu molekularnego jest energią potencjalną, czyli zależy jedynie od położenia jąder atomowych i jest związana z energią drgań w cząsteczce. W stosowanych obliczeniach będziemy zainteresowani jedynie dwoma typami punktów specjalnych związanych energią jako funkcją położenia - minimami tej funkcji oraz punktami siodłowymi pierwszego rzędu tj. strukturami stabilnymi lub stanami przejściowymi. Poniższy schemat jest przykładową reprezentacją graficzną opisującą interesujące geometrie. Parametrami na osi x oraz z mogą być np. długości wiązań, kąty walencyjne, czy kąty dwuścienne podczas gdy oś y reprezentuje energię.



(127)

Minimum na powierzchni energii (hiperpowierzchni energii potencjalnej) - odpowiada energii całkowitej cząsteczki jako funkcji współrzędnych wszystkich jąder zawierających się w strukturze tej cząsteczki. Rozwiązanie szeregu Taylora dla danej funkcji wielu zmiennych w bliskim sąsiedztwie badanej struktury będącej w założeniu minimum energetycznym, w którym wyznaczone częstości drgań są rzeczywiste, a zarazem tak jak pierwiastki wartości własnych hesjanu (stałej siłowej) przyjmują wartości dodatnie, pozwala jednoznacznie

potwierdzić, że otrzymany punkt stacjonarny jest poszukiwanym minimum lokalnym. Minima te odpowiadają geometriom równowagowym (substratom, produktom reakcji chemicznej).

Pojęcie punktu stacjonarnego odpowiada układowi o geometrii, dla której pochodna energii po wszystkich przesunięciach jąder wynosi zero (czyli na jądra nie działają żadne siły co oznacza, że gradient g_{opt} jest wektorem zerowym).

Pojęcie lokalnego minimum energetycznego rozumiane jest jako punkt stacjonarny, w którym każde przesunięcie jąder powoduje wzrost energii cząsteczki. Natomiast minimum lokalne, o najniższej energii dla rozpatrywanej cząsteczki jest nazywane minimum globalnym i odpowiada najstabilniejszemu, a zarazem najbardziej preferowanemu izomerowi.

Punktem stacjonarnym, dla którego istnieje wyłącznie jedna określona współrzędna zmiennych, której zmiana powoduje spadek energii całkowitej cząsteczki w dwóch kierunkach to taką geometrię nazywamy stanem przejściowym, a tę współrzędną -współrzedną reakcji.

W optymalizacji geometrii istotne jest obliczanie odpowiednich drugich pochodnych współrzędnych wszystkich jąder układu (macierz Hessa) co pozwala na przewidywanie częstości drgań normalnych przy założeniu harmoniczności drgań cząsteczki. Wyniki te mają istotnie znaczenie, ponieważ umożliwiają charakteryzację otrzymanych w optymalizacji geometrii punktów stacjonarnych. Otrzymane częstości drgań normalnych warunkują wartości własne hesjanu wartości (dla wartości dodatnich badana geometria jest minimum lokalnym, natomiast gdy jedna z wartości własnych jest ujemna, co oznacza, że częstotliwość jest wtedy zespolona, to rozpatrywany układ jest stanem przejściowym).^[161-173]

3. CEL PRACY

Nienasycone związki metaloidoorganiczne, a zwłaszcza te zawierające grupy borylowe, sililowe, stannyłowe, czy germyłowe, ze względu na ich dużą reaktywność i proste metody funkcjonalizacji na drodze przemian katalitycznych i stechiometrycznych, z których należy chociażby wspomnieć sprzęgania Stilla, Suzuki, czy Hiyamy znajdują olbrzymie zastosowanie w nowoczesnej syntezie organicznej, jako tzw. *bloki budulcowe*.

Szczególnie trudnym zagadnieniem jest synteza metaloidofunkcjonalizowanych buta-1,3-dienów, umożliwiająca dalsze tworzenie układów polienowych, tak często występujących w związkach pochodzenia naturalnego.

Ważnym momentem w chemii buta-1,3-dienów, było odkrycie w zespole prof. Marcina katalitycznej reakcji kodimeryzacji winyloboranów z terminalnym alkinami. Ten jednoetapowy (co jest jego sporą zaletą) proces zachodzi z wysokimi wydajnościami oraz selektywnością i stanowi alternatywę dla obecnie stosowanych, nierzadko wieloetapowych metod otrzymywania metaloidopodstawionych dienów. Umożliwia on syntezę związków z dwiema różnymi grupami metaloidowymi.

W świetle powyższych badań, podstawowym celem niniejszej pracy jest sprawdzenie reaktywności innych etynylometaloidów (etynylologermananów, etynyloboranów, alkinów z różnymi grupami funkcyjnymi) w reakcji kodimeryzacji. Otrzymane produkty dzięki obecności w skrajnych pozycjach tych samych lub różnych metaloidów stanowić będą atrakcyjne reagenty w syntezie organicznej. W ramach dysertacji sprawdzona, będzie również reaktywność dwuetynylpodstawionych alkinów, sililo- i germyloalkinów, które do tej pory nie były testowane w tego typu reakcji. Dodatkowym elementem pracy będzie także funkcjonalizacja alkinylosilseskwioksanów, klatkowych związków krzemoorganicznych o hybrydowych właściwościach nieorganiczno-organicznych, która pozwoli wprowadzić fragment borylobutadienylowy w ich strukturę.

Jako drugi cel pracy postanowiono, również przeprowadzić dokładne badania mechanistyczne w oparciu o kwantochemiczne metody teorii funkcjonału gęstości (DFT) i pomiary kinetyczne dla modelowych reakcji sprzęgania terminalnych krzemo- germylo- i boryłpodstawionych alkinów z winyloboranami, a także określić etap limitujący szybkość tego procesu. Badania te mają potwierdzić wyniki eksperymentalnych prac uzyskanych

na drodze reakcji stechiometrycznych sililoalkinów z winyloboranami, na podstawie których zaproponowany został mechanizm reakcji. Dodatkowo badania mechanistyczne zostaną rozszerzone o szereg kolejnych reakcji ekwimolarnych z etynylogermananami, tak by można było szczegółowo zrozumieć chemizm tego procesu.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

4.1. Reakcja kodimeryzacji terminalnych alkinów oraz sililoalkinów

4.1.1. Reakcja kodimeryzacji funkcjonalizowanych terminalnych alkinów z winyloboranami

Dotychczasowe badania nad odkrytą w zespole profesora Marcínca jednoetapową reakcją kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranami katalizowaną hydrydowymi kompleksami Ru(II) umożliwiły otrzymanie, przy niewielkiej ilości użytego katalizatora, z wysoką selektywnością borylo- oraz borylo(sililo)buta-1,3-dienów,^[59] co zostało szczegółowo opisane w **rozdziale 2.4.2**. Spośród przebadanych katalizatorów rutenu(II) tj. $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(p\text{-cymen})]\text{OTf}$, najwyższą wydajność oraz stereo- i regioselektywność procesu obserwowano stosując kompleks chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina) ruten(II), natomiast w reakcjach prowadzonych w obecności kompleksu $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(p\text{-cymen})]\text{OTf}$ głównymi produktami były enyny powstałe w wyniku homosprzęgania alkinu.

Możliwości szerokiego zastosowania borylo- oraz borylo(sililo)buta-1,3-dienów w reakcjach hydrometalacji, dimetalacji, sprzęgania (Suzuki, Hecka, Hiyamy, Sonogashiry) oraz w innych procesach deborylacji i desililacji determinuje duże zainteresowanie tego typu związkami. Stanowią one ważne syntony w nowoczesnej syntezie organicznej oraz bioorganicznej, ze względu na możliwość łatwego podstawienia grup sililowych i borylowych innymi grupami funkcyjnymi (m.in. halogenowymi, aryłowymi, alkenylowymi, aminowymi, czy hydroksylowymi) (**rozdział 2.4**).

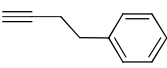
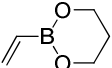
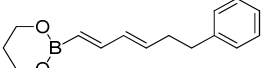
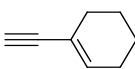
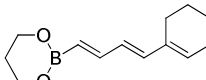
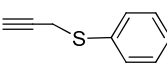
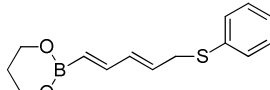
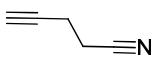
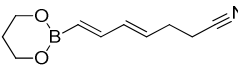
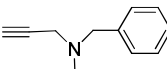
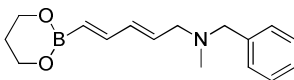
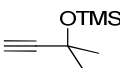
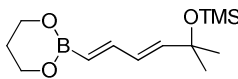
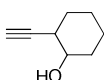
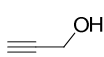
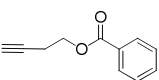
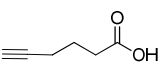
4.1.1.1. Wyniki badań nad otrzymywaniem nowych funkcjonalizowanych boryłopodstawionych butadienów na drodze reakcji kodimeryzacji terminalnych alkinów z winyloboranami

W pierwszym etapie prowadzone przeze mnie badania, stanowiły kontynuację prac nad syntezą nowych boryłopodstawionych butadienów, będących rozszerzeniem szeregu tego typu związków uzyskanych wcześniej, a posiadających różne grupy funkcyjne (np. aminowe, nitrylowe, czy tiolowe). To rozszerzenie palety reagentów alkinyłowych pokazuje, iż reakcja kodimeryzacji z winyloboranami jest procesem uniwersalnym, nie musi ograniczać się wyłącznie do prostych etynów i zachodzi również z reagentami posiadającymi różne grupy funkcyjne. Tak jak już zostało wcześniej dowiedzione fenyloacetylen nie tworzy pożądaných produktów w reakcji z winyloboranami, ze względu na tworzenie trwałego i niereaktywnego kompleksu fenyłowinylenowego.

W procesach tych, w roli katalizatora użyto hydrydowego kompleksu rutenu(II) $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, który już wcześniej okazał się najaktywniejszym katalizatorem reakcji kodimeryzacji terminalnych alkinów z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem. Zaobserwowano brak postępu reakcji podczas stosowania terminalnych alkinów zawierających grupy alkoholowe, kwasowe, czy estrowe (**tabela 1**, pozycje 7-10).

Podczas realizacji celu pracy otrzymano z wysoką selektywnością i dobrą wydajnością izolacyjną produkty opisane w **tabeli 1**. Stosunek izomerów (*E,E*)/(*E,Z*) znajdował się w przedziale 81-84/16-19. Produkty konkurencyjnych reakcji, tj. dimeryzacji acetylenu i homosprzęgania winyloboranu w zastosowanych warunkach nie są generowane lub powstają w niewielkich, śladowych ilościach.

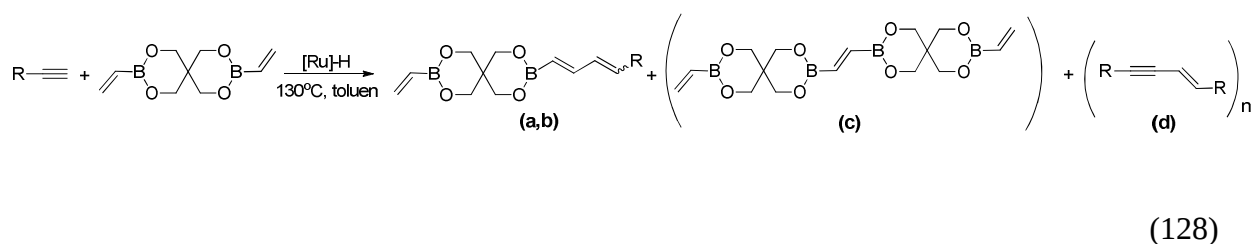
Tabela 1. Reakcja kodimeryzacji terminalnych alkinów z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem.

	Alkin	Winyloboran	Konwersja alkinu [%] ^a	Czas [godz.]	Produkt	Wydajność izolacyjna [%]
1			86	48		72
2			85	48		77
3			77	72		62
4			88	48		79
5			86	48		80
6			86	48		82
7			nie obserwowano postępu reakcji	72	-	-
8			nie obserwowano postępu reakcji	72	-	-
9			nie obserwowano postępu reakcji	72	-	-
10			nie obserwowano postępu reakcji	72	-	-

Warunki reakcji: [Ru]-H:[alkin]:[winyloboran] = 2x10⁻²:1:3, toluen, 90°C; ^a konwersja wyznaczona na podstawie analizy GC

4.1.1.2. Funkcjonalizacja 3,9-diwinilo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu w reakcjach z terminalnymi alkinami

Dotychczasowe badania dotyczące otrzymywania borylopodstawionych butadienów były prowadzone wyłącznie na monowinyłowych borylometaloidach, dlatego uznano za słuszne, aby w kolejnym etapie pracy sprawdzić reaktywność 3,9-diwinilo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu w reakcji kodimeryzacji z terminalnymi alkinami. Związek ten został zsyntezowany przez dr inż. Jędrzeja Walkowiaka z Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Zastosowanie tego reagentu umożliwiłoby syntezę bardzo ciekawych z punktu widzenia materiałowego układów mało- i wielkocząsteczkowych. W tym celu wykonano szereg testów katalitycznych, mających na celu określenie prawdopodobieństwa przebiegu tego procesu i jego efektywności. Analizy GC i GC-MS wykonane w trakcie prowadzenia procesu pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, że przebieg reakcji jest zgodny z następującym równaniem reakcji:

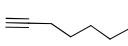
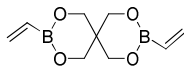
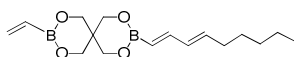
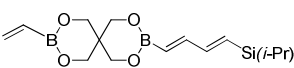
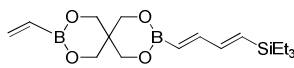


Należy podkreślić, że synteza spiroboranów jest skomplikowana, wieloetapowa, a etap oczyszczania otrzymanych produktów bardzo czasochłonny. Z tego powodu reakcję postanowiono prowadzić w warunkach, które zostały określone za najbardziej korzystne dla procesu z monowinyłowymi związkami boroorganicznymi, a także wzorując się na wcześniej opisanej reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów z 3,9-diwinilo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekaniem. W trakcie prowadzonych badań katalitycznych zauważono, że boran zawierający dwie grupy winylowe, zachowuje się inaczej niż reagenty monowinyłowe (2-winylo-1,3,2-dioksaborinan i 2-winylo-1,3,2-dioksaborolan) i w reakcjach kodimeryzacji, jak również w procesach borylującego sprzęgania z olefinami i homosprzęgania charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą reaktywnością.^[145]

W procesach, używano hydrydowego kompleksu rutenu(II) $[RuH(CO)Cl(PCy_3)_2]$, który był najaktywniejszym katalizatorem w reakcji kodimeryzacji terminalnych alkinów z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem. Ze względu na małą reaktywność spiroboranu, koniecznym było stosowanie znacznie wyższych temperatur (130°C). W typowych

warunkach tego katalitycznego procesu - w temperaturze 80-90°C pożądany produkt powstawał jedynie w śladowych ilościach. Takie drastyczne warunki prowadzą oczywiście do przebiegu dwóch konkurencyjnych procesów dających związki **c** oraz **d**. Dwu i pół- lub trzykrotny nadmiar acetylenów w stosunku do diwinyloboranu okazał się optymalny, aby zmniejszyć udział produktów homosprzęgania, 9-diwinylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu, zarówno mało- jak i wielkocząsteczkowych. Uzyskiwany produkt **c** był białoszarym ciałem stałym, praktycznie nierozpuszczalnym w żadnym typowym rozpuszczalniku ogranicznym, co umożliwiło jego izolację z mieszaniny poreakcyjnej poprzez dekantację. Późniejsza destylacja pozwoliła oddzielić docelowy produkt od znacznie lżejszego enynu. Nadmiar alkinu był jednak niezbędny, aby wyeliminować niepożądaną reakcję homosprzęgania spiroboranu. Wyniki uzyskanych rezultatów przedstawia **tabela 2**.

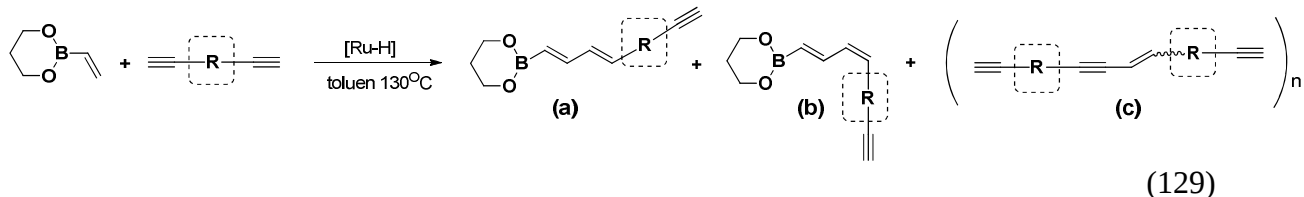
Tabela 2. Wyniki procesu kodimeryzacji 3,9-diwinylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu z terminalnymi alkinami

Alkin	Winyloboran	Konwersja spiroboranu [%] ^a	Czas [godz.]	Produkt	Wydajność izolacyjna [%]
1 		71	72		48
2 $\equiv\text{Si}(i\text{-Pr})_3$		79	72		54
3 $\equiv\text{SiEt}_3$		78	72		52

Warunki reakcji: [Ru]-H:[spiroboran]:[alkin]=2x10⁻² : 1: 2,5; toluen, 130°C; ^a konwersja wyznaczona na podstawie analizy GC.

4.1.1.3. Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi diynami

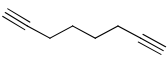
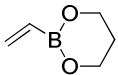
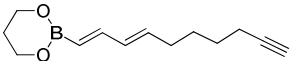
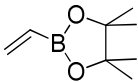
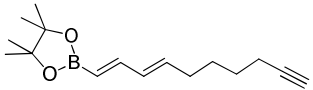
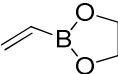
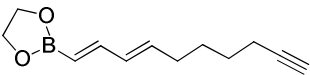
W ramach realizowanej pracy doktorskiej postanowiono rozszerzyć paletę reagentów w procesach kodimeryzacji o diyny. Uzyskane produkty stanowią mogące być interesujące, z punktu widzenia chemika organika, jednostki budulcowe w syntezie różnego typu związków, także analogów układów naturalnych.



W przypadku reakcji sililującego sprzęgania dialkinów opracowanej w zespole poznańskim, ze względu na konieczność stosowania nadmiaru olefiny, w celu zapobiegnięcia reakcji dimeryzacji alkinu, otrzymuje się jedynie produkty monopodstawienia, które dalej modyfikowano na drodze trans-sililowania różnymi grupami aromatycznymi. Mechanizm tej reakcji jest jednak odmienny od procesu kodimeryzacji z winyloboranami i tak, jak wcześniej zostało to wspomniane rozpoczyna się od insercji olefiny, a nie alkinu do wiązania metal-wodór. W przypadku reakcji kodimeryzacji, w wykonanych syntezach nie zaobserwowano zależności pomiędzy stosunkiem molowym reagentów, a rozkładem produktów. Bez względu na to czy w nadmiarze znajdował się boran, czy też alkin otrzymywano produkt monopodstawienia, a dwupodstawiony związek powstawał w co najwyżej śladowych ilościach. Produktami reakcji są trzy związki - dwa izomery monopodstawionego alkinu (**a**, **b**), z których izomer (**a**) powstawał w zdecydowanej przewadze oraz produkt dimeryzacji (polimeryzacji) alkinu (**c**). Produktu homosprzęgania alkinu (**c**) nie udało się wyeliminować nawet przy 2,5 krotnym nadmiarze boranu w stosunku do grupy etynylowej, a wysoka temperatura procesu powyżej 100°C, (przeważnie 130°C) sprzyjała powstawaniu ubocznego produktu. Tak drastyczne warunki temperaturowe były jednak konieczne, aby otrzymać borylopodstawione etynylobutadieny.

Wszystkie procesy wykonywano w układach zamkniętych, w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów i rozpuszczalników. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

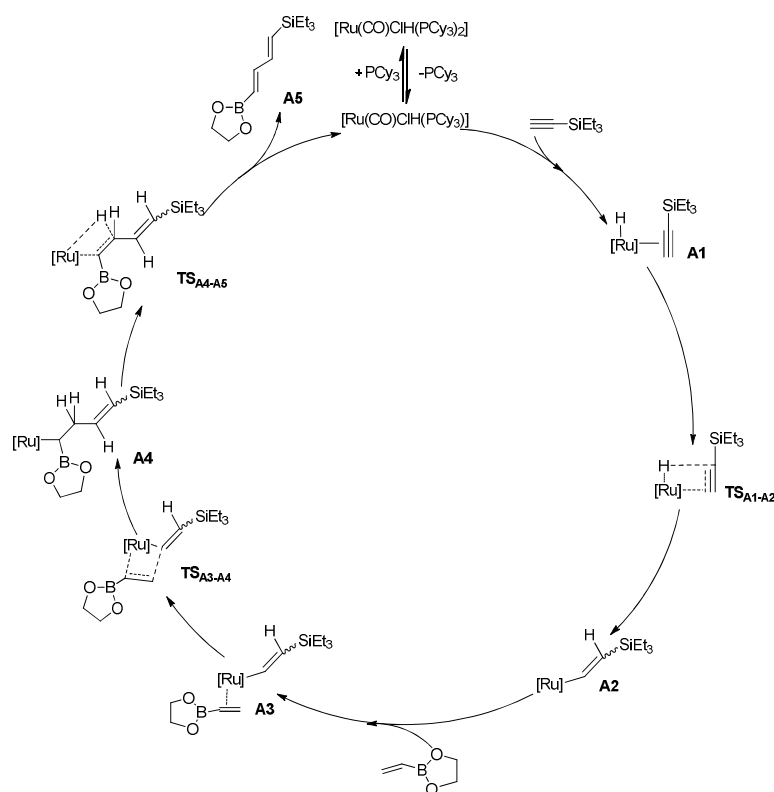
Tabela 3. Wyniki syntezy terminalnych dialkinów z winyloboranami

Alkin	Winyloboran	Konwersja dialkinu [%] ^a	Czas [godz.]	Produkt	Wydajność izolacyjna [%]
1 		86	72		69
2		83	72		65
3		84	72		62

Warunki reakcji: [Ru]-H : [alkin] : [winyloboran] = 2x10⁻² : 1 : 4, toluen, 130°C; ^a konwersja wyznaczona na podstawie analizy GC.

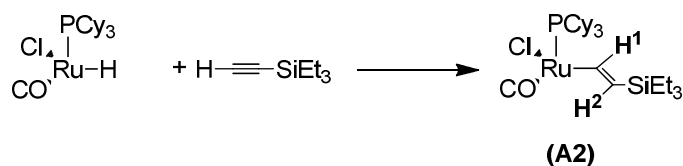
4.1.2. Obliczenia kwantowochemiczne przy zastosowaniu metody DFT dla modelowej reakcji kodimeryzacji monowinylopodstawionych związków boru z terminalnymi sililoalkinami

Wyniki badań stechiometrycznych wykonanych w zespole profesora Marcińca^[59] (opisane w **rozdziale 2.4.**), a także doniesienia literaturowe dotyczące sposobu insercji winyloboranów do kompleksów metali przejściowych pozwoliły zaproponować mechanizm reakcji kodimeryzacji terminalnych sililopodstawionych alkinów z winyloboranami (**schemat 130**).



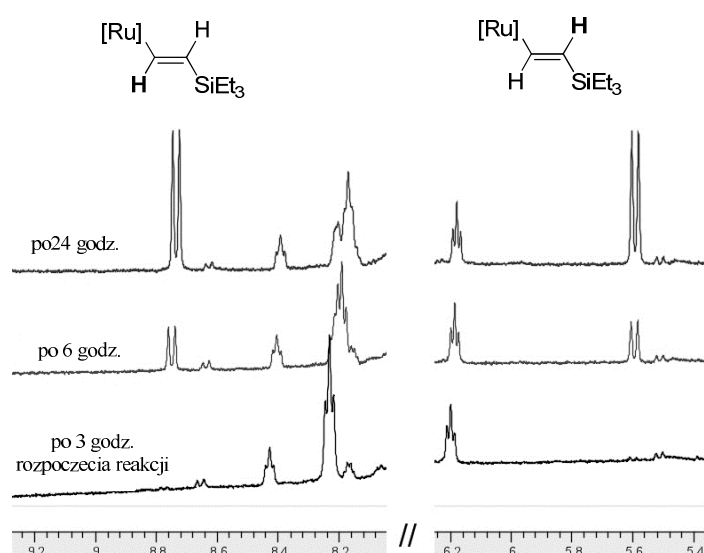
(130)

Badany mechanizm, analogicznie do cyklu katalitycznego reakcji trans-borylacji olefin z boranami opisanego przez Lina i Mardera,^[146] zaczyna się dysocjacją tricykloheksylofosfiny z utworzeniem czterokoordynacyjnego kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_3]$. Otrzymane w badaniach stechiometrycznych, widma fosforowego magnetycznego rezonansu jądrowego ^{31}P NMR wykonane dla reakcji $[\text{Ru}]\text{-H}$ z trietyloetynylosilanem potwierdziły obecność wolnej fosfiny PCy_3 w próbce ($\delta = 10.6$ ppm) świadczącej o poprawności założonej hipotezy. Do utworzonego, w wyniku odejścia jednej tricykloheksylofosfiny, 14-elektronowego kompleksu rutenu łatwo koordynuje wprowadzony do układu etynylosilan. Insercję alkinu do wiązania Ru-H monitorowano wykorzystując techniki ^{31}P NMR oraz ^1H NMR. Zaobserwowano całkowite przereagowanie kompleksu $[\text{Ru}]\text{-H}$, o czym świadczy zanik sygnału przy -24.3 ppm w widmie ^1H NMR. Jednocześnie obserwuje się powstanie nowego winylenowego kompleksu rutenu (**A2**).



(131)

Świadczą o tym dwie linie rezonansowe (dwa dublety) pojawiające się w zakresie 5.6 i 8.8 ppm ($J_{(H-H)} = 14\text{Hz}$). Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi,^[148b,d, 152, 174-177] w których położenie sygnałów pochodzących od protonów winylenowych identycznego zsyntetyzowanego kompleksu znajdują się w zakresie 5.70 ppm (H^2 , $J_{(H-H)} = 13.0\text{ Hz}$, $J_{(H-P)} = 2.1\text{ Hz}$) i 8.84 ppm (H^1 , $J_{(H-H)} = 13.0\text{ Hz}$, $J_{(H-P)} = 1.7\text{ Hz}$) Należy zaznaczyć jedynie, że w reakcji stechiometrycznej oba monitorowane sygnały są dubletami, natomiast w zsyntetyzowanym kompleksie obie linie rezonansowe są dubletami trypletów (wynik sprzężenia z atomami fosforu grup tricykloheksylofosfinowych). Różnica rozczepienia sygnału może wynikać z niewielkiej stałej sprzężenia, niskiego stężenia kompleksu w reakcji stechiometrycznej lub niedostatecznej liczby skanów analizowanej próbki.



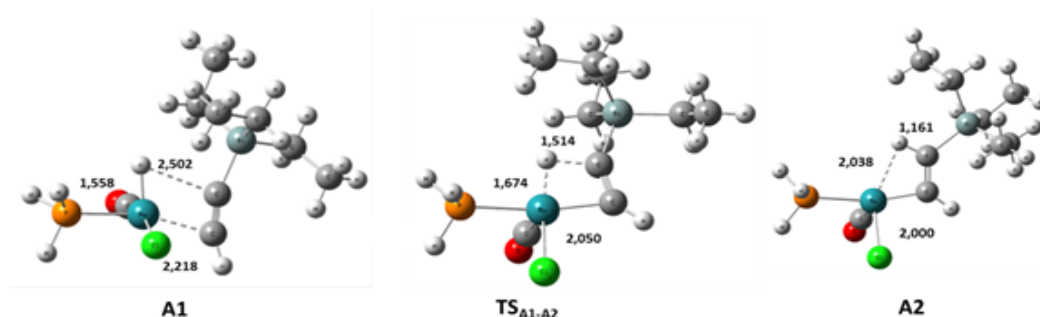
(132)

Powtórzone badania stechiometryczne, jak również prace wykonane przez Lin i Mardera, przyczyniły się do zastosowania kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)]$, jako układu modelowego w obliczeniach cyklu katalitycznego reakcji kodimeryzacji terminalnego trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem przy wykorzystaniu techniki DFT. Po zapoznaniu się z dostępną literaturą postanowiono wykonać obliczenia za pomocą trójparametrowej metody Beckego (B3LYP) z funkcjonałem korelacyjno-wymiennym Lee-Yang-Parr, potencjału korelacyjno-wymiennego (BLYP) oraz funkcjonału hybrydowego Truhlara i Zhao (M06). W celu skrócenia czasu obliczeniowego grupę PCy_3 w modelowym kompleksie $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)]$ zastąpiono grupą PH_3 . Operacja ta jest często stosowana przy obliczeniach mechanizmów reakcji.

W rozpatrywanym mechanizmie używano następujących skrótów:

- **A1**: etynylosilan + kompleks [Ru]-H
- **TS_{A1-A2}**: stan przejściowy sililoetenyłowego kompleksu rutenu
- **A2**: kompleks β -sililoetenyłowy rutenu
- **A3**: kompleks rutenu, w którym następuje początkowa koordynacja podwójnego wiązania C=C winyloboranu
- **TS_{A3-A4}**: stan przejściowy insercji winyloboranu
- **A4**: kompleks rutenu powstały po przegrupowaniu winyloboranu
- **TS_{A4-A5}**: stan przejściowy β -eliminacji borylosililobutadienu i tworzenia zregenerowanego kompleksu [Ru]-H
- **A5**: borylosililobutadien + kompleks [Ru]-H

Pierwszym etapem cyklu katalitycznego jest insercja trietyloetynylosilanu do wiązania [Ru]-H w kompleksie. Następuje zbliżenie się cząsteczki etynylosilanu do centrum koordynacyjnego – rutenu, a następnie koordynacja potrójnego wiązania C $\equiv$ C do atomu centralnego z utworzeniem η^2 -etynylosililowego kompleksu [(PH₃)RuCl(CO)(η^2 -CH₂=CHSi(C₂H₅)₃)] **A1**. W stanie przejściowym **TS_{A1-A2}** obserwujemy przeniesienie atomu wodoru z atomu centralnego na atom α węgla terminalnego sililoacetyleny. W wyniku omawianej migracji następuje wytworzenie 16-elektronowego kompleksu β -sililoetenyłowego **A2**. W stanie przejściowym **TS_{A1-A2}** odległości wiązań Ru...H i H...C wynoszą odpowiednio 1,674 Å and 1,514 Å. Bariera energetyczna dla etapu insercji etynylosilanu wynosi zaledwie 17,6 [kcal/mol] (B3LYP/SDD), co sugeruje łatwość zachodzenia tego procesu. Struktury występujące w stanie przejściowym o najniższej energii oraz w minimach energetycznych po obu stronach stanu przejściowego przedstawiono na **rysunku 1**.

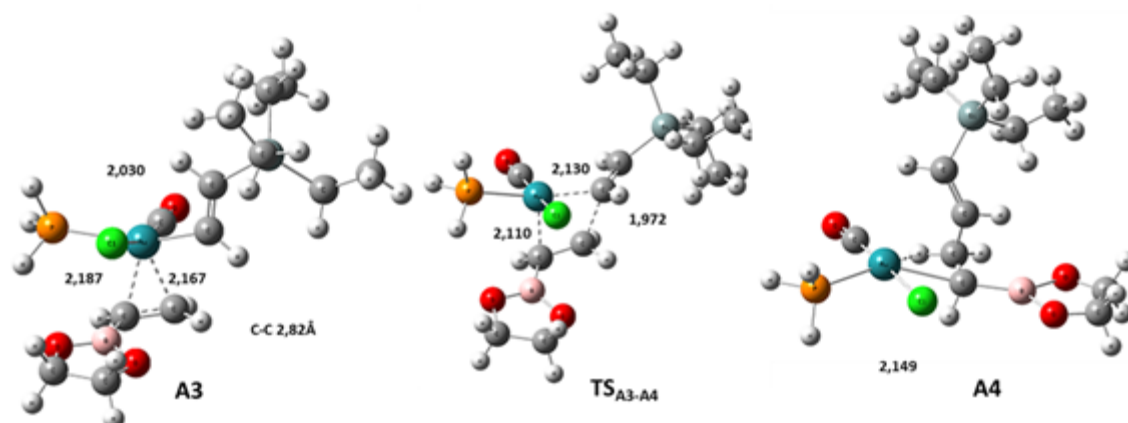


Rysunek 1. Struktury minimów energetycznych **A1** i **A2** oraz struktura stanu przejściowego **TS_{A1-A2}**. Zoptymalizowane minima energetyczne otrzymano przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

W wykonanej analizie NMR i GC-MS nie zaobserwowano tworzenia się produktów *gem* ($\text{Ru-C}(\text{SiEt}_3)=\text{CH}_2$) podczas insercji etynylosilanu do kompleksu $[\text{Ru}]\text{-H}$. Obliczenia dla tworzenia się struktury o takiej geometrii wykazują, że bariera energetyczna jest wyższa (19,4 [kcal/mol]) niż dla struktury o geometrii *trans*. Oznacza to, że korzystniejsze jest generowanie się, kompleksu winylenowego rutenu **A2**.

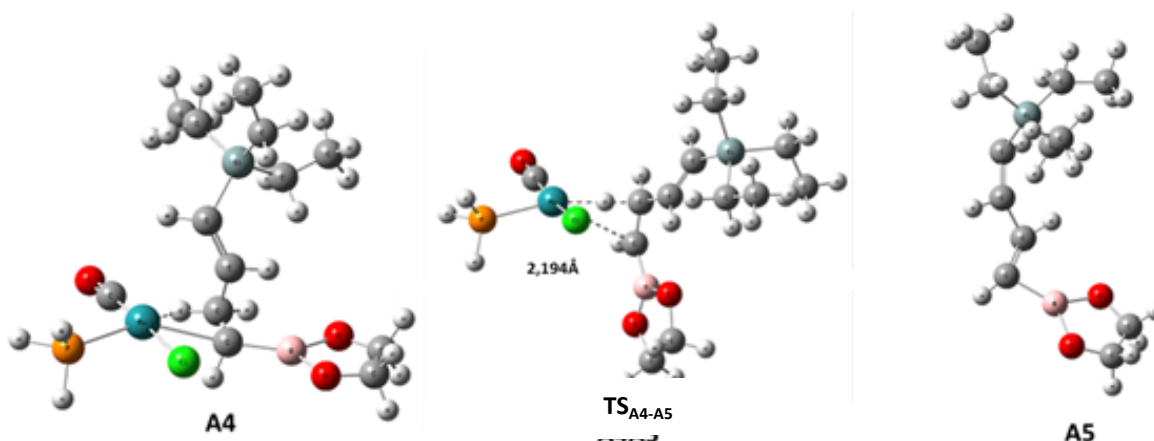
Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami doświadczalnymi zarówno procesu kodimeryzacji, jak i katalizowanej tymi samymi kompleksami rutenu reakcji dimeryzacji acetylenów.

Kolejną reakcją rozpatrywaną w cyklu katalitycznym był proces insercji winyloboranu do kompleksu **A2**. Struktura **A3** przedstawia koordynację nienasyconego wiązania $\text{C}=\text{C}$ winyloboranu do atomu centralnego. W stanie przejściowym $\text{TS}_{\text{A3-A4}}$ tworzone jest nowe wiązanie węgiel-węgiel pomiędzy β -węgłem przy atomie boru w winyloboranie i atomem β -C związanym z atomem krzemu w kompleksie **A3**. Jednocześnie następuje w nim zbliżanie się atomu rutenu do α atomu węgla winyloboranu. Skrócenie odległości między atomem α -węgla winyloboranu, a atomem rutenu i zachodzące w tym samym czasie wydłużenie wiązania pomiędzy atomem Ru i atomem węgla winylenowego sililokompleksu rutenu bezpośrednio połączonego z centrum metalicznym, powoduje zajście przegrupowania w stanie przejściowym $\text{TS}_{\text{A3-A4}}$. Wynikiem tego przegrupowania jest kompleks **A4**. Cały proces etapu insercji winyloboranu przedstawia **rysunek 2**. Odległości pomiędzy atomami Ru ... α -C winyloboranu i atomami Ru ... C etynylosilanu wynoszą w stanie przejściowym $\text{TS}_{\text{A3-A4}}$ odpowiednio 2,130 Å i 2,110 Å. Bariera energetyczna dla tego etapu cyklu katalitycznego reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami jest bardzo mała i wynosi zaledwie 6,7 [kcal/mol].



Rysunek 2. Struktury minimów energetycznych **A3** i **A4** oraz stan przejściowy $\text{TS}_{\text{A3-A4}}$. Zoptymalizowane minima energetyczne otrzymano przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

Ostatnim etapem omawianego cyklu katalitycznego badanej reakcji jest β -eliminacja atomu wodoru, prowadząca do otrzymania 1-borylo-4-sililobuta-1,3-dien jako produkt, oraz odtworzenie się kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)]$. Eliminacja ta następuje przez stan przejściowy $\text{TS}_{\text{A4-A5}}$ (co przedstawia **rysunek 3**).



Rysunek. 3. Struktury minimów energetycznych **A4** i **A5** oraz stan przejściowy $\text{TS}_{\text{A4-A5}}$. Zoptymalizowane minima energetyczne otrzymano przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

Jest to etap limitujący szybkość całego procesu. Bariera energetyczna dla tego kroku wynosi 28,4 [kcal/mol] (wyniki otrzymane dla B3LYP/SDD - patrz **wykres 1**, **tabela 4**). Przypuszczalnie na wielkość tej wartości ma wpływ pojawienie się dodatkowego dodatniego ładunku przy i tak już elektronodeficytowym atomie boru. Obserwacje te są zgodne z opisanymi wcześniej wynikami Lina i Mardera.^[146]

Wykres 1. Schemat wartości względnych energii dla struktur, które tworzą się w procesie kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami katalizowanym kompleksem [Ru]-H. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu funkcjonału B3LYP w bazie funkcyjnej SDD.

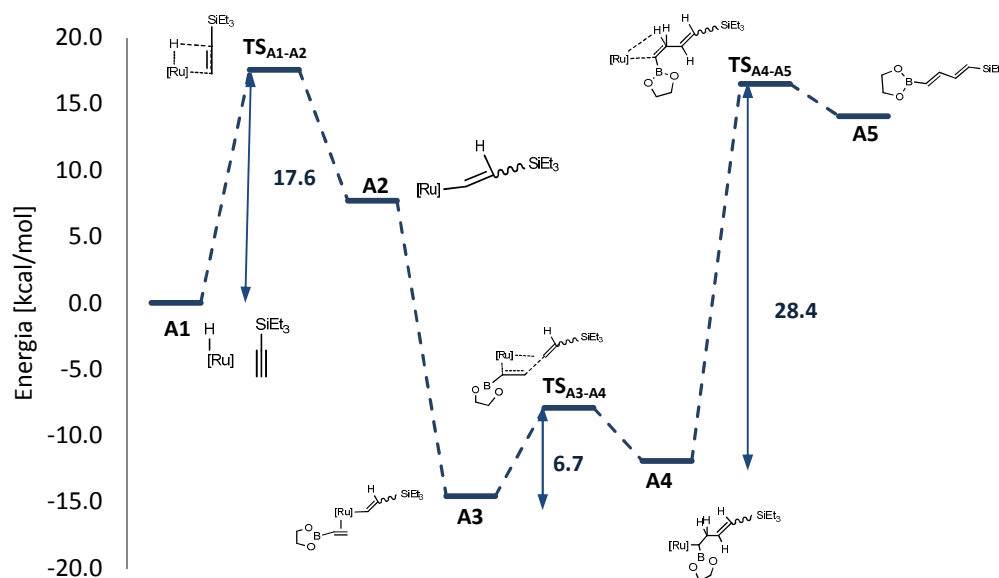


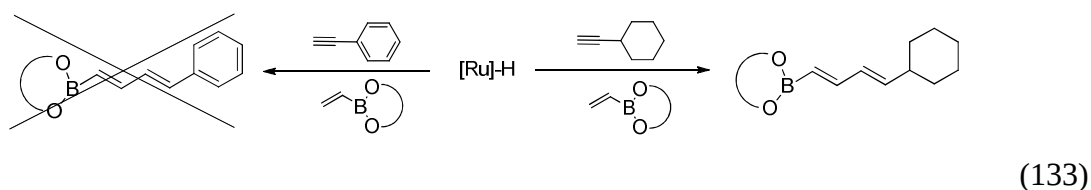
Tabela 4. Względne energie minimów energetycznych i stanów przejściowych reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami, obliczone przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

Struktura	Energie względne [kcal/mol]
A1	0,0
TS _{A1-A2}	17,6
A2	7,7
A3	-14,6
TS _{A3-A4}	-7,9
A4	-11,9
TS _{A4-A5}	16,5
A5	14,1

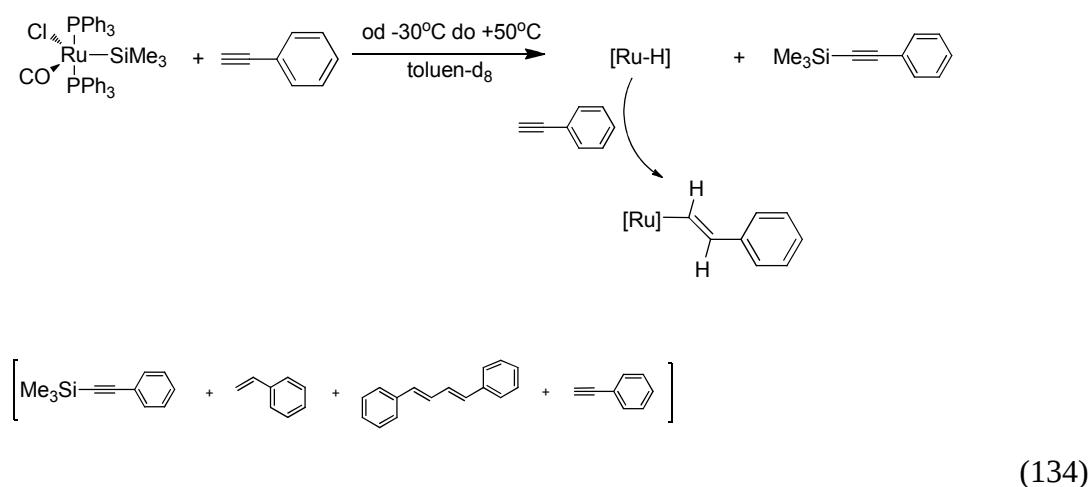
Porównywalne wyniki otrzymano dla wszystkich zastosowanych funkcjonałów (BLYP/LANL2DZ, B3LYP/SDD, M06/SDD).

4.1.3. Obliczenia kwantowochemiczne przy zastosowaniu metody DFT etapu insercji fenyloacetylenu oraz etynylocykloheksanu do kompleksu [Ru]-H

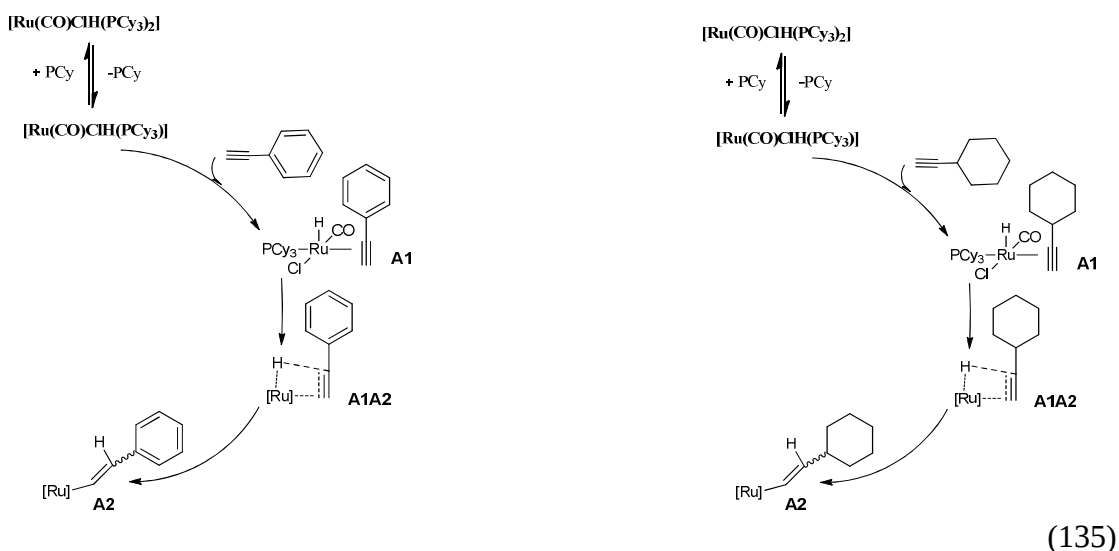
W celu wytłumaczenia braku postępu reakcji kodimeryzacji fenyloacetylenu z winyloboranami,^[59] i bierność tego reagenta w procesie sililującego sprzęgania winylosilanu^[147a] w przeciwieństwie do etynylocykloheksanu postanowiłam przebadać przy wykorzystaniu metody DFT proces insercji obu alkinów do kompleksu [Ru]-H.



Doniesienia literaturowe opisują szczegółowo wyniki stechiometrycznej syntezy kompleksu $[\text{Ru}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ z fenyloacetylenem w deuterowanym toluenie- d_8 w zakresie temperatur od -30 do $+50^\circ\text{C}$, w których reagenty użyto w stosunku stechiometrycznym $[\text{Ru}]:[\text{HC}\equiv\text{CPh}] = 1:1,15$.^[148a] Na podstawie analiz otrzymanych widm ^1H NMR wykazano niepowstawanie w wyniku reakcji hydrydowego kompleksu rutenu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$. Tłumaczono ten fakt natychmiastową reakcją tworzącego się *in situ* kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ z obecnym w układzie fenyloacetylenem (o czym świadczą dwie linie rezonansowe - dwa dublety trypletów- w zakresie 6.09 ppm i 8.93 ppm). Dowodzi to tworzenie się kompleksu winylenowego, przy niewielkim udziale produktów uwodornienia i dimeryzacji acetylenu. Otrzymane produkty scharakteryzowane przy pomocy techniki GC-MS przedstawia poniższy schemat (134).

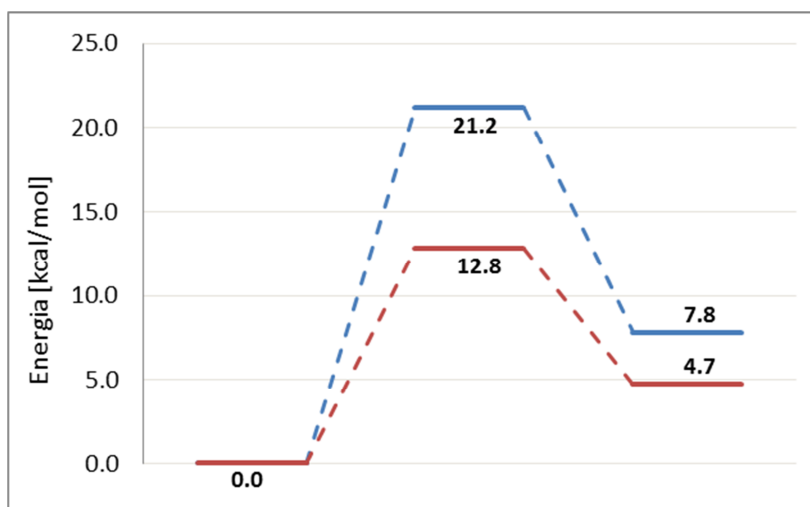


Bierność fenyloacetyleny w obu reakcjach w przeciwieństwie do wykazującego większą zawadę przestrzenną etynylocykloheksanu tłumaczono jedynie aromatycznością układu. W celu zrozumienia różnicy energetycznej w etapie insercji odpowiednio fenyloacetyleny bądź etynylocykloheksanu do hydrydowego kompleksu rutenu wykonałam obliczenia kwantowochemiczne dla poniższych układów reakcyjnych:

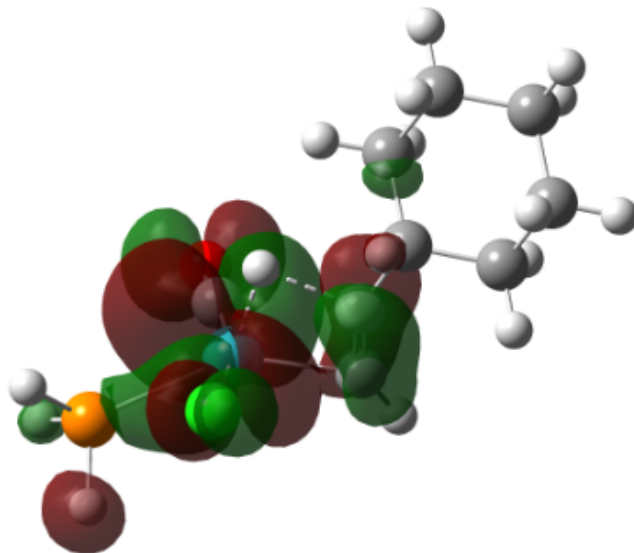


Otrzymane wyniki bariery energetycznej dla etapu insercji etynyloalkinu do sfery koordynacyjnej atomu centralnego rutenu z utworzeniem winylenowego kompleksu rutenu **A2** przedstawia poniższy profil energetyczny (w którym niebieska linia opisuje insercję fenyloacetyleny, a czerwona etynylocykloheksanu).

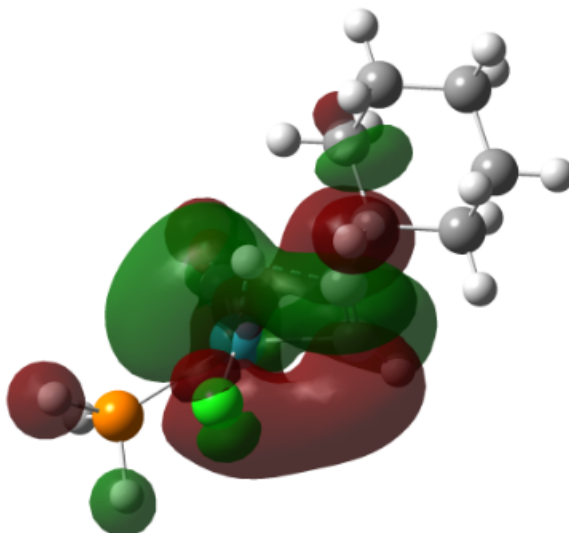
Wykres 2. Profil energetyczny procesu insercji alkinu do hydrydowego kompleksu rutenu.



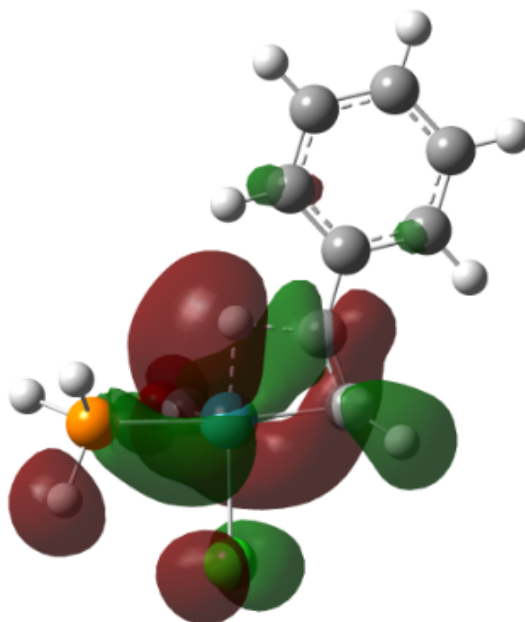
Poniżej przedstawiono graficzną reprezentację orbitali *HOMO* i *LUMO* stanu przejściowego procesu insercji etynylocykloheksanu do kompleksu [Ru]-H **TS_{A1-A2}** (kolory przypisano odpowiednio: szary - C; biały - H; żółty - P; czerwony - O; jasnozielony – Cl; jasnoniebieski - Ru).



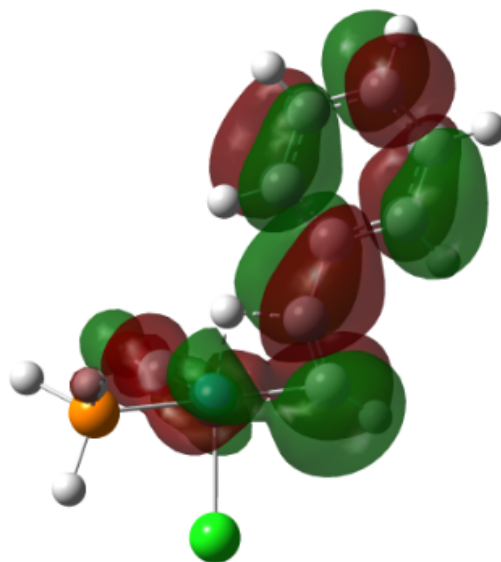
Rysunek 4. Graficzna reprezentacja orbitalu *HOMO* stanu przejściowego **TS_{A1-A2}** w procesie insercji etynylocykloheksanu do kompleksu [Ru]-H.



Rysunek 5. Schemat poziomu *LUMO* stanu przejściowego **TS_{A1-A2}** w procesie insercji etynylocykloheksanu do kompleksu [Ru]-H



Rysunek 6. Graficzne przedstawienie orbitalu *HOMO* stanu przejściowego TS_{A1-A2} w procesie insercji fenyloacetyleny do kompleksu [Ru]-H.

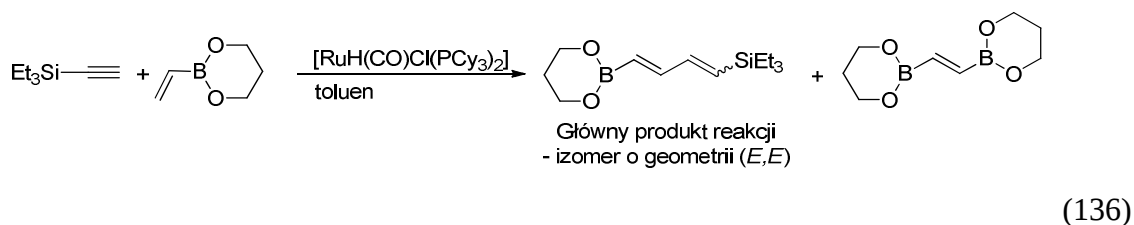


Rysunek 7. Reprezentacja orbitalu *LUMO* stanu przejściowego TS_{A1-A2} w procesie insercji fenyloacetyleny do kompleksu [Ru]-H.

Na **rysunku 7** można wyraźnie zaobserwować duży udział orbitali atomowych węgla pierścienia aromatycznego w tworzeniu orbitalu molekularnego obejmującego całą cząsteczkę. Ma to istotny wpływ na stabilizację całego układu.

4.1.4. Badania kinetyczne reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami

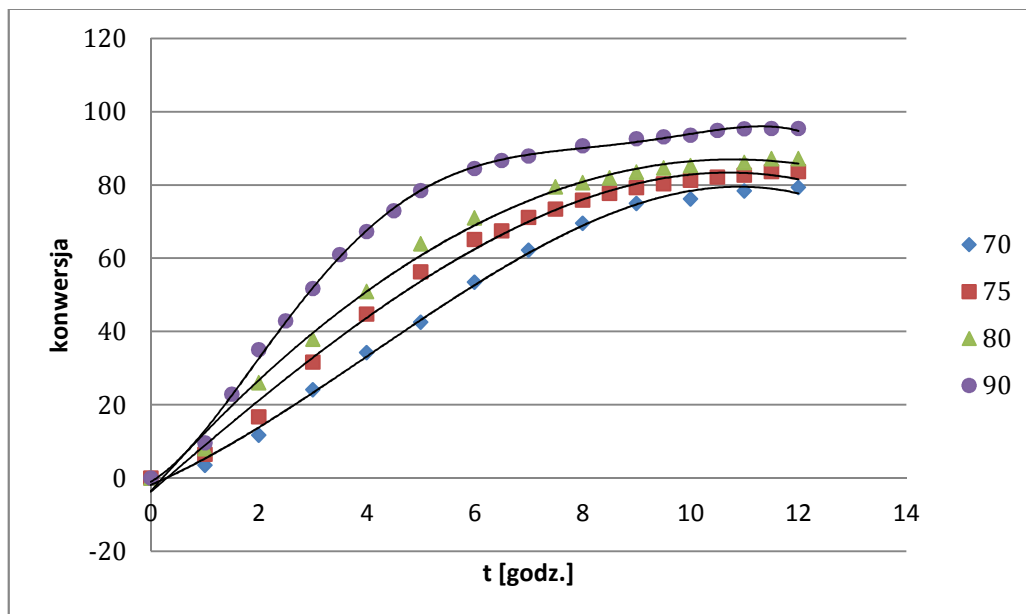
W celu potwierdzenia otrzymanych wyników techniką DFT oraz głębszego zrozumienia procesu postanowiono poszerzyć badania nad reakcją kodimeryzacji terminalnych etynylosilanów z winyloboranami o serię badań kinetycznych. (**schemat 136**).



Proces ten przebiegał z wysoką wydajnością, prowadząc do otrzymania (E,E)-borylosililobutadienu. Jedynym obserwowanym produktem ubocznym był (E)-1,2-di(1,3,2-dioksaborin-2-yl)eten - powstały w konkurencyjnej reakcji homosprzęgania zastosowanego w nadmiarze winyloboranu. W badanym układzie jako rozpuszczalnik użyto toluen, analogicznie do prowadzonych wcześniej reakcji katalitycznych. Stosunki molowe reagentów wynosiły: [Ru]:[Si]:[B] = 2×10^{-2} :1:2. Badania katalityczne były wykonywane w zakresie temperatur 70-90°C. Ze względu na stosowanie w nadmiarze winyloboranu konwersję przeliczano na podstawie stężenia etynylosilanu. Otrzymane wyniki - zmiany stężenia etynylosilanu są średnią arytmetyczną 3-4 analogicznych reakcji prowadzonych w danej temperaturze.

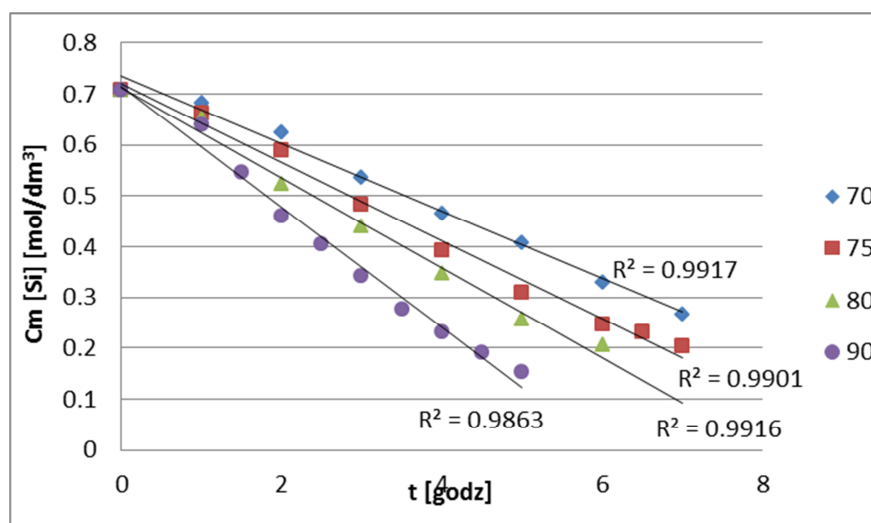
W początkowym etapie badań sporządzono wykres zależności konwersji produktu od czasu postępu reakcji kodimeryzacji w zakresie temperatur 70-90°C, co przedstawiono na poniższym **wykresie 3**.

Wykres 3. Zależność konwersji produktu od czasu przebiegu reakcji kodimeryzacji trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem katalizowanej kompleksem [Ru]-H dla szeregu temperatur w zakresie 70-90°C. Dane doświadczalne.



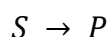
Następnie wyznaczono wykres zależności zmiany stężenia trietyloetynylosilanu od czasu syntezy (wykres 4.)

Wykres 4. Zależność zmiany stężenia trietyloetynylosilanu od czasu reakcji dla szeregu temperatur z zakresu 70-90°C. Dane doświadczalne.



Jak widać, stężenie substratu maleje w trakcie postępu reakcji. Tak zestawione dane tworzą grupę danych typu całkowego.

W kolejnym kroku założono postać równania kinetycznego. Ponieważ substrat, trietyloetynylosilan, jest zużywany zgodnie z następującym równaniem:



w wykonanych badaniach kinetycznych reakcji kodimeryzacji 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanu z etynyloetrietylosilanem prowadzonych w 70°C, 75°C, 80°C, 90°C (zaobserwowano wykładniczą zależność stężenia od czasu podczas zaniku etynyloetrietylosilanu) proces ten określono, jako reakcję pseudopierwszego rzędu.

$$r_{S_1} = -\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot x$$

Zastosowanie metody całkowej wymaga rozwiązania powyższego równania różniczkowego:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -k_1 \cdot x \\ dx &= -k_1 \cdot x \cdot dt \\ \frac{dx}{x} &= -k_1 \cdot dt \\ \int \frac{dx}{x} &= -k_1 \int dt\end{aligned}$$

$$x = x^0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

co oznacza, że:

$$\ln \frac{x^0}{x} = k_1 \cdot t$$

Ponieważ powyższe równanie jest w rzeczywistości równaniem prostej:

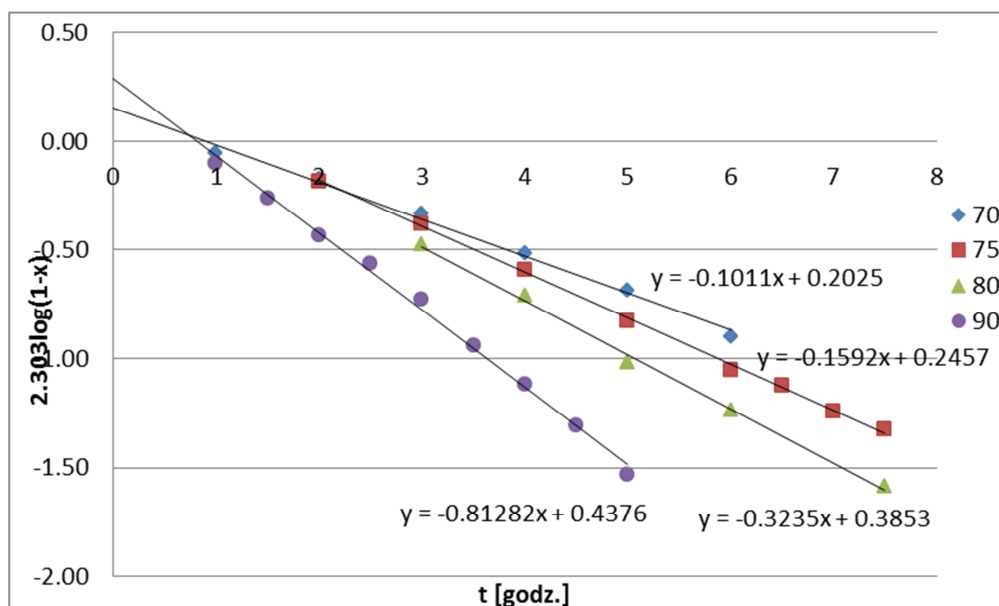
$$y = k_1 \cdot x$$

gdzie,

$$y = \ln \frac{x^0}{x} \quad x = t$$

kolejnym krokiem obliczeń było sporządzenie wykresu zależności $2.303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji (t), dla których tangensy nachylenia prostej umożliwiłyby obliczenie obserwowanych stałych szybkości reakcji (k_{obs}) dla konkretnej temperatury, w której prowadzono proces syntetyczny (**wykres 5**).

Wykres 5. Graficzna metoda określania postaci równania kinetycznego. Wykres zależności $2.303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji kodimeryzacji trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem.



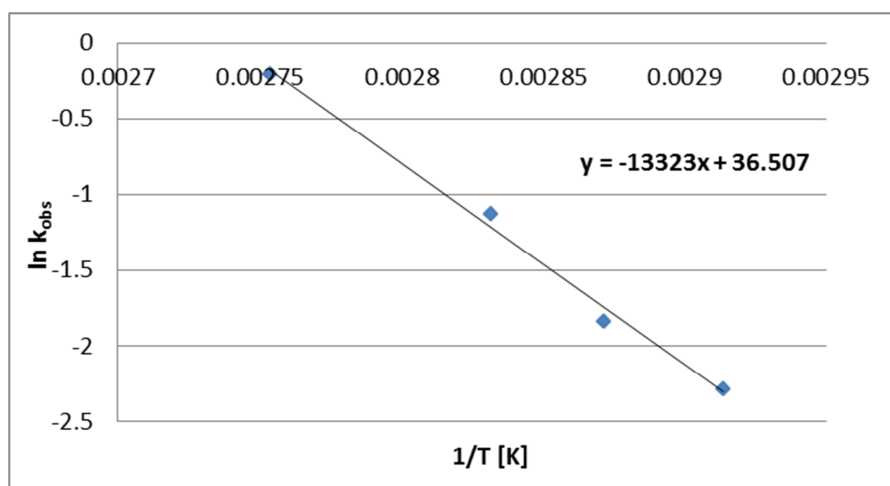
Z zależności $2.303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji, gdzie x definiuje ubytek trietyloetynylosilanu, wyznaczono stałe szybkości reakcji pseudopierwszorzędowej k_{obs} dla poszczególnych temperatur. Jak widać, wzrost temperatury powoduje podwyższenie wartości stałych szybkości reakcji. Może być to interpretowane w świetle teorii zderzeń jako wzrost częstości zderzeń efektywnych pomiędzy cząsteczkami.^[178,179] Otrzymane wartości stałych szybkości reakcji przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 5. Otrzymane wyniki badań kinetycznych reakcji kodimeryzacji trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem.

Temperatura [°C]	1/T [1/K]	k _{obs} [1/s]	ln k _{obs}
70	0,002913	0,101	-2,29
75	0,002872	0,159	-1,84
80	0,002832	0,323	-1,13
90	0,002754	0,812	-0,21

Wykorzystując równanie Arrheniusa, z wykresu zależności $\ln k_{\text{obs}}$ od $1/T$ (gdzie T = temperatura wyrażona w stopniach Kelvina) będącej linią prostą wyznaczono parametry Arrheniusa (czynniki przedwykładniczy A oraz energię aktywacji E_A).

Wykres 6. Zależność logarytmu normalnego stałych szybkości reakcji od odwrotności temperatury wyrażonej w stopniach Kelvina.

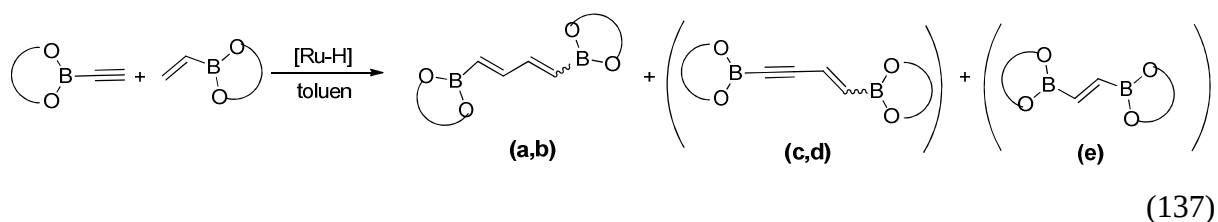


Uzyskane nachylenie prostej odpowiadające wyrażeniu $-\frac{E_A}{R}$ pozwoliło wyliczyć wartość energii aktywacji. Obliczona energia aktywacji dla procesu kodimeryzacji trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem katalizowanej kompleksem rutenu(II) wyniosła $26,5 \pm 1,4$ [kJ/mol].

Niepewność pomiaru współczynnika nachylenia prostej określono za pomocą metody graficznej.

4.2. Badania reakcji kodimeryzacji etynyloboranów z winyloboranami

Boryłopodstawione dieny stanowią ważne reagenty we współczesnej syntezie organicznej, a w szczególności w tworzeniu analogów polienowych związków naturalnych, stosowanych między innymi jako farmaceutyki,^[8, 49a, 52, 122-124, 126] biocydy czy biosensory.^[112, 118] Z powodu wysokiej atrakcyjności borylobutadienów zawierających terminalne podstawniki boroorganiczne na obu końcach łańcucha przeprowadzono szereg syntez przebiegających zgodnie z poniższym schematem reakcji:



Analizy chromatograficzne GC i GC-MS wstępnych testów katalitycznych badanej reakcji wykazały, że proces ten zachodzi z bardzo niską wydajnością. Co więcej, w mieszaninie poreakcyjnej obok spodziewanych bisboryłopodstawionych dienów (dwa izomery), obserwowano enyny oraz produkt homosprzęgania winyloboranu. Na widmach chromatograficznych zauważono również znaczne ilości nieprzeragownego etynyloboranu. Powstawanie tych ubocznych produktów, na drodze konkurencyjnych reakcji katalizowanych, tym samym hydrydowym kompleksem rutenu - $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, uwzględnia przedstawiony powyższy schemat (137). Ilości powstających w procesie związków **a** i **c** (izomery (E), (E)) oraz **b** i **d** (izomery (Z), (E)) były porównywalne. Podobne masy cząsteczkowe analizowanych związków chemicznych sprawiły, że izolacja pojedynczych układów z mieszaniny jest praktycznie niemożliwa, a stosowane etynyloborany są bardzo bierne w badanym procesie katalitycznym. Z tego też powodu dokonano kompleksowej optymalizacji warunków reakcji w celu znalezienia najbardziej korzystnych parametrów pozwalających uzyskać wysoką selektywność procesu i wydajność produktu. Dobór alkinyloboranu, który wykazywałby wysoką aktywność katalityczną wydaje się również kluczowy.

Wykonano szereg testów katalitycznych mających na celu określenie efektywności kodimeryzacji alkinyloboranów z winyloboranami. Jako katalizatory tego procesu zostały wybrane hydrydowe kompleksy rutenu(II): $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_2)_3]$, $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$. Analizy GC oraz GC-MS

wykonywane w trakcie prowadzenia procesu, a także spektroskopii rezonansu magnetycznego ^1H NMR pozwoliły stwierdzić, że reakcje, w zależności od molowego stosunku reagentów, dają produkty zgodne ze **schematem 137** oraz że dominującym związkiem w mieszaninie jest nieprzereagowany etynyloboran. W **tabeli 6.** przedstawiono wpływ rodzaju katalizatora na przebieg procesu kodimeryzacji.

Tabela 6. Aktywność hydrydowych kompleksów rutenu w reakcji kodimeryzacji 2-etynylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem

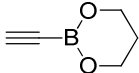
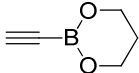
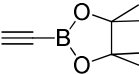
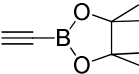
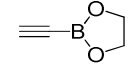
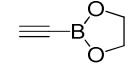
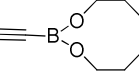
Katalizator	Konwersja etynyloboranu [%] ^a	Stosunek a/b/c/d [%] ^a
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$	32	35/23/28/19
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$	26	31/12/46/10
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$	38	37/5/51/7
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$	-	nie obserwowano postępu reakcji

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, toluen (0,5M), 80°C, 72 godz., $[\text{Ru}]:[\text{B}\equiv\text{C}]:[\text{B}\approx\text{C}]=2\times 10^{-2}:1:3$
^a określone na podstawie analizy GC i GC-MS.

Obserwuje się wyższą aktywność kompleksu ze skoordynowanymi dwiema cząsteczkami tricykloheksylofosfiny [chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)] nad kompleksem $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, co jest zgodne z danymi literaturowymi.^[59,180] Zaskakująca była wyższa aktywność kompleksu z ligandem triizopropylofosfinowym, jednakże zanotowano również większą ilość powstającego (*E,E*)-enynu. Ciekawa jest również całkowita bierność katalityczna kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ w badanej reakcji, który w opisanym literaturowo,^[59] przebadanym wcześniej procesie kodimeryzacji terminalnych alkinów, czy sililoalkinów z winyloboranami, wykazywał dość dobrą aktywność katalityczną z preferencją tworzenia się enynu o geometrii (*E,E*). Powyższa obserwacja, jak również niewielka konwersja etynyloboranu, świadczą o niskiej reaktywności stosowanego etynyloboranu w badanych warunkach prowadzenia reakcji. Dlatego też postanowiono zastosować większe stężenie katalizatora oraz winyloboranu.

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie wpływu molowych stosunków reagentów i katalizatora na wydajność produktów i selektywność procesu w wybranych modelowych reakcjach (**tabela 7**).

Tabela 7. Wpływ stosunku molowego reagentów i katalizatora na wydajność i selektywność procesu kodimeryzacji związków boroorganicznych z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem

Katalizator	Etynyloboran	[B≡]:[B≡]	Konwersja etynyloboran [%] ^a	Stosunek a/b/c/d [%] ^a
[RuH(CO)Cl(PCy ₃) ₂]		1:4	32	47/16/30/7
		1:4,5	35	47/17/29/7
		1:5	36	49/16/29/6
		1:6	37	51/16/28/5
[RuH(CO)Cl(P(<i>i</i> -Pr ₃) ₂)]		1:4	33	39/5/51/5
		1:4,5	34	41/5/50/4
		1:5	38	43/2/54/1
		1:6	39	42/2/56/0
[RuH(CO)Cl(PCy ₃) ₂]		1:4,5	32	35/22/29/12
		1:5	34	36/21/30/11
		1:6	35	39/17/32/12
[RuH(CO)Cl(P(<i>i</i> -Pr ₃) ₂)]		1:5	39	38/10/42/10
		1:6	39	38/8/45/9
[RuH(CO)Cl(PCy ₃) ₂]		1:5	29	34/22/30/12
		1:6	31	33/20/32/13
[RuH(CO)Cl(P(<i>i</i> -Pr ₃) ₂)]		1:5	32	29/14/38/19
		1:6	32	29/12/41/18
[RuH(CO)Cl(PCy ₃) ₂]		1:5	40	38/17/29/16
[RuH(CO)Cl(P(<i>i</i> -Pr ₃) ₂)]		1:5	nie obserwowano przebiegu reakcji	

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, toluen (0,5M), 90°C, 72 godz., [Ru]:[B≡] = 5x10⁻²:1
^a określone na podstawie analizy GC i GC-MS.

Doniesienia literaturowe dotyczące reakcji sililującego sprzęgania winyloboranów z winylosilanami dowodzą, że istotnym parametrem wpływającym na regioselektywność procesu jest temperatura.^[180] W reakcji kodimeryzacji zaobserwowano, że w wyższych temperaturach - 120°C i powyżej - zwiększa się udział produktu homosprzęgania alkinu. Poniższa tabela przedstawia wpływ temperatury na selektywność produktów w badanym procesie katalitycznym (**tabela 8.**).

Tabela 8. Wpływ temperatury na regio- i stereoselektywność procesu kodimeryzacji 2-etynylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanu (**A**) i 2-etynylo-1,3,2-dioksaborinanu (**B**) z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem, katalizowanego kompleksem $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$.

Etynyloboran	Temperatura [°C]	Konwersja etynyloboranu [%] ^c	Stosunek a/b/c/d [%] ^c
(A) ^a	40	nie obserwowano postępu reakcji	
(A) ^a	50	nie obserwowano postępu reakcji	
(A) ^a	60	19	38/19/28/13
(A) ^b	90	34	36/21/30/11
(A) ^b	100	35	39/18/36/7
(A) ^b	110	35	41/9/47/3
(A) ^b	120	39	40/7/52/1
(B) ^a	60	16	45/18/21/16
(B) ^b	90	36	49/16/29/6
(B) ^b	100	37	47/11/35/7
(B) ^b	120	40	41/6/51/2

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, 72 godz., $[\text{Ru}]:[\text{B}\equiv]:[\text{B}\searrow] = 5 \times 10^{-2}:1:5$; ^a chlorek metylenu (0,5M); ^b toluen (0,5M), 72 godz., $[\text{Ru}]:[\text{B}\equiv]:[\text{B}\searrow] = 5 \times 10^{-2}:1:5$;
^c określone na podstawie analizy GC i GC-MS.

W żadnej ze stosowanych temperatur, nie uzyskano jednak wysokich konwersji reagentów, a otrzymanie z dobrymi wydajnościami produktu dwuboryłopodstawionego butadienu było praktycznie niemożliwe. W niskich temperaturach w środowisku chlorku metylenu nie obserwowano przebiegu badanej reakcji. Wyższe temperatury rzędu 80-100°C zwiększają

udział produktu o geometrii wiązań (*E,E*), jednak dalsze podwyższenie temperatury powoduje większy udział reakcji homosprzęgania etynyloboranu. Selektywność procesu we wszystkich przypadkach była niska. Stwierdzono również, że wydłużenie czasu reakcji nawet do 96 godzin powoduje jedynie nieznaczny wzrost konwersji reagentów (**tabela 9**). Zmiana rozpuszczalnika na acetonitryl, czy 1,4-dioksan również nie przyniosła pozytywnych rezultatów (**tabela 9**). Uznano również, że zmienienie otoczenia atomu boru w etynyloboranie może mieć wpływ na jego aktywność katalityczną. Podjęto zatem syntezę nowych etynyloboranów (pochodnych katecholu), jednakże badania reakcji z ich udziałem nie wpłynęły na wzrost konwersji i selektywność procesu. Dobór boranów o większym pierścieniu miał też na celu rozróżnienie dwóch podobnych do siebie reagentów i zwiększenie możliwości rozdzielenia poszczególnych produktów. Podobieństwo w budowie strukturalnej jest jednak tak duże, iż techniki chromatograficzne (kolumna wypełniona typowym żelem krzemionkowym oraz z blokowanymi grupami silanolowymi, a także rodzaj stosowanych eluentów) nie pozwoliły na rozdział uzyskanych produktów. Dodatkowo zastosowanie promieniowania mikrofalowego, jako zdecydowanie bardziej efektywnego źródła ciepła, również nie wpłynęło na otrzymanie wyższych konwersji (36-42%).

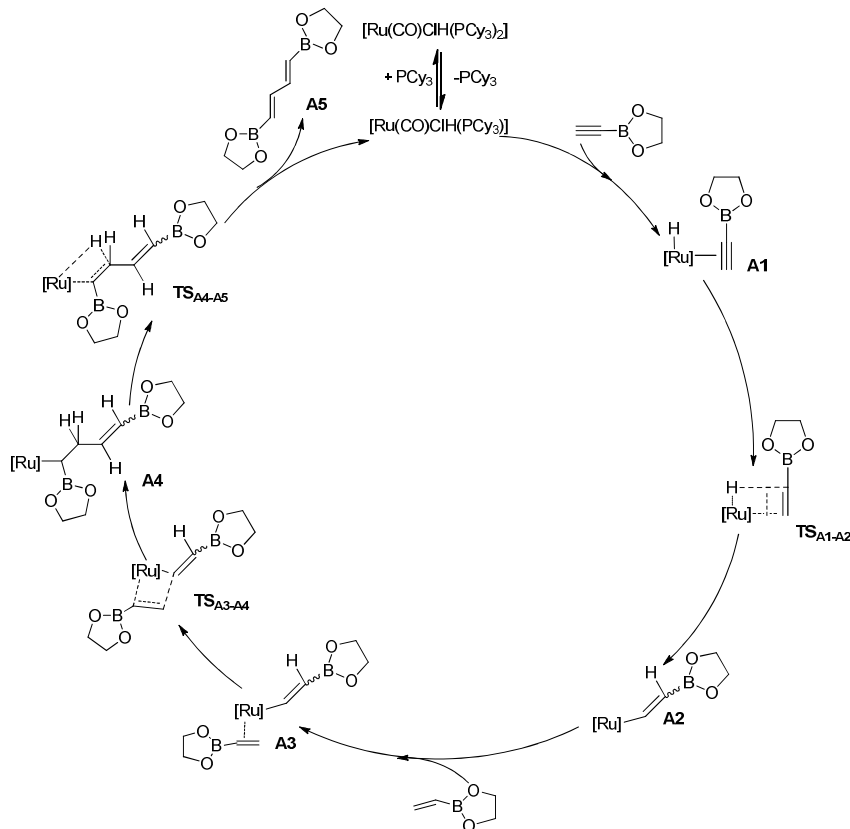
Tabela 9. Wpływ rodzaju stosowanego rozpuszczalnika oraz wykorzystania promieniowania mikrofalowego na regio- i stereoselektywność procesu kodimeryzacji 2-etynylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanu (**A**) z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem.

Etynyloboran	Temperatura [°C]	Konwersja etynyloboranu [%] ^e	Stosunek a/b/c/d [%] ^e
(A) ^a	90	36	37/20/31/12
(A) ^a	100	37	39/19/34/8
(A) ^a	110	39	40/8/48/4
(A) ^b	85	29	37/9/49/5
(A) ^c	105	24	41/8/46/5
(A) ^d	90	38	45/17/29/9
(A) ^d	100	42	47/9/36/8

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, 96 godz., [RuH(CO)Cl(PCy₃)₂]:[B≡]:[B≡] = 5x10⁻²:1:5; ^a toluen (0,5M); ^b acetonitryl (0,5M); ^c 1,4-dioksan (0,5M); ^d toluen, (0,5M), promieniowanie mikrofalowe; ^e określone na podstawie analizy GC i GC-MS.

4.2.1. Badania kwantowochemiczne z wykorzystaniem teorii DFT dla procesu kodimeryzacji 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem

W kolejnym etapie pracy wykonano obliczenia kwantowochemiczne mechanizmu reakcji kodimeryzacji terminalnych etynyloboranów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H przy wykorzystaniu metody DFT. Za model obliczeniowy posłużyło sprzęganie 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem. Mechanizm tej reakcji jest zgodny z omawianym wcześniej w **rozdziale 2.5.1.** i składa się z trzech etapów - insercji trietyloetynyloboranianu do wiązania kompleksu [Ru]-H z utworzeniem β -boryloetylenowego kompleksu **A2**, insercji winyloboranu oraz β -eliminacji atomu wodoru prowadzącym do powstania 1,4-diborylopodstawionego buta-1,3-dienu oraz odtworzenia kompleksu [RuH(CO)Cl(PCy₃)] (patrz **schemat 138**). Wykonane obliczenia prowadzono przy użyciu następujących funkcjonałów: trójparametrowej metody Beckego (B3LYP) z funkcjonałem korelacyjno-wymiennym Lee-Yang-Parr, oraz potencjału korelacyjno-wymiennego (BLYP). Podobnie jak we wcześniejszych obliczeniach, w celu skrócenia czasu obliczeniowego grupę PCy₃ w modelowym kompleksie [RuH(CO)Cl(PCy₃)] zastąpiono grupą PH₃.

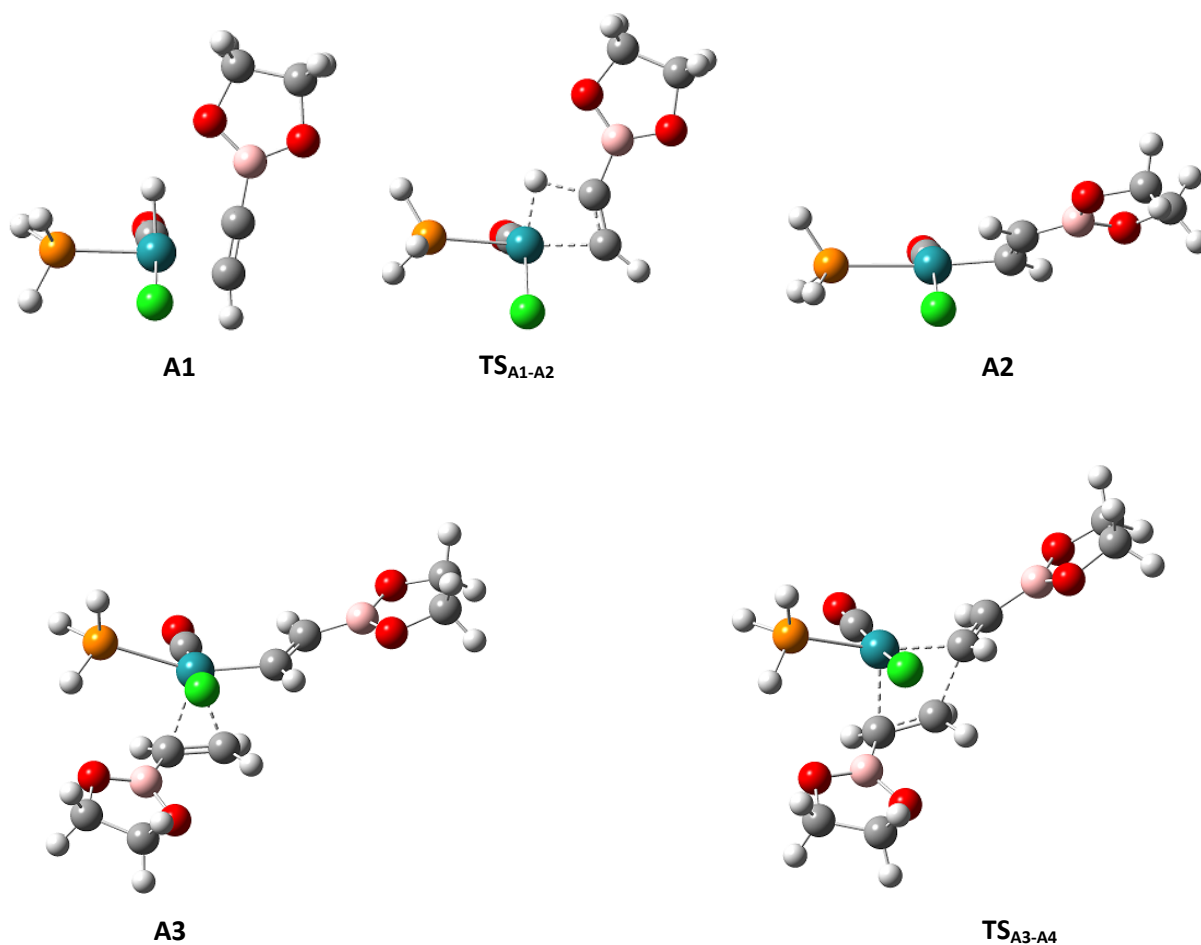


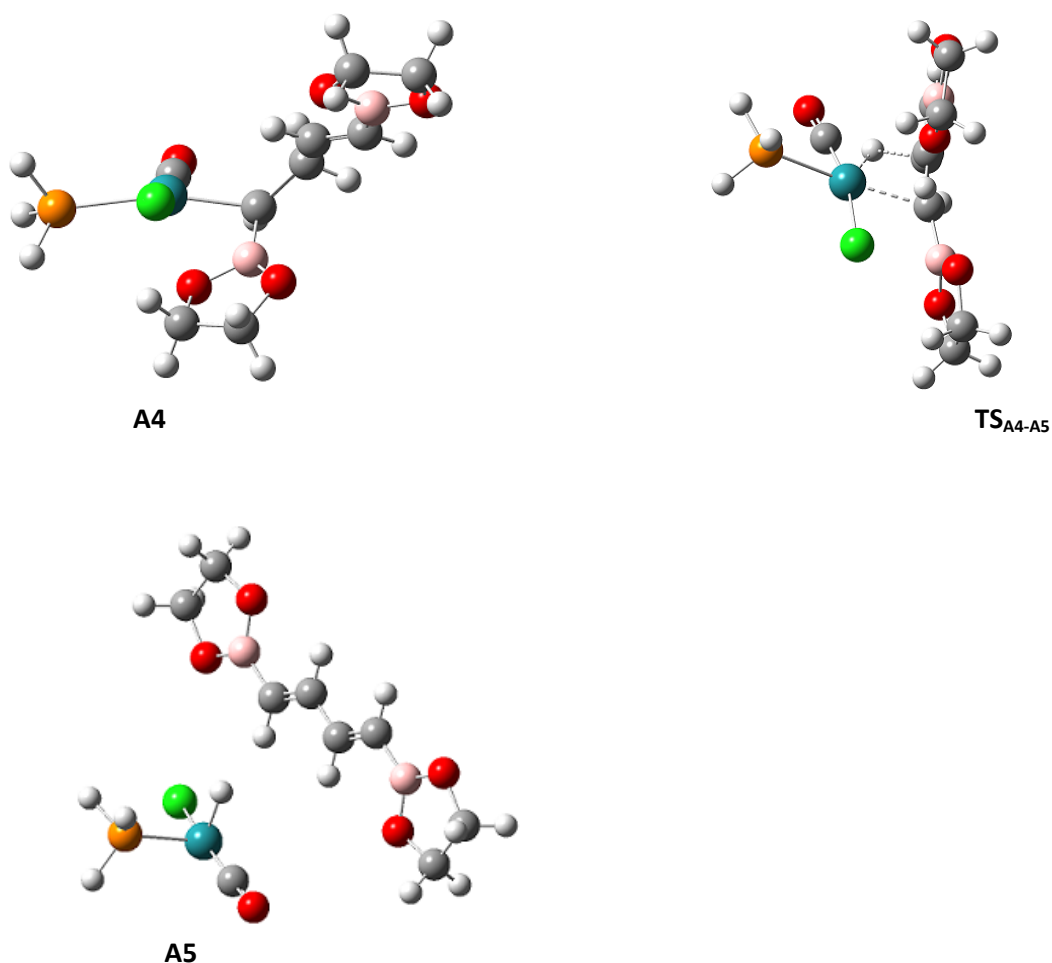
(138)

W rozpatrywanym mechanizmie używano następujących skrótów:

- **A1**: etynyloborinian + kompleks [Ru]-H
- **TS_{A1-A2}**: stan przejściowy boryloetenylowego kompleksu rutenu
- **A2**: kompleks β -boryloetenylowy rutenu
- **A3**: kompleks rutenu, w którym następuje początkowa koordynacja podwójnego wiązania C=C winyloboranu
- **TS_{A3-A4}**: stan przejściowy insercji winyloboranu
- **A4**: kompleks rutenu powstały po przegrupowaniu winyloboranu
- **TS_{A4-A5}**: stan przejściowy β -eliminacji terminalnie dwuborylopodstawionego butadienu i odtworzenia zregenerowanego kompleksu [Ru]-H
- **A5**: produkt reakcji + kompleks [Ru]-H

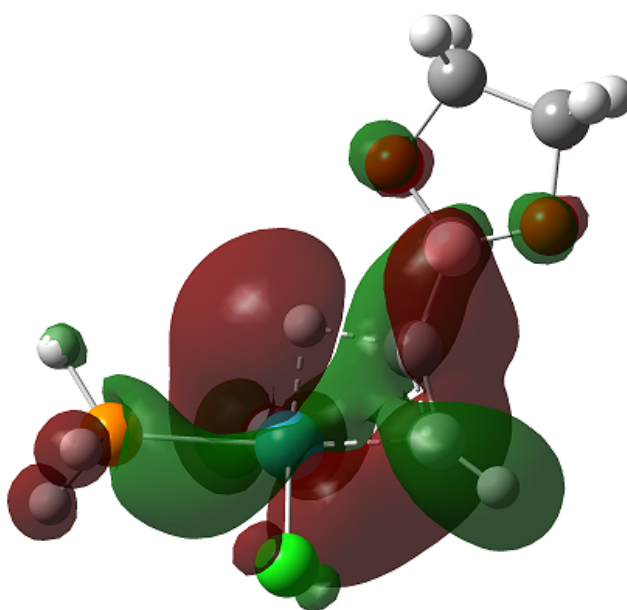
Wygenerowane przy użyciu Gaussian09 minima energetyczne oraz stany przejściowe pełnego cyklu katalitycznego przedstawia poniższy rysunek.



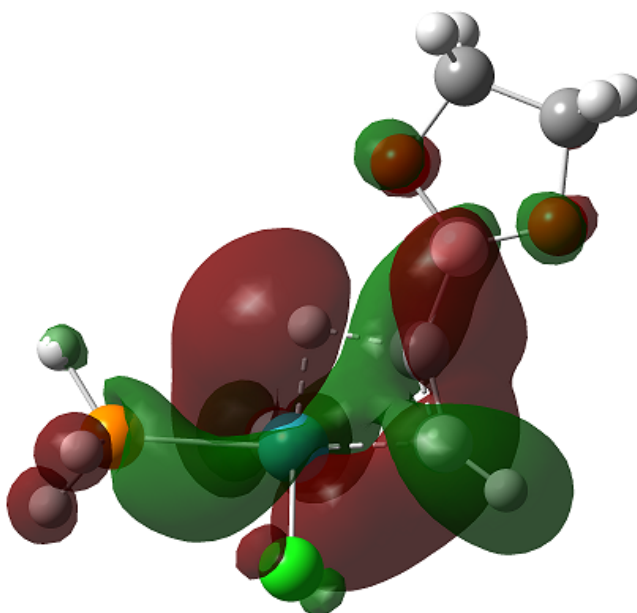


Rysunek 8. Struktury wszystkich minimów energetycznych oraz stany przejściowe cyklu katalitycznego reakcji kodimeryzacji 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem. Zoptymalizowane minima energetyczne otrzymano przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

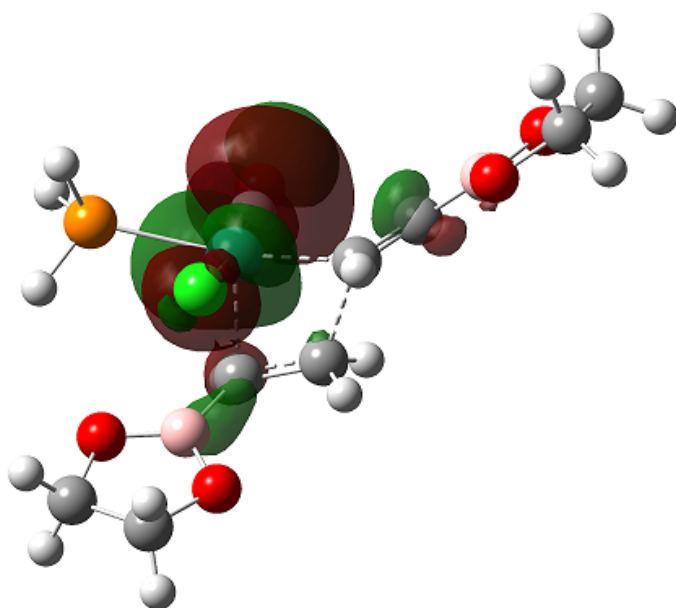
Poniżej przedstawiono graficzną reprezentację orbitali *HOMO* i *LUMO* stanu przejściowego procesu insercji etynylometaloidu do kompleksu [Ru]-H TS_{A1-A2}, stan przejściowy etapu insercji winyloboranu TS_{A3-A4} oraz stan przejściowy stadium eliminacji produktu TS_{A4-A5} (kolory przypisano odpowiednio: szary - C; biały - H; żółty - P; czerwony - O; jasnozielony - Cl; jasnoniebieski - Ru) .



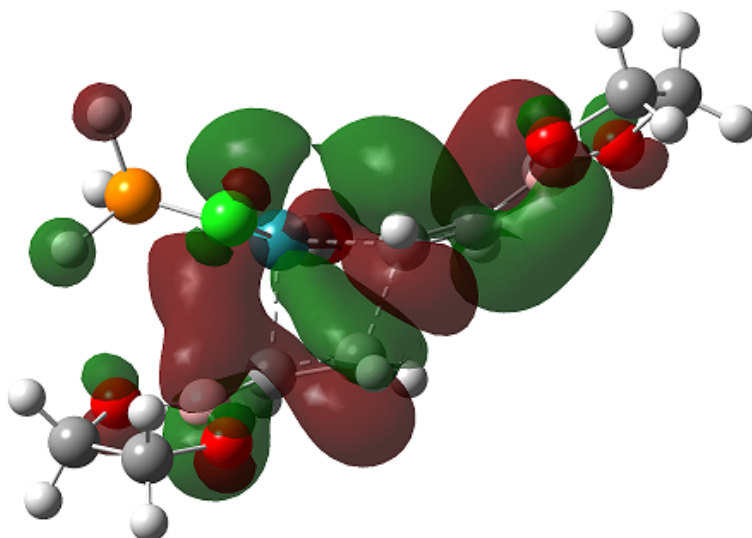
Rysunek 9. Graficzna reprezentacja orbitalu *HOMO* stanu przejściowego TS_{A1-A2} .



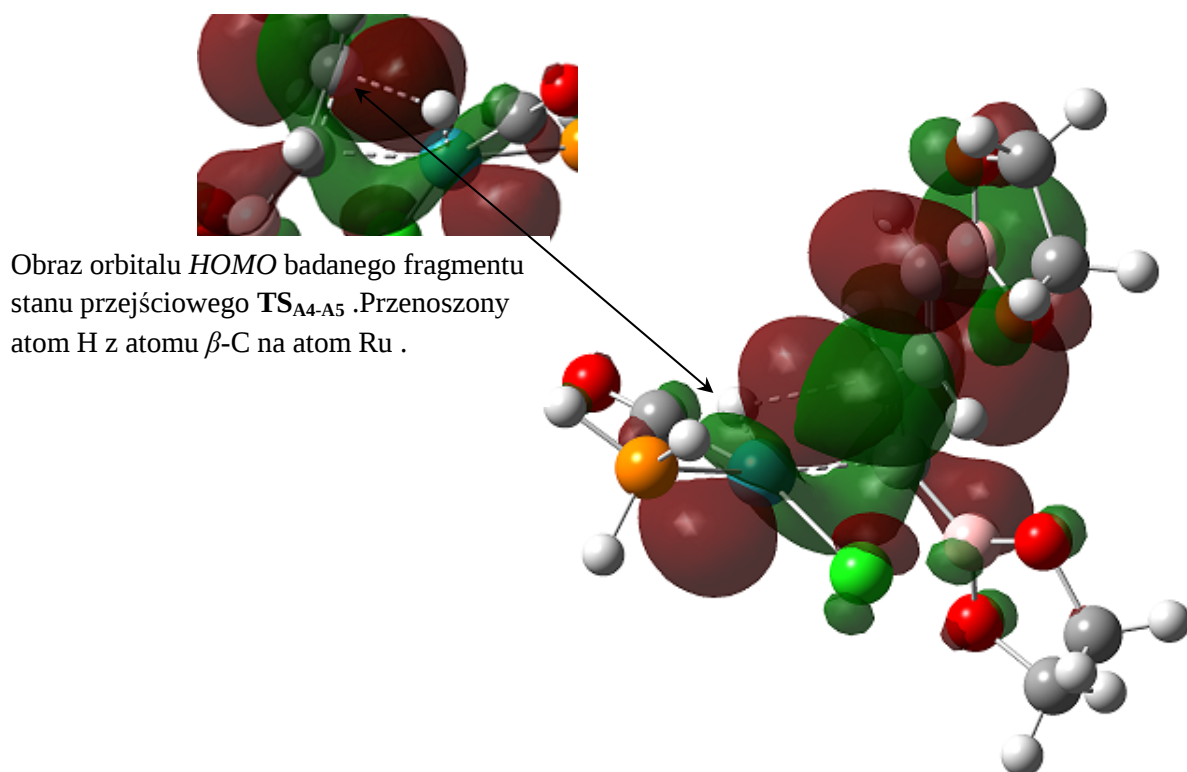
Rysunek 10. Graficzna reprezentacja orbitalu *LUMO* stanu przejściowego TS_{A1-A2} .



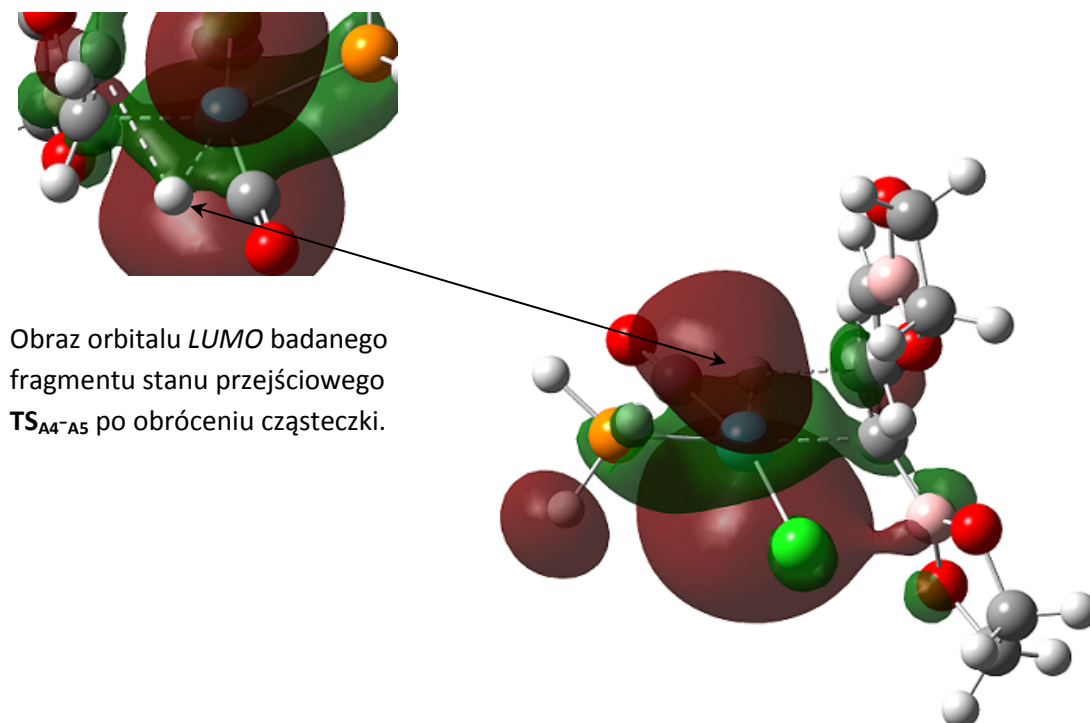
Rysunek 11. Przedstawienie graficzne orbitalu *HOMO* stanu przejściowego TS_{A3-A4} .



Rysunek 12. Orbitale *LUMO* stanu przejściowego TS_{A3-A4} .



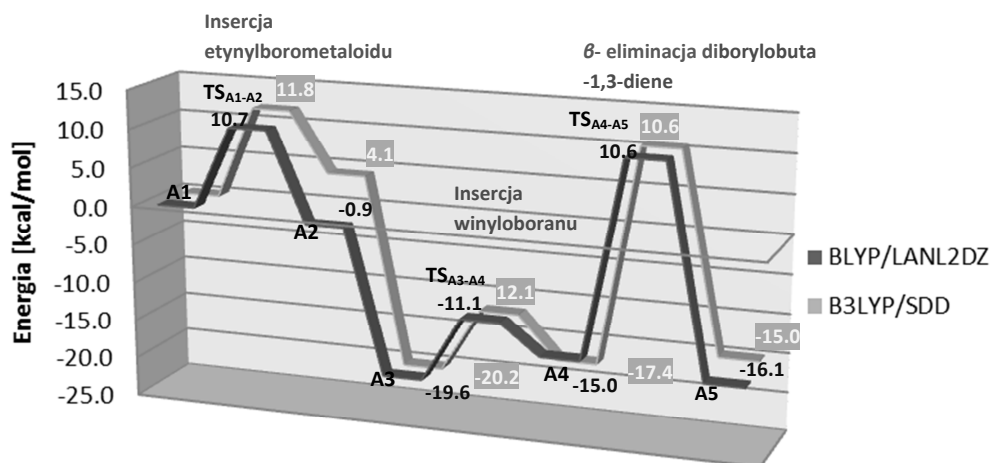
Rysunek 13. Ilustracja orbitalu *HOMO* stanu przejściowego TS_{A4-A5} .



Rysunek 14. Ilustracja orbitalu *LUMO* stanu przejściowego TS_{A4-A5} .

Otrzymane względne energie badanych minimów energetycznych oraz stanów przejściowych omawianej reakcji przedstawiono na poniższym profilu energetycznym.

Wykres 7. Profil energetyczny reakcji kodimeryzacji terminalnych etynyloborylometaloidów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H.



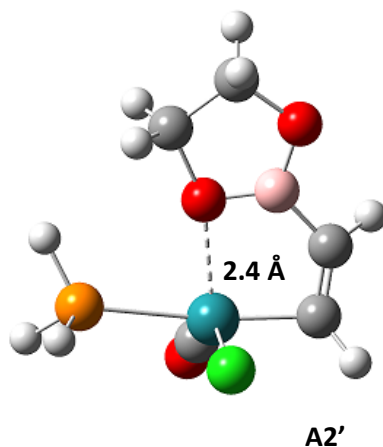
Etapem limitującym szybkość całego procesu jest β -eliminacja atomu wodoru prowadząca do powstania produktu reakcji. Bariera energetyczna dla tego kroku wynosi 25,5-28,0 [kcal/mol] (patrz **tabela 10**).

Tabela 10. Otrzymane wyniki energii aktywacji poszczególnych etapów reakcji kodimeryzacji 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem.

Bariera energetyczna dla procesu	BLYP/LANL2DZ [kcal/mol]	B3LYP/SDD [kcal/mol]
Insercja etynyloborinanu	10,7	11,8
Insercja winyloboranu	8,4	8,2
β -eliminacja produktu	25,5	28,4

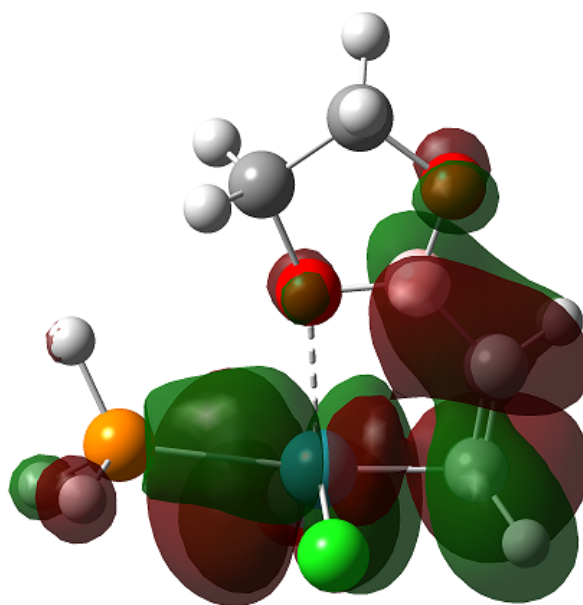
Podczas optymalizacji otrzymano również minimum energetyczne powstałe na etapie insercji etynyloboranu do kompleksu [Ru]-H, w którym atom tlenu cyklicznego estru kwasu etynyloboronowego koordynuje do atomu centralnego A2' (**rysunek 15**). Struktura

ta wykazuje niższą względną energię od minimum **A2** (tj. -2,4 [kcal/mol]). Jej powstawanie może być przyczyną niskiej konwersji etynylo-1,3,2-dioksaborolanu. Generowanie takich minimów energetycznych jest zgodne z doniesieniami literaturowymi.^[146b]

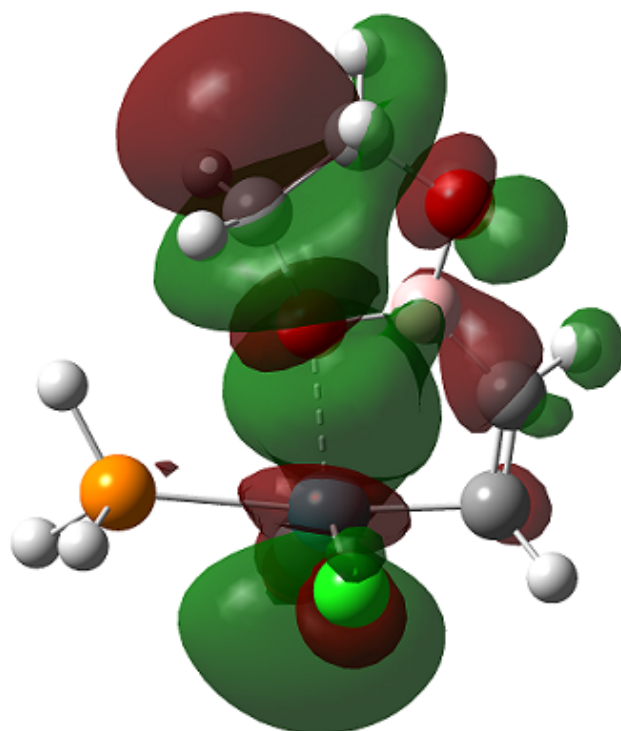


Rysunek 15. Zoptymalizowana struktura **A2'**

Poniżej przedstawiono graficzną reprezentację orbitali *HOMO* i *LUMO* minimum energetycznego **A2'**.



Rysunek 16. Graficzna reprezentacja orbitalu *HOMO* minima **A2'**.



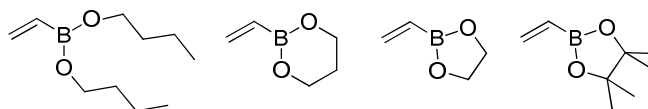
Rysunek 17. Orbital *LUMO* struktury **A2'**.

4.3. Reakcja kodimeryzacji germylopodstawionych alkinów z winyloboranami katalizowana kompleksami [Ru]-H.

Ze względu na pewne podobieństwo germanu do krzemu wynikające z sąsiedztwa pierwiastków w układzie okresowym, a także opisany do tej pory jeden przykład nieselektywnej syntezy borylogermylobutadienu z niską wydajnością,^[59] postanowiono sprawdzić reaktywność alkinylogermananów w procesie kodimeryzacji z winylopodstawionymi boranami. Pozytywne wyniki tej katalitycznej przemiany prowadziłyby do opracowania nowej drogi syntezy borylogermylobutadienów, stanowiącej alternatywę dla omówionej w **rozdziale 2.4.** reakcji germaborylowania alkinów kompleksem platyny(0) oraz palladu(0).^[16]

4.3.1 Optymalizacja warunków reakcji kodimeryzacji germylopodstawionych alkinów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H.

Reakcja prowadzona była w obecności tych samych hydrydowych kompleksów rutenu(II). Jako substraty wybrano cztery winyloborany, z których trzy stanowiły cykliczne estry kwasu winyloboronowego (**schemat 139**).



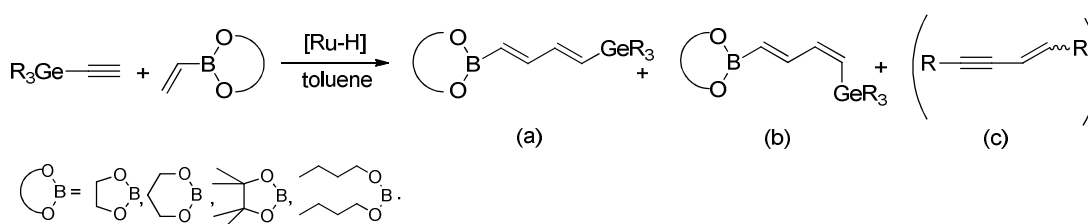
(139)

Cykliczne pochodne charakteryzują się zdecydowanie większą odpornością na hydrolizę w porównaniu z boranami z grupami alkoksylowymi (np. butoksylowymi). Dlatego też te borany były zdecydowanie częściej wykorzystywane w katalizie, a także charakteryzowały się wyższą aktywnością.

W celu optymalizacji warunków reakcji kodimeryzacji etynylogermananu z winyloboranami postanowiono sprawdzić wpływ poniższych zmiennych:

- temperatury prowadzenia procesu,
- rodzaju rozpuszczalnika stosowanego w układzie,
- stosunków molowych reagentów i katalizatora,
- czasu prowadzenia procesu.

Wyniki badań wykonanych w celu określenia najbardziej korzystnych parametrów wpływających na stereo- i regioselektywność procesu kodimeryzacji tri(izopropyl)etynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem przedstawiono w **tabeli 11**. Badana reakcja zachodzi według poniższego schematu:



(140)

Tabela 11. Wpływ warunków reakcji na proces kodimeryzacji tri(izoetylo)etynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem

Temperatura [°C]	Rodzaj rozpuszczalnika ^a	[alkin]:[boran]	Czas [godz.]	Konwersja etynyloboranu [%] ^b	Stosunek a/b/c/d [%] ^c
40	I	1:5	24	32	0/0/100
40 ^d	I	1:5	24	33	0/0/100
60	II	1:5	48	76	81/19/0
70	II	1:3	24	48	85/15/0
70	II	1:3	78	72	83/16/1
70	II	1:4	24	53	88/11/1
70	II	1:4	48	81	84/15/1
70	II	1:5	24	61	87/12/1
70	II	1:5	48	98	88/11/1
70 ^e	II	1:5	24	56	88/12/0
70 ^d	II	1:5	48	87	88/12/0
80	II	1:3,5	48	74	89/11/1
80	II	1:4	48	83	88/10/2
80	II	1:5	48	90	86/12/2
80 ^d	II	1:5	48	89	90/10/0
90	II	1:5	48	87	77/15/8
100	II	1:5	48	89	63/16/21
105	III	1:5	48	30	21/9/70

Układ zamknięty, argon, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]:[\text{alkin}] = 2 \times 10^{-2}:1$; ^a stosowany rozpuszczalnik: dichlorometan (0,5M) (I), toluen (0,5M) (II), 1,4-dioksan (0,5M) (III); ^b Konwersja podstawionego acetyleny; określone na podstawie analizy GC i obliczona z zastosowaniem dodekanu, jako wzorca wewnętrznego; ^c określone na podstawie analizy GC; ^d do mieszaniny reakcyjnej dodano również 1eq CuCl w stosunku do 2 eq [Ru].

Otrzymane wyniki wskazują, że najlepszymi warunkami dla procesu jest temperatura 70°C oraz stosunek molowy reagentów $[Ru]:[Ge]:[B] = 2 \times 10^{-2}:1:5$. W wyższych temperaturach (zwłaszcza powyżej 100°C) coraz bardziej obserwuje się przebieg konkurencyjnego procesu homosprzęgania alkinu, katalizowanego również kompleksami rutenu, co jest zgodne z danymi literaturowymi.^[59] Użycie podczas reakcji chlorku miedzi, stosowanego w celu łatwiejszej dysocjacji fosfiny, nie wpływa na zwiększenie konwersji, selektywności, czy skrócenie czasu procesu. Podczas reakcji obserwuje się również proces homosprzęgania winyloboranu, co wynika z zastosowania nadmiaru tego związku. Jest on jednak potrzebny w celu wyeliminowania lub zmniejszenia udziału produktów dimeryzacji alkinów i zastosowany pięciokrotny nadmiar winyloboranu wydaje się być najbardziej optymalny. Wyraźnie zaobserwowano również, że dla wysokich konwersji alkinylogermananów koniecznym jest wydłużenie procesu do 48 godzin.

4.3.1.1. Synteza nowych 1-borylo-4-germylobutadienów

Powyższa optymalizacja parametrów reakcji: temperatury procesu, stosunku molowego reagentów, pozwoliły na opracowanie wydajnych metod syntez borylogermylopodstawionych dienów w reakcji z winyloboranami: 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem, 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem i 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem. Stosowano germanany o wzorze ogólnym $CH \equiv CGeR_3$ (gdzie GeR_3 oznacza $GeEt_3$, $Ge(i-Pr)_3$ oraz $Ge(n-Bu)_3$). Otrzymane i scharakteryzowane 1-borylo-4-germylobuta-1,3-dieny przedstawiono w **tabeli 12**. Reakcję katalizowano następującymi kompleksami rutenu: $[RuH(CO)Cl(PCy_3)_2]$ (**I**), $[RuH(CO)Cl(P(i-Pr)_3)_2]$ (**II**) oraz sześciokoordynacyjnym kompleksem $[RuH(CO)Cl(PPh_3)_3]$ (**III**).

Z rezultatów przedstawionych w **tabeli 12** wynika także, że najwyższe wydajności produktów i selektywności procesu uzyskano stosując jako reagent boran z sześcioczłonowym pierścieniem - 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan. W przypadku pochodnej pinakolowej zwiększa się udział produktu homosprzęgania boranu. Te same obserwacje były widoczne w innych procesach katalizowanych hydrydowym kompleksem rutenu: borylującym sprzęganiu, czy O-borylacji wiązania O-H w alkoholach,^[181] silanolach,^[182] czy kwasach boronowych winyloboranami.^[183]

Tabela 12. Reakcja kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami katalizowana kompleksami [Ru]-H (**I-III**).

Boran	Alkin	Katalizator ^a	Konwersja etynyloboranu [%] ^b	Stosunek a/b/c/d [%] ^c	Wydajność izolacyjna [%]
	$\equiv\text{GeEt}_3$	I ^d	86	85/13/2	72
		I ^d	89	86/13/1	77
		I ^d	84	83/16/1	78
		I ^d	53	70/21/9	-
	$\equiv\text{Ge}(i\text{Pr})_3$	I ^d	89	88/11/1	82
		I ^e	88	87/12/1	-
		II ^d	80	85/14/1	-
		III ^d	66	71/16/12	-
		I ^d	82	86/13/1	76
		II ^d	79	82/14/4	-
		III ^d	61	71/15/14	-
		I ^d	90	86/12/2	79
		I ^d	62	72/18/10	-
	$\equiv\text{Ge}(n\text{Bu})_3$	I ^d	79	76/21/3	69
		I ^d	83	80/18/2	66
		I ^d	83	78/19/3	74

^a Katalizator [RuH(CO)Cl(PCy₃)₂] (**I**), [RuH(CO)Cl(P(*i*-Pr)₃)₂] (**II**), [RuH(CO)Cl(PPh₃)₃] (**III**); ^b Konwersja podstawionego acetyleny; wyznaczono na podstawie analizy GC; ^c wyznaczono na podstawie analizy GC oraz ¹H NMR; ^d Warunki prowadzonej reakcji: [Ru]:[alkin]:[boran] = 2x10⁻²:1:5; naczynie Schlenka, toluen (0,5M), t = 48 godz., T = 70°C. Reakcja prowadzona w układzie zamkniętym. Konwersja produktu i wydajność zostały wyznaczone na podstawie analiz GC przy zastosowaniu dodekanu jako wzorca wewnętrznego; ^e [Ru]:[alkin]:[boran] = 10⁻²:1:5; naczynie Schlenka, toluen (0,5M), t = 48 godz, T = 70°C. Reakcja prowadzona w układzie zamkniętym. Konwersja produktu i wydajność zostały wyznaczone na podstawie analiz GC przy zastosowaniu dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

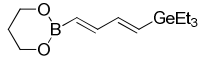
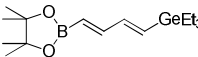
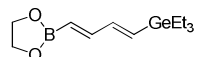
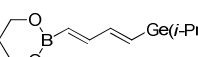
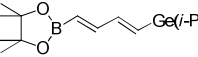
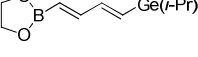
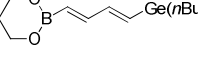
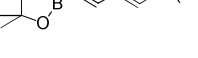
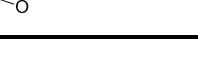
Ogólnie można stwierdzić, że nadmiar winyloboranu w stosunku do etynylogermananu, a także wydłużenie czasu prowadzenia procesu wpływają na zwiększenie konwersji etynylogermananu oraz nieznaczne zmniejszenie selektywności procesu, w kierunku tworzenia bisboryloetenu na drodze konkurencyjnej reakcji homosprzęgania winyloboranów.

Powstały produkt uboczny może być jednak łatwo oddzielony od właściwych borylogermylobutadienów na kolumnie chromatograficznej.

4.3.1.2 Izolacja produktów

Badania katalityczne pozwoliły określić optymalne warunki syntezy borylogermylobutadienów na drodze reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami. Produkty zostały wyizolowane na kolumnie wypełnionej żel krzemionkowym, przy użyciu heksanu jako eluenta lub poprzez destylację (tabela 13).

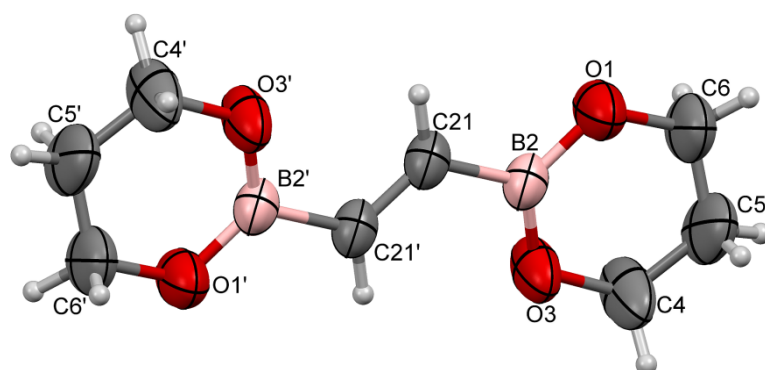
Tabela 13. Otrzymane produkty reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami

Produkt	Konwersja etynyloboranu [%] ^b	Wydajność izolacyjna [%]
	86	72
	89	77
	84	78
	89	82
	82	76
	90	79
	79	69
	83	66
	83	74

4.3.1.3. Otrzymane struktury krystalograficzne

(badania wykonane we współpracy z profesorem Maciejem Kubickim i mgr Mikołajem Pyziakiem)

Podczas procesu kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami otrzymano w postaci kryształów produkt uboczny procesu homosprzęgania winyloboranu. Strukturę tego związku przedstawiono poniżej:



Rysunek 19. Cząsteczka w obrazie elipsoid drgań termicznych (30% poziom prawdopodobieństwa); wodory narysowane, jako kulki o arbitralnie wybranym promieniu. Atomy primowane są związane z nieprimowanymi operacją symetrii $-x, -y, 1-z$

Dane krystalograficzne: $C_8H_{14}B_2O_4$, $M_r=195.81$, jednoskośny, $P2_1/n$, $a=6.1260(19)\text{\AA}$, $b=11.646(3)\text{\AA}$, $c=7.3598(13)\text{\AA}$, $\beta=93.952(18)^\circ$, $V=523.8(2)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $d=1.24\text{g/cm}^3$, $F(000)=208$. Zmierzono (dyfraktometr Xcalibur, detektor EOS, lampa $MoK\alpha$, $\lambda=0.71073\text{\AA}$) intensywności 949 refleksów do kąta $2\Theta=50^\circ$, z których 566 było symetrycznie niezależnych ($R_{int}=2.97\%$), a 259 miało $I>2\sigma(I)$. Końcowe czynniki rozbieżności: $R=8.39\%$, w $R_2=21.13\%$, $S=1.20$. Najwyższy pik/najgłębsza dziura na końcowej różnicowej mapie Fouriera: $0.21/-0.13\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

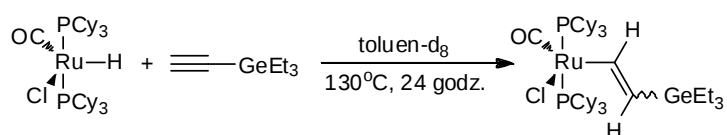
Cząsteczka jest C_i -symetryczna, środek centralnego wiązania $C=C$ leży na środku symetrii ($0\ 0\ \frac{1}{2}$) w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Długość wiązania $C=C$, $1.317(9)\text{\AA}$ jest typowa dla wiązania podwójnego; sześciocłonowe pierścienie mają konformacje spłaszczonej sofy

(pięć atomów niemal dokładnie koplanarnych, największe odchylenie od płaszczyzny 0.030(5)Å, szósty atom - C5 - wychylony o 0.427(14)Å). W skutek symetrii układu płaszczyzny obu pierścieni są dokładnie równoległe.

Otrzymany kryształ jest zgodny z uzyskanymi wynikami dla procesu homosprzęgania winyloboranu, w wyniku którego tworzy się bisboryloeten o geometrii *E*.

4.3.2. Badania stechiometryczne reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami

Badania stechiometryczne potwierdziły, że identycznie jak dla etynylosilanów tak i w przypadku etynylogermananów w pierwszym etapie procesu następuje tworzenie się winylenowego kompleksu rutenu przez insercję terminalnego alkinu do wiązania Ru-H - o czym świadczy powstanie dwóch dubletów przy $\delta = 5.62-5.67$ i $8.38-8.43$ ppm przypisanych nowo wygenerowanemu kompleksowi i zanik trypletu przy $\delta = -24.3$ ppm charakterystycznego dla wiązania Ru-H w wyjściowym katalizatorze.

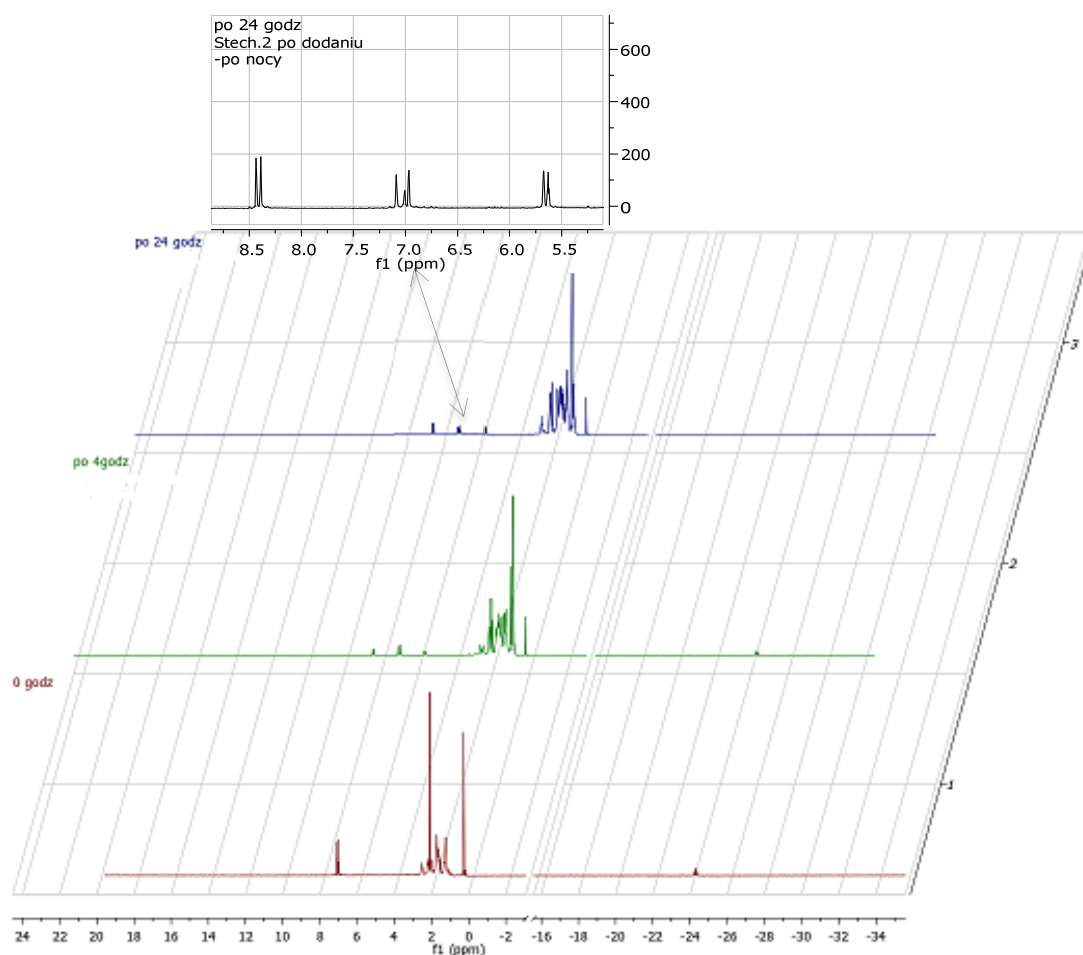


Stosunek molowy: [Ru-H]:[germyloacetylen]:[winyloboran] = 1 : 1 : 1,5

(141)

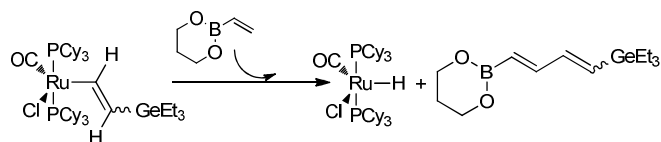
Regenerację początkowego kompleksu w układzie reakcyjnym (tryplet przy -24.3 ppm od wiązania Ru-H) zaobserwowano po upływie 24 godzin od momentu dodania winyloboranu.

Pojawienie się nowych linii rezonansowych charakterystycznych dla atomów wodoru przyłączonych do wiązania C=C w widmie ^1H NMR oraz widma masowe świadczą o tworzeniu się borylopodstawionego butadienu.

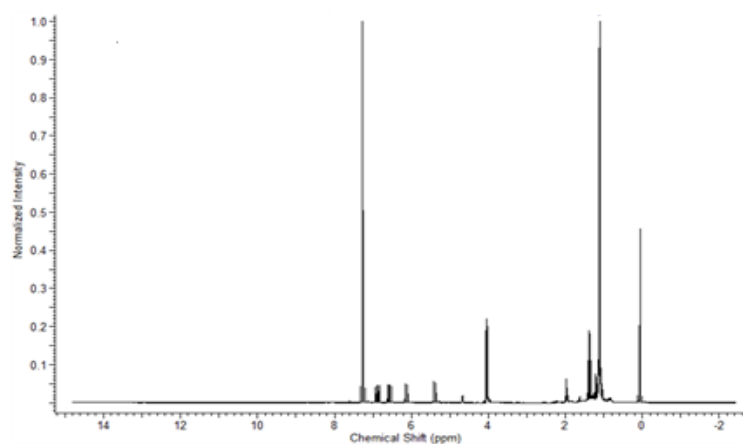


a) Widmo ^1H NMR tworzącego się *in situ* germylowinyłowego kompleksu rutenu.

(142)



(143)



b) Widmo ^1H NMR stechiometrycznej reakcji 2-winylo-1,3,2-dioksaboranianu z germylowinylenowym kompleksem rutenu. Wyniki uzyskane po 24 godzinach od dodania borinanu do układu reakcyjnego.

(144)

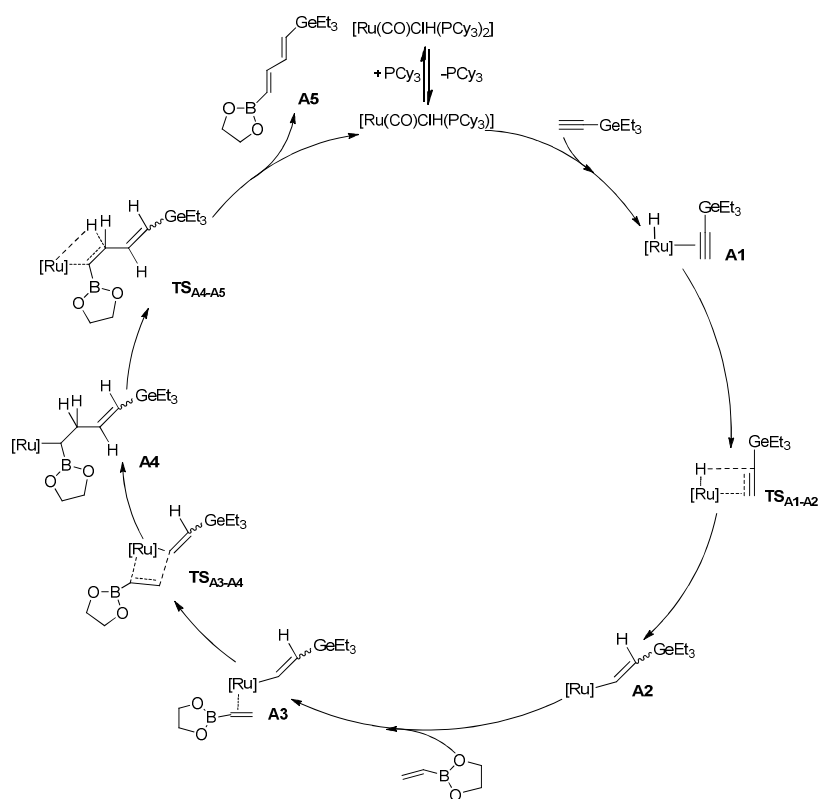
4.3.3. Obliczenia kwantowochemiczne przy wykorzystaniu metody DFT mechanizmu reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H

W kolejnym etapie pracy wykonano obliczenia kwantowochemiczne mechanizmu reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami katalizowanej kompleksami [Ru]-H przy wykorzystaniu metody DFT (**schemat 145**). Spodziewanym jest iż mechanizm reakcji będzie taki sam, jak dla alkinylosilanów i alkinyloboranów. Badania teoretyczne mają jednak na celu wyjaśnić niższą reaktywność alkinylogermananów w tej katalitycznej przemianie. Zastosowano następujące funkcjonały: trójparametrową metodę Beckego (B3LYP) z funkcjonałem korelacyjno-wymiennym Lee-Yang-Parr, potencjału korelacyjno-wymiennego (BLYP) oraz funkcjonału hybrydowego Truhlara i Zhao (M06). Podobnie jak we wcześniejszych kalkulacjach, w celu skrócenia czasu obliczeń grupę PCy₃ w modelowym kompleksie [RuH(CO)Cl(PCy₃)] zastąpiono grupą PH₃.

W rozpatrywanym mechanizmie używano następujących skrótów:

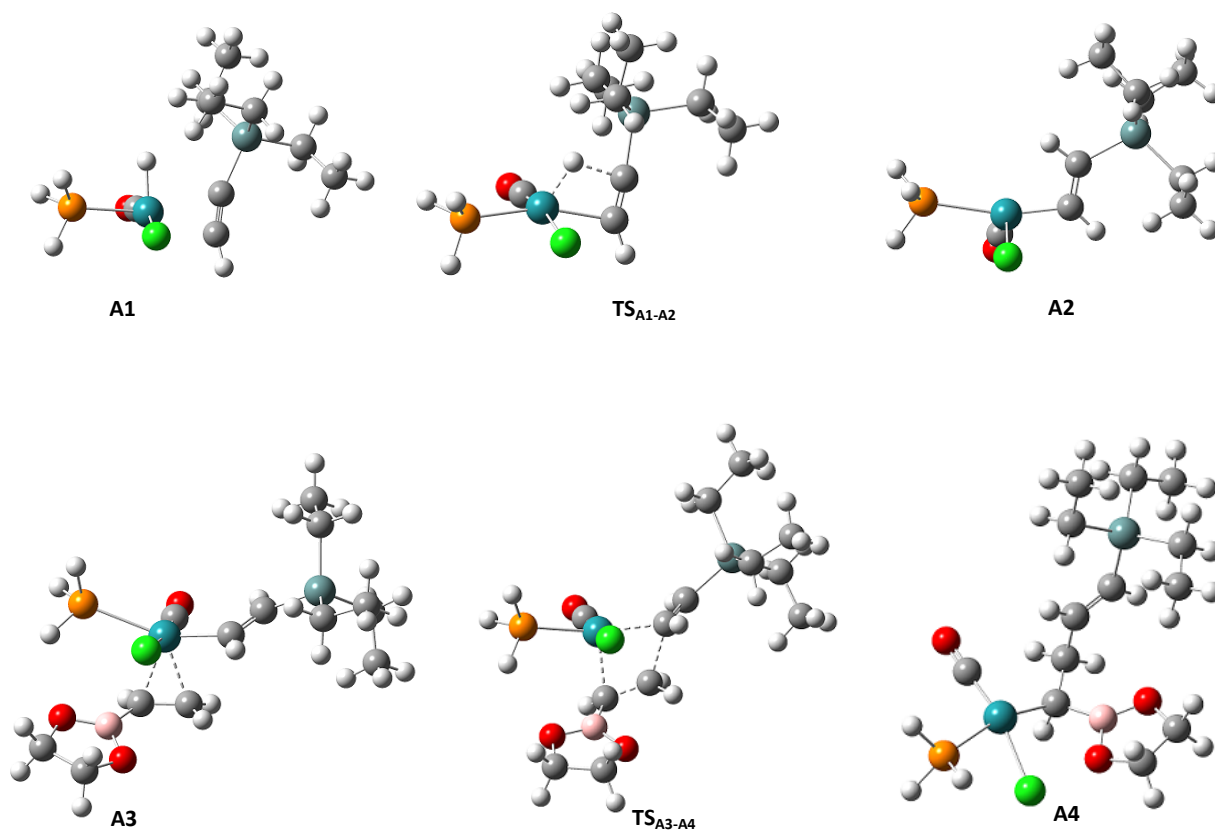
- **A1**: etynylogermanan + kompleks [Ru]-H
- **TS_{A1-A2}**: stan przejściowy germyloetynyłowego kompleksu rutenu
- **A2**: kompleks β -germyloetynyłowy rutenu
- **A3**: kompleks rutenu, w którym następuje początkowa koordynacja podwójnego wiązania C=C winyloboranu
- **TS_{A3-A4}**: stan przejściowy insercji winyloboranu
- **A4**: kompleks rutenu powstały po przegrupowaniu winyloboranu
- **TS_{A4-A5}**: stan przejściowy β -eliminacji borylogermylobutadienu i tworzenia zregenerowanego kompleksu [Ru]-H
- **A5**: borylogermylobutadien + kompleks [Ru]-H

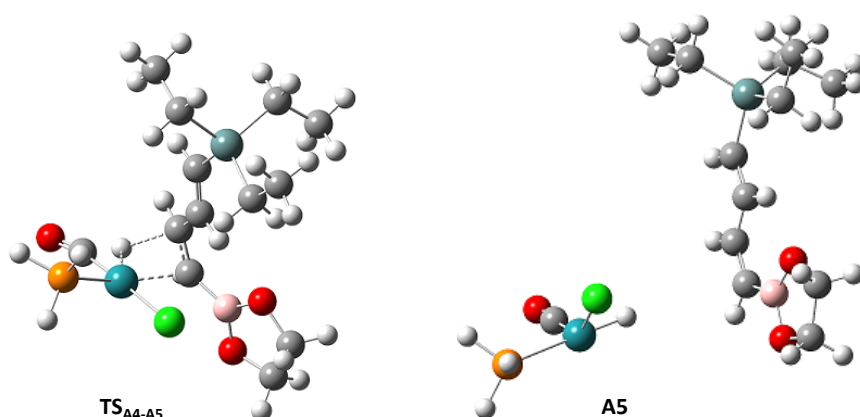
Badany cykl katalityczny jest analogiczny do omawianego w **rozdziale 2.5.1.** i składa się z trzech etapów - insercji trietyloetynylogermananu do wiązania kompleksu [Ru]-H z utworzeniem β -germyloetynyłowego kompleksu **A2**, insercji winyloboranu oraz β -eliminacji atomu wodoru prowadzącej do powstania 1-borylo-4-germylobuta-1,3-dienu oraz zregenerowanego kompleksu [RuH(CO)Cl(PCy₃)].



(145)

Otrzymane struktury minimów energetycznych oraz stany przejściowe przedstawiono poniżej.

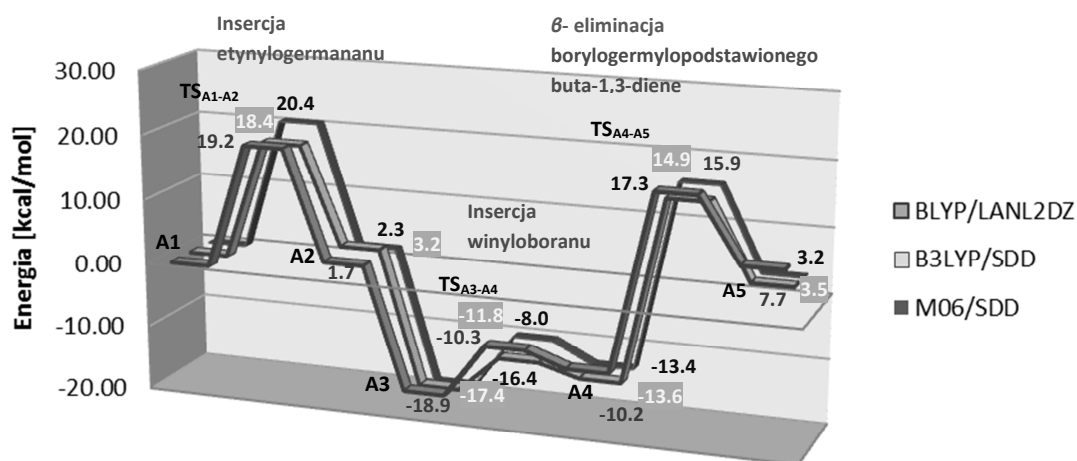




Rysunek 20. Struktury wszystkich minimów energetycznych oraz stany przejściowe cyklu katalitycznego reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem. Zoptymalizowane minima energetyczne otrzymano przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP w bazie SDD.

Profil energetyczny procesu przedstawiono na **wykresie 9**.

Wykres 9. Profil energetyczny reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem.



Tak jak w poprzednio omawianym mechanizmie, etapem limitującym szybkość całego procesu jest β -eliminacja atomu wodoru prowadząca do powstania pożądanego produktu

reakcji. Bariera energetyczna dla tego kroku wynosi 27,6-29,3 [kcal/mol], w zależności od stosowanej metody (tabela 14).

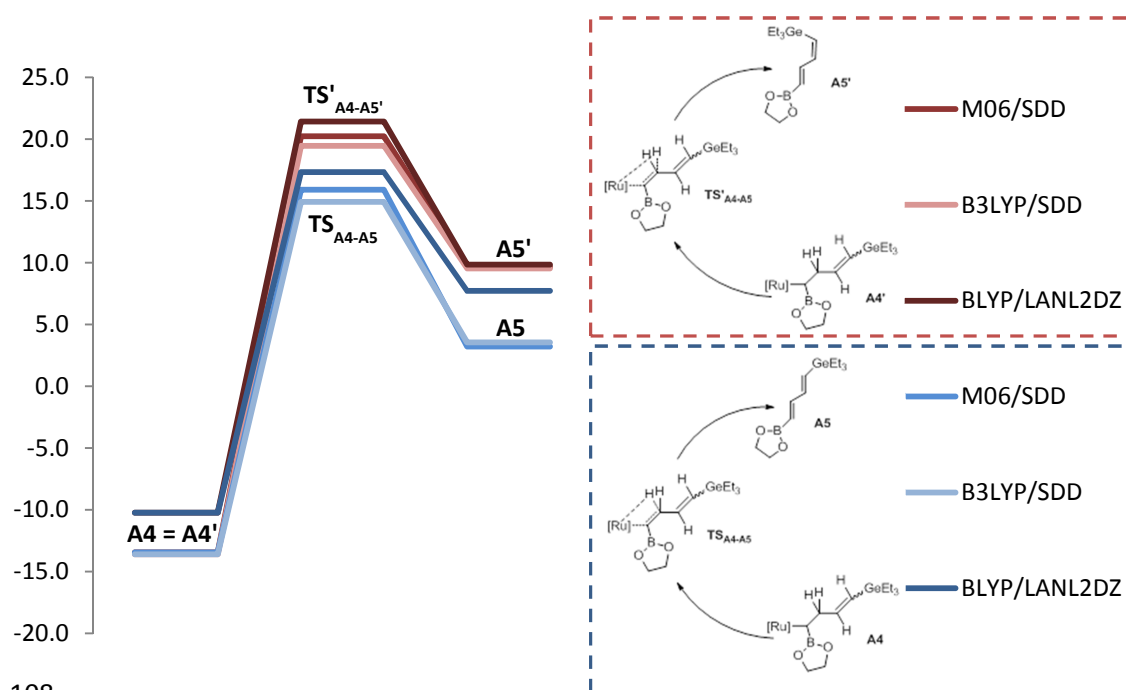
Tabela 14. Otrzymane wyniki energii aktywacji poszczególnych etapów reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem.

Bariera energetyczna dla procesu	BLYP/LANL2DZ [kcal/mol]	B3LYP/SDD [kcal/mol]	M06/SDD [kcal/mol]
Insercja etynylogermananu	19,2	18,4	20,4
Insercja winyloboranu	8,3	6,4	8,4
β -eliminacja produktu	27,6	28,5	29,3

Otrzymane wyniki są nieco wyższe od uzyskanych dla reakcji kodimeryzacji etynylosilanu. Wartości bariery energetycznej w przypadku etynylosilanu dla etapu β -eliminacji produktu znajdują się w zakresie 26,6-28,4 [kcal/mol] natomiast dla etynylogermananu 27,6-29,3 [kcal/mol], w zależności od stosowanej metody.

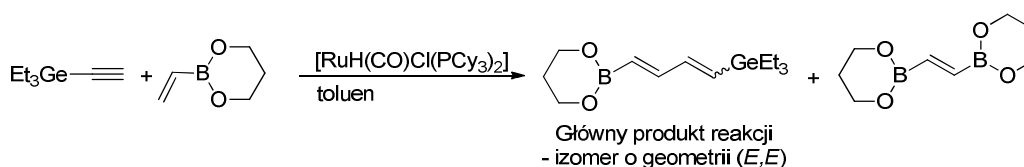
Ponieważ w wyższych temperaturach jako produkt reakcji obserwowany jest również izomer o geometrii (*E,Z*), obliczono także energię potrzebną do wygenerowania się takiego układu - **wykres 10**. Bariera energetyczna warunkująca powstanie izomeru (*E,Z*) w zależności od zastosowanego funkcjonu oraz bazy funkcyjnej wyniosła 31,6 - 33,7 [kcal/mol].

Wykres 10. Profil energetyczny etapu β -eliminacji atomu wodoru dla obu izomerów (*cis*, *trans*) produktu borylogermylobutadienu.



4.3.1.6. Badania kinetyczne reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami

W dalszej części pracy została wykonana seria badań kinetycznych dla reakcji kodimeryzacji terminalnych etynylogermananów z winyloboranami. (**schemat 146**).

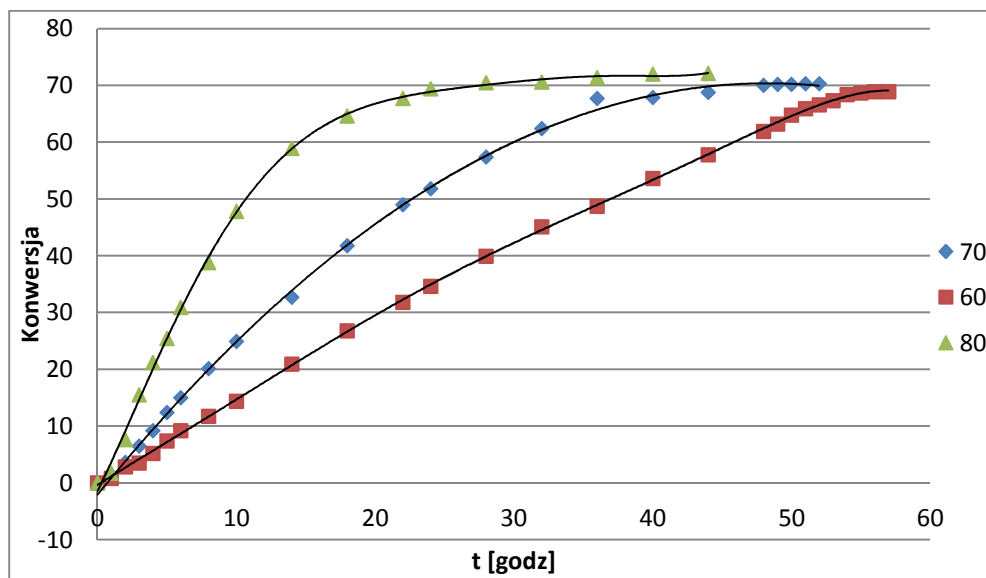


(146)

Proces ten przebiegał z utworzeniem (*E,E*)-borylogermylobutadienu (jako głównego produktu reakcji). Jedynym obserwowanym produktem ubocznym powstającym w tej syntezie był (*E*)-1,2-bis(1,3,2-dioksaborinian-2-ylo)eten - efekt homosprzęgania zastosowanego w nadmiarze winyloboranu. W badanym układzie jako rozpuszczalnik użyto toluen, podobnie jak dla prowadzonych wcześniej reakcji katalitycznych. Stosunki molowe stosowanych reagentów wynosiły: [Ru]:[Si]:[B] = 2×10^{-2} :1:2. Badania katalityczne były wykonywane w zakresie temperatur 60-80°C. Ze względu na stosowanie winyloboranu w nadmiarze konwersję przeliczano na podstawie stężenia etynylogermananu. Otrzymane wyniki zmiany stężenia etynylogermananu są średnią arytmetyczną dwóch lub trzech analogicznych reakcji prowadzonych dla danej temperatury. Badania kinetyczne nie były prowadzone w temperaturach powyżej 80°C ze względu na zachodzenie w tych warunkach konkurencyjnego procesu homosprzęgania etynylogermananu.

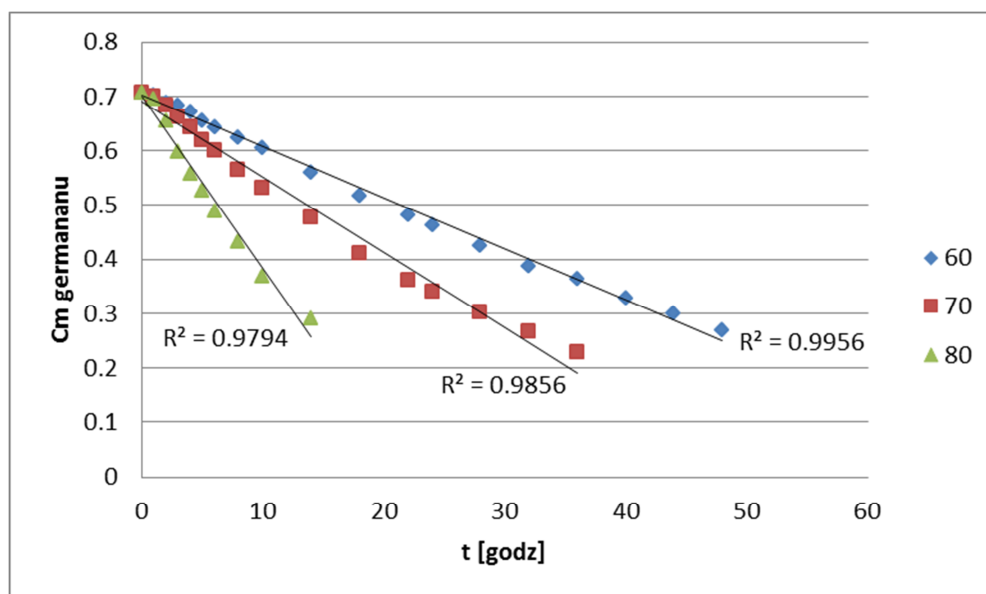
W początkowym etapie badań sporządzono wykres zależności konwersji produktu od czasu postępu reakcji kodimeryzacji w zakresie temperatur 60-80°C.

Wykres 10. Wyznaczenie zależności konwersji produktu od czasu przebiegu reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem katalizowanej kompleksem [Ru]-H dla szeregu temperatur w zakresie 60-80°C. Dane doświadczalne



Następnie wyznaczono wykres zależności zmiany stężenia trietyloetynylogermananu od czasu przebiegu reakcji (**wykres 11**).

Wykres 11. Zależność zmiany stężenia trietyloetynylogermananu od czasu prowadzenia reakcji dla szeregu temperatur w zakresie 60-80°C. Dane doświadczalne

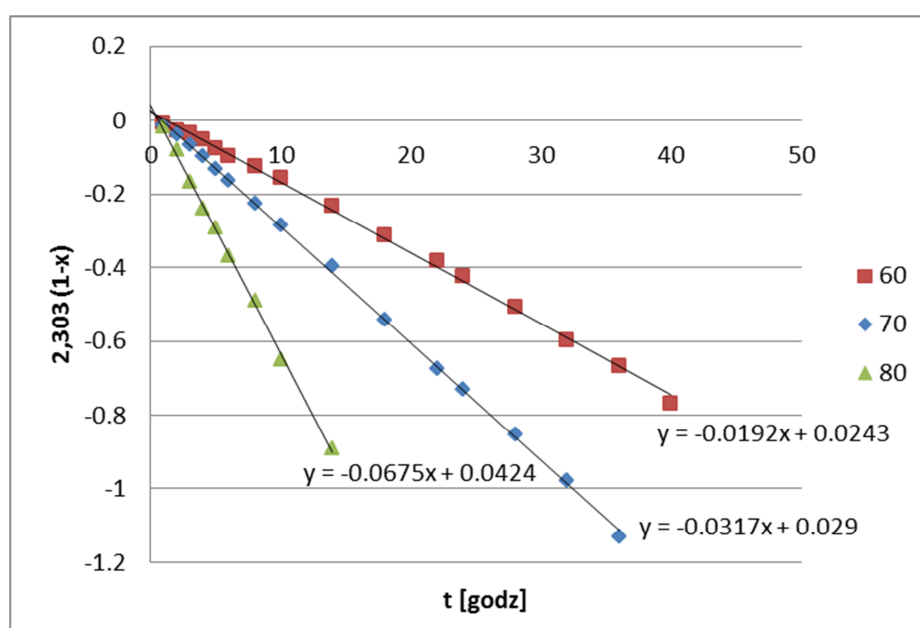


Jak widać, stężenie substratu maleje w czasie postępu reakcji. Tak zestawione dane tworzą grupę danych typu całkowitego.

W kolejnym kroku założono postać równania kinetycznego. Postać ta jest równoznaczna, jak dla reakcji z trietyloetynylosilanem - wykładnicza zależność stężenia od czasu podczas zaniku etynylotrimetylosilanu - $R^2 \approx 1$. Badana reakcja jest procesem pseudopierwszego rzędu.

Kolejnym krokiem obliczeń było sporządzenie wykresu zależności $2.303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji (t), dla których tangensy nachylenia prostej umożliwiły obliczenie obserwowanych stałych szybkości reakcji (k_{obs}) dla konkretnej temperatury, w której prowadzono proces syntetyczny (**wykres 12**).

Wykres 12. Graficzna metoda określenia postaci równania kinetycznego. Wykres zależności $2,303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem



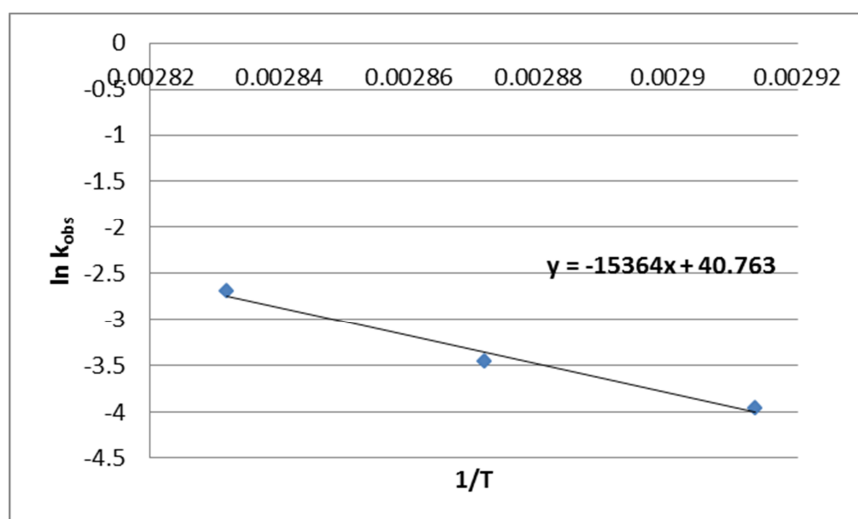
Z zależności $2,303\log(1-x)$ od czasu prowadzenia reakcji, gdzie x definiuje ubytek trietyloetynylogermananu, wyznaczono stałe szybkości reakcji k_{obs} dla poszczególnych temperatur. Jak widać, wzrost temperatury powoduje podwyższenie wartości stałych szybkości reakcji. Otrzymane wartości stałych szybkości reakcji przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 15. Otrzymane wyniki badań kinetycznych

Temperatura [°C]	1/T [1/K]	k _{obs} [1/s]	ln k _{obs}
60	0,00291	0,0192	-3,95
70	0,00287	0,0317	-3,45
80	0,00283	0,0675	-2,70

Wykorzystując równanie Arrheniusa, z wykresu zależności $\ln k_{\text{obs}}$ od $1/T$ (gdzie T = temperatura wyrażona w stopniach Kelvina) będącej linią prostą wyznaczono parametry Arrheniusa (czynniki przedwykładniczy A oraz energię aktywacji E_A).

Wykres 13. Zależność logarytmu naturalnego stałych szybkości reakcji od odwrotności temperatury wyrażonej w stopniach Kelvina.



Uzyskane nachylenie prostej odpowiadające wyrażeniu $-\frac{E_A}{R}$ pozwoliło wyliczyć wartość energii aktywacji. Obliczona energia aktywacji dla procesu kodimeryzacji trietyloetynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem katalizowanej kompleksem rutenu(II) wyniosła $30,4 \pm 1,7$ [kJ/mol].

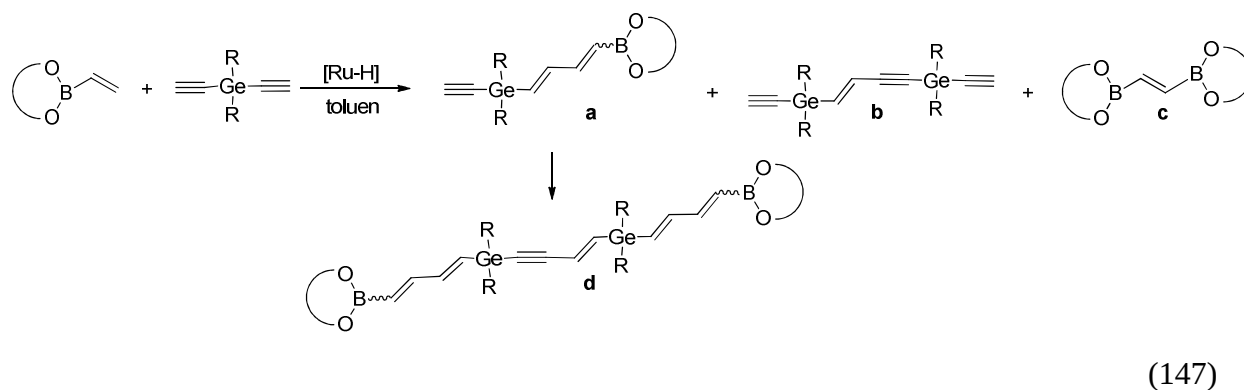
Niepewność pomiaru współczynnika nachylenia prostej określono za pomocą metody graficznej.

Otrzymana eksperymentalnie wartość E_A jest zgodna z wielkościami teoretycznymi obliczonymi przy wykorzystaniu metody DFT.

4.3.1.7. Reakcja kodimeryzacji dietynylogermananów z winyloboranami katalizowana kompleksami [Ru]-H.

Zastosowanie w reakcji kodimeryzacji dietynylopodstawionych germananów pozwoliłoby uzyskać produkty podstawione w skrajnych pozycjach związku grupami borylowymi. Takie układy zawierające sprzężony układ wiązań, w połączeniu z obecnością dwóch różnych metaloidów w strukturze, już same z siebie stają się interesującymi z punktu widzenia nowych materiałów o właściwościach optoelektronicznych lub przewodzących. Dodatkowo wykorzystując różnicę reaktywności grup borylowych i germylowych w sprzęganiach z wytworzeniem nowych wiązań C-C katalizowanych kompleksami Pd możliwa jest selektywna funkcjonalizacja tych związków w kierunku tworzenia produktów mało- i wielkocząsteczkowych.

Dlatego też, wykonano szereg testów katalitycznych mających na celu określenie efektywności procesu kodimeryzacji z dwuetynylopodstawionymi germanami. Jako modelową reakcję wybrano proces sprzęgania 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu i 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu z dietylodietynylogermananem. Analizy GC i GC-MS wykonane w trakcie prowadzenia procesu pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, że przebieg reakcji jest zgodny z następującym równaniem reakcji:



Wyniki chromatograficzne GC i GC-MS wstępnych testów katalitycznych procesu kodimeryzacji pozwoliły zaobserwować, że głównymi produktami tej reakcji są układy monopodstawienia dietynylogermananu, które ulegają dalej homosprzęganiu z wytworzeniem enynu. Nie da się również uniknąć powstawania produktów dimeryzacji i polimeryzacji dietynylogermananów. Otrzymane widma chromatograficzne mieszaniny poreakcyjnej wykazują zbliżone czasy retencji obserwowanych i powstających w syntezie produktów. Skutkuje to trudnościami izolacji poszczególnych związków. Dlatego głównym zadaniem

była optymalizacja warunków reakcji w celu zwiększenia selektywności procesu, jak również opracowanie techniki izolacji badanego układu.

4.3.1.7.1. Optymalizacja warunków reakcji kodimeryzacji dietynylogermananów z winyloboranami

W pierwszej kolejności sprawdzono wpływ rodzaju katalizatora na wydajność produktów i selektywność procesu (**tabela 16**). Badania prowadzono stosując następujące hydrydowe kompleksy rutenu: $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$. W celu sprawdzenia możliwości wyeliminowania ubocznego produktu reakcji - bisboryloetenu - postanowiono zbadać również przebieg reakcji przy zastosowaniu [chlorohydrydokarbonyltris(trifenylofosfina)ruten(II)] jako katalizator - $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, który zgodnie z danymi literaturowymi jest zdecydowanie mniej aktywnym katalizatorem reakcji trans-borylowania olefin, a także homosprzęgania winyloboranów.^[180] Najlepsze wyniki uzyskano (najwyższa konwersja dietynylogermananu) dla hydrydowego kompleksu rutenu ze skoordynowanymi dwiema cząsteczkami tricykloheksylofosfiny.

Tabela 16. Wpływ rodzaju katalizatora na postęp reakcji dietylodietynylogermananu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem

Katalizator	Konwersja etynyloboranu [%] ^a	Stosunek a/b/c [%] ^a
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$	71	17/61/22
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$	64	15/50/35
$[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$	66	18/52/30
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$	31	21/45/34

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, toluen (0,5M), 110°C, 72 godz., $[\text{Ru}]:[\equiv\text{Ge}\equiv]:[\text{B}^{\text{O}}] = 2,5 \times 10^{-2}:1:4$
^aokreślone na podstawie analizy GC i GC-MS.

Zastosowanie winyloboranu w ilości do pięciu, a nawet sześciu równoważników molowych nie wpłynęło znacząco na wzrost konwersji reakcji i ilość pożądanego produktu. Podobnie zwiększenie ilości katalizatora (5% molowych) także nie spowodowało widocznych różnic

w przereagowaniu germanometaloidu. Poprzez analogię do terminalnych monoetynygermananów podjęto badania wpływu zmiany temperatury prowadzenia procesu na selektywność przemiany. Okazuje się, że w temperaturze 70-80°C największy był udział produktu **(a)**, jednakże stopień przereagowania germylometaloidu jest niski (na poziomie 30-35%, bez względu na kilkukrotny nadmiar winyloboranu oraz ilość stosowanego katalizatora. Przedłużenie czasu reakcji powoduje jedynie zmniejszenie ilości produktu **(a)** w wyniku jego przereagowania dającego niewielką ilość związku **(d)** (ok 5%). Czas prowadzenia procesu wpływa również na nieznaczne zmniejszenie selektywności procesu,

w kierunku tworzenia, na drodze konkurencyjnej reakcji homosprzęgania winyloboranów, bisboryloetenu. Zwiększenie temperatury do 130°C warunkuje większy udział w mieszaninie poreakcyjnej związków **(b)** i **(d)**.

4.3.1.7.2. Izolacja produktów reakcji

Stosowano cztery techniki izolacji - destylację prostą oraz destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), chromatografię (używając heksanu lub mieszaninę heksan/octan etylu 9/1 jako eluent oraz kolumnę wypełnioną żelalem krzemionkowym), a także chromatografię typu FLASH. Poszukiwano również różnic w rozpuszczalności poszczególnych składników mieszaniny poreakcyjnej. Podjęte próby izolacji nie umożliwiły niestety rozdzielenia poszczególnych produktów.

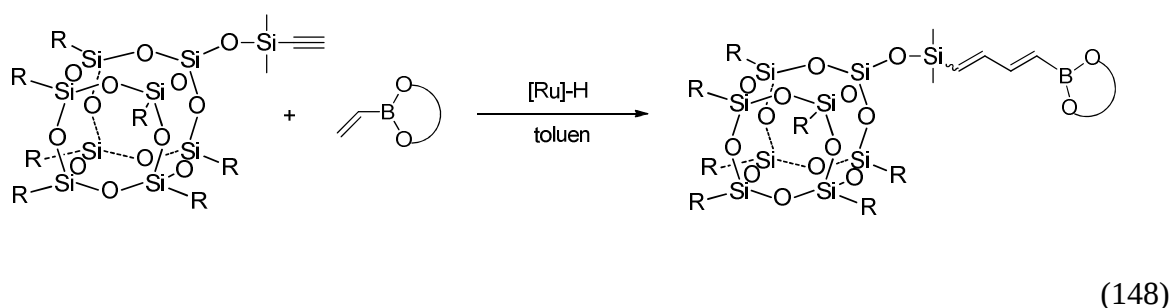
4.4. Reakcja kodimeryzacji terminalnych monoetynylosiloksylsilseskwioksanów z winyloboranami

Wielościennie silseskwiosiloksany oligomeryczne (POSS) o wzorze ogólnym $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, zawierające dobrze zdefiniowany nanometryczny, trójwymiarowy stabilny termicznie i chemicznie nieorganiczny sześcienny rdzeń zbudowany z ugrupowań Si-O-Si, otoczony inertnymi grupami organicznymi, stanowią szeroką klasę organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych. Reagenty te posiadają zarówno cechy materiałów nieorganicznych, jak i organicznych. Najważniejszymi materiałami POSS są pochodne T_8 kostki $(\text{RSiO}_{3/2})_8$, które znalazły szerokie możliwości zastosowań technologicznych ze względu na łatwość funkcjonalizacji jednej lub ośmiu reaktywnych grup. Systemy te zyskały szczególnie duże zainteresowanie naukowców, nie tylko ze względu na ich budowę, dużą stabilność, prostotę

wytwarzania ale także głównie ze względu na ich wyjątkowe właściwości chemiczne i fizyczne (tj. rozpuszczalność, niepalność, odporność na utlenianie, oraz bardzo dobre właściwości dielektryczne). Układy te znalazły zastosowanie jako molekularne modele katalizatorów heterogenicznych,^[184,185] składniki nanokompozytów,^[184] dendrymery,^[186] materiały do syntezy urządzeń optoelektronicznych^[187] (np. OLED^[188]) i biomedycznych czy też, jako rusztowania dla cieczy krystalicznych.^[189a-g] O istotnej roli tych reagentów świadczyć może obszerna literatura naukowa składająca się obecnie z ponad 1500 pozycji, jak również występowanie na rynku firm chemicznych zajmujących się nawet tonażową produkcją całego asortymentu silseskwioksanów, czy produktów w skład, których one wchodzi.

Rozwój nowych i skutecznych metod syntezy POSS z różnymi grupami funkcyjnymi wpływa na ilość ich możliwych zastosowań, dlatego znane są liczne prace funkcjonalizacji tych układów takimi grupami jak grupy winylowe, etynyłowe,^[190] aminowe, epoksydowe, metakryloksyłowe, czy chloropropyłowe.^[189c-g]

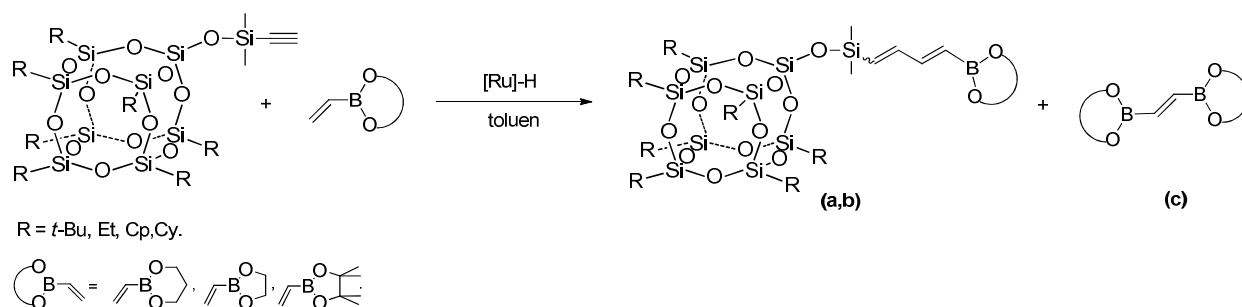
Kolejnym zatem, celem pracy była synteza silseskwioksanów zawierających w swojej strukturze 4-boryłopodstawione buta-1,3-dienowe łańcuchchy. W tym celu otrzymano zgodnie z opisanymi literaturowo^[190] procedurami syntezy monoetynylosiloksylsilseskwioksany, które poddano dalej kodimeryzacji z winyloboranami według **schematu 148**.



Proces ten pozwala otrzymać układy z nienasyconym buta-1,3-dienylowym łańcuchem funkcjonalizowanym dodatkowo grupą boryłową, zdolną do dalszych katalitycznych i niekatalitycznych transformacji.

4.4.1. Wyniki badań katalitycznych

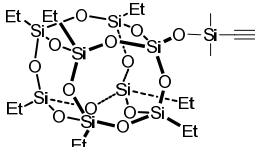
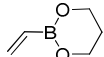
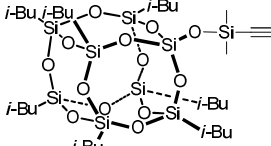
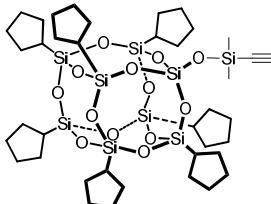
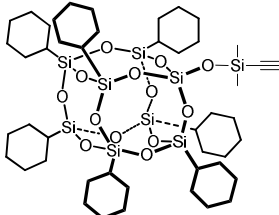
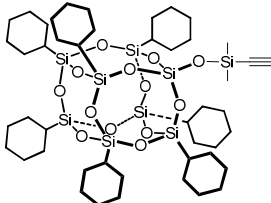
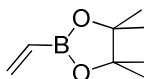
Ponieważ do tej pory nie prowadzono reakcji kodimeryzacji na tak dużych związkach etynyłowych dlatego reakcję postanowiono prowadzić w najbardziej korzystnych warunkach, które zoptymalizowano dla wcześniej dyskutowanych układów. Nie było również wiadomo, jak te duże klatkowe POSS-y będą reagować w procesie z winyloboranami, dlatego też w pierwszym etapie pracy wykonano szereg testów katalitycznych mających na celu określenie prawdopodobieństwa przebiegu i efektywność tego procesu. Analizy NMR wykonane w trakcie prowadzenia badań pozwoliły stwierdzić, że przebieg reakcji jest zgodny z następującym równaniem reakcji:

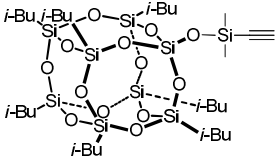
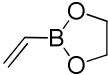
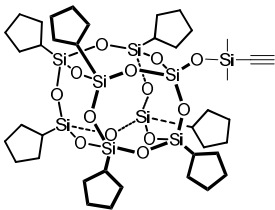


(149)

W procesach, jako katalizatora użyto najbardziej aktywny hydrydowy kompleks rutenu(II) $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ w ilościach 2% molowych. Stosowano znacznie wyższą temperaturę 120°C , a sam proces prowadzono przez okres trzech dni. Konieczny był również trzy-, a nawet czterokrotny nadmiar winyloboranów w stosunku do silseskwioksanu, w zależności od jego zawady przestrzennej wynikającej z rodzaju organicznych podstawników w rdzeniu klatki. Powstały na drodze reakcji borylującego sprzęgania uboczny produkt - bisboryloeten **(c)** izolowano za pomocą kolumny chromatograficznej, a nie przereagowany winyloboran odparowywano z rozpuszczalnikiem pod próżnią. Jako rozpuszczalnik stosowano osuszony i odtleniony toluen. Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu, w układzie zamkniętym. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w **tabeli 17**.

Tabela 17. Otrzymane wyniki katalizowanej $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ reakcji kodimeryzacji monoetynylosiloksylseskwioksanów z winyloboranami

POSS	winyloboran	Konwersja POSS [%]	Wydajność izolacyjna [%]
		100	71
		97	78
		100	82
		100	81
		92	70
Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, toluen (0,5M), 120°C, 72 godz., $[\text{Ru}]:[\text{POSS}]:[\text{B}^{\text{w}}] = 2,5 \times 10^{-2}:1:3$.			

POSS	winyloboran	Konwersja POSS [%]	Wydajność izolacyjna [%]
		89	65
		87	62

Warunki reakcji: układ zamknięty, argon, toluen (0,5M), 120°C, 72 godz.,
[Ru]:[POSS]:[B $\approx$] = 2,5x10⁻²:1:3.

W wyniku reakcji sprzęgania etynylopodstawionych silseskwioksanów z winyloboranami uzyskano z dobrymi wydajnościami i selektywnością butadienylowo funkcjonalizowane krzemoorganiczne klatki, które mogą być dalej modyfikowane na drodze procesów deborylacji. Najwyższe wydajności otrzymano stosując 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan, który był najaktywniejszym substratem w tej katalitycznej przemianie, a jednocześnie najmniej reaktywnym w homosprzęganiu.

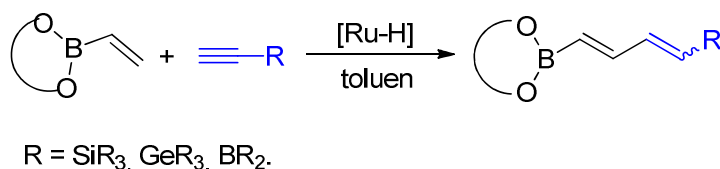
Reakcja ta przebiega jednoetapowo i z dużą selektywnością tworząc nową klasę silseskwioksanów z borylobutadienylową grupą funkcyjną. Część z otrzymanych produktów scharakteryzowano spektroskopowo na podstawie widm ¹H NMR, ¹³C NMR i ¹¹B NMR.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczące potencjalnego zastosowania borylometaloidobutadienów jako ważnych reagentów w syntezie analogów związków naturalnych, a także wcześniejsze osiągnięcia w zespole poznańskim związane z odkryciem nowej katalitycznej przemiany alkinów oraz etynylosilanów z winyloboranami stały się inspiracją do sprawdzenia reaktywności innych terminalnych alkinów (etynylogermananów, etynyloboranów, alkinów z różnymi grupami funkcyjnymi) w tym procesie.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej:

1. Opracowano selektywną metodę syntezy borylogermylopodstawionych buta-1,3-dienów, głównie o izomerii (*E,E*), w reakcji winyloboranów z terminalnymi alkinylogermananami. Dowiedziono również, że w procesie tym reaktywne są także etynyloborany oraz alkiny z różnymi grupami funkcyjnymi (m.in. tiolowymi, aminowymi, czy nitrylowymi), a zatem udowodniono, iż jest on uniwersalny dla różnych reagentów z terminalną grupą etynylową.



2. Przeprowadzono szereg testów katalitycznych reakcji kodimeryzacji etynylogermananów z winyloboranami mających na celu zoptymalizowanie warunków syntezy borylogermylopodstawionych dienów. Ogólnie można stwierdzić, że, najaktywniejszym katalizatorem reakcji, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami dla alkinylosilanów, był hydrydowy kompleks rutenu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ a najlepsze wyniki otrzymywano dla procesów prowadzonych w temperaturze maksymalnie do 80°C , przy trzy- lub czterokrotnym nadmiarze winyloboranu w stosunku do związku germanoorganicznego. Zaobserwowano również, że istotny wpływ na selektywność procesu ma właśnie temperatura reakcji i przy wyższych jej wartościach konkurencyjny proces homosprzęgania

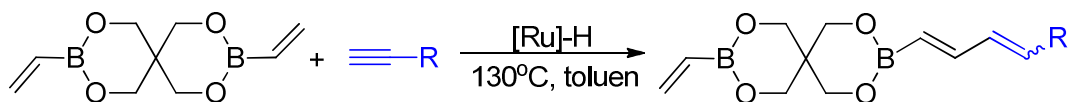
etynylogermanu odgrywa coraz to większą rolę, co skutkuje powstaniem enynów, jako produktów ubocznych.

W toku prowadzonych badań katalitycznych zsyntetyzowano szereg nowych, nie opisanych dotychczas w literaturze borylogermylobutadienów, w zdecydowanej przewadze o geometrii (1*E*,3*E*).

3. Sprawdzono także reaktywność dietylołopodstawionych germananów oraz diynów w reakcji z winyloboranami, w celu uzyskania układów zawierających w swojej strukturze dwa metaloidy i sprzężony układ wiązań umożliwiający ich dalsze modyfikowanie czy to na drodze sprzęgania Suzuki, czy w innych procesach demetalacji. Dopiero zastosowanie drastycznych warunków reakcji - temperatur powyżej 120°C - determinuje przebieg procesu kodimeryzacji. Funkcjonalizacja dwóch grup etynylowych zachodzi jedynie w śladowych ilościach.

Otrzymane boryłopodstawione buta-1,3-dieny z jedną wolną grupą etynylową przy drugim metaloidzie można funkcjonalizować dalej w kolejnych przemianach katalitycznych bądź niekatalitycznych.

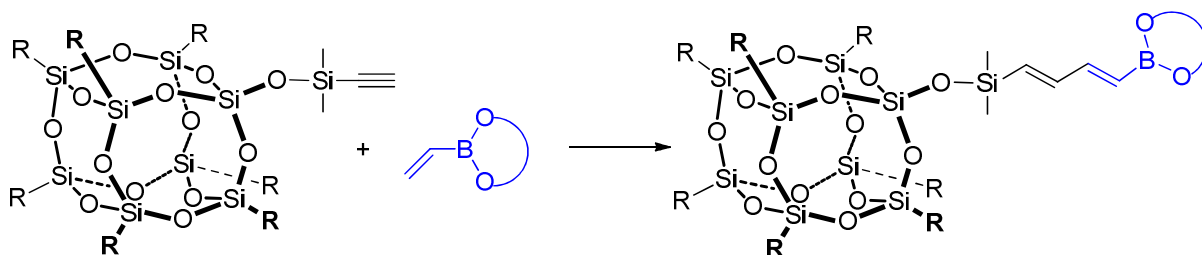
4. Diwinyłoboran - 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekan - wykorzystano jako reagent w procesie kodimeryzacji z terminalnymi alkinami i etynylosilanami. W wyniku reakcji, nawet przy kilkukrotnym nadmiarze alkinu otrzymuje się związek boroorganiczny funkcjonalizowany przy jednym atomie grupą butadienylową, przy drugim grupą winylową pozwalającą na jej dalszą katalityczną transformację. Otrzymano szereg nowych nienasyconych związków boroorganicznych. Zaobserwowano istotny wpływ temperatury prowadzenia reakcji na postęp procesu - konieczne było stosowanie temperatur powyżej 120°C w celu uzyskania wysokiej konwersji.



5. W ramach badań katalitycznych wykazano, że etynyłopodstawione borany są reaktywne w procesie kodimeryzacji z winyloboranami i prowadzą do otrzymania 1,4-diborylobuta-1,3-dienów, jednak proces biegnie z bardzo niską selektywnością. Obok pożądanej przemiany zachodzą również procesy homosprzęgania winyloboranu i dimeryzacji alkinu, katalizowane tymi samymi kompleksami zawierającymi wiązanie Ru-H, a ze względu na podobieństwo

strukturalne uzyskanych produktów i reagentów rozdzielanie poszczególnych związków tradycyjnymi metodami jest praktycznie niemożliwe. Przeprowadzono szereg badań optymalizacyjnych w celu określenia wpływu rodzaju katalizatora, reagentów, temperatury i stosunku molowego substratów na wydajność i selektywność procesu uzyskując najlepsze wyniki z udziałem katalizatora $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$. Kompleks $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ charakteryzował się całkowitą biernością w tych katalitycznych przemianach.

6. Proces kodimeryzacji wykorzystano także do funkcjonalizacji alkinylosilsekwoksanów, klatkowych związków krzemoorganicznych o hybrydowych właściwościach nieorganiczno-organicznych, która pozwoliła wprowadzić fragment borylobutadienylowy w ich strukturę. Prace te zaowocowały syntezą nowej klasy funkcjonalizowanych silsekwoksanów scharakteryzowanych spektroskopowo, które ze względu na obecność w strukturze atomów boru można zastosować w dalszych przemianach, jako tzw. jednostki budulcowe.



7. W celu dokładnego poznania mechanizmu procesu kodimeryzacji terminalnych alkinów, z winyloboranami zaproponowanego w oparciu o stechiometryczne reakcje sililoalkinów z winyloboranami w obecności kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, a także określenia etapu limitującego szybkość tego procesu wykonano badania mechanistyczne z wykorzystaniem kwantowochemicznej metody Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) i pomiarów kinetycznych dla modelowych reakcji sprzęgania terminalnych krzemo- germylo- i borylopodstawionych alkinów z winyloboranami.

a) W celu potwierdzenia wcześniej zaproponowanego mechanizmu przeprowadzono powtórne badania stechiometryczne pomiędzy hydrydowym kompleksem rutenu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, a trietylosililoacetylenem, a następnie wygenerowanego *in situ* sililowinylenowego kompleksu rutenu z winyloboranem. Dodatkowo przeprowadzono analogiczne badania z etynylotrietylogermananem. Reakcje te potwierdziły prawidłowość

zaproponowanego wcześniej w zespole poznańskim mechanizmu tej nowej przemiany katalitycznej oraz udowodniły, że jest ona uniwersalna także dla innych etynylometaloidów. Udowodniono, że pierwszym etapem w cyklu katalitycznym jest insercja alkinu do wiązania Ru-H z wytworzeniem kompleksu winylenowego, po której dochodzi do insercji winyloboranu do wiązania Ru-C=C. Ostatnim etapem zamykającym cykl katalityczny jest redukująca eliminacja produktu z odtworzeniem wyjściowego katalizatora.

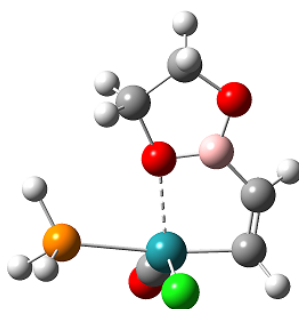
b) Te stechiometryczne reakcje były podstawą do przeprowadzenia badań mechanistycznych z wykorzystaniem metody DFT dla układu izolowanego (bez udziału rozpuszczalnika) z wykorzystaniem powszechnie znanych funkcjonałów BLYP oraz B3LYP, a także popularnego obecnie hybrydowego funkcjonału Truhlar'a i Zhao - M06 - w dwóch bazach funkcyjnych SDD oraz mniejszej LANL2DZ. Otrzymane wyniki potwierdziły zaproponowany na drodze badań stechiometrycznych mechanizm reakcji, a na podstawie uzyskanego profilu energetycznego określono że etapem limitującym szybkość procesu zarówno dla reakcji z etynylosilanami, jak i germananami jest ostatni etap cyklu katalitycznego - redukująca eliminacja produktu z odtworzeniem wyjściowego katalizatora. Otrzymana dla tego etapu bariera energetyczna wyniosła 26,9-28,6 [kcal/mol] i 27,6-29,3 [kcal/mol] odpowiednio dla etynylosilanów i etynylogermananów w zależności od stosowanej metody

c) Ze względu na to iż w wyższych temperaturach dla reakcji kodimeryzacji etynylogermananów z winyloboranami, zwiększa się udział produktu o geometrii (*E,Z*) obliczono także energię potrzebną do wygenerowania się takiego układu. Bariera energetyczna warunkująca powstanie izomeru (*E,Z*) w zależności od zastosowanego funkcjonału oraz bazy funkcyjnej była wyższa i wynosiła odpowiednio 31,6-33,7 [kcal/mol]. Dlatego też obserwuje się, że w zoptymalizowanych warunkach reakcji widoczny jest w zdecydowanej przewadze izomer (*E,E*).

d) W celu potwierdzenia wyników teoretycznych uzyskanych metodą DFT wykonano badania kinetyczne reakcji kodimeryzacji trietyloetynylogermananu i trietyloetynylosilanu z 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanem stosując hydrydowy kompleks rutenu $[RuH(CO)Cl(PCy_3)_2]$. Dla reakcji z etynylosilanem zastosowano zakres temperatur 70-90°C, natomiast dla germananu niższy przedział temperatur tj. 60-80°C, ze względu na znaczny udział konkurencyjnego procesu homosprzęgania etynylogermananu, a także powstawanie dwóch

izomerów pożądanego produktu (*E,Z*) i (*E,E*) w wyższych temperaturach. W obu przypadkach otrzymane eksperymentalnie wartości energii aktywacji, która dla reakcji z etynylosilanem wynosiła ($26,4 \pm 1,4$ [kcal/mol]), a dla procesu z etynylogermananem ($30,4 \pm 1,7$ [kcal/mol]) potwierdziły teoretyczne wyniki uzyskane metodą DFT.

e) Podczas wykonanych obliczeń metodą DFT mechanizmu kodimeryzacji etynyloboranów z winyloboranami katalizowanej kompleksem [Ru]-H wygenerowano minimum energetyczne powstałe na etapie insercji etynyloboranu do kompleksu [Ru]-H, w którym atom tlenu cyklicznego estru kwasu etynyloboronowego koordynuje do atomu centralnego (minima takie są zgodne z doniesieniami literaturowymi^[145]). Postuluje się, że powstanie tej struktury może być przyczyną niskiej konwersji etynylo-1,3,2-dioksaborolanu w procesie kodimeryzacji.



8. Podsumowując, w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej zbadano za pomocą metody DFT trzy mechanizmy reakcji otrzymywania borometaloido(B, Ge, Si)butadienów:

- 1) mechanizm reakcji kodimeryzacji etynylosilanów z winyloboranami
- 2) mechanizm reakcji kodimeryzacji etynylogermananów z winyloboranami
- 3) mechanizm reakcji kodimeryzacji etynyloboranów z winyloboranami

Wartości otrzymanych za pomocą metody DFT barier energetycznych, dla dwóch pierwszych wyżej wymienionych mechanizmów, potwierdzono eksperymentalnie na drodze badań kinetycznych, a uzyskane wartości energii aktywacji obiema metodami są dobrze ze sobą skorelowane.

9. W toku prowadzonych badań katalitycznych zsyntyzowano ponad 40 nowych, nieopisanych do tej pory w literaturze, borylo- i borylometaloidopodstawionych związków, z których ponad połowa została wyizolowana i w pełni scharakteryzowana spektroskopowo.

10. Winyloborany w reakcji z terminalnymi alkinami prowadzą do otrzymania borylopodstawionych buta-1,3-dienów. W ramach pracy udowodniono, że proces ten jest uniwersalny w stosunku do innych etynylometaloidów (germananów, boranów), etynylosilsekwoksanów i alkinów z różnymi grupami funkcyjnymi. Proces ten, ze względu na swoją dobrą selektywność i wydajność, może stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych, nierzadko wieloetapowych metod syntezy borylo, borylosililo i borylogermylopodstawionych buta-1,3-dienów, które dalej mogą być wykorzystywane w syntezie organicznej, związków o sprzężonym układzie wiązań.

6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

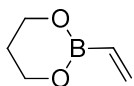
6.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki

6.1.1 Związki boru

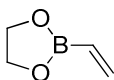


Ester metylowy kwasu ortoborowego

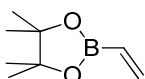
Aldrich



2-winylo-1,3,2-dioksaborolan

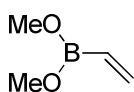


2-winylo-1,3,2-dioksaborolan

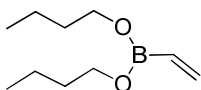


4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan

Aldrich

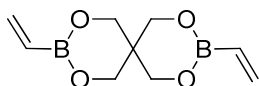


dimetoksywinyloboran



dibutyloksywinyloboran

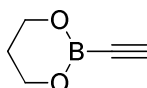
ABCR



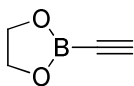
3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diboraspiro[5.5]undekan



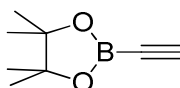
winylotrifluoroboran potasu



2-etynylo-1,3,2-dioksaborinan

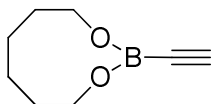


2-etynylo-1,3,2-dioksaborolan

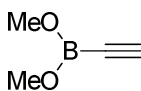


2-etynylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan

Aldrich



2-etynylo-1,3,2-dioksaboronan

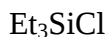


etynylodimetoksyboran



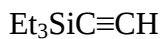
Etynylotrifluoroboran potasu

6.1.2. Związki krzemu



chlorotrietylosilan

Aldrich



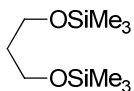
trietyloetynylosilan

Aldrich

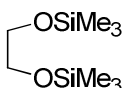


fenyldimetylowinylosilan

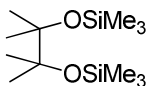
ABCR



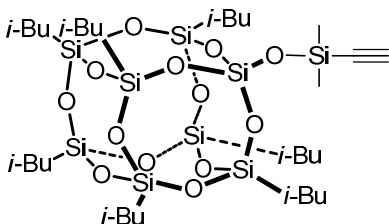
1,3-bis(trimetylosiloksy)propan



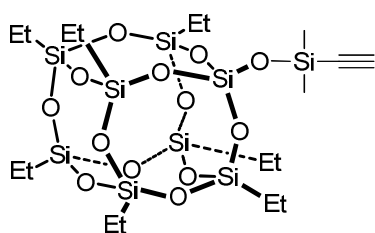
1,2-bis(trimetylosiloksy)etan



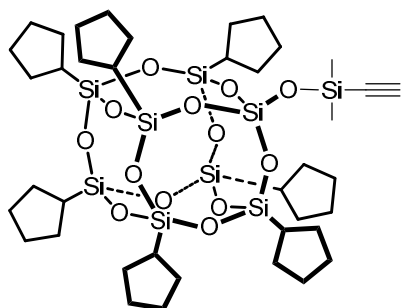
1,2-bis(trimetylosiloksy)tetrametyloetan



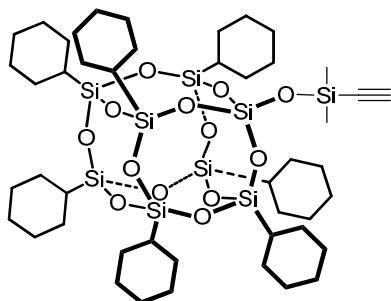
1-etylnylodimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(izobutylo)-
pentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan



1-etynylodimetylsiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(etyło)pentacyklo-
[9.5.1.^{13,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan



1-etynylodimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cyklopentyło)-
pentacyklo[9.5.1.^{13,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan



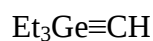
1-etynylodimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cykloheksyło)-
pentacyklo[9.5.1.^{13,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan

6.1.3. Związki germanu

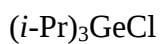


chlorotrietylogermanan

ABCR

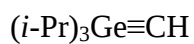


trietyloetynylogermanan

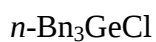


chlorotriizo-propylogermanan

ABCR



etynylotriizo-propylogermanan

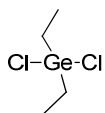


chlorotrin-butylogermanan

ABCR

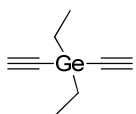


tri(*n*-butylo)etynylogermanan



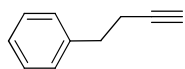
dichlorodietylogermanan

ABCR



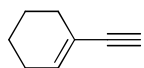
dietylodietynylogermanan

6.1.4. Stosowane alkiny



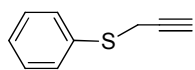
4-fenylobut-1-yn

Aldrich



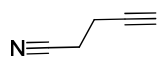
1-etynylocykloheks-1-en

Aldrich



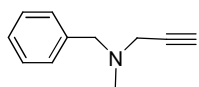
fenylowo propargilowy sulfid

Aldrich

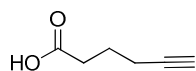


pent-4-ynonitryl

Aldrich

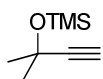
*N*-metylo-*N*-propargilobenzylamina

Aldrich



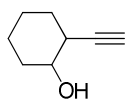
kwas heks-5-ynowy

Aldrich



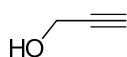
[(1,1-dimetylo-2-propynylo)oksy]trimetylosilan

Aldrich



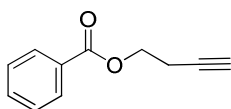
2-etynylocykloheksanol

Aldrich



prop-2-yn-1-ol

Aldrich



benzoesan but-3-yn-1-ylu

Aldrich

6.1.5. Związki metaloorganiczne magnezu



bromek winylomagnezowy

Aldrich



bromek etynylomagnezowy

Aldrich

4.1.6. Związki fosforu



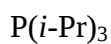
trifenylofosfina

Fluka



tricykloheksylofosfina

Aldrich



tri(izo-propylo)fosfina

Fluka

6.1.7. Związki i rozpuszczalniki organiczne



pentan

Aldrich



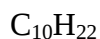
heksan

Aldrich



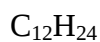
oktan

Fluka



dekan

P.O.Ch Gliwice



dodekan

P.O.Ch. Gliwice



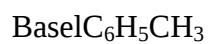
benzen

Chempur



benzen deuterowany

Dr. Glaser AG



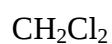
toluen

Aldrich



toluen deuterowany

Dr. Glaser AG Basel



dichlorometan

Fluka Chemie AG



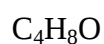
chloroform deuterowany

Dr. Glaser AG Basel



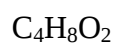
eter dietylowy

P.O.Ch Gliwice



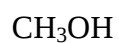
tetrahydrofuran (THF)

P.O.Ch Gliwice



1,4-dioksan

P.O.Ch Gliwice



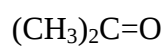
metanol

P.O.Ch Gliwice



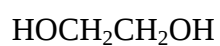
etanol

P.O.Ch Gliwice



aceton

P.O.Ch Gliwice



glikol etylenowy

Aldrich

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
propano-1,3-diol Aldrich

$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
2,3-dimetylobutano-2,3-diol Aldrich

$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$
pentaerytrol Aldrich

6.1.8. Związki nieorganiczne

Na
sód Merck

KOH
wodorotlenek potasu OBR Płock

NaOH
wodorotlenek sodu OBR Płock

KHF_2
difluorowodorek potasu Aldrich

NaH
wodorek sodu Aldrich

CaH_2
wodorek wapnia Aldrich

CaCl_2
chlorek wapnia P.O.Ch Gliwice

K_2CO_3
węglan potasu Aldrich

$MgSO_4$
siarczan(VI) magnezu P.O.Ch Gliwice

NH_4Cl
chlorek amonu P.O.Ch Gliwice

6.1.9. Pozostałe materiały

Sita molekularne 4 Å Grace Davison

Celite[®] Aldrich

Płytki do chromatografii cienkowarstwowej (TLC) Aldrich Chem./Fluka

Żel krzemionkowy (35–70 mesh ASTM) Aldrich Chem./Fluka

Piasek kwarcowy (50+70 mesh) Aldrich Chem.

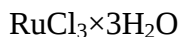
6.1.10. Gazy

He
hel Messer

Ar
argon Linde Gas

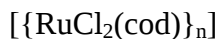
N_2
ciekły azot Linde Gas

6.1.11. Sole i związki kompleksowe rutenu



chlorek rutenu(III)

P. O. Ch. Gliwice



[dichloro-(1,5-cyklooktadien)ruten(II)] – polimer



[chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)]



[chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)ruten(II)]



[chlorohydrydokarbonylbis(tri(izo-propylo)fosfina)ruten(II)]



tetrafluoroboran[diacetonitrylhydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)rutenu(II)]

6.2. Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych

Oczyszczanie, osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników oraz reagentów stosowanych w pracy przeprowadzano w oparciu o standardowe metody opisane w literaturze.^[191-193]

6.2.1. Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych

Handlowe rozpuszczalniki alifatyczne i aromatyczne poddawano wstępnemu osuszaniu przy użyciu drutu sodowego w celu usunięcia wody, a następnie umieszczano w kolbach kulistych z niewielką porcją (ok. 2 g) wodorku sodu (NaH). Tak przygotowane układy zaopatrzone w chłodnice zwrotne oraz nasadki do destylacji w atmosferze argonu ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalników. Czynności te umożliwiły usuwanie

pozostałej części wody oraz tlenu. Następnie rozpuszczalniki oddestylowywano, po czym umieszczano je w naczyniach Schlenka i przechowywano nad sitami molekularnymi typu 4Å.

6.2.2. Osuszanie i odtlenianie alkenów

Proces osuszania i odtleniania alkenów prowadzono według procedury opisanej w **rozdziale 6.2.1.** z tą różnicą, że jako czynnik suszący stosowano wodorek wapnia (CaH_2).

6.2.3. Osuszanie i odtlenianie eterów

Rozpuszczalniki takie jak eter dietylowy, tetrahydrofuran, 1,4-dioksan wstępnie osuszano i odtleniano za pomocą drutu sodowego. Tak przygotowane rozpuszczalniki umieszczano w kolbach kulistych z niewielką porcją (ok. 3 g) benzofenonu, a następnie do roztworów wprowadzano 3 g metalicznego sodu w postaci drutu. Kolby zaopatrzone w chłodnice zwrotne oraz nasadki do destylacji w atmosferze argonu ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalników, w celu usunięcia pozostałości wody oraz tlenu. Tak przygotowane rozpuszczalniki oddestylowywano, a następnie umieszczano je w naczyniach Schlenka, nad sitami molekularnymi 4 Å.

6.2.4. Osuszanie i odtlenianie alkoholi

Stosowane w pracy alkohole, takie jak: etanol, metanol, przygotowywano do użycia w reakcji według następującej procedury. Do kolby kulistej o pojemności 1000 mL zaopatrzonej w nasadkę do destylacji rozpuszczalników w atmosferze argonu wprowadzano 5 g wiórów magnezu, a następnie niewielką ilość alkoholu (w ilości wystarczającej do przykrycia magnezu). Do kolby wprowadzano również małymi porcjami 0,5 mL 1,2-dibromoetanu jako aktywatora powierzchni magnezu. Po roztworzeniu magnezu ogrzewanie kontynuowano przez 24 godziny. Tak przygotowany rozpuszczalnik oddestylowywano w atmosferze argonu bezpośrednio przed użyciem.

6.2.5. Osuszanie i odtlenianie amin

Trietyloaminę (700 mL) umieszczano w kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w nasadkę do destylacji w atmosferze argonu. Jako czynnik osuszający używano około 5 g wodoru wapnia. Tak przygotowany układ ogrzewano w temperaturze wrzenia związku, w atmosferze gazu obojętnego, przez 24 godziny. Następnie aminę oddestylowywano znad wodoru i przechowywano w naczyniu Schlenka.

6.2.6. Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników deuterowanych

W naczyniu Schlenka wypełnionym argonem umieszczano około 0,3 g metalicznego potasu przemytego kilkukrotnie osuszonym *n*-pentanem. Następnie w naczyniu wytwarzano zmniejszone ciśnienie, tak przygotowany układ ogrzewano aż do stopienia metalu i wytworzenia na ściankach naczynia lustra potasowego. Po ostygnięciu naczynia Schlenka do układu wprowadzano deuterowany benzen lub toluen, który pozostawiano na 24 godziny w zamkniętym naczyniu Schlenka w atmosferze argonu. Po upływie doby rozpuszczalnik zostawał odtleniony przez kilkakrotne powtarzanie techniki zamrożenie-próżnia-stopienie-argon.

Deuterowany chloroform ogrzewano w temperaturze wrzenia z niewielką ilością wodoru wapnia, a następnie oddestylowywano znad wodoru i przechowywano w naczyniu Schlenka nad sitami molekularnymi 4 Å.

Deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO) umieszczano w naczyniu Schlenka nad świeżo wyprażonymi sitami molekularnymi typu 4 Å.

6.2.7. Osuszanie i odtlenianie etynylosilanów

Handlowy etynylosilan umieszczano w naczyniu Schlenka połączonym z płuczką olejową, a następnie dodawano wodoru wapnia w celu usunięcia ewentualnych śladowych ilości wody i mieszano przez 24 godziny. Po tym czasie zawartość naczynia Schlenka przesączano i wykonywano destylację w atmosferze gazu obojętnego (argonu). W celu odtlenienia odczynnika zastosowano trzykrotne wymrażanie w ciekłym azocie.

6.3. Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych

6.3.1. Analiza elementarna

Procentową zawartość pierwiastków w syntezowanych związkach chemicznych wyznaczano przy pomocy aparatu Carlo Erba EA 1108. Analizowane próbki umieszczono w szklanych kapilarkach, które po zatopieniu umieszczano w aparacie.

6.3.2. Metody spektroskopowe

6.3.2.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma spektroskopowe ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{31}P NMR rejestrowano stosując spektrometry Varian Mercury XL 300, Varian Gemini 300 oraz Bruker Ultra Shield 600 i 400. Widma spektroskopowe ^{29}Si NMR rejestrowano przy pomocy spektrometru Varian Gemini 300 techniką transferu polaryzacji INEPT. Wszystkie pomiary wykonywano w próbkach NMR o średnicy 5 mm. W badaniach NMR jako rozpuszczalnik stosowano CDCl_3 , C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, DMSO-d_6 . Widma związków wykonywane były w temperaturze pokojowej. Jako wzorce stosowano, w przypadku ^1H , ^{13}C NMR, sygnały pochodzące od resztkowych ilości niezdeuterowanego rozpuszczalnika, dla ^{29}Si NMR tetrametylosilan, dla ^{11}B NMR $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, a dla ^{31}P NMR - 85% H_3PO_4 .

6.3.3. Metody chromatograficzne

6.3.3.1. Chromatografia gazowa (GC)

Kontrolę czystości reagentów oraz analizę mieszanin poreakcyjnych prowadzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej (GC).

Analizę jakościową prowadzono przez porównywanie czasów retencji badanych substancji z odpowiednimi wartościami dla wzorców dostępnych w sprzedaży lub specjalnie spreparowanych dla potrzeb pracy.

Analizę ilościową prowadzono w oparciu o pomiar pola powierzchni pików. W badaniach ilościowych stosowano wzorzec wewnętrzny - dekan lub dodekan. Analizę wykonywano na chromatografie gazowym Varian 3300CX.

Parametry analizy:

kolumna: megabore HP - 130m (Hewlett Packard)
detektor: TCD
gaz nośny: hel

Dla prowadzonych badań ustalono następujące parametry pomiaru:

- temperatura początkowa 50°C
- temperatura końcowa 300°C
- przyrost temperatury w czasie 12°C / min.
- czas w temperaturze początkowej 3 min.
- temperatura komory nastrzykowej 220°C
- temperatura detektora 240°C
- czas analizy 36 min.

6.3.3.2. Chromatografia gazowa z detekcją masową (GC-MS)

Identyfikacje produktów otrzymanych w syntezach i testach katalitycznych przeprowadzono wykorzystując chromatografię gazową z detekcją masową (GC-MS). Analizę GC-MS wykonywano na chromatografie Varian 3300.

Parametry analizy:

kolumna: kolumna kapilarna o długości 30 m, typu DB-1 firmy Resteck
spektroskop: spektroskop Finnigan MAT 800
gaz nośny: hel
temperatura: programowana w zależności od potrzeb analizy

Identyfikacji dokonywano przez porównanie uzyskanego widma masowego z widmami wzorców, posiadanymi w bazie danych lub na podstawie analizy fragmentacji masowej danego związku.

6.3.3.3. Chromatografia cieczowa

Oddzielanie ciekłych składników mieszaniny poreakcyjnej od rozpuszczonych pozostałości katalizatora oraz izolację produktów z mieszaniny poreakcyjnej prowadzono na kolumnie z żelem krzemionkowym MN-60. Jako fazę ruchomą stosowano heksan, pentan, eter naftowy, eter dietylowy, chlorek metylenu, octan etylu lub mieszaninę tych rozpuszczalników w odpowiednich stosunkach.

6.4. Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego

Wrażliwość wielu związków metaloorganicznych na działanie wody oraz tlenu atmosferycznego wymaga stosowania specjalistycznych technik laboratoryjnych umożliwiających pracę w atmosferze gazu obojętnego, wolnego od śladowych ilości tlenu i wilgoci. Badania prowadzono zatem z wykorzystaniem linii próżniowo-gazowej oraz komory rękawicowej, stosując standardowe techniki Schlenka. Jako gaz obojętny stosowano argon klasy 5,0, wstępnie osuszony na kolumnie wypełnionej sitami molekularnymi 4 Å i odtleniony na kolumnie wypełnionej adsorbentami: miedziowym (Cu/C) i manganowym (MnO/SiO₂). Wszystkie rozpuszczalniki i odczynniki ciekłe stosowane w eksperymentach w atmosferze obojętnej odwadniano i odtleniano zgodnie ze standardowymi metodami opisanymi w **rozdziale 6.2**.

6.4.1. Metodyka badań stechiometrycznych

W probówce Younga do pomiarów widm NMR umieszczano naważkę badanego kompleksu w atmosferze argonu, do którego następnie wprowadzano deuterowany rozpuszczalnik i odpowiednie ilości reagentów. Widma NMR rejestrowano dla wyjściowego kompleksu przed wprowadzeniem innych reagentów oraz po ich użyciu. Postęp reakcji monitorowano w czasie.

6.4.2. Metodyka badań katalitycznych

6.4.2.1. Metodyka badań katalitycznych w układzie zamkniętym

Reakcje w układzie zamkniętym, w zależności od potrzeb, wykonywano w dwojaki sposób:

Pierwsza metoda

Badania katalityczne prowadzono w zatapianych szklanych ampułkach, w których umieszczano odpowiednie ilości katalizatora, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (np. wzorca wewnętrznego). Ampułki następnie wymrażano w ciekłym azocie zatapiano. Reakcje prowadzono w komorze cieplnej w określonej temperaturze. Po zakończeniu reakcji zawartość schładzano, a następnie analizowano za pomocą chromatografii gazowej.

Druga metoda

Badania katalityczne prowadzone prowadzono w typowych reaktorach Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne. Do reaktora wprowadzano kolejno odpowiednie ilości katalizatora, rozpuszczalnika, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (np. wzorca wewnętrznego). Następnie układ zamykano szklanym korkiem i ogrzewano w łaźni olejowej do temperatury reakcji. Proces na ogół prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Reakcje prowadzono do czasu uzyskania możliwie wysokich konwersji lub do obserwowanego zaniku aktywności katalizatora w wyżej wymienionych warunkach. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej (GC oraz GC-MS).

6.4.2.2. Metodyka badań katalitycznych w układzie otwartym

Reakcje w układzie otwartym, w zależności od potrzeb, wykonywano w dwojaki sposób:

Pierwsza procedura

Według pierwszej metody badania katalityczne prowadzono w szklanych ampułkach umieszczonych w szklanych grzebieniach zaopatrzonych w nasadkę doprowadzającą przepływający przez układ argon. W ampułkach umieszczano odpowiednie ilości katalizatora,

rozpuszczalnika, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (np. wzorca wewnętrznego). Następnie ampułki ogrzewano w łaźni olejowej do temperatury reakcji.

Druga procedura

Druga metoda dotyczyła badań katalitycznych prowadzonych w kolbach kulistych o pojemności 20 mL, zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, septum i nasadkę umożliwiającą podłączenie układu do linii próżniowo-gazowej. Do kolby wypełnionej argonem wprowadzano odpowiednie ilości katalizatora, rozpuszczalnika, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (np. wzorca wewnętrznego), a następnie układ ogrzewano do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej przy pomocy czaszy grzejnej.

Zarówno w przypadku procesu katalitycznego w ampułce jak i w kolbie, reakcje prowadzono do czasu uzyskania możliwie wysokich konwersji lub do obserwowanego zaniku aktywności katalizatora w wyżej wymienionych warunkach. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej (GC, GC-MS).

6.4.2.3. Sposób obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji

Konwersję substratów, wydajność i selektywność produktów obliczano na podstawie wyników analiz chromatogramów przed i po reakcji, uzyskanych za pomocą technik chromatografii gazowej (GC) i chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (GC-MS), korzystając z następujących wzorów:

Wzór na wyznaczenie konwersji substratów (K):

$$K = 1 - \frac{P'_A \cdot P_S}{P_A \cdot P'_S}$$

gdzie,

P'_A = pole powierzchni substratu A po reakcji.

P_A = pole powierzchni substratu A przed reakcją.

P'_S = pole powierzchni wzorca wewnętrznego po reakcji.

P_S = pole powierzchni wzorca wewnętrznego przed reakcją.

Wzór na wyznaczenie selektywności produktu (S):

$$S = \frac{P_x}{\sum_{i=1}^n P_{x_i}}$$

gdzie,

P_x = pole powierzchni produktu x.

P_{x_i} = suma powierzchni pól wszystkich produktów.

Wzór na wyznaczenie wydajności produktu (W):

$$W = K \cdot S \cdot 100\%$$

gdzie,

K = konwersja substratów

S = selektywność produktu

6.4.2.4. Sposób obliczenia energii aktywacji reakcji chemicznej.

Energię aktywacji (E_A), wyznaczono z równania Arrheniusa, w którym logarytm ze stałej szybkości reakcji jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury prowadzenia reakcji wyrażonej w Kelwinach.

Matematyczny zapis tej zależności wyraża równanie:

$$\ln k_{obs} = \ln A - E_A/RT$$

$$k_{obs} = A e^{-E_A/RT}$$

gdzie,

k_{obs} = stała szybkości reakcji w temperaturze zera bezwzględnego,

R, T = uniwersalne stałe gazowe,

A = współczynnik częstotliwości lub tzw. czynnik przedwykładniczy (przedeksponencjalny),

E_A = energia aktywacji Arrheniusa.

Wartości A oraz E_A są wyznaczone doświadczalnie. Współczynnik częstotliwości w powyższym ma wartości zmienne, które zależą od rzędu reakcji.

6.4.2.5. Wyznaczanie błędu stałej szybkości reakcji (k_{obs}) i energii aktywacji reakcji chemicznej (E_A).

Błąd wyznaczano za pomocą metody graficznej.

Procedura wyznaczenia błędu metoda graficzna:

- 1) w celu wyznaczenia niepewności pomiaru współczynnika nachylenia a narysowano dwie proste obejmujące punkty pomiarowe wraz z niepewnościami pomiaru o skrajnych nachyleniach
- 2) wyznaczono współczynniki nachylenia obu prostych a_1 i a_2 .
- 3) Niepewność maksymalna pomiaru współczynnika a jest obliczona z różnicy $\Delta a = a - a_1$ i $\Delta a = a - a_2$, (wybierano wartość większą).

6.4.3. Metodyka badań kinetycznych w układzie zamkniętym

Badania prowadzono w typowych reaktorach Schlenka o pojemności 50 mL zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne. Do reaktora, w atmosferze argonu, wprowadzano kolejno odpowiednie ilości katalizatora $[RuH(CO)Cl(PCy_3)_2]$, rozpuszczalnika, reagentów i wzorca wewnętrznego (dekanu lub dodekanu). Następnie układ reakcyjny ogrzewano w łaźni olejowej, w temperaturze badanej kinetycznie reakcji. Zmiany stężenia substratów i produktów kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej (GC) według standardowych metod, w jednakowym odstępie czasu. Próbkę do analizy GC były zamrażane w suchym lodzie.

Reakcje były powtarzane w badanym zakresie temperatur, kilkakrotnie dla każdej temperatury. Parametry kinetyczne obliczono ze średnich arytmetycznych konwersji.

6.4.4. Metodyka obliczeń kwantowochemicznych przy wykorzystaniu DFT

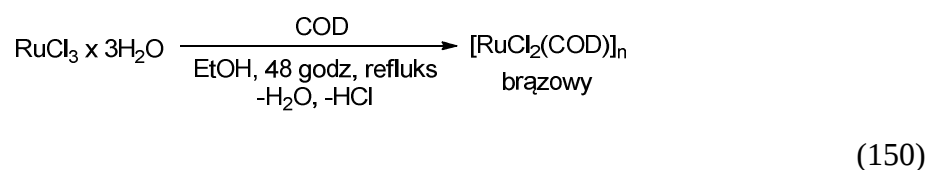
Wszystkie badane cząsteczki, geometrie potencjalnych minimów energii i punkty siodłowe zostały zoptymalizowane przy wykorzystaniu obliczeń metodą DFT (Teoria Funkcjonału Gęstości) używając kilku popularnych funkcjonałów tj. BLYP,^[194] B3LYP,^[195-197] M06^[198], i dwóch baz funkcyjnych: SDD^[199, 200] i LANL2DZ.^[201] Przeprowadzono również obliczenia częstotliwości przy tym samym poziomie wydajności teoretycznej w celu potwierdzenia wszystkich zoptymalizowanych struktur jako minimów energetycznych lub stanów przejściowych. Uwzględniono także korekty termiczne do swobodnych energii Gibbsa obliczonych w 298 K. Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu Gaussian09.^[202]

6.5. Preparatyka substratów reakcji i kompleksów metali używanych jako katalizatory

6.5.1. Synteza kompleksów rutenu

6.5.1.1. $[\{\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\}]_n\text{-[dichloro}(\eta^4\text{-1,5-cyklooktadien)ruten(II)]-polimer}$

Syntezę kompleksu przedstawia poniższy schemat:



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną zakończoną nasadką do wprowadzania gazu z zaworem olejowym oraz mieszadło magnetyczne, umieszczono 2,4 g (9,2 mmol) $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, 50 mL osuszonego i odtlenionego etanolu oraz wkroplono 2,49 g (23,0 mmol) świeżo przedestylowanego 1,5-cyklooktadienu. Całość podgrzano do temperatury wrzenia i utrzymywano ją przez 48 godzin pod stałym przepływem argonu. Podczas schładzania z roztworu wytrącił się brązowy osad, który przesączono na szklanym spieku podłączonym do pompy membranowej. Otrzymany kompleks przemywano na przemian etanolem (4 x 15-20 mL), wodą (3 x 10 mL) i eterem (2 x 15 mL), a później suszono pod próżnią. W wyniku reakcji uzyskano 2,45 g kompleksu

$[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom rutenu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR.

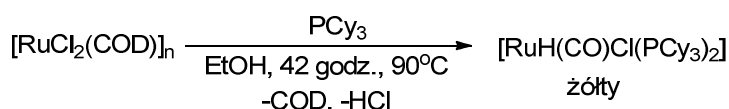
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.24$ (m, 4H, CH_2), 1.94 (m, 4H, CH_2), 4.32 (m, 4H, $=\text{CH}$) ppm.

Wyniki analizy były zgodne z danymi literaturowymi.^[203]

6.5.1.2. $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$

-[chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)]

Synteza kompleksu przebiegała jak na poniższym schemacie:



(151)

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono 1,0 g (3,57 mmol) polimeru $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]_n$, 2,05 g (7,32 mmol) tricykloheksylofosfiny oraz 40 mL osuszonego i odtlenionego etanolu (wszystkie operacje wykonano pod argonem) szczelnie zamykając układ. Zawartość podgrzano do temperatury wrzenia i intensywnie mieszając, kontynuowano syntezę przez 42 godziny. Barwa roztworu zmieniała się od brązowej, przez czerwoną, do pomarańczowej. Mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej - wytrącił się jasnożółty, drobnokrystaliczny osad. Nadmiar etanolu wraz z cyklooktadienem dekantowano, a resztę odparowano pod próżnią. Kompleks dwukrotnie przemywano na przemian etanolem (15 mL) i schłodzonym eterem dietylowym (15 mL), po czym wysuszono pod próżnią. Uzyskano 2,54 g preparatu, co stanowiło 85% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom metalu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.16$ (t, Ru- $\underline{\text{H}}$), 1.26 - 1.54 , 1.72 - 2.02 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 2.32 - 2.57 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) ppm.

^{13}C NMR (75MHz, C_6D_6): $\delta = 27.20$ ($p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.35 ($o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.45 ($m\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 34.96 ($t, J = 9.6\text{Hz}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 202.10 ($t, J_{\text{PC}} = 13.6\text{Hz}, \text{CO}$) ppm.

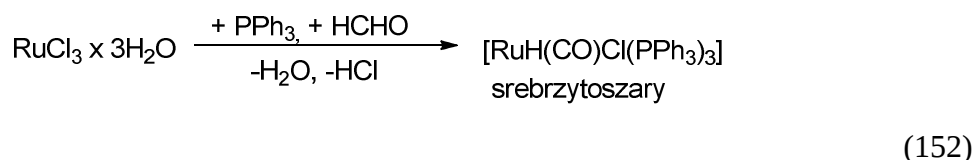
^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.85$ (s, 2PCy_3) ppm.

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi.^[204]

6.5.1.3. $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$

-[chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)ruten(II)]

Syntezę kompleksu przedstawia poniższy schemat:



W trójszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania gazu i zaworem olejowym oraz mieszadło magnetyczne, umieszczono 150 mL 2-metoksyetanolu, który odtleniono ogrzewając pod stałym przepływem argonu (20 minut). Po obniżeniu temperatury do około 50°C pobrano 25 mL rozpuszczalnika, w którym rozpuszczono 0,52 g (2,0 mmole) $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Natomiast do kolby z pozostałą ilością 2-metoksyetanolu wprowadzono 3,2 g (12,2 mmol) trifenylfosfiny i ogrzano do temperatury wrzenia. Po 10 minutach do wrzącego roztworu fosfiny dodano uprzednio przygotowany uwodniony chlorek rutenu(III) oraz 40 mL (40% wodnego roztworu) formaldehydu. Mieszaninę ponownie podgrzano do wrzenia i utrzymywano przez 20 minut, po czym pozostawiono do ostygnięcia. Wytrącony osad odsączono i przepłukano kolejno: etanolem (2 x 10 mL), wodą (3 x 10 mL), metanolem (2 x 10 mL), i heksanem (1 x 20 mL). W ten sposób przygotowany osad suszono pod próżnią. Uzyskano 1,82 g preparatu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom metalu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT IR oraz pomiaru temperatury topnienia.

^1H NMR (300MHz, C_6D_6): $\delta = -6.63$ ($dt, \text{Ru-H}$), $6.95\text{-}7.80$ ($2m, 45\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.75$ (s, 1PPh), 39.43 (d, 2PPh) ppm.

FT IR (Nujol, cm^{-1}): 1912 (ν, CO); 2030 (ν, RuH).

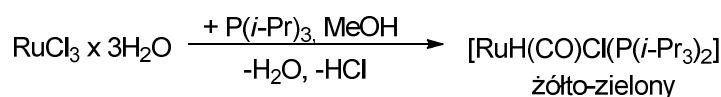
Temperatura topnienia: 209-211°C.

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi.^[205]

6.5.1.4. {RuH(CO)Cl[P(*i*-Pr)₃]₂}

-[chlorohydrydokarbonylbis(tri-izo-propylofosfina)ruten(II)]

Schemat syntezy kompleksu:



(153)

W trójszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania gazu i zaworem olejowym oraz mieszadło magnetyczne, umieszczono 75 mL metanolu, a następnie dodano do niego 2,0 g (7,65 mmol) RuCl₃×3H₂O i 6 mL (35,0 mmol) P(*i*-Pr)₃. Układ ogrzano do temperatury wrzenia roztworu i intensywnie mieszając ogrzewano przez 24 godziny. Po tym czasie układ schłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany w ten sposób roztwór przesączono przy pomocy kanuli, a otrzymany osad przepłukano kilkakrotnie metanolem i eterem dietylowym, a następnie wysuszono pod próżnią. Uzyskano 2,03 g preparatu, co stanowiło 66% wydajności teoretycznej reakcji. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ¹H NMR, ³¹P NMR oraz FT-IR.

¹H NMR (300MHz, C₆D₆): δ= - 24.34 (*t*, Ru-H), 1.15-2.55 (*m*, 15H, C₃H₇) ppm.

³¹P NMR (81 MHz, C₆D₆): δ= 57.33 (*s*, 1P(*i*-Pr)₃) ppm.

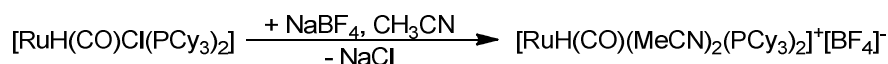
FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 1910 (*ν*, CO); 2025 (*ν*, RuH).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi.^[206]

6.5.1.5. $[\text{Ru H}(\text{CO})(\text{MeCN})_2(\text{PCy}_3)_2]^+ [\text{BF}_4]^-$

- tetrafluoroboran[diacetonitrylhydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)rutenu (II)]

Schemat syntezy kompleksu:



(154)

W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL umieszczono 0,1 g (0,14 mmol) $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ oraz 16 mg NaBF_4 następnie wprowadzono 5 mL osuszonego i odtlenionego acetonitrylu. Układ ogrzano do temperatury 80°C i intensywnie mieszając ogrzewano przez 8 godzin. Po tym czasie układ schłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany w ten sposób roztwór przesączono przez celit, który dodatkowo przemyto 20 mL acetonitrylu. Cały przesącz połączono i odparowano, uzyskując 0,103 g preparatu, co stanowiło 89% wydajności teoretycznej reakcji. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR.

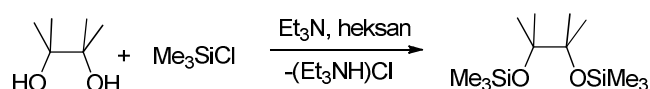
^1H NMR (300MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.16$ (t, Ru-H), 2.35 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.10-1.10 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) ppm.

^{13}C NMR (75MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.0$ (CH_3), 27.20 (*p*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.35 (*o*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.45 (*m*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 35.90 (t, $J_{\text{P,C}} = 10.5\text{Hz}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 125.4 (CN), 204.10 (t, $J_{\text{P,C}} = 13.4\text{Hz}$, CO) ppm.

^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 43.65$ (PCy_3) ppm.

6.5.2 Preparatyka 1,2-bis(trimetylosiloksy)tetrametyloetanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



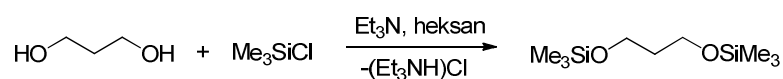
(155)

W kolbie trójszyjnej okrągłodennej o pojemności 1000 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i nasadkę do wprowadzenia gazu z zaworem olejowym umieszczono 10 g pinakolu (84,6 mmol), 330 mL przedestylowanego i odgazowanego pentanu i 350 mL przedestylowanej i odgazowanej trietyloaminy. Następnie do tak przygotowanego układu wkroplono w porcjach 32,15 mL trimetylochlorosilanu. Reakcję prowadzono 24 godziny i obserwowano wydzielenie się białego osadu $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$. Mieszaninę poreakcyjną przesączono na lejku Büchnera, pozostały osad przemyto dwoma porcjami pentanu (po 25 mL). Otrzymany przesącz zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (odparowując większość rozpuszczalnika) i następnie poddano destylacji prostej oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*). Otrzymano bezbarwną ciecz 2,2,4,4,5,5,7,7-oktametylo-3,6-dioksa-2,7-disilanooktanu z wydajnością izolacyjną 71%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy chromatograficznej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 262(M^+ 30), 173(100), 147(22) 130(48). 83(57), 73(64).

6.5.3. Preparatyka 1,3-bis(trimetylosiloksy)propanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(156)

Synteza 2,2,8,8-tetrametylo-3,7-dioksa-2,8-disilanonanu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.2. Wydajność izolacyjna produktu wynosiła 82%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy chromatograficznej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 220(M^+ 37), 132(100), 117(28), 133(21), 130(48), 116(27), 101(17), 83(57), 73(64).

6.5.4. Preparatyka 1,2-bis(trimetylosiloksy)etanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



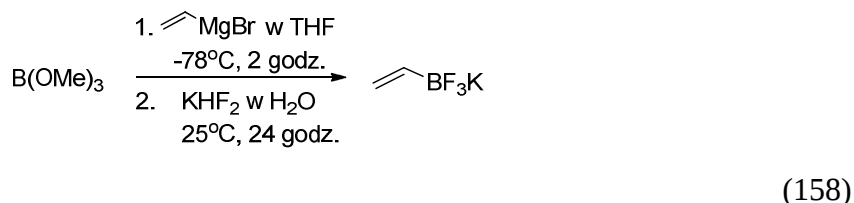
Synteza 2,2,7,7-tetrametylo-3,6-dioksa-2,7-disilanooktanu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.2. Wydajność izolacyjna produktu wynosiła 79%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy chromatograficznej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 206(M⁺32), 118(100), 103(16), 89(32), 83(57), 73(64).

6.5.5. Preparatyka związków boru

6.5.5.1 Preparatyka winylotrifluoroboranu potasu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



Do mieszaniny 5 g (48 mmol) estru metylowego kwasu ortoborowego i 63 mL THF umieszczonej w kolbie trój szyjnej o pojemności 250 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, nasadkę do wprowadzania gazów z zaworem olejowym i chłodnicę zwrotną dodano 4,21 g (32 mmol) bromku winylomagnezowego. Reakcję prowadzono w czasie 2 godzin w temperaturze -78°C, intensywnie mieszając. Następnie, po ogrzaniu naczynia reakcyjnego do temperatury pokojowej, do klarownego roztworu dodano wodny 3-molowy roztwór difluorowodoru potasu 14,8 g (189 mmol) obserwując stopniowe wytrącanie się białego ciała stałego. Po upływie 24 godzin ciecz z nad osadu odparowano, a biały osad wyekstrahowano acetonem w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i przesączono na gorąco. Po odparowaniu acetonu otrzymano 4,05 g (30 mmol) winylotrifluoroboranu potasu z wydajnością 82%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR.

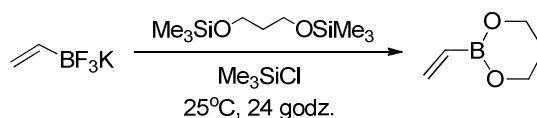
^1H NMR (400MHz, C_6D_6): δ = 2.13-5.22 (m, 2H, CH_2 =) 5.84-5.69 (m, 1H, $=\text{CH}$) ppm.

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6): δ = 146.2(br); 121.6 ppm.

^{11}B NMR (96MHz, C_6D_6): δ = 6.87 (J = 51 Hz) ppm.

6.5.5.2. Preparatyka 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(159)

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 mL zawierającej 3,12 g (23 mmol) winylotrifluoroboranu potasu zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego dodano 23 mL odtlenionego acetonu oraz 5,14 g (23 mmol) 1,3-bis(trimetylosiloksy)propanu. Następnie do jasnożółtego roztworu dodawano kroplami 5,06 g (46 mmol) chlorotrimetylosilanu, obserwując jednoczesne wytrącenie się białego osadu ciemniejącego z upływem czasu. Po zakończeniu reakcji oddzielono ciało stałe od cieczy na drodze sączenia, a przesącz poddano destylacji prostej oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), uzyskując 1,8 g (16 mmol) 2-winylo-1,3,2-dioksaborinanu, co stanowiło 70% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, oraz chromatograficznej GC-MS.

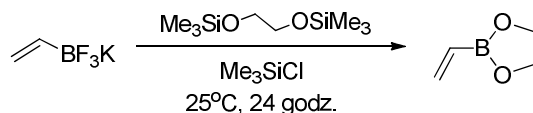
^1H NMR (300MHz, C_6D_6): δ = 1.22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.53 (t, 4H, CH_2O), 5.91 (br, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$), 6.09 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.5 Hz, 13.4 Hz), 6.36 (dd, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H-H})}$ = 19.4 Hz, 4.3 Hz) ppm.

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6): δ = 27.6 (OCH_2), 61.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 134.2 ($\text{BCH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] : 111($\text{M}^+ - 1$, 100), 85(27), 67(64), 54(57).

6.5.5.3. Preparatyka 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(160)

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego zawierającej 3,62 g (27 mmol) winylotrifluoroboranu potasu dodano 27 mL odtlenionego acetonu oraz 5,57 g (27 mmol) 1,2-bis(trimetylosiloksy)etanu. Następnie do jasnożółtego roztworu dodawano kroplami 5,94 g (54 mmol) chlorotrimetylosilanu, obserwując jednocześnie wytrącenie się białego osadu ciemniejącego z upływem czasu. Po zakończeniu reakcji oddzielono ciało stałe od cieczy na drodze sączenia. Przesącz poddano destylacji prostej oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), uzyskując 2,06 g (21 mmol) 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu pod postacią bezbarwnego, klarownego roztworu, co stanowiło 77% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz chromatograficznej GC-MS.

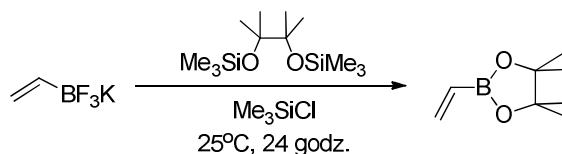
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 3.57 (s, 4H, CH_2O), 5.95 (br, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$), 6.07 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.4 Hz, 13.5 Hz), 6.38 (dd, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.5 Hz, 3.8 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 65.6 (CH_2O), 137.7 ($\text{BCH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 98($\text{M}^+ - 1$, 10), 83(31), 49(100).

6.5.5.4 Preparatyka tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(161)

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego zawierającej 4,13 g (30 mmol) winylotrifluoroboranu potasu dodano 30 mL odtlenionego acetonu oraz 5,57 g (30 mmol) 1,2-bis(trimetylosiloksy)tetrametyloetanu. Następnie do jasnożółtego roztworu dodawano kroplami 6,60 g (60 mmol) chlorotrimetylosilanu, obserwując jednoczesne wytrącenie się białego osadu ciemniejącego z upływem czasu. Po zakończeniu reakcji oddzielono ciało stałe od cieczy na drodze sączenia, a przesącz poddano destylacji prostej oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), uzyskując 2,5 g (16 mmol) 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu, co stanowiło 70% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz chromatograficznej GC-MS.

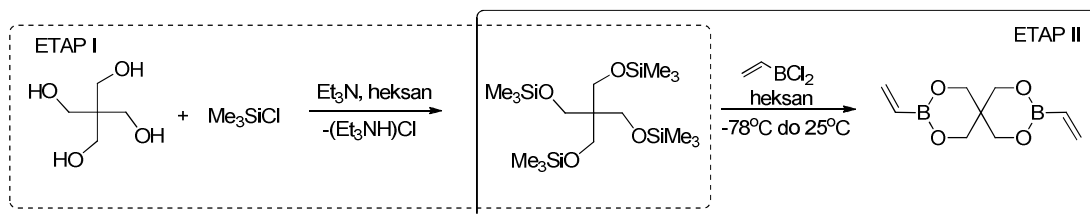
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.18 (s, 12H, CH_3), 6.01 (br, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$), 6.11 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.2 Hz, 13.3 Hz), 6.32 (dd, 1H, $\text{CHH}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.2 Hz, 4.1 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 22.3 (CH_3), 80.2 (B(OC CH_3)), 138.2 (B-CH= CH_2) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 154(9), 139(100), 112(28), 97(26), 85(37), 68(70), 55(38).

6.5.5.5. Preparatyka 3,9-diwinilo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[iro[5.5]undekanu

Związek według poniższej procedury został zsyntetyzowany przez dr inż. Jędrzeja Walkowiaka.



(162)

Etap I:

Do zawiesiny 10,8 g pentaerytrytolu (79 mmol) w 200 mL heksanu umieszczonych w kolbie trójszyjnej o pojemności 1000 mL, zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania argonu z zaworem olejowym i chłodnicę zwrotną wkraplano, roztwór 86,2 g chlorotrimetylosilanu (790 mmol) i 80 g trietyloaminy (795 mmol) w 150 mL heksanu. Układ intensywnie mieszano przez 18 godzin, a następnie, w celu wyizolowania produktu, odsączono osad powstałego chlorowodoru trietyloaminy i przemyto go dwiema porcjami heksanu (po 50 mL). Z połączonych frakcji organicznych oddestylowano pod próżnią rozpuszczalnik. Otrzymano oleisty bezbarwny produkt z wydajnością 70% - 23,4 g (55 mmol), którego strukturę potwierdzono analizami ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, GC-MS, a wyniki wykazały zgodność z danymi literaturowymi.^[206]

^1H NMR (300MHz, C_6D_6): δ = 0.13 (s, 36H, OSiCH_3), 3.62 (s, 8H, $\text{C}(\text{CH}_2)_4$) ppm.

^{13}C NMR (75MHz, C_6D_6): δ = -0.18 (OSiCH_3), 47.7 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$), 60.2 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$) ppm.

^{29}Si NMR (79MHz, C_6D_6): δ = 19.2 (OSiMe_3) ppm.

MS (EI) [m/z (%): 335(M^+ -90, 1), 244(13), 229(18), 215(5), 191(100), 155(27), 147(18), 131(3), 103(6), 83(43), 73(43).

Etap II

Do trójszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 500 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, nasadkę do wprowadzania argonu i zawór olejowy wprowadzono 100 mL heksanu i 18,7 g tetrakis(trimetylosiloksy)neopentanu (44 mmole), a następnie mieszaninę schłodzono do -78°C . Do tak przygotowanego układu wkraplano roztwór 10,5 g dichlorowinyloboranu

(97 mmol) w 50 mL heksanu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 30°C. Po zakończeniu procesu oddestylowano pod próżnią rozpuszczalnik i powstały chlorotrimetylosilan. Otrzymano 8,4 g (40 mmol) 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-dibora-spiro[5.5]undekan z wydajnością 92% w postaci białego proszku.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ= 3.25 (s, 8H, C(CH₂)₄), 5.91 (dd, 2H, HHC=CHB, *J*_(H,H) = 4.6 Hz, 13.4 Hz), 6.02 (dd, 2H, H₂C=CHB, *J*_(H,H) = 13,4 Hz, 19, 0 Hz), 6.34 (dd, 2H, HHC=CHB, *J*_(H,H) = 4.7 Hz, 19.1 Hz) ppm.

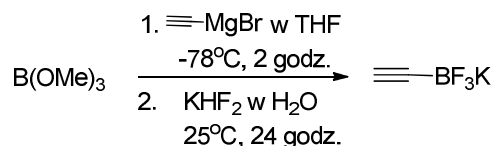
¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ= 36.1 (C(CH₂)₄), 64.4 (C(CH₂)₄), 135.5 (H₂C=CHB) ppm.

¹¹B NMR (96MHz, C₆D₆): δ= 36.3 ppm.

MS (EI) [m/z (%]): 209 (M⁺+1, 2), 179(3), 165(2), 136(98), 109(100), 96(19), 81(36), 69(32), 55(75).

6.5.5.6. Etynylotrifluoroboran potasu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(163)

Do mieszaniny 6,36 g metylowego estru kwasu ortoborowego i 40 mL THF umieszczonej w kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, nasadkę do wprowadzania gazów z zaworem olejowym i chłodnicę zwrotną dodano 80 mL 0,5M roztworu bromku etynylomagnezowego w THF-ie. Reakcję prowadzono w czasie 3 godzin w temperaturze -78°C, intensywnie mieszając. Następnie, po ogrzaniu naczynia reakcyjnego do temperatury pokojowej i upływie jednej godziny, do klarownego roztworu dodano wodny 3 molowy roztwór difluorowodoru potasu 18,8 g (241 mmol) obserwując stopniowe wytrącanie się żółto-pomarańczowego ciała stałego. Po upływie 24 godzin ciecz z nad osadu odparowano, a żółto-pomarańczowy osad wyekstrahowano acetonem w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i przesączono na gorąco. Po odparowaniu acetonu otrzymano 4,28 g etynylotrifluoroboranu potasu z wydajnością 79%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 2.80 (s, 1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$) ppm.

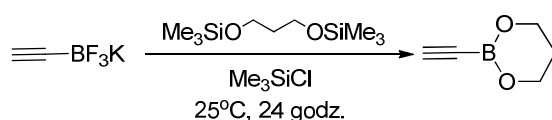
^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ = 74.8 ($\text{CH}\equiv\text{C}$), 107.2 ($\text{CH}\equiv\text{CB}$) ppm.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 6.77 (J = 51 Hz) ppm.

Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi.^[79]

6.5.5.7. Preparatyka 2-etynylo-1,3,2-dioksaborinanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(164)

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego zawierającej 3 g (23 mmol) etynylotrifluoroboranu potasu dodano 25 mL odtlenionego acetonu oraz 5,14 g (23 mmol) 1,3-bis(trimetylosiloksy)propanu. Następnie do jasnożółtego roztworu dodawano kroplami 5,06 g (46 mmol) chlorotrimetylosilanu, obserwując jednoczesne wytrącenie się żółtobiałego osadu ciemniejącego z upływem czasu. Po zakończeniu reakcji oddzielono ciało stałe od cieczy na drodze sączenia, a przesącz poddano destylacji prostej (obserwano skraplanie destylatu będącego produktem w temperaturze 30-48°C) oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), uzyskując 1,82 g 2-etynylo-1,3,2-dioksaborinanu, co stanowiło 72% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, oraz chromatograficznej GC-MS.

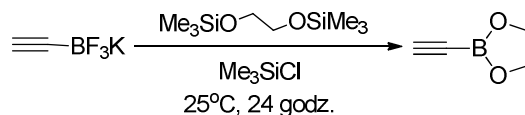
^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.53 (t, 4H, CH_2O), 2.83 (s, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ = 27.5 (OCH_2), 61.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 76.0 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$), 106.8 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] : 109($\text{M}^+ -1$, 100), 84(29), 65(68), 52(59).

6.5.5.8. Preparatyka 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(165)

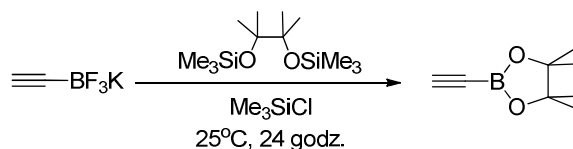
Synteza 2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.5.7., dając produkt w ilości 77% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 2.83 (s, 1H, CH), 4.01 (s, 4H, CH_2O) ppm.

^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ = 63.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 74.2 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$), 106.8 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$) ppm.

6.5.5.9. Preparatyka 4,4,5,5-tetrametylo-2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(166)

Synteza 4,4,5,5-tetrametylo-2-etynylo-1,3,2-dioksaborolanu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.5.7., dając produkt w ilości 73% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (s, 12H, CH_3), 2.84 (s, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ = 24.2 (CH_3), 74.2 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$), 89.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 106.8 ($\text{BC}\equiv\text{CH}$) ppm.

6.5.6. Preparatyka związków germanu

6.5.6.1 Preparatyka chlorotrietylogermananu

Otrzymanie chlorotrietylogermananu prowadzono według poniższego schematu reakcji:

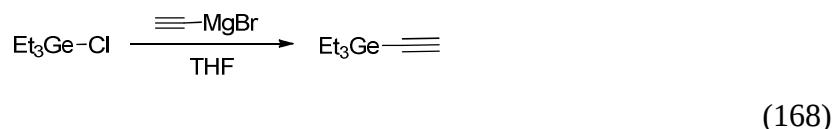


W naczyniu Schlenka o pojemności 25mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 1,028 g chlorku glinu (7,71 mmol) i 1,5 mL (7,71 mmol) tetraetylogermananu. Układ reakcyjny chłodzono w łaźni wodnej. Następnie do roztworu dodawano kroplami 0,8 mL (11,3 mmol) chlorku acetylu. Reakcję prowadzono przez dwie godziny w temperaturze pokojowej a następnie przez 1,5 godziny w 50°C. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną poddano destylacji prostej oraz destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), uzyskując 1,51 g chlorotrietylogermananu, co stanowiło 83% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy chromatograficznej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 167(M⁺, -C₂H₅, 100), 159(12), 130(14), 137(56), 109 (21), 101(17), 89(12).

6.5.6.2. Preparatyka trietyloetynylogermananu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu, umieszczono 60 mL osuszonego i odtlenionego THF. Następnie do układu wprowadzono 2,46 g (12,06 mmol)

chlorotrietylogermananu (Et_3GeCl). Do otrzymanej mieszaniny powoli wkraplano 29 mL 0,5M roztworu bromku etynylomagnezowego ($\text{CH}\equiv\text{CMgBr}$). Zawartość kolby podgrzano do temperatury 45°C i intensywnie mieszając termostatowano przez 24 godziny. Po tym czasie układ schłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany produkt izolowano dwoma metodami

Procedura I

Aby rozłożyć nadmiar związku Grignarda do układu dodano 2 mL wody, a następnie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza. Produkt ekstrahowano w układzie woda - eter dietylowy. Warstwę organiczną suszono przez 24 godziny nad chlorkiem wapnia (CaCl_2), po czym poddano destylacji frakcyjnej. Etynylotrietylogermanan stanowił frakcję wrzącą w zakresie temperatur $112\text{--}115^\circ\text{C}$.

Procedura II

Oddestylowano z mieszaniny reakcyjnej znaczną część rozpuszczalnika (THF) znad osadu. Tak zagęszczony układ przelano w porcjach do 50 mL kolby okrągłodennej i poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu. Zawartość produktu w otrzymanych frakcjach określono za pomocą chromatografii gazowej (GC). Frakcje z produktem złączono i przedestylowano za pomocą destylacji prostej w atmosferze gazu obojętnego.

Procedura II umożliwiła otrzymanie produktu z wyższą wydajnością izolacyjną niż metoda strąceniowa (Procedura I).

Uzyskano 1,82 g preparatu, co stanowiło 82% wydajności teoretycznej reakcji. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz GC-MS.

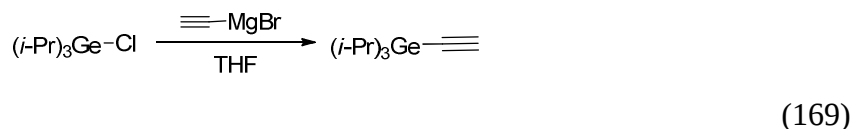
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (q, 6H, GeCH_2CH_3), 1.09 (t, 9H, GeCH_2CH_3), 2.28 (s, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 5.67 (GeCH_2CH_3), 8.96 (GeCH_2CH_3), 87.67 ($\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$), 93.11 ($\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm

MS (EI) [m/z (%)] = 157 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 100), 129 (89), 113 (3), 99 (43), 89 (11), 73 (7).

6.5.6.3. Preparatyka etynylotriizopropylogermananu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



Synteza triizopropylotynlogermananu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.6.2., izolacja wg procedurę II dała produkt reakcji w wysokości 79% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz GC-MS.

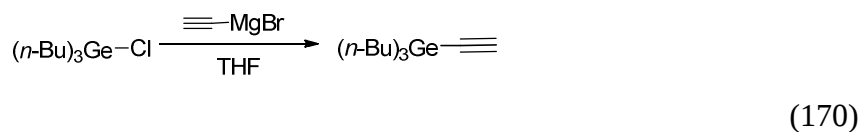
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (*d*, 18H, $\text{GeCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.78 (*m*, 9H, $\text{GeCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.31 (*s*, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.67 ($\text{GeCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.94 ($\text{GeCH}(\text{CH}_3)_2$), 87.77 ($\text{Ge-C}\equiv\text{CH}$), 93.23 ($\text{Ge-C}\equiv\text{CH}$) ppm.

MS (EI) [*m/z* (%)] = 184 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 100), 158(21), 140 (89), 115 (5), 98 (47), 73 (7).

6.5.6.4. Preparatyka tri(*n*-butylo)etynlogermananu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



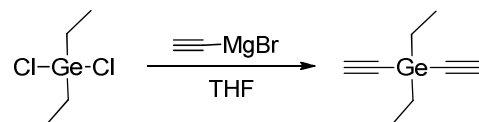
Synteza tri(*n*-butylo)etynlogermananu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.6.2., izolacja procedurą II dała produkt reakcji w ilości 77% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (*t*, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J_{(\text{H,H})} = 7.9$ Hz), 1.31-1.35 (*m*, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J_{(\text{H,H})} = 8.9$ Hz), 2.43 (*s*, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.26 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.93 (GeCH_2CH_2), 23.98 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 87.82 ($\text{Ge-C}\equiv\text{CH}$), 93.17 ($\text{Ge-C}\equiv\text{CH}$) ppm.

6.5.6.5. Preparatyka dietynylodietylogermananu

Syntezę przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



(171)

Synteza dietylodietynylogermananu została przeprowadzona analogicznie do procedury opisanej w punkcie 6.5.6.2. Izolacja procedurą II dała produkt reakcji w ilości 82% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz GC-MS.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.08 (q, 4H, GeCH_2CH_3), 1.16 (t, 6H, GeCH_2CH_3), 2.37 (s, 1H, CH) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 8.22 (GeCH_2CH_3), 8.56 (GeCH_2CH_3), 83.88 ($\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$), 93.75 ($\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

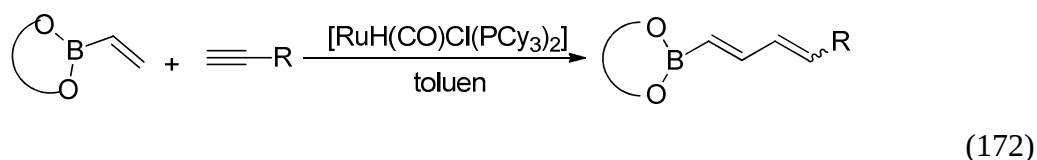
MS (EI) [m/z (%)] = 153 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$, 100), 125(53), 111(3), 99(28), 74(10).

6.6. Preparatyka etynylosiloksylseskwioksanów

Wszystkie etynylosiloksylseskwioksany zostały zsyntetyzowane zgodnie z procedurą opisaną w doniesieniach literaturowych.^[190]

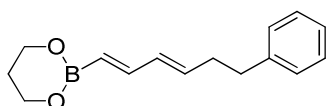
6.7. Preparatyka sfunkcjonalizowanych 1-boryłopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze reakcji kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami

Reakcje kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi alkinami prowadziły do otrzymania dwóch izomerów boryłopodstawionych buta-1,3-dienów, ze zdecydowaną przewagą związku o geometrii wiązań (1*E*),(3*E*). Szereg syntez przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji:



Wszystkie procesy syntetyczne wykonywano w układach zamkniętych, w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów i rozpuszczalników.

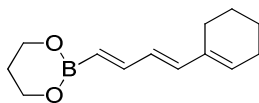
(1*E*,3*E*)- 1-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)-6-fenylheksa-1,3-dien (1);



W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 1,2 mg (0,017 mmol) kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, 2,5 mL przedestylowanego i odtlenionego toluenu, 4-fenylbut-1-yn (0,11 g, 0,8 mmol) oraz 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan (0,34 g, 3 mmol). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 90°C. Syntezę prowadzono przez 48 godzin. Nadmiar boranu i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią, a końcowy produkt został wyizolowany za pomocą kolumny z żelalem krzemionkowym stosując jako eluent *n*-heksan. Otrzymano 0,163 g produktu w postaci żółtawego oleju. Wyzolowana ilość (1*E*,3*E*)- 1-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)-6-fenylheksa-1,3-dien stanowi 78% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR oraz spektrometrii masowej GC-MS.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.97 (*m*, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})} = 5.4$ Hz), 2.36 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $J_{(\text{H,H})} = 7.2$ Hz), 2.52 (*t*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $J_{(\text{H,H})} = 7.2$ Hz), 4.05 (*t*, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})} = 5.5$ Hz), 5.25 (*d*, 1H, $\text{BCH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})} = 4.3$ Hz), 5.72 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})} = 10.2$ Hz, 19.2 Hz), 5.87 (*d*, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})} = 10.3$ Hz), 6.02 (*dd*, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-$, $J_{(\text{H,H})} = 4.5$ Hz, 19.4 Hz), 7.15 (*m*, 3H, *m,p*- C_6H_5), 7.25 (*m*, 2H, *o*- C_6H_5) ppm.

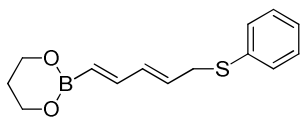
MS (EI) [*m/z* (%)] = 242(M^+ 100), 241(16), 227(13), 157(65), 144(53), 131(39), 117(32), 91(68), 77(19), 65(27).

(1E,3E)-1-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)-4-cykloheks-1-en-1-ylo)buta-1,3-dien (2);

Związek został zsyntetyzowany według procedury analogicznej jak dla produktu **(1)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 90°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu wynosiła 77%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.61(m, 4H, C_6H_{10} , $J_{(H,H)} = 4.2$ Hz), 1.95 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 2.1 (q, 2H, C_6H_{10} , $J_{(H,H)} = 4.2$ Hz), 2.15 (m, 2H, C_6H_{10} , $J_{(H,H)} = 4.0$ Hz) 4.05 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 5.19 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(H,H)} = 13.5$ Hz), 5.42 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(H,H)} = 7.3$ Hz), 5.79 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(H,H)} = 13.4$ Hz, 19.2 Hz), 6.20 (t, 1H, C_6H_{10} , $J_{(H,H)} = 4.3$ Hz), 7.05 (dd, 1H, $\text{BCH}=\text{CH}-$, $J_{(H,H)} = 7.4$ Hz, 19.0 Hz) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] = 218 (M^+ 100), 217(30), 189(10), 176(16), 175(23), 133(19), 120(22), 107(27), 103(15), 91(68).

(1E,3E)-1-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)-5-(fenylotio)penta-1,3-dien (3);

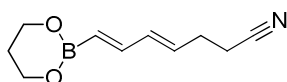
Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury jak dla produktu **(1)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowych reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 90°C przez 72 godzin. Wydajność izolacyjna produktu 62%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.92 (m 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 3.77 (d, 2H, CH_2S , $J_{(H,H)} = 6.17$ Hz), 4.05 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 5.50 (d, 1H,

B-CH=CH, $J_{(H,H)} = 4.4$ Hz), 5.38 (m, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)} = 13.5$ Hz), 5.77 (dd, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)} = 13.8$ Hz, 19.2 Hz), 6.05 (dd, 1H, B-CH=CH-, $J_{(H,H)} = 4.7$ Hz, 19.3 Hz), 7.26 (m, 3H, *m,p*-C₆H₅) 7.32 (m, 2H, *o*-C₆H₅) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] = 259(M⁺ 100), 162(21), 150(36), 136(21), 111(10), 109(16), 91(15), 77(12), 51(12).

(4E,6E)-7-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)hepta-4,6-dienonitryl (4);

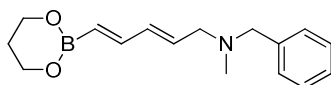


Związek został zsyntetyzowany według procedury identycznej jak dla produktu **(1)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 90°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu 79%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ= 1.95 m_q, 2H, BOCH₂CH₂CH₂O, $J_{(H,H)} = 5.6$ Hz), 2.37 (m, 2H, CH₂CH₂CN, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz), 2.51 (t, 2H, CH₂CH₂CN, $J_{(H,H)} = 7.3$ Hz), 4.03 (t, 4H, BOCH₂CH₂CH₂O, $J_{(H,H)} = 5.6$ Hz), 5.25 (d, 1H, B-CH=CH $J_{(H,H)} = 7.5$ Hz), 5.47 (dd, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)} = 13.6$ Hz, 19.2 Hz), 5.87 (d, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)} = 13.6$ Hz), 6.02 (dd, 1H, B-CH=CH-, $J_{(H,H)} = 7.2$ Hz, 19.6 Hz) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] = 205(M⁺ 64), 191(59), 165(36), 146(11), 120(27), 107(28), 91(79), 80(100), 77(19), 67(12), 54(17).

(2E,4E)-N-benzylo-N-5-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)-2,4-dienylo-N-metylopenta-1-amina (5);

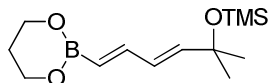


Związek został zsyntetyzowany według procedury identycznej jak dla produktu **(1)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 90°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu 80%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.97 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 2.14 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$) 3.02 (d, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-C}$ $J_{(\text{H,H})}$ = 3.0 Hz), 3.94 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 4.0 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.4 Hz), 5.15 (d, 1H, B-CH=CH $J_{(\text{H,H})}$ = 5.7 Hz), 5.76 (dd, 1H, -CH=CH-C , $J_{(\text{H,H})}$ = 13.5 Hz, 19.3 Hz), 5.87 (d, 1H, -CH=CH-C , $J_{(\text{H,H})}$ = 13.3 Hz), 6.02 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(\text{H,H})}$ = 5.7 Hz, 19.5 Hz), 7.18 (m, 3H, $m,p\text{-C}_6\text{H}_5$) 7.27 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] = 271(M^+ 14), 194(21), 186(45), 173(100), 160(23), 151(20), 147(15), 137(20), 96(31), 91(75), 65(20).

((3E,5E)-6-(1,3,2-dioksaborinan-2-yl)-2-metyloheksa-3,5-dien-2-yl)oksy)trimetylosilan (6);



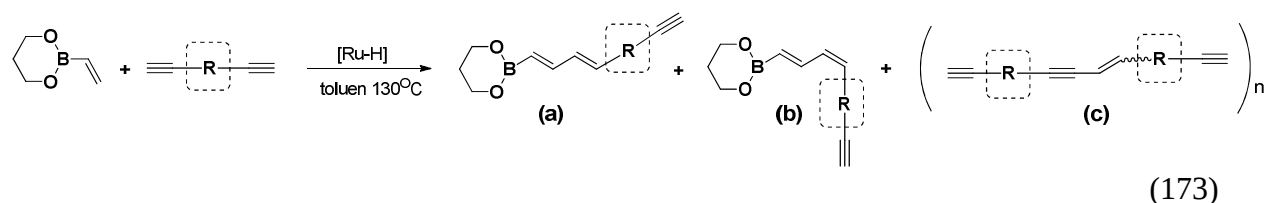
Związek został zsyntetyzowany według procedury identycznej jak dla produktu **(1)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 90°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu 82%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}$), 1.92 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.2 Hz), 4.04 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.2 Hz), 5.17 (d, 1H, B-CH=CH $J_{(\text{H,H})}$ = 4.3 Hz), 5.76 (dd, 1H, -CH=CH-C , $J_{(\text{H,H})}$ = 13.5 Hz, 19.1 Hz), 5.30 (m, 1H, -CH=CH-C , $J_{(\text{H,H})}$ = 5.8 Hz), 6.02 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(\text{H,H})}$ = 4.0 Hz, 19.3 Hz) ppm.

MS (EI) [m/z (%)] = 286(M^+ 17), 253(62), 195(14), 179(25), 159(49), 136(32), 120(16), 117(20), 91(39), 79(10), 47(13), 45(35).

6.8. Produkty reakcji kodimeryzacji terminalnych diynów z winyloboranami, katalizowanej kompleksami [Ru]-H

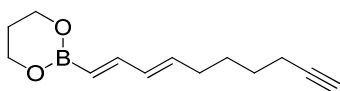
Reakcje kodimeryzacji terminalnych dialkinów z winyloboranami katalizowane kompleksami [Ru]-H prowadzono zgodnie z poniższym schematem procesu:



Podczas prowadzenia procesu nie zaobserwowano wpływu stosunku molowego reagentów na ilość produktów podstawionych jedną lub dwiema grupami borylowymi. Produktami reakcji są trzy związki - dwa izomery monopodstawionego alkinu (**a**, **b**) oraz produkt polimeryzacji alkinu (**c**). Mimo że powstanie produktu homosprzęgania alkinu (**c**) jest obserwowane podczas prowadzenia reakcji powyżej 100°C, dopiero zastosowanie temperatury 130°C okazało się niezbędne dla uzyskania pożądanego produktu - borylopodstawionego etynylobutadienu, ze zdecydowaną przewagą związku o geometrii wiązań (1*E*),(3*E*).

Wszystkie reakcje wykonywano w układach zamkniętych, w atmosferze argonu, używając osuszonych oraz odtlenionych substratów i rozpuszczalników.

(1*E*,3*E*)-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)deka-1,3-dien-9-yn (7);



W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 13 mg (0.018 mmol) kompleksu [RuH(CO)Cl(PCy₃)₂], 3 mL przedestylowanego i odtlenionego toluenu, 0,096 g okt-1,7-diynu (0,9 mmol) oraz 0,3 g 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan (2,7 mmol). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 130°C. Syntezę prowadzono przez 48 godziny. Nadmiar boranu i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Otrzymaną mieszaninę produktów poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (z ang. *trap to trap*), w wyniku której możliwe było oddzielenie produktu kodimeryzacji od polimeru powstałego podczas homosprzęgania alkinu. Otrzymano 0,135 g produktu w postaci żółtawego oleju co

stanowi 69% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.8 Hz), 1.42 (m, 2H, CH_2CH_2 , $J_{(\text{H,H})}$ = 3.8 Hz), 1.90 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.2 Hz), 2.21 (m, 2H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.7 Hz), 2.49 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.8 Hz), 2.85 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.04 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.2 Hz), 5.59 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 4.1 Hz), 5.79 (dd, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.7 Hz, 18.4 Hz), 6.00 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.7 Hz), 6.17 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.7 Hz, 4.1 Hz) ppm.

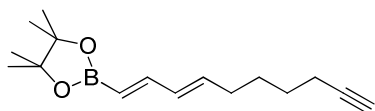
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 17.9 ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2$), 28.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 33.0 ($=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 68.2 ($\text{CH}\equiv\text{CH}$), 128.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 136.7 ($\text{CH}=\text{CH}$), 150.2 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 26.6 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 218 (24), 208 (100), 194 (32), 178 (36), 166(12), 152(16), 138(52), 96 (64), 91(39), 71(10), 47(15), 45(25).

1(1E,3E)-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)deka-1,3-dien-9-yn (8);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury jak dla produktu (7). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godziny. Wydajność izolacyjna produktu 65%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (s, 12H, $\text{BOCH}_2(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.9 Hz), 1.40 (m, 2H, CH_2CH_2 , $J_{(\text{H,H})}$ = 3.9 Hz), 2.24 (m, 2H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.9 Hz), 2.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.9 Hz), 2.83 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.61 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.2 Hz), 5.76 (dd, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.7 Hz, 17.6 Hz), 6.02 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.8 Hz), 6.19 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.2 Hz, 4.9 Hz) ppm.

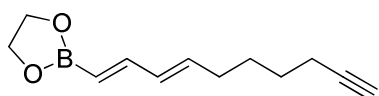
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.9 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.2 ($=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 83.4 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 88.9 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 129.0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 137.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 142.2 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 26.5 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: [M^+ CH_3], 246 (100), 232 (46), 218 (26), 204 (56), 178 (23), 166(11), 152(10), 138 (45), 96 (56), 91(39), 71(11), 47(18), 45(21).

(1*E*,3*E*)-(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)deka1,3-dien-9-yn (9);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury jak dla produktu (7). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godziny. Wydajność izolacyjna produktu 62%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR oraz analizy chromatograficznej GC-MS.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.30 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.7 Hz), 1.45 (*m*, 2H, CH_2CH_2 , $J_{(\text{H,H})}$ = 3.7 Hz), 2.28 (*m*, 2H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.7 Hz), 2.55 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 3.6 Hz), 2.86 (*s*, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.20 (*s*, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.63 (*d*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 4.8 Hz), 5.77 (*dd*, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.7 Hz, 17.7 Hz), 6.04 (*d*, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.7 Hz), 6.22 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.5 Hz, 4.6 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.2 ($=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 66.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 83.4 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 129.0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 137.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 142.2 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

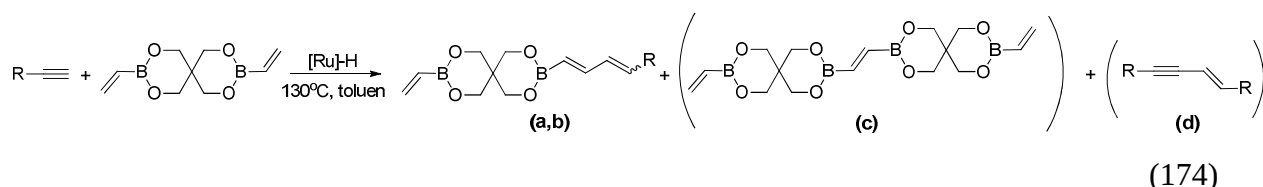
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 26.4 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 204(100), 178 (74), 166(22), 152(15), 138 (47), 96 (59), 91(42), 71(10), 47(16), 45(22).

6.9. Funkcjonalizacja 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu na drodze procesu kodimeryzacji

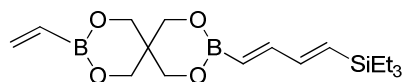
Poniższy schemat przedstawia reakcję kodimeryzacji 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu z terminalnymi alkinami:



Przebieg tej reakcji obserwuje się dopiero w temperaturze 130°C i wyższej. Warunki te niestety sprzyjają również procesowi homosprzęgania alkinu z utworzeniem produktu **(d)**. Obserwowano jedynie produkty monpodstawienia 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu. Głównymi produktami otrzymywanymi podczas tego procesu syntetycznego są związki **(a)**, **(b)** (z preferencją izomeru (E),(E) - **(a)**) oraz, wytrącający się w postaci białego osadu, produkt homosprzęgania 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanu **(c)**.

Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów oraz rozpuszczalników.

Preparatyka (1E,3E)-1-(trietylosililo)-4-(9-winylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekanylo)buta-1,3-dienu (10);



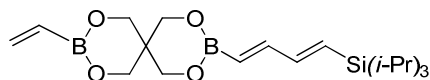
W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne i w atmosferze argonu umieszczono 72 mg (0,01 mmol) kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, 3 mL przedestylowanego i odtlenionego toluenu, trietylo(etynilo)silan (0,175 g, 1,25 mmol) oraz 3,9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[5.5]undekane (0,1 g, 0,5 mmol). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 130°C. Syntezę prowadzono przez 72 godziny. Mieszaninę reakcyjną zlano znad wytrąconej białej soli będącej produktem homosprzęgania spiroboranu, a następnie odparowano pod próżnią. Otrzymaną mieszaninę produktów poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego

(z ang. *trap to trap*), w wyniku której możliwe było oddzielenie produktu kodimeryzacji od produktu homosprzęgania alkinu. Otrzymano 0,29 g produktu w postaci białego osadu. Wyizolowana ilość ((1*E*,3*E*)-1-(trietynylosilano)-4-(9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-dibora spiro[5.5]undekanylo)buta-1,3-dien) stanowiła 52% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 0.62 (q, 6H, SiCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz), 0.93 (t, 9H, SiCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz), 3.87 (s, 8H ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$), 5.72 (d, 1H, $\text{BCH}=\text{CH}$ $J_{(\text{H,H})} = 18.2$ Hz), 5.93 (dd, 1H, $\text{HHC}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 4.4$ Hz, 13.6 Hz), 6.02 (dd, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 13.6$ Hz, 19.4 Hz), 6.12 (d, 1H, $\text{SiCH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})} = 19.6$ Hz), 6.33 (dd, 1H, $\text{HHC}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 4.5$ Hz, 19.1 Hz), 6.64 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CHSi}$, $J_{(\text{H,H})} = 11.2$ Hz, 19.7 Hz), 7.09 (dd, 1H, $-\text{B-CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})} = 11.5$ Hz, 18.2 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 3.5 (SiCH_2CH_3), 7.4 (SiCH_2CH_3), 36.3 (CCH_2), 64.0 (CCH_2), 136.2 ($\text{CH}_2=\text{CHB}$), 137.4 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 146.9 ($\text{B-CH}=\text{CH}$), 152.7 ($\text{HC}=\text{CHSi}$) ppm. W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-(tri(izo-propylo)sililo)-4-(9-diwinyl-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diborasp[iro[5.5]undekanylo)buta-1,3-dien) (**11**);

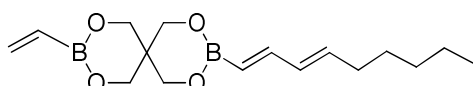


Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (**10**). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godziny. Wydajność izolacyjna produktu wyniosła 54%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (d, 18H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{(\text{H,H})} = 7.2$ Hz), 1.40 (q, 3H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{(\text{H,H})} = 7.2$ Hz), 3.89 (s, 8H ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$), 5.90 (d, 1H, $\text{BCH}=\text{CH}$ $J_{(\text{H,H})} = 18.6$ Hz), 5.97 (dd, 1H, $\text{HHC}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 4.8$ Hz, 14.2 Hz), 6.04 (dd, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 14.1$ Hz, 19.5 Hz), 6.10 (d, 1H, $\text{SiCH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})} = 19.4$ Hz), 6.33 (dd, 1H, $\text{HHC}=\text{CHB}$, $J_{(\text{H,H})} = 4.5$ Hz, 19.5 Hz), 6.65 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CHSi}$, $J_{(\text{H,H})} = 11.7$ Hz, 19.8 Hz), 7.09 (dd, 1H, $-\text{B-CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})} = 11.9$ Hz, 18.6 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.9 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.2 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 36.1 (CCH_2), 64.2 (CCH_2), 136.4 ($\text{CH}_2=\text{CHB}$), 137.5 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 146.9 ($\text{B-CH}=\text{CH}$), 152.6 ($\text{HC}=\text{CHSi}$) ppm.
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

Preparatyka 3-((1*E*,3*E*)-nona-1,3-dienylo)-9-winylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-diboraspirono [5.5]undekanu (12);

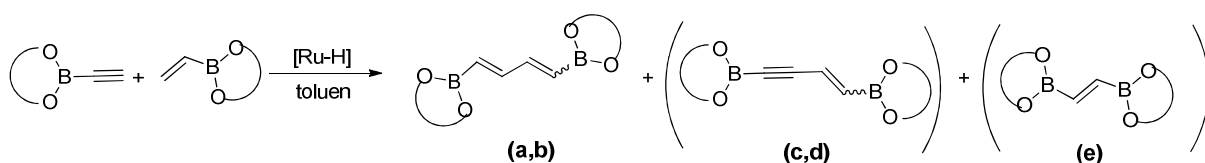


Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (10). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godziny. Wydajność izolacyjna produktu wyniosła 48%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy chromatograficznej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 304(M^+ - 27(54)), 193(45), 179(24), 164(15), 136(98), 109(95), 96(19), 83(36), 67(21), 55(75).

6.10. Synteza 1,4-diborylopodstawionych butadienów w procesie kodimeryzacji winyloboranów z alkinyloboranami

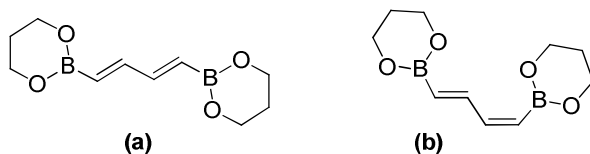
Reakcja prowadzona była według poniższego schematu:



(175)

Obserwowanymi produktami reakcji jest mieszanina dwóch izomerycznych dienów (a, b) oraz izomerów enynu (c, d) w równomolowych ilościach. Pomimo podjętych prób optymalizacji warunków syntezy (omówionej w rozdziale 4) nie udało się wpłynąć na wyraźne zwiększenie selektywności procesu.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1,4-di(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (13a) i (1*Z*,3*E*)-1,4-di(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (13b);

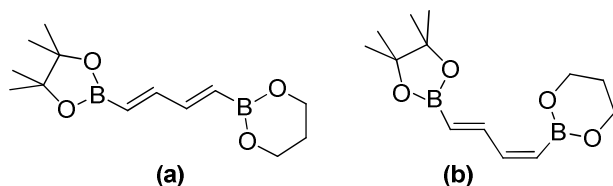


W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 0,086 mL (0,5 mmol) 2-etynylo-1,3,2-dioksaborinanu, 0,021 g (0,029 mmol) kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, 3 mL świeżo przedestylowanego i odtlenionego toluenu, oraz 0,26 mL 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan (2,12 mmol). Układ reakcyjny umieszczono w łaźni olejowej w temperaturze 80°C. Syntezę prowadzono przez 72 godziny. Mieszaninę reakcyjną odparowano pod próżnią, a następnie rozdzielano za pomocą kolumny z żelalem krzemionkowym stosując jako eluent *n*-heksan. Selektywność produktów **(a)/(b)**=75/25. Związek zidentyfikowano na podstawie spektrometrii masowej GC-MS.

(a) MS (EI) [*m/z* (%)]: 221(M^{+62}), 249(44), 221(40), 207(32), 181(25), 179(43), 170(28), 165(95), 154(87), 141(11), 137(32), 127(23), 123(42), 107(68), 93(73), 57(29), 53(31), 45(15).

(b) MS (EI) [*m/z* (%)]: 221(M^{+62}), 249(44), 221(40), 207(32), 181(25), 179(43), 170(28), 165(95), 154(87), 141(11), 137(32), 127(23), 123(42), 107(68), 93(73), 57(29), 53(31), 45(15).

Preparatyka 2-((1*E*,3*E*)-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)-1,3,2-dioksaborinanu (14a) oraz 2-((1*Z*,3*E*)-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)-1,3,2-dioksaborinanu (14b);

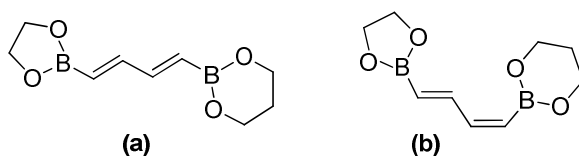


Związki zostały zsyntezowane według identycznej procedury jak dla produktów **(13a i 13b)**. Podczas syntezy zachowany został stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godzin. Selektywność produktów **(a)/(b)**=61/39. Związek zidentyfikowano na podstawie spektrometrii masowej GC-MS.

(a) MS (EI) [m/z (%)]: 264(M⁺33), 249(45), 221(50), 207(38), 191(21), 181(25), 179(43), 165(100), 153(90), 137(32), 127(22), 123(46), 107(66), 93(74), 57(28), 53(29), 45(16).

(b) MS (EI) [m/z (%)]: 264(M⁺30), 248(47), 221(46), 179(38), 165(82), 152(89), 123(43), 107(60), 93(69), 57(11), 45(11).

Preparatyka 2-((1*E*,3*E*)-4-(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)-1,3,2-dioksaborinanu (**15a**) i 2-((1*Z*,3*E*)-4-(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)-1,3,2-dioksaborinanu (**15b**);

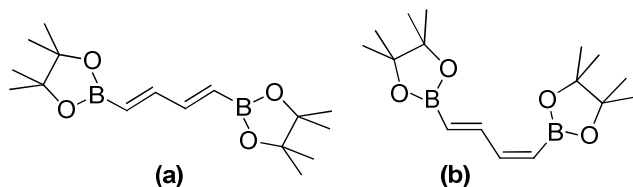


Związki zostały zsyntezowane według procedury opisanej dla syntezy produktów **(13a i 13b)**. Podczas reakcji zachowany został stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godzin. Selektywność produktów **(a)/(b)**=60/40. Związek zidentyfikowano na podstawie spektrometrii masowej GC-MS

(a) MS (EI) [m/z (%)]: 207(M⁺42), 181(62), 164(21), 151(22), 136(12), 107(34), 93(36), 55(44), 45(11).

(b) MS (EI) [m/z (%)]: 207(M⁺36), 181(57), 164(16), 151(11), 107(26), 93(14), 55(37), 45(10).

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1,4-bis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dienu (**16a**) i (1*Z*,3*E*)-1,4-bis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dienu (**16b**);

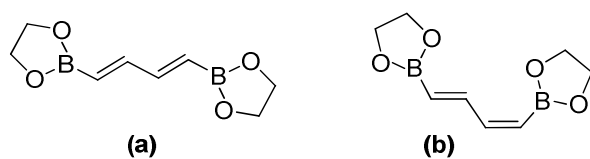


Związki zostały zsyntezowane według identycznej procedury, jak dla produktów (**13a** i **13b**). Podczas syntezy zachowany został stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godzin. Selektywność produktów (**a**)/(**b**)=80/20. Związek zidentyfikowano na podstawie spektrometrii masowej GC-MS.

(a) MS (EI) [*m/z* (%)]: 306(M^{+24}), 291(48), 248(12), 206(34), 191(51), 179(77), 164(27), 149(40), 136(13), 121(41), 107(30), 101(28), 93(32), 83(100), 69(40), 57(40), 45(14).

(b) MS (EI) [*m/z* (%)]: 306(M^{+20}), 290(39), 206(29), 191(42), 179(74), 164(21), 149(33), 121(21), 107(13), 93(22), 83(82), 69(25), 57(35), 45(11).

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1,4-di(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dienu (**17a**) i (1*Z*,3*E*)-1,4-di(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dienu (**17b**);



Preparatyka związków została wykonana według jednakowej procedury, jak dla produktów (**13a** i **13b**). Podczas syntezy zachowany został stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 130°C przez 72 godzin. Selektywność produktów (**a**)/(**b**)=79/21. Związek zidentyfikowano na podstawie spektrometrii masowej GC-MS.

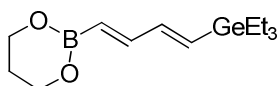
(a) MS (EI) [*m/z* (%)]: 193(M^{+22}), 221(11), 206(36), 179(57), 149(29), 138(22), 107(38), 101(26), 93(28), 69(41), 57(37), 45(12).

6.11.1 Preparatyka 1-borylo-4-germylobuta-1,3-dienów na drodze reakcji kodimeryzacji winyloboranów z alkinylogermanami

[illegible]

Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów oraz rozpuszczalników.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-trietylogermiolo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (18);



177

katalizatora i reagentów, stosując kolumnę z żelalem krzemionkowym i mieszaninę heksan / octan etylu 1:1), jako eluent. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, 72% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.12 (t, 9H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.2 Hz), 1.39 (m, 6H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.2 Hz), 1.96 (q, 2H, $(\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 4.05 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 5.43 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(\text{H,H})}$ = 17.5 Hz), 6.16 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.9 Hz), 6.56 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.7 Hz, 9.5 Hz), 6.83 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(\text{H,H})}$ = 17.5 Hz, 9.1 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.6 (GeCH_2CH_3), 19.8 (GeCH_2CH_3), 27.6 ($\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.7 ($\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 134.9 (CH=CHGe), 146.7 (CH=CHGe), 149.5 (BCH=CH) ppm.

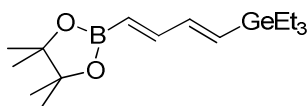
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 26.7 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 269(100), 268(78) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$], 239(39), 213(21), 184(21), 155 (15), 133(4), 101(26), 75(8).

Analiza elementarna dla (%) $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BGeO}_2$: C 52.61, H 8.49; wyznaczono: C 52.69, H 8.55.

Preparatyka (1E,3E)-1-trietylogermiolo-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dien (19);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Produkt wyizolowano za pomocą destylacji. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu wyniosła 77%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (t, 9H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.2 Hz), 1.26 (s, 12H, $\text{BOC}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (q, 6H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.2 Hz), 5.44 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.5 Hz), 6.17 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.9 Hz), 6.54 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.0 Hz, 9.5 Hz), 6.82 (dd, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.5 Hz, 9.2 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.7 (GeCH_2CH_3), 19.9 (GeCH_2CH_3), 26.9 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_3)_2$), 90.0 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_3)_2$), 134.5 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 146.8 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 149.8 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

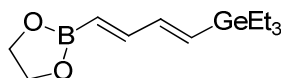
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 25.9 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 311(100), 309(83) [$\text{M}^{++} \text{CH}_2\text{CH}_3$], 282(68), 253(21), 208(16), 183(18), 153(43), 131(25), 122(19), 85(21) 55(10).

Analiza elementarna dla (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BGeO}_2$: C 56.71, H 9.22; wyznaczono: C 56.94, H 9.14.

Preparatyka (1E,3E)-1-trietylogermiolo-4-(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (20);



Produkt został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Wydajność izolacyjna produktu wyniosła 78%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.13 (t, 9H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.3 Hz), 1.56 (q, 6H, GeCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 7.3 Hz), 4.22 (s, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.49 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.8 Hz), 6.19 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.3 Hz), 6.59 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.3 Hz, 10.6 Hz), 6.96 (dd, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.0 Hz, 10.7 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.7 (GeCH_2CH_3), 19.9 (GeCH_2CH_3), 62.3 (BOCH_2CH_2), 135.0 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 146.9 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 149.9 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

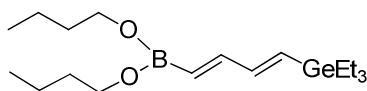
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 26.6 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 254(100) [M^{+} CH₂CH₃], 226(46), 196(21), 182(12), 159(58), 22(13).

Analiza elementarna dla (%) C₁₂H₃₃BGeO₂: C 50.97, H 8.20; wyznaczono: C 51.05, H 8.41.

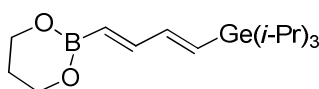
Preparatyka (1E,3E)-1-trietylogermiobuta-1,3-dienylodibutoksyboranu (21);



Produkt został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektrometrii masowej GC-MS.

MS (EI): m/z (%): 313(100) [M^{+} CH₃CH₂CH₂CH₂], 287(30) 256(18), 228(10).

Preparatyka (1E, 3E)-1-tri(izo-propylo)germylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3 -dienu (22);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Produkt w postaci białego proszku otrzymano z wydajnością izolacyjną 82%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (*d*, 18H, GeCH(CH₃)₂, *J*_(H,H) = 7.3 Hz), 1.38 (*m*, 3H, GeCH(CH₃)₂, *J*_(H,H) = 7.3 Hz), 1.97 (*q*, 2H, BOCH₂CH₂CH₂O, *J*_(H,H) = 5.5 Hz), 4.04 (*t*, 4H, BOCH₂CH₂CH₂O, *J*_(H,H) = 5.5 Hz), 5.39 (*d*, 1H, B-CH=CH, *J*_(H,H) = 17.5 Hz), 6.13 (*d*, 1H, -CH=CH-C, *J*_(H,H) = 18.3 Hz), 6.55 (*dd*, 1H, -CH=CH-C, *J*_(H,H) = 18.4 Hz, 9.5 Hz), 6.87 (*dd*, 1H, B-CH=CH-, *J*_(H,H) = 17.5 Hz, 9.1 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.8 ($\text{GeCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 19.8 ($\text{GeCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.4 ($\text{BOCH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.8 ($\text{BOCH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{O}$), 135.0 ($\text{CH}=\underline{\text{CH}}\text{Ge}$), 146.8 ($\underline{\text{CH}}=\text{CHGe}$), 149.6 ($\text{BCH}=\underline{\text{CH}}$) ppm.

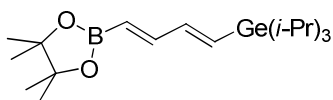
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 27.8 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 254(100) [M^+ CH_2CH_3], 226(46), 196(21), 182(12), 159(58), 122(13), 109(27), 95(59), 59(14).

Analiza elementarna dla (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BGeO}_2$: C 56.71, H 9.22; wyznaczono: C 56.59, H 9.30.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-(tri(izo-propylo)germylo)-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksa borolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (23);



(1*E*,3*E*)-1-(tri(izo-propy)germylo)-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dien został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (**18**). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 80%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (*d*, 18H, $\text{GeCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz), 1.55 (*s*, 12H, BOCCH_3), 1.65 (*q*, 2H, $\text{GeCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz), 5.41 (*d*, 1H, $\text{B-CH}=\underline{\text{CH}}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 14.5 Hz), 6.16 (*d*, 1H, $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.6 Hz), 6.55 (*dd*, 1H, $\text{B-CH}=\underline{\text{CH}}-$, $J_{(\text{H,H})}$ = 14.4 Hz, 9.5 Hz), 6.83 (*dd*, 1H, $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.6 Hz, 9.2 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.8 ($\text{BOC}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 19.9 ($\text{GeCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 82.9 (BOC), 135.5 ($\text{CH}=\underline{\text{CH}}\text{Ge}$), 146.5 ($\underline{\text{CH}}=\text{CHGe}$), 152.1 ($\text{BCH}=\underline{\text{CH}}$) ppm.

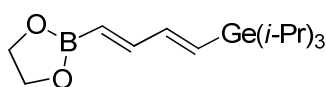
W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 28.0 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 368(22) [M^+ $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 269(100), 267(84), 185(14), 129(15), 131(12).

Analiza elementarna dla (%)C₁₉H₃₇BGeO₂: C 59.90, H 9.79; wyznaczono: C 59.96, H 9.87.

Preparatyka (1E,3E)-1-tri(izo-propylo)germylo-4-(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dieniu (24);



Produkt został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 81%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (d, 18H, GeCH(CH₃)₂, J_(H,H) = 7.1 Hz), 1.40 (q, 3H, GeCH(CH₃)₂, J_(H,H) = 7.1 Hz), 4.23 (s, 4H, BOCH₂CH₂O), 5.52 (d, 1H, B-CH=CH, J_(H,H) = 17.8 Hz), 6.22 (d, 1H, -CH=CH-C, J_(H,H) = 18.3 Hz), 6.59 (dd, 1H, -CH=CH-C, J_(H,H) = 17.8 Hz, 9.8 Hz), 6.99 (dd, 1H, B-CH=CH-, J_(H,H) = 18.0 Hz, 9.9 Hz) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 18.8 (GeCH(CH₃)₂), 19.8 (GeCH(CH₃)₂), 65.6 (BOCH₂CH₂O), 137.0 (CH=CHGe), 146.5 (CH=CHGe), 152.7 (BCH=CH) ppm.

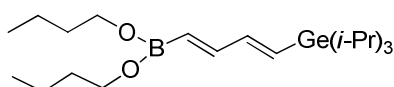
W widmie ¹³C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla =CH-B.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ = 27.9 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 326(10) [M⁺ CH₂(CH₃)₂], 298(100), 278(62), 238(11), 195(30), 159(19).

Analiza elementarna dla (%)C₁₅H₂₉BGeO₂: C 55.49, H 9.00; wyznaczono: C 55.51, H 8.93.

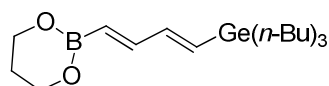
Preparatyka (1E,3E)-1-tri(izo-propylo)germylobuta-1,3-dienylodibutoksyboranu (25);



Produkt został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 81%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektrometrii masowej GC-MS.

MS (EI): m/z (%): 297(100) [M^+ CH₂(CH₃)₂], 154(32), 211(33), 178(9), 169(11), 137(12), 126(25), 109(23), 95(65), 59(12).

Preparatyka (1E,3E)-1-tributylogermylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dieniu (26);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godziny. Produkt w postaci białego proszku otrzymano z wydajnością izolacyjną 69%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, CH₃CH₂CH₂, $J_{(H,H)}$ = 5.5 Hz), 1.94 (m, CH₃CH₂CH₂CH₂, $J_{(H,H)}$ = 5.5 Hz), 2.09 (m, 2H, BOCH₂CH₂CH₂O, $J_{(H,H)}$ = 5.5 Hz), 4.04 (t, 4H, BOCH₂CH₂CH₂O, $J_{(H,H)}$ = 5.5 Hz), 5.05 (d, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)}$ = 4.7 Hz), 5.75 (dd, 1H, -CH=CH-C, $J_{(H,H)}$ = 13.5 Hz, 19.1 Hz), 5.87 (d, 1H, B-CH=CH, $J_{(H,H)}$ = 13.4 Hz), 6.04 (dd, 1H, B-CH=CH-, $J_{(H,H)}$ = 19.0 Hz, 4.5 Hz) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₂CH₂CH₃), 19.9 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 26.3 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 28.8 (BOCH₂CH₂CH₂O), 61.7 (BOCH₂CH₂CH₂O), 134.9 (CH=CHGe), 146.7 (CH=CHGe), 149.6 (BCH=CH) ppm.

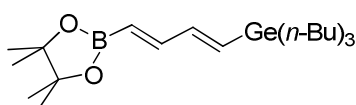
W widmie ¹³C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla =CH-B.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ = 27.0 ppm.

MS (EI) [m/z (%):] 323(40) [M^+ CH₃CH₂CH₂CH₂], 268(100), 212(27), 183(27), 109(21), 94(61), 59(15).

Analiza elementarna dla (%)C₁₉H₃₇BGeO₂: C 59.90, H 9.79; wyznaczano: C 59.80, H 9.84.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-tributylogermylo-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dieniu (27);



Związek został zsyntetyzowany według procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godzin. Produkt w postaci białej soli otrzymano z wydajnością izolacyjną 66%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, CH₃CH₂CH₂, J_(H,H) = 5.7 Hz), 1.25 (s, 12H, BOC(CH₃)₂), 2.24 (m, CH₃CH₂CH₂CH₂, J_(H,H) = 5.7 Hz), 2.48 (t, 6H, GeCH₂CH₂, J_(H,H) = 5.7 Hz), 5.57 (d, 1H, -CH=CH-C, J_(H,H) = 4.0 Hz), 5.84 (dd, 1H, B-CH=CH-, J_(H,H) = 13.7 Hz, 19.5 Hz), 5.98 (d, 1H, B-CH=CH, J_(H,H) = 13.5 Hz), 6.15 (dd, 1H, -CH=CH-C, J_(H,H) = 19.5 Hz, 4.4 Hz) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 18.9 (CH₃CH₂CH₂), 19.9 (GeCHCH₂), 25.7 (GeCH₂CH₂CH₂), 26.2 (CH₃CH₂CH₂CH₂), 65.5 (BOCH₂CH₂O), 137.0 (CH=CHGe), 142.6 (CH=CHGe), 152.6 (BCH=CH) ppm.

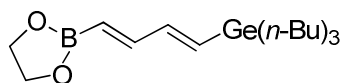
W widmie ¹³C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla =CH-B.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 368(22) [M⁺ CH₃CH₂CH₂CH₂], 269(100), 267(84), 185(14), 131(12).

Analiza elementarna dla (%)C₂₂H₄₃BGeO₂: C 62.46, H 10.25; wyznaczono: C 62.55, H 10.33.

Preparatyka (1E,3E)-1-tributylogermylo-4-(1,'3',2'-dioksaborolan-2'-yl)buta-1,3-dieniu (28);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu **(18)**. Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 70°C przez 48 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 74%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, spektrometrii masowej GC-MS oraz przy wykorzystaniu analizy elementarnej.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 6.2 Hz), 1.99 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 6.2 Hz), 2.28 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 6.2 Hz) 4.02 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 5.48 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 4.8 Hz), 5.81 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.5 Hz, 19.1 Hz), 5.92 (d, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 13.5 Hz), 6.08 (dd, 1H, $\text{B}-\text{CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 19.5 Hz, 5.1 Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.3 ($\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 62.7 ($\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 138.2 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 143.5 ($\text{CH}=\text{CHGe}$), 151.1 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 27.2 ppm.

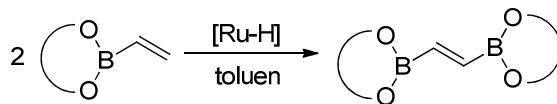
MS (EI) [m/z (%)]: 311(92), 309(89) [M^+ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 254(100), 195(44), 167(12), 137(16), 113(10).

Analiza elementarna dla (%) $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BGeO}_2$: C 58.92, H 9.61; wyznaczono: C 58.85, H 9.57.

6.11.2. Charakteryzacja produktów ubocznych otrzymanych w konkurencyjnej reakcji homosprzęgania winyloboranów

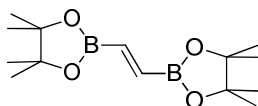
Produktami otrzymanymi i scharakteryzowanymi podczas reakcji kodimeryzacji alkinylogermananów z winyloboranami były również booroorganiczne związki otrzymane

na drodze konkurencyjnego procesu borylującego sprzęgania, zachodzącego według poniższego schematu, a będącego już przedmiotem wcześniejszych badań prowadzonych w zespole poznańskim.^[145, 180, 207]



(177)

(E)-1,2-bis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)eten (29);



W procesie syntezy (1*E*,3*E*)-1-tri(izopropyl)germylo-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (**23**) otrzymano również w postaci bezbarwnych podłużnych kryształów (*E*)-1,2-bis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)eten. Związek zidentyfikowano także na podstawie analizy spektroskopowej widm ¹H NMR, ¹³C NMR, oraz spektrometrii masowej GC-MS.

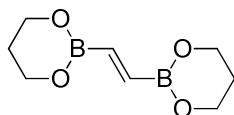
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 1.22 (s, 24H, CH₃), 6.55 (br, 2H, BHC=CHB) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 23.7 (CH₃), 84.0 B(OCCH₃) ppm.

W widmie ¹³C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów węgli =CH-B.

MS (EI) [m/z (%): 280(4), 265(100), 193(20), 152(85), 137(37), 83(95), 55(73).

(E)-1,2-di(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)eten (30);



W procesie syntezy (1*E*,3*E*)-1-tri(izopropyl)germylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (**22**) otrzymano również w postaci żółtopomarańczowych kryształów (*E*)-1,2

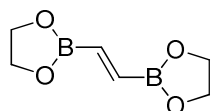
-di(1,3,2-dioksaborinian-2-ylo)eten. Związek zidentyfikowano także na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, oraz spektrometrii masowej GC-MS.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.52 (*m*, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.42 (*br*, 8H, OCH_2), 6.42 (*br*, 2H, $\text{BCH}=\text{CHB}$) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 28.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

MS (EI) [*m/z* (%)] : 196(23), 138(94), 129(100), 111(7), 67(23), 53(31).

(*E*)-1,2-di(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)eten (31);



W toku syntezy (*1E,3E*)-1-tri(izo)propylogermyno-4-(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (**24**) otrzymano również w postaci małych biało-różowych kryształów (*E*)-1,2-di(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)eten. Związek zidentyfikowano także na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, oraz spektrometrii masowej GC-MS.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.43 (*br*, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.37 (*br*, 2H, $\text{BCH}=\text{CHB}$) ppm.

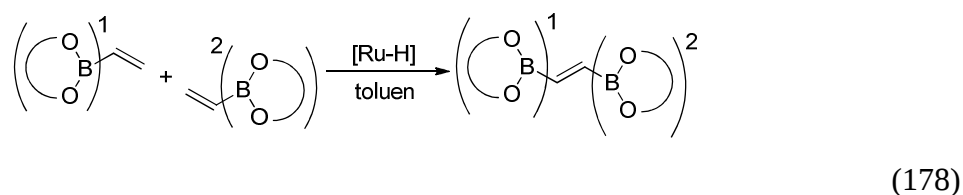
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 66.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

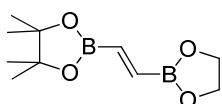
MS (EI) [*m/z* (%)] : 167(31), 139(87), 111(100), 97(9), 68(41), 53(18).

6.12. Synteza związków boroorganicznych na drodze reakcji borylującego sprzęgania

Ze względu na dużą aktywność winyloboranów w reakcji homosprzęgania winyloboranów postanowiono zsyntezować na drodze reakcji trans-borylowania mieszane bisboryloeteny według poniższego schematu.



Preparatyka (*E*)-2-(2-(1,3,2-dioksaborolan-2-yl)winylo)-4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolanu (**32**);



W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono 30 mg (0,042 mmol) hydrydowego kompleksu rutenu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ oraz 2,5 mL bezwodnego i odtlenionego toluenu, 0,1 mL (0,13g, 0,84 mmol) 2-winylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanu oraz 90 μL (0,08g, 84 mmol) 2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny intensywnie mieszając. Rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Mieszaninę trzech produktów (**29**), (**31**), (**32**) rozdzielono za pomocą kolumny z żelem krzemionkowym (eluent heksan/octan etylu = 5/1). Otrzymano 90 mg produktu (**32**) w postaci różowobiałych kryształów (0,46 mmol, wydajność 73%). Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz chromatograficznej GC-MS.

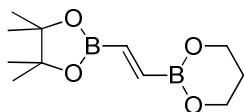
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 (s, 12H, CH_3), 3.57 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.32 (br, 2H, $\text{BCH}=\text{CHB}$) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 24.0 (CH_3), 66.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 84.6 B(OCCH_3) ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów atomów węgla=CH-B.

MS (EI) [m/z (%): 224(35), 209(42), 196(31), 181(28), 167(100), 139(46), 110(82), 97(16), 68(72), 83(11).

Preparatyka (E)-2-(2-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)winylo)-1,3,2-dioksaborinanu (33);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (32). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz spektrometrii masowej GC-MS

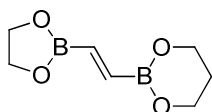
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (s, 12H, CH_3), 1.59 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.51 (br, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.32 (br, 2H, $\text{BCH}=\text{CHB}$) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 24.5 (CH_3), 28.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 84.9 $\text{B}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)$ ppm.

W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomów węgla $=\text{CH}-\text{B}$.

MS (EI) [m/z (%)]: 238(36), 224(62), 209(16), 196(22), 182(24), 154(28), 143(11), 110(79), 97(15), 68(62), 83(12).

Preparatyka (E)-2-(2-(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)winylo)- 1,3,2-dioksaborinanu (34);

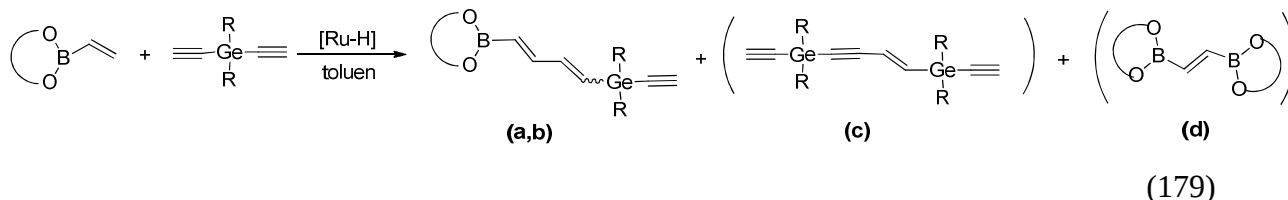


Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury jak dla produktu (32). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektrometrii masowej GC-MS.

MS (EI) [m/z (%)]: 182(64), 154(23), 143(16), 110(89), 97(14), 68(55), 83(11).

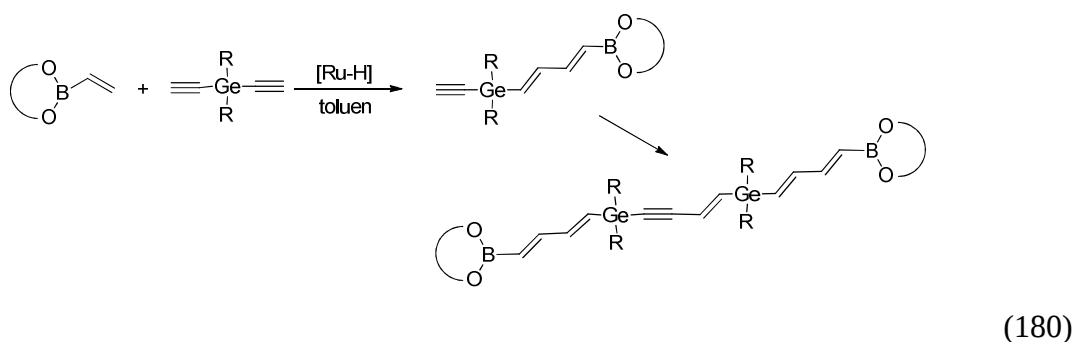
6.13. Reakcja kodimeryzacji winyloboranów z terminalnymi dialkinylogermanami

Omawiany proces syntezy przeprowadzono według poniższego schematu:

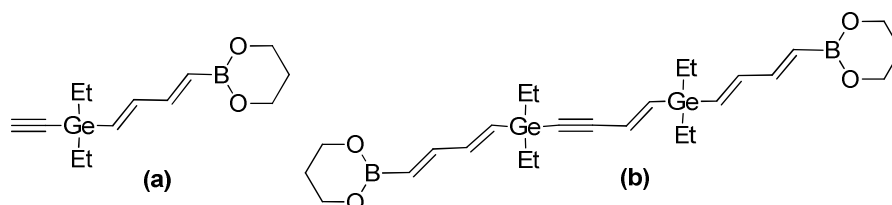


Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów oraz rozpuszczalników.

Obserwowanym produktem reakcji były izomery monopodstawienia alkinu ze znaczną przewagą izomeru o geometrii (*E*),(*E*) (selektywność (*E,E*)/(*Z,E*) = 92/8), które następnie ulegały homosprzęganiu - proces ten przedstawia **schemat 180**.



Preparatyka ((1*E*,3*E*)-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)dietylo etynylogermananu (35a) oraz 1,4-bis[(1'*E*,3'*E*)-4-(1'',3'',2''-dioksaborinanylobuta-1',3'-dienylo)dietylogermyno)but-3-en-1-ynu (35b);



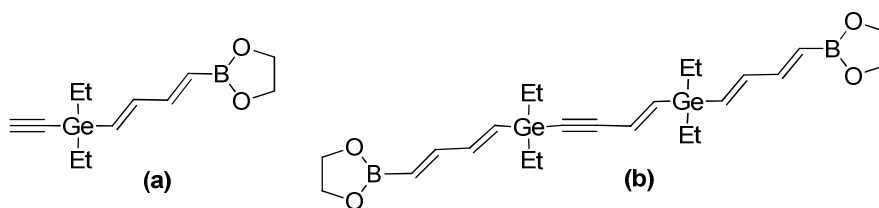
W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 0,015g (0,02 mola) kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$, 2 mL toluenu, 0,184 g (1 mmol) dietylodii(etynylo)germananu i 0,56 g (5 mmol) 2-winylo

-1,3,2-dioksaborinanu. Tak przygotowany układ ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze 100°C przez 72 godziny. Związki scharakteryzowano na podstawie analizy spektrometrii masowej GC-MS.

(a) MS (EI) [m/z (%)]: 292(12), 264(100), 236(51), 234(67), 212(31), 190(12), 170(18), 110(26), 75(6).

(b) MS (EI) [m/z (%)]: 584(34), 557(28), 526(100), 501(24), 504(62), 469(31), 332(28), 292(12), 264(100), 236(51), 234(67), 212(31), 197(14), 190(14), 170(12), 110(24), 75(8).

Preparatyka ((1*E*,3*E*)-4-(1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)buta-1,3-dien-1-ylo)dietyloetynylo germananu (36a) oraz 1,4-bis[(1'*E*,3'*E*)-4'-(1'',3'',2''-dioksaborolanylobuta-1',3'-dienylo)dietylogermylo)but-3-en-1-ynu (36b);



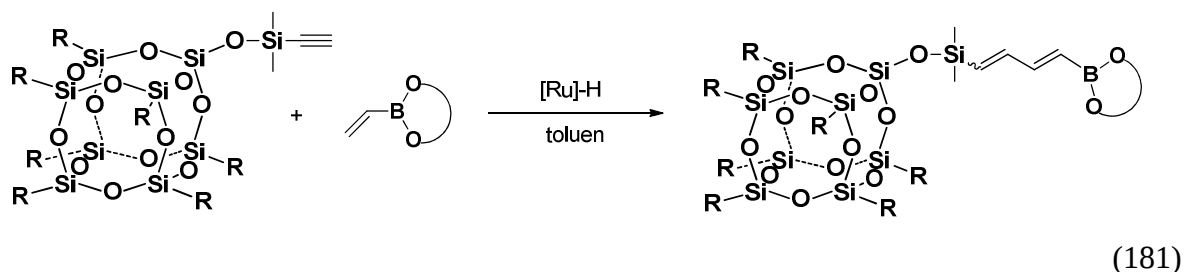
Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (35). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 100°C przez 72 godzin. Związki scharakteryzowano na podstawie analizy spektrometrii masowej GC-MS.

(a) MS (EI) [m/z (%)]: 248(72), 221(100), 190(11), 170(12), 110(21), 75(9).

(b) MS (EI) [m/z (%)]: 557(37), 528(100), 501(21), 472(34), 441(47), 371(11), 317(12), 292(12), 261(72), 234(51), 212(26), 197(11), 190(13), 170(10), 110(19), 75(6).

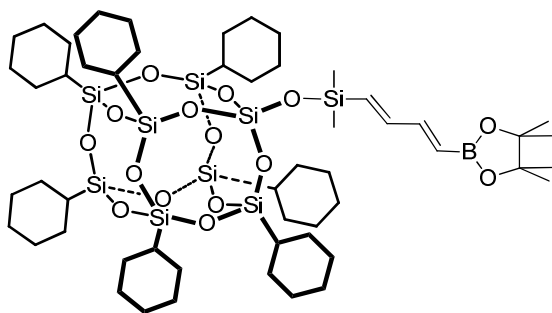
6.14. Reakcja kodimeryzacji (etynylodimetylosiloksy)silsekwioksanów z winyloboranami

Omawiany proces przeprowadzono według poniższego schematu:



Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu, używając osuszonych i odtlenionych substratów oraz rozpuszczalników. Związki zostały scharakteryzowane za pomocą ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cykloheksylo)-pentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4-(4',4',5',5'-tetrametylo-1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (37);



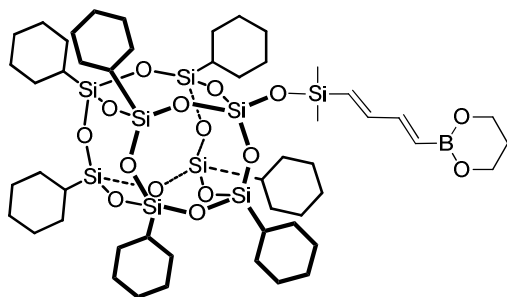
W naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu umieszczono 1,1 mg (0,0016 mmola) kompleksu $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ 2 mL toluenu, 90 mg (0,082 mmol) 1-etynylodimetylsiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cykloheksylo)-pentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanu, 0,25 mmola 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu. Tak przygotowany układ ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze 120°C przez 72 godzin. Następnie nadmiar winyloboranu oraz rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt został oddzielony od pozostałości katalizatora i reagentów, stosując kolumnę z żelom krzemionkowym oraz

heksan jako eluent. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, 70% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.22 (s, 2H, SiCH_3), 1.22 (m, 14H, SiC_Y), 1.25 (s, 12H, $(\text{BOC}(\text{CH}_3)_2)$), 1.26 (m, 42H, SiC_Y), 5.61 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(H,H)} = 17.7$ Hz) 6.02 (d, 1H, CH=CH-C , $J_{(H,H)} = 18.3$ Hz), 6.66 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 10.0$ Hz, 18.3 Hz), 6.98 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(H,H)} = 17.7$ Hz, 10.2 Hz) ppm

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.3 (SiCH_3), 24.7 ($\text{BOC}(\text{CH}_3)_2$) 23.1, 26.6, 26.7, 27.5, (CC) 83.4 ($\text{BOC}(\text{CH}_3)_2$), 125.1 (CH=CHSi), 126.0 (CH=CHSi), 146.3 (BCH=CH) ppm. W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-Bpin}$.

Preparatyka (1E,3E)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cykloheksylo)-pentacyklo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-yl)buta-1,3-dienu (38)

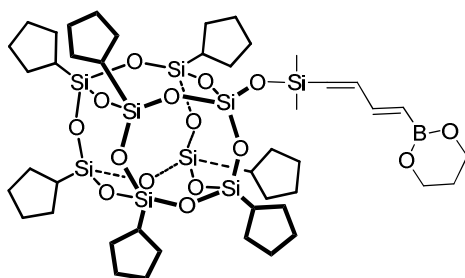


Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 81%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.22 (s, 2H, SiCH_3), 1.22 (m, 14H, SiC_Y), 1.27 (m, 42H, SiC_Y) 1.96 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 4.03 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.5$ Hz), 5.50 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(H,H)} = 17.7$ Hz) 5.96 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 18.3$ Hz), 6.63 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 18.5$ Hz, 10.2 Hz), 6.87 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(H,H)} = 17.7$ Hz, 10.1 Hz) ppm

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 1.0 (SiCH_3), 23.0, 23.09, 26.52, 26.89, 27.42, 27.48 (CC), 26.62 (BOCH_2CH_2), 61.7 (BOCH_2), 135.2 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 146.6 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 149.3 ($\text{BCH}=\text{CH}$). W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

Preparatyka (1E,3E)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cyklopentyl)-pentacyklo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (39);



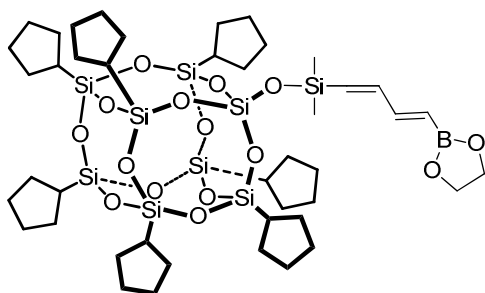
Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 82%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.31 (s, 2H, SiCH_3), 0.97, 1.48, 1.57, 1.74 (m, $\text{c-C}_5\text{H}_9$), 1.96 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.4 Hz), 4.04 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.4 Hz), 5.49 (d, 1H, $\text{B-CH}=\text{CH}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.4 Hz), 5.95 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.0 Hz), 6.63 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 18.3 Hz, 10.2 Hz), 6.86 (dd, 1H, $\text{B-CH}=\text{CH-}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 17.3 Hz, 10.6 Hz) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$ = 1.56 (SiCH_3), 22.10, 22.18, 27.0, 27.2, 28.4 (CC), 26.9 (BOCH_2CH_2), 61.7 (BOCH_2), 135.2 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 146.5 ($\text{CH}=\text{CHSi}$), 149.3 ($\text{BCH}=\text{CH}$) ppm. W widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 29.4 ppm.

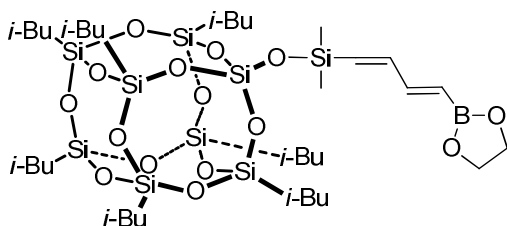
Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(cyklopentylo)-pentacyklo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4-(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (40);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 62%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.14 (s, 6H, SiCH_3), 0.99, 1.48, 1.57, 1.74 (m, $\text{c-C}_5\text{H}_9$), 4.24 (s, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.61 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(\text{H,H})} = 17.7$ Hz) 6.02 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})} = 18.6$ Hz), 6.60 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})} = 18.6$ Hz, 9.8 Hz), 6.98 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(\text{H,H})} = 10.1$ Hz, 17.5 Hz) ppm

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15hepta(izo-butylo)pentacyklo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4(1',3',2'-dioksaborolan-2'-ylo)buta-1,3-dienu (41);



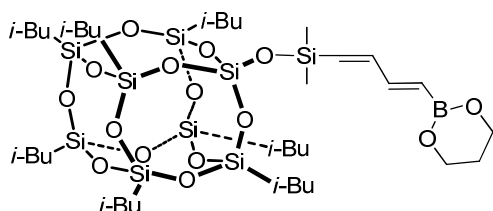
Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 65%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.06 (s, 6H, SiCH_3), 0.95 (m, 42H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (m, 7H, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_3)_2$), 4.22 (s, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.68 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(H,H)} = 14.9$ Hz) 5.96 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 4.1$ Hz), 5.78 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 20.1$ Hz, 3.9 Hz), 6.11 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(H,H)} = 20.2$ Hz, 14.9 Hz) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 1.0 (SiCH_3), 22.6, 24.1, 26.0, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 65.4 (BOCH_2), 124.0 (CH=CHSi), 132.0 (CH=CHSi), 138.3 (BCH=CH) ppm; w widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 29.2 ppm.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-dimetylsiloksy-3,5,7,9,11,13,15-hepta(izo-butylo)pentacyklo [9.5.1. 1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4-(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dieniu (42);



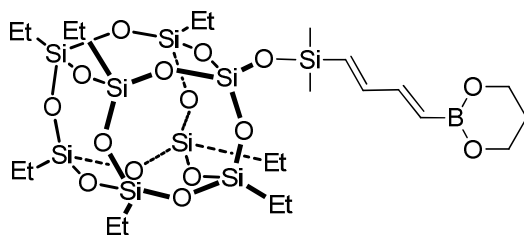
Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 78%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.06 (s, 6H SiCH_3), 0.92 (d, 42H $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{(H,H)} = 6.4$ Hz), 1.84 (m, 7H, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_3)_2$, $J_{(H,H)} = 6.4$ Hz), 1.94 (m, 2H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.4$ Hz), 4.04 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(H,H)} = 5.4$ Hz), 5.29 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(H,H)} = 14.9$ Hz), 5.38 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 20.4$ Hz), 5.76 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(H,H)} = 20.4$ Hz, 4.3 Hz), 5.93 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(H,H)} = 3.9$ Hz, 14.7Hz) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.0 (SiCH_3), 22.3, 23.8, 25.6, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ 2.62 ($\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 61.9 (BOCH_2), 124.0 (CH=CHSi), 132.0 (CH=CHSi), 138.3 (BCH=CH) ppm; w widmie ^{13}C NMR nie obserwuje się sygnałów od atomu węgla $=\text{CH-B}$.

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 29.3 ppm.

Preparatyka (1*E*,3*E*)-1-dimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15hepta(izo-butylo)pentacyklo [9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanylo-4(1',3',2'-dioksaborinan-2'-ylo)buta-1,3-dieniu (41);



Związek został zsyntetyzowany według identycznej procedury, jak dla produktu (37). Podczas syntezy został zachowany stosunek molowy reagentów i katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przez 72 godziny. Produkt w postaci białego ciała stałego otrzymano z wydajnością izolacyjną 71%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy spektroskopowej widm ^1H NMR, ^{11}B NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.06 (s, 6H, SiCH_3), 0.61 (m, 14H, SiCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 6.4), 0.99 (d, 42H, SiCH_2CH_3 , $J_{(\text{H,H})}$ = 6.4 Hz), 1.94 (m, 2H, 4.01 $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 4.04 (t, 4H, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 5.5 Hz), 5.29 (d, 1H, B-CH=CH , $J_{(\text{H,H})}$ = 14.9 Hz), 5.38 (d, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 20.4 Hz), 5.76 (dd, 1H, $-\text{CH=CH-C}$, $J_{(\text{H,H})}$ = 20.4 Hz, 4.3 Hz), 5.93 (dd, 1H, B-CH=CH- , $J_{(\text{H,H})}$ = 4.7 Hz, 15.0 Hz) ppm

^{11}B NMR (96MHz, CDCl_3): δ = 27.3 ppm.

7 LITERATURA

- [1] a) T. Kurahashi, T. Hata, H. Masai, H. Kitagawa, M. Shimizu, T. Hiyama, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 6381; b) J. Uenishi, K. Matsui, A. Wada, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3093; c) H.C. Brown, N. G. Bhat, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 21; d) B. Jiang, Q. F. Wang, C. G. Yang, M. Xu, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 4083; e) J. R. Gonzalez, A. Z. Gonzalez, J. A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9924; f) S. De, J. M. Solano, L. Wang, M.E. Welker, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2295; g) L. Wang, M. E. Welker, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 723, 15.
- [2] a) P. B. Tivola, A. Deagostino, C. Prandi, P. Venturello, *Org. Lett.*, **2005**, 4, 1275; b) A. Deagostino, M. Migilardi, E. G. Occhiato, C. Prandi, Ch. Zavattaro, P. Venturello, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 3429; c) A. Deagostino, V. Farina, C. Prandi, C. Zavattaro, P. Venturello, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 15, 3451; d) C. Prandi, A. Deagostino, P. Venturello, E. G. Occhiato, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4345.
- [3] F. Babudri, G. M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 1085.
- [4] J. Pietruszka, N. Schoene, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 5638.
- [5] Y. K. Reddy, J.R. Falck, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 969.
- [6] D. Gao, G. A. O'Doherty, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3752.
- [7] a) A. Fukudaa, Y. Kobayashia, T. Kimachib, Y. Takemoto, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 9305; b) R. Barbeyron, E. Benedetti, J. Cossy, J. J. Vasseur, S. Arseniyadis, M. Smietana, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 8431.
- [8] C. Gunawan, M. A. Rizzacasa, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 1388.
- [9] Y. Matsumoto, M. Naito, T. Hayashi, *Organometallics*, **1992**, 11, 2732.
- [10] a) M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.*, **1996**, 2777; b) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8787; c) S. Onozawa, Y. Hatanaka, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics*, **1997**, 16, 5389.
- [11] X. Gao, D. G. Hall, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2231.
- [12] a) R. G. Iafe, D. G. Chan, J. L. Kuo, B. A. Boon, D. J. Faizi, T. Saga, J. W. Turner, C. A. Merlic, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 4282; b) S. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem. Commun.*, **1997**, 1229; c) S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka,

- Organometallics*, **1996**, 15, 5450; d) S. Onozawa, Y. Hatanaka, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics*, **1997**, 16, 5389; c) L. Weber, H. B. Wartig, H. G. Stammer, A. Stammer, B. Neumann, *Organometallics*, **2000**, 19, 289; d) M. Tanaka, *In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; L. A. Paquette, E. J. Wiley: New York, **2004**.
- [13] a) S. Greau, B. Radetich, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8579; b) S. Shin, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8416; c) S. Warren, A. Chow, G. Fraenkel, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15402; d) R. Kumareswaran, J. Gallucci, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 9151; e) R. Kumareswaran, S. Shin, I. Gallou, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 7157.
- [14] R. R. Singidi, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3351.
- [15] R. R. Singidi, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 2622.
- [16] M. Sugimoto, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics*, **1998**, 17, 5233.
- [17] a) J. Yun, J. Asian, *Org. Chem.*, **2013**, 2, 1016; b) H.-Y. Jung, X. Feng, H. Kim, J. Yun, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 3444.
- [18] a) B. H. Lipshutz, Z. V. Bošković, D. H. Aue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 10183; b) J.-E. Lee, J. Kwon, J. Yun, *Chem. Commun.*, **2008**, 733.
- [19] a) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.*, **2000**, 29, 982; b) K. Takahashi, J. Takagi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.*, **2000**, 126; c) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet., Chem.* **2001**, 625, 47.
- [20] Y. Sasaki, Y. Horita, C. Zhong, M. Sawamura H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 2778.
- [21] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 145, 125.
- [22] B. Wrackmeyer, O. Tok, Y. N. Bubnov, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 214.
- [23] Y. Xia, Y. Li, W. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3722.
- [24] a) B. Wrackmeyer, H. Vollrath, S. Ali, *Inorg. Chim. Act.*, **1999**, 296, 26; b) B. Wrackmeyer, A. Pedall, W. Milius, O. L. Tok, Yu. N. Bubnov, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 232; c) B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 17, 188; d) B. Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 453; e) B. Wrackmeyer, O. L. Tok, K. Shahid, S. Ali, *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 1103; f) B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012, 3909; g) B. Wrackmeyer, P. Thoma, S. Marx, G. Glatz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, 639, 1205; h) B. Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Appl. Organometal. Chem.*, **2007**, 21, 39; i) E. Khan, R. Kempe, B. Wrackmeyer, *Appl. Organometal. Chem.*, **2009**, 23, 204; j) Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Appl. Organomet. Chem.*, **2008**, 22, 383; k) E. Khan, B. Wrackmeyer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg.*

Chem., **2008**, 34, 5367; l) B. Wrackmeyer, G. Kher, J. Subb, E. Molla, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 82; m) B. Wrackmeyer, O. Tok, E. Klimkina, Y. N. Bubnov, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 300-302, 169.

[25] B. Wrackmeyer, O. Tok, M. Bhatti, H. Moazzam, S. Ali, *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, 17, 843.

[26] a) B. Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Appl. Organometal. Chem.*, **2008**, 22, 383; b) E. Khan, B. Wrackmeyer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5367; c) B. Wrackmeyer, G. Kehr, S. Willbold, S. Ali, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 646, 125; d) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 680, 271.

[27] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, E. Klimkina, Y. N. Bubnov, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 300, 169.

[28] O. L. Tok, B. Wrackmeyer, Y. N. Bubov, *In Contemporary Boron Chemistry*; M. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade, Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2000**; 434.

[29] P. Liu, Y. Fukui, P. Tian, Z.-T. He, C.-Y. Sun, N.-Y. Wu, G.-Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11700.

[30] a) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 57; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. J. Marks, *Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10015; c) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 6254; d) T. Beringhelli, D. Donghi, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2292.

[25] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9440; b) J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. J. Piers, *Org. Chem.*, **1999**, 64, 4887; c) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. J. Piers, *Org. Chem.*, **2000**, 65, 3090; d) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3921; e) J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, G. Keglevich, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5569; f) J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 8247; g) R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics*, **2002**, 21, 4300; h) M. Rubin, T. Schwier, V. J. Gevorgyan, *Org. Chem.*, **2002**, 67, 1936; i) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. J. Parvez, *Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10660; j) G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, O. G. J. Shirobokov, *Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5488; k) S. Dagorne, I. Janowska, R. Welter, J. Zakrzewski, G. Jaouen, *Organometallics*, **2004**, 23, 4706.

[32] T. Schwier, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5191.

[33] a) J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 695; b) M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2705; c) D. J. Morrison, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *Pure*

- Appl. Chem.*, **2004**, 76, 615; d) T. Schwier, M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1999.
- [34] a) G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883; b) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science*, **2006**, 314, 1124; c) G. C. Welch, D. W. J. Stephan, *Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1880; d) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 1535; e) D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, **2009**, 3129; f) D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2010**, 8526; g) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 46; h) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 5740.
- [35] a) C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. J. Erker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13594; b) O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. J. Erker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4610; c) C. Chen, T. Voss, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 62; d) J. Möbus, Q. Bonnin, K. Ueda, R. Fröhlich, K. Itami, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1954; e) C. Eller, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics*, **2013**, 32, 384; f) R. Liedtke, M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 1448; g) H. Nakatsuka, R. Fröhlich, M. Kitamura, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1163; h) A. Hamza, A. Stirling, T. Rokob, I. Pai, *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, 109, 2416; i) G. Welch, R. San-Juan, D. Masuda, D. Stephan, *Science*, **2006**, 314, 1124.
- [36] A. Feldmann, A. Iida, R. Fröhlich, S. Yamaguchi, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics*, **2012**, 31, 2445.
- [37] O. Ekkert, O. Tuschewitzki, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.*, **2013**, 6992.
- [38] J. Yu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11661.
- [39] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 68.
- [40] a) M. Kim, D. Lee, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1865; b) A. Wojtkielewicz, *Current Organic Synthesis*, **2013**, 10, 43-66.
- [41] J. Renaud, S. G. Ouellet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7995.
- [42] J. Renaud, C. D. Graf, L. Oberer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3101.
- [43] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457; b) R. A. Batey, D. B. MacKay, V. Santhakumar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5075; c) G. Desurmont, S. Dalton, D. M. Giolando, M. Srebnik, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 7943.
- [44] T. W. Funk, J. Efskind, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 187.
- [45] G. C. Micalizo, S. L. Schreiber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 152.
- [46] G. C. Micalizo, S. L. Schreiber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3272.
- [47] a) K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7408; b) T. Okazoe, K.

- Takai, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 951.
- [48] a) K. Takai, N. Shinomiya, H. Kaihara, N. Yoshida, T. Moriwake, *Synlett.*, **1995**, 963; b) I. T. Raheem, S. N. Goodman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *126*, 706.
- [49] a) R. S. Coleman, M. C. Walczak, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2289; b) R. S. Coleman, M. C. Walczak, E. L. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16038; c) B. H. Lipshutz, C. J. Lindsley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4555; d) B. H. Lipshutz, B. Ullman, C. Lindsley, S. Pecchi, D. J. Buzard, D. J. Dickson, *Org. Chem.*, **1998**, *63*, 6092.
- [50] a) K. Itami, K. Tonogaki, Y. Ohashi, J.-I. Yoshida, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4093; b) A. P. Lightfoot, G. Maw, C. Thirsk, S. J. R. Twiddle, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 7645.
- [51] a) M. Welker, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 11529; b) M. Sakai, T. Guan, S. Hara, *J. Fluor. Chem.*, **2007**, *128*, 1444; c) A. P. Lightfoot, S. J. R. Twiddle, A. Whiting, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 3167; d) S. K. Stewart, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3925.
- [52] a) N. Henaffe, A. Whiting, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 5193; b) N. Henaffe, A. Whiting, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1137.
- [53] J. R. Waas, A. R. Sidduri, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 3717.
- [54] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6630.
- [55] E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3252; b) E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 814; c) B. M. Trost, A. F. Indolese, T. J. J. Müller, B. Treptow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 615; d) B. M. Trost, F. D. Toste, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 7739; e) B. M. Trost, A. B. Pinkerton, F. D. Toste, M. Sperrle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12504; f) J. Jiao, Y. Nishihara, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *721*, 3.
- [56] L. Deloux, M. Srebnik, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6871.
- [57] G. Desurmont, R. Klein, S. Uhlenbrock, E. Laloe, L. Deloux, D. M. Giolando, Y. Kim, S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3323.
- [58] a) A. A. A. Quntar, M. Srebnik, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4243; b) A. A. A. Quntar, A. Botvinik, A. Rubinstein, M. Srebnik, *Chem. Commun.*, **2008**, 5589; A. Botvinik, A. A. A. Quntar, A. Rubinstein, M. Srebnik, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 3349.
- [59] J. Walkowiak, M. Jankowska-Wajda, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6679.
- [60] D. A. Singleton, S. Leung, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4796.
- [61] S. W. Leung, D. A. Singleton, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1955.
- [62] D. A. Singleton, S. Leung, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *544*, 157.
- [63] M. A. Silva, S. C. Pellegrinet, J. M. Goodman, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 8203.

- [64] E. Gomez-Bengoa, M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2691.
- [65] a) J. E. Moore, K. M. York, J. P. A. Harrity, *Synlett*, **2005**, 860; b) P. M. Delaney, J. E. Moore, J. P. A. Harrity, *Chem. Commun.*, **2006**, 3323; c) M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Synlett*, **2007**, 2885; d) M. D. Helm, J. E. Moore, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3889.
- [66] G. Hilt, K. I. Smolko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2795.
- [67] a) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.*, **1996**, 2073; b) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.*, **1997**, 689; c) J. B. Morgan, J. P. Morken, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2573; d) M. Gerdin, C. Moberg, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 2929; e) M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 680, 43; f) M. Gerdin, M. Penhoat, R. Zalubovskis, C. Pétermann, C. Moberg, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3519.
- [68] Y. Sato, N. Saito, M. Mori, *Chem. Lett.*, **2002**, 18.
- [69] M. Suginome, H. Nakamura, T. Matsuda, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4248.
- [70] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1567.
- [71] F. Carreaux, F. Possémé, B. Carboni, A. Arrieta, B. Lecea, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9153.
- [72] A. G. M. Barrett, A. J. Bennett, S. Menzer, M. L. Smith, A. J. P. White, D. J. J. Williams, *Org. Chem.*, **1999**, 64, 162.
- [73] R. Morita, E. Shirakawa, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 1263.
- [74] A. Geny, D. Leboeuf, G. Rouquie, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, V. Gandon, C. Aubert, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5408.
- [75] A. Kamabuchi, N. Miyaura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 4827.
- [76] J. Mortier, M. Vaultier, B. Plunian, L. Toupet, *Heterocycles*, **1999**, 50, 703.
- [77] S. J. Lee, K. C. Gray, J. S. Paek, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 466.
- [78] Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9625.
- [79] Y. Yamamoto, K. Hattori, J. Ishii, H. Nishiyama, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4294.
- [80] J. E. Moore, K. M. York, J. P. A. Harrity, *Synlett*, **2005**, 860.
- [81] P. M. Delaney, J. E. Moore, J. P. A. Harrity, *Chem. Commun.*, **2006**, 3323.
- [82] E. Gomez-Bengoa, M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2691.
- [83] M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Synlett*, **2007**, 2885.

- [84] M. D. Helm, J. E. Moore, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3889.
- [85] K. H. Dotz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1975**, *14*, 644.
- [86] M. W. Davies, J. P. A. Harrity, C. N. Johnson, *Chem. Comm.*, **1999**, 2107.
- [87] M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 3525.
- [88] J. E. Moore, K. M. Goodenough, D. Spinks, J. P. A. Harrity, *Synlett*, **2002**, 2071.
- [89] P. M. Delaney, J. Huang, S. J. F. F Macdonald, J. P. A. Harrity, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 781.
- [90] P. M. Delaney, D. L. Browne, H. Adams, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 866.
- [91] D. L. Browne, J. F. Vivat, A. Plant, E. Gomez-Bengoa, J. P. A. Harrity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7762.
- [92] a) W. R. Roush, M. L. Reilly, K. Koyama, B. B. Brown, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8708; b) S. Couty, M. Barbazanges, C. Meyer, J. Cossy, *Synlett*, **2005**, 905; c) S. G. Newman, V. Aureggi, C. S. Bryan, M. Lautens, *Chem. Commun.*, **2009**, 5236; d) J. Yuen, Y. - Q. Fang, M. Lautens, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 653 e) R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 6969 .
- [93] Y. - Q. Fang, R. Karisch, M. Lautens, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1341.
- [94] a) P. Kula, R. Dabrowski, K. Keng, F. Chyczewska, *Ferroelectrics*, **2006**, *343*, 19; b) B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16578; c) S. Yonezawa, T. Lomurasaki, T. Kawada, T. Tsuru, M. Fiji, A. Kugimiya, N. Haga, S. Mitsumori, M. Inagaki, T. Nakatani, Y. Tamura, S. Tachechi; T. Taishi, M. Ohtani, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5831.
- [95] M. Hasegawa, I. Usui, S. Konno, M. Murakami, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 4169.
- [96] a) A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, Fritz Aldinger, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 3398; b) G. D. Sorar, N. Dallabona, Ch. Gervais, F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 910; c) R. Ngoumeni-Yappi, C. Fasel, R. Riedel, V. Ischenko, E. Pippel, J. Woltersdorf, J. Clade, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 3601; d) V. Ischenko, E. Pippel, J. Woltersdorf, B. R. N. Yappi, R. Hauser, C. Fasel, R. Riedel, F. Poli, K. Muller, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7148; e) M. A. Schiavona, N. A. Armelinb, I. V. P. Yoshidab, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *112*, 1047; f) A. Kasgoz, T. Misono, Y. Abe, *J. Non-Crystal. Solids.*, **1999**, *243*, 168.
- [97] a) A.-F. Mingotaud, V. Heroguez, A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *560*, 109; b) M. A. Beckett, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik , P. Owen , K. S. Varma, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 241; c) R. L. Siqueiraa, I. V. P. Yoshidab, L. C. Pardinic, M. A. Schiavona, *Mater Res.*, **2007**, *10*, 147.

- [98] a) W. Niu, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16466; b) B. M. Rambo, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3732; c) N. Christinat, E. Croisier, R. Scopelliti, M. Cascella, U. Röthlisberger, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5177.
- [89] a) G. Hilt, W. Hess, K. Harms, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3287; b) S. Mukherjee, E. J. Corey, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 632; c) A. Borosy, G. Frater, U. Müller, F. Schröder, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 10495; d) C. Douglas, J. Overman, E. Larry, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2004**, *101*, 5363; e) T. Kano, Y. Tanaka, K. Maruoka, *Chem-Asian J.*, **2007**, *2*, 1161 f) M. Kawamura, K. Kudo, *Chirality*, **2002**, *14*, 727.
- [100] a) K. N. Houk, Y. T. Lin, F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 554; b) F. Fringuelli, A. Taticchi, Wiley, New York: **1990**; p 30-34; b) P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1793; c) J. J. Dannenberg, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1225; d) S. C. Chmidt, I. Chmidt, D. K. Taylor, *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 371; e) P. Li, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **2009**, *131*, 16628.
- [101] a) D. L. Boger, TSRI Press: La Jolla, CA, **1999**, 213-238; b) A. Kurt, S. Gerhard, *Angew. Chem.*, **1937**, *50*, 510; c) J. G. H. Martin, K. Richard, *Chem. Rev.*, **1961**, *61* 537, d) R. Sustmann, W. Sicking, H. Lamy-Schelkens, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 1401; e) F. M. Fringuelli, L. Radics, A. Taticchi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 4607.
- [102] a) W. Oppolzer, C. Chapuis, G. M. Dao, D. Reichlin, T. Godel, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 4781; b) B. M. Trost, L. S. Chupak, T. Lübbers, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 736; c) B. M. Trost, D. O'Krongly, J. L. Belletire, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7595; d) M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7060; e) A. M. Sarotti, R. A. Spanevello, A. G. Suliez, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 3502; f) K. A. Jorgensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3558; g) C. J. Douglas, L. E. Overman, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **2004**, *101*, 5363; h) K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **2002**, *54*, 1481.
- [103] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1737.
- [104] J.-Y. Lallemand, Y. S. L. Ricard, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2002, 503.
- [105] Y. Six, J. Y. Lallemand, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1295.
- [106] L. Garnier, B. Plunian, J. Mortier, M. Vaultier, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 6699.
- [107] N. Guennouni, C. Rassetdeloge, B. Carboni, M. Vaultier, *Synlett*, **1992**, 581.
- [108] J. J. Hirner, D. J. Faizi, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4740.
- [109] a) M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 4169.
- [110] M. Shimizu, T. Kurahashi, T. Hiyama, *Synlett*, **2001**, 1006.
- [111] A. Zhang, Y. Kan, B. Jiang, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 2305.

- [112] a) R. H. Wallace, K. K. Zong, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 87; b) M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 4196; c) X. B. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1515; d) L. Garnier, B. Plunian, J. Mortier, M. Vaultier, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 6699; e) G. Ohanessian, Y. Six, J. Y. Lallemand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 143; f) P. Y. Renard, J. Y. Lallemand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 1143; g) P. Y. Renard, Y. Six, J. Y. Lallemand, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 6589; h) J. Bonk, M. A. Avery, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, 1149; i) G. Lorvelec, M. Vaultier, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5185; j) J. Mortier, M. Vaultier, B. Plunian, L. Toupet, *Heterocycles*, **1999**, 50, 703.
- [113] A. Cannillo, S. Norsikian, P. Retailleau, M. E. Tran Huu Dau, B. I. Iorga, J.- M. Beau, *Chem.–Eur. J.*, **2013**, 19, 9127.
- [114] P. Y. Renard, J. Y. Lallemand, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 2523.
- [115] G. Hilt, W. Hess, K. Harms, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3287
- [116] T. Linker, T. Krüger, W. Hess, G. Hilt, *ARKIVOC*, **2007**, No. 8, 85.
- [117] A. Hercouet, F. Hercouet, C. H. Lin, L. Toupet, B. Carboni, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1717.
- [118] a) M. Shimizu, K. Tanaka, T. Kurahashi, K. Shimono, T. Hiyama, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1066; b) M. Shimizu, T. Kurahashi, K. Shimono, K. Tanaka, I. Nagao, S. I. Kiyomoto, T. Hiyama, *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 1400.
- [119] E. G. Mackay, M. S. Sherburn, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1227.
- [120] F. Tripoteau, T. Verdet, A. Hercouet, F. Carreaux, B. Carboni, *Chem.–Eur. J.*, **2011**, 17, 13670.
- [121] L. Eberlin, F. Tripoteau, F. Carreaux, A. Whiting, B. Carboni, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 237.
- [122] A. B. Smith, G. K. Friestad, J. Barbosa, E. Bertounesque, J. J.-W. Duan, K. G. Hull, M. Iwashima, Y. P. Qiu, P. G. Spoor, B. A. Salvatore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10478.
- [123] W. R. Roush, B. B. Brown, S. E. Drozda, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 3541.
- [124] R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 6969.
- [125] a) S. C. Söderman, A. L. Schwan, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 10978; b) T.-L. Chan, S. Fong, Y. Li, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1771; c) G. D. Hartman, R. D. Hartman, *Synthesis*, **1982**, 504; J. S. Foot, G. M. P. Giblin, A. C. Whitwood, R. J. K. Taylor, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 756.
- [126] F. Schroeder, J. F. Holland, P. R. Vagelos, *J. Biol. Chem.*, **1976**, 251, 6379.
- [127] M. C. Organ, H. Ghasemi, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 695.
- [128] J. Choi, B. Lee, C.-M. Yu, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3811.
- [129] J. R. González, J. A. Soderquist, *Org. Lett.*, **2014**, 16, 3840.

- [130] W. Gong, T. V. RajanBabu, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 3979.
- [131] a) J. L. Charlton, *J. Nat. Prod.*, **1998**, 61, 1447; b) J.-Y. Pan, S.-L. Chen, M.-H. Yang, J. Wu, J. Sinkkonen, K. Zou, *Nat. Prod. Rep.*, **2009**, 26, 1251.
- [132] a) M. D. Wu, R. L. Huang, L. M. Y. Kuo, C. C. Hung, C. W. Ong, Y. H. Kuo, *Chem. Pharm. Bull.*, **2003**, 51, 1233. b) Y.-H. Kuo, M.-D. Wu, C.-C. Hung, R.-L. Huang, Y. L.-M. Kuo, Y.-C. Shen, C.-W. Ong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, 13, 1555.
- [133] a) D.-F. Chen, S.-X. Zhang, L. Xie, J.-X. Xie, K. Chen, Y. Kashiwada, B.-N. Zhou, P. Wang, L. M. Cosentino, K.-H. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, **1997**, 5, 1715; b) D.-F. Chen, S.-X. Zhang, K. Chen, B.-N. Zhou, P. Wang, L. M. Cosentino, K.-H. Lee, *J. Nat. Prod.*, **1996**, 59, 1066; c) X.-N. Li, J.-X. Pu, X. Du, L.-M. Yang, H.-M. An, C. Lei, F. He, X. Luo, Y.-T. Zheng, Y. Lu, W.-L. Xiao and H.-D. Sun, *J. Nat. Prod.*, **2009**, 72, 1133.
- [134] D.-F. Chen, S.-X. Zhang, L. Xie, J.-X. Xie, K. Chen Y. Kashiwada, B.-N. Zhou, P. Wang, L. M. Cosentino, K.-H. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, **1997**, 5, 1715.
- [135] M. E. Welker, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 11529.
- [136] a) H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6456; b) H. C. Brown, N. G. Bhat, S. Rajagopalan, *Synthesis*, **1986**, 480.
- [137] a) H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5786; b) H. C. Brown, V. Somayaji, *Synthesis*, **1984**, 919; c) H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, C. Subrahmanyam, V. Somayaji, N. G. Bhat, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 6075.
- [138] G. S. K. Stewart, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3929.
- [139] a) L. Hevesi, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 2 (Eds.: A. R. Katritzky, O. Methcohn, C. W. Rees), Elsevier Science, Oxford, **1995**, Rozdział 2.18, 899; b) B. Marciniak, C. Pietraszuk, I. Kownacki, M. Zaidlewicz, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, Vol. 1 (Eds.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier Science, Oxford, **2005**, 941; c) C. Thirsk, A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1*, **2002**, 8, 999.
- [140] P. Knochel, H. Ila, T. J. Korn, O. Baron, *Handbook of Functionalized Organometallics*, Wiley-VCH Verlag GmbH: **2008**; pp 45-108.
- [141] P. Pawluć, W. Prukala, B. Marciniak, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2, 219.
- [142] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 943.
- [143] B. Marciniak, *Coordin. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2374.
- [144] a) B. Marciniak, H. Ławicka, M. Majchrzak, M. Kubicki, I. Kownacki, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, 12, 244; b) B. Marciniak, H. Ławicka, *Appl. Organomet. Chem.*, **2008**, 22, 510.

- [145] a) B. Marciniec, M. Jankowska, C. Pietraszuk, *Chem. Comm.*, **2005**, 663; b) J. Walkowiak, B. Marciniec, M. Jankowska-Wajda, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1287
- [146] a) A. Kubas, M. Hoffmann, B. Marciniec, *J. Mol. Model.*, **2010**, 16, 395; b) K. C. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics*, **2007**, 26, 3149.
- [147] a) B. Marciniec, B. Dudziec, I. Kownacki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 8180; b) B. Marciniec, H. Ławicka, B. Dudziec, *Organometallics*, **2007**, 26, 5188; c) B. Marciniec, H. Ławicka, B. Dudziec, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 235.
- [148] a) P. Braunstein, M. Knorr, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 21; b) S. M. Maddock, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. Wright, *Organometallics*, **1996**, 15, 1793; c) H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics*, **1993**, 12, 998; d) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics*, **1990**, 9, 3127.
- [149] M. Hoffmann, B. Marciniec, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 477.
- [150] Ch.-H. Jun, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 447, 177.
- [151] Y. Maruyama, K. Yamamura, I. Nakayama, K. Yoshiuchi, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1421.
- [152] M. R. Torres, A. Vegas, A. Santos, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 309, 169.
- [153] a) A. J. M. Ribeiro, M. E. Alberto, Maria J. Ramos, P. A. Fernandes, Nino Russo, *Chem-Eur J.*, **2013**, 19, 14081; b) G. Rousseau, R. Lebeuf, K. Schenk, F. Castet, F. Robert, Y. Landais, *Chem-Eur J.*, **2014**, 20, 14771; c) G. A. Shallangwa, A. Uzairu, V. O. Ajibola, H. Abba, *ISRN Physical Chemistry*, **2014**, 8.
- [154] E. Mete, M. F. Danişman, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 3596.
- [155] A. L. Hickey, C. N. Rowley, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 3678.
- [156] S. I. Chu, K. Wang, E. Layton, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**, 7, 425.
- [157] K. Duda, L. B. Magalas, M. Majewski, T.P. Zieliński, *Ieee T. Instrum. Meas.*, **2011**, 60, 3608.
- [158] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 91.
- [159] M. D. Segall, P. J. Lindan, *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14, 2717.
- "Ab initio study of phase stability in doped TiO₂". *Computational Mechanics* 50 (2): 185–194. 2012. doi:10.1007/s00466-012-0728-4.
- [160] D. A. H. Hanaor, M. H. N. Assadi, S. Li, A. Yu, C. C. Sorrell, *Comput. Mech.*, **2012**, 50, 185.
- [161] L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN Warszawa, **2005**.
- [162] A. J. Sadlej, *Elementarne metody chemii kwantowej*, PWN Warszawa, **1966**.
- [163] W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN Warszawa, **1986**.

- [164] R. F. Nalewajski, *Podstawy i metody chemii kwantowej*, PWN Warszawa, **2001**.
- [165] A. Gołębiewski, *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, PWN Warszawa, **1982**.
- [166] K. Gumiński, P. Petelenz, *Elementy chemii teoretycznej*, PWN Warszawa, **1989**.
- [167] W. J. Hehre, A. J. Shusterman, J. E. Nelson, *Molecular Modeling Workbook*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **2006**.
- [168] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, 6th Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, **2005**.
- [169] W. J. Hehre, L. D. Burke, A. J. Shusterman, W. J. Pietro, *Experiments in Computational Organic Chemistry*, Wavefunction, Inc., Irvine, **1993**.
- [170] M. Doskocz, J. Doskocz, S. Roszak, R. Gancarz, *Modelowanie molekularne w chemii organicznej, cz I: Przygotowanie obliczeń oraz struktura cząsteczek*, Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2007**.
- [171] T. Heine, J.-O. Joswing, A. Gelessus, *Computational Chemistry Workbook*, Wiley, Weinheim, **2009**.
- [172] S. M. Bachrach, *Computational Organic Chemistry*, Wiley-Blackwell, Hoboken, **2007**.
- [173] R. Zahradnik, P. Čaraský, *Organic Quantum Chemistry Problems*, Plenum Publishing Corp., New York, **1973**.
- [174] C.S. Yi, N. Liu, *Synlett*, **1999**, 281.
- [175] A.V. Marchenko, H. Gerard, O. Eisenstein, K.G. Caulton, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1382.
- [176] S. Jung, C.D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *Dalton Trans.*, **2004**, 375.
- [177] M. Jimenez-Tenorio, M.C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics*, **2009**, 28, 2787.
- [178] L. Sobczyk, A. Kiszka, K. Gatner, A. Koll, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, WNT **1982**.
- [179] T. Drapała, *Chemia fizyczna z zadaniami*, PWN **1982**.
- [180] M. Jankowska, B. Marciniak, C. Pietraszuk, J. Cytarska, M. Zaidlewicz, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6615.
- [181] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Synlett* **2009**, 15, 2433.
- [182] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 2695.
- [183] J. Walkowiak, B. Marciniak, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 6177.
- [184] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559.
- [185] a) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1614; b) S. E. Létant, J. Herberg, L. Dinh, R. S. Maxwell, R. L. Simpson, A. P. Saab, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 2137.
- [186] F. J. Feher and K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **1998**, 323.

- [187] a) M. A. Wahab, K. Y. Mya, C. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 5887; b) W.-D. Cheng, K.-H. Xiang, R. Pandey, U. C. Pernisz, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6737.
- [188] a) M. Y. Lo, C. Zhen, M. Lauters, G. E. Jabbour, A. Sellinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5808; b) J. D. Froehlich, R. Young, T. Nakamura, Y. Ohmori, S. Li, A. Mochizuki, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4991.
- [189] a) F. J. Feher, K. D. Wyndham, M. A. Sciadome, Y. Hamuro, *Chem. Commun.*, **1998**, 1469; b) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 1101; c) R. M. Laine, M. F. Roll, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1073; d) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2081; e) M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniec, *Synthesis*, **2009**, 2019; f) M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniec, *Synthesis*, **2012**, 881; g) M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniec, J. Karasiewicz, *Organometallics*, **2011**, 30, 2149.
- [190] B. Dudziec, M. Rzonsowska, B. Marciniec, D. Brząkalska, B. Woźniaka, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 13201.
- [191] A. J. Vogel, *Preparatyka organiczna*, PWN, Warszawa, **1984**.
- [192] D. D. Rerrin, (ed), *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [193] F. Pruchnik, *Preparatyka Związków metaloorganicznych*, PWN, Warszawa, **1993**.
- [194] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [195] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [196] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 270.
- [197] T. H. D. J. a .P .J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, vol. 3, Plenum, Newy York pp.1-28., **1976**.
- [198] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 502, 1.
- [199] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta.*, 1990, 77, 123.
- [200] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.
- [201] C. E. Check , T. O. Faust , J. M. Bailey , B. J. Wright , T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, 105, 8111.
- [202] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J.

- Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 (revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT).
- [203] M. A. Bennet, G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, **1959**, 1516.
- [204] J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1970**, A, 2947.
- [205] M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 303, 221.
- [206] S. Aldridge, R. J. Calder, A. Rossin, A. A. Dickinson, D. J. Willock, C. Jones, D. J. Evans, J. W. Steed, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2020.
- [207] a) N. Selander, B. Willy, K. J. Szabo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4051; b) E. T. Kiesewetter, R. V. O'Brien, E. C. Yu, S. J. Meek, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6026.
- [208] J. Cornil, A. Guérinot, J. Cossy, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 4129.

8. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW:

Ac - acetyl

Ar - aryl

acac - acetyloacetonian

BBN - 9-borabicyklo[3.3.1]nonan

Bpin - pinakoloboran

BCat - katecholoboran

BLYP - jednoparametrowa metoda Beckego z funkcjonalem korelacyjno-wymiennym Lee-Young-Parr

B3LYP - trójparametrowa metoda Beckego z funkcjonalem korelacyjno-wymiennym Lee-Young-Parr

COD - 1,5-cyklooktadien

Cp - cyklopentyl

Cy - cykloheksyl

dba - dibenzylidenoaceton

DBCOD - dibenzocyklooktadien

DCM - dichlorometan

DFT - Teoria Funkcjonałów Gęstości

DIBALH - wodorek diizobutyloglinu

DMF - *N,N*-dimetyloformamid

E_A - energia aktywacji

Et - etyl

etpo - 4-etylo-2,4,6-trioksa-1-fosfabicyklo[2.2.2]oktan

EWG - grupa elektronoakceptorowa

Fod - 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetylo-3,5-oktanodionian

Hex- heksyl

i-Pr - izopropyl

k_{obs} - stałe szybkości reakcji

LDA - diizopropylamidek litu

LIC-KOR - *n*-butylolit -/ tert-butanolan potasu

LiTMP - *N*-lito-2,2,6,6-tetrametylopiperydyn

M - metal

Me - metyl

M06 - hybrydowy funkcjonal Truhlar'a i Zhao

Nu- nukleofil

OMe - grupa metoksylova

OTf - grupa triflatowa (kwasu trifluorometanosulfonowego)

Ph - fenyl

PTSA - kwas *p*-toluenosulfonowy

R, R', R_n - grupa alkiłowa lub aryłowa

TBDPS-Cl - tert-butylochlorodifenylosilan

TBS - tert-butyłodimetylosilil

TES - trietylosilil

Tf - trifluorometylosulfonian

TMS - trimetylosilil

Ts - tosyl - *p*-toluenosulfonian

9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

9.1. Publikacje związane z pracą dokorską

1. “Mechanism of co-dimerization of vinylboronates with terminalalkynes catalyzed by ruthenium-hydride comple”; Jadwiga Pyziak, Jędrzej Walkowiak, Marcin Hoffmann, Bogdan Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, 396, 239.
2. “A new catalytic route to borylgermyl-substituted buta-1,3-dienes”; Jadwiga Pyziak, Jędrzej Walkowiak, Marcin Hoffmann, Bogdan Marciniak, (wysłano *J. Organomet. Chem.*, **2015**).

9.2. Pozostałe publikacje

1. Experimental and theoretical charge density studies of chalcogen banding and other intermolecular contacts in 4-[[4-(methoxy)-3-quinolinyl]thio]-3-thiomethylquinoline.” Mikołaj Pyziak, Jadwiga Pyziak, Marcin Hoffmann, Maciej Kubicki, (wysłano *Cryst. Growth. Des.*, **2015**).

9.3. Wystąpienia konferencyjne

1. Metalactive coupling/Suzuki coupling-sequential reaction in the synthesis of π -conjugated unsaturated organic molecular and macromolecular compounds: **Catalysis in Organic Synthesis (IOCCOS-2012) Moskwa, Rosja, 15-20.09.2012**
2. Co-dimerization of terminal alkynylsilanes and alkynylgermanes with vinylboronates-synthetic, mechanistic and kinetic studies: **XV International Seminar of PhD-Students on Organometallic and Coordination Chemistry; Świeradów Zdrój, 5-9.04.2014**
3. Ru-H catalyzed synthesis of borylsubstituted ethenes and buta-1,3-dienes and their application in demetalative protocols: **2nd International Symposium on C-H Activation 2014, Rennes, Francja**

4. Codimerization of terminal ethynylsilanes and ethynylgermanes with vinylboranates catalyzed by [Ru]-H complexes – synthetic, kinetic and mechanistic studies:

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, Debrecen, Hungary, 17-20.06.2014.

5. Codimerization of terminal ethynylsilanes and ethynylgermanes with vinylboranates catalyzed by [Ru]-H complexes - synthetic and mechanistic studies: **I Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych 15.11.2014 Poznań**

6. Doświadczalne i teoretyczne badania rozkładu gęstości elektronowej w kryształach i cząsteczce 4-[[4-(metoksy)-3-chinolino]tio]-3-tiometylochinoliny: **56 Konwersatorium Krystalograficzne 26-27 VI 2014 Wrocław**

10. PhD THESIS SUMMARY

The main aim of the study presented within the doctoral dissertation was to establish the reactivity of ethynylmetalloides (ethynylgermananes, ethynylboranes, alkynes with different functional groups) in the co-dimerization reaction.

The products obtained, owing to the presence of the same or different metalloids in extreme positions of their molecules were expected to be interesting reagents for organic synthesis. The reactivity of diethynylsubstituted alkynes, silyl and germylalkynes, which until now has not been tested in this type of reactions, was also checked. Another challenge of the study was functionalization of ethynylsiloxysilsesquioxanes, cage organosilicon compounds of hybrid inorganic-organic properties, which was expected to permit the introduction of a borylobutadienyl group into the structure of these compounds.

Detailed mechanistic studies, based on the density functional theory methods (DFT) were performed and kinetic measurements were made for the model coupling reaction of terminal silil-, boryl- and germylsubstituted alkynes with vinylboronates, which permitted determination of the rate limiting step of the process. These studies confirmed the results of experimental work for the stoichiometric reaction of sililalkynes with vinylboronates, for which the mechanism has been developed. In addition, mechanistic studies were extended to a number of other reactions with equimolar ethynylgermananes, to contribute to full understanding of the chemistry of this process.