

Justyna Szudkowska-Frątczak

**NOWA KATALITYCZNA METODA OTRZYMYWANIA
SILILO- I GERMYLOPODSTAWIONYCH BUTA-1,3-DIENÓW
ORAZ ICH ZASTOSOWANIE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ**

*A new catalytic method for the preparation of silyl- and germyl- substituted
buta-1,3-dienes and their use in organic synthesis*



Promotor: Prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak

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

Poznań 2015

Panu Prof. zw. dr hab. Bogdanowi Marcińcowi

*Za możliwość realizowania ciekawego tematu
oraz cenne rady*

Panu Dr hab. Piotrowi Pawluciowi

*Za nieocenioną pomoc, przyjaźń,
cierpliwość, wyrozumiałość,
cenne rady oraz miłą
i przyjacielską atmosferę pracy*

Pani Dr Agnieszce Kownackiej

*Za okazaną życzliwość, przyjaźń
oraz wsparcie w trudnych chwilach*

Panu Dr Ireneuszowi Kownackiemu

*Za okazaną pomoc, cenne wskazówki w trakcie
realizowania niniejszej pracy*

Panu Dr Grzegorzowi Hreczycho

Za życzliwość, przyjaźń oraz cenne rady

Koleżankom i kolegom z Zakładu

Chemii Metaloorganicznej

*Za stworzenie wspianalej atmosfery pracy
i okazaną sympatię*

Kochanym Rodzicom i Babci

*Za wiarę we mnie
oraz wsparcie w trudnych sytuacjach*

Kochanemu Mężowi

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

Serdecznie dziękuję

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	13
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	15
2.1. Reakcje sililującego sprzęgania olefin z winylopodstawionymi związkami krzemu	15
2.2. Reakcje germylującego sprzęgania olefin z winylogermananami	23
2.3. Otrzymywanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów	25
2.3.1. Stechiometryczne metody otrzymywania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów	25
2.3.2. Katalityczne metody otrzymywania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów	29
2.4. Otrzymywanie bis(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów	34
2.4.1. Stechiometryczne metody otrzymywania bis(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów	34
2.4.2. Katalityczne metody otrzymywania bis(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów	34
2.5. Otrzymywanie germylopodstawionych buta-1,3-dienów	36
2.5.1. Stechiometryczne metody otrzymywania germylopodstawionych buta-1,3-dienów	36
2.5.2. Katalityczne metody otrzymywania germylopodstawionych buta-1,3-dienów	37
2.6. Reakcje demetalacji nienasyconych związków krzemu i germanu	40
2.7. Zastosowanie sililo- i germylopodstawionych buta-1,3-dienów w syntezie organicznej	55
3. CEL PRACY	67
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	69
4.1. Synteza substratów- 1-podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów	69
4.1.1. Reakcja Suzuki – Miyaura	70
4.1.2. Reakcja Hiyamy	74
4.2. Reakcje sililującego sprzęgania podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów z winylopodstawionymi związkami krzemu - synteza (<i>E,E</i>)-1-(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów	76
4.2.1. Synteza (<i>E,E</i>)-1-fenilo-4-(sililo)buta-1,3-dienów	79
4.2.2. Synteza (<i>E,E</i>)-1-arylo-4-(sililo)buta-1,3-dienów	82

4.2.3. Synteza (<i>E,E</i>)-1-metoksy-4-(sililo)buta-1,3-dienów oraz (<i>E,E</i>)-1-(sililo)penta-1,3-dienów	86
4.3. Reakcje germylującego sprzężenia - synteza (<i>E,E</i>)-1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów	88
4.3.1. Reakcje germylującego sprzężenia podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów z winylogermananami- synteza (<i>E,E</i>)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dienów	89
4.3.2. Synteza (<i>E,E</i>)-1-metoksy-4-(germylo)buta-1,3-dienów oraz (<i>E,E</i>)-1-(germylo)penta-1,3-dienów	92
4.4. Zastosowanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów w reakcji halodesililowania- synteza jodków i bromków (<i>E,E</i>)-dienylowych	94
4.5. Zastosowanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów w reakcji acylowania - synteza ketonów (<i>E,E</i>)-dienylowych	96
4.6. Reakcje sprzężenia Hiyaami dienów krzemoorganicznych z jodkami aryłowymi - synteza (<i>E,E</i>)-arylopodstawionych buta-1,3-dienów	100
4.7. Reakcje halodegermylowania 1-germylopodstawionych (<i>E,E</i>)-buta-1,3-dienów	104
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	107
5.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki	107
5.1.1. Związki krzemoorganiczne	107
5.1.2. Związki germanoorganiczne	107
5.1.3. Sole i związki kompleksowe metali przejściowych	108
5.1.4. Odczynniki i rozpuszczalniki organiczne	109
5.1.5. Odczynniki deuterowane	111
5.1.6. Odczynniki nieorganiczne	111
5.1.7. Pozostałe materiały	111
5.1.8. Gazy techniczne	112
5.2. Osuszanie i odtlenianie odczynników organicznych i krzemoorganicznych	112
5.2.1. Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych	112
5.2.2. Osuszanie i odtlenianie eteru dietylowego	112
5.2.3. Osuszanie i odtlenianie alkoholi	113
5.2.4. Osuszanie i odtlenianie styrenu	113
5.2.5. Osuszanie i odtlenianie winylosilanów	113
5.3. Metody analiz i identyfikacji związków	114

5.3.1. Metody chromatograficzne	114
5.3.1.1. Chromatografia gazowa (GC)	114
5.3.1.2. Chromatografia gazowa z detekcją masową (GCMS)	115
5.3.2. Metody spektroskopowe	115
5.3.2.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	115
5.3.3. Metody krystalograficzne	115
5.4. Metoda obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji	116
5.5. Preprartyka katalizatorów	117
5.5.1. Synteza [dichloro(η^4 -1,5-cyklooktadien)ruten(II)]-polimer - $[\{\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\}]_n$	117
5.5.2. Synteza chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)rutenu(II) - $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	118
5.5.3. Synteza chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylfosfina)rutenu(II) - $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$	119
5.6. Synteza substratów	120
5.6.1. Synteza jodków (<i>E</i>)-alkenylowych	120
5.6.2. Synteza 1-podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów	123
5.6.2.1. Synteza 1-podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów na drodze reakcji Suzuki-Miyaury	123
5.6.2.2. Synteza 1-podstawionych (<i>E</i>)-buta-1,3-dienów na drodze reakcji Hiyamy	125
5.6.3. Synteza winylopodstawionych związków germanoorganicznych	127
5.6.3.1. Preparatyka trietylowinylogermananu	127
5.6.3.2. Preparatyka fenylodimetylowinylogermananu	128
5.6.3.3. Preparatyka <i>tert</i> -butylodimetylowinylogermananu	129
5.7. Synteza 1-sililopodstawionych (<i>E,E</i>)-buta-1,3-dienów	130
5.7.1. Synteza (<i>E,E</i>)-1-arylo-4-(sililo)buta-1,3-dienów	130
5.7.2. Synteza (<i>E,E</i>)-1-metoksy-4-(sililo)buta-1,3-dienów	138
5.7.3. Synteza (<i>E,E</i>)-1-(sililo)penta-1,3-dienów	141
5.8. Synteza 1-germylopodstawionych (<i>E,E</i>)-buta-1,3-dienów	143
5.8.1. Synteza (<i>E,E</i>)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dienów	143
5.8.2. Synteza (<i>E,E</i>)-1-metoksy-4-(germylo)buta-1,3-dienów	146
5.8.3. Synteza (<i>E,E</i>)-1-(germylo)penta-1,3-dienów	147

5.9. Synteza halogenków (<i>E,E</i>)-dienylowych	149
5.10. Synteza ketonów (<i>E,E</i>)-dienylowych	151
5.11. Synteza (<i>E,E</i>)-1-aryłopodstawionych buta-1,3-dienów	154
5.12. Synteza halogenków (<i>E,E</i>)-dienylowych z 1-germyłopodstawionych (<i>E,E</i>)-buta-1,3-dienów	158
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	160
7. LITERATURA	163
8. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW	170
9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE	172
9.1. Publikacje związane z pracą doktorską	172
9.2. Wystąpienia konferencyjne	172
10. PhD THESIS SUMMARY	173

ZAŁĄCZNIKI

1. WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich 30 lat zastosowanie związków metaloorganicznych pierwiastków bloku *p* układu okresowego, takich jak B, Sn, Ge, Si, zaowocowało opracowaniem nowych i selektywnych metod syntezy funkcjonalizowanych związków organicznych i metaloorganicznych. Szczególne znaczenie krzemu i germanu wśród pierwiastków grup głównych wynika z faktu, iż ich związki charakteryzują się dużą trwałością, bardzo małą toksycznością, znaczną reaktywnością oraz wysoką selektywnością w wielu syntezach organicznych i metaloorganicznych.

Właściwości chemiczne nienasyconych związków krzemo- i germanoorganicznych, a w szczególności winylosilanów, winylogermananów i ich pochodnych sprawiają, że związki te są cennymi reagentami w reakcjach prowadzących do otrzymania funkcjonalizowanych związków organicznych. Poszukiwanie nowych metod syntez nienasyconych substratów metaloorganicznych, jak i badanie ich reaktywności w kierunku produktów organicznych stanowi obecnie jeden z głównych nurtów badań chemii metaloorganicznej.

Katalityczna reakcja sililującego sprzęgania olefin z winylopodstawionymi związkami krzemu, odkryta w połowie lat 80-tych XX wieku przez Profesora Bogdana Marcińca, jest jedną z najlepszych i najbardziej selektywnych metod sililowania olefin. Badania prowadzone w ostatniej dekadzie w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM pozwoliły uogólnić ten proces także na inne metaloidy, takie jak bor i german.

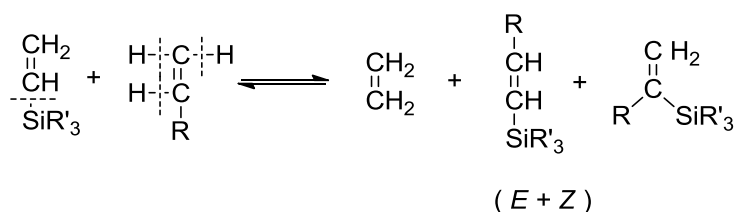
Rozszerzenie reakcji sililującego i germylującego sprzęgania na inne substraty organiczne, takie jak sprzężone dieny pozwoli zastosować ten proces w selektywnej syntezie sililowanych i germylowanych dienów. Stwarza to także okazję do zastosowania uzyskanych produktów w dalszej, selektywnej syntezie organicznej, a w konsekwencji opracowanie oryginalnych metod syntetycznych wykorzystujących dieny krzemo- i germanoorganiczne jako produkty pośrednie w otrzymywaniu pożądaných produktów organicznych metodą reakcji sekwencyjnych.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Reakcje sililującego sprzęgania olefin z winylopodstawionymi związkami krzemu

Reakcja sililującego sprzęgania odkryta została przez prof. Bogdana Marcińca na początku lat 80-tych XX wieku podczas badań procesu hydrosililowania winylosilanów. W wyniku reakcji winylotrialkoksylanów z trialkoksylanami, [1] w obecności kompleksów rutenu, oprócz produktu β -addycji – charakterystycznego dla procesu hydrosililowania, zaobserwowano także tworzenie się produktu ubocznego $[(RO)_3SiCH=CHSi(OR)_3]$ oraz etylenu. Na podstawie przeprowadzonych analiz produktów otrzymanych w wyniku w/w reakcji oprócz oczekiwanych 1,2-bis(sililo)etenów (izomerów *E* i *Z*) uzyskano również 1,1-bis(sililo)eten [2,3] wykuczający zakładany początkowo metatetyczny charakter reakcji.

Podczas prac odkryto, że analogiczna reakcja zachodzi także w układzie winylosilan - olefina. Poprzez insercję etylenu i winylosilanu do wiązania Ru-Si udowodniono, że zachodzi nowy proces, a mianowicie sililujące sprzęganie przebiegający przez rozerwanie wiązań: =C-Si w winylosilanie i aktywacji wiązania =C-H w olefinie, a nie jak w przypadku reakcji metatezy wiązań podwójnych (-C=C-). Aktywację wiązań w procesie sililującego sprzęgania (*trans*-sililowania) przedstawiono na schemacie 1.

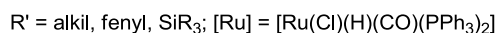
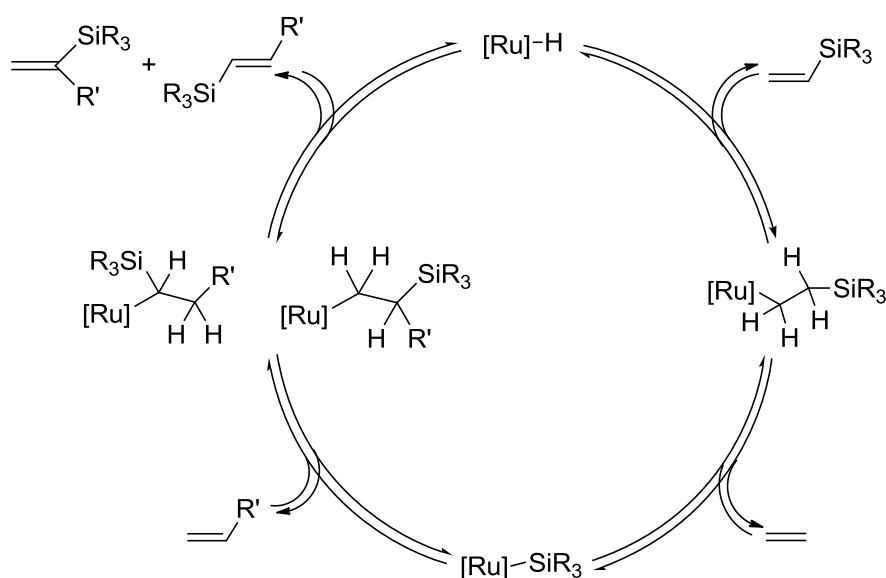


Schemat 1

Zgodnie z mechanizmem reakcji sililującego sprzęgania, zwanym również mechanizmem „insercji – eliminacji”, katalizatorami procesu są kompleksy hydrydowe i sililowe metali przejściowych, głównie kompleksy rutenu. Szczegółowe badania mechanistyczne wykazały, że w wyniku insercji winylosilanu do wiązania [Ru]-H, powstaje kompleks β -sililoetylowy, który następnie przez eliminację etylenu i β przeniesienie grupy sililowej do metalu tworzy kompleks sililowy [Ru]-Si. Insercja cząsteczki olefiny do tego kompleksu prowadzi

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

do powstania dwóch typów kompleksów β -(silylo)etylowych, w zależności od wzajemnego położenia reagentów względem siebie. W kolejnym etapie w wyniku β przeniesienia wodoru do metalu następuje odtworzenie kompleksu hydrydowego i eliminacja produktów – izomerycznych α - i β -podstawionych winylosilanów. [3,4] (Schemat 2)

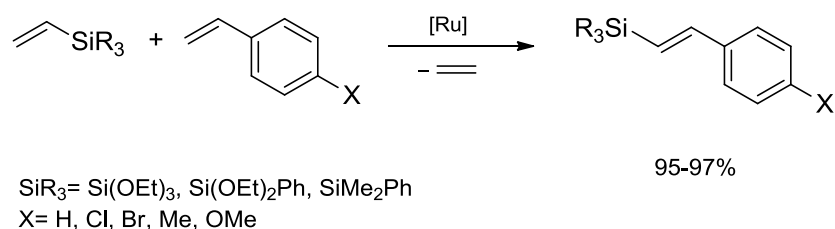


Schemat 2

Katalizatorami tego procesu są przede wszystkim kompleksy rutenu [5] i rodu [6], a także irydu, [7] żelaza [8] i kobaltu [9] posiadające wiązania $[\text{M}]-\text{H}$ lub $[\text{M}]-\text{Si}$, tj. $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SiMe}_3)]$ lub $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{SiEt}_3)]$ oraz kompleksy zdolne do wygenerowania wiązań $[\text{M}]-\text{H}$ lub $[\text{M}]-\text{Si}$, np.: $[\{\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})_3\}_2]$, $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$, $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)\}_2]$.

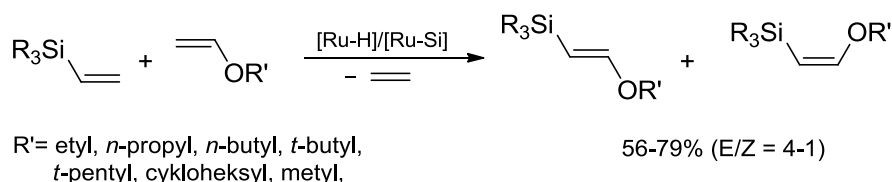
W toku prowadzonych badań zauważono również, że proces silylującego sprzęgania przebiega regio- i/lub stereoselektywnie w obecności kompleksów zawierających wiązania $\text{Ru}-\text{Si}$ i wiązania $\text{Ru}-\text{H}$ charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną. Natomiast, aktywność katalityczną fosfinowych kompleksów $\text{Ru}(0)$ i $\text{Ru}(\text{II})$, które nie posiadają wiązań $\text{Ru}-\text{H}$ i/lub $\text{Ru}-\text{Si}$, można wyjaśnić tym, że wiązania te są generowane *in-situ* w warunkach reakcji np. przez proces *orto*-metalacji dla kompleksów rutenu zawierających ligandy trifenylfosfinowe.

Zespół prof. Marciniaka badał reakcję silylującego sprzężenia winylosilanów z podstawionymi styrenami przy zastosowaniu kompleksów rutenu np. $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{SiR}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Udowodniono, że proces ten przebiega stereoselektywnie, prowadząc do otrzymania (*E*)-styrylosilanów. [5] Wysoką aktywność katalityczną w opisywanej reakcji wykazują także inne kompleksy rutenu(II) np. $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SiMe}_3)]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ i $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$. [10-12] Optymalizacja warunków poniższego procesu, prowadzonego w obecności hydrydowego kompleksu rutenu: $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ i CuCl jako kokatalizatora umożliwiła opracowanie efektywnej i selektywnej metody syntezy (*E*)-1-arylo-2-sililoetenów z podstawionych styrenów z wysokimi wydajnościami. [12] (Schemat 3)



Schemat 3

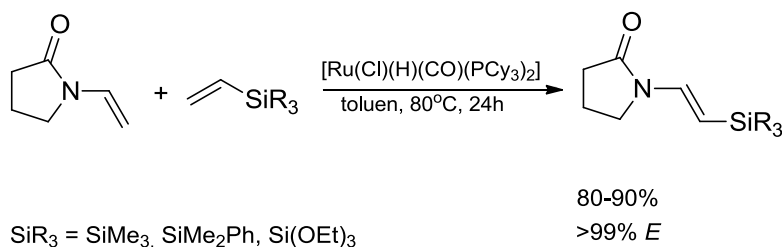
Proces silylującego sprzężenia badano również w reakcji z funkcjonalizowanymi olefinami, takimi jak etery winylowe, [13] winyloamidy [14] czy estry kwasu akrylowego. [4] Dowiedziono, że reakcje winylosilanów z eterami alkilowo – winylowymi zachodzą efektywnie w obecności kompleksów rutenu, [13] prowadząc do utworzenia mieszaniny izomerycznych (*E*)- i (*Z*)- eterów β -silylowinyloowych.



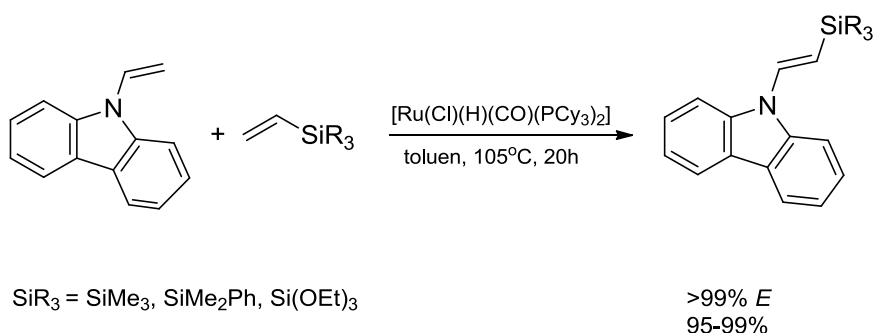
Schemat 4

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Przeprowadzono także szereg reakcji *N*-winyloamidów oraz *N*-winylokarbazolu z winylosilanami w obecności pięciokoordynacyjnego hydrydowego kompleksu rutenu $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, otrzymując (*E*)-*N*- β -silylowinyloamidy [4] oraz (*E*)-*N*- β -silylowinylokarbazol. [15] (Schemat 5 i 6)

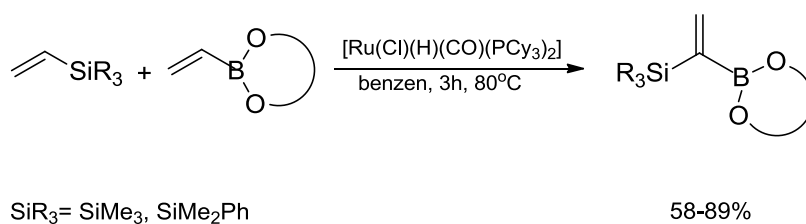


Schemat 5



Schemat 6

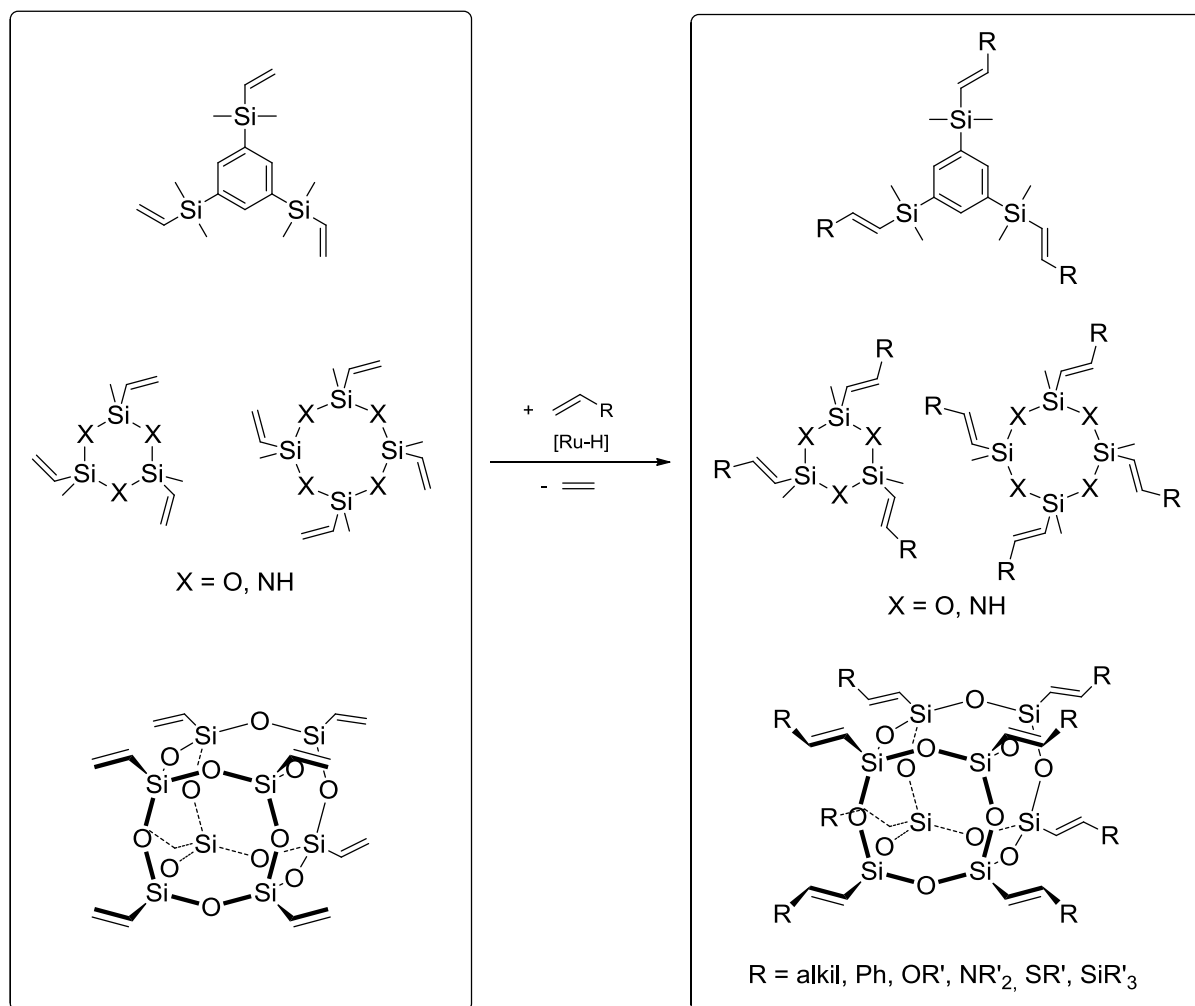
W toku prowadzonych badań zauważono, że reakcja silylującego sprzężenia winylosilanów z winyloboranami, w obecności kompleksów rutenu, przebiega selektywnie, w kierunku geminalnie podstawionego produktu- 1-(silylo)-1-(borylo)etenu. [16] (Schemat 7)



Schemat 7

Jedną z metod wykorzystującą reakcję silylującego sprzężenia jest otrzymanie funkcjonalizowanych multiwinylo-podstawionych związków krzemu znajdujących potencjalnie

zastosowanie w polimeryzacji z otwarciem pierścienia lub jako materiały hybrydowe i nanonapełniacze układów polimerowych. W procesie tym wykorzystano tri- oraz tetrawinylopodstawione cyklosiloksany, tetrawinylocyklotetrasilazany, [17, 18] a także oktawaenylopodstawione silseskwioksany [19, 20, 21] z olefinami przy zastosowaniu katalizatora $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$.



Schemat 8

Grupa prof. Bogdana Marcińca wykorzystała także reakcję *trans*-silylowania w celu otrzymania nowych typów związków krzemoorganicznych, posiadających π -sprężone wiązania przedzielone mostkami krzemowymi posiadające właściwości luminescencyjne. [22]

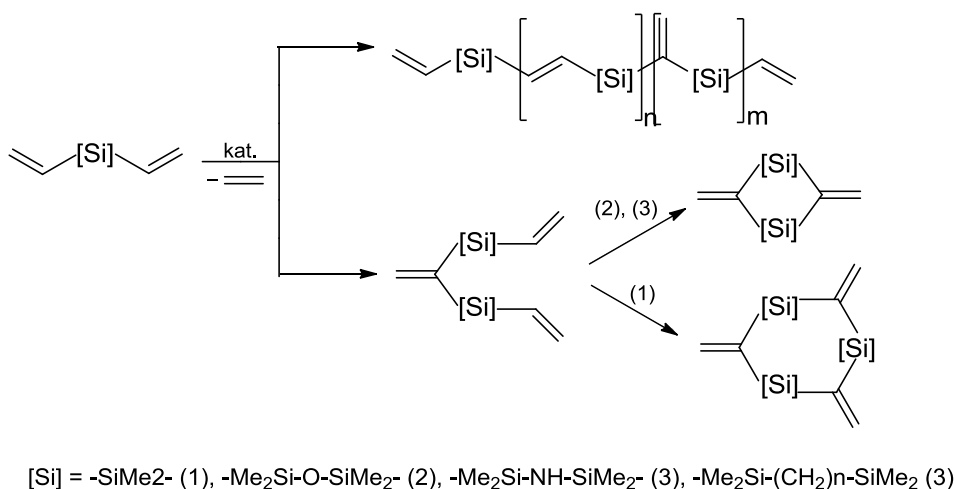
Omawiana reakcja znalazła również zastosowanie jako alternatywna metoda otrzymywania bis(sililo)etenów i podstawionych winylosilanów. Proces ten odznacza się dużą

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

stereo- i regioselektywnością oraz wysoką wydajnością otrzymywanych produktów. Uzyskanie nowych związków krzemoorganicznych i poszerzenie gamy substratów w syntezie organicznej

jest możliwe dzięki zastosowaniu substratów dwuwinylowych. W wyniku reakcji silylującego sprzęgania można otrzymać między innymi liniowe i cykliczne oligomery, oraz produkty polimeryczne. [10]

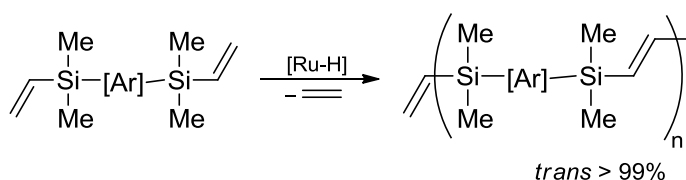
Reakcja ta przy doborze odpowiednich warunków oraz przy użyciu odpowiedniego katalizatora zachodzi z dużą selektywnością oraz wysoką wydajnością w kierunku pożądanego produktu.



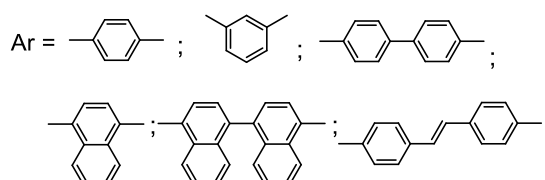
Schemat 9

Otrzymane na drodze reakcji silylującego sprzęgania polimery posiadają cenne właściwości fizykochemiczne, optyczne i termiczne wynikające z obecności łańcuchów krzemowęglowych. Uzyskane nienasycone oligomery i polimery krzemoorganiczne mają zastosowanie jako: spoiwa, membrany, materiały o specjalnych właściwościach, a także jako prekursorzy materiałów ceramicznych oraz tworzyw termo- i samoutwardzalnych.

Przykładowe reakcje polikondensacji na drodze silylującego sprzęgania dwuwinylo-
podstawionych związków krzemoorganicznych prowadzące do stereo-regularnych polimerów
silileno-winyleno-arylenowych przedstawiono na schemacie 10. [23, 24]

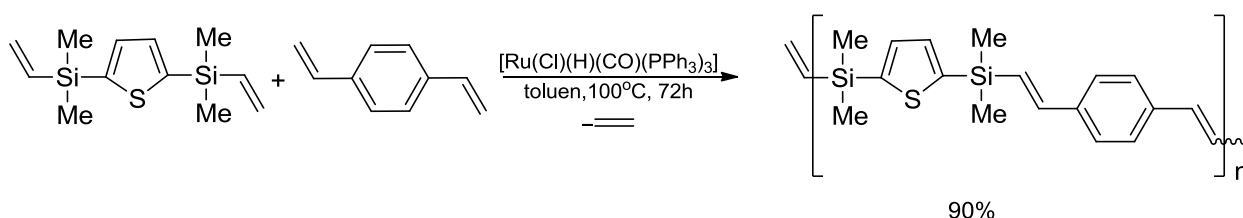


Ru = [Ru(Cl)(H)(CO)(PPh₃)₃]; [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂];



Schemat 10

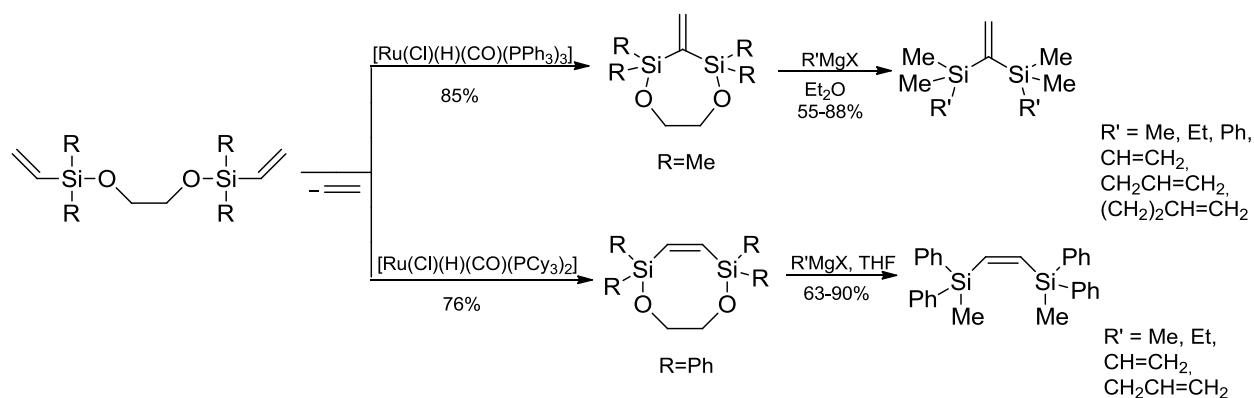
Proces polikondensacji rozszerzono również o nową grupę związków zawierających w swej budowie, tiofen. Jest to kolejny przykład wykorzystujący reakcję sililującego sprzęgania prowadzący do otrzymania polimeru *trans*-silileno-winyleno-arylenowego.[25, 26] (Schemat 11)



Schemat 11

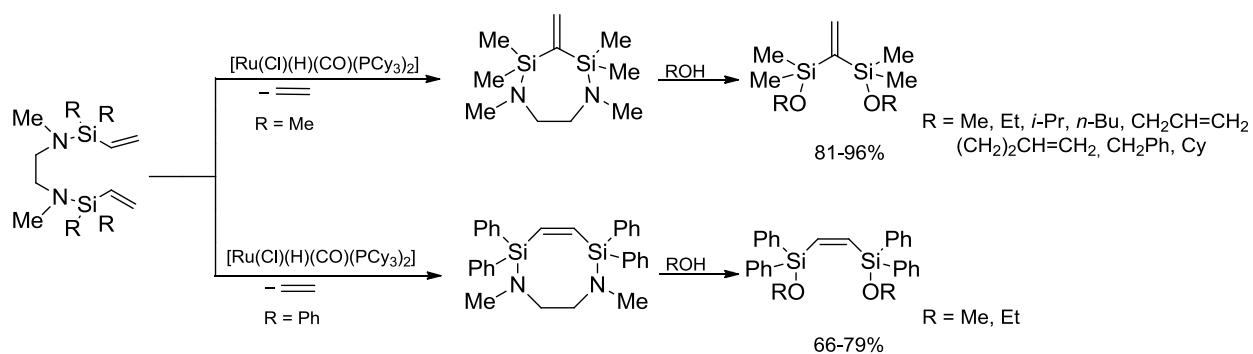
1,1-Bis(sililo)eteny [27,28] oraz (*Z*)-1,2-bis(sililo)eteny [29] otrzymano na drodze reakcji sililującego sprzęgania przeprowadzonej metodą dwuetapowej syntezy z komercyjnie dostępnych reagentów. Dwuwinylopodstawione związki krzemu przy doborze odpowiednich warunków, łatwo ulegają wewnątrzcząsteczkowej reakcji cyklizacji. W zależności od podstawników przy atomie krzemu, proces przebiega w kierunku produktu siedmioczłonowego zawierającego ugrupowanie *egzo*-metylenowe pomiędzy atomami krzemu lub ośmioczłonowego zawierającego wiązanie (*Z*)-winylenowe. W wyniku zastosowania sekwencji reakcji cyklizacji 1,2-bis(diorganowinylosiloksy)etanu i reakcji Grignarda selektywnie otrzymano alkilo- oraz arylo-podstawione 1,1- oraz (*Z*)-1,2-bis(sililo)eteny. [27-29]

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



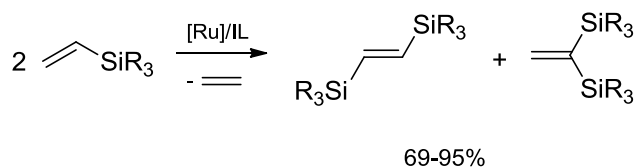
Schemat 12

Zastosowanie sekwencji reakcji cyklizacji na drodze sililującego sprzężenia dwuwinylo-podstawionych sililoamin i reakcji alkoholizy, umożliwiło otrzymanie alkoksy-podstawionych 1,1- i (Z)-1,2-bis(sililo)etenów [27-29] z wysoką wydajnością izolacyjną (66- 96 %).

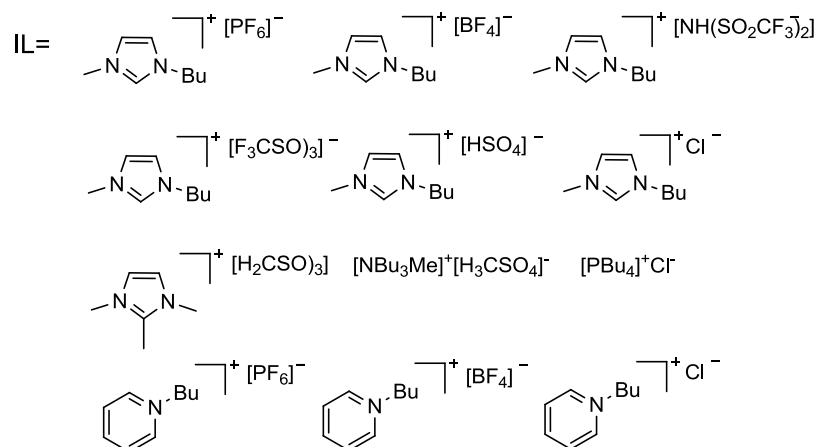


Schemat 13

W toku prowadzonych badań udowodniono, że w obecności cieczy jonowych stosowanych jako środowisko reakcji *homo*-sprzężanie winylosilanów katalizowane kompleksami rutenu przebiega z wysoką wydajnością i selektywnością. Ważną zaletą opisywanej procedury jest recykling katalizatora, którego aktywność ulega nieznacznemu zmniejszeniu w kolejnych procesach. [30]



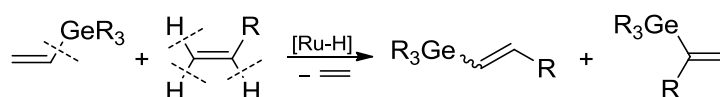
$\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{Si}(\text{OEt})_3, \text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_3, \text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3, \text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2, \text{SiPh}(\text{OSiMe}_3)_2$



Schemat 14

2.2. Reakcje germylującego sprzężenia olefin z winylogermananami

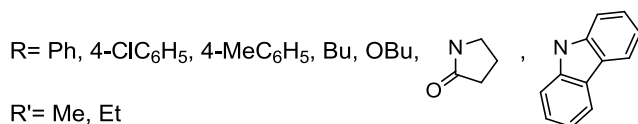
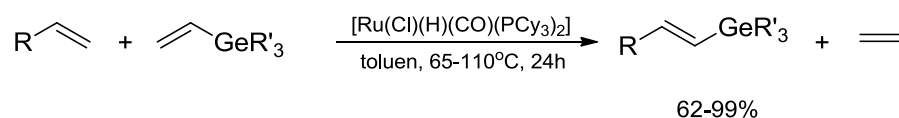
Ze względu na ogromny potencjał reakcji silylującego sprzężenia, w ciągu ostatnich 10 lat, w grupie prof. Bogdana Marcinića prowadzono intensywne badania nad rozszerzeniem tego procesu na inne winylopodstawione związki pierwiastków bloku *p*, zwłaszcza boru i germanu. Odkryto, że kompleksy rutenu $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ i $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ mogą również katalizować reakcję winylogermananów z wybranymi alkenami (*trans*-germylowanie), co prowadzi do skutecznego tworzenia β -podstawionych pochodnych winylogermylowych, których otrzymanie nie jest możliwe w wyniku metatezy krzyżowej. [31] (Schemat 15)



Schemat 15

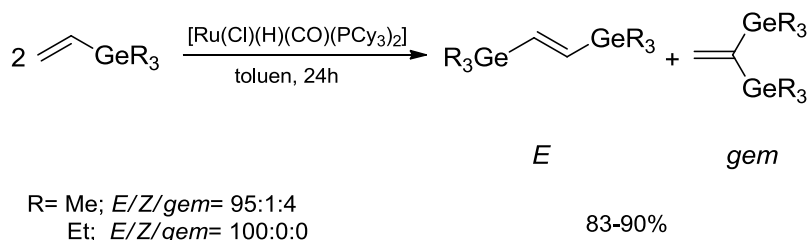
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

W przypadku procesu *trans*-germylowania przebiegającego stereoselektywnie w kierunku tworzenia się *E*-izomeru konieczne jest zastosowanie trójkrotnego nadmiaru olefiny. Nadmiar ten jest niezbędny aby zapobiec powstawaniu produktów *homo*-sprzęgania winylogermananu. [32]



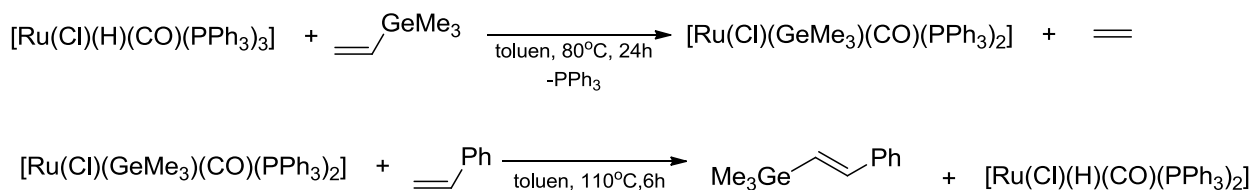
Schemat 16

Wykazano również, że winylogermanany charakteryzują się dużą aktywnością katalityczną w reakcji *homo*-sprzęgania prowadząc do otrzymania mieszaniny izomerów, w których dominującym produktem jest (*E*)-1,2-bis(trialkilogermylo)eten. [31-33]



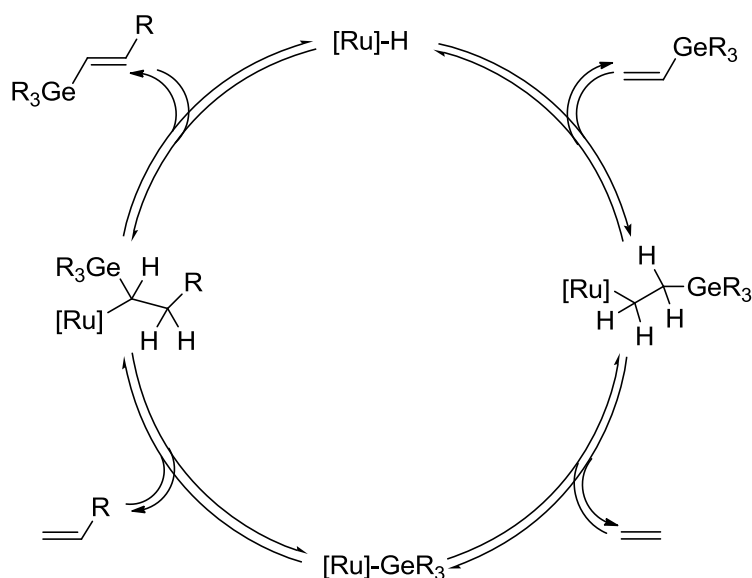
Schemat 17

W celu potwierdzenia przebiegu mechanizmu procesu *trans*-metalacji przeprowadzono także badania reakcji równomolowej winylogermananu i katalizatora w wyniku której otrzymano germylowy kompleks rutenu, który został wyizolowany i scharakteryzowany rentgenostrukturalnie i spektroskopowo. [31, 33] (Schemat 18)



Schemat 18

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm reakcji *trans*-metalacji zachodzącej poprzez insercję winylogermananu do wiązania [Ru]-H, β -przeniesienie atomu wodoru i eliminacja etylenu, a następnie insercja alkenu lub winylogermananu (w przypadku *homo*-sprzęgania) do wiązania [Ru]-Ge, w wyniku której obserwowana jest β -eliminacja wodoru prowadząca do otrzymania germylopodstawionych etenów i odtworzenie wyjściowego kompleksu wodorkowego. [31] (Schemat 19)



Schemat 19

2.3. Otrzymywanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów

1-Sililopodstawione buta-1,3-dieny stanowią bardzo ważną klasę związków w nowoczesnej i stereoselektywnej syntezie organicznej. Pod koniec 1990 roku w literaturze pojawiły się pierwsze doniesienia dotyczące metody syntezy 1-sililopodstawionych dienów z alkinów opisujące reakcje karbenów z alkinami oraz proces krzyżowej metatezy enynów [34,35].

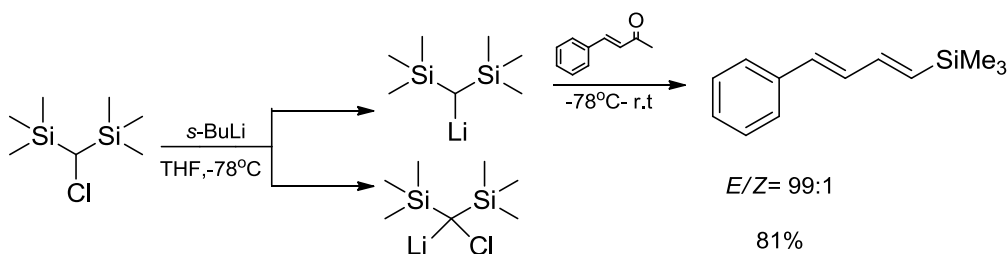
2.3.1. Stechiometryczne metody syntezy 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów

Klasyczną drogą do otrzymywania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów jest modyfikacja reakcji olefinacji Petersona, [36] jak również reakcja Hornera-Wadsworth-

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

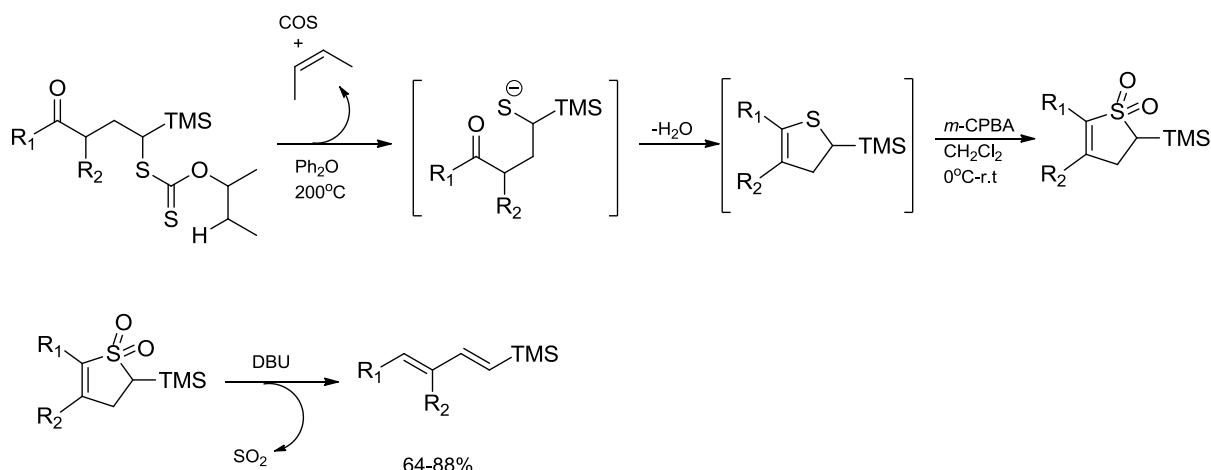
Emmons. [37] Peterson opisał interesującą metodę syntezy 1-sililopodstawionych związków organicznych w wyniku reakcji Wittiga α -sililowanych ylidów z aldehydami. Niestety proces ten prowadził do otrzymania produktów z niską wydajnością izolacyjną

Mc Nulty przedstawił alternatywną drogę syntezy dla reakcji olefinacji Petersona [38] opartej na wykorzystaniu dostępnego handlowo bis(trimetylosililo)chlorometanu, który ulega selektywnej wymianie litowo-halogenowej w obecności *s*-BuLi, prowadząc do szybkiego utworzenia pożądanych [bis(trimetylosililo)metylo]litowych związków pośrednich, które w kolejnym etapie łatwo ulegają reakcji olefinacji Petersona. [36] Natomiast, reakcje z wykorzystaniem aldehydów, np. aldehydów alifatycznych, umożliwiają z wysoką wydajnością i selektywnością bezpośrednią syntezę winylosilanów i dienów głównie o izomerii wiązań *E*. Omawiany proces przedstawiono na schemacie 20.



Schemat 20

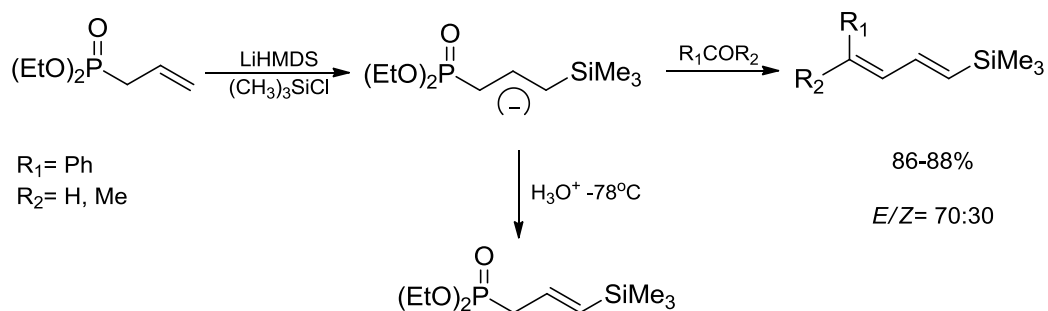
Zard i współpracownicy przedstawili nową metodę syntezy funkcjonalizowanych (1*E*,3*E*)-trimetylosililobuta-1,3-dienów zachodzącej z udziałem *O*-(2-butyłowych) adduktów ksantogenu, inicjujących eliminację Czugaiewa, a następnie dehydratacja i cyklizację prowadząc do otrzymania 2-dihydrotiofenu. W kolejnym etapie otrzymany w wyniku reakcji 2-dihydrotiofen ulega utlenieniu z utworzeniem 2-sulfolanów, które w obecności DBU (1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en) łatwo ulegają izomeryzacji do 3-sulfolanów prowadząc do otrzymania odpowiedniego (1*E*,3*E*)-trimetylosililobuta-1,3-dien. [39] (Schemat 21)



R₁= Ph, 4-BrC₆H₅, 4-FC₆H₅, 4-MeC₆H₅, 4-MeOC₆H₅
R₂=H, Me

Schemat 21

Inną z metod jest regioselektywne alkirowanie połączone z olefinacją karboanionów alilowych stabilizowanych przez dwa różne heteroatomy: fosfor i krzem. Podstawione silylobuta-1,3-dieny otrzymano przez alkirowanie i olefinowanie alilowych karboanionów 3-trimetylosilylofosfonianem allilu. [37]

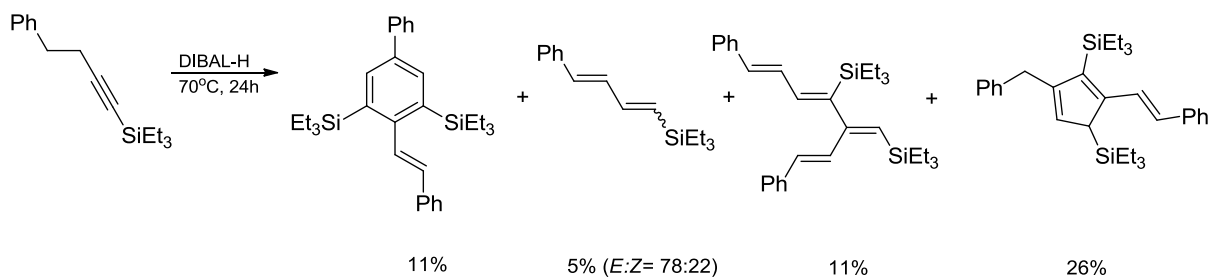


R₁= Ph
R₂= H, Me

Schemat 22

Badania cykloaddycji zachodzącej w wyniku szkieletowego przegrupowania silylowanych 1,3-enynów przeprowadzonych przez Miura i współpracowników dowiodły, że grupa trietylosilylowa hamuje wewnątrzcząsteczkowe karboaluminowanie, a 1-silylopodstawiony buta-1,3-dien powstaje jako produkt uboczny. [40]

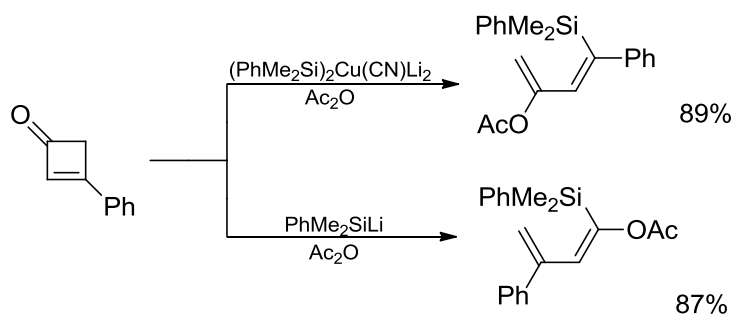
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



Schemat 23

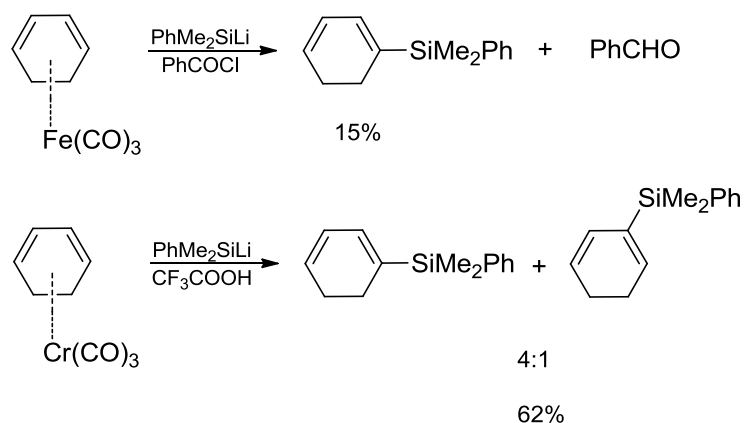
W literaturze znajduje się niewiele doniesień dotyczących reakcji cyklobutenonu z otwarciem pierścienia prowadzącej do powstania silylowanych buta-1,3-dienów.

W 2001 roku Murakami i Ito wykazali, że w wyniku reakcji 1,4 addycji silylomiedzianami następuje otwarcie pierścienia cyklobutenonu prowadząc do powstania 1-silylopodstawionego buta-1,3-dienu. Udowodniono także, że w wyniku 1,2 addycji silylolitu otrzymuje się również produkt reakcji z otwarciem pierścienia, tj. izomer 1-silylopodstawionego 1,3-dienu. [41] (Schemat 24)



Schemat 24

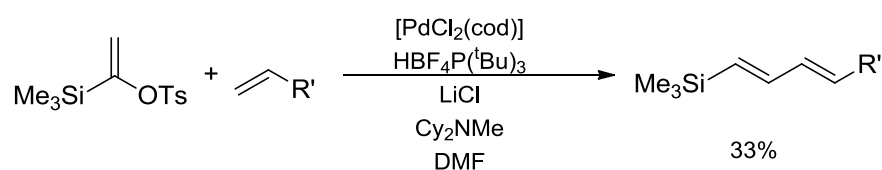
Kolejną z metod otrzymywania silylopodstawionych butadienów przedstawił Yeh i współpracownicy. Autorzy badali reakcję addycji dimetylofenylosilylolitu do kompleksu $(\eta^4\text{-1,3-dien})\text{-Fe}(\text{CO})_3$ i $(\eta^6\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$. [42]



Schemat 25

2.3.2. Katalityczne metody syntezy 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów

Hasen i współpracownicy zaprezentowali reakcję krzyżowego sprzężenia w obecności katalizatora palladowego. W swojej pracy wykazali również, że potencjalnie nieaktywne winylotosylany lub fosforany mogą posłużyć jako substraty w sprzężeniu Hecka z alkenami bądź podstawionymi styrenami. W wyniku reakcji 1-winylotrimetylosililotosylanu ze styrenem otrzymano (*E,E*)-1-(trimetylosililo)-4-fenylobuta-1,3-dien. [43]

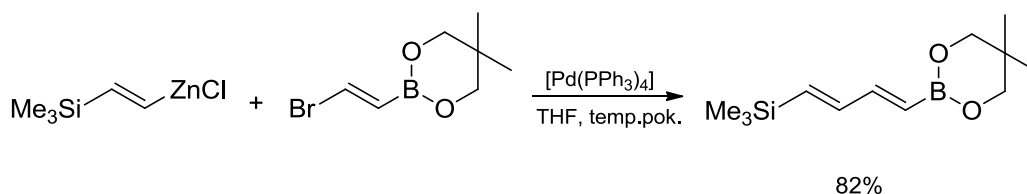


Schemat 26

Katalityczne reakcje sprzężenia nienasyconych związków metaloorganicznych z halogenkami alkenyłowymi są cennym narzędziem w syntezy 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów.

Poprzez zastosowanie krzyżowego sprzężenia typu Negishi, Vaultrier wraz ze współpracownikami przedstawili metodę syntezy 1-sililo-4-borylofunkcjonalizowanych buta-1,3-dienów z wysoką wydajnością (82%). [44] (Schemat 27)

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



Schemat 27

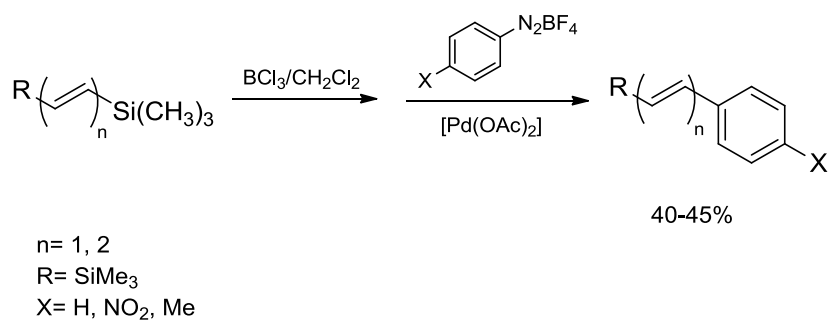
Natomiast, grupa badawcza Nasoa opisała metodę syntezy Sn-Si bisfunkcjonalizowanych dienów w wyniku reakcji sprzęgania typu Stille'a zachodzącej między (*E*)-1,2-bis(tributylostannylo)etenem a β -bromowinylotrimetylosilanem w obecności katalizatora palladu(II). [45] (Schemat 28)



Schemat 28

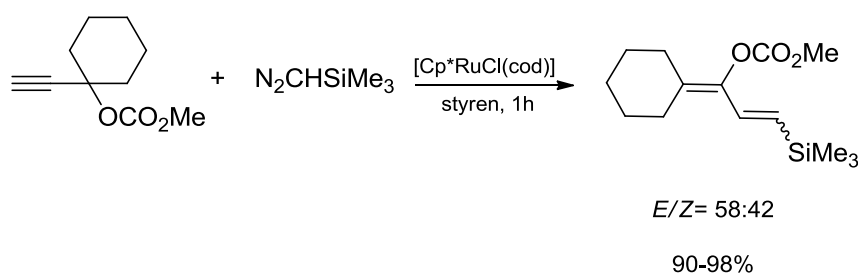
Bardziej popularną drogą syntezy 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów jest krzyżowe sprzęganie katalizowane kompleksami palladu bądź niklu. Ważny podkreślenia jest fakt, iż w procesach tych ograniczamy się wyłącznie do stosowania winylowych lub dienylowych halogenków, triflatów, tosylianów czy fosfonianów, których dostępność jest ograniczona, a ich synteza nie należy do prostych. Niezbędne w tym procesie substraty otrzymuje się na drodze reakcji ze związkami metaloorganicznymi takimi jak: stannany, związki organiczne tytanu czy cynku. Ponadto procesy te wykazują z reguły niską selektywność.

Naso opublikował pracę dotyczącą reakcji krzyżowego sprzęgania, katalizowaną kompleksami palladu pomiędzy związkami metaloorganicznymi a elektrofilowymi aromatami. Reakcja ta stanowi doskonale narzędzie syntetyczne do wytworzenia wiązania C-C. Otrzymane alkenylosilany poddano reakcji *ipso*-borodesililacji z trójchlorkiem boru w środowisku chlorku metylenu. Ponadto rozszerzono krzyżowe sprzęgania o bissililowane układy. W procesie *ipso*-borodesililacji, zaangażowana jest tylko jednej z dwóch grup trimetylosililowych. Dzięki temu stało się to alternatywną drogą syntezy trimetylosililopodstawionych buta-1,3-dienów. [46]



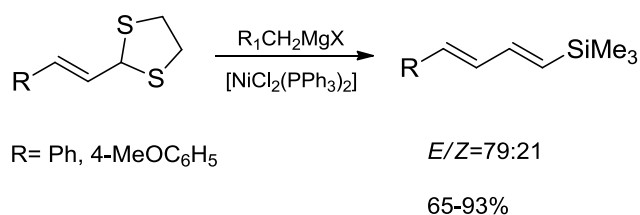
Schemat 29

W roku 2013 Bruneau wraz ze współpracownikami zaprezentowali nową metodę syntezy funkcjonalizowanych dienów z układem π -sprzężonych wiązań katalizowaną kompleksami rutenu, zachodzącą poprzez addycję jednostki metylenowej, generowanej *in situ* z reagentów diazoniowych. Reakcja ta charakteryzuje się różną stereoselektywnością w zależności od zastosowanych rozpuszczalników, jak i warunków prowadzenia reakcji. Zapewnia to nowe podejście do syntezy różnorodnych funkcjonalnych π -sprzężonych dienów. [47]



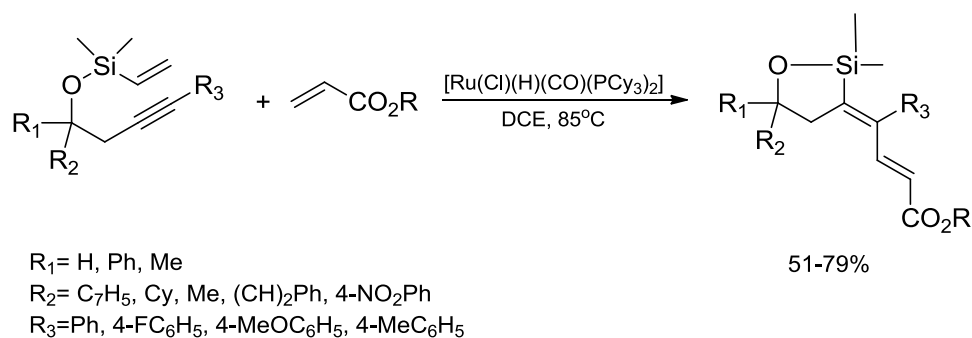
Schemat 30

Reakcję olefinacji katalizowaną kompleksami niklu z ditioacetalami przedstawił w swojej pracy w roku 1990 Luh. Proces ten w obecności kompleksu niklu, polega na przemieszczeniu jednego z wiązań siarka-węgiel w ditioacetalu, które następnie ulega eliminacji prowadząc do utworzenia wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Stąd, poprzez odpowiedni dobór ditioacetalu i / lub reagenta Grignarda możliwe jest otrzymanie silylopodstawionych styrenów i buta-1,3-dienów z wysoką wydajnością 65-93%. [48]



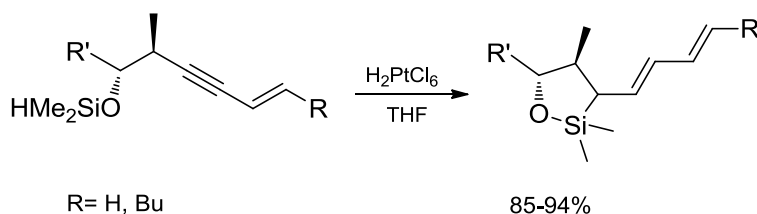
Schemat 31

Clark wraz ze współpracownikami opublikował w 2013 roku pracę dotyczącą *trans*-silylowinylowania wewnętrznych alkinów, katalizowaną kompleksami karbonylkowymi rutenu. Sposób ten stanowi wysoce regio- i stereoselektywną metodę syntezy funkcjonalizowanych silylowanych dienów zawierających grupy estrowe. [49]



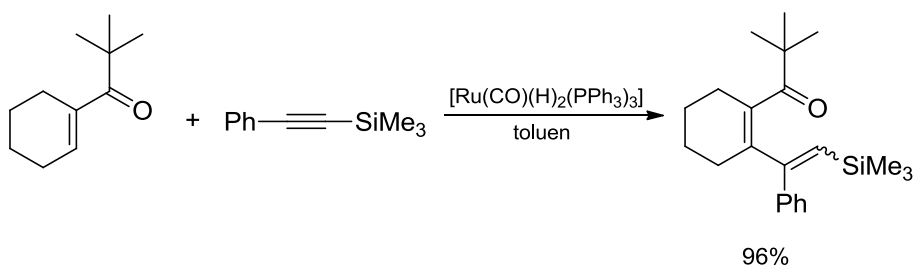
Schemat 32

1-Silylopodstawione buta-1,3-dieny mogą być również otrzymywane w wyniku reakcji hydrometalacji. Proces ten przedstawił w swojej publikacji 2001 roku Marshall. Badał on wewnątrzcząsteczkowe hydrosilylowanie enynów katalizowane kompleksami platyny. [50]



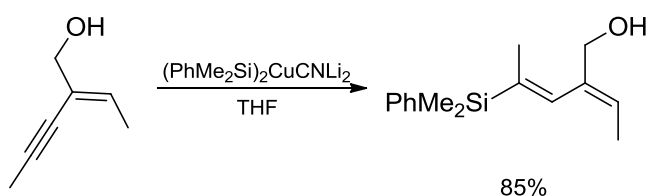
Schemat 33

Kolejną z metod syntezy przedstawił w 2004 roku Murai. Opisał on katalizowaną rutenem aktywację wiązania C-H, a następnie addycję sililoalkinu prowadzącą do otrzymania podstawionego grupami sililowymi dienonu. [51]



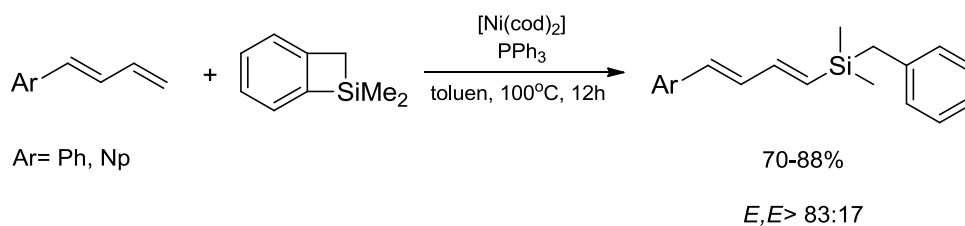
Schemat 34

Inną z metod syntezy 1-sililo-1,3-dienu przedstawili Coleman i współpracownicy. W procesie tym autorzy badali reakcję protonolizy alkinu w obecności sililomiedzianu. Metoda ta jest stosowana między innymi w syntezie *Lucilactaenu*. [52]



Schemat 35

Oshima i współpracownicy zaproponowali reakcję (*E*)-1-arylobuta-1,3-dienów z pochodną benzo[b]silacyklobutenu katalizowaną kompleksami niklu będącą jedynym przykładem bezpośredniej katalitycznej reakcji otrzymywania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów. [53]

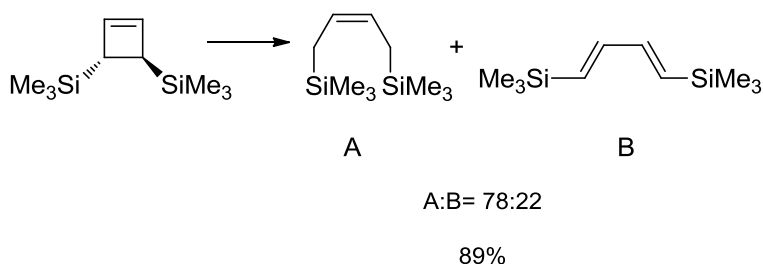


Schemat 36

2.4. Otrzymywanie bis(sililo)podstawionych butadienów

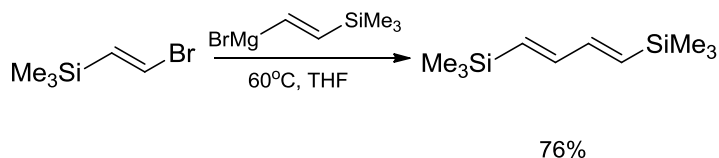
2.4.1. Stechiometryczne metody syntezy bis(sililo)podstawionych butadienów

W toku prowadzonych badań w 2004 roku, Murakami, a następnie również Hasegawa opisali termiczną reakcję otwarcia pierścienia *trans*-3,4-disililocyklobutenu prowadzącą do utworzenia mieszaniny produktów (*E,E*) i (*Z,Z*)-1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadienu. [54]



Schemat 37

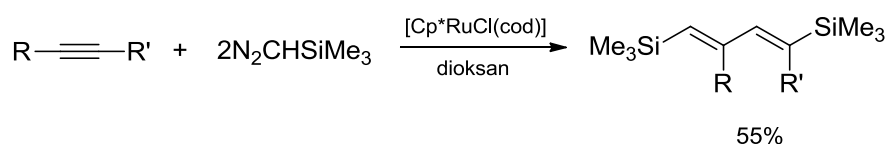
Jedną z metod syntezy bis(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów posiadających dwie symetryczne grupy trimetylosililowe, jest reakcja (*E*)-(2-bromowinylo)trimetylosilanu z β -trimetylosililowinyłowymi związkami Grignarda. [55, 56]



Schemat 38

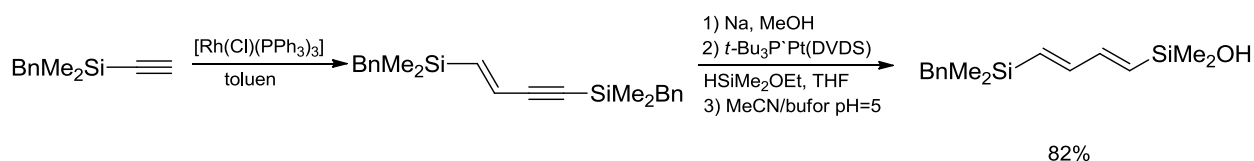
2.4.2. Katalityczne metody syntezy bis(sililo)podstawionych butadienów

W roku 2000 Dixneuf i współpracownicy przedstawili katalizowaną kompleksami rutenu, podwójną addycję trimetylosililodiazometanu do alkinu, w wyniku której otrzymano 1,4-bis(sililo)podstawione buta-1,3-dieny. [57]



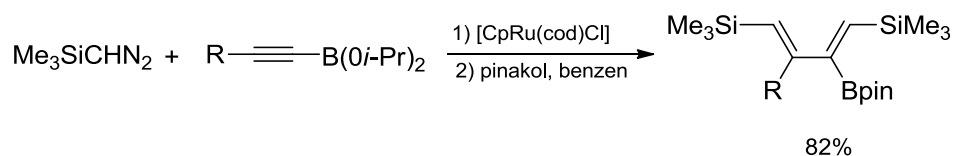
Schemat 39

Demark zaproponował syntezę bis(sililo)podstawionych dienów, zawierających grupę sililową oraz silanolową, na drodze reakcji krzyżowego sprzęgania. W pierwszym etapie procesu zachodzi dimeryzacja sililoalkinu katalizowana kompleksami rodu, a następnie po odblokowaniu jednej z grup sililowych, następuje reakcja hydrosililowania w obecności katalizatora platynowego. [58]



Schemat 40

Kolejną z metod otrzymywania bis(sililo)podstawionych dienów przedstawił w 2005 roku Shirakawa. Proces ten katalizowany kompleksem rutenu, przebiega poprzez podwójną addycję trimetylosililodiazometanu (reagenta Colvina) do alkinylopinakoloboranu prowadząc do otrzymania tris(metaloido)buta-1,3-dienów. [59]

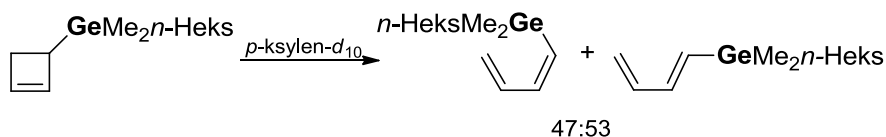


Schemat 41

2.5. Otrzymywanie germylopodstawionych buta-1,3-dienów

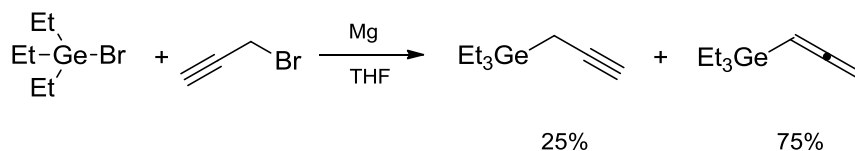
2.5.1. Stechiometryczne metody otrzymywania germylopodstawionych buta-1,3-dienów

W 2010 roku, Murakami i współpracownicy opublikowali pracę, w której przedstawili wieloetapową syntezę germylopodstawionych dienów zachodzącą w wyniku reakcji otwarcia pierścienia germylobutenów. W procesie tym zaobserwowano, że cyklobuten poddany reakcji z otwarciem pierścienia prowadzi do otrzymania wyłącznie *E*-dienu. Jednak, jak wynika z danych literaturowych reakcja z otwarciem pierścienia sililo-, germylo- i stannylopodstawionych cyclobutenów może następować zarówno w kierunku zewnętrznym, jak i wewnętrznym, z utworzeniem mieszaniny produktów, tj. izomerów *E* i *Z*. [60]



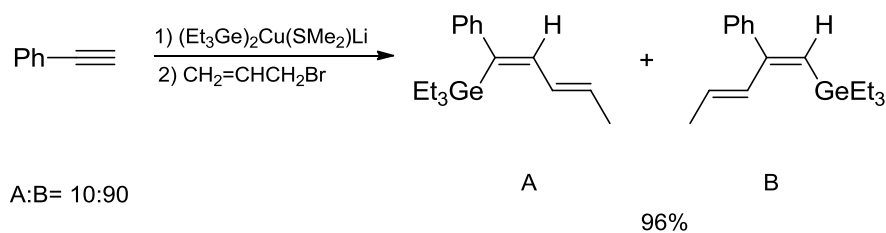
Schemat 42

Inną z metod otrzymywania germylopodstawionych dienów przedstawił w swojej pracy Duchene, który badał metodę syntezy związków germyloorganicznych z wykorzystaniem uproszczonej i zmodyfikowanej reakcji Barbiera [61] pomiędzy halogenkami germylowymi i halogenkami organicznymi w obecności wiórków magnezowych za pomocą ultradźwięków. [62]



Schemat 43

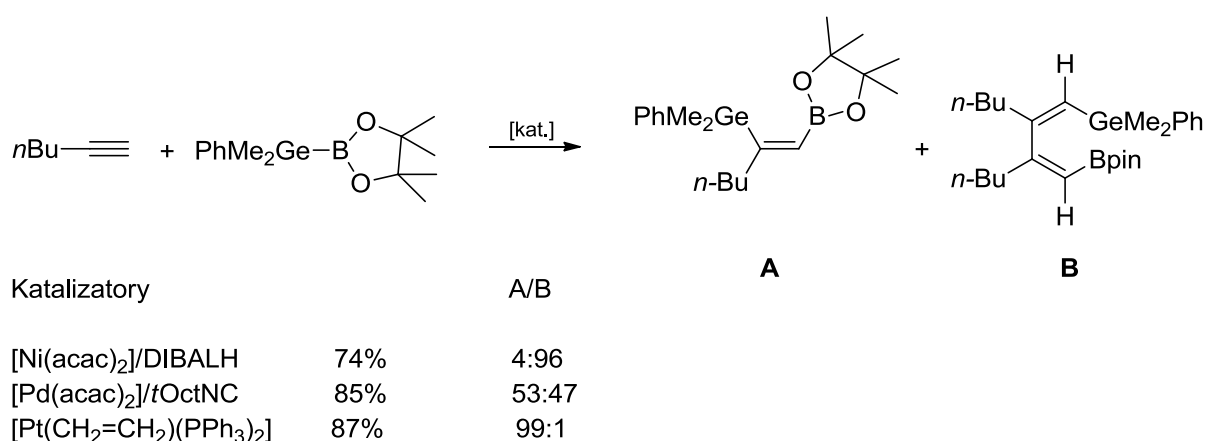
Oshima i współpracownicy opracowali reakcję terminalnych acetylenów z germylomiedzianem jako dogodną wysoce selektywną metodę syntezy germylopodstawionych alkenów i dienów. [63]



Schemat 44

2.5.2. Katalityczne metody otrzymywania germylopodstawionych buta-1,3-dienów

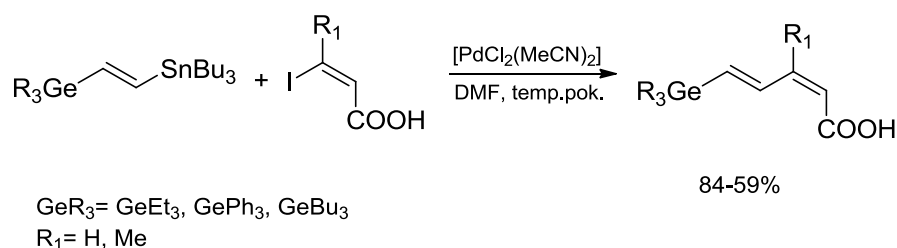
Metaloidopodstawione buta-1,3-dieny można otrzymać na drodze reakcji sililo-, stannylo- lub germyloborowania alkinów. Proces ten katalizowany jest kompleksami metali przejściowych głównie palladu, platyny [64] i niklu. [65] W toku prowadzonych badań Suginome i współpracownicy wykazali, że w wyniku reakcji katalizowanej kompleksem niklu $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ otrzymuje się borylogermylopodstawiony buta-1,3-dien. Natomiast, zastosowanie katalizatorów platyny(0) prowadzi do otrzymania mieszaniny produktów borylogermyloalkenów i borylogermylobuta-1,3-dienów (Schemat 45).



Schemat 45

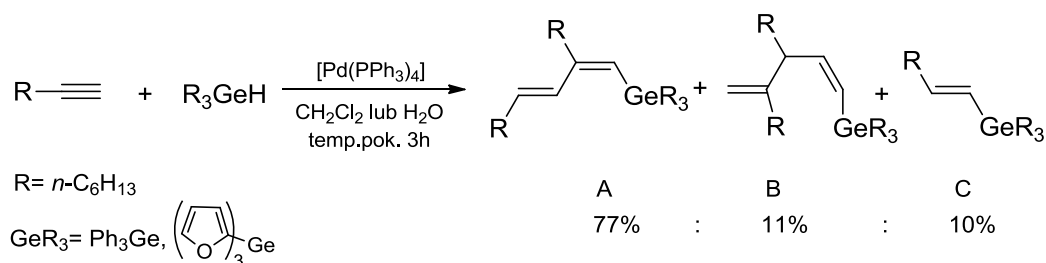
W 2003 roku Duchene i współpracownicy zaproponowali stereoselektywną syntezę germylopodstawionego kwasu dienylowego. Proces ten przebiegał pomiędzy otrzymanym we wcześniejszym etapie w reakcji Stille'a (*E*)-1-tributylostannylo-2-trialkylgermyloetenem a kwasem jodoakrylowym w obecności katalizatora palladu. [66]

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



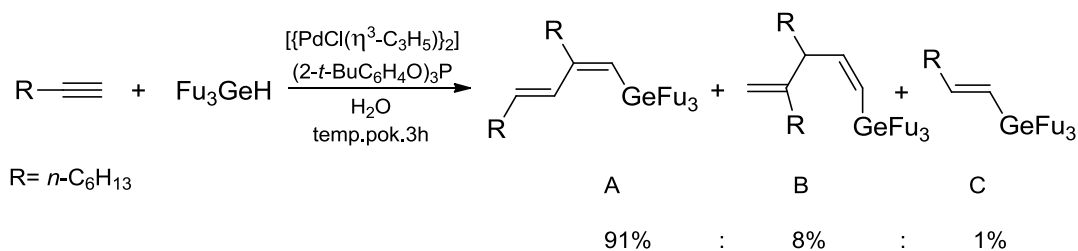
Schemat 46

Oshima i współpracownicy badali reakcję hydrogermylowania jako alternatywną metodę do otrzymywania germylopodstawionych buta-1,3-dienów. Proces ten katalizowany kompleksami palladu(0) przebiegał pomiędzy terminalnym alkinem a Ph_3GeH lub Fu_3GeH (Fu – 2-furyl), dając mieszaninę germylopodstawionych dienów i alkenów. Dodatkowo udowodniono, że reakcja ta przebiega efektywniej w wodzie niż bez rozpuszczalnika. [67]



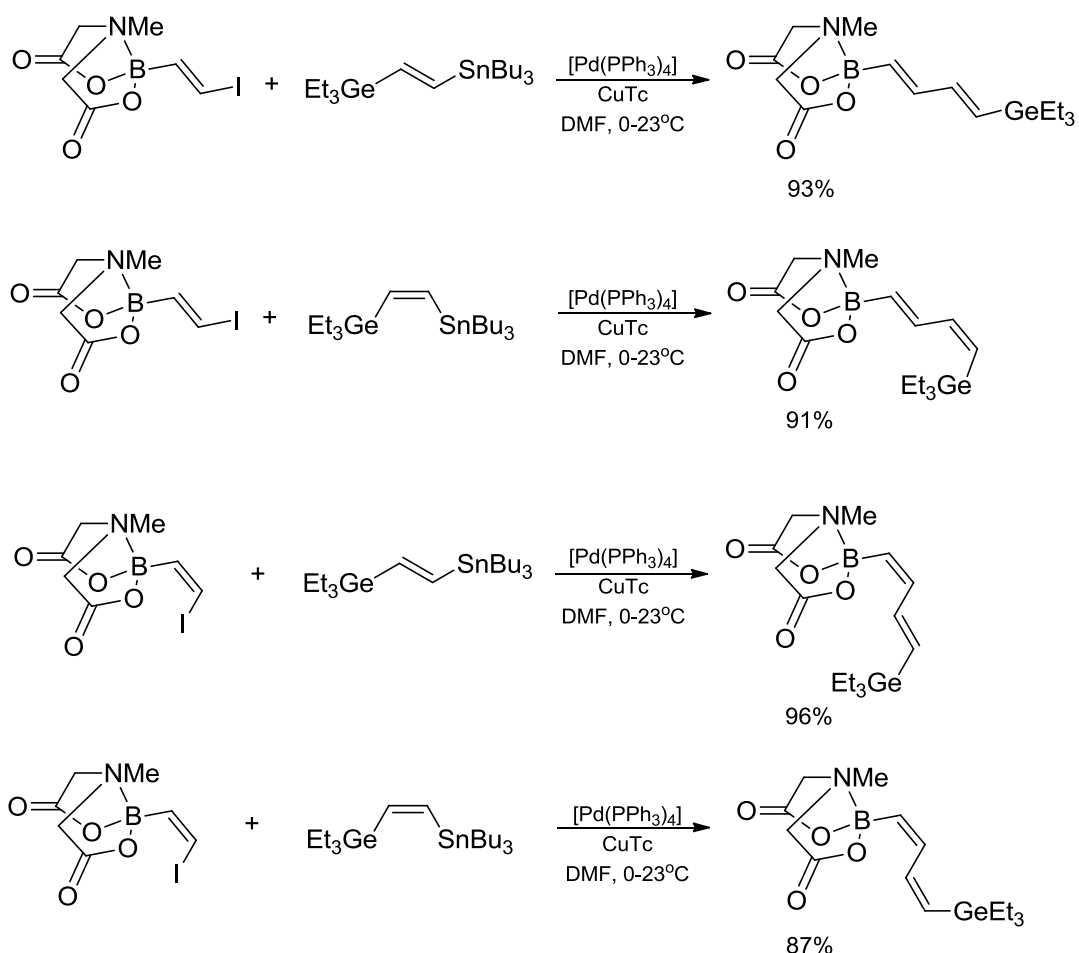
Schemat 47

W 2005 roku, ta sama grupa zbadła ponownie reakcję hydrogermylowania 1-alkinu z trifurylogermananem Fu_3GeH . Udowodniono, że zastosowanie nadmiaru alkinu w obecności katalizatora $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ poprawia selektywność reakcji w kierunku 1,3-dienu. Natomiast, najlepszym rozpuszczalnikiem do otrzymania germylopodstawionego buta-1,3-dienu była woda. [67,68]



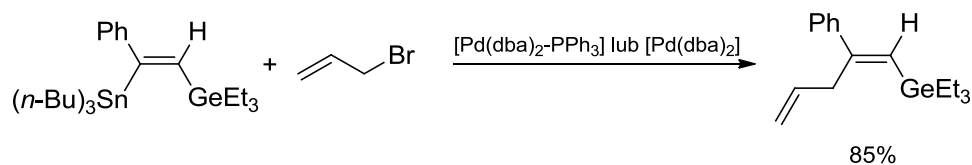
Schemat 48

W ramach prowadzonych badań przez grupę Burke'a wykazano, że otrzymany w wyniku reakcji sprzężenia Stille'a (*E*)-1-tributylostannylo-2-trialkylgermyloeten łatwo ulega reakcji z pochodną MIDA winyloboranu dając selektywnie dipodstawiony buta-1,3-dien. W bardzo łagodnych warunkach ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{CuTc}$, DMF, 0°C do 23°C), we wszystkich możliwych kombinacjach substratów procesy te są stereospecyficzne w połączeniu z doskonałą wydajnością generowania germylopodstawionego dienu jako związku pośredniego do dalszych syntez. [69, 70]



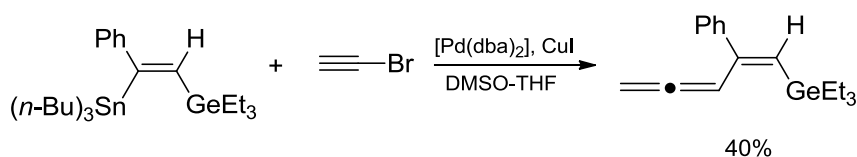
Schemat 49

Otrzymany na drodze katalitycznej reakcji Sonogashiry-Hagihary (*Z*)-1-germylo-2-stannylopodstawiony eten [71] w procesie krzyżowego sprzężenia z bromkiem lub chlorkiem allilu w obecności katalizatora palladu oraz bez udziału rozpuszczalnika prowadzi do selektywnego otrzymania (*E*)-1-(trietylogermylo)-2-fenylopenta-1,4-dienu z wysoką wydajnością (85 %). [72]



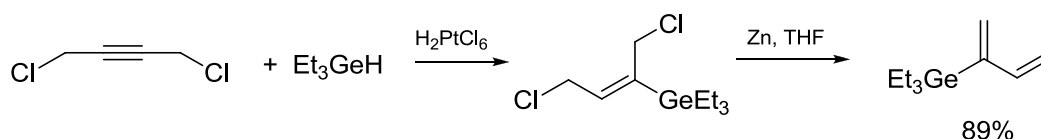
Schemat 50

Natomiast, w wyniku reakcji (Z)-1-germylo-2-stannyloetenu z bromoacetylenem w obecności [Pd(dba)₂] jako katalizatora i CuI w DMSO-THF otrzymano 5-(trietylgermylo)-4-fenylopenta-1,2,4-trien. [73]



Schemat 51

Boukherroub i Manuel przedstawili dwuetapową syntezę germylopodstawionych dienów. W pierwszym etapie obserwowana jest reakcja hydrogermylowania pomiędzy dichlorobutynelem i trietylgermanem katalizowana kompleksem platyny. W drugim etapie następuje redukcja i wytworzenie produktu z wydajnością 89%. [74]

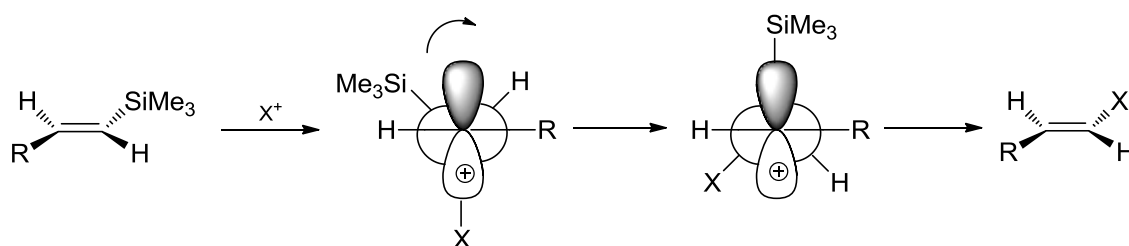


Schemat 52

2.6. Reakcje demetalacji nienasyconych związków krzemu i germanu

Nienasycone związki krzemoorganiczne są z powodzeniem stosowane w stereoselektywnej syntezie organicznej. Reakcje substytucji elektrofilowej winylosilanów i ich pochodnych stanowią jedno z cenniejszych narzędzi syntetycznych w tych procesach,

gdyż umożliwiają selektywne wprowadzenieżądanego podstawnika (np. grupy acylowe, halogenowe, nitrowe, aldehydowe) w miejsce grupy siliowej (*ipso*-substytucja), zapewniając jednocześnie (najczęściej) retencję konfiguracji. Natomiast, winylosilany łatwo reagują z szeregiem czynników elektrofilowych dając produkty podstawienia [75, 76] i podobnie jak arylosilany ulegają one reakcji substytucji elektrofilowej polegającej na ataku elektrofila na wiązanie Si-C i addycja X^+ z utworzeniem stabilnego kationu β -siliowego, usunięciu R_3SiX z produktu pośredniego i powstanie alkenu. [77]



Schemat 53

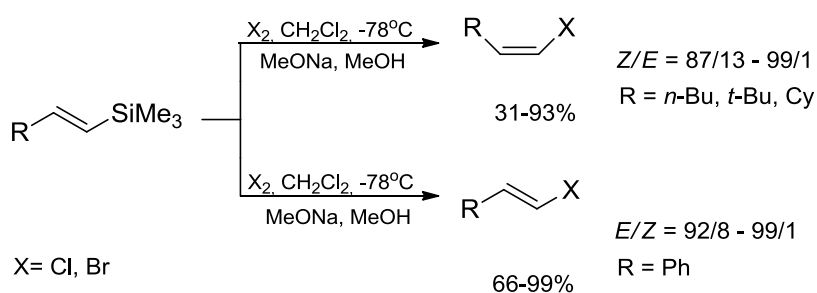
Przedstawione w poniższej Tabeli 1 reagenty elektrofilowe (EX) mające ogromne zastosowanie w reakcjach desililowania winylosilanów.

EX	E
HCl/HI	H
DCI	D
Br ₂ /I ₂ /ICl	Br/I/I
RSCl	SR
RCOCl/ AlCl ₃	COR
RCHO	CRHOH
ClCH ₂ OMe	CH ₂ OMe
Cl ₂ CHOMe	CHO

Tabela 1

Reakcje halodemetalacji

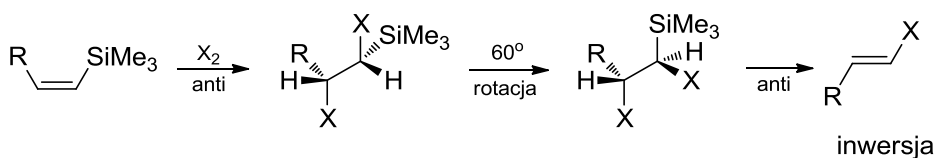
Reakcja halodesililowania jest dogodną metodą otrzymywania dobrze zdefiniowanych stereochemicznie halogenków alkenylowych. W zależności od podstawników organicznych znajdujących się w cząsteczce winylosilanu, halodesililacja przebiega albo ze zmianą konfiguracji wokół wiązania C=C lub z jej zachowaniem. Inwersja konfiguracji w obecności halogenu zazwyczaj następuje wówczas, gdy winylosilany posiadają w pozycji β podstawniki alkilowe lub cykloalkilowe. [78] Natomiast gdy winylosilan posiada podstawniki aryłowe obserwujemy retencję konfiguracji. [78]



Schemat 54

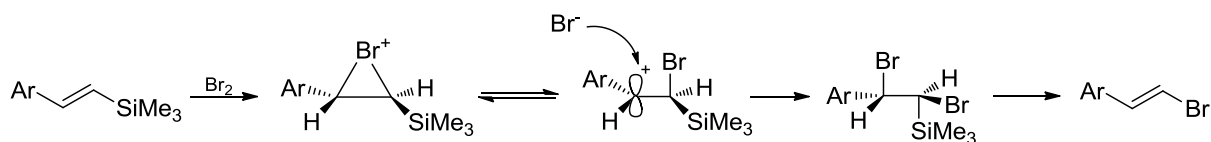
Najbardziej znanymi czynnikami bromującymi są: Br_2 / TBAF, [79] Br_2 , CCl_4 / KHF_2 , MeOH, [80, 81] NBS/ MeCN [82, 83] lub mieszanina MeCN, ClCH_2CN . [84, 85]

Reakcja halodesililacji alkenylosilanów z Cl_2 [86] i Br_2 zachodzi przez *anti*-addycję halogenu, a następnie *anti*-eliminację Me_3SiX dając zazwyczaj produkt z inwersją konfiguracji. [78] (Schemat 55)



Schemat 55

Proces bromodesililacji z udziałem arylo-podstawionych winylosilanów zachodzi poprzez etap *syn*-addycji i *anti*-eliminacji. [87]

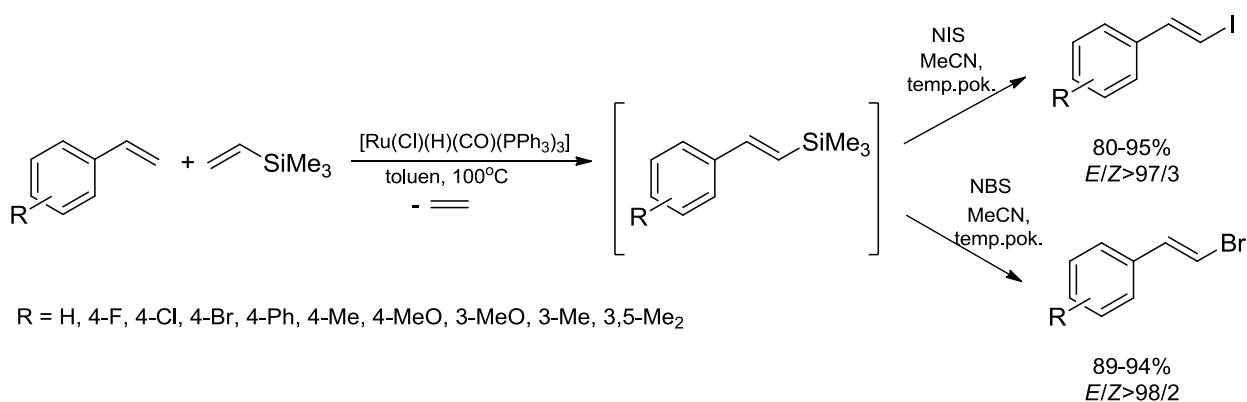


Schemat 56

Procesy jododesililacji przebiegają w analogiczny sposób. Najbardziej znanymi czynnikami jodującymi są: I_2/CH_2Cl_2 , [88] I_2-CF_3COOAg/CH_2Cl_2 , [89] $I_2/\text{kwas Lewisa}/CH_2Cl_2$, [85, 89-91] ICl/CCl_4 lub DMF , [82] ICl lub IBr/CH_2Cl_2 , [92] IPy_2BF_4/CH_2Cl_2 , [93] $NIS/MeCN$ lub mieszanina $MeCN$ z $ClCH_2CN$, [94, 95] NIS/DMF , [96] $NIS/(CF_3)_2CHOH$, [94-97] $NIS/DMSO$ lub $HFIP$. [97]

Reakcja sililującego sprzężenia umożliwia syntezę nowych, nienasyconych związków krzemooorganicznych z komercyjnie dostępnych substratów. Stwarza to niepowtarzalną okazję do zastosowania otrzymanych produktów w następczych reakcjach desililowania. [98]

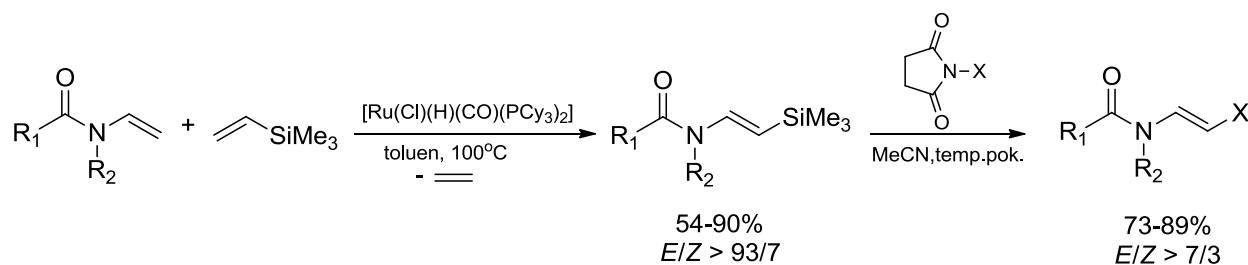
W ramach przeprowadzonych badań opracowano oryginalną metodę syntezy halogenków styrylowych w oparciu o sekwencyjne procesy sililującego sprzężenia i jodo- lub bromodesililowania uzyskanych (*E*)-trimetylosililostyrenów (prowadzonych techniką *one-pot*) co stanowi pierwszy w literaturze przykład bezpośredniej reakcji halogenowania alkenów prowadzącej do selektywnego otrzymania halogenków (*E*)-alkenylowych. [98, 99]



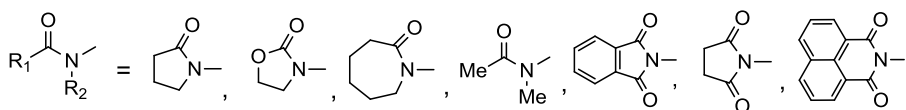
Schemat 57

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Wysoka stereoselektywność i duża wydajność obu procesów spowodowały, że postanowiono rozszerzyć gamę substratów o *N*-winyloamidy i *N*-winyloimidy. W analogicznych warunkach otrzymano stereoselektywnie (*E*)-*N*-(2-halowinylo)amidy z wysoką wydajnością. [98, 100]

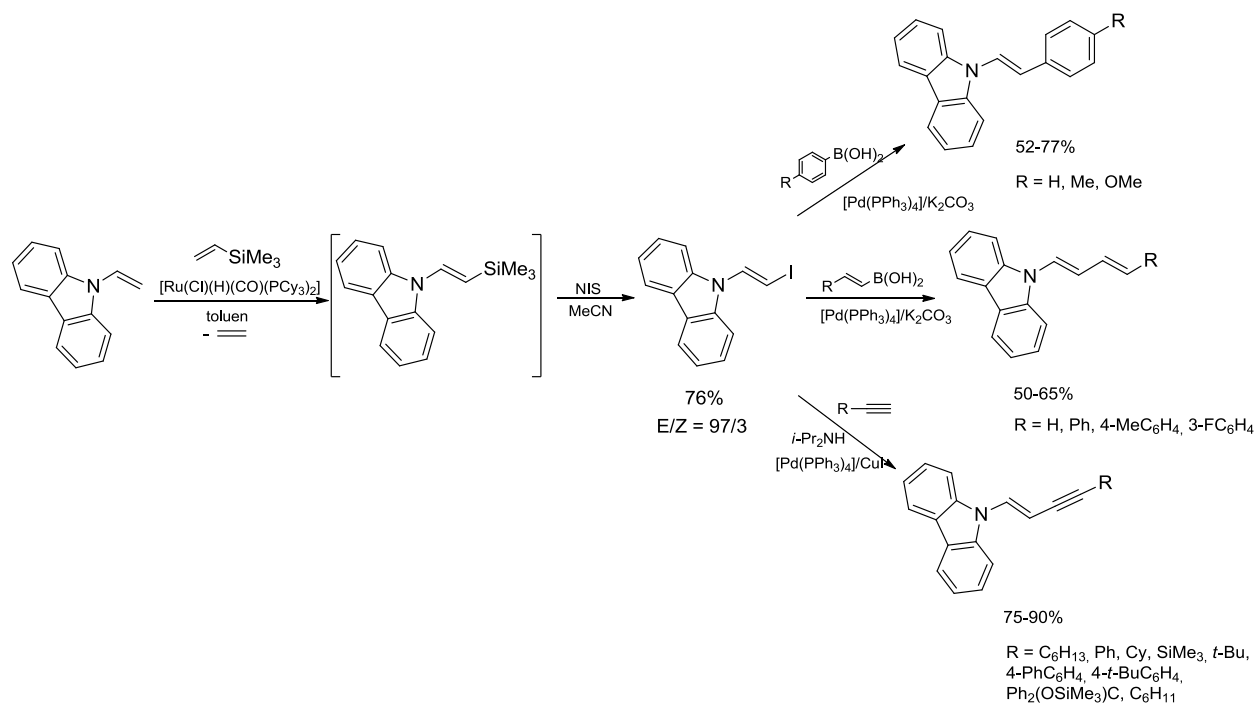


X = I, Br



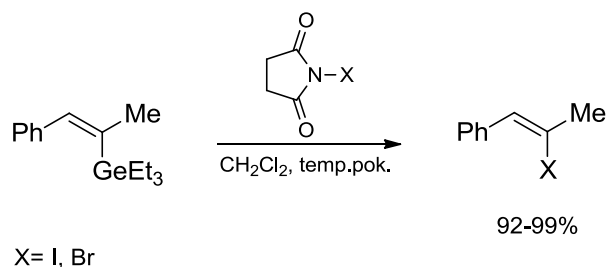
Schemat 58

Sekwencyjny proces silylującego sprzężenia a następnie jododesililacji rozszerzono o *N*-winylokarbazol. Otrzymany (*E*)-9-(2-jodowinylo)-9*H*-karbazol posłużył jako substrat w reakcji Sonogashiry i Suzuki-Miyaury katalizowanej kompleksami palladu, prowadząc do otrzymania funkcjonalizowanych nienasyconych związków organicznych. [98] Pochodne karbazolu zawierające π -sprzężone układy wiązań znalazły wiele zastosowań między innymi w elektronice, jako nieliniowe materiały optyczne, sensory oraz jako tzw. bloki budulcowe dużej grupy leków i alkaloidów. Jest to pierwszy opisany w literaturze przykład skutecznej stereospecyficznej halodesililacji funkcjonalizowanych winylosilanów zawierający azot. [98, 101]



Schemat 59

Reakcje halodegermylowania są zdecydowanie mniej rozpoznane i opisane w literaturze. Gevorgyan i współpracownicy przedstawili pracę dotyczącą reakcji halodegermylacji, jako dogodną metodę syntezy funkcjonalizowanych związków organicznych. Proces ten w obecności NIS lub NBS jako czynników halogenujących prowadzi do otrzymania halogenków winylowych z dobrą wydajnością i selektywnością. [102]

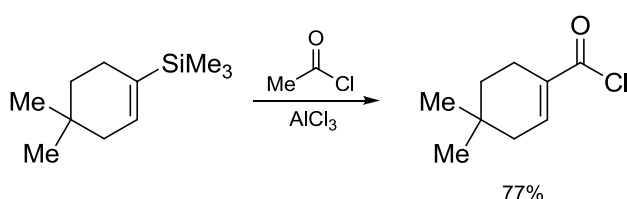


Schemat 60

Reakcje acylowania

Reakcja acylowania winylosilanów jest dogodną metodą syntezy α,β -nienasyconych ketonów. [75, 76] Do najczęściej stosowanych czynników acylujących należą chlorki lub bezwodniki kwasowe, np: $\text{RCOCl}/\text{AlCl}_3$, [103, 104] $\text{RCOCl}/\text{TiCl}_4$, [105, 106] $\text{RCOCl}/\text{AlCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$, [107] $(\text{RCO})_2\text{O}/\{[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2\}$. [108, 109]

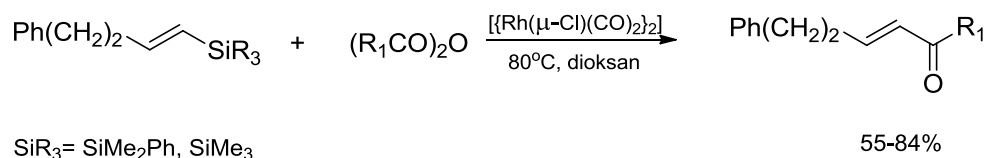
Pionierskie badania w tej dziedzinie przeprowadził Fleming w latach 70-tych XX wieku. Testował on reakcję acylowania cyklicznych i acyklicznych winylosilanów z chlorkami kwasowymi w obecności AlCl_3 jako katalizatora. [105]



Schemat 61

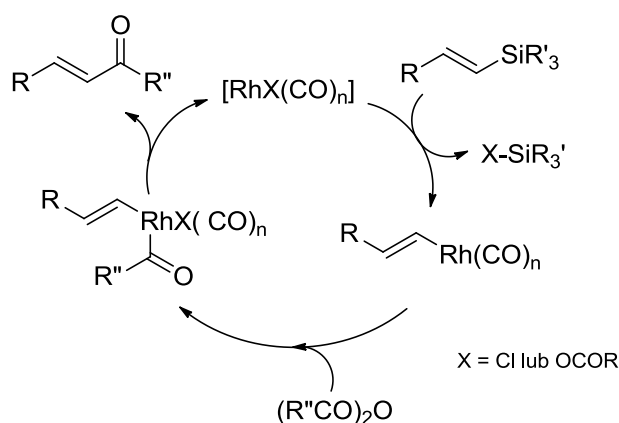
Narasaka i współpracownicy odkryli, że reakcja acylowania winylosilanów może zachodzić efektywnie przy zastosowaniu bezwodników kwasowych w obecności kompleksów rodu jako katalizatora. [108]

W ramach przeprowadzonych badań udowodniono, że trzykrotny nadmiar bezwodnika kwasowego i 5 mol % katalizatora w dioksanie (temp. 80°C), prowadzi do powstania α,β -nienasyconego ketonu. [108] Opisywana metoda cechuje się prostotą i wysoką stereoselektywnością oraz łagodnymi warunkami reakcji w porównaniu do innych dróg syntezy α,β -nienasyconych ketonów.



Schemat 62

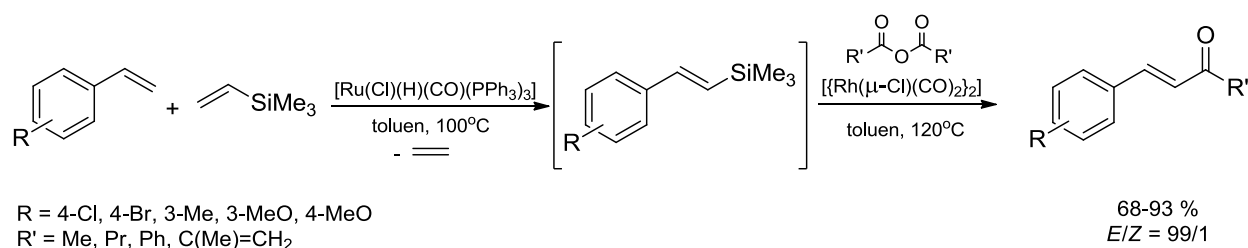
W powyższym procesie nie zaobserwowano reakcji pomiędzy bezwodnikiem kwasowym a katalizatorem. Mechanizm omawianej reakcji zakłada w pierwszym etapie transmetalację pomiędzy kompleksem rodu(I) a winylosilanem. W kolejnym etapie zachodzi utleniająca addycja bezwodnika kwasowego do utworzonego kompleksu rodu(I), po czym obserwowana jest redukująca eliminacja prowadząca do otrzymania produktu- α,β -nienasyconego ketonu. Mechanizm reakcji acylowania został przedstawiony na schemacie 63. [109]



Schemat 63

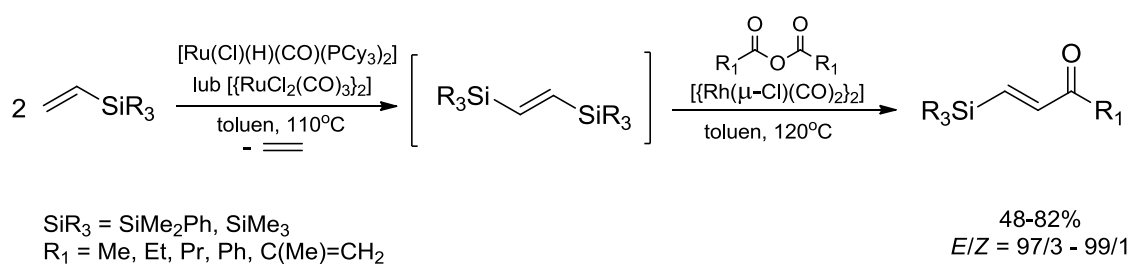
W zespole profesora Marcińca opracowano także selektywną metodę syntezy ketonów (*E*)-styrylowych w oparciu o sekwencyjne procesy sililującego sprzęgania podstawionych styrenów z winylotrimetylosilanem i reakcje acylowania uzyskanych (*E*)-trimetylosililostyrenów bezwodnikami kwasowymi (realizowanej metodą *one-pot*), co stanowi pierwszy w literaturze przykład selektywnej reakcji acylowania styrenów w pozycji β -. W związku z powyższym otwiera to nową drogę dla otrzymywania szerokiej gamy ketonów styrylowo – alkilowych, styrylowo – alkenylowych lub styrylowo – arylowych, bezpośrednio z podstawionych styrenów. Zaletą opracowanej metodologii jest bardzo wysoka stereoselektywność reakcji (we wszystkich przykładach izolowano wyłącznie produkty o konfiguracji (*E*-), dostępność i niski koszt substratów, a przede wszystkim możliwość wykonania sekwencji katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania i acylowania w jednym naczyniu reakcyjnym, bez konieczności izolowania krzemoorganicznych produktów pośrednich. [110]

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



Schemat 64

W zespole poznańskim opracowano również metodę syntezy β -silylo- α,β -nienasyconych ketonów na drodze sekwencyjnych reakcji sililującego *homo*-sprzęgnięcia winylosilanów i acylowania. Odkryto, iż pomimo zastosowania nadmiaru czynnika acylującego (bezwodniki nasyconych, aromatycznych i nienasyconych kwasów karboksylowych), w obecności kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$, podstawieniu ulega jedynie jedna grupa sililowa w cząsteczce (*E*)-1,2-bis(sililo)etenu, co prowadzi do selektywnego utworzenia ketonów (*E*)- β -silylowinyloowych przy całkowitej retencji konfiguracji wokół wiązania podwójnego. Optymalizacja warunków prowadzenia procesu pozwoliła opracować nową metodę syntezy tych związków bezpośrednio z winylosilanów (metoda *one-pot*) bez konieczności izolacji 1,2-bis(sililo)etenu. [111]



Schemat 65

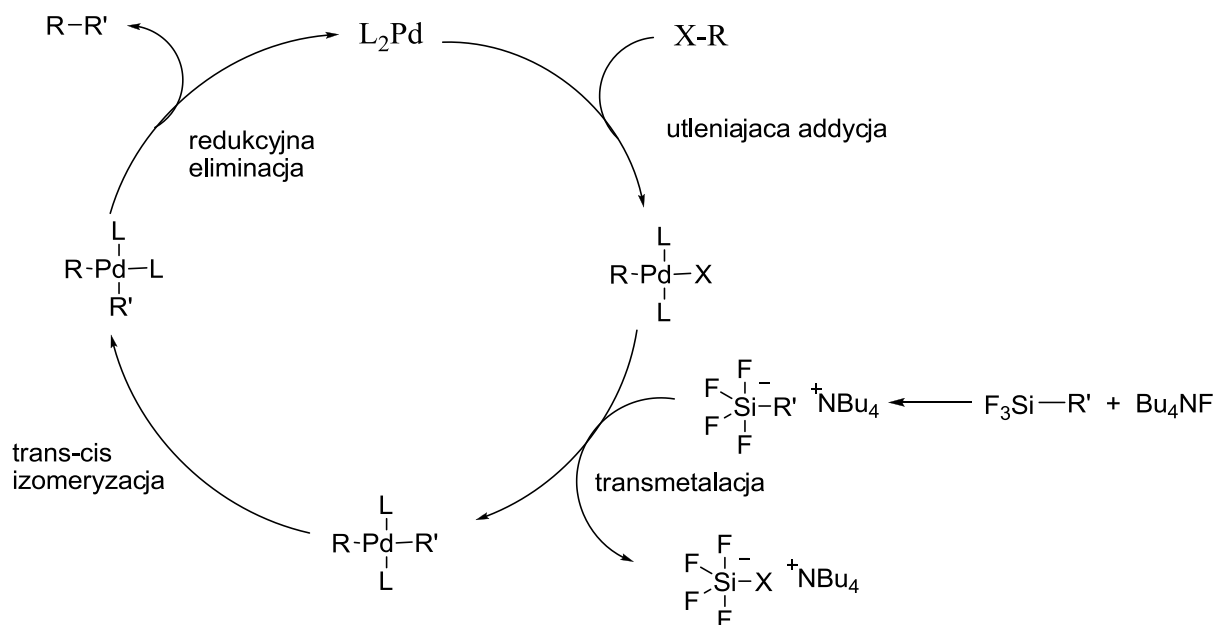
Sprzęgnięcie Hiyamy

Reakcja Hiyamy należy do jednych z najważniejszych, nowoczesnych metod tworzenia wiązania węgiel – węgiel. Przebiega pomiędzy krzemoorganicznymi nukleofilami posiadającymi wiązania Si-C(sp²) takimi jak podstawione arylosilany lub winylosilany i organicznymi elektrofilami - halogenkami aryłowymi lub alkenyłowymi. Reakcja sprzęgnięcia Hiyamy

jest katalizowana kompleksami metali przejściowych 10 grupy (Pd, Ni, Pt). Do najaktywniejszych należą kompleksy palladu zawierające ligandy fosfinowe lub alkenowe. [112-113]

W omawianym procesie niezbędne jest stosowanie aktywatorów o charakterze nukleofilowym, ze względu na stosunkowo silne (369 kJ/mol) wiązanie pomiędzy atomami krzemu i węgla, które ma charakter wiązania atomowego spolaryzowanego. [75] Udowodniono, że aktywacja wiązania C-Si przebiega wysoce efektywnie w momencie gdy atomy krzemu zawierają podstawniki elektronoakceptorowe takie jak grupy halogenowe, alkoksylowe lub siloksyłowe. Do najpopularniejszych aktywatorów, których zadaniem jest dostarczenie anionu (np. jonu halogenkowego, wodorotlenowego) i wytworzenie reaktywnego związku pośredniego zawierającego pięciokoordynacyjny atom krzemu, można zaliczyć: TBAF (fluorek tetrabutylamoniowy), TASF (difluorotrimetylokrzemian tris(dimetyloamino)sulfonowy), KF, Cs₂CO₃, CsF, KHCO₃, NaH, NaOtBu, Ag₂O, NaOH, TMAF (fluorek tetrametyloamoniowy), TBAT (difluorotrifenylokrzemian tetrabutylamoniowy) i TMSOK (trimetylosilanolan potasu). [115]

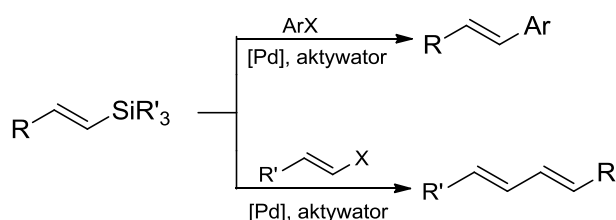
Katalizatorami krzyżowego sprzęgania są kompleksy palladu(0) i palladu(II): [Pd(dba)₂], [Pd₂(dba)₃], [{Pd(allil)Cl}₂], PdCl₂, [Pd(OAc)₂], [Pd(OTFA)₂], [Pd(PPh₃)₄], [PdCl₂(PPh₃)₂], [Pd(cod)Br₂], [Pd(OTf)₂], [PdCl₂(PhCN)₂] i [PdBrCl(PPh₃)₂]. [109] Mogą być dodane do mieszaniny reakcyjnej albo zostać wygenerowane *in situ* przez oddzielne dodanie stabilnego źródła metalu, np. nieorganicznego związku palladu i wybranego ligandu albo mieszaniny ligandów. [112-115] Mechanizm reakcji sprzęgania Hiyamy został przedstawiony na schemacie 66.



Schemat 66

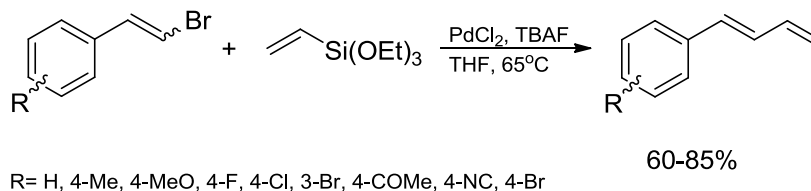
Reakcja Hiyamy przebiega przez nukleofilowy atak jonu fluorkowego na atom krzemu co w konsekwencji prowadzi do powstania związku pośredniego zawierającego pięciokoordynacyjny atom krzemu ($R'SiF_4^-$), który w wyniku reakcji transmetalacji z czterokoordynacyjnym kompleksem palladu zawierającym grupy aryłowe i halogenowe – $RPdL_2X$ (powstałym w procesie utleniającej addycji halogenku aryłowego RX do prekursora palladowego PdL_2), tworzy kompleks pośredni $RPdL_2R'$. W kolejnym etapie obserwowana jest izomeryzacja utworzonego kompleksu palladu, po czym następuje redukująca eliminacja, która prowadzi do wydzielenia produktu - związku organicznego $R-R'$ i odtworzenia wyjściowego prekursora palladowego. [112]

Katalityczne reakcje sprzęgania alkoxy- lub siloksy-podstawionych winylosilanów z jodkami aryłowymi lub alkenylowymi są stosowane w syntezie π -sprzężonych związków organicznych, takich jak: (*E*)-stilbeny i (*E,E*)-1,4-diarylobuta-1,3-dieny. [116]



Schemat 67

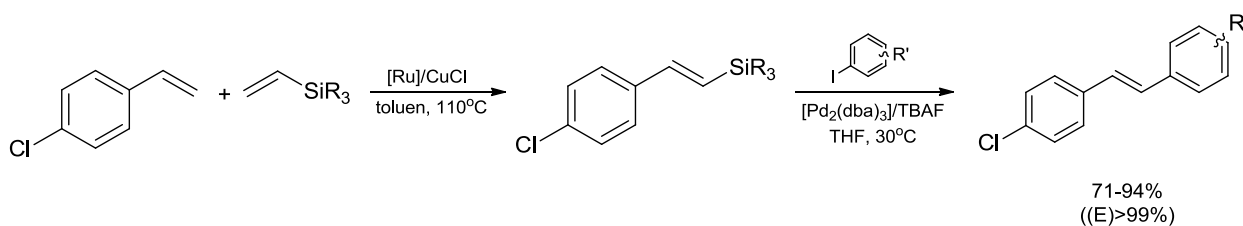
Krzyżowe sprzężenie Hiyamy jest alternatywną metodą otrzymywania 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów. Proces ten przebiega pomiędzy trietoksywinylosilanem i β -bromostyrenem w obecności katalizatora palladu (PdCl_2). Ważnym podkreślenia jest fakt, iż zastosowanie zarówno *cis*- i *trans*-(bromowinylo)podstawionych pochodnych benzenu prowadzi wyłącznie do otrzymania *trans*-fenylobuta-1,3-dienu z dużą wydajnością 60-85%. [117]



Schemat 68

Reakcje silylującego sprzężenia w połączeniu z desilylującym sprzężeniem Hiyamy w wyniku którego tworzone są nowe wiązania węgiel-węgiel okazały się cennym narzędziem syntetycznym w otrzymywaniu szeregu funkcjonalizowanych pochodnych organicznych zawierających π -sprężone układy wiązań podwójnych. [118]

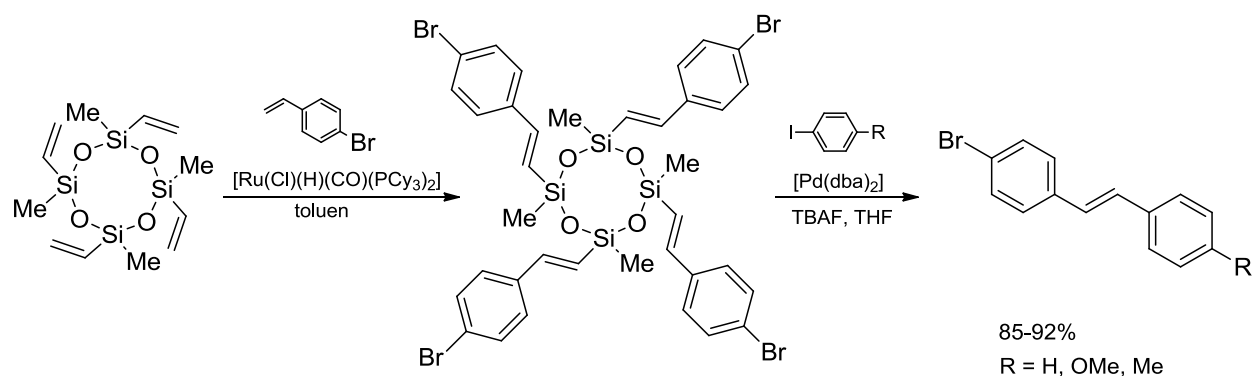
Przykładem zastosowania takiej sekwencji może być synteza (*E*)-stilbenów z podstawionych styrenów. [119] Oba procesy realizowane są w jednym naczyniu reakcyjnym bez konieczności izolacji ((*E*)-styrylosilanów). [119]



Schemat 69

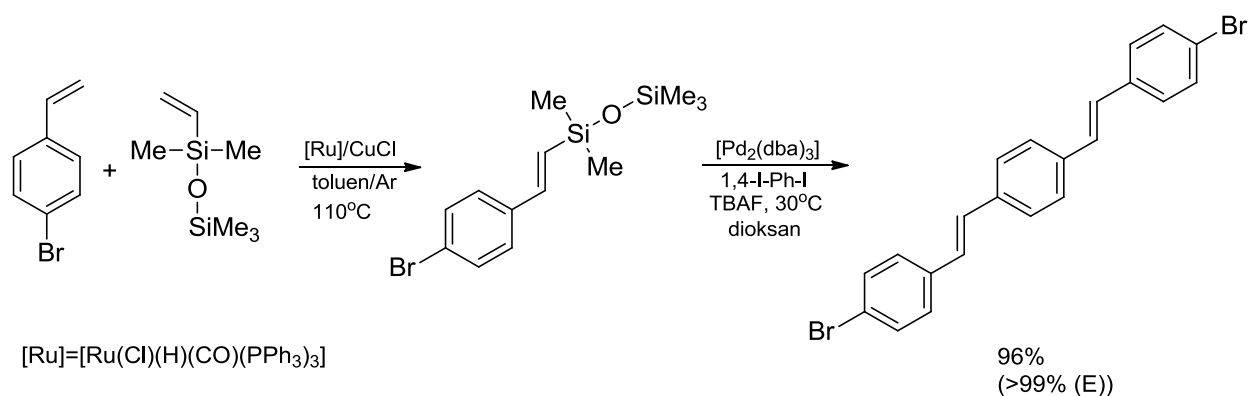
W ramach prowadzonych badań przedstawiono selektywną metodę otrzymywania (*E*)-4-bromostilbenów na drodze sekwencyjnych reakcji silylującego sprzężenia tetrawinylocyklotetrasiloksanu z 4-bromostyrenem i reakcji sprzężenia z jodkami aryłowymi (reakcja Hiyamy) w obecności kompleksu palladu(0) oraz fluorku tetrabutylamoniowego (TBAF) jako aktywatora. [120]

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



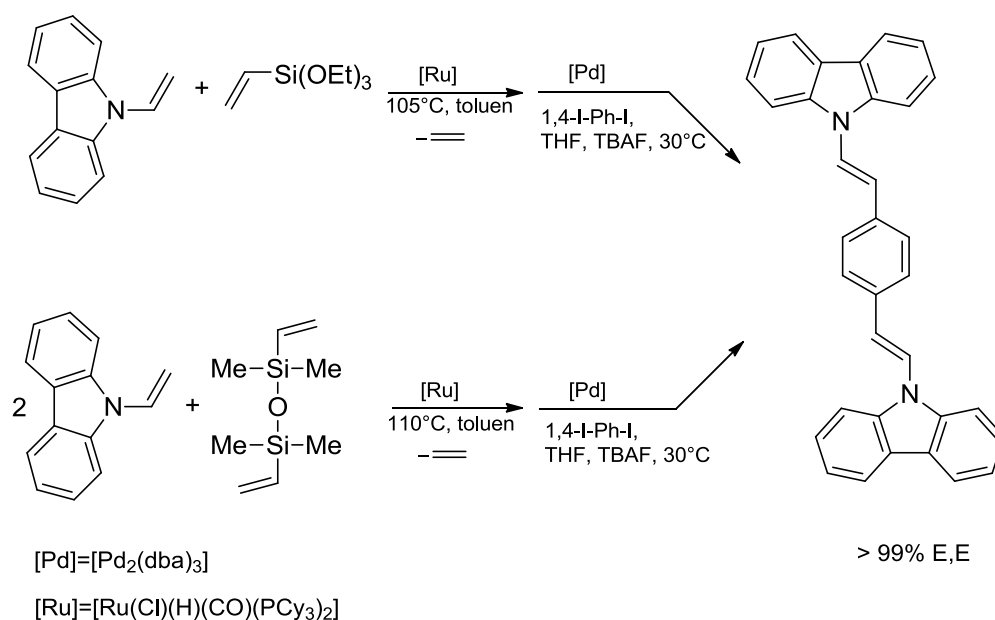
Schemat 70

Połączenie obu procesów okazało się być dogodną metodą do otrzymywania 1,4-bis[(*E*)-4-bromostyrylo]benzenu. [121] Tego typu sprzężone polieny wykorzystywane są w organicznych sondach fluorescencyjnych, urządzeniach elektroluminescyjnych i nieliniowych materiałach optycznych.



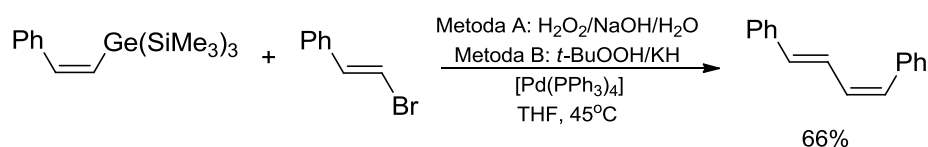
Schemat 71

Ze względu na duże możliwości aplikacyjne obu procesów postanowiono rozszerzyć gamę substratów o związki krzemoorganiczne zawierające w swojej strukturze atomy azotu. Najlepszym reagentem przedstawionej poniżej reakcji okazała się pochodna winylokarbazolu posiadająca alkoksyłowe lub siloksyłowe podstawniki przy atomie krzemu. [15, 121]



Schemat 72

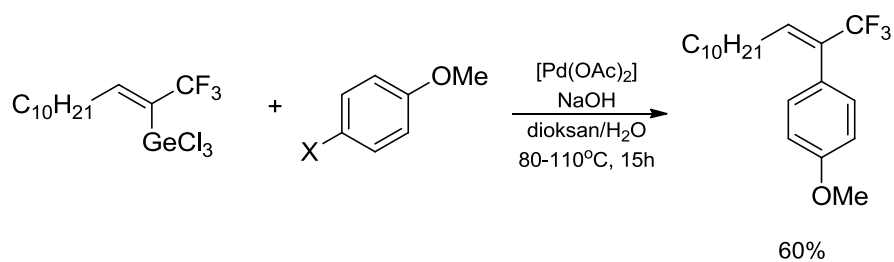
Reakcje sprzężenia halogenków organicznych ze związkami germanu nie są tak zbadane i rozpowszechnione, jak w przypadku krzemu. W literaturze znajduje się niewiele doniesień dotyczących procesów krzyżowego sprzężenia winylogermananów z halogenkami organicznymi. Jedną z metod opisał w swojej pracy Wnuk i jego współpracownicy. [122] Przedstawia ona reakcję utlenienia winylotris(trimetylosililo)germananu nadtlakiem wodoru (NaOH/H₂O₂/THF) lub nadtlakiem *tert*-butylowym (*t*-BuOOH/KH), co prowadzi do otrzymania reaktywnych germanoli lub germoksanów. Następnie produkty te poddawane są katalizowanej kompleksami palladu reakcji sprzężenia krzyżowego przy zastosowaniu halogenków arylowych/alkenylowych lub trifluorometanosulfonianów arylowych. [122]



Schemat 73

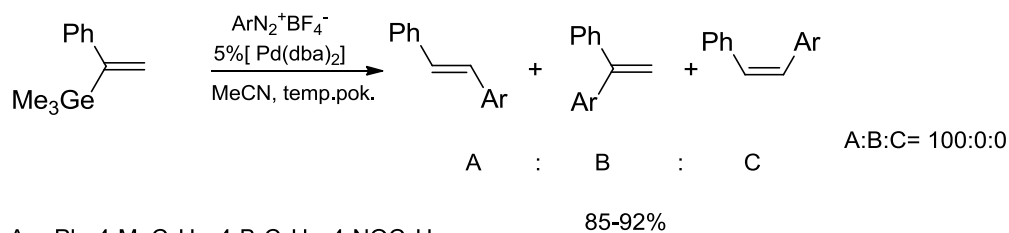
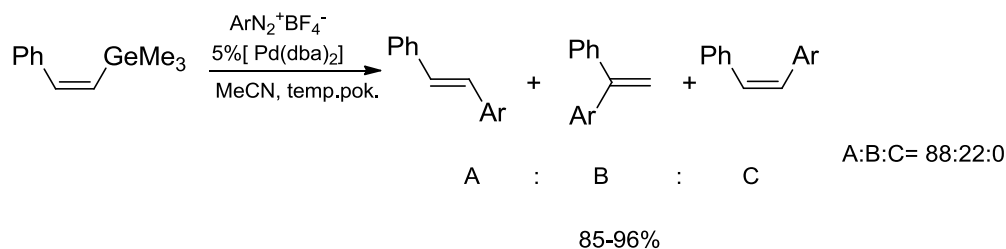
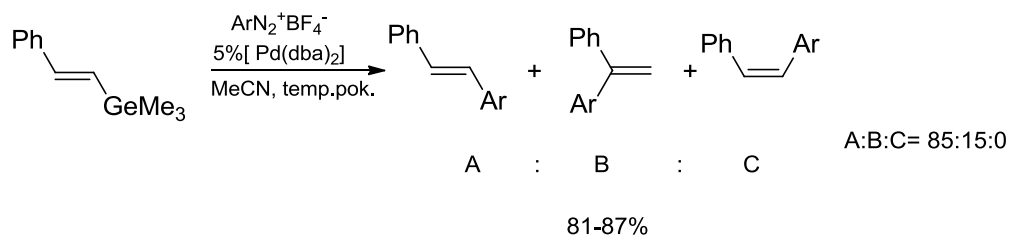
Winylotrichlorogermanany mogą również służyć jako substraty w reakcji krzyżowego sprzężenia z jodkami lub bromkami aryłowymi. [123]

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA



Schemat 74

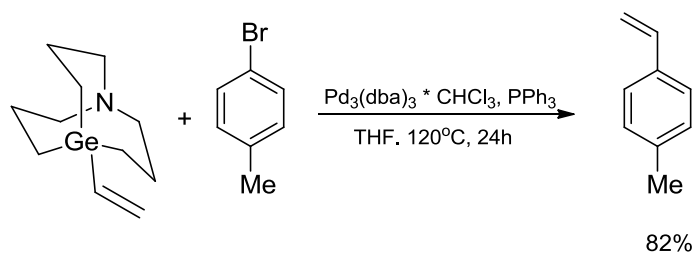
Ikenaga i współpracownicy przedstawili katalizowaną kompleksem palladu $[Pd(dba)_2]$ reakcję sprzęgania (styrylo)trimetylogermananów z solami diazoniowymi. W procesie tym, w przeciwieństwie do reakcji z sililopostawionym alkenem, nie obserwuje się retencji konfiguracji. [124]



Ar= Ph, 4-MeC₆H₅, 4-BrC₆H₅, 4-NOC₆H₅

Schemat 75

Kosugi i współpracownicy zastosowali związki germanoorganiczne posiadające w swej budowie atomy azotu jako reagenty w procesie sprzęgania z bromkami aryłowymi. [125]



Schemat 76

Reakcje halogenowania, acylowania i sprzęgania nienasyconych związków krzemu i germanu, pozwalają w wydajny i stereoselektywny sposób przekształcić funkcjonalizowane winylosilany i winylogermanany w stereochemicznie zdefiniowane halogenki alkenylowe, α,β -nienasycone ketony lub arylopodstawione alkeny. Omawiane procesy są przykładem reakcji wykorzystujących związki krzemo- i germanoorganiczne w syntezie organicznej.

2.7. Zastosowanie sililo- i germylopodstawionych buta-1,3-dienów w syntezie organicznej

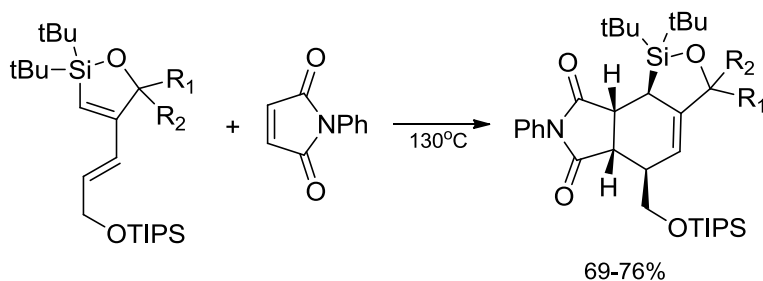
Związki krzemoorganiczne o rozbudowanej strukturze, zawierającej nienasycone π -sprzężone układy wiązań podwójnych, znajdują coraz większe zastosowanie we współczesnej syntezie organicznej. [126, 127]

Wprowadzanie do takich układów, oprócz krzemu innych metaloidów prowadzi do uzyskania związków metaloorganicznych o specyficznych właściwościach i różnorodnym zastosowaniu zarówno w przemyśle jak i medycynie.

π -Sprzężone (*E,E*)-1-sililo-buta-1,3-dieny są cennymi reagentami w następujących reakcjach desililacji, prowadzących do podstawienia grupy sililowej innymi grupami funkcyjnymi, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie związków o zupełnie odmiennych właściwościach, a tym samym nowych produktów o szerokim spektrum zastosowań, które mogą zostać wykorzystane w sondach fluorescencyjnych, urządzeniach elektroluminescencyjnych i nieliniowych materiałach optycznych. [127, 128]

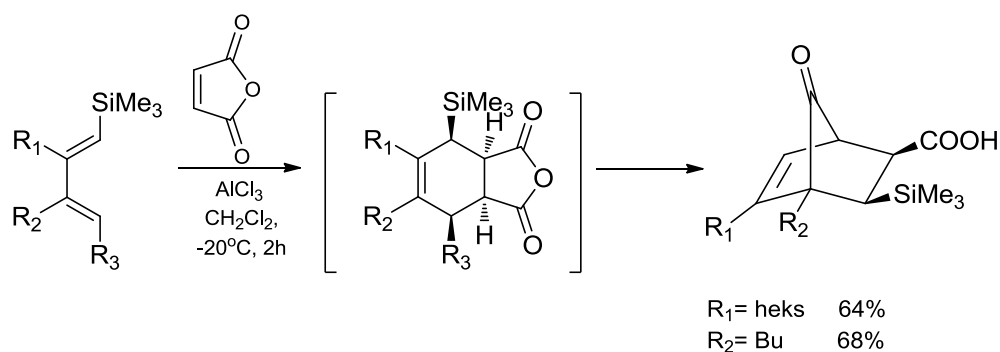
Reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera

W 2004 roku Clark i Woerpel badali reakcję Dielsa-Aldera alkenylopodstawionego siloksycyklopentenu z *N*-fenylomaleimidem. [129]



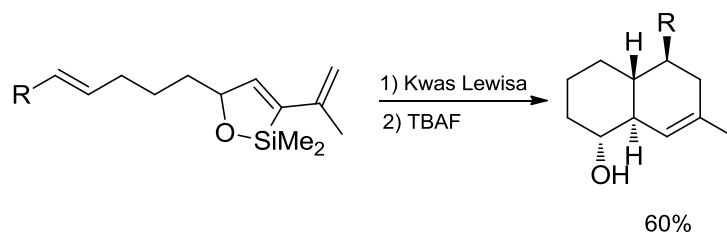
Schemat 77

W 2007 roku Xi i współpracownicy wykazali, że niektóre z sililopodstawionych dienów, mogą być stosowane w tandemowej międzycząsteczkowej reakcji Dielsa-Aldera / wewnątrzcząsteczkowej reakcji allilowania, jako nowa metoda do otrzymywania multipodstawionych norbornanonów. [130]



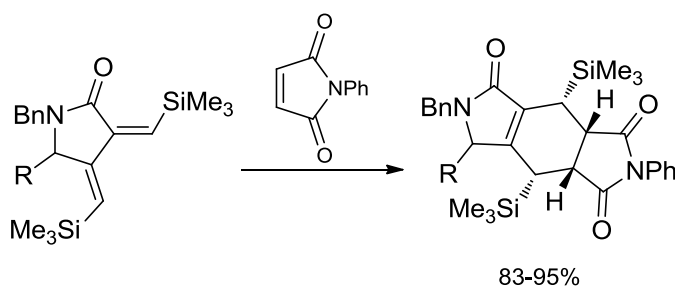
Schemat 78

W roku 2007, Halvorsen i Roush zastosowali kombinację reakcji Tamao-Ito [131] i Lee [132] w celu otrzymania siloksycyklopentenu. Związki te mogą być zastosowane w wewnątrzcząsteczkowej reakcji Dielsa-Aldera, a następnie w procesie protodesilacji w celu otrzymania pożądaných produktów organicznych. [133]



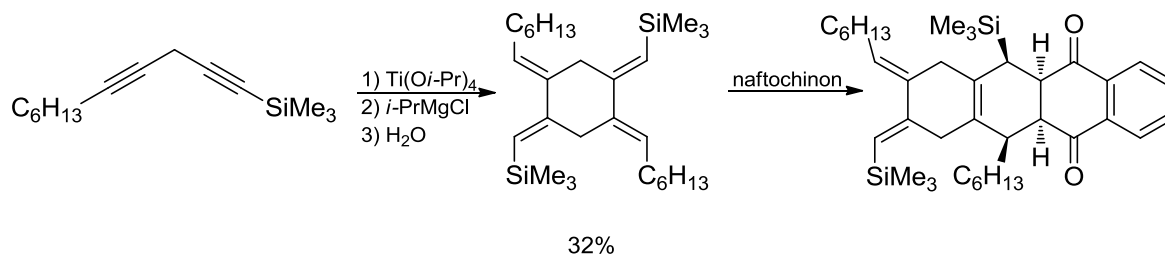
Schemat 79

W 2000 roku, Sato i współpracownicy przedstawili pracę dotyczącą wytworzenia egzocyklicznych 1,3-dienów na drodze reakcji sprzęgania bis(acetyleno)amidów lub estrów, gdzie wszystkie substraty zawierały co najmniej jeden silylopodstawiony alkin, w obecności tytanu jako aktywatora. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymano różnorodne dieny a trzy spośród nich zastosowano w dalszym etapie w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera zarówno z propiolanem etylu, jak i *N*-fenyloimidem. [134]



Schemat 80

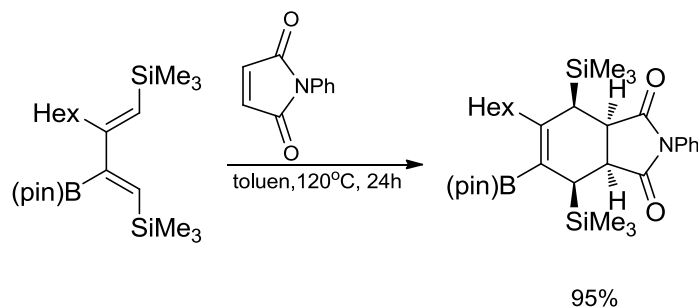
W roku 2002, odnotowano rozszerzenie powyżej opisanej reakcji o diyiny, które zostały poddane dimeryzacji uzyskując tetraalkilidenocykloheksany. Następnie, otrzymany produkt funkcjonalizowano w reakcji Dielsa-Aldera, w obecności naftochinonu. [135]



Schemat 81

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Bis(sililo)podstawione buta-1,3-dieny otrzymane w wyniku podwójnej addycji z trimetylosililodiazometanem, które opisano w poprzednim rozdziale znalazły również zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera. Poniższy przykład jest jedynym, gdzie podstawiony zarówno grupami borylowymi jak i sililowymi 1,3-dien uczestniczy w procesie cykloaddycji przedstawionym na schemacie 82. [136]

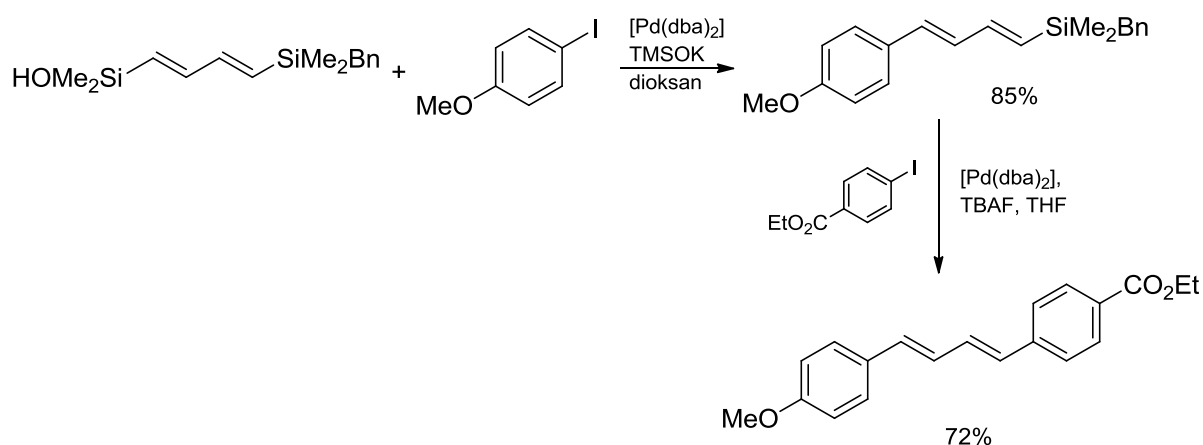


Schemat 82

Sekwencja reakcji Dielsa-Aldera/ krzyżowego sprzężenia lub reakcji hydrolizy podstawionych krzemem lub borem dienów, stała się dogodnym narzędziem syntetycznym umożliwiającym uzyskanie enancjomerycznie czystych cykloheksenoidów lub *cis*-dekalin, których otrzymywanie nie jest możliwe poprzez klasyczną reakcję Dielsa-Aldera. [127, 128, 130]

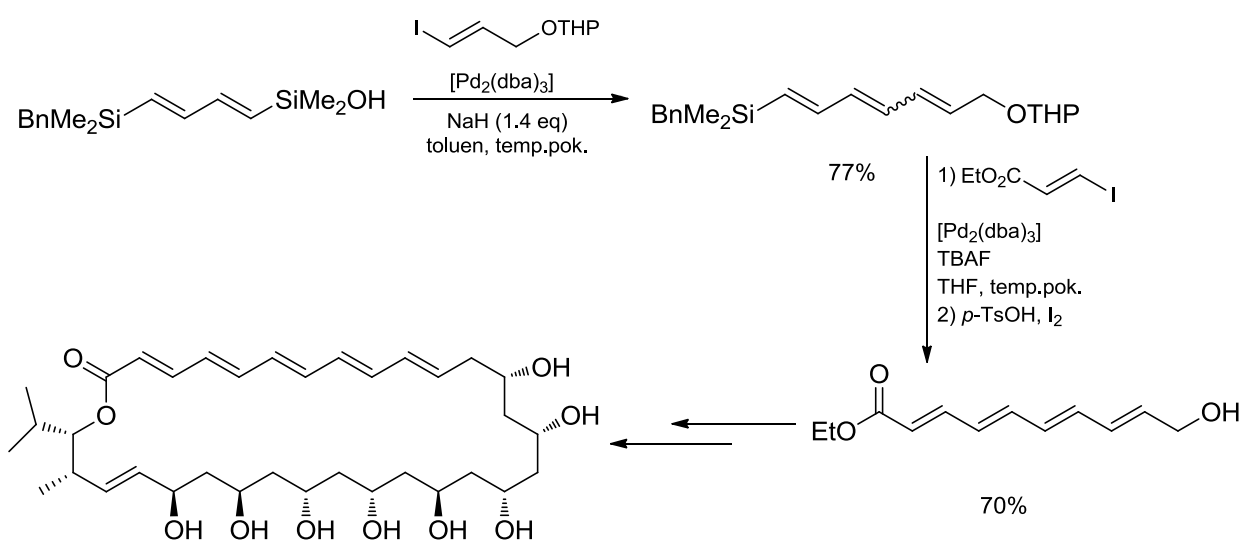
Reakcje sprzężenia z halogenkami organicznymi

Denmark w swojej pracy z 2005 roku przedstawił selektywną reakcję krzyżowego sprzężenia niesymetrycznego 1,4-bis(sililo)buta-1,3-dienu. Dzięki obecności grupy benzyldimetylosililowej lub 2-tienyldimetylosililowej, selektywne sprzężenie krzyżowe może być przeprowadzone w lekko zasadowych warunkach (KOTMS) z wytworzeniem 4-arylo-1,3-dienylosilanu z doskonałą wydajnością. Drugie sprzężenie krzyżowe następuje przez działanie jodkami aryłowymi w obecności TBAF jako aktywatora. Połączenie obu reakcji prowadzi do otrzymania z doskonałymi wydajnościami niesymetrycznie podstawionych 1,4-diarylobuta-1,3-dienów. [58, 128]



Schemat 83

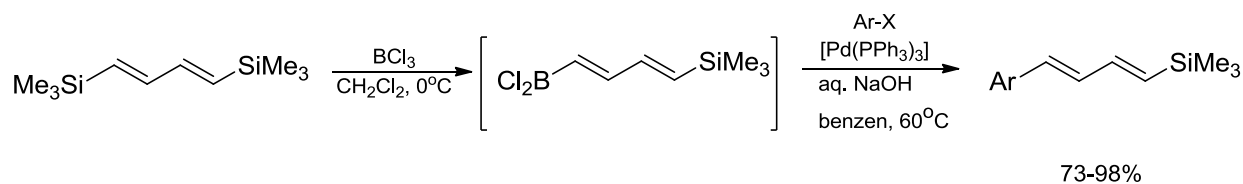
Powyższa reakcja została rozszerzona o syntezę tetraenu poprzez sprzężanie bissililowanego dienu z pochodną jodku winylu. Jest to dogodna i skuteczna metoda syntezy cyklicznego polienu *RK-397* (środek immunosupresyjny podobny do *Roxaticine*). [58]



RK-397

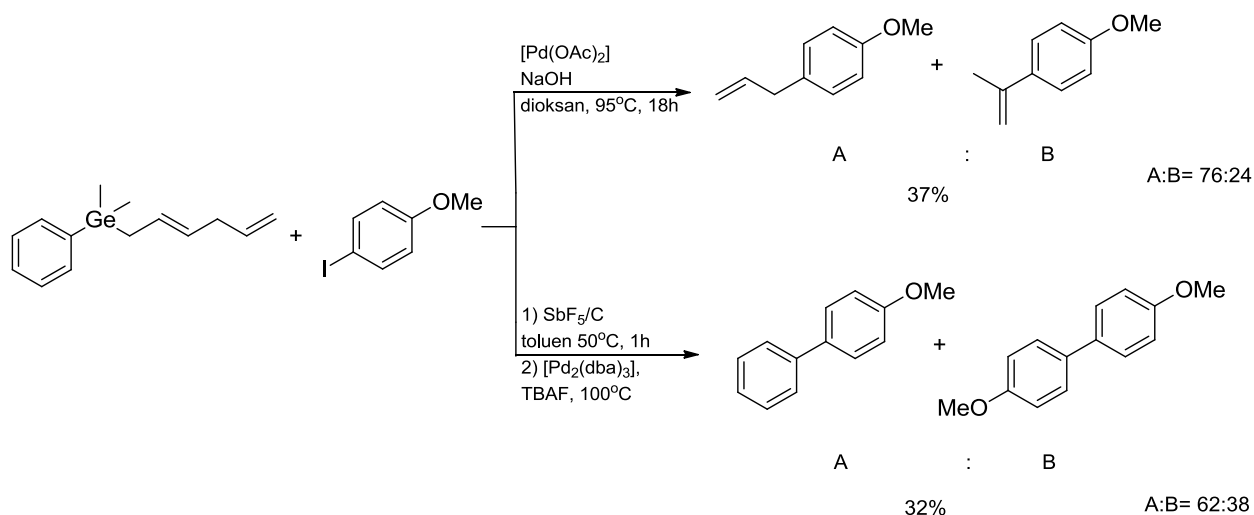
Schemat 84

Bis(sililo)podstawione buta-1,3-dieny znalazły również zastosowanie w sekwencyjnej reakcji borylowania bez izolacji produktu pośredniego i sprzężania Suzuki-Miyaura, katalizowanej kompleksami palladu. [137, 138]



Schemat 85

Wnuk i współpracownicy przedstawili dwie metody sprzęgania germylopodstawionych dienów z halogenkami aryłowymi katalizowane kompleksami palladu. Pierwsza przebiega przez przeniesienie grupy allilowej do halogenku aryłowego. Natomiast druga zachodzi w obecności SbF_5 i TBAF przez transfer grupy fenylowej germananu do halogenku aryłowego prowadząc do otrzymania pochodnych bifenyłu. [139]

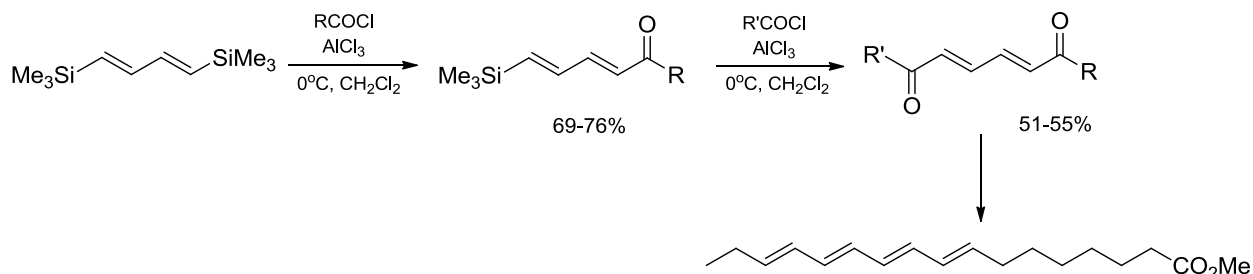


Schemat 86

Reakcje acylowania

Naso i współpracownicy opublikowali pracę dotyczącą zastosowania difunkcjonalizowanych dienów w syntezie esteru metylowego kwasu β -parynarowego. [58] W procesie tym użyto 1,4-bis(trimetylosililo)buta-1,3-dienu, jednak w pierwszym etapie tylko jedna grupa trimetylosililowa uczestniczy w reakcji sprzęgania ze stechiometryczną ilością

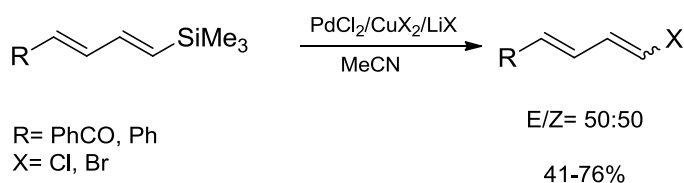
chlorku acylu aktywowanego AlCl_3 , w wyniku czego otrzymano sililo-podstawiony keton z dobrą wydajnością (69-76%). Następnie przeprowadzono reakcję acylowania z udziałem drugiej grupy trimetylosililowej w analogicznych warunkach. Otrzymano produkt z zachowaniem konfiguracji *E,E*, który jest substratem do syntezy esteru metylowego kwasu β -parynarowego. [56, 140]



Schemat 87

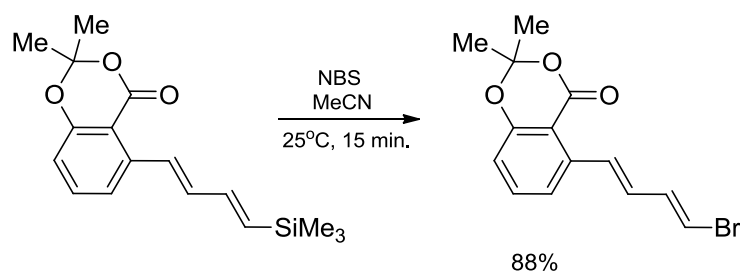
Reakcje halodemetalacji

(*E,E*)-1-Sililobuta-1,3-dieny mają zastosowanie jako substraty w reakcjach halodesililowania prowadzących do podstawienia grupy sililowej innymi grupami halogenkowymi takimi jak Cl, Br, I. [137]



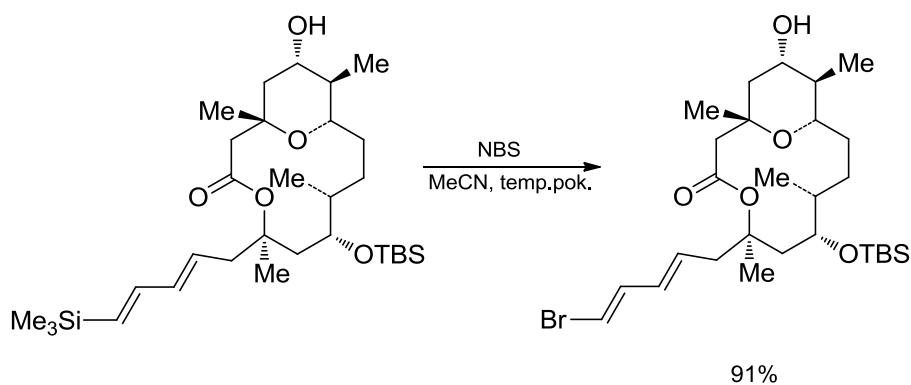
Schemat 88

Reakcja bromodesililowania przy zastosowaniu *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS) jest dogodną metodą syntezy naturalnych produktów organicznych o szerokim spektrum właściwości biologicznych. Otwiera to nową drogę do otrzymywania ogromnej klasy związków o dużym znaczeniu w nowoczesnej syntezie organicznej. [141, 142]



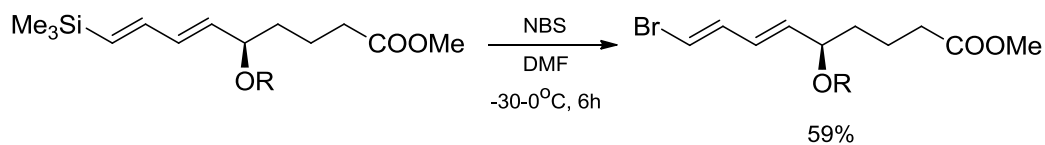
Schemat 89

Fuwa i współpracownicy przedstawili reakcję bromodesililowania jako alternatywną drogę syntezy jednostek budulcowych makrolidów. Produkty te należą do grupy leków, głównie antybiotyków, których działanie wynika z obecności pierścieni makrolidowych co sprawia, że mają potencjalne znaczenie biologiczne. [143]



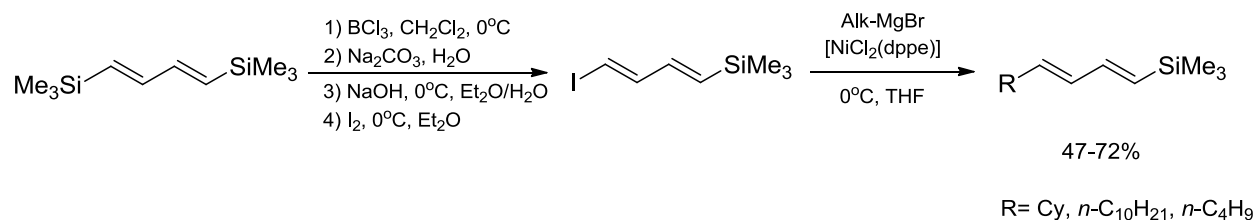
Schemat 90

Proces bromodesililowania znalazł także zastosowanie w syntezie estrów metylowych leukotrienów B₃. Reakcja ta przebiegała przez podstawienie grupy TMS przy pomocy *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS), prowadząc w końcowym etapie do utworzenia leukotrienu. [144] (Schemat 91)



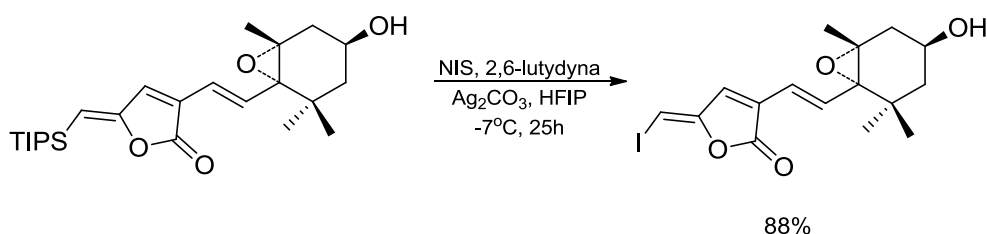
Schemat 91

Naso i jego współpracownicy przedstawili pracę, w której wykazano, że możliwe jest otrzymanie 1-jodo-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dienu w wyniku reakcji z chloroboranem i jodem w środowisku zasadowym. [144] Uzyskany produkt ma zastosowanie w reakcji sprzęgania Kumady w obecności katalizatora niklu(II). [145]



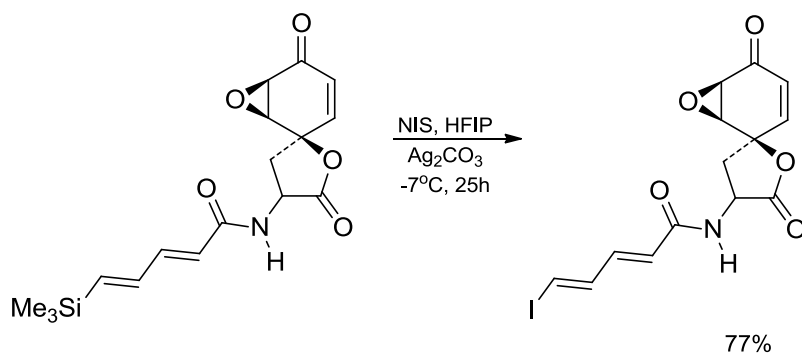
Schemat 92

Reakcja jododesililowania ze względu na obecność niezabezpieczonej grupy hydroksylowej wymagała innych niż dotychczas warunków reakcji. [146] Większość prowadzonych prób w standardowych warunkach procesu kończyła się niepowodzeniem. I tak przy użyciu ICl w CH_2Cl_2 w 0°C otrzymano produkty degradacji podobnie jak przy zastosowaniu I_2 w CH_2Cl_2 i IPy_2BF_4 jako czynnika jodującego w CH_3CN , natomiast w obecności *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS) w CH_3CN otrzymano złożoną mieszaninę produktów. Alternatywną drogę syntezy zaproponował Zakarian i współpracownicy. [147] Wykazali, że zastosowanie heksafluoroizopropanolu (HFIP) jako środowiska reakcji znacznie przyspiesza proces selektywnej jododesililacji winylosilanów.



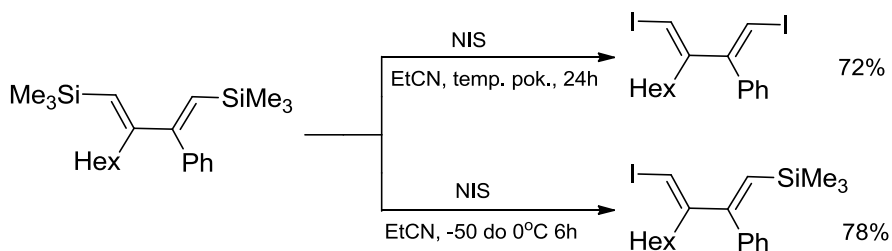
Schemat 93

Opisywaną metodę rozszerzono także o syntezę funkcjonalizowanych laktonów. W reakcji jododesililowania zastosowano NIS jako czynnik jodujący oraz HFIP doprowadzając do powstania produktu z wydajnością 77%. [73, 74]



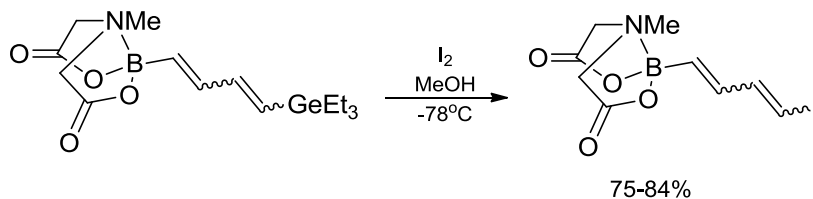
Schemat 94

Bis(sililo)buta-1,3-dieny znajdują zastosowanie również jako substraty w mono- i di(jodo)desililacji w zależności od warunków i ilości użytego czynnika jodującego, tj. *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS). Proces ten opisał w 2005 roku Shirakawa. [59]



Schemat 95

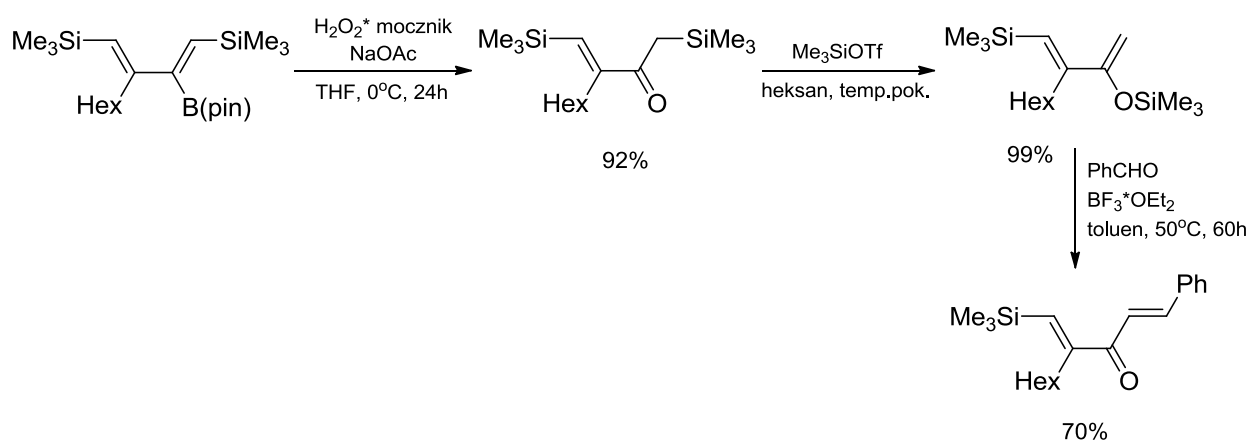
W doniesieniach literaturowych odnotowano także nieliczne przykłady zastosowania germylopodstawionych dienów jako jednostek budulcowych w syntezie organicznej. Otrzymane przez grupę Burke'a dipodstawione buta-1,3-dieny (schemat 49) znalazły zastosowanie w procesie jododegermylacji. Wszystkie z czterech produktów można łatwo uzyskać w obecności I_2 jako czynnika jodującego w środowisku metanolu w obniżonej temperaturze. [69, 70]



Schemat 96

Reakcje utleniania

Otrzymany w wyniku reakcji sprzężenia Suzuki-Miyaura bis(sililo)podstawiony buta-1,3-dien zawierający w swej budowie oprócz grup sililowych także ugrupowanie borylowe, znalazł zastosowanie w procesie utleniania tworząc keton. Produkt ten poddany działaniu trifluorometanosulfonianu trimetylosililu prowadzi do otrzymania dienu, który zastosowany w procesie aldolowej reakcji Mukaiyamy prowadzącej do utworzenia dienonu. [112]



Schemat 97

3. CEL PRACY

Zestawione w rozdziale 2 doniesienia literaturowe dotyczące reakcji silylującego i germylującego sprzęgania olefin z winylopodstawionymi związkami krzemu i germanu wykazały, że są one cenną metodą wprowadzania funkcyjnych grup silylowych i germylowych do układów zawierających wiązania podwójne. Dotychczasowe badania opierały się głównie na reakcji sprzęgania olefin lub acetylenów z winylosilanami lub winylogermananami. Ponieważ procesy te przebiegały z dużą wydajnością i dobrą selektywnością postanowiono w ramach pracy doktorskiej rozszerzyć gamę substratów organicznych o π -sprzężone pochodne buta-1,3-dienów.

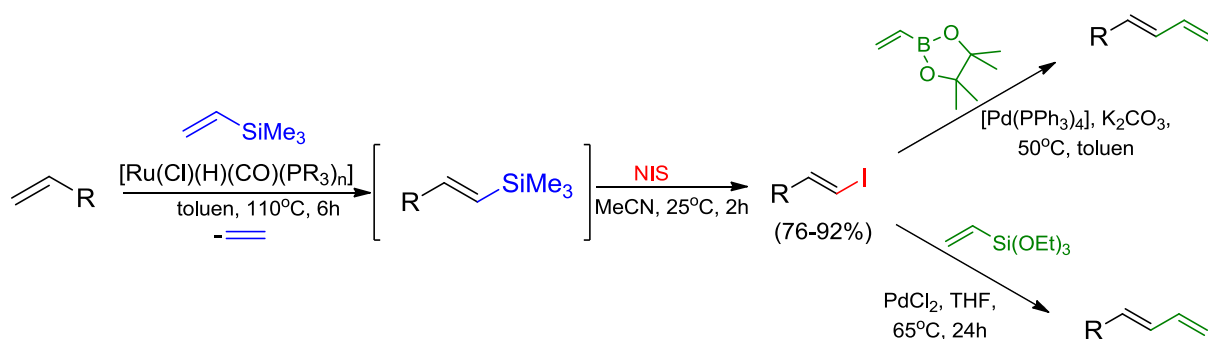
Celem pracy było opracowanie nowej i stereoselektywnej metody syntezy 1-silylo- i germylopodstawionych (*E,E*)-buta-1,3-dienów w wyniku katalitycznej reakcji sprzęgania funkcjonalizowanych 1,3-dienów z winylopodstawionymi związkami krzemu i germanu.

Przedmiotem pracy doktorskiej było również zbadanie reaktywności uzyskanych produktów i opracowanie oryginalnych strategii syntetycznych wykorzystujących zaprojektowane i zdefiniowane stereochemicznie dieny krzemo- i germanoorganiczne w reakcjach demetalacji (halodemetalacji, acylowania, sprzęgania Hiyamy), prowadzących do otrzymania halogenków (*E,E*)-dienylowych, ketonów (*E,E*)-dienylowych oraz (*E,E*)-arylopodstawionych dienów o ściśle określonej geometrii wiązań podwójnych.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4.1. Synteza substratów- 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów

Pierwszym etapem pracy doktorskiej była synteza substratów organicznych 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów na drodze katalitycznych reakcji sprzęgania jodków (*E*)-alkenylowych z winyloboranami (reakcja Suzuki-Miyaura) lub winylosilanami (reakcja Hiyamy).



Schemat 98

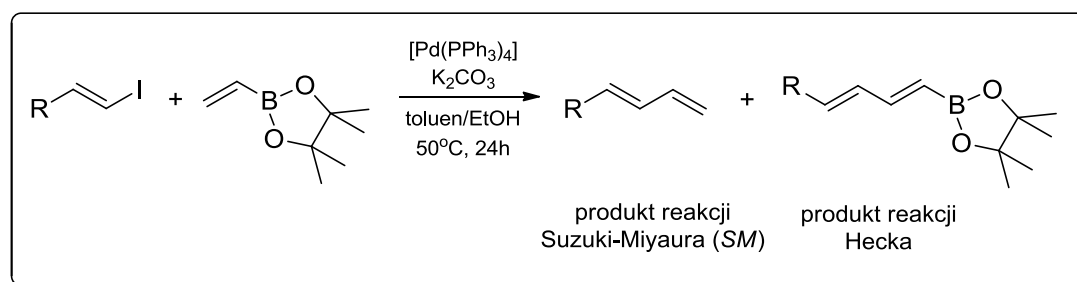
Proces ten obejmował dwa etapy. Pierwszy polegał na syntezie jodków (*E*)-alkenylowych (związki **1-5** opisane w części eksperymentalnej rozdział 5.6.1.) w oparciu o sekwencyjny proces sililującego sprzęgania olefin z winylotrimetylosilanem i jododesililowania, bez izolacji pośrednich produktów krzemooorganicznych. [98-100] W drugim etapie prowadzono reakcje sprzęgania uzyskanych jodków (*E*)-alkenylowych z winyloboranami (reakcja Suzuki-Miyaura) lub winylosilanami (reakcja Hiyamy) w obecności kompleksów palladu.

4.1.1. Reakcja Suzuki – Miyaura

Reakcja Suzuki – Miyaura jest jedną z najlepszych nowoczesnych metod tworzenia wiązań węgiel – węgiel. W przypadku otrzymywania sprzężonych dienów proces ten najczęściej zachodzi pomiędzy halogenkiem alkenylowym i kwasem lub estrem winyloboronowym w obecności kompleksów palladu oraz zasady, [148, 149] jednakże nie jest ona pozbawiona wad. Kwasy winyloboronowe łatwo ulegają polimeryzacji, a ich izolacja jest praktycznie niemożliwa. Ponadto zaobserwowano, że w procesie tym powstaje produkt konkurencyjnego sprzężenia Hecka. [150, 151] Ester pinakolowy kwasu winyloboronowego (4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan) ulega zarówno reakcji Suzuki-Miyaura i reakcji sprzężenia krzyżowego Hecka z halogenkami aryłowymi prowadząc do powstania mieszaniny styrenu i styryloboranów w zależności od zastosowanych warunków reakcji. Z drugiej strony, istnieje tylko kilka przykładów zastosowania dostępnego handlowo esteru pinakolowego kwasu winyloboronowego w selektywnej syntezie pochodnych buta-1,3-dienu. Whiting i współpracownicy przedstawili selektywną metodę sprzężenia (Z)-jodoakrylanu z winyloboranem w obecności układu katalitycznego $[Pd(OAc)_2]/Ag_2CO_3$. [152]

Selektywne winylowanie zostało również opisane w badaniach nad syntezą herbicydu *Phthoxazolin A*. [153] Opisywany winyloboran znalazł także zastosowanie jako jednostka budulcowa tworząca łańcuch boczny dienu w syntezie analogów produktów makrocyklicznych-(-)-*Exiguolide*. [154] Omawiana reakcja stała się doskonałym narzędziem syntetycznym do otrzymywania szerokiej gamy związków zawierających π -sprzężone układy wiązań.

W ramach pracy doktorskiej badano zastosowanie reakcji Suzuki – Miyaura w syntezie 1-monopodstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów. Proces ten przebiega między jodkiem (*E*)-alkenylowym i komercyjnie dostępnym estrem pinakolowym kwasu winyloboronowego (4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem). Jodki (*E*)-alkenyłowe otrzymano zgodnie z danymi opisanymi w części eksperymentalnej (rozdział 5.6.1.). Konieczne było jednak zastosowanie układu dwufazowego bez dodatku związków srebra.



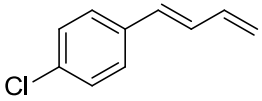
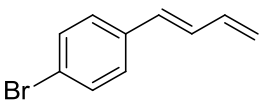
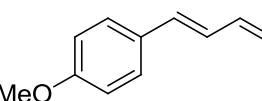
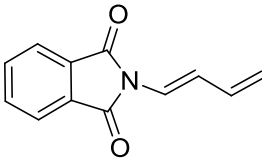
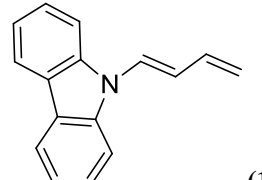
Schemat 99

W toku prowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie wodorotlenku potasu oraz *tert*-butanolanu potasu prowadzi do powstania znacznych ilości produktów ubocznych w postaci 1,4-diarylobut-1-en-3-ynów oraz produktów reakcji Hecka. [155] Dlatego też w dalszych badaniach stosowano układ dwufazowy toluen – woda/etanol w obecności węgla potasu jako zasady. [156] Dowiedziono również, że niezbędnym w tym procesie jest dodatek etanolu, który umożliwia aktywację winyloboranu w procesie transmetalacji.

Reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura poddano jodki (*E*)-alkenyłowe zawierające różne grupy funkcyjne takie jak: 3-MeC₆H₅, 4-MeC₆H₅, 4-BrC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 3-MeOC₆H₅, *N*-ftalimid i *N*-karbazol otrzymując odpowiednie 1-podstawione (*E*)-buta-1,3-dieny z umiarkowaną do wysokiej wydajności (55-83%), niezależnie od charakteru elektronowego podstawnika w pierścieniu aromatycznym. Wszystkie reakcje charakteryzowały się wysoką stereospecyficznością. Obserwowano powstawanie w wyniku toku syntetycznego produktu o izomerii wiązań *E* (mieściła się w granicach od 92:8 do 99:1 (*E/Z*)). Ponieważ esteru kwasu winyloboronowego zastosowano w niewielkim nadmiarze (1,1 ekwiwalenta), nie zaobserwowano tworzenia się produktu ubocznego reakcji *homo*-sprzęgania jodków alkenyłowych - 1,4-diarylbuta-1,3-dienów.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Tabela 2. Zestawienie syntezowanych 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów w wyniku reakcji Suzuki-Miyaury

Produkt sprzęgania	<i>E/Z</i>	Stosunek ilości prod. SM do prod. reakcji Hecka	Wydajność izolacyjna [%]
1.  (6)	95:5	90:10	79
2.  (7)	96:4	80:20	72
3.  (8)	98:2	96:4	70
4.  (9)	99:1	99:1	83
5.  (10)	92:8	90:10	65

[jodek (*E*)-alkenyłowy]:[winyloboran]:[Pd(PPh₃)₄]= 1:1,1:0,05; toluen/EtOH; 1M K₂CO₃; 55°C, 24h

Największą zaletą omawianej metody jest jej wysoka selektywność. W większości przykładów zaobserwowano niewielkie ilości produktów konkurencyjnej reakcji Hecka rzędu <10%. Otrzymane wyniki są komplementarne z wcześniej ogłoszonymi badaniami nad reaktywnością jodków (*E*)-alkenyłowych w reakcji sprzęgania Hecka. [91] W toku prowadzonych badań dowiedziono, że warunki reakcji znacząco wpływają na selektywność procesu prowadząc do otrzymania albo produktów reakcji Suzuki-Miyaury albo sprzęgania Hecka. W dwóch przypadkach (*E*)-1-(2-jodowinylo)-4-metoksybenzenu (3) i (*E*)-N-(2-jodowinylo)karbazolu (5) zaobserwowano niższą chemoselektywność oraz tworzenie się większych ilości produktu konkurencyjnej reakcji Hecka (10-20%). Jednak możliwe było rozdzielenie obu produktów za pomocą kolumny chromatograficznej.

Konfiguracja *E*- wiązań podwójnych węgiel-węgiel została potwierdzona za pomocą techniki ^1H NMR. Dodatkowo dla związku **9** (Tabela 2) rozwiązano strukturę krystaliczną, która potwierdziła geometrię wiązania podwójnego w cząsteczce. Badania krystalograficzne przeprowadził prof. dr hab. Maciej Kubicki z Zakładu Krystalografii UAM. Związek ten został wpisany do bazy danych *Cambridge Crystallographic Data Centre*.

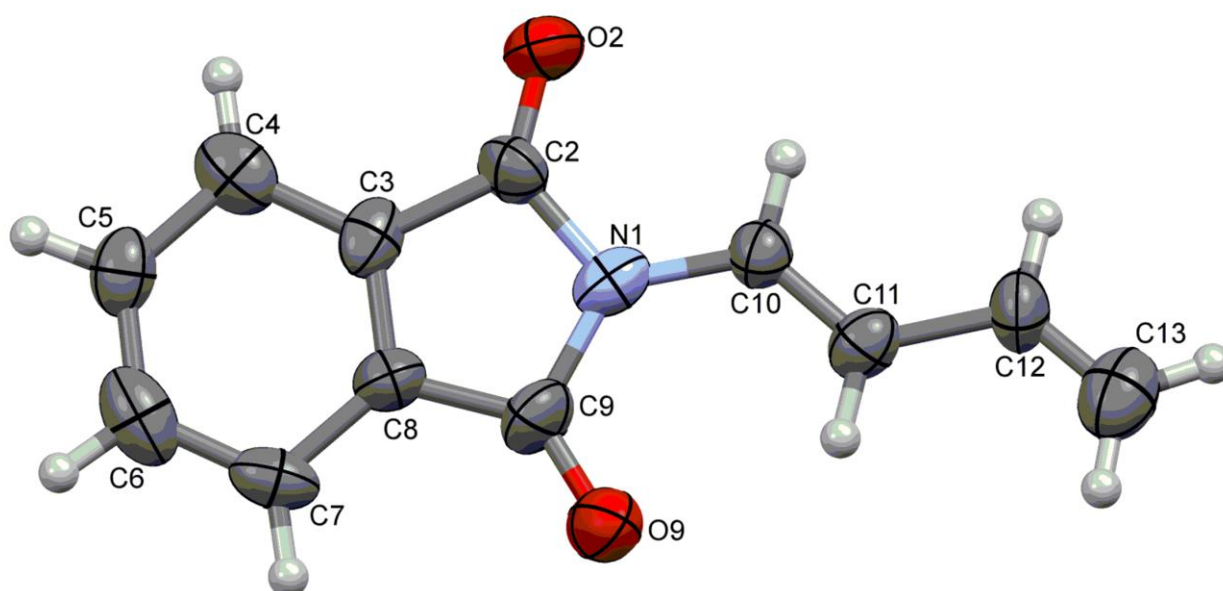


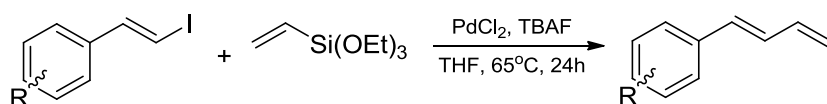
Fig. 1. Prezentacja struktury cząsteczki związku **9**; elipsoidy ruchów termicznych wyrysowane dla 50% prawdopodobieństwa, atomy wodoru przedstawione jako sfery o promieniu umownym. Istotne długości wiązań i kąty torsyjne (\AA , $^\circ$): C10–C11 1.282(15) [1.336(17)], C11–C12 1.497(16) [1.493(17)], C12–C13 1.2149(17) [1.299(19)], C10–C11–C12–C13 176.2(16) [178.8(15)].

Łagodne warunki reakcji oraz zastosowanie układu dwufazowego sprawiają, że opracowana metoda stanowi udoskonalenie dotychczasowych dróg syntezy (*E*)-1-arylopo pochodnych buta-1,3-dienów. [157]

4.1.2. Reakcja Hiyamy

Reakcja sprzęgania Hiyamy jest jedną z metod tworzenia wiązań węgiel – węgiel prowadząc do otrzymania (*E*)-1-arylopo pochodnych buta-1,3-dienów. Przebiega ona pomiędzy odpowiednim halogenkiem alkenylowym i trietoksywinylosilanem w osuszonym i odtlenionym THF. Proces ten katalizowany jest przez kompleksy Pd(0) wytwarzane *in situ* w mieszaninie reakcyjnej, w obecności aktywatora TBAF. [117]

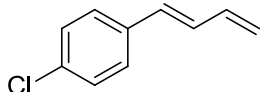
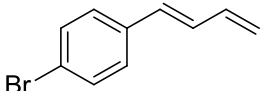
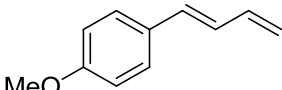
Procedura oferuje znaczące korzyści, takie jak łagodne warunki reakcji oraz możliwość stosowania szerokiej gamy halogenków alkenylowych. Reakcja sprzęgania Hiyamy z udziałem halogenków (*E*)-alkenylowych przebiega zazwyczaj selektywnie w kierunku (*E*)-alkenów lub dienów.



Schemat 100

W omawianej reakcji stosowano warunki zgodne z procedurą opisaną w publikacji Ranu. [116] Bromki (*E*)-styrylowe zastąpiono jodkami (*E*)-styrylowymi otrzymanymi we wcześniejszym etapie badań. Ważnym podkreślenia jest fakt, iż kolejność dodawania reagentów ma ogromne znaczenie w reakcji Hiyamy. W typowej procedurze zastosowano trietoksywinylosilan (1,2 mmol), TBAF (1 M roztwór w THF 1,2 mmol), (*E*)-1-(2-jodowinylo)-4-chlorobenzen (1 mmol) i PdCl₂ (2% mol) oraz osuszony i odtleniony THF (3 ml). Układ szczelnie zamknięto i ogrzewano w temperaturze 65°C przez 24 godziny.

Tabela 3. Zestawienie syntezowanych 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów w reakcji Hiyamy

	Produkt sprzęgania	Wydajność izolacyjna [%]	<i>E/Z</i>
1.	 (6)	79	99:1
2.	 (7)	72	96:4
3.	 (8)	70	98:2

[jodek styrylowy] : [trietoksywinylosilan]: [PdCl₂]: [TBAF]= 1:1,2:0,02:1,2; THF, 65°C

Przedstawione metody syntezy (*E*)-1-arylopochnych buta-1,3-dienu stanowią udoskonalenie dotychczas stosowanych reakcji sprzęgania Suzuki – Miyaura jodków (*E*)-alkenyłowych z estrami winyloboronowymi oraz krzyżowego sprzęgania Hiyamy. W obu przypadkach zaletą są łagodne warunki prowadzenia procesu. Poprawa chemoselektywności, wynikająca z zastosowania układu dwufazowego, w połączeniu z wysoką selektywnością sprzęgania Suzuki – Miyaura umożliwia stosowanie szerokiej gamy związków, także tych zawierających atomy azotu w swojej strukturze.

Reakcja Hiyamy nie jest tak efektywna jak reakcja sprzęgania Suzuki – Miyaura. Posiada znaczne ograniczenia dotyczące stosowanych jodków (*E*)-alkenyłowych. W ramach prowadzonych badań dostrzeżono, że reakcji Hiyamy nie ulegają związki zawierające atomy azotu w swojej strukturze, takie jak: (*E*)-2-jodowinyloftalimid czy (*E*)-2-jodowinylokarbazol. Przy użyciu (*E*)-1-bromo-4-(2-jodowinylo)benzenu zaobserwowano powstawanie produktu ubocznego- diwinylobenzenu, który szybko ulegał polimeryzacji, powodując znaczące obniżenie wydajności właściwego procesu.

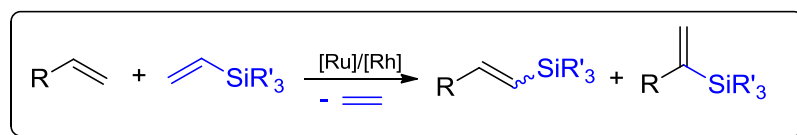
4.2. Reakcje sililującego sprzęgania podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów z winylopodstawionymi związkami krzemu - synteza (*E,E*)-1-(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów

W literaturze znajduje się wiele doniesień dotyczących syntezy 1-(sililo)podstawionych buta-1,3-dienów. Niemniej jednak, nadal dużym wyzwaniem jest opracowanie wysoce selektywnej metody syntezy zdefiniowanych dienów zawierających krzem z dostępnych substratów. Konwencjonalne metody opisane w rozdziale 2.3. i 2.4. obejmują zmodyfikowaną olefinację Petersona [36] czy reakcję Hornera-Wadswortha-Emmonsa. [37] Alternatywnym podejściem do tych metod jest krzyżowe sprzęganie Hecka czy też reakcje olefin ze związkami metaloorganicznymi takimi jak sililopodstawione winylowe lub dienyłowe halogenki, triflasy, tosylany czy fosfoniany, których dostępność jest ograniczona, a ich synteza nie należy do prostych.

Jednakże żadna z nich z wyjątkiem publikacji [53] nie przedstawia bezpośredniej syntezy 1-sililopodstawionych dienów z 1-podstawionych terminalnych buta-1,3-dienów. Ze względu na dotychczasowe doświadczenia zespołu poznańskiego w stereoselektywnej reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów z terminalnymi alkenami postanowiono w ramach rozprawy doktorskiej rozszerzyć gamę substratów tej ważnej reakcji katalitycznej o terminalne buta-1,3-dieny.

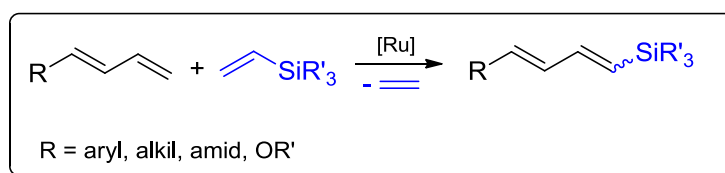
Reakcja sililującego sprzęgania, odkryta w połowie lat 80-tych przez Profesora Bogdana Marcińca i intensywnie rozwijana w Jego zespole w zależności od zastosowanych warunków i struktury substratów, umożliwia syntezę zdefiniowanych stereochemicznie, nienasyconych związków krzemoorganicznych z dostępnych komercyjnie substratów jakimi są terminalne alkeny i winylosilany.

wcześniej prowadzone badania w zespole poznańskim:



Schemat 101

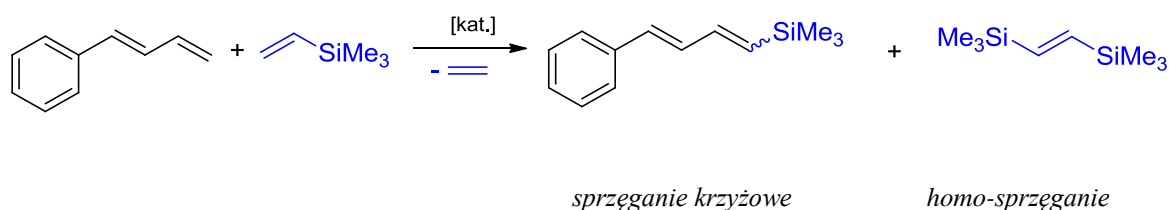
badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej:



Schemat 102

Reakcja silylującego sprzężenia terminalnych dienów z winylosilanami otwiera nową drogę do stereoselektywnej syntezy (*E,E*)-1-silylopodstawionych buta-1,3-dienów, w których jedynym produktem ubocznym jest etylen.

W celu doboru najaktywniejszego katalizatora wykonano szereg testów katalitycznych wykorzystując reakcję modelową [(*E*)-1-fenylbuta-1,3-dien] : [winylotrimetylosilan] : [katalizator] = 1 : 1,2 : 0,02. Proces prowadzono w układzie zamkniętym w naczyniu Schlenka w obecności gazu obojętnego. Postęp reakcji monitorowano przy użyciu techniki GC.



Schemat 103

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Do badań katalitycznych wybrano kompleksy rutenu(II) i rodu(I): [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] (**I**), [Ru(Cl)(H)(CO)(PPh₃)₃] (**II**), [{Ru(μ-Cl)(Cl)(CO)₃}]₂ (**III**), [Ru(Cl)(CO)(PPh₃)₂(SiMe₂Ph)] (**IV**), [{Rh(μ-OSiMe₃)(cod)}₂] (**V**), [Rh(H)(CO)(PPh₃)₃] (**VI**), [{Rh(μ-Cl)(cod)}₂] (**VII**). Dobór katalizatorów do badań uwarunkowany był rezultatami wcześniejszych badań prowadzonych w zespole profesora Bogdana Marcińca. [1-4, 97] Wymienione kompleksy należą do najaktywniejszych w procesie sililującego sprzęgania olefin z winylosilanami. Wszystkie reakcje prowadzone były przy niewielkim nadmiarze winylosilanu w celu osiągnięcia pełnej konwersji dienu.

Tabela 4. Rezultaty testów katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania (*E*)-1-fenylobuta-1,3-dieniu z winylotrimetylosilanem

Katalizator	Czas [h]	Sililujące sprzęganie [%] ^a	Selektywność (<i>E,E</i>)/(<i>E,Z</i>)/(<i>Z,Z</i>)	Homo-sprzęganie [%] ^a
1. [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy ₃) ₂] (I)	24	99	9:1:0	śladowe
2. [Ru(Cl)(H)(CO)(PPh ₃) ₃] (II)	24	98	7:2:1	5
3. [{Ru(μ-Cl)(Cl)(CO) ₃ }] ₂ (III)	48	0	-	60
4. [Ru(Cl)(CO)(PPh ₃) ₂ (SiMe ₂ Ph)] (IV)	48	40	8:2	10
5. [{Rh(μ-OSiMe ₃)(cod)} ₂] (V)	48	20	5:4:1	śladowe
6. [Rh(H)(CO)(PPh ₃) ₃] (VI)	48	10	6:2:2	5
7. [{Rh(μ-Cl)(cod)} ₂] (VII)	48	2	-	śladowe

[(*E*)-1-fenylobuta-1,3-dien] : [trimetylowinylosilan]: [kat.] = 1:1,2:0,02; toluen, 100°C; ^a wydajność określona na podstawie GC

Katalizatory (**I**) i (**II**) charakteryzowały się wysoką aktywnością katalityczną (99% konwersji po 24 godzinach), a niżeli pozostałe kompleksy rutenu(II) i rodu(I). Dodatkowo w toku prowadzonych badań dostrzeżono, że kompleks hydrydowy rutenu(II) {[Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] (**I**)} odznaczał się najwyższą selektywnością w omawianym procesie. W związku z powyższym był on stosowany w dalszych reakcjach.

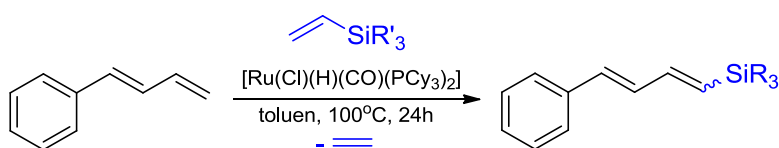
Reakcja w obecności katalizatora (IV) przebiegała z niską wydajnością rzędu 40% umiarkowaną selektywnością 8:2, nawet po wydłużeniu czasu prowadzenia procesu nie osiągnięto pełnej konwersji dienu. Kompleks siloksyłowy (V) i hydrydowy (VI) rodzaju (I) wykazywały znacznie mniejszą aktywność katalityczną (10-20% konwersji). Natomiast katalizatory $[\{\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{CO})_3\}_2]$ (III) oraz $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ (VII) okazały się nieaktywne w omawianym procesie.

4.2.1. Synteza (*E,E*)-1-fenylo-4-(sililo)buta-1,3-dienów

Jako naczynie reakcyjne zastosowano naczynie Schlenka z zaworem teflonowym, umożliwiającym prowadzenie reakcji w układzie zamkniętym pod zwiększonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze (Fotografia 1).



Fot. 1

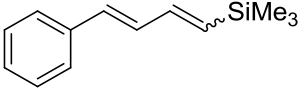
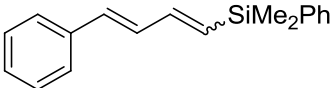
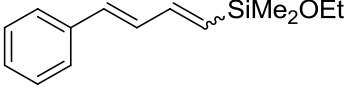
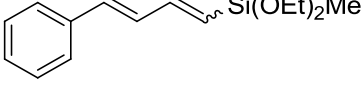


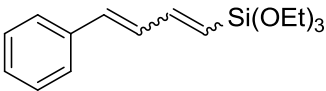
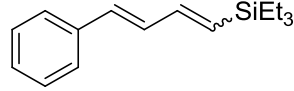
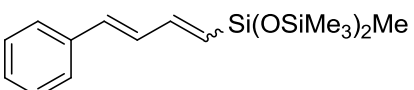
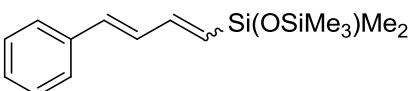
Schemat 104

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Stosunek molowy reagentów [(*E*)-1-fenyllobuta-1,3-dien] : [winylotrimetylosilan] : [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] = 1 : 1,2 : 0,02. Reakcję prowadzono w osuszonym i odtlenionym toluenie. Układ ogrzewano w temperaturze 100°C przez 24 godzin. Reakcja doprowadziła do powstania w przewodzie (*E,E*)-1-fenyl-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dien (97%). Dodatkowo przy pomocy techniki GC-MS kontrolowano przebieg opisywanego procesu. Dostrzeżono, że reakcja silylującego sprzęgania (*E*)-1-fenyllobuta-1,3-dien z trimetylowinylosilanem prowadzi do otrzymania produktu już po 6 godzinach. Wyniki reakcji silylującego sprzęgania (*E*)-1-fenyllobuta-1,3-dien z różnymi alkilo- i alkoksy-podstawionymi winylosilanami oraz winylosiloksanami przedstawiono w Tabeli 5. Produkty zidentyfikowano technikami: ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS, GC oraz GC-MS.

Tabela 5. Zestawienie syntezowanych (*E,E*)-1-fenyl-4-(sililo)buta-1,3-dienów

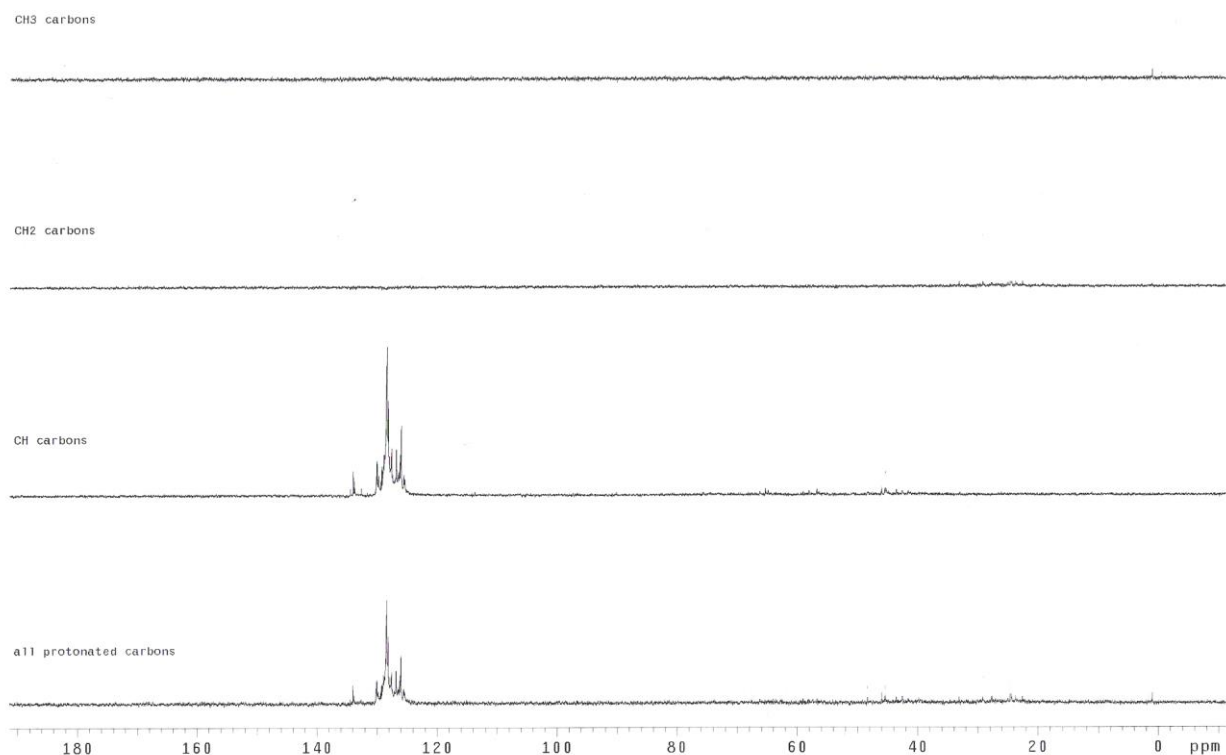
	SiR' ₃	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ/ZZ
1.	SiMe ₃	 (14)	89	93:7:0
2.	SiMe ₂ Ph	 (15)	80	93:7:0
3.	SiMe ₂ OEt	 (16)	86	94:6:0
4.	Si(OEt) ₂ Me	 (17)	87	98:2:0

5.	Si(OEt) ₃		89	83:15:2
		(18)		
6.	SiEt ₃		90	99:1:0
		(19)		
7.	Si(OSiMe ₃) ₂ Me		87	90:10:0
		(20)		
8.	Si(OSiMe ₃)Me ₂		96	96:4:0
		(21)		

[(*E*)-1-fenylobuta-1,3-dien] : [trimetylowinylosilan] : [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] = 1:1,2:0,02; toluen, 100°C

W każdym przypadku wyizolowano z przewagą produkt (83-99%) o geometrii wiązań podwójnych (*E,E*). Dodatkowo wykonana analiza DEPT (*E,E*)-1-fenylo-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dieniu wykluczyła obecność izomeru geminalnego w mieszaninie poreakcyjnej. W toku prowadzonych badań odkryto, że stosunek izomerów zależy w dużej mierze od podstawników przy atomie krzemu w cząsteczce winylosilanu

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

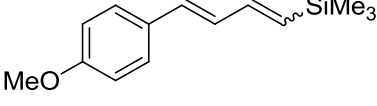
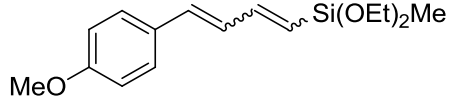
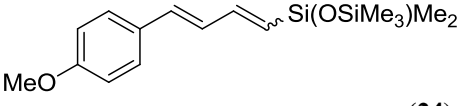
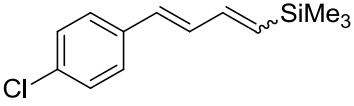
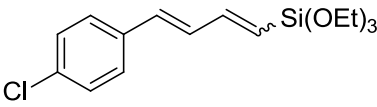
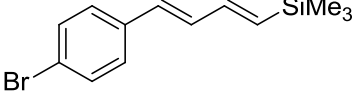
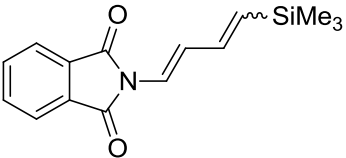


Rys.1. Widmo DEPT związku **14**

4.2.2. Synteza (*E,E*)-1-arylo-4-(silylo)buta-1,3-dienów

Omawiane powyżej reakcje Suzuki-Miyaura i Hiyama są dogodną metodą otrzymywania 1-podstawionych buta-1,3-dienów. Posłużyły one do syntezy szeregu substratów wykorzystanych w ramach pracy doktorskiej w reakcji silylującego sprzęgania. Rozszerzono w ten sposób gamę produktów, które wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo. Produkty umieszczono w poniższej Tabeli 6.

Tabela 6. Zestawienie syntezowanych (*E,E*)-1-arylo-4-sililo-buta-1,3-dienów

R	SiR ₃ '	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ/ZZ
1.	SiMe ₃	 (22)	85	94:6:0
2.	Si(OEt) ₂ Me	 (23)	90	80:10:10
3.	Si(OSiMe ₃) ₂ Me	 (24)	94	88:12:0
4.	SiMe ₃	 (25)	89	93:7:0
5.	Si(OEt) ₃	 (26)	71	92:8:0
6.	SiMe ₃	 (27)	90	100:0:0
7.	SiMe ₃	 (28)	89	90:10:0

[dien] : [winylosilan]: [(Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₂)₃)] = 1:1:0,02; toluen, 100°C

Dla dwóch z nich rozwiązano struktury krystaliczne, które dodatkowo potwierdziły konfigurację wiązań podwójnych w cząsteczkach tych produktów. Badania krystalograficzne przeprowadził prof. dr hab. Maciej Kubicki z Zakładu Krystalografii UAM. Związki te zostały wpisane do bazy danych *Cambridge Crystallographic Data Centre*.

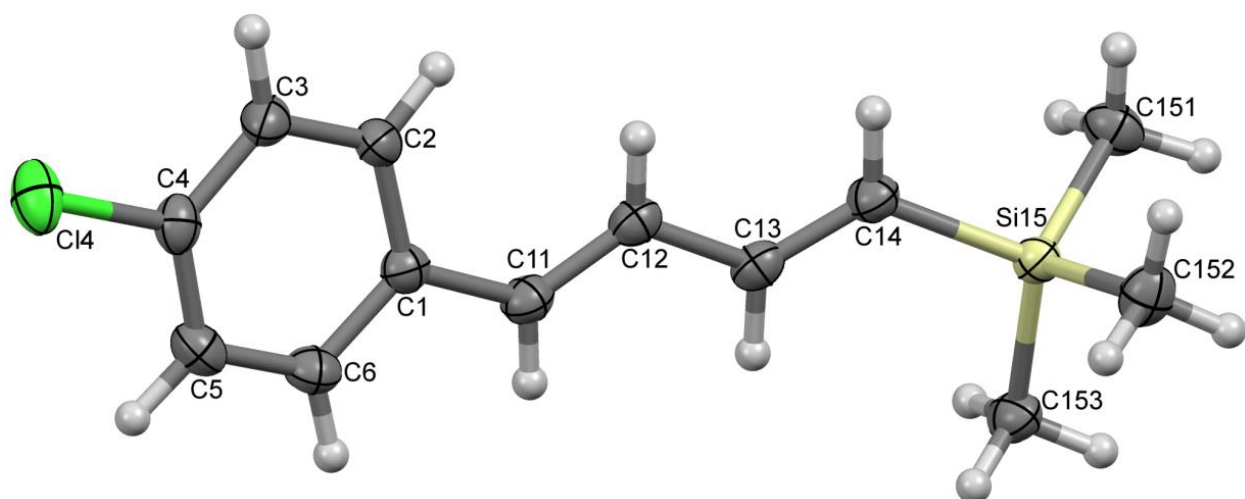


Fig. 2. Prezentacja struktury cząsteczki związku **25**; elipsoidy ruchów termicznych wyrysowane dla 50% prawdopodobieństwa, atomy wodoru przedstawione jako sfery o promieniu umownym. Istotne długości wiązań i kąty torsyjne (Å, °): C11-C12 1.340(3), C12-C13 1.456(2), C13-C14 1.341(3), C1-C11-C12-C13 173.26(17), C11-C12-C13-C14 -170.78(18), C12-C13-C14-Si15 172.27(14).

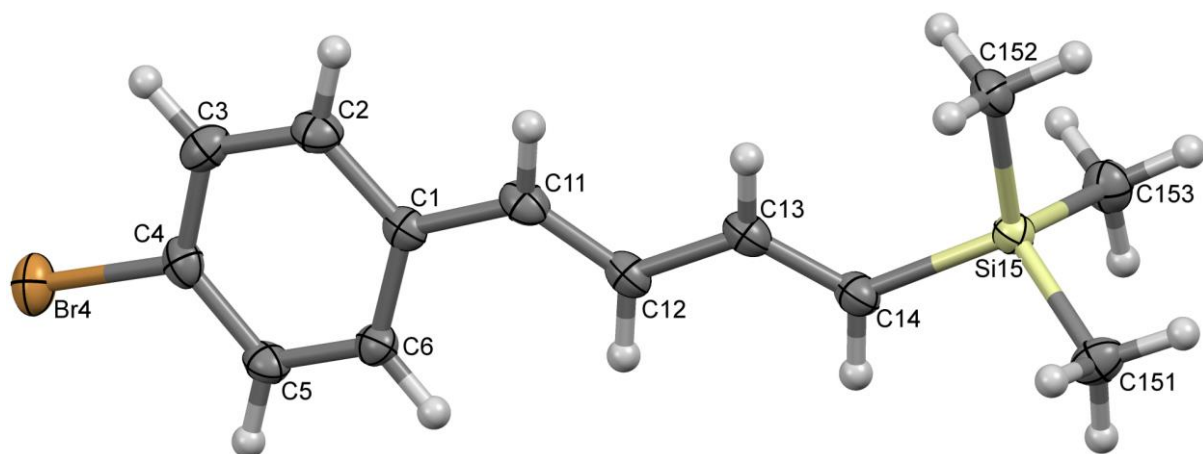
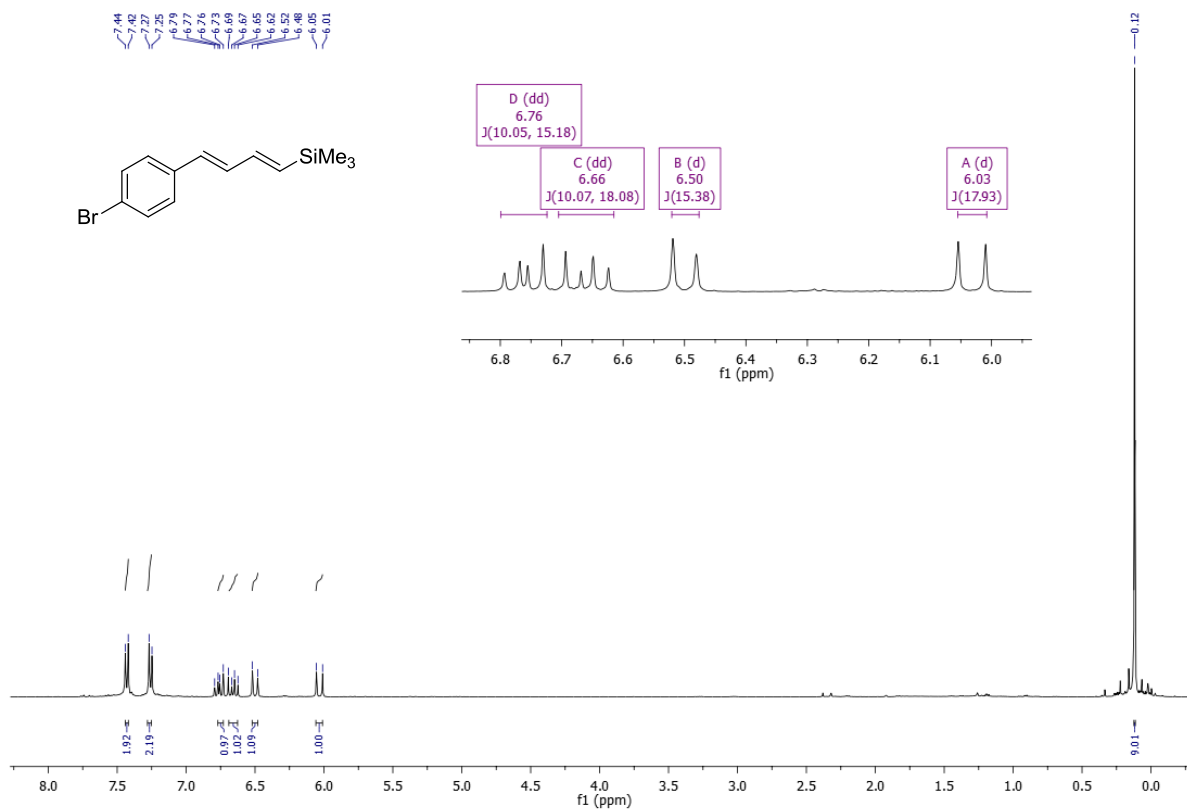


Fig. 3. Prezentacja struktury cząsteczki związku **27**; elipsoidy ruchów termicznych wyrysowane dla 50% prawdopodobieństwa, atomy wodoru przedstawione jako sfery o promieniu umownym. Istotne długości wiązań i kąty torsyjne (Å, °): C11-C12 1.334(5), C12-C13 1.459(4), C13-C14 1.336(5), C1-C11-C12-C13 172.6(3), C11-C12-C13-C14 -169.8(4), C12-C13-C14-Si15 172.9(3).

W wyniku szczegółowych analiz produktów potwierdzono, że w większości reakcji otrzymano mieszaninę izomerów (*E,E*) i (*E,Z*). W przypadku związków **14-17** i **19-21** umieszczonych w Tabeli 5 oraz **22-28** w Tabeli 6 otrzymano głównie produkty o konfiguracji (*E,E*) wokół wiązań podwójnych.



Rys.2. Widmo ^1H NMR związku **27**

W ramach prowadzonych badań odkryto także, że w wyniku reakcji silylującego sprzężania 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów posiadającego grupy arylove z winylosilanami otrzymuje się produkty z wysoką stereoselektywnością (*E,E* > 80%) niezależnie od charakteru elektronowego podstawnika w pierścieniu aromatycznym. Zarówno alkilo- jak i alkoksypodstawione winylosilany, jak również winylosiloksany stosowane w procesie silylowania 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów prowadzą do otrzymania odpowiednich

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

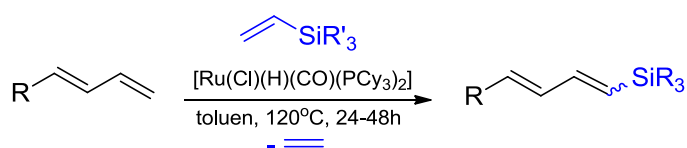
(*E,E*)-1-arylo-4-(sililo)buta-1,3-dienów. Jednakże sililowanie 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów trialkilopodstawionymi winylosilanami jest bardziej selektywne niż w przypadku zastosowania alkoksypodstawionych winylosilanów lub winylosiloksanów.

Zbadano także reaktywność (*E*)-2-(buta-1,3-dien-1-ylo)karbazolu (**10**) w procesie sililującego sprzęgania z trimetylowinylosilanem. Postęp reakcji kontrolowano przy użyciu technik GC i GC-MS. Reakcja nie zachodziła jednak efektywnie i nie osiągnięto konwersji dienu wyższej niż 45% prowadząc proces w temperaturze 120°C przez 48 godzin.

Mimo zastosowania niewielkiego nadmiaru winylosilanu we wszystkich reakcjach sprzęgania zaobserwowano jedynie śladowe ilości produktu konkurencyjnej reakcji *homo*-sprzęgania winylosilanu - 1,2-bis(sililo)etenu. Szczegółowy monitoring techniką GC-MS reakcji (*E*)-1-fenylbuta-1,3-dienu z trimetylowinylosilanem pozwolił na wykrycie nieznacznych ilości (mniej niż 5%) produktów ubocznych reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera oraz desililowanego produktu cykloaddycji (3-fenylcykloheksen).

4.2.3. Synteza (*E,E*)-1-metoksy-4-(sililo)buta-1,3-dienów oraz (*E,E*)-1-(sililo)penta-1,3-dienów

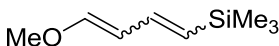
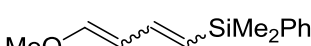
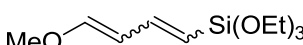
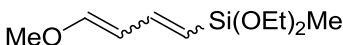

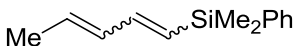
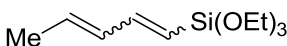
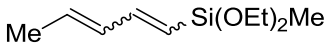
Ze względu na wysoką wydajność procesu postanowiono rozszerzyć gamę substratów o kolejne komercyjnie dostępne 1-podstawione buta-1,3-dieny.



Schemat 105

Stosunek molowy reagentów [(*E*)-1-metoksybuta-1,3-dien lub (*E*)-penta-1,3-dien] : [winylotrimetylosilan] : [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] = 1 : 1,2 : 0,02. Reakcję prowadzono w układzie zamkniętym (naczynie Schlenka) w osuszonym i odtlenionym toluenie. Układ ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 lub 48 godzin. Przebieg reakcji monitorowano przy użyciu aparatu GC z detektorem masowym. Dostrzeżono, że reakcja sililującego sprzęgania zachodzi z większą selektywnością w wyższej temperaturze. Produkty zidentyfikowano metodami spektroskopowymi, takimi jak: ¹H NMR, ¹³C NMR oraz GC-MS i HRMS.

Tabela 7. Zestawienie syntezowanych (*E,E*)-1-metoksy-4-(sililo)buta-1,3-dienów oraz (*E,E*)-1-(sililo)penta-1,3-dienów

R	SiR ₃ '	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ/ZZ
1.	SiMe ₃	 (29)	67	70:20:10
2.	SiMe ₂ Ph	 (30)	78	75:23:2
3.	MeO Si(OEt) ₃	 (31)	79	68:20:12
4.	Si(OEt) ₂ Me	 (32)	75	70:20:10
5.	Si(OSiMe ₃) ₂ Me	 (33)	76	70:21:9
6.	SiMe ₂ Ph	 (34)	80	71:27:3
7.	Me Si(OEt) ₃	 (35)	82	71:16:13
8.	Si(OEt) ₂ Me	 (36)	69	75:14:11

[dien] : [winylosilan]: [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₂)₃] = 1:1,2:0,02; toluen, 120°C, 48h

W ramach prowadzonych badań zaobserwowano również, że reakcja sililującego sprzęgania (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu i (*E*)-penta-1,3-dienu zachodzi z niższą selektywnością. Niezależnie od zastosowanego winylosilanu proces ten prowadzi do otrzymania mieszaniny trzech izomerów (*E,E*), (*E,Z*) i (*Z,Z*), ponieważ, w niektórych przypadkach podczas reakcji, zachodziła częściowa izomeryzacja $E \rightarrow Z$ (2-13%) (Tabela 7). W wyniku szczegółowych analiz określono, że izomer (*E,E*) powstaje w przewadze 68-75%. Obserwowana niższa selektywność reakcji (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu jest zgodna ze wcześniejszymi badaniami procesu sililującego sprzęgania winylosilanów z eterami alkilowo-winyłowymi. [13]

π -Sprzężone (*E,E*)-1-(sililo)buta-1,3-dieny mogą znaleźć zastosowanie w następujących reakcjach desililacji prowadzących do podstawienia grupy sililowej grupami aryłowymi, halogenowymi lub acylowymi, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie związków o zupełnie odmiennych właściwościach, a tym samym nowych produktów o szerokim spektrum zastosowań.

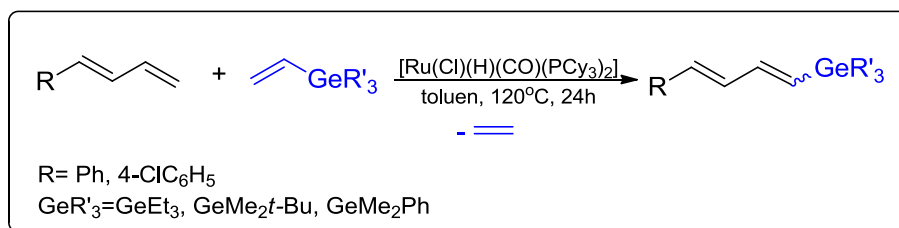
4.3. Reakcje germylującego sprzęgania - synteza (*E,E*)-1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów

W literaturze znajduje się niewiele doniesień dotyczących syntezy 1-germylopodstawionych dienów (rozdział 2.5). Syntezy te opierają się głównie na reakcji między acetylenami i związkami germanoorganicznymi bądź metaloidopodstawionymi germananami.

Zważając na wcześniejsze badania grupy profesora Bogdana Marcińca, które opierały się na reakcji sprzęgania olefin [31, 32] lub acetylenów [33] z winylogermananami postanowiono w ramach pracy doktorskiej zbadać reaktywność winylogermananów w reakcji sprzęgania z 1-podstawionymi buta-1,3-dienami, a w konsekwencji opracować optymalną i dogodną metodę otrzymywania funkcjonalizowanych 1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów.

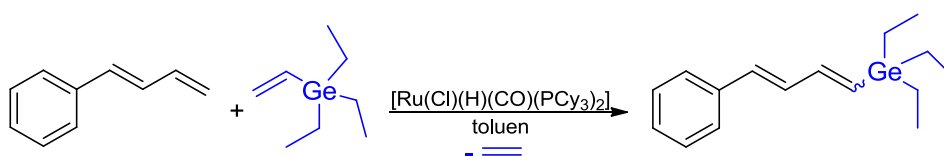
4.3.1. Reakcje germylującego sprzężenia podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów z winylogermananami- synteza (*E,E*)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dienów

Ponieważ badane wcześniej reakcje sililującego sprzężenia buta-1,3-dienów z winylosilanami zachodziły z dużą wydajnością i dobrą selektywnością postanowiono w ramach pracy doktorskiej otrzymać szereg (*E,E*)-1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów w analogicznej reakcji sprzężenia z winylogermananami.



Schemat 106

W celu określenia optymalnych warunków reakcji przeprowadzono szereg testów katalitycznych. Postęp procesu monitorowano technikami chromatograficznymi GC i GC-MS. W reakcji modelowej zastosowano (*E*)-1-fenylobuta-1,3-dien i trietylowinylogermanan (**11**) oraz katalizator $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, wykazujący najwyższą aktywność katalityczną w procesie sprzężenia dienów z winylosilanami.



Schemat 107

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Tabela 8. *Rezultaty testów katalitycznych reakcji germylującego sprzęgania (E)-1-fenylobuta-1,3-dieniu z trietylowinylogermananem*

Lp	Temperatura [°C]	Czas [h]	Konwersja dienu [%]	EE/EZ/ZZ
1.	80	24	30	50:25:25
2.		48	40	
3.	100	24	55	60:30:10
4.		48	60	
5.	110	24	70	70:20:10
6.		48	80	
7.	120	24	99	80:15:5

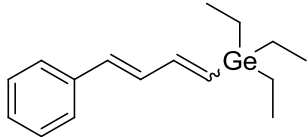
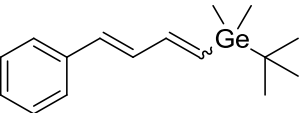
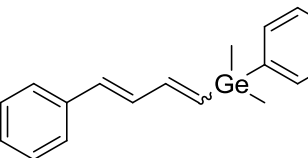
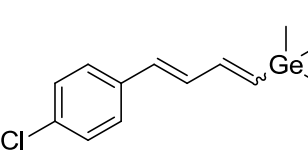
[(E)-1-fenylobuta-1,3-dien] : [CH₂=CHGeEt₃] : [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] = 3:1:0,02; toluen,

W toku prowadzonych badań dostrzeżono, że podwyższenie temperatury z 80°C do 120°C znacznie wpływa na wydajność i selektywność omawianego procesu. Konieczne jest także stosowanie trójkrotnego nadmiaru buta-1,3-dieniu celem zapobieżenia powstawaniu produktów *homo*-sprzęgania winylogermananu. Efekt ten obserwowano również we wcześniejszych badaniach reakcji sprzęgania olefin z winylogermananami prowadzonych w grupie profesora Bogdana Marcińca. [31-33]

Rozszerzając spektrum substratów germanoorganicznych w ramach pracy zsyntezowano winyloдимetylofenylogermanan (**12**) i winylo(*tert*-butylo)dimetylogermanan (**13**) oraz zbadano ich reaktywność w procesie germylującego sprzęgania z wybranymi 1-podstawionymi buta-1,3-dieniami: (E)-1-fenylobuta-1,3-dieniem i (E)-1-(4-chlorofenylo)buta-1,3-dieniem. Stosunek molowy reagentów [buta-1,3-dien] : [winylogermanan] : [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] = 3 : 1 : 0,02. Reakcję prowadzono w układzie zamkniętym w osuszonym i odtlenionym toluenie. Układ ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 godziny. Jako naczynie reakcyjne zastosowano kolbę Schlenka z zaworem teflonowym, umożliwiającym prowadzenie reakcji w układzie zamkniętym pod zwiększonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze (Fotografia 1).

We wszystkich przypadkach uzyskano w przewadze pochodne (*E,E*)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dieniu. Reakcje te cechuje wysoka selektywność ($(E,E)/(E,Z) > 8/2$). Warto podkreślić, że w przypadku procesu germylującego sprzęgania 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów nie obserwowano tworzenia się izomerów (*Z/Z*). Otrzymane związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo technikami: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC i GC-MS

Tabela 9. Zestawienie syntezowanych (*E,E*)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dienów

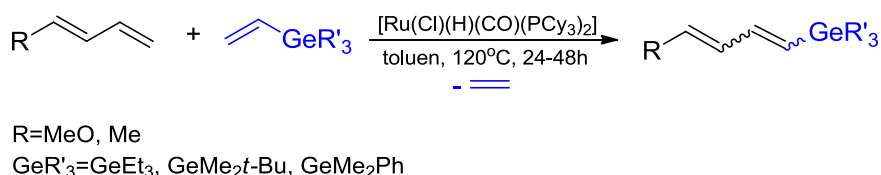
R	GeR' ₃	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ	
1.	GeEt ₃	 (37)	83	80:20	
2.	Ph	GeMe ₂ Bu	 (38)	80	80:20
3.	GeMe ₂ Ph	 (39)	85	90:10	
4.	4-ClC ₆ H ₅	GeMe ₂ Bu	 (40)	70	90:10

[buta-1,3-dien]:[winylogermanan]:[Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₂)₃]= 3:1:0,02, toluen, 120°C, 24h

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4.3.2. Synteza (*E,E*)-1-metoksy-4-(germylo)buta-1,3-dienów oraz (*E,E*)-1-(germylo)penta-1,3-dienów

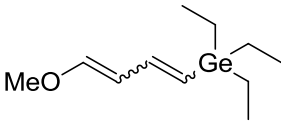
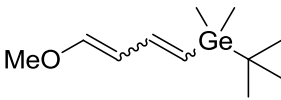
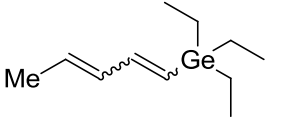
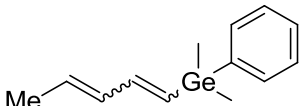
Ze względu na wysoką wydajność procesu postanowiono rozszerzyć gamę substratów o kolejne, komercyjnie dostępne (*E*)-buta-1,3-dieny: (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dien i (*E*)-penta-1,3-dien. Reakcje germylującego sprzężenia prowadzono w analogicznych warunkach jakie opracowano dla arylo-podstawionych buta-1,3-dienów. W trakcie badań dostrzeżono, że w przypadku stosowania (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu konieczne jest wydłużenie czasu reakcji do 48 godzin. Reakcje germylującego sprzężenia z udziałem (*E*)-penta-1,3-dienu zachodziły efektywnie w czasie 24 godzin w obecności $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$.



Schemat 108

Otrzymane produkty wyizolowano za pomocą tak zwanej destylacji „trap to trap”, gdyż rozdział chromatograficzny okazał się nieefektywny oraz scharakteryzowano je spektroskopowo. Potwierdzeniem przebiegu reakcji (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu i trietylowinylogermananu była analiza mieszaniny poreakcyjnej z użyciem aparatu GC-MS, która potwierdziła obecność produktu germylującego sprzężenia- (*E,E*)-1-metoksy-4-(trietylogermylo)buta-1,3-dienu (**41**). Analiza widma masowego wykazała obecność pików molekularnego $M^+ = 242.9$ o wysokiej intensywności.

Tabela 10. Zestawienie otrzymanych (*E,E*)-1-metoksy-4-(germylo)buta-1,3-dienów oraz (*E,E*)-1-(germylo)penta-1,3-dienów

R	GeR' ₃	Produkt (nr związku)	Czas [h]	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ/ZZ
1.	GeEt ₃	 (41)	48	68	70:20:10
	MeO				
2.	GeMe ₂ 'Bu	 (42)		74	80:15:5
3.	GeEt ₃	 (43)	24	73	70:20:10
	Me				
4.	GeMe ₂ Ph	 (44)		79	80:18:2

[buta-1,3-dien]:[winylogermanan]: [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₂)₃]= 3:1:0,02, toluen, 120°C, 24-48h

Podobnie jak w przypadku reakcji sililującego sprzęgania, w wyniku germylującego sprzęgania 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów, które zawierały w swej budowie podstawniki aryłowe, obserwowana była większa selektywność reakcji. Dodatkowo zaobserwowano, że reakcja (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu i (*E*)-penta-1,3-dienu z winylogermananami zachodzi z mniejszą selektywnością prowadząc do otrzymania mieszaniny izomerów (*E,E*), (*E,Z*) i (*Z,Z*).

(Tabela 10, pozycje 46-49). Na podstawie szczegółowej analizy widm spektroskopowych ($^1\text{H NMR}$) udowodniono, że izomer (*E,E*) powstaje w przewadze 70-80%.

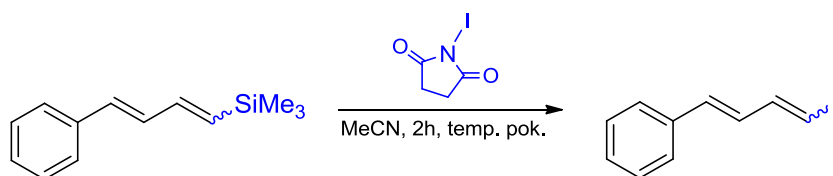
Katalityczna reakcja germylowania 1-podstawionych buta-1,3-dienów winylogermananami stanowi pierwszy w literaturze przykład bezpośredniej syntezy (*E,E*)-1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów z terminalnych buta-1,3-dienów. Łatwość syntezy, tworzenie etyleny jako jedyne produktu ubocznego oraz tworzenie się w przewadze produktu (*E,E*) sprawiają, że staje się ona alternatywną drogą do dotychczas stosowanych metod.

4.4. Zastosowanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów w reakcji halodesililowania- synteza jodków i bromków (*E,E*)-dienylowych

Związki krzemoorganiczne o rozbudowanej strukturze, zawierającej nienasycone π -sprężone układy wiązań podwójnych, znajdują coraz większe zastosowanie we współczesnej syntezie organicznej. Zastąpienie krzemu innymi metaloidami prowadzi do uzyskania związków metaloorganicznych o specyficznych właściwościach i różnorodnym zastosowaniu

Dlatego też jednym z celów postawionych w ramach pracy doktorskiej było zastosowanie 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów w reakcji halodesililowania, a tym samym określenie optymalnych warunków dla przeprowadzenia selektywnej syntezy halogenków dienylowych.

W ramach pracy doktorskiej postanowiono opracować optymalne warunki reakcji jododesililacji (*E,E*)-1-fenyl-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dienu przy zastosowaniu, jako czynnika jodującego, *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS).



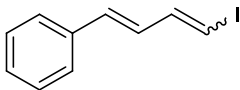
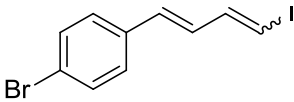
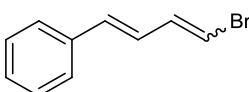
Schemat 109

Posługując się techniką GC-MS określono stosunek izomerów (*E,E*)/(*E,Z*) = 60:40. Ze względu na niską selektywność procesu wykonano szereg testów w celu doboru odpowiednich warunków reakcji. W toku prowadzonych badań odkryto, że zastosowanie 1,2 ekwiwalenta *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS) w THF prowadzi do otrzymania jodku dienylowego z dużą wydajnością. Dodatkowo zauważono, że obniżenie temperatury do 0°C znacznie wpływa na zwiększenie stereoselektywność procesu.

Reakcja bromodesililowania przy zastosowaniu *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS) jest dogodną metodą syntezy naturalnych produktów organicznych o szerokim spektrum właściwości biologicznych. Otwiera to nową drogę do otrzymywania klasy związków o dużym znaczeniu w nowoczesnej syntezie organicznej.

Analogicznie do reakcji jodowania przeprowadzono badania procesu bromodesililowania. Opierając się na wcześniejszych pracach zespołu prof. Bogdana Marcińca [99] zaobserwowano, że konieczne jest zastosowanie dwukrotnego nadmiaru *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS) w celu osiągnięcia pełnej konwersji (*E,E*)-1-fenyl-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dienu (**14**). Wyniki reakcji halodesililowania przedstawione zostały w Tabeli 11.

Tabela 11. Zestawienie otrzymanych jodków i bromków (*E,E*)- dienylowych

R	X	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	<i>EE/EZ</i>
1. Ph	I	 (45)	90	80:20
2. 4-BrC ₅ H ₆	I	 (46)	79	90:10
3. Ph	Br	 (47)	87	80:20

[(*E,E*)-1-(sililo)buta-1,3-dien] : [NIS/NBS]= 1:1,2/2; THF, 0°C, 2h

Otrzymane jodki i bromki (*E,E*)-dienylowe zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo. Dostrzeżono, że w przeciwieństwie do silylowanych alkenów reakcja halodesililacji buta-1,3-dienów zachodzi ze znacznie niższą selektywnością, a otrzymane produkty ulegają degradacji w ciągu 24 godzin. Powyższą reakcję testowano, także na ((*E,E*)-4-metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)trimetylosilanie (**29**) i dimetylo((*E,E*)-penta-1,3-dien-1-ylo)(fenylo)silanie (**34**). Postęp reakcji monitorowano chromatograficznie, technikami GC i GC-MS. Jednak w trakcie prowadzonych badań nie osiągnięto wyższej konwersji niż 50%. Dodatkowo zaobserwowano produkty protodesililacji- (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dien oraz (*E*)-penta-1,3-dien.

Prowadzono także badania nad zastosowaniem sekwencji reakcji silylującego sprzęgania i halodesililowania w jednym naczyniu reakcyjnym. Również w tym przypadku nie osiągnięto konwersji wyższej niż 50%.

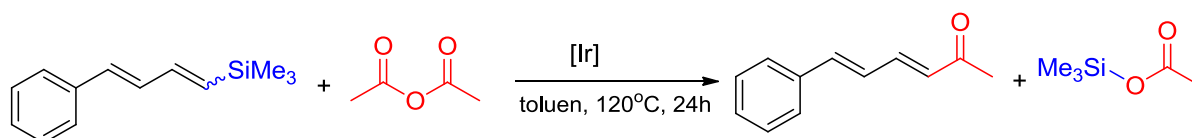
4.5. Zastosowanie 1-silylopodstawionych buta-1,3-dienów w reakcji acylowania - synteza ketonów (*E,E*)-dienylowych

Kolejnym etapem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej była stereoselektywna synteza ketonów (*E,E*)-dienylowych w oparciu o sekwencyjne procesy silylującego sprzęgania podstawionych buta-1,3-dienów z trimetylowinylosilanem, a następnie reakcje acylowania przy pomocy bezwodników kwasowych.

W 2005 roku Narasaka i współpracownicy opublikowali rezultaty badań nad reakcją acylowania winylosilanów z udziałem bezwodników kwasowych przy zastosowaniu kompleksu rodu $[{\text{Rh}}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ jako katalizatora. [108] Autorzy odkryli, że reakcja acylowania podstawionych winylosilanów zachodzi efektywnie w obecności trzykrotnego nadmiaru bezwodnika kwasowego przy 5 mol % stężeniu katalizatora $[{\text{Rh}}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ w 1,4-dioksanie, w temperaturze 90°C. W cytowanej pracy zamieszczono tylko jeden przykład reakcji acylowania winylosilanu zawierającego podstawniki aromatyczne przy wiązaniu podwójnym węgiel-węgiel - (*E*)-styrylodimetylofenylosilanu, przy zastosowaniu bezwodnika octowego. Otrzymano produkt arylowania- keton (*E*)-styrylowy z wydajnością 74%.

Otrzymane wcześniej w ramach pracy 1-sililopodstawione buta-1,3-dieny posłużyły jako substraty reakcji acylowania bezwodnikami kwasowymi w obecności kompleksów Rh(I) i Ir(I).

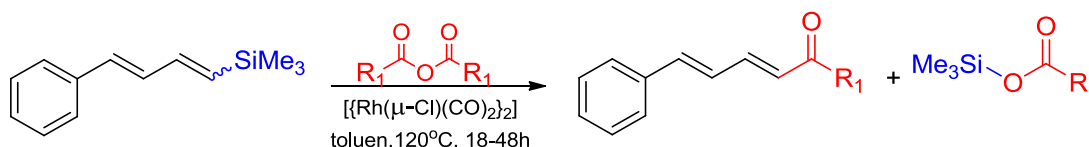
Omawianą reakcję testowano w obecności kompleksów metali przejściowych, takich jak: $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$, $[\{\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})_2\}_n]$, $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$, $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$, $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-OMe})\}_2]$. Kompleksy Ir(I) stosowane w badaniach zostały zsyntezowane przez dr Ireneusza Kownackiego.



Schemat 110

Jednak zadowalające wyniki uzyskano jedynie na karbonylowym kompleksie rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$, oraz $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$.

W reakcji modelowej stosowano (*E,E*)-1-fenyl-4-(trimetylosililo)fenylobuta-1,3-dien (**14**) i bezwodnik octowy. Proces prowadzono w układzie zamkniętym w naczyniu Schlenka, w atmosferze gazu obojętnego stosując toluen jako rozpuszczalnik, w obecności katalizatora $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ i w temperaturze 120°C.



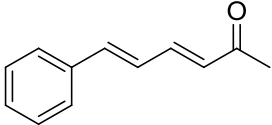
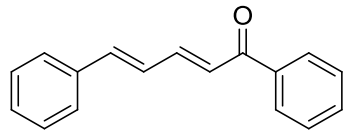
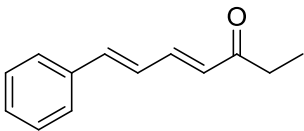
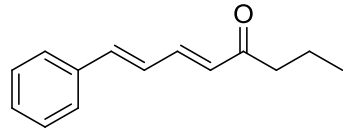
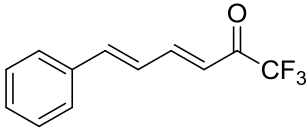
Schemat 111

We wszystkich przypadkach reakcje przebiegały selektywnie w kierunku produktu acylowania (ketonu (*E,E*)-dienylowego). Otrzymane związki zidentyfikowano technikami spektroskopowymi ^1H NMR, ^{13}C NMR i GC-MS. Wartości stałych sprzężenia protonów dienylowych $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ określono w oparciu o zarejestrowane widma ^1H NMR, które mieściły się w granicach $J = 12.8 - 18.8$ Hz, co jednoznacznie dowodzi, że otrzymane produkty posiadają konfigurację (*E,E*)- wokół wiązań podwójnych węgiel-węgiel. W przypadku

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

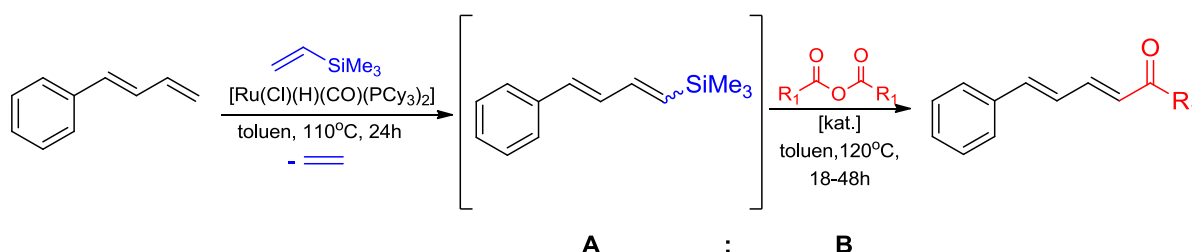
reakcji acylowania bezwodnikiem benzoesowym konieczne było wydłużenie czasu reakcji do 48 godzin.

Tabela 12. Zestawienie syntezowanych ketonów (*E,E*)-dienylowych

	R₁	Produkt (nr związku)	Czas [h]	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ
1.	CH ₃	 (48)	24	70	90:10
2.	Ph	 (49)	48	67	80:20
3.	C ₂ H ₅	 (50)	18	90	90:10
4.	C ₃ H ₇	 (51)	24	80	90:10
5.	CF ₃	 (52)	24	77	98:2

[sililobuta-1,3-dien] : [bezwodnik kwasowy] : [$\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2$] = 1:3:0,05; toluen, 120°C;

Ponieważ oba etapy reakcji przebiegały z dobrą wydajnością, podjęto próbę syntezy α,β -nienasyconych ketonów dienylowych w jednym naczyniu reakcyjnym przez połączenie reakcji silylującego sprzężenia (bez izolacji krzemoorganicznego produktu pośredniego) z reakcją acylowania.



Schemat 112

Testy przeprowadzono dla najbardziej efektywnych katalizatorów $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ oraz $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$. Otrzymane produkty wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo. W przypadku katalizatora kompleksu irydu(I)- $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ dostrzeżono odtwarzanie się (*E*)-1-fenylobuta-1,3-dieniu. Dodatkowo zaobserwowano, że w przypadku stosowania katalizatora kompleksu irydu(I) nie jest konieczny trzykrotny nadmiar bezwodnika kwasowego.

Tabela 13. Porównanie aktywności katalizatorów w reakcji acylowania (*E,E*)-1-fenylo-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dieniu

	R ₁	Czas [h]	A:B	Odtwarzanie (<i>E</i>)-fenylobuta- 1,3-dieniu	Wydajność izolacyjna ketonu [%]	EE/EZ/ZZ
$[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$	Me	24	1:3	-	70	90:10:0
	Ph	48	1:3	-	67	80:20:0
$[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$	Me	24	1:1	25%	68	90:10:0
	Ph	48	1:1	30%	59	85:15:0

Zaletą opracowanej w ramach pracy doktorskiej metodologii otrzymywania ketonów (*E,E*)-dienylowych jest wysoka stereoselektywność reakcji, dostępność i niski koszt substratów (bezwodniki kwasowe, winylotrimetylosilan), a przede wszystkim możliwość wykonania sekwencji katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania i acylowania w jednym naczyniu reakcyjnym, bez konieczności izolowania krzemoorganicznych produktów pośrednich.

4.6. Reakcje sprzęgania Hiyamy dienów krzemoorganicznych z jodkami aryłowymi - synteza (*E,E*)-arylopodstawionych buta-1,3-dienów

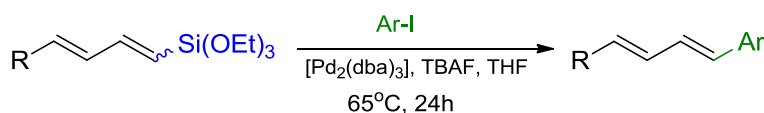
Reakcje tworzenia wiązań węgiel-węgiel pełni istotną rolę w chemii organicznej. Procesy te katalizowane kompleksami metali przejściowych w ostatnich dziesięcioleciach, były szeroko wykorzystywane w syntezie wielu produktów organicznych. Do najpopularniejszych wariantów procesów sprzęgania krzyżowego należą reakcje, takie jak Negishi, Suzuki-Miyaury i Stille-Migita-Kosugi, a także Hiyamy. Dotychczasowe doniesienia literaturowe omówione w rozdziale 2.6. opierały się głównie na zastosowaniu krzyżowego sprzęgania w reakcji z bis(sililo)podstawionymi dienami. [58]

Z drugiej strony, informacje dotyczące selektywnego krzyżowego sprzęgania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów z halogenkami aryłowymi lub alkenyloowymi są silnie ograniczone przede wszystkim ze względu na ich złożoność syntezy. Denmark przedstawił efektywną metodę sprzęgania 1,4-bis(sililo)buta-1,3-dienów zawierających dwie grupy sililowe (-SiMe₂OH i -SiMe₂Bn) z jodkami aryłowymi, katalizowaną kompleksem [Pd(dba)₂] prowadzącą do niesymetrycznych pochodnych 1,4-diarylobuta-1,3-dieniu (Schemat 83). Synteza ta była możliwa dzięki różnicy reaktywności między grupami sililowymi i silanolowymi. 1,4-bis(sililo)buta-1,3-dieny uzyskano w wyniku trój etapowej syntezy: dimeryzacji etynylosilanu katalizowanej kompleksem rodu, odbezpieczeniu terminalnej grupy alkinowej, a następnie reakcji hydrosililowania w obecności katalizatora platyny (Schemat 40).

Dlatego też kolejnym etapem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie alternatywnej metody syntezy (*E,E*)-1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania 1-sililopodstawionych dienów z halogenkami aryłowymi w wyniku reakcji Hiyamy.

Wstępne badania przeprowadzono z zastosowaniem (*E,E*)-1-fenylo-4-(trietoksylo)buta-1,3-dienu (**18**) (mieszanina izomerów (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*) = 83:15:2) i jodobenzenu w obecności kompleksu [Pd₂(dba)₃] (4 mol% Pd) i TBAF (2 ekwiwalenta), jako aktywatora. Wstępne testy wykazały, że reakcja (*E,E*)-1-fenylo-4-(trietoksylo)buta-1,3-dienu (**18**) z 1,2 ekwiwalentu jodku arylu w THF w temperaturze 65°C przez 24 godziny prowadzi wyłącznie do otrzymania produktu sprzęgania-*(E,E)*-1,4-difenylobuta-1,3-dienu, jako pojedynczego stereoizomeru z wydajnością 89% (Tabela 14, związek **53**).

Podobną reaktywność (*E,E*)-1-fenylo-4-(trietoksylo)buta-1,3-dienu obserwowano dla reakcji z innymi jodkami aryłowymi zawierającymi grupy elektronodonorowe lub grupy elektroakceptorowe (Tabela 14, związki **54-59**). Proces ten charakteryzował się bardzo dobrą stereoselektywnością. Chociaż substrat 1-trietoksylo-4-fenylobuta-1,3-dien jest mieszaniną izomerów ((*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*) = 83:15:2) to we wszystkich przypadkach otrzymano produkt o geometrii wiązań podwójnych (*E,E* = 99-100%).

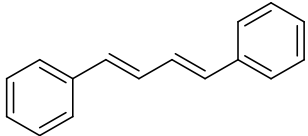
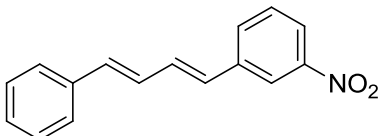
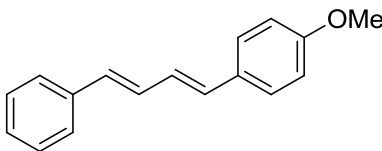
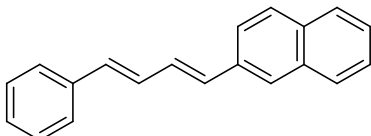
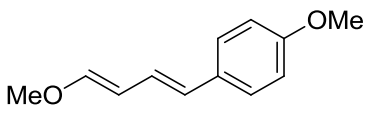
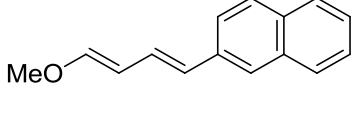
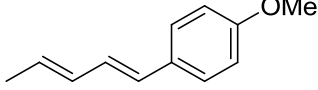
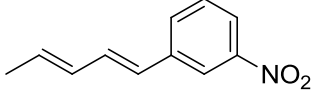


Schemat 113

W wyniku reakcji Hiyamy otrzymano 9 związków, które zidentyfikowano metodami spektroskopowymi ¹HNMR, ¹³CNMR, HRMS oraz GC-MS.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

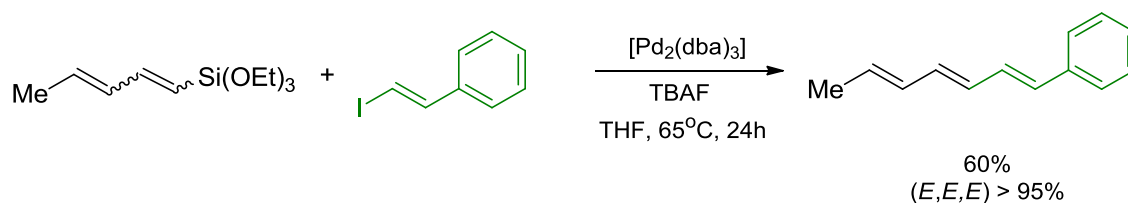
Tabela 14. Zestawienie syntezowanych (*E,E*)-1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów

R	Ar	Produkt (nr związku)	Wydajność izolacyjna [%]	EE/EZ
1.	Ph	 (53)	89	99:1
2.	Ph	 (54)	86	100:0
3.	Ph	 (55)	79	100:0
4.	Ph	 (56)	55	99:1
5.	MeO	 (57)	70	99:1
6.	MeO	 (58)	54	99:1
7.	Me	 (59)	62	99:1
8.	Me	 (60)	54	99:1

[sililobuta-1,3-dien] : [jodek arylowy] : [TBAF] : [(Pd₂(dba)₃]=1:1,2:2:0,02; THF, 65°C; 24h

Reakcja krzyżowego sprzęgania Hiyamy katalizowana kompleksem palladu(0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ przebiegała wydajnie także z innymi 1-(trietoksy-sililo)-podstawionym dienami, takimi jak 1-metoksy-4-(trietoksy-sililo)buta-1,3-dien (**31**) (mieszanka izomerów: $(E,E)/(E,Z)/(Z,Z) = 68:20:12$) (Tabela 14, związki **57**, **58**) lub 1-(trietoksy-sililo)penta-1,3-dien (**35**) (mieszanka izomerów $(E,E)/(E,Z)/(Z,Z) = 71:16:13$) (Tabela 14, związki **59**, **60**). Zaletą omawianego procesu jest fakt, że w badanych warunkach nie obserwowano tworzenia się produktu ubocznego reakcji *homo*-sprzęgania jodków arylowych. Warto zauważyć, że proces krzyżowego sprzęgania Hiyama charakteryzowała się wysoką stereoselektywnością w kierunku produktu dominującego, tj. (E,E) -dienu, natomiast produkt (E,Z) obserwowano podczas analiz GC-MS i jego zawartość znajdowała się w przedziale 1-2%. (E,E) -1-Arylo-4-metoksybuta-1,3-dieny (**57**, **58**) i (E,E) -1-arylopenta-1,3-dieny (**59**, **60**) również zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo.

Ze względu na wysoką selektywność otrzymywania (E,E) -1,4-dipodstawionych buta-1,3-dienów w ramach pracy doktorskiej postanowiono zbadać reaktywność 1-(trietoksy-sililo)penta-1,3-dienu w syntezie 1,6-dipodstawionego-1,3,5-heksatrienu w reakcji sprzęgania krzyżowego Hiyamy.



Schemat 114

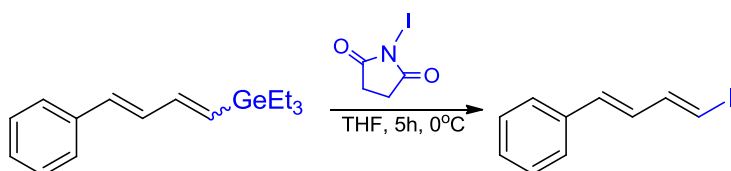
Optymalne warunki ustalone we wcześniejszych badaniach reakcji 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów z jodkami aryłowymi zastosowano w procesie sprzęgania z jodkiem (E) -styrylowym otrzymując produkt- (E,E,E) -1-fenylhepta-1,3,5-trien (**61**) z wydajnością (60%) i wysoką selektywnością ($E,E,E > 95\%$).

W ramach pracy doktorskiej opracowano wysoce stereoselektywną metodę syntezy (E,E) -1,4-dipodstawionych buta-1,3-dienów zawierających w swej budowie grupy aryłowe lub metoksyłowe. Chociaż wyjściowe 1-sililopodstawione buta-1,3-dieny składały się z mieszanki izomerów geometrycznych, to reakcja krzyżowego sprzęgania Hiyamy przebiegała wysoce stereoselektywnie w kierunku dienowych produktów o konfiguracji (E,E) .

4.7. Reakcje halodegermylowania 1-germylopodstawionych (*E,E*)-buta-1,3-dienów

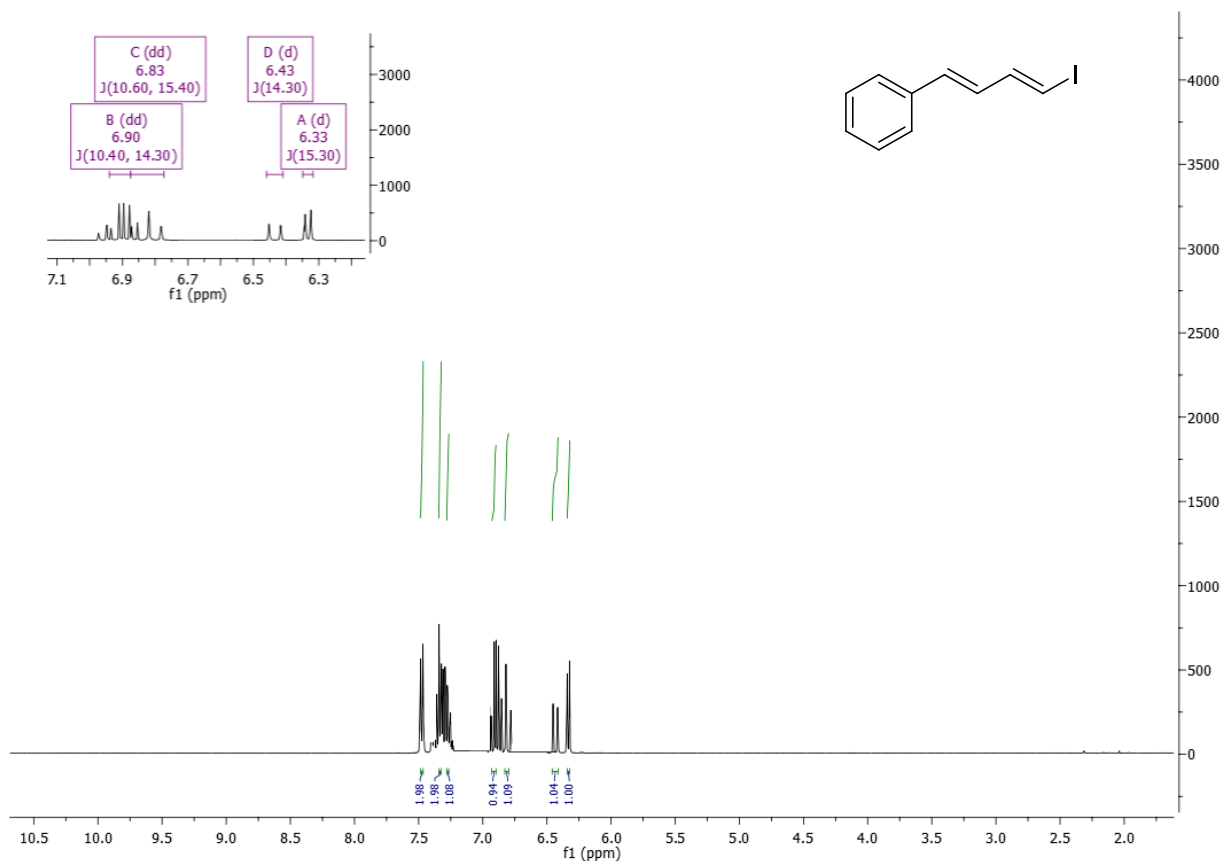
Reakcje halodegermylowania są zdecydowanie mniej poznane i opisane w literaturze. Jako pierwszy proces ten opisał Gevorgyan ze współpracownikami. [102] Autorzy przedstawili reakcję halodegermylacji jako dogodną metodę syntezy funkcjonalizowanych związków organicznych. Proces ten w obecności NIS lub NBS jako czynników halogenujących prowadzi do otrzymania halogenków winylowych z dobrą wydajnością i selektywnością. Jedynym przykładem reakcji halodegermylacji germylopodstawionych buta-1,3-dienów jest praca Burke'a. [69, 70] Ze względu na duży potencjał tego procesu jednym z celów realizowanych w ramach pracy było określenie optymalnych warunków otrzymywania halogenków dienylowych z prekursorów germanoorganicznych.

W ramach prowadzonych badań odkryto, że zastosowanie 1,2 ekwiwalenta *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS) w THF w temperaturze 0°C prowadzi do otrzymania w sposób selektywny jodku dienylowego z dużą wydajnością w ciągu 5 godzin.

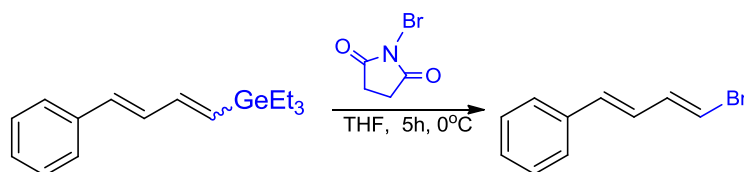


Schemat 115

Otrzymano produkt (**62**) z wysoką selektywnością (*E,E*)/(*E,Z*)= 98:2 o konfiguracji wokół wiązań podwójnych *E,E* i dużą wydajnością 80%.

Rys. 3. Widmo ^1H NMR związku **62**

W związku z tym postanowiono w analogicznych warunkach przeprowadzić reakcję bromodegermylacji. Zaobserwowano, że konieczne jest użycie dwukrotnego nadmiaru *N*-bromimidu kwasu bursztynowego (NBS) w celu osiągnięcia pełnej konwersji (*E,E*)-1-fenyl-4-(trietylogermylo)buta-1,3-dieniu (**37**).

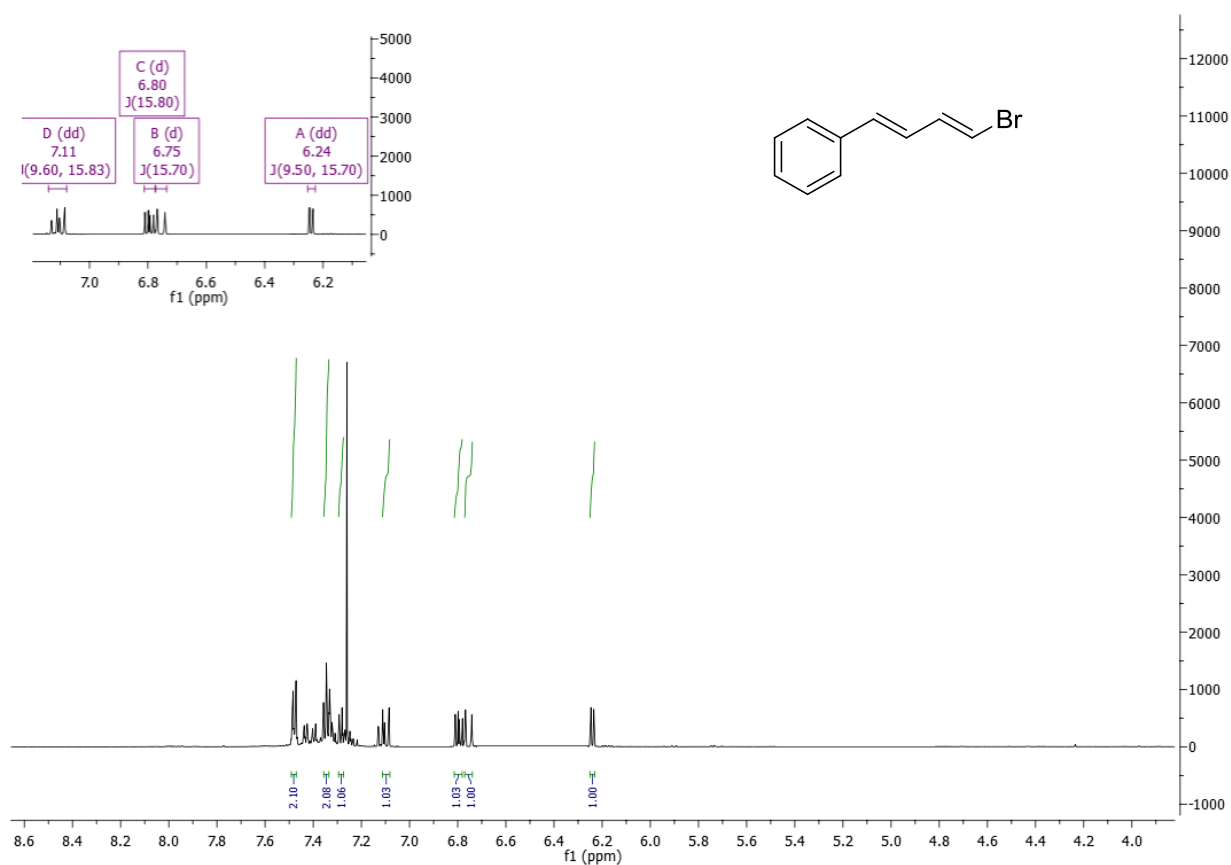


Schemat 116

Produkt wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo przy użyciu technik: ^1H NMR, ^{13}C NMR i GC-MS. Wartość stałych sprzężenia protonów $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

w widmie ^1H NMR otrzymanego związku mieściły się granicach 9.3-15.7 Hz, co potwierdziło jednoznacznie konfigurację (*E,E*). W wyniku analizy spektroskopowej wyizolowanego produktu reakcji stwierdzono, iż proces bromodegermylacji (*E,E*)-1-fenylo-4-(trietylogermylo)buta-1,3-dieniu (**37**) zachodzi z retencją konfiguracji (*E/Z* > 99:1), a jedynym produktem jest bromek (*E,E*)-dienylowy. Dodatkowo dostrzeżono, że otrzymany jodek i bromek dienylowy jest nietrwały i ulega degradacji w ciągu 24 godzin nawet w atmosferze argonu.



Rys. 4. Widmo ^1H NMR związku **63**

Reakcje jodo- i bromodegermylacji germylopodstawionych dienów (w przeciwieństwie do analogicznych procesów z udziałem dienów krzemooorganicznych) zachodzą z bardzo wysoką stereoselektywnością (*E,E/EZ* > 99:1) co pozwala na uzyskanie produktów organicznych o ściśle określonej konfiguracji wiązań podwójnych.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki

5.1.1. Związki krzemooorganiczne

CH₂=CHSiMe₃	ABCR
Trimetylowinylosilan	
CH₂=CHSiMe₂Ph	ABCR
Fenylodimetylowinylosilan	
CH₂=CHSiMe₂OEt	ABCR
Etoksydimetylowinylosilan	
CH₂=CHSiMe(OEt)₂	ABCR
Dietoksymetylowinylosilan	
CH₂=CHSi(OEt)₃	ABCR
Trietoksywinylosilan	
CH₂=CHSi(OSiMe₃)₂Me	ABCR
metylodisiloksywinylosilan	
CH₂=CHSi(OSiMe₃)Me₂	ABCR
Dimetylosiloksywinylosilan	
CH₂=CHSiEt₃	ABCR
Trietylowinylosilan	

5.1.2. Związki germanoorganiczne

Et₃GeCl	ABCR
Chlorotrietylogermanan	
Me₂<i>t</i>-BuGeCl	ABCR
<i>tert</i> -Butylochlorodimetylogermanan	
Me₂PhGeCl	ABCR
Chlorofenylodimetylogermanan	

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1.3. Sole i związki kompleksowe metali przejściowych

RuCl₃ x nH₂O	Sigma Aldrich
Uwodniony chlorek rutenu(III)	
[Ru(Cl)(H)(CO)(PPh₃)₃]	zsyntezowano
Chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)ruten(II)	
[Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂]	zsyntezowano
Chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)	
[{Ru(μ-Cl)₂(Cl)₂(CO)₃}]₂	zsyntezowano
Di(μ-chloro)dichlorohexa(karbonyl)diruten(II)	
[Ru(Cl)(CO)(PPh₃)₂(SiMe₂Ph)]	zsyntezowano
Chlorokarbonylbis(trifenylfosfina)(dimetylofenylosililo)ruten(II)	
[{Rh(μ-OSiMe₃)(cod)}₂]	zsyntezowano
Bis(μ-trimetylosilokso)bis(η ⁴ -1,5-cyklooktadien)dirod(I)	
[Rh(H)(CO)(PPh₃)₃]	Sigma Aldrich
Hydrydo(karbonyl)tris(trifenylfosfina)rod(I)	
[{Rh(μ-Cl)(cod)}₂]	Sigma Aldrich
Di(μ-chloro)bis(η ⁴ -1,5-cyklooktadien)dirod(I)	
[{Rh(μ-Cl)(CO)₂}]₂	ABCR
Di(μ-chloro)tetrakarbonyldirod(I)	
[{Ir(Cl)(CO)₂}]_n	zsyntezowano
Chlorodikarbonyliryd(I) (polimer)	
[{Ir(μ-Cl)(cod)}₂]	Sigma Aldrich
Di(μ-chloro)bis(η ⁴ -1,5-cyklooktadien)diiryd(I)	
[{Ir(μ-Cl)(coe)₂}]₂	Sigma Aldrich
Di(μ-chloro)tetra(η ² -cyklookten)diiryd(I)	
[{Ir(coe)₂(μ-OMe)}₂]	zsyntezowano
Tetra(η ² -cyklookten)di(μ-metokso)diiryd(I)	
PdCl₂	ABCR
Chlorek palladu(II)	
[Pd(PPh₃)₄]	Sigma Aldrich
Tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0)	

[Pd₂(dba)₃] Sigma Aldrich
 Tris(dibenzylidenoacetone)dipalladium(0)

5.1.4. Odczynniki i rozpuszczalniki organiczne

C₆H₁₂ <i>n</i> -Heksan	cz.d.a.	P. O. Ch. Gliwice
C₆H₅CH₃ Toluen	cz.d.a.	P. O. Ch. Gliwice
(C₂H₅)₂O Eter dietylowy	cz.d.a.	P. O. Ch. Gliwice
CH₃COOC₂H₅ Octan etylu	cz.	P. O. Ch. Gliwice
CH₃CN Acetonitryl		Sigma Aldrich
C₄H₈O Tetrahydrofuran		P. O. Ch. Gliwice
EtOH Etanol		P. O. Ch. Gliwice
CH₃OCH₂CH₂OH 2-Metoksyetanol		P. O. Ch. Gliwice
HCHO Formaldehyd		P. O. Ch. Gliwice
4-ClC₆H₄HC=CH₂ 4-Chlorostyren	98%	Sigma Aldrich
4-BrC₆H₄HC=CH₂ 4-Bromostyren	99%	Fluka
3-MeC₆H₄HC=CH₂ 3-Metylostyren	99%	Fluka
4-OMeC₆H₄HC=CH₂ 4-Metoksystyren	99%	Fluka
3-OMeC₆H₄HC=CH₂ 3-Metoksystyren	99%	Fluka

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

C₁₀H₇NO₂	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Winyloftalimid	
C₁₄H₁₁N	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Winylokarbazol	
C₄H₄O₂NI	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Jodoimid kwasu bursztynowego	
C₄H₄O₂NBr	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Bromoimid kwasu bursztynowego	
PhCH=CHCH=CH₂	Sigma Aldrich
<i>Trans</i> -fenylobuta-1,3-dien	
MeOCH=CHCH=CH₂	Sigma Aldrich
<i>Trans</i> -metoksybuta-1,3-dien	
MeCH=CHCH=CH₂	Sigma Aldrich
<i>Trans</i> -penta-1,3-dien	
(CH₃CO)₂O	Sigma Aldrich
Bezwodnik octowy	
(PhCO)₂O	Sigma Aldrich
Bezwodnik benzoesowy	
(CH₃CH₂CO)₂O	Sigma Aldrich
Bezwodnik propionowy	
(CH₃CH₂CH₂CO)₂O	Sigma Aldrich
Bezwodnik masłowy	
(CF₃CO)₂O	Sigma Aldrich
Bezwodnik trifluorooctowy	
[CH₃(CH₂)₃]₄NF·xH₂O	Sigma Aldrich
fluorek tetrabutylamoniowy	
C₈H₁₅BO₂	Sigma Aldrich
4,4,5,5-Tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan	
CH₂=CHMgBr	Sigma Aldrich
Bromek winylomagnezowy (1M w THF)	
C₆H₅I	Sigma Aldrich
Jodobenzen	
4-CH₃OC₆H₄I	Sigma Aldrich
4-Jodoanizol	

3-NO₂C₆H₄I Sigma Aldrich

3-Jodonitrobenzen

2-C₁₀H₇I Sigma Aldrich

2-Jodonaftalen

5.1.5. Odczynniki deuterowane

CDCl₃ Sigma Aldrich

Chloroform deuterowany

C₆D₆ Sigma Aldrich

Benzen deuterowany

5.1.6. Odczynniki nieorganiczne

CaH₂ Sigma Aldrich

Wodorek wapnia

Na₂S₂O₃ P. O. Ch. Gliwice

Tiosiarczan sodu

K₂CO₃ P. O. Ch. Gliwice

Węglan potasu

PPh₃ Sigma Aldrich

Trifenylofosfina

PCy₃ Sigma Aldrich

Tricykloheksylofosfina

5.1.7. Pozostałe materiały

sita molekularne A4 P. O. Ch. Gliwice

żel krzemionkowy Sigma Aldrich

MN-Kieselgel 60, 0.04-0.063mm (230-400 mesh ASTM)

5.1.8. Gazy techniczne

Ar	Linde Gas
Argon	
He	Linde Gas
Hel	
N₂	Linde Gas
Ciekły azot	

5.2. Osuszanie i odtlenianie odczynników organicznych i krzemoorganicznych

Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników i odczynników organicznych zastosowanych w pracy przeprowadzono metodami opisanymi w literaturze. [158,159]

5.2.1. Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych.

Rozpuszczalniki organiczne takie jak: heksan i toluen, osuszono i odtleniono wstępnie, przez umieszczenie w nich na 24 godziny, w temperaturze pokojowej cienkiego drutu sodowego. Następnie odczynnik zdekantowano i przeniesiono do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w nasadkę do destylacji w atmosferze obojętnej, w której umieszczono także środek suszący. Rozpuszczalnik ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia, pod przepływem gazu obojętnej (Ar). Tak przygotowany rozpuszczalnik oddestylowano nad wodoru sodu (heksan) lub sodu (toluen) przeniesiono nad wyprażone sita molekularne do naczynia Schlenka lub bezpośrednio użyto w reakcji.

5.2.2. Osuszanie i odtlenianie eteru dietylowego.

Eter dietylowy (Et₂O) wysuszono wstępnie przy pomocy drutu sodowego pozostawionego w rozpuszczalniku przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Następnie odczynnik przeniesiono do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w nasadkę do destylacji w atmosferze obojętnej. Do tak przygotowanego układu dodano metaliczny sód

w postaci drutu oraz benzofenon. Rozpuszczalnik ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia, pod przepływem gazu obojętnego (Ar). Tak przygotowany eter dietylowy oddestylowano tuż przed zastosowaniem w reakcji.

5.2.3. Osuszanie i odtlenianie alkoholi

Stosowany w pracy etanol przygotowano do reakcji według następującej procedury: W kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w nasadkę do destylacji rozpuszczalników w atmosferze argonu umieszczono 100 ml alkoholu. Następnie do układu dodano 2,0 g CaH_2 , po czym układ ogrzewano w temperaturze wrzenia alkoholu w atmosferze argonu przez 24 godziny. Tak przygotowane związki oddestylowywano w atmosferze argonu i przechowywano w naczyniu Schlenka nad sitami molekularnymi 4A.

5.2.4. Osuszanie i odtlenianie styrenu

Styren umieszczono nad wyprażonymi sitami molekularnymi A4 i pozostawiono w lodówce na 24 godziny. Następnie odczynnik przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, i odtleniono wymrażając w ciekłym azocie. Tak przygotowany styren przechowywano w naczyniu Schlenka pod argonem, w temperaturze -10°C .

5.2.5. Osuszanie i odtlenianie winylosilanów

Winylosilany przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i odtleniono wymrażając w ciekłym azocie. Tak przygotowane odczynniki przechowywano w naczyniu Schlenka w atmosferze obojętnej (Ar).

5.3. Metody analizy i identyfikacji związków

5.3.1. Metody chromatograficzne

5.3.1.1. 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 wzorec 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.

5.3.1.2. Chromatografia gazowa z detekcją masową (GCMS)

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.

5.3.2. Metody spektroskopowe

5.3.2.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma spektroskopowe ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{31}P NMR rejestrowano przy pomocy spektrofotometrów Varian Mercury XL 300, Varian Gemini 300 oraz Bruker Ultra Shield 600 i 400. Pomiarów dokonywano w próbkach o średnicy 5 mm, w temperaturze pokojowej. Jako rozpuszczalnik zastosowano CDCl_3 .

5.3.3. Metody krystalograficzne

Dane dyfrakcyjne zostały zebrane w temperaturze pokojowej, z użyciem dyfraktometru czterokołowego Oxford Diffraction, wyposażonego w detektor z matrycą CCD. [160] Po redukcji danych zastosowana została korekta absorpcji. [160] Dane krystalograficzne, razem z wybranymi danymi eksperymentalnymi i parametrami udokładniania, zostały

przedstawione w rozdziale 5.7.1. Struktury zostały rozwiązane przy pomocy metod bezpośrednich, z użyciem programu SIR92, [161] a następnie poddane udokładnianiu metodą najmniejszych kwadratów przy pomocy programu SHELXL97. [162] Drgania termiczne atomów niewodorowych, udokładnione zostały jako anizotropowe. Atomy wodoru zostały umiejscowione w wyidealizowanych położeniach; [162] podczas udokładniania zastosowano więzy utrzymujące tę początkową geometrię, a parametry drgań termicznych atomów wodoru zostały sztywno ustalone jako 1.2-krotność izotropowego równoważnika parametrów drgań powiązanego atomu. Dane (za wyjątkiem czynników struktury) zostały zdeponowane w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre, nr-y CCDC-957172 (**9**), CCDC-997663 (**25**) oraz CCDC-997664 (**28**). Kopie tych danych można uzyskać bezpłatnie pod następującymi adresami: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. Fax: +44(1223)336-033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, lub www: www.ccdc.cam.ac.uk.

5.4. Metoda obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji

Na podstawie analiz chromatogramów wykonanych przed i po reakcji obliczono konwersję substratów, wydajność i selektywność produktów. W obliczeniach korzystano z poniższych wzorów.

Konwersja 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.

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.

Wdajność produktu (*W*):

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

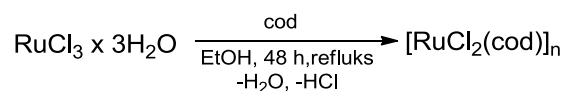
gdzie,

K = konwersja substratów

S = selektywność produktu

5.5. Preparatyka katalizatorów

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



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 ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 48 godzin pod stałym przepływem argonu. Następnie układ ochłodzono do temperatury pokojowej a otrzymany brązowy osad, 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

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

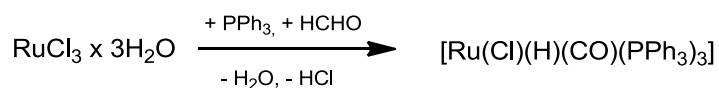
pod próżnią. W wyniku reakcji uzyskano 2,45 g kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom rutenu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR. Wyniki analizy były zgodne z danymi literaturowymi. [163]

Analiza spektralna:

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

5.5.2. Synteza chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)rutenu(II)

- $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$



W trójzszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania gazów 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 ($2,0 \times 10^{-3}$ mol mola) $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$. Natomiast do kolby z pozostałą ilością 2-metoksyetanolu wprowadzono 3,2 g (12,2 mmola) 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 temperaturę 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, IR oraz pomiaru temperatury topnienia. Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi. [164]

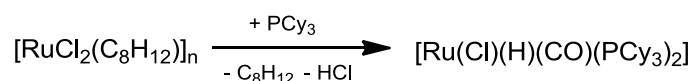
Analiza spektralna:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.63$ (dt, Ru-H), 6.95-7.80 (2m, 45H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)

$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.75$ (s, 1PPh_3), 39.43 (d, 2PPh_3)

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

5.5.3. Synteza chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)rutenu(II)



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono 1,0 g ($3,57 \times 10^{-3}$ mol mola) polimeru $[\{\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})\}]_n$, 2,05 g ($7,32 \times 10^{-3}$ mol mola) 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. Gdy mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, wytrącił się jasnożółty drobnokrystaliczny osad. Nadmiar etanolu wraz z cyklooktadienem zdekantowano a resztę odparowano pod próżnią. Kompleks dwukrotnie przemywano na przemian etanolem (15 ml) i eterem dietylowym (15 ml), poczym wysuszono pod próżnią. Uzyskano 2,54 g preparatu, co stanowiło 85% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom metalu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, $^{31}\text{P NMR}$. Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi. [163]

Analiza spektralna:

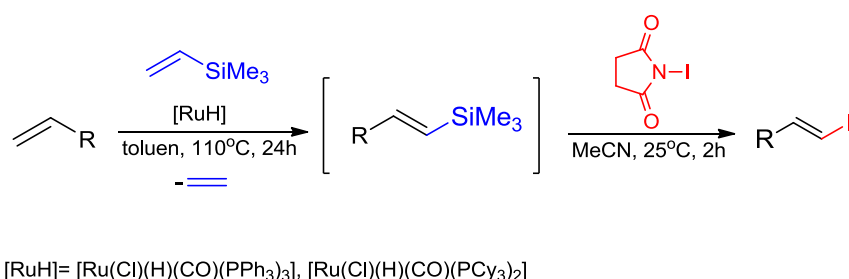
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -24.16$ (t, Ru-H), 1.26-1.54, 1.72-2.02 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 2.32-2.57 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2$ (*p*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.4 (*o*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.5 (*m*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 34.9 (t, $J = 9.6\text{Hz}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 202.1 (t, $J_{\text{PC}} = 13.6\text{Hz}$, CO)

$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 44.9$ (s, 2PCy_3)

5.6. Synteza substratów

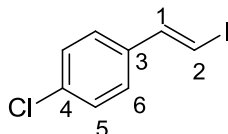
5.6.1. Synteza jodków (*E*)-alkenylowych



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 5 mmol odpowiedniego styrenu lub *N*-winyloftalimidu, 0,5 g (5 mmol) winylotrimetylosilanu, 47,6 mg (0,05 mmol) kompleksu $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 100° C przez 6 godzin. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny w temperaturze pokojowej dodano czterokrotny nadmiar acetonitrylu (40 ml) w stosunku do toluenu oraz 1,35 g (6 mmola) *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS). Układ umieszczono na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej i pozostawiono na 1 godzinę. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie mieszanina wytrząsana była w heksanie bądź pentanie (handlowe, niedoczyszczane). Następnie przeprowadzono ekstrakcję 10% wodnym roztworem tiosiarczanu sodu. W ostatnim etapie warstwę organiczną naniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan. Uzyskano produkty z wydajnością od 85% do 92% w zależności od zastosowanego alkeny. Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, HRMS. [98, 99]

Analiza spektralna:

(E)-1-Chloro-4-(2-jodowinylo)benzen (1); wydajność: 1,21 g (92%)



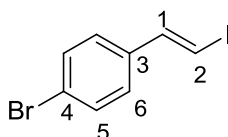
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.83 (d, 1H, J = 15.0 Hz, $-\text{CH}=\text{CHI}$), 7.20-7.40 (m, 5H, Ar, $-\text{CH}=\text{CHI}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 77.6 (C2), 127.1 (C5), 128.9 (C3), 134.1 (C6), 136.1 (C4), 143.7 (C1)

MS (EI) m/z (rel. int.): 266 (30%), 264 (100%), 137 (60), 127 (25), 102 (75), 75 (30), 63 (10), 50 (10)

HRMS obliczony dla $\text{C}_8\text{H}_6\text{ClI}$: 263.92029, znaleziony: 263.91986

(E)-1-Bromo-4-(2-jodowinylo)benzen (2); wydajność: 1,31 g (85%)



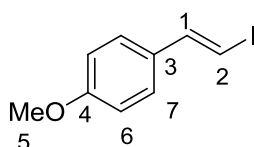
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.84 (d, 1H, J = 14.9 Hz, $-\text{CH}=\text{CHI}$), 7.12-7.15 (m, 2H, Ar), 7.34 (d, 1H, J = 14.9 Hz, $-\text{CH}=\text{CHI}$), 7.40-7.44 (m, 2H, Ar)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 77.6 (C2), 122.3 (C5), 127.4 (C3), 131.8 (C6), 136.5 (C4), 143.7 (C1)

MS (EI) m/z (rel. int.): 310 (100%), 308 (90), 250 (5), 181 (50), 127 (5), 102 (80), 75 (25), 63 (10), 50 (20)

HRMS obliczony dla $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrI}$: 307.86975, znaleziony: 307.87080

(E)-1-(2-Jodowinylo)-4-metoksybenzen (3); wydajność: 1,18 g (91%).



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.81 (s, 3H, OCH_3), 6.63 (d, 1H, J = 14.8 Hz, $-\text{CH}=\text{CHI}$), 6.84-6.88 (m, 2H, Ar), 7.21-7.25 (m, 2H, Ar), 7.36 (d, 1H, J = 14.8 Hz, $-\text{CH}=\text{CHI}$)

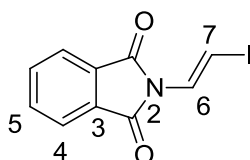
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (C5), 73.6 (C2), 113.9 (C6), 127.1 (C3), 130.5 (C7), 159.5 (C1), 144.2 (C4)

MS (EI) m/z (rel. int.): 260 (100%), 133 (60), 118 (40), 103 (20), 89 (25), 77 (25), 63 (20)

HRMS obliczony dla $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}$: 259.96982, znalezione: 259.96970

(*E*)-*N*-(2-Jodowinylo)ftalimid (**4**); jasno żółte kryształy, wydajność: 1,18 g (85%)



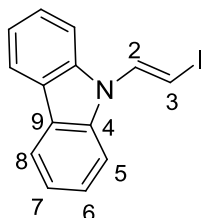
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (d, 1H, J = 15.0 Hz), 7.30–7.24 (m, 2H), 7.07–6.99 (m, 2H), 6.76 (dd, 1H, J = 15.0, J = 0.5 Hz)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 76.1 (C7), 115.8 (C4), 133.8 (C3), 133.9 (C5), 143.6 (C6), 164.2 (C2)

MS (EI) m/z (rel. int.): 299 (25%), 172 (100), 144 (10), 127 (12), 116 (22), 104 (25), 89 (20), 76 (24)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{INO}_2$: 298.9455, znalezione: 298.9443

(*E*)-*N*-(2-Jodowinylo)karbazol (**5**); jasno żółte kryształy, wydajność: 0,09 g (76%)

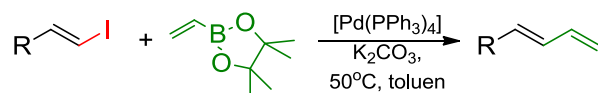


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.55 (d, 1H, J = 13.8 Hz, =CHI-), 7.29-7.35 (m, 2H), 7.45-7.51 (m, 2H), 7.62 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.84 (d, 1H, J = 13.8 Hz, CH=CHI), 8.05-8.08 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 63.9 (C3), 110.2 (C5), 120.4 (C7), 121.3 (C8), 123.9 (C6), 126.5 (C9), 134.2 (C2), 138.7 (C4)

MS (EI) m/z (rel. int.): 319 (100%), 192 (50), 165 (10), 139 (10)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NI}$: 318.98580, znalezione: 318.98673

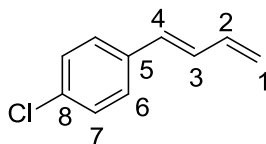
5.6.2. Synteza 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów5.6.2.1. Synteza 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów na drodze reakcji Suzuki- Miyaura

W naczyniu Schlenka o pojemności 50 ml umieszczono (1 mmol) jodku (*E*)-alkenylowego, (0,05 mmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, (1,1 mmol) estru pinakolowego kwasu winyloboronowego (4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanu), 1 M wodny roztwór K_2CO_3 (3,0 ml), etanol (0,88 ml) oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 55°C przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji wykonano ekstrakcję warstwy toluenowej, z której odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej. W ostatnim etapie warstwę organiczną naniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan- octan etylu w stosunku 98:2. Uzyskano produkty z wydajnością od 65 do 83%.

Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, HRMS. [156]

Analiza spektralna:

(*E*)-1-(4-Chlorofenylo)buta-1,3-dien (6); żółty olej; wydajność: 0,13 g (79%)



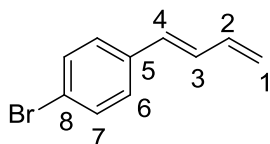
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.18 (d, 1H, J = 10.0, = CH_2), 5.39 (d, 1H, J = 16.9, = CH_2), 6.38–6.58 (m, 2H), 6.70–6.90 (m, 1H), 7.21–7.38 (m, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.2 (C1), 120.3 (C7), 127.6 (C6), 128.4 (C4), 129.1 (C3), 130.3 (C5), 131.5 (C8), 132.8 (C2)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}$: 165.0471 znaleziony: 165.0461

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

(E)-1-(4-Bromofenylo)buta-1,3-dien (7); żółty olej; wydajność: 0,15 g (72%)

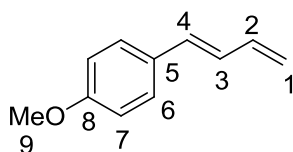


$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.20 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 5.34 (d, 1H, J = 16.8 Hz), 6.51-6.43 (m, 2H), 6.75 (dd, 1H, J = 15.7, J = 10.4 Hz), 7.23 (d, 2H), 7.41 (d, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.3 (C1), 121.3 (C8), 130.2 (C6), 131.5 (C4), 131.7 (C7), 136.0 (C3), 136.8 (C5), 137.5 (C2)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$: 209.9862, znaleziony: 209.9861

(E)-1-(4-Metoksyfenylo)buta-1,3-dien (8); żółty olej; wydajność: 0,11 g (70%)

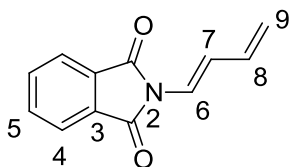


$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 3.82 (s, 3H), 5.15 (d, 1H, J = 9.7 Hz) 5.31 (d, 1H, J = 16.8 Hz), 6.53 (m, 2H), 6.70 (dd, 1H, J = 15.6, J = 10.6 Hz), 6.88 (d, 2H), 7.36 (d, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ =55.2 (C9), 114.0 (C7), 116.4 (C1), 127.5 (C5), 127.6 (C4), 129.8 (C6), 132.3 (C3), 137.3 (C2), 159.2 (C8)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$: 160.0883, znaleziony: 160.0881

(E)-2-(Buta-1,3-dien-1-ylo)ftalimid (9); żółty olej; wydajność: 0,17 g (83%)



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.18 (dd, 1H, J = 10.0, J = 1.6 Hz, = CH_2), 5.36 (dd, 1H, J = 16.9, J = 1.6 Hz, = CH_2), 6.32-6.44 (m, 1H, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.84-6.89 (m, 1H, > $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$ -), 7.24 (d, 1H, J = 14.4 Hz, > $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$ -), 7.73-7.78 (m, 2H, Ar), 7.85-7.89 (m, 2H, Ar)

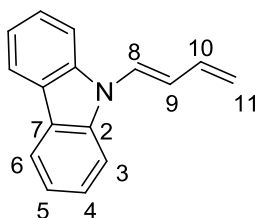
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 120.4 (C9), 121.3 (C7), 123.6 (C4), 123.8 (C6), 131.7 (C3), 134.5 (C5), 135.0 (C8), 166.2 (C2)

MS (EI) m/z (rel. int.): 199 (100%), 170 (11), 133 (53), 115 (10), 105 (59), 104 (70), 77 (25), 76 (42), 50 (40)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$: 199.0628, znaleziony: 199.0633

DANE KRYSTALOGRAFICZNE: C₁₂H₉NO₂, M_r=199.20, układ rombowy, grupa przestrzenna Pca2₁, a=25.620(4)Å, b=4.3552(9)Å, c=18.247(3)Å, V=2036.0(6)Å³, Z=8, d_x=1.30g·cm⁻³, MoK_α (λ=0.71069Å), μ=0.090cm⁻¹, T=295(2)K, 24598. Zebranych 3534 refleksów, symetrycznie niezależnych (R_{int}=0.083), 1421 o I>2σ(I), R=18.9%, wR2=37.7%, maksymalny pik i dołek na mapie różnicowej gęstości elektronowej: 1.25/-0.44 e·Å⁻³

(E)-2-(Buta-1,3-dien-1-ylo)karbazol (10); żółty olej; wydajność: 0,04 g (65%)

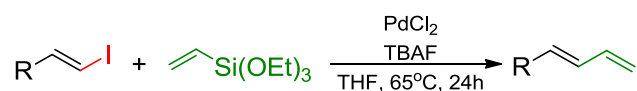


¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 5.04 (dd, 1H, J= 10.1, 1.8 Hz, =CH₂), 5.15 (dd, 1H, J= 16.4, J= 1.8 Hz, =CH₂), 6.36 (ddd, 1H, J= 16.4, J=10.3, J=10.1 Hz, -CH=CH₂), 6.53 (dd, 1H, J= 13.9, J=10.3 Hz, >N-CH=CH-), 6.85 (d, 1H, J= 13.9 Hz, >N-CH=CH-) 7.19–7.39 (m, 6H, Cbz), 7.90–7.93 (m, 2H, Cbz)

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 110.9 (C11), 115.5 (C3), 120.2 (C5), 120.6 (C6), 121.1 (C9), 124.7 (C4), 126.5 (C10), 126.7 (C7), 135.3 (C8), 139.8 (C2)

MS (EI) m/z (rel. int.): 219 (100%), 204 (10), 192 (5), 53 (5)

5.6.2.2. Synteza 1-podstawionych (E)-buta-1,3- dienów na drodze reakcji Hiyamy



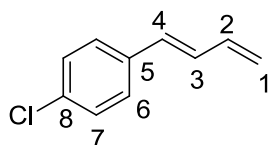
W naczyniu Schlenka o pojemności 50 ml w obecności gazu obojętnego umieszczono 1,2 mmol trietoksywinylosilanu i 1,2 ml TBAF (1M roztwór w THF) oraz 8 ml osuszonego i odtlenionego THF. Układ szczelnie zamknięto i mieszano przez 10 min w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 1 mmol odpowiedniego jodku styrylowego oraz 0,02 mmol katalizatora PdCl₂. Naczynie zamknięto korkiem z zaworem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 65°C przez 24 godziny. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej, odparowano rozpuszczalnik, a produkt oddzielono z mieszaniny

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

poreakcyjnej za pomocą kolumny chromatograficznej z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan. Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, HRMS. [117]

Analiza spektralna:

(*E*)-1-(4-Chlorofenylo)buta-1,3-dien (6); żółty olej; wydajność: 0,13 g (79%)

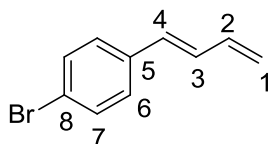


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.18 (d, 1H, J = 10.0, = CH_2), 5.39 (d, 1H, J = 16.9, = CH_2), 6.38–6.58 (m, 2H), 6.70–6.90 (m, 1H), 7.21–7.38 (m, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.2 (C1), 120.3 (C7), 127.6 (C6), 128.4 (C4), 129.1 (C3), 130.3 (C5), 131.5 (C8), 132.8 (C2)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}$: 165.0471 znaleziony: 165.0461

(*E*)-1-(4-Bromofenylo)buta-1,3-dien (7); żółty olej; wydajność: 0,15 g (72%)

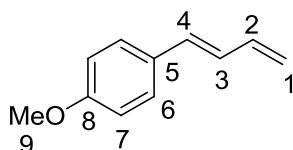


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.20 (d, 1H, J = 10.4 Hz), 5.34 (d, 1H, J = 16.8 Hz), 6.51–6.43 (m, 2H), 6.75 (dd, 1H, J = 15.7, J = 10.4 Hz), 7.23 (d, 2H), 7.41 (d, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.3 (C1), 121.3 (C8), 130.2 (C6), 131.5 (C4), 131.7 (C7), 136.0 (C3), 136.8 (C5), 137.5 (C2)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$: 209.9862, znaleziony: 209.9861

(*E*)-1-(4-Metoksyfenylo)buta-1,3-dien (8); żółty olej; wydajność: 0,11 g (70%)



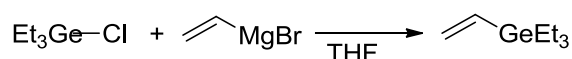
^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 3.82 (s, 3H), 5.15 (d, 1H, J = 9.7 Hz) 5.31 (d, 1H, J = 16.8 Hz), 6.53 (m, 2H), 6.70 (dd, 1H, J = 15.6, J = 10.6 Hz), 6.88 (d, 2H), 7.36 (d, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=55.2$ (C9), 114.0 (C7), 116.4 (C1), 127.5 (C5), 127.6 (C4), 129.8 (C6), 132.3 (C3), 137.3 (C2), 159.2 (C8)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$: 160.0883, znaleziony: 160.0881

5.6.3. Synteza winylowych związków germanoorganicznych

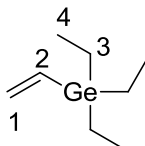
5.6.3.1. Preparatyka trietylowinylogermananu



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego, umieszczono 10 ml osuszonego i odtlenionego THF. Następnie do układu wprowadzono 1 mmol chlorotrietylogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkraplano 29 ml (1,0 mol/l) roztworu bromku winylomagnezowego ($\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$). Zawartość kolby intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie produkt wyizolowano za pomocą dwukrotnej destylacji „trap to trap”. Resztę rozpuszczalnika usunięto przez destylację frakcyjną. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS.

Analiza spektralna:

Trietylowinylogermanan (11); bezbarwny olej; wydajność: 0,09 g (92%)



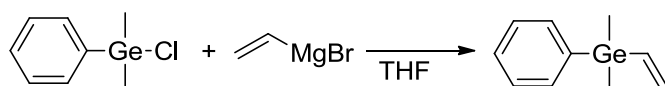
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta= 0.77$ (q, 6H, $-\text{CH}_2-$) 1.03 (t, 9H, $-\text{CH}_3$), 5,64 (dd, 1H, $J=12.5$, $J= 18.6$ Hz, $-\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 (dd, 1H, $J= 12.5$, $J= 18.4$ Hz, $-\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.28 (t, 1H, $-\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta= 4.4$ (C3), 9.1 (C4), 130.9 (C2), 137.5 (C3)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 188 (75%), 159 (100), 131 (72), 101 (39), 75 (11)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

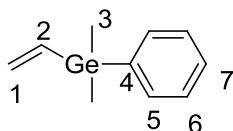
5.6.3.2. Preparatyka fenyldimetylowinylogermananu



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego, umieszczono 10 ml osuszonego i odtlenionego THF. Następnie do układu wprowadzono 1 mmol chlorodimetylofenylogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkraplano 29 ml (1.0 mol/l) roztworu bromku winylomagnezowego ($\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$). Zawartość kolby intensywnie mieszano w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Po tym czasie układ ochłodzono do temperatury pokojowej. W celu rozłożenia nadmiaru związku Grignarda do mieszaniny poreakcyjnej dodano 2 ml wody, a następnie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza. Produkt ekstrahowano w układzie woda-eter dietylowy. Warstwę organiczną suszono przez 24 godziny nad siarczanem(VI) magnezu. Produkt wyizolowano za pomocą destylacji frakcyjnej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS.

Analiza spektralna:

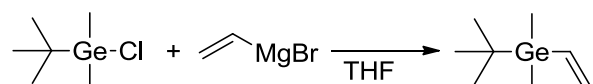
Fenyldimetylowinylogermanan (12); bezbarwny olej; wydajność: 0,091 g (95%)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.39 (s, 6H, CH_3), 5.60 (dd, 1H, $J = 13.4$, $J = 19.9$ Hz, $-\text{GeCH}=\text{CH}_2$), 5.97 (dd, 1H, $J = 13.4$, $J = 19.8$ Hz, $-\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.34 (t, 1H, $-\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.27 (m, 3H, C_6H_5), 7.41 (m, 2H, C_6H_5)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta =$ -3.5 (C3), 128.0 (C2), 128.4 (C1), 130.9 (C5), 133.3 (C6), 138.6 (C7), 140.5 (C4)

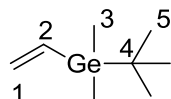
MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 208 (15%), 193 (100), 181 (22), 168 (27), 151 (13), 103 (14), 89 (18), 77 (9), 51 (16)

5.6.3.3. Preparatyka *tert*-butylodimetylowinylogermananu

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego, umieszczono 10 ml osuszonego i odtlenionego THF. Następnie do układu wprowadzono 1 mmol *tert*-butylochlorodimetylogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkraplano 29 ml (1 mol/l) roztworu bromku winylomagnezowego (CH₂=CHMgBr). Zawartość kolby intensywnie mieszano w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Po tym czasie układ produkt wyizolowano za pomocą dwukrotnej destylacji „trap to trap”. Resztę rozpuszczalnika usunięto przez destylację frakcyjną. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS.

Analiza spektralna:

***Tert*-butylodimetylowinylogermanan (13);** bezbarwny olej; wydajność: 0,09 g (90%)



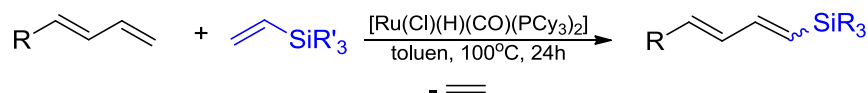
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.9 (s, 6H), 1.13 (s, 9H), 5.18 (dd, 1H, *J*= 10.4, *J*= 17.9 Hz, -Ge-CH=CH₂), 5.35 (t, 1H, -Ge-CH=CH₂), 5.42 (dd, 1H, *J*= 10.5, *J*= 18.0 Hz, -Ge-CH=CH₂)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 1.2 (C3), 35.1 (C5), 44.6 (C4), 124.0 (C2), 125.9 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 188.1 (100%), 173.0 (75), 158.0 (22), 100.0 (27), 86.8 (18)

5.7. Synteza 1-sililopodstawionych (*E,E*)-buta-1,3-dienów

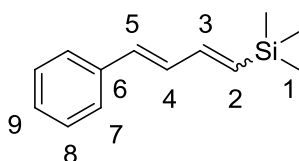
5.7.1. Synteza (*E,E*)-1-arylo-4-(sililo)buta-1,3-dienów



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1 mmol odpowiedniego (*E*)-arylobuta-1,3-dienu, 1,2 mmol winylosilanu, 14,5 mg (0,02 mmol) kompleksu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 100°C przez 6-24 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie otrzymano mieszaninę poreakcyjną naniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan. Uzyskano produkty z wydajnością od 80% do 98% w zależności od zastosowanego buta-1,3-dienu.

Analiza spektralna:

Trimetylo((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)silan (14); żółty olej; wydajność: 0,18 g (89%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 93:7

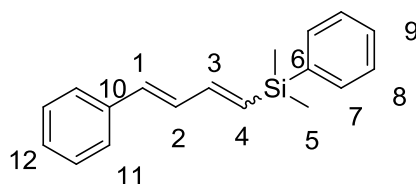
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.18 (s, 9H), 6.01 (d, 1H, *J*= 17.3 Hz), 6.59 (d, 1H, *J*= 15.0 Hz), 6.73 (dd, 1H, *J*= 9.9, *J*= 17.6 Hz), 6.80 (dd, 1H, *J*= 9.9, 15.1 Hz), 7.27-7.30 (m, 1H), 7.34-7.39 (m, 2H), 7.44-7.47 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 1.2 (C1), 126.6 (C2), 127.7 (C4), 128.6 (C9), 131.7 (C8), 132.9 (C7), 135.0 (C6), 137.2 (C5), 144.1 (C3)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 201.9 (32%), 187 (88), 145.1 (40), 128.2 (75), 73.1 (52), 59 (100)

HRMS obliczony dla C₁₃H₁₈Si: 202.11724, znalezione: 202.11778

Dimetylo(fenylo)((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)silan (15); żółty olej; wydajność: 0,21 g (80%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 93:7

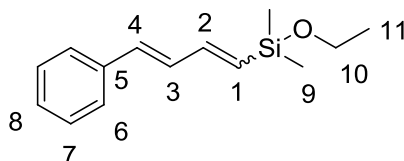
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.41 (s, 6H), 6.12 (d, 1H, *J*= 17.7 Hz), 6.60 (d, 1H, *J*= 15.1 Hz), 6.70 (dd, 1H, *J*= 9.6, *J*=17.6 Hz), 6.80 (dd, 1H, *J*= 9.6, *J*= 14.9 Hz), 7.22–7.37 (m, 2H), 7.38–7.42 (m, 6H), 7.54–7.58 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 0.8 (C5), 126.6 (C4), 127.8 (C2), 128.6 (C12), 128.9 (C7), 131.4 (C9), 132.4 (C11), 133.5 (C8), 133.9 (C10), 137.0 (C3), 138.6 (C1), 145.7 (C6)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 264.1 (75%), 249.0 (100), 234.2 (50), 157.1 (25)

HRMS obliczony dla C₁₈H₂₀Si: 264.13363, znaleziony: 264.13342

Etoksydimetylo((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)silan (16); żółty olej; wydajność: 0,19 g (86%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 94:6

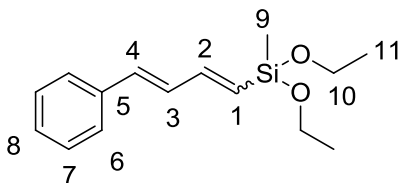
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.24 (s, 6H), 1.19-1.23 (t, 3H), 3.69-3.71 (m, 2H), 5.96 (d, 1H, *J*= 17.5 Hz), 6.75 (d, 1H, *J*= 14.7 Hz), 6.77 (d, 1H, *J*=9.6, *J*= 17.1 Hz), 6.82 (d, 1H, *J*= 9.4, *J*= 14.1 Hz), 7.24-7.34 (m, 1H), 7.40-7.41 (m, 2H), 7.42-7.43 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 1.0 (C9), 18.5 (C11), 58.5 (C10), 126.6 (C1), 127.8 (C3), 128.6 (C8), 131.3 (C6), 131.5 (C7), 134.1 (C5), 136.9 (C2), 145.8 (C4)

MS (EI, 70eV) *m/z* (rel. int.): 231.9 (10%), 217 (40), 187 (90), 171.9 (100), 156 (20), 145 (80), 129 (90)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Dietoksymetylo((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-yl)silan (17); żółty olej; wydajność: 0,23 g (87%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 98:2

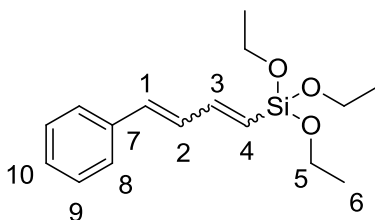
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.27 (s, 3H), 1.26-1.29 (t, 6H), 3.82-3.86 (m, 4H), 5.84 (d, 1H, *J*= 18.0 Hz) 6.69 (d, 1H, *J*= 15.1 Hz), 6.82 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.1 Hz), 6.92 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 18.0 Hz), 7.25-7.28 (m, 1H), 7.33-7.36 (m, 2H), 7.42-7.46 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 0.9 (C9), 18.4 (C11), 58.3 (C10), 125.9 (C1), 126.1 (C3), 126.6 (C8), 127.2 (C6), 127.9 (C7), 128.6 (C5), 131.1 (C2), 147.6 (C4)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 262.1 (10%), 247.3 (25), 203.3 (50), 158.2 (100), 133.2 (65)

HRMS obliczony dla C₁₅H₂₂SiO₂: 262.14043, znaleziony: 262.13892

Trietoksy((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-yl)silan (18); żółty olej; wydajność: 0,26 g (89%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 83:15:2

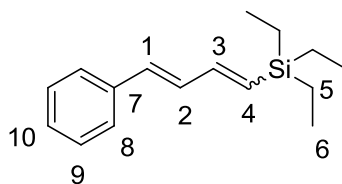
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 1.25 (t, 9H), 3.76-3.82 (m, 6H), 5.68 (d, 1H, *J*= 18.2 Hz), 6.66 (d, 1H, *J*= 15.4 Hz), 6.81 (dd, 1H, *J*= 9.9, *J*= 15.4 Hz), 6.79 (dd, 1H, *J*= 9.8, *J*= 18.1 Hz), 7.32-7.33 (m, 1H), 7.34-7.35 (m, 2H), 7.41-7.43 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 18.4 (C6), 58.6 (C5), 122.5 (C4), 126.8 (C2), 127.8 (C10), 128.5 (C8), 130.6 (C9), 135.2 (C7), 136.7 (C3), 149.4 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 292.1 (10%), 248 (38), 202.1 (63), 188.2 (100), 128.3 (65)

HRMS obliczony dla C₁₆H₂₄SiO₃: 292.15072, znaleziony: 292.14948

Trietylo((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)silan (19); brązowy olej; wydajność: 0,22 g (90%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 99:1

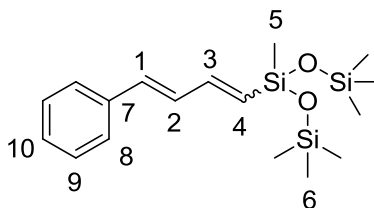
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 1.16-1.21 (t, 9H), 2.04-2.12 (m, 6H), 6.14 (d, 1H, *J*= 17.9 Hz), 6.76 (d, 1H, *J*= 15.1 Hz), 6.90 (dd, 1H, *J*= 9.3, *J*= 17.9 Hz), 6.97 (dd, 1H, *J*= 9.3, *J*= 14.9 Hz), 7.38-7.40 (m, 1H), 7.47-7.49 (m, 2H), 7.56-7.59 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 3.5 (C6), 7.4 (C5), 126.3 (C4), 127.5 (C2), 128.5 (C10), 131.3 (C8), 131.8 (C9), 132.6 (C7), 137.2 (C3), 145.4 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 244.1 (10%), 215 (100), 187.1 (40), 159.2 (75), 131.2 (25)

HRMS obliczony dla C₁₆H₂₄Si: 244.16347, znaleziony: 244.16473

1,1,1,3,5,5,5-Heptametylo-3-((1*E*,3*E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)trisiloksan (20); żółty olej; wydajność: 0,31 g (87%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 90:10

¹H NMR (403 MHz, CDCl₃): δ= 0.14 (t, 18H), 0.16 (s, 3H), 5.81 (d, 1H, *J*= 17.8 Hz), 6.71 (d, 1H, *J*= 14.9 Hz), 6.76 (dd, 1H, *J*= 10.1, *J*= 17.8 Hz), 6.80 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.1 Hz), 7.24-7.27 (m, 1H), 7.32-7.36 (m, 2H), 7.43-7.45 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 1.8 (C6), 2.3 (C5), 126.5 (C4), 127.7 (C2), 128.6 (C10), 131.4 (C8), 131.7 (C9), 133.8 (C7), 137.0 (C3), 145.3 (C1)

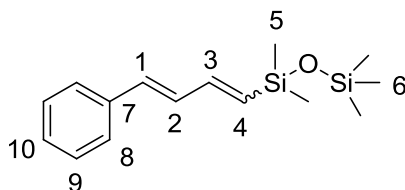
MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 350 (15%), 335 (55), 319.2 (10), 293.2 (10), 245.2 (10), 223.1 (95), 207.3 (100), 191.3 (25)

HRMS obliczony dla C₁₇H₃₀Si₃O₂: 350.15675, znaleziony: 350.15536

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1,1,1,3,3-Pentametylo-3-((1E,3E)-4-fenylbuta-1,3-dien-1-ylo)disiloksan (21); żółty olej;

wydajność: 0,26 g (96%)



(E,E)/(E,Z)= 96:4

¹H NMR (403 MHz, CDCl₃): δ= 0.14 (s, 6H), 0.15 (s, 9H), 6.01 (d, 1H, *J*= 17.6 Hz), 6.66 (d, 1H, *J*= 15.8 Hz), 6.7 (dd, 1H, *J*= 13.4, *J*= 17.6 Hz), 6.8 (dd, 1H, *J*= 13.4, *J*= 15.8 Hz), 7.28-7.34 (m, 1H), 7.35-7.38 (m, 2H), 7.43-7.49 (m, 2H)

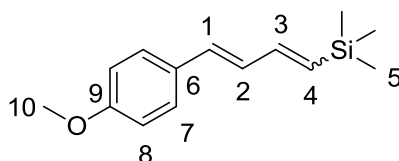
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 0.7 (C6), 2.0 (C5), 126.6 (C4), 127.7 (C2), 128.6 (C10), 131.5 (C8), 133.6 (C9), 133.9 (C7), 137.1 (C3), 144.5 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 276.1 (15%), 261.2 (20), 219.1 (15), 193 (10), 171.2 (10), 157 (10), 147.1 (30), 133.1 (100)

HRMS obliczony dla C₁₅H₂₄Si₂O: 276.13802, znaleziony: 276.13657

((1E,3E)-4-(4-Metoksyfenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)trimetylosilan (22); żółty olej; wydajność:

0,20 g (85%)



(E,E)/(E,Z)= 94:6

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.16 (s, 9H), 3.81 (s, 3H), 5.11 (d, 1H, *J*= 15.4 Hz), 5.27 (d, 1H, *J*= 17.4 Hz), 6.52 (dd, 1H, *J*= 11.0, *J*= 17.6 Hz), 6.62 (dd, 1H, *J*= 10.9, *J*= 15.4 Hz), 6.84-6.88 (m, 2H), 7.33-7.36 (m, 2H)

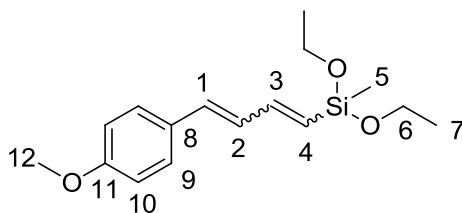
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 29.6 (C5), 55.3 (C10), 114.0 (C8), 116.4 (C4), 127.6 (C2), 128.7 (C3), 129.9 (C6), 132.4 (C7), 137.3 (C1), 159.2 (C8)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 232 (100%), 217 (90), 202.3 (40), 159.3 (30), 144.2 (10), 115.3 (10)

HRMS obliczony dla C₁₄H₂₀SiO: 232.12703, znaleziony: 232.12834

Dietoksy((1*E*,3*E*)-4-(4-metoksyfenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)(metylo)silan (23); żółty olej;

wydajność: 0,26 g (90%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 80:10:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.23 (s, 3H), 1.22-1.26 (t, 6H), 3.79-3.82 (s, 3H), 3.83-3.84 (m, 4H), 5.75 (d, 1H, *J*= 18.3 Hz), 6.62 (dd, 1H, *J*= 7.9, *J*= 15.0 Hz), 6.69 (d, 1H, *J*= 15.1 Hz), 6.82-6.88 (m, 3H), 7.34-7.38 (m, 2H)

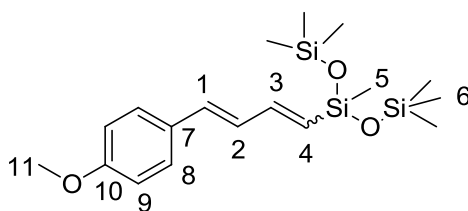
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= -4.2 (C5), 1.0 (C7), 18.4 (C12), 55.3 (C6), 58.3 (C10), 114.1 (C4), 125.7 (C2), 127.9 (C8), 129.2 (C9), 134.4 (C3), 147.9 (C1), 159.6 (C11)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 292.1 (30%), 247.5 (100), 232.5 (40), 187 (30), 158.3 (25), 133.2 (30)

HRMS obliczony dla C₁₆H₂₄SiO₃: 292.14865, znaleziony: 292.14948

3-((1*E*,3*E*)-4-(4-Metoksyfenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)-1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan

(24); żółty olej; wydajność: 0,36 g (94%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 88:12

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.13 (s, 18H), 3.82 (s, 3H), 5.73 (d, 1H, *J*= 17.5 Hz), 6.61 (d, 1H, *J*= 13.0 Hz), 6.67 (dd, 1H, *J*= 6.5, *J*= 14.3 Hz), 6.90 (dd, 1H, *J*= 6.4, *J*= 17.3 Hz), 6.86-6.89 (m, 2H), 7.34-7.38 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 1.0 (C5), 1.9 (C6), 55.3 (C11), 114.0 (C9), 127.8 (C4), 129.5 (C2), 129.8 (C7), 130.3 (C8), 133.5 (C3), 145.6 (C1), 159.4 (C10)

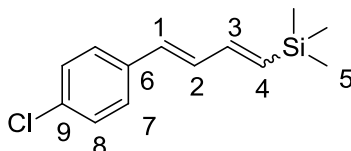
MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 380.1 (40%), 365.2 (60), 350.3 (40), 313 (30), 221.2 (100), 206.2 (75), 158.2 (25), 73.1 (75)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

HRMS obliczony dla $C_{18}H_{32}Si_3O_3$: 380.16645, znaleziony: 380.16592

((1E,3E)-4-(4-Chlorofenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)trimetylosilan (25); białe kryształy;

wydajność: 0,21 g (89%)



(E,E)/(E,Z)= 93:7

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 9H), 6.02 (d, 1H, J = 17.8 Hz), 6.52 (d, 1H, J = 15.1 Hz), 6.66 (dd, 1H, J = 9.6, J = 17.8 Hz), 6.75 (dd, 1H, J = 9.6, J = 15.0 Hz), 7.28-7.29 (m, 2H), 7.31-7.34 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.3 (C5), 127.6 (C4), 128.8 (C2), 131.4 (C7), 132.2 (C8), 133.2 (C6), 135.7 (C9), 135.8 (C1), 143.7 (C3)

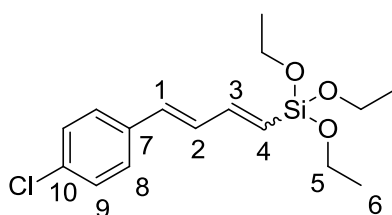
MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 236 (100%), 220.9 (75), 206 (10), 191 (10), 179 (20), 162 (10), 143.2 (25), 128.1 (55)

HRMS obliczony dla $C_{13}H_{17}Si^{35}Cl$: 236.07848, znaleziony: 236.07881

DANE KRYSTALOGRAFICZNE: $C_{13}H_{17}ClSi$, $M_r=236.80$, układ rombowy, grupa przestrzenna $P2_12_12_1$, $a=6.216(1)\text{\AA}$, $b=7.663(1)\text{\AA}$, $c=27.959(3)\text{\AA}$, $V=1331.8(3)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $F(000)=504$, $d_x=1.18\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=3.12\text{mm}^{-1}$. Zebranych 5410 refleksów, 2498 symetrycznie niezależnych ($R_{\text{int}}=2.25\%$), 2476 o $I>2\sigma(I)$. Wskaźniki rozbieżności $R(I>2\sigma(I))=2.46\%$, $wR2(I>2\sigma(I))=6.46\%$, dobroć dopasowania $S=1.059$, maksymalny pik i dołek na mapie różnicowej gęstości elektronowej: $0.31/-0.21\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

((1E,3E)-4-(4-Chlorofenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)trietoksylsilan (26); żółty olej; wydajność:

0,23 g (71%)



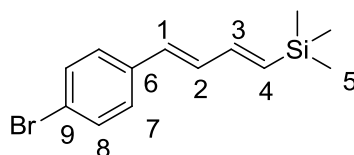
(E,E)/(E,Z)= 92:8

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22-1.25 (t, 9H), 3.81-3.86 (m, 6H), 5.93 (dd, 1H, J = 14.1, J = 18.8 Hz), 6.02 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 6.10 (dd, 1H, J = 14.3, J = 16.3 Hz), 6.13 (d, 1H, J = 18.9 Hz), 7.15-7.17 (m, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.4 (C6), 58.5 (C5), 125.0 (C4), 125.3 (C2), 128.2 (C8), 129.0 (C9), 129.2 (C7), 129.4 (C10), 137.1 (C3), 145.7 (C1)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 326.9 (75), 311.9 (100%), 296.8 (10), 282 (10), 253.7 (20), 239.1 (10), 191.5 (55)

((1E,3E)-4-(4-Bromofenylo)buta-1,3-dien-1-ylo)trimetylosilan (27); białe kryształy;
wydajność: 0,25 g (90%)



(E,E)/(E,Z)= 100:0

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H), 6.03 (d, 1H, J = 17.9 Hz), 6.50 (d, 1H, J = 15.4 Hz), 6.66 (dd, 1H, J = 10.1, J = 18.1 Hz), 6.76 (dd, 1H, J = 10.1, J = 15.2 Hz), 7.25-7.27 (m, 2H), 7.42-7.44 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 1.3 (C5), 121.3 (C4), 127.9 (C2), 131.4 (C7), 131.7 (C8), 132.3 (C6), 135.9 (C9), 136.1 (C1), 143.7 (C3)

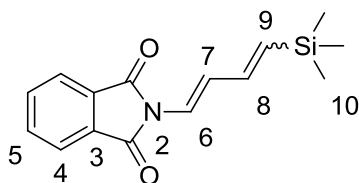
MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 280 (50%), 267 (75), 225 (20), 185.2 (25), 143.2 (50), 128.2 (60)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{13}\text{H}_{17}^{79}\text{BrSi}$: 280.02753, znaleziony: 280.02829

DANE KRYSTALOGRAFICZNE: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrSi}$, $M_r=281.26$, układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1$, $a=6.232(1)\text{\AA}$, $b=7.815(1)\text{\AA}$, $c=13.926(3)\text{\AA}$, $\beta=92.54(2)^\circ$, $V=677.6(2)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $F(000)=288$, $d_x=1.38\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=4.71\text{mm}^{-1}$. Zebranych 3357 refleksów, 1901 symetrycznie niezależnych ($R_{\text{int}}=2.03\%$), 1896 o $I>2\sigma(I)$. Wskaźniki rozbieżności $R(I>2\sigma(I))=2.24\%$, $wR2(I>2\sigma(I))=6.06\%$, dobroć dopasowania $S=1.076$, maksymalny pik i dołek na mapie różnicowej gęstości elektronowej: $0.47/-0.40\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2-((1*E*,3*E*)-4-(Trimetylosililo)buta-1,3-dien-1-ylo)ftalimid (**28**); żółty olej; wydajność: 0,24 g (89%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 90:10

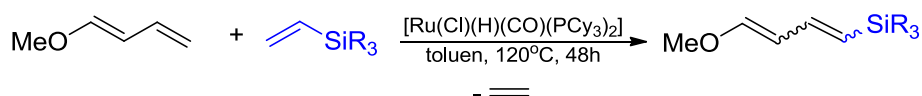
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.10 (s, 9H), 6.04 (d, 1H, *J*= 18.3 Hz), 6.53 (dd, 1H, *J*= 10.4, *J*= 18.3 Hz), 6.89 (d, 1H, *J*= 14.5 Hz), 7.73-7.76 (m, 2H), 7.86-7.89 (m, 3H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 1.6 (C10), 120.5 (C7), 123.2 (C9), 123.6 (C4), 131.7 (C5), 134.5 (C6), 135.5 (C3), 141.9 (C8), 166.2 (C2)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 271.1 (25%), 256.2 (50), 240.9 (20), 214 (100), 182.1 (50), 154 (15), 129 (10)

HRMS obliczony dla C₁₅H₁₇NO₂Si: 271.10358, znaleziony: 271.10284

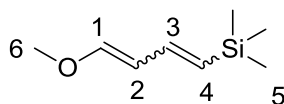
5.7.2. Synteza (*E,E*)-1-metoksy-4-(sililo)buta-1,3-dienów



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1 mmol (*E*)-metoksybuta-1,3-dien, 1,2 mmol winylosilanu, 14,5 mg (0.02 mmol) kompleksu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 120°C przez 48 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie produkt wyizolowano za pomocą destylacji „trap to trap”. Uzyskano produkty z wydajnością od 75% do 79% w zależności od zastosowanego winylosilanu.

Analiza spektralna:

((1*E*,3*E*)-4-Metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)trimetylosilan (**29**); brązowy olej; wydajność: 0,17 g (78%) ,



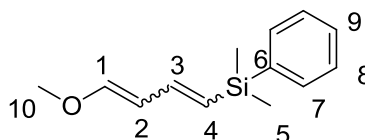
(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 70:20:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.05 (s, 9H), 3.56 (s, 3H), 5.56 (dd, 1H, *J*= 9.4, *J*= 13.3 Hz), 5.85 (d, 1H, *J*= 18.2 Hz), 6.39 (dd, 1H, *J*= 9.5, *J*= 18.1 Hz), 6.65 (d, 1H, *J*= 13.5 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 1.2 (C5), 56.2 (C6), 108.6 (C2), 128.2 (C4), 140.5 (C3), 152.3 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 156.1 (100%), 141.2 (50), 126.0 (75), 96.3 (25)

((1*E*,3*E*)-4-Metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)dimetylo(fenyl)silan (**30**); brązowy olej; wydajność: 0,17 g (78%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 75:23:2

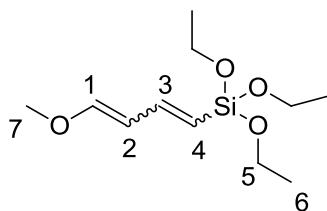
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.41 (s, 6H), 3.63 (s, 3H), 5.66 (dd, 1H, *J*= 10.3, *J*= 12.5 Hz), 5.76 (d, 1H, *J*= 18.3 Hz), 6.53 (dd, 1H, *J*= 10.3, *J*= 18.3 Hz), 6.73 (d, 1H, *J*= 12.5 Hz), 7.39-7.40 (m, 1H), 7.41-7.47 (m, 2H), 7.58-7.59 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 2.4 (C5), 56.3 (C10), 108.6 (C2), 124.5 (C4), 127.6 (C7), 128.8 (C9), 133.8 (C8), 142.4 (C3), 147.8 (C6), 152.8 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 218 (10%), 202.9 (50), 173.1 (100), 145.2 (25), 89 (30), 75.1 (90)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Trietoksy((1*E*,3*E*)-4-metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)silan (31); brązowy olej; wydajność: 0,19 g (79%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 68:20:12

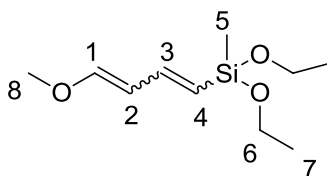
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 1.17-1.20 (m, 9H), 3.56 (s, 3H), 3.77-3.78 (m, 6H), 5.25 (d, 1H, *J*= 18.4 Hz), 5.56 (d, 1H, *J*= 12.3 Hz), 6.68 (dd, 1H, *J*= 6.9, *J*= 12.5 Hz), 6.70 (dd, 1H, *J*= 6.8, *J*= 18.5 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 18.1 (C6), 56.3 (C7), 58.2 (C5), 108.2 (C2), 114.6 (C4), 146.5 (C3), 154.2 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 247.1 (10%), 232.1 (15), 217 (20), 187 (100), 159.2 (50), 143.1 (25)

HRMS obliczony dla C₁₁H₂₃O₄Si: 247.13711, znaleziony: 247.13657

Dietoksy((1*E*,3*E*)-4-metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)(metylo)silan (32); brązowy olej; wydajność: 0,16 g (75%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 70:20:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.16 (s, 3H), 1.18-1.21 (m, 6H), 3.58 (s, 3H), 3.72-3.77 (m, 4H), 5.42 (d, 1H, *J*= 18.5 Hz), 5.56 (dd, 1H, *J*= 10.4, *J*= 12.5 Hz), 6.60 (dd, 1H, *J*= 10.4, *J*= 18.5 Hz), 6.70 (d, 1H, *J*= 12.5 Hz)

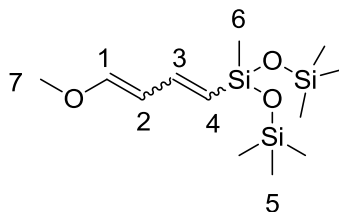
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 4.3 (C5), 18.3 (C7), 56.4 (C8), 58.1 (C6), 108.3 (C2), 119.8 (C4), 144.7 (C3), 153.8 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 216.3 (15%), 201.2 (15), 186.2 (10), 172.2 (30), 157.2 (50), 89.1 (100)

HRMS obliczony dla C₁₀H₂₀O₃Si: 216.11754, znaleziony: 216.11818

3-((1*E*,3*E*)-4-Metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)-1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan (33);

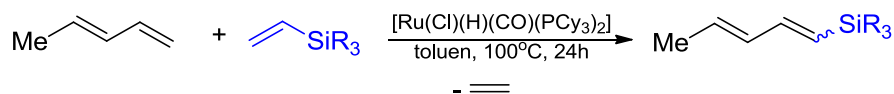
brązowy olej; wydajność: 0,23 g (76%)

 $(E,E)/(E,Z)/(Z,Z) = 70:21:9$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, 3H), 1.19 (s, 18H), 3.67 (s, 3H), 5.42 (d, 1H, $J = 18.2$ Hz), 5.56 (dd, 1H, $J = 10.4$, $J = 12.4$ Hz), 6.5 (dd, 1H, $J = 10.4$, $J = 18.3$ Hz), 6.7 (d, 1H, $J = 12.4$ Hz)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.7$ (C5), 1.8 (C6), 56.3 (C7), 108.4 (C2), 124.5 (C4), 142.1 (C3), 153.0 (C1)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 304 (45%), 289 (100), 274 (50), 259 (25), 244 (30), 213 (10), 184 (20), 157.2 (50), 89.1 (10)

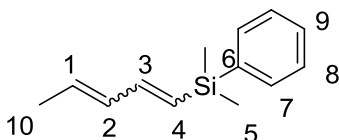
5.7.3. Synteza (*E,E*)-1-(sililo)penta-1,3-dienów

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1 mmol (*E*)-penta-1,3-dien, 1,2 mmol winylosilanu, 14,5 mg (0,02 mmol) kompleksu $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 120°C przez 48 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie produkt wyizolowano za pomocą destylacji „trap to trap”. Uzyskano produkty z wydajnością od 69% do 89% w zależności od zastosowanego winylosilanu.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Analiza spektralna:

Dimetylo((1*E*,3*E*)-penta-1,3-dien-1-ylo)(fenylo)silan (34); brązowy olej; wydajność: 0,16 g (80%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 71:27:3

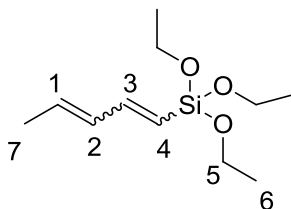
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.34 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 5.76 (d, 1H, *J*= 15.0 Hz), 5.81 (d, 1H, *J*= 18.4 Hz), 6.12 (dd, 1H, *J*= 10.4, *J*= 14.7 Hz), 6.54 (dd, 1H, *J*= 10.3, *J*= 18.4 Hz), 7.34-7.35 (m, 1H), 7.35-7.51 (m, 2H), 7.52-7.53 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 2.5 (C5), 18.0 (C10), 127.7 (C4), 128.3 (C7), 128.9 (C9), 131.0 (C2), 133.9 (C1), 134.6 (C8), 140.5 (C3), 145.9 (C6)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 202 (25%), 186.9 (100), 157 (10), 145 (25), 59 (50)

HRMS obliczony dla C₁₃H₁₈Si: 202.11836, znaleziony: 202.11778

Trietoksy((1*E*,3*E*)-penta-1,3-dien-1-ylo)silan (35); żółty olej; wydajność: 0,19 g (82%)



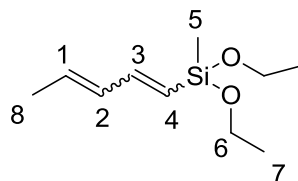
(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 71:16:13

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 1.19-1.21 (t, 9H), 1.74 (d, 3H), 3.77-3.82 (m, 6H), 5.37 (d, 1H, *J*= 18.5 Hz), 5.84 (d, 1H, *J*= 15.1 Hz), 6.08 (dd, 1H, *J*= 10.1, *J*= 15.1 Hz), 6.76 (dd, 1H, *J*= 10.1, *J*= 18.5 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 18.2 (C6), 25.7 (C7), 58.4 (C5), 118.5 (C4), 132.9 (C2), 134.1 (C1), 149.7 (C3)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 230 (25%), 215 (50), 200 (50), 185 (40), 170.9 (75), 156 (45), 143(100), 129 (80)

Dietoksy(metylo)((1*E*,3*E*)-penta-1,3-dien-1-yl)silan (36); żółty olej; wydajność: 0,14 g (69%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 75:14:11

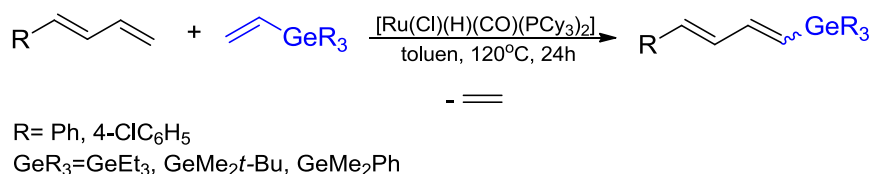
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.19 (d, 3H), 1.20-1.23 (m, 6H), 1.77 (d, 3H), 3.74-3.80 (m, 4H), 5.53 (d, 1H, *J*= 18.6 Hz), 5.82 (d, 1H, *J*= 14.4 Hz), 6.10 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 14.3 Hz), 6.68 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 18.6 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 4.2 (C5), 18.0 (C7), 18.3 (C8), 58.2 (C6), 123.4 (C4), 132.5 (C2), 134.3 (C1), 148.0 (C3)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 200 (25%), 184.9 (75), 156 (25), 140.8 (100), 130 (15), 112 (45), 95 (75)

5.8. Synteza 1-germylopodstawionych (*E,E*)-buta-1,3-dienów

5.8.1. Synteza (*E,E*)-1-arylo-4-(germylo)buta-1,3-dienów



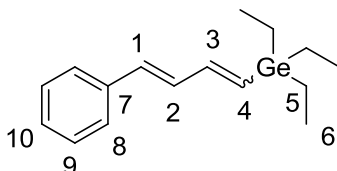
W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 3 mmol (*E*)-fenylobuta-1,3-dienu ((*E*)-1-(4-chlorofenylo)buta-1,3-dienu), 1 mmol odpowiedniego winylogermananu, 14,5 mg (0,02 mmol) kompleksu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 120°C przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie produkt wyizolowano

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

za pomocą destylacji „trap to trap”. Uzyskano produkty z wydajnością od 70% do 85% w zależności od zastosowanego winylogermananu.

Analiza spektralna:

(1E,3E)-1-Fenyl-4-(trietylogermylo)buta-1,3-dien (37); żółty olej; wydajność: 0,24 g (83%)



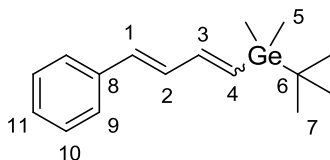
(E,E)/(E,Z)=80:20

¹H NMR (403 MHz, CDCl₃): δ= 0.85 (t, 9H), 1.06 (m, 6H), 6.16 (d, 1H, *J*= 17.8 Hz), 6.54 (d, 1H, *J*= 15.4 Hz), 6.65 (dd, 1H, *J*= 9.9, *J*= 17.9 Hz), 6.80 (dd, 1H, *J*= 9.9, *J*= 15.4 Hz), 7.22-7.27 (m, 1H), 7.31-7.34 (m, 2H), 7.40-7.42 (m, 2H)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ= 4.4 (C6), 8.9 (C5), 126.4 (C4), 127.4 (C2), 128.5 (C10), 131.4 (C8), 131.7 (C9), 133.4 (C7), 137.3 (C3), 143.9 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 289.0 (100%), 273.9 (60), 243.9 (25), 201.8 (50), 129.2 (75)

(1E,3E)-1-Fenyl-4-(tert-butylodimetylogermylo)buta-1,3-dien (38); brązowy olej, wydajność: 0,23 g (80%)



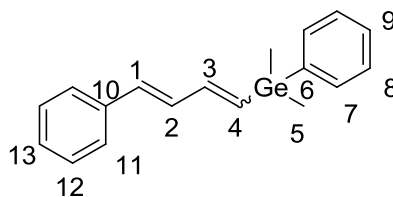
(E,E)/(E,Z)=80:20

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.91 (s, 6H), 1.10 (s, 9H), 6.18 (d, 1H, *J*= 17.9 Hz), 6.54 (d, 1H, *J*= 15.6 Hz), 6.64 (dd, 1H, *J*= 10.5, *J*= 17.9 Hz), 6.79 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.3 Hz), 7.33 (m, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.60 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= -0.6 (C5), 21.2 (C6), 27.3 (C7), 126.4 (C4), 127.5 (C2), 128.5 (C11), 129.9 (C10), 131.9 (C9), 134.3 (C8), 137.3 (C3), 143.9 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 290.1 (100%), 245.0 (75), 218.1 (50), 202.9 (50), 129.2 (75)

(1E,3E)-1-Fenyl-4-(fenyldimetylogermylo)buta-1,3-dien (39); żółty olej, wydajność: 0,21 g (85%)



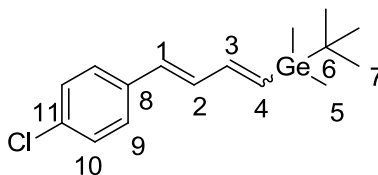
(E,E)/(E,Z)=90:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.61 (s, 6H), 5.47 (d, 1H, *J*= 18.1 Hz), 5.84 (d, 1H, *J*= 19.9 Hz), 6.56 (dd, 1H, *J*= 13.4, *J*= 19.9 Hz), 6.67 (dd, 1H, *J*= 12.9, *J*= 18.1 Hz), 7.48-7.55 (m, 8H), 7.61- 7.64 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 3.3 (C5), 117.8 (C4), 126.6 (C2), 127.8 (C13), 128.2 (C11), 128.7 (C12), 129.7 (C7), 131.1 (C8), 133.0 (C9), 133.5 (C10), 137.3 (C6), 138.7 (C3), 140.6 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 310.1 (75%), 295.2 (100), 280.3 (25), 202.9 (25), 129.7 (75)

(1E,3E)-1-(4-Chlorofenyl)-4-(tert-butylodimetylogermylo)buta-1,3-dien (40); bezbarwny olej, wydajność: 0,23 g (70%)



(E,E)/(E,Z)=90:10

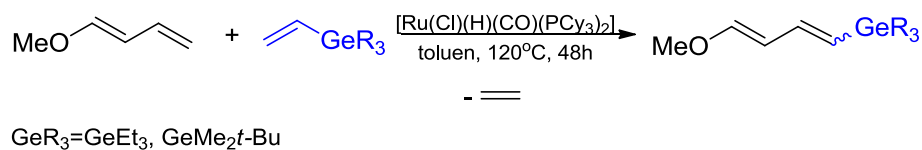
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.98 (s, 6H), 1.12 (s, 9H), 5.25 (dd, 1H, *J*= 11.5, *J*= 18.7 Hz), 5.75 (d, 1H, *J*= 17.6 Hz), 6.49 (dd, 1H, *J*= 12.0, *J*= 18.4 Hz), 6.70 (d, 1H, *J*= 17.3 Hz), 7.15-7.23 (m, 2H), 7.25- 7.33 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 1.2 (C5), 26.3 (C7), 68.5 (C6), 125.3 (C4), 126.4 (C2), 127.6 (C10), 128.2 (C9), 128.8 (C8), 129.1 (C11), 131.5 (C3), 137.9 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 324.1 (75%), 309.0 (100), 294.1 (50), 279.2 (25), 264.1 (25), 249.3 (25), 163.6 (75)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

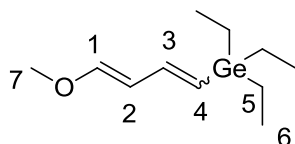
5.8.2. Synteza (*E,E*)-1-metoksy-4-(germylo)buta-1,3-dienów



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 3 mmol (*E*)-metoksybuta-1,3-dienu, 1 mmol odpowiedniego winylogermananu, 14,5 mg (0,02 mmol) kompleksu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 120°C przez 48 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie produkt wyizolowano za pomocą destylacji „trap to trap”. Uzyskano produkty z wydajnością od 68% do 74% w zależności od zastosowanego winylogermananu.

Analiza spektralna:

(*1E,3E*)-1-Metoksy-4-(trietylogermylo)buta-1,3-dien (**41**); żółty olej; wydajność: 0,17 g (68%)



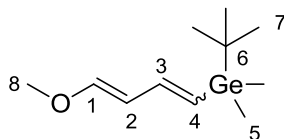
(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)=70:20:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.75 (m, 9H), 1.04 (m, 6H), 3.66 (s, 3H), 5.57 (dd, 1H, *J*= 10.2, *J*= 12.6 Hz), 5.71 (d, 1H, *J*= 18.2 Hz), 6.30 (dd, 1H, *J*= 10.2, *J*= 18.2 Hz), 6.63 (d, 1H, *J*= 12.6 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 4.4 (C6), 8.9 (C5), 56.3 (C7), 108.6 (C2), 124.9 (C4), 140.1 (C3), 151.5 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 244.1 (75%), 229.1 (100), 199.0 (50), 156.9 (10), 141.9 (75)

(*1E,3E*)-1-Metoksy-4-(*tert*-butylodimetylogermylo)buta-1,3-dien (**42**); brązowy olej,
wydajność: 0,18 g (74%)



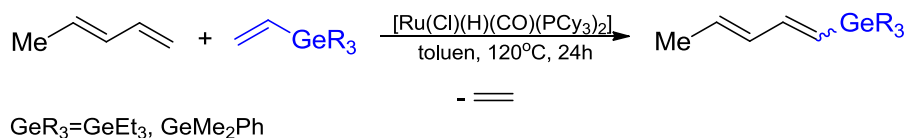
(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)=80:15:5

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.91 (s, 6H), 1.0 (s, 9H), 3.82 (s, 3H), 5.18 (d, 1H, *J*= 17.0 Hz), 5.20 (d, 1H, *J*= 14.9 Hz), 6.31 (dd, 1H, *J*= 9.9, *J*= 17.0 Hz), 6.38 (dd, 1H, *J*= 9.7, *J*= 15.2 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= -0.6 (C5), 32.4 (C7), 42.8 (C6), 60.1 (C8), 108.9 (C2), 116.5 (C4), 138.1 (C3), 151.4 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 244.1 (100%), 199.0 (75), 171.9 (50), 157.0 (50), 141.8 (75)

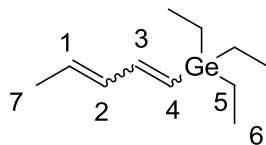
5.8.3. Synteza (*E,E*)-1-(germylo)penta-1,3-dienów



W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 3 mmol (*E*)-penta-1,3-dien, 1 mmol odpowiedniego winylogermananu, 14,5 mg (0,02 mmol) kompleksu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂] oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ szczelnie zamknięto korkiem teflonowym i umieszczono na mieszadle magnetycznym w łaźni olejowej ogrzewając w temperaturze 120°C przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie produkt wyizolowano za pomocą destylacji „trap to trap”.

Analiza spektralna:

(1*E*,3*E*)-1-(Trietylogermylo)penta-1,3-dien (43); żółty olej; wydajność: 0,17 g (73%)



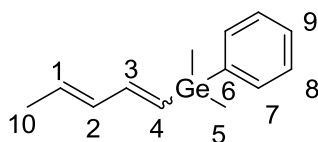
(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)=70:20:10

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.91 (m, 9H), 1.14 (m, 6H), 2.95 (s, 3H), 5.23 (d, 1H, *J*= 10.9 Hz), 5.61 (d, 1H, *J*= 15.2 Hz), 6.03 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.1 Hz), 6.31 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 17.1 Hz)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 8.7 (C6), 10.1 (C5), 15.2 (C7), 107.6 (C2), 122.8 (C4), 139.1 (C3), 143.1 (C1)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 228.1 (75%), 213.0 (100), 183.1 (50), 112.9 (75)

(1*E*,3*E*)-1-(Fenyldimetylogermylo)penta-1,3-dien (44); żółty olej; wydajność: 0,28 g (79%)

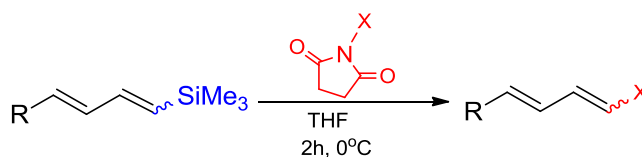


(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)=80:18:2

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.8 (s, 6H), 2.15 (d, 3H), 5.45 (d, 1H, *J*= 18.1 Hz), 5.82 (d, 1H, *J*= 19.9 Hz), 6.50 (dd, 1H, *J*= 13.4, *J*= 19.9 Hz), 6.61 (dd, 1H, *J*= 12.9, *J*= 18.1 Hz), 7.39-7.44 (m, 3H), 7.45-7.48 (2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 0.5 (C5), 20.1 (C10), 117.0 (C4), 128.0 (C7), 128.4 (C8), 128.7 (C9), 128.9 (C6), 130.3 (C1), 130.5 (C2), 137.9 (C3)

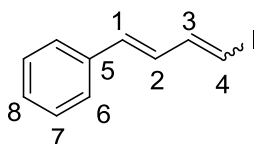
MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 248.2 (75%), 233.1 (100), 218.1 (25), 203,1 (25)

5.9. Synteza halogenków (*E,E*)-dienylowych

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50 ml umieszczono 1 mmol (*E,E*)-sililopodstawionego buta-1,3-dienu, 1,2 mmola *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS) lub 2mmol *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS) oraz 5 ml osuszonego i odtlenionego THF. Układ umieszczono na mieszadle magnetycznym i ochłodzono do temperatury 0°C i pozostawiono na 2 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie mieszanina wytrząsana była w heksanie. Następnie przeprowadzono ekstrakcję 10% wodnym roztworem tiosiarczanu sodu. W ostatnim etapie warstwę organiczną naniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan. Uzyskano produkty z wydajnością od 58% do 90%. Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, HRMS.

Analiza spektralna:

((*1E,3E*)-4-Jodobuta-1,3-dien-1-yl)benzen (**45**); żółty olej; wydajność: 0,23 g (90%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 80:20

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 6.34 (d, 0.8H, *J*= 15.3 Hz), 6.36 (d, 0.2H, *J*= 7.2 Hz), 6.43 (d, 0.8H, *J*= 14.3 Hz), 6.55 (d, 0.2H, *J*= 9.6 Hz), 6.67 (dd, 0.8H, *J*= 10.6, *J*= 15.4 Hz), 6.69 (dd, 0.2H, *J*= 2.9, *J*= 7.2 Hz); 7.18 (dd, 0.8H, *J*= 10.4, *J*= 14.3 Hz); 7.22 (dd, 0.2H, *J*= 2.8, *J*= 9.7 Hz); 7.28-7.33 (m, 1H), 7.34-7.38 (m, 2H), 7.46-7.49 (m, 2H)

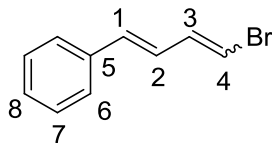
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 82.8 (C4), 126.6 (C2), 126.8 (C8), 128.7 (C6), 133.1 (C7), 136.7 (C5), 138.4 (C1), 145.3 (C3)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 255.9 (100%), 129 (90)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

HRMS obliczony dla C₁₀H₉I: 255.97596, znaleziony: 255.97490

((1E,3E)-4-Bromobuta-1,3-dien-1-ylo)benzen (46); brązowy olej; wydajność: 0,18 g (87%)



(E,E)/(E,Z)= 80:20

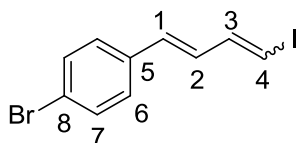
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 6.24 (dd, 0.8H, *J*= 9.5, *J*= 15.7 Hz), 6.74 (dd, 0.2H, *J*= 2.8, *J*= 7.1 Hz), 6.58 (d, 0.8H, *J*= 15.6 Hz), 6.68 (d, 0.2H, *J*= 7.1 Hz), 6.75 (d, 0.8H, *J*= 15.7 Hz), 6.81 (d, 0.2H, *J*= 7.0 Hz), 6.77 (dd, 0.8H, *J*= 9.3, *J*= 15.6 Hz), 6.80 (dd, 0.2H, *J*= 2.8, *J*= 7.1 Hz), 7.28-7.29 (m, 1H), 7.33-7.35 (m, 2H), 7.47-7.48 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 82.7 (C4), 126.5 (C2), 126.8 (C8), 128.7 (C6), 133.1 (C7), 136.7 (C5), 138.8 (C1), 136.0 (C3)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 207.8 (75%), 129.1 (100)

HRMS obliczony dla C₁₀H₉⁷⁹Br: 207.98799, znaleziony: 207.98875

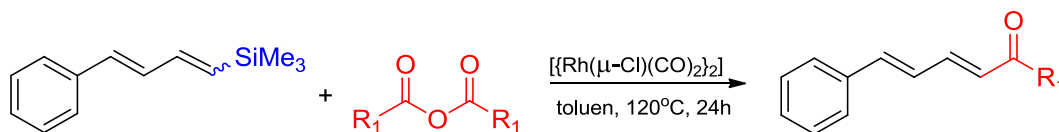
1-Bromo-4-((1E,3E)-4-jodobuta-1,3-dien-1-ylo)benzen (47); brązowy olej; wydajność: 0,19 g (58%)



(E,E)/(E,Z)= 70:30

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 6.59 (d, 0.7H, *J*= 15.3 Hz), 6.60 (d, 0.3H, *J*= 7.1 Hz), 6.63 (dd, 0.7H, *J*=10.5, *J*= 15.7 Hz), 6.65 (dd, 0.3H, *J*= 2.8, *J*= 7.0 Hz), 6.9 (dd, 0.7H, *J*= 10.5, *J*= 13.0 Hz), 7.31 (dd, 0.3 H, *J*= 2.9, *J*= 7.0 Hz), 7.36 (d, 0.7H, *J*= 12.9 Hz), 7.39 (d, 0.3H, *J*= 7.3 Hz), 7.41-7.43 (m, 2H), 7.47-7.48 (m, 2H)

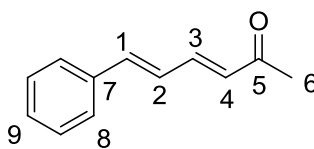
MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 333.4 (75%), 206.9 (100)

5.10. Synteza ketonów (*E,E*)-dienylowych

W naczyniu Schlenka napełnionym gazem obojętnym umieszczono 1 mmol (*E,E*)-1-fenyl-4-(trimetylosililo)buta-1,3-dieniu, 3 mmol osuszonego i odtlenionego bezwodnika kwasowego, 0,05 mmol karbonylkowego kompleksu rodu $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ oraz 10 ml osuszonego i odtlenionego toluenu. Układ umieszczono w łaźni olejowej i utrzymując temperaturę 120⁰C pozostawiono na 24 godziny. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, a nadmiar rozpuszczalnika odparowano przy pomocy pompy próżniowej. W ostatnim etapie przeprowadzono rozdział produktu od zanieczyszczeń za pomocą kolumny chromatograficznej z żelu krzemionkowego stosując jako eluent mieszaninę *n*-heksan/eter dietylowy w stosunku 8:1. Uzyskano produkty z wydajnością 67- 90%. Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS.

Analiza spektralna:

(*3E,5E*)-6-Fenylheksa-3,5-dien-2-on (**48**); żółty olej; wydajność: 0,12 g (70%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 99:1

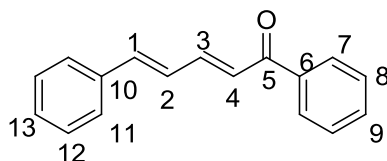
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 2.3 (s, 3H, -COCH₃), 6.2-6.3 (d, 1H, *J*= 15.5 Hz), 6.91 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 16.5 Hz), 6.93 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.5 Hz), 7.3 (d, 1H, *J*= 16.4 Hz), 7.39 (m, 1H), 7.46-7.47 (m, 2H), 7.47-7.49 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 27.4 (C6), 126.6 (C2), 127.2 (C4), 128.8 (C9), 129.2 (C8), 130.5 (C7), 135.9 (C1), 141.3 (C3), 143.5 (C5)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 172 (50%), 157.1 (100), 129 (75)

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

(2E,4E)-1,5-Difenylopenta-2,4-dien-1-on (49); żółty olej; wydajność: 0,16 g (67%)



(E,E)/(E,Z)= 98:2

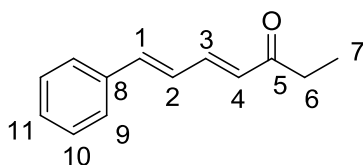
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 7.03 (d, 1H, *J*= 13.6 Hz), 7.04 (dd, 1H, *J*=10.3, *J*= 13.2 Hz), 7.12 (d, 1H, *J*= 14.9 Hz), 7.32 (dd, 1H, *J*= 10.2, *J*= 15.0 Hz), 7.4 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.62-7.69 (m, 2H), 7.97 (m, 1H), 7.99 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 125.4 (C2), 126.9 (C13), 127.3 (C11), 128.4 (C12), 128.5 (C4), 128.6 (C9), 129.2 (C10), 132.6 (C6), 136.2 (C1), 138.1 (C3), 141.7 (C7), 144.7 (C8), 190.7 (C5)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 234.1 (100%), 215.2 (10), 156 (50), 129 (75)

HRMS obliczony dla C₁₇H₁₄O: 234.10547, znaleziony: 234.10446

(4E,6E)-7-Fenylhepta-4,6-dien-3-on (50); żółty olej; wydajność: 0,17 g (90%)



(E,E)/(E,Z)= 99:1

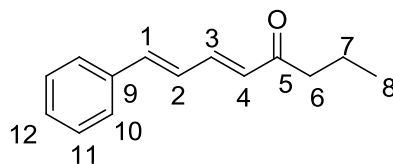
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 1.05-1.10 (t, 3H, -COCH₂CH₃), 2.53-2.60 (q, 2H, -COCH₂CH₃), 6.22 (d, 1H, *J*= 15.4 Hz), 6.76 (dd, 1H, *J*= 13.0, *J*= 15.4 Hz), 6.81-6.84 (m, 1H), 6.89 (dd, 1H, *J*= 12.9, *J*= 17.3 Hz), 7.23-7.28 (m, 1H), 7.29-7.31 (m, 2H), 7.39-7.42 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 8.3 (C7), 33.9 (C6), 126.7 (C2), 127.2 (C11), 128.8 (C10), 129.1 (C9), 129.4 (C8), 136.0 (C4), 141.1 (C1), 142.2 (C3), 201.1 (C5)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 186.1 (50%), 157.1 (100), 129 (75)

HRMS obliczony dla C₁₇H₁₄O: 186.10446, znaleziony: 186.10359

(5E,7E)-8-Fenylokta-5,7-dien-4-on (51); żółty olej; wydajność: 0,13 g (67%)



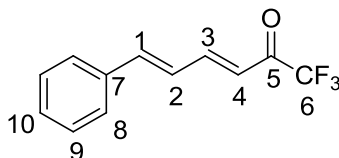
(E,E)/(E,Z)= 98:2

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 0.3 (t, 3H, -COCH₂CH₂CH₃), 1.28 (m, 2H, -COCH₂CH₂CH₃), 2.85 (m, 2H, -COCH₂CH₂CH₃), 5.72 (dd, 1H, *J*= 9.1, *J*= 15.8 Hz), 6.31 (d, 1H, *J*= 15.8 Hz), 6.39 (d, 1H, *J*= 15.7 Hz), 7.19-7.21 (m, 2H), 7.31-7.40 (m, 4H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 3.6 (C8), 19.3 (C7), 40.6 (C6), 123.4 (C3), 127.1 (C12), 128.9 (C11), 129.3 (C10), 132.5 (C4), 136.5 (C9), 140.1 (C1), 143.9 (C2), 196.7 (C5)

MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 200.3 (50%), 185.3 (75), 157.2 (100), 129.7 (55)

(3E,5E)-1,1,1-Trifluoro-6-fenylheksa-3,5-dien-2-on (52); żółty olej; wydajność: 0,14 g (77%)

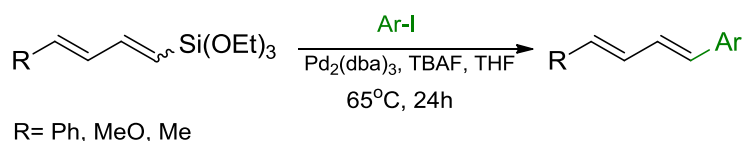


(E,E)/(E,Z)= 98:2

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 6.31 (dd, 1H, *J*= 7.9, *J*= 16.1 Hz), 6.58 (d, 1H, *J*= 15.9 Hz), 7.06 (dd, 1H, *J*= 8.1, *J*= 18.9 Hz), 7.18 (d, 1H, *J*= 18.8 Hz), 7.38-7.46 (m, 3H), 7.53-7.56 (m, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 19.1 (C6), 122.3 (C2), 127.9 (C10), 128.5 (C8), 128.9 (9), 130.2 (C4), 134.5 (C7), 140.2 (C1), 142.6 (C3), 159.8 (C5)

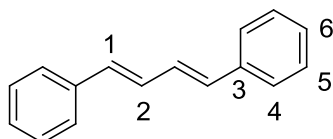
MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 226.1 (75%), 207.2 (100), 188.0 (50), 157.1 (25), 129.8 (75)

5.11. Synteza (*E,E*)-1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów

W naczyniu Schlenka o pojemności 50 ml napełnionym gazem obojętnym umieszczono 8 ml osuszonego i odtlenionego THF, 1 mmol trietoksy((*E,E*)-4-fenylobuta-1,3-dien-1-ylo)silanu, trietoksy((*1E,3E*)-4-metoksybuta-1,3-dien-1-ylo)silanu lub trietoksy((*1E,3E*)-penta-1,3-dien-1-ylo)silanu, 2 mmol TBAF (1M roztwór w THF). Układ intensywnie mieszano przez 10 min w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 1,2 mmol odpowiedniego jodku aryłowego oraz 18,3 mg (0,02 mmol) [Pd₂(dba)₃]. Układ umieszczono w łaźni olejowej i utrzymując temperaturę 65°C pozostawiono na 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, a nadmiar rozpuszczalnika odparowano przy pomocy pompy próżniowej. W ostatnim etapie przeprowadzono rozdział produktu od zanieczyszczeń za pomocą kolumny chromatograficznej z żelu krzemionkowego stosując jako eluent *n*-heksan/octan etylu (8:2). Otrzymane produkty scharakteryzowano za pomocą analiz ¹H NMR ¹³C NMR, HRMS, GC-MS.

Analiza spektralna:

(*1E,3E*)-1,4-Difenylobuta-1,3-dien (**53**); białe kryształy; wydajność: 0,18 g (89%)



(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)= 99:1:0

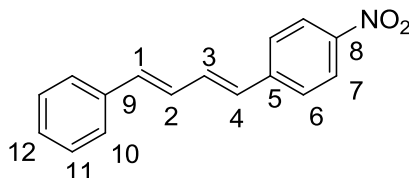
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 6.65 (d, 1H, *J*= 18.1 Hz), 6.68 (d, 1H, *J*= 15.5 Hz), 6.94 (dd, 1H, *J*= 10.2, *J*= 18.1 Hz), 6.97 (dd, 1H, *J*= 10.0, *J*= 15.5 Hz), 7.22- 7.25 (m, 2H), 7.30-7.34 (m, 4H), 7.42-7.44 (m, 4H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ= 126.4 (C6), 127.5 (C4), 128.6 (C5), 129.2 (C1), 132.8 (C2), 137.3 (C3)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 206 (100%), 191 (30), 164 (15), 129 (25), 114.9 (20), 103 (10), 91 (60)

HRMS obliczony dla $C_{16}H_{14}$: 206.11084, znaleziony: 206.10956

(1E,3E)-1-Fenylo-4-(4-nitrofenylo)buta-1,3-dien (54); białe kryształy; wydajność: 0,22 g (86%)



(E,E)/(E,Z) = 100:0

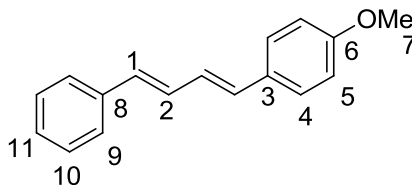
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.66 (d, 1H, J = 15.8 Hz), 6.67 (d, 1H, J = 15.5 Hz), 6.96 (dd, 1H, J = 9.9, J = 15.9 Hz), 7.03 (dd, 1H, J = 10.0, J = 15.5 Hz), 7.33 (m, 1H), 7.40-7.45 (m, 2H), 7.70-7.72 (m, 2H), 8.05- 8.08 (m, 2H, $ArNO_2$), 8.29 (m, 2H, $ArNO_2$)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 120.6 (C7), 121.8 (C12), 126.6 (C6), 128.1 (C10), 128.7 (C11), 129.4 (C1), 129.7 (C2), 132.2 (C3), 135.1 (C4), 136.8 (C9), 139.2 (C5), 143.4 (C8)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 250.8 (100%), 235 (20), 205.1 (70), 164 (10), 129 (15), 115.9 (60), 103 (10), 91 (50)

HRMS obliczony dla $C_{16}H_{13}NO_2$: 251.09423, znaleziony: 251.09464

(1E,3E)-1-Fenylo-4-(4-metoksyfenylo)buta-1,3-dien (55); białe kryształy; wydajność: 0,19 g (79%)



(E,E)/(E,Z) = 100:0

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.8 (s, 3H, $-OCH_3$), 6.7 (d, 1H, J = 15.8 Hz), 6.8 (d, 1H, J = 15.0 Hz), 6.9 (dd, 1H, J = 9.9, J = 15.2 Hz), 7.0 (dd, 1H, J = 10.0, J = 15.8 Hz), 7.2 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 7.4 (m, 1H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.5 (m, 4H)

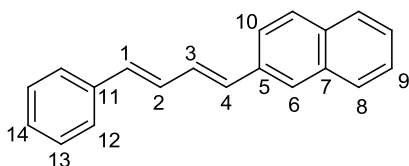
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (C7), 114.1 (C6), 126.2 (C3), 127.2 (C9), 127.3 (C10), 127.6 (C1), 127.7 (C4), 128.6 (C5), 131.6 (C2), 132.4 (C8), 159.3 (C6)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 236.2 (100%), 221.1 (70), 205.1 (50), 190 (25), 178 (15), 166 (10), 103 (10), 91 (50)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$: 236.11906, znaleziony: 236.12012

(1*E*,3*E*)-1-Fenyl-4-(2-naftylo)buta-1,3-dien (**56**); żółty olej; wydajność: 0,13 g (55%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 99:1

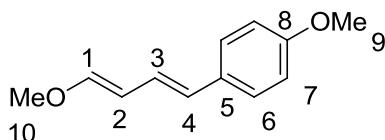
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.78 (d, 1H, J = 14.7 Hz), 7.08 (dd, 1H, J = 10.5, J = 14.5 Hz), 7.17 (dd, 1H, J = 10.5, J = 14.8 Hz), 7.28 (d, 1H, J = 14.8 Hz), 7.41-7.45 (m, 2H), 7.49-7.55 (m, 2H), 7.62-7.64 (m, 2H), 7.77-7.92 (m, 2H), 7.99-8.01 (m, 2H), 8.24-8.26 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 123.3 (C9), 123.6 (C6), 125.9 (C10), 126.5 (C14), 127.7 (C12), 128.8 (C13), 129.6 (C1), 131.2 (C7), 132.0 (C8), 133.2 (C5), 133.8 (C3), 134.7 (C2), 137.4 (C11), 138.5 (C4)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 256.0 (100%), 239.0 (23), 178.2 (34), 165.1 (64), 128.0 (30), 115.0 (14), 91.0 (25), 77.1 (10), 51.0 (10)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$: 256.12520, znaleziony: 256.12532

(1*E*,3*E*)-1-Metoksy-4-(4-metoksyfenyl)buta-1,3-dien (**57**); żółty olej; wydajność: 0,13 g (70%)



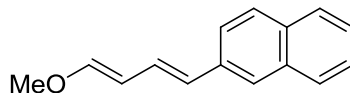
(*E,E*)/(*E,Z*)= 99:1

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.86 (s, 6H), 5.75 (d, 1H, J = 15.9 Hz), 6.02 (dd, 1H, J = 8.8, J = 16.1 Hz), 6.34 (d, 1H, J = 15.8 Hz), 7.02-7.10 (m, 3H), 7.27-7.32 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.0$ (C9), 62.0 (C10), 110.9 (C2), 116.6 (C7), 126.4 (C3), 128.2 (C5), 131.9 (C6), 139.5 (C4), 153.0 (C1), 161.1 (C8)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 190.0 (100%), 147.0 (60), 131.0 (25), 115.0 (50), 103.0 (25) 91.0 (50), 77.0 (25), 51 (15)

(1E,3E)-1-Metoksy-4-(2-naftylo)buta-1,3-dien (58); żółty olej, wydajność: 0,05 g (54%)

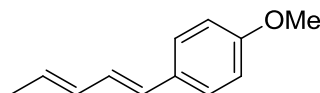


(E,E)/(E,Z)= 99:1

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75$ (dd, 1H, $J = 8.8$ Hz, $J = 13.6$ Hz), 6.78 (dd, 1H, $J = 8.4$ Hz, $J = 13.1$ Hz), 5.87 (d, 1H, $J = 12.9$ Hz), 5.50 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz), 3.51 (s, 3H), 8.01-8.18 (m, 7H),

MS m/z (rel. int.): 210.0 (100%), 179.2 (70), 165.1 (90), 152.0 (55), 128 (10)

(1E,3E)-1-(4-Metoksyfenylo)penta-1,3-dien (59); żółty olej, wydajność: 0,12 g (62%)

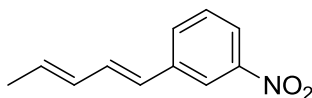


(E,E)/(E,Z)= 99:1

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (d, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.81 (d, 1H, $J = 14.9$ Hz), 6.40 (d, 1H, $J = 15.7$ Hz), 6.64 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 15.8$ Hz), 6.9-7.2 (m, 3H), 7.5-7.7 (m, 2H)

MS m/z (rel. int.): 173.6 (100%), 143.5 (60), 127.5 (30), 114.9 (50), 101.8 (10), 90.8 (45), 76.7 (25), 50.9 (10)

(1E,3E)-1-(3-Nitrofenylo)penta-1,3-dien (60); białe kryształy, wydajność: 0,04 g (54%)



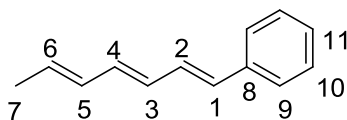
(E,E)/(E,Z)= 99:1

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta = 1.88$ (d, 3H), 5.95 (d, 1H, $J = 14.9$ Hz), 6.45 (d, 1H, $J = 15.7$ Hz), 6.86 (dd, 1H, $J = 10.4$ Hz, $J = 15.7$ Hz), 7.43-7.67 (m, 2H, Ar), 8.02-8.22 (m, 2H, Ar), 8.43 (s,

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

^1H , Ar); **MS** m/z (rel. int.): 188.9 (45%), 172.1 (20), 142.0 (50), 127.8 (100), 114.8 (50), 101.9 (10), 77.0 (15), 50.9 (10)

(1E,3E,5E)-1-(Fenyl)hepta-1,3,5-trien (61); żółty olej, wydajność: 0,08 g (60%)



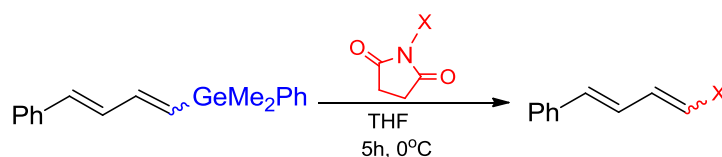
(E,E)/(E,Z)= 95:5

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.05 (dd, 3H, J = 1.5, J = 6.8 Hz), 5.02-5.06 (m, 1H), 5.07 (dq, 1H, J = 1.6, J = 17.2 Hz), 5.77-5.91 (m, 2H), 6.22 (dd, 1H, J = 10.5, J = 15.2 Hz), 6.46 (d, 1H, J = 15.7 Hz), 6.76 (dd, 1H, J = 10.5, J = 15.7 Hz), 7.10-7.42 (m, 5H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.2 (C7), 127.6 (C11), 128.9 (C9), 129.5 (C10), 130.3 (C2), 130.9 (C5), 131.7 (C4), 131.9 (C3), 133.3 (C8), 134.3 (C6), 135.7 (C1)

MS m/z (rel. int.): 204.0 (80%), 189.0 (100), 169.1 (40), 153.1 (60), 141.0 (50), 124.9 (70)

5.13. Synteza halogenków (*E,E*)-dienylowych z 1-germylopodstawionych (*E,E*)-buta-1,3-dienów

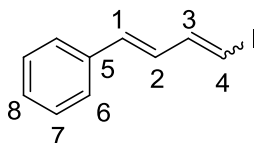


W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50 ml umieszczono 1 mmol (*E,E*)-1-fenyl-4-(fenylodimetylogermylo)buta-1,3-dienu, 1,2 mmol *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego (NIS) lub 2 mmol *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego (NBS) oraz 5 ml osuszonego i odtlenionego THF. Układ umieszczono na mieszadle magnetycznym i ochłodzono do temperatury 0°C i pozostawiono na 5 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej, następnie mieszanina wytrząsana była w heksanie. Następnie przeprowadzono ekstrakcję 10% wodnym roztworem tiosiarczanu sodu. W ostatnim etapie warstwę organiczną naniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelu krzemionkowego stosując

jako eluent *n*-heksan. Uzyskano produkty z wydajnością od 75% do 80%. Związki zidentyfikowano na podstawie analiz: ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, HRMS.

Analiza spektralna:

((1*E*,3*E*)-4-Jodobuta-1,3-dien-1-ylo)benzen (62); żółty olej; wydajność: 0,20 g (80%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 98:2

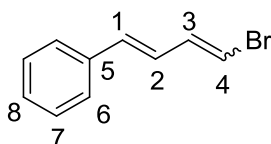
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.33 (d, 1H, J = 14.3 Hz), 6.43 (d, 1H, J = 14.3 Hz), 6.83 (dd, 1H, J = 10.6, J = 15.4 Hz), 6.90 (dd, 1H, J = 10.4, J = 14.4 Hz), 7.28-7.33 (m, 1H), 7.34-7.38 (m, 2H), 7.46-7.49 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 82.8 (C4), 126.6 (C2), 126.8 (C8), 128.7 (C6), 133.1 (C7), 136.7 (C5), 138.4 (C1), 145.3 (C3)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 255.9 (100%), 129 (90)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{I}$: 255.97596, znaleziony: 255.97490

((1*E*,3*E*)-4-Bromobuta-1,3-dien-1-ylo)benzen (63); brązowy olej; wydajność: 0,16 g (75%)



(*E,E*)/(*E,Z*)= 99:1

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.24 (dd, 1H, J = 9.5, J = 15.7 Hz), 6.75 (d, 1H, J = 15.7 Hz), 6.80 (d, 1H, J = 15.8 Hz), 7.11 (dd, 1H, J = 9.6, J = 15.8 Hz), 7.28-7.29 (m, 1H), 7.33-7.35 (m, 2H), 7.47-7.48 (m, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 82.7 (C4), 126.5 (C2), 126.8 (C8), 128.7 (C6), 133.1 (C7), 136.7 (C5), 138.8 (C1), 136.0 (C3)

MS (EI, 70 eV) m/z (rel. int.): 207.8 (75%), 129.1 (100)

HRMS obliczony dla $\text{C}_{10}\text{H}_9^{79}\text{Br}$: 207.98799, znaleziony: 207.98875

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W ramach pracy doktorskiej opracowano nową stereoselektywną metodę otrzymywania (*E*)-buta-1,3-dienów w wyniku katalitycznej reakcji sprzężenia jodków (*E*)-alkenyłowych z 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem w obecności [Pd(PPh₃)₄] (reakcja Suzuki-Miyaura). Dobór warunków reakcji pozwolił zminimalizować konkurencyjną reakcję sprzężenia Hecka. Uzyskane związki posłużyły jako substraty w dalszych katalitycznych reakcjach sprzężenia z winylopodstawionymi związkami krzemu i germanu.
2. Wykonano szereg testów katalitycznych reakcji silylującego sprzężenia (*E*)-buta-1,3-dienów z alkilo- i alkoksypodstawionymi winylosilanami, jak również winylosiloksanami. W wyniku badań stwierdzono, że najaktywniejszym katalizatorem reakcji był hydrydowy kompleks rutenu [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂].
3. Na podstawie badań katalitycznych opracowano nową metodę silylowania terminalnych dienów winylosilanami w obecności [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy₃)₂]. Jest to pierwsza, uniwersalna metoda silylowania podstawionych buta-1,3-dienów w pozycji terminalnej. Najwyższą stereoselektywność uzyskano dla 1-podstawionych (*E*)-buta-1,3-dienów posiadających grupy aryłowe niezależnie od charakteru elektronowego podstawnika w pierścieniu aromatycznym. Otrzymano 15 nowych 1-arylo-4-(silylo)podstawionych buta-1,3-dienów z wydajnością 71-94%. Wszystkie dieny krzemoorganiczne scharakteryzowano metodami spektroskopowymi, a dla dwóch z nich rozwiązano struktury krystaliczne, które potwierdziły powstawanie w przewadze produktów o konfiguracji *E,E* wokół wiązań podwójnych.
4. W ramach prowadzonych badań opracowano również efektywne metody silylowania (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu, (*E*)-penta-1,3-dienu i (*E*)-*N*-1,3-butadienyloftalimidu. Zaobserwowano, że reakcja silylującego sprzężenia (*E*)-1-metoksybuta-1,3-dienu i (*E*)-penta-1,3-dienu zachodzi z niższą selektywnością. Niezależnie od zastosowanego winylosilanu proces ten prowadzi do otrzymania mieszaniny izomerów (*E,E*), (*E,Z*)

- i (*Z,Z*). Zsyntezowano i scharakteryzowano spektroskopowo 8 nowych 1-metoksy-4-sililopodstawionych buta-1,3-dienów oraz 1-sililopodstawionych penta-1,3-dienów.
- Opracowano dogodną metodę otrzymywania 1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze reakcji germylującego sprzęgania terminalnych dienów z winylogermananami w obecności $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$. W celu określenia optymalnych warunków reakcji przeprowadzono szereg testów katalitycznych. Reakcja ta stanowi pierwszy przykład bezpośredniej syntezy 1-germylopodstawionych buta-1,3-dienów z terminalnych dienów. Otrzymano 8 nowych 1-arylo-4-germylopodstawionych buta-1,3-dienów, 1-metoksy-4-germylopodstawionych buta-1,3-dienów oraz 1-germylopodstawionych penta-1,3-dienów, które zostały scharakteryzowane spektroskopowo.
 - Zastosowano otrzymane 1-sililopodstawione buta-1,3-dieny w reakcji jodo- i bromodesililowania, a tym samym określono optymalne warunki dla przeprowadzenia syntezy halogenków (*E,E*)-dienylowych.
 - W toku prowadzonych badań opracowano stereoselektywną syntezę ketonów (*E,E*)-dienylowych w oparciu o sekwencyjne procesy sililującego sprzęgania 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów z trimetylowinylosilanem, a następnie reakcje acylowania bezwodnikami kwasowymi. Wykonano szereg testów katalitycznych w obecności kompleksów Rh(I) i Ir(I). Udowodniono, że najaktywniejszymi katalizatorami są kompleksy: $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ oraz $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$. Wykazano, że oba procesy mogą być prowadzone w wersji „*one-pot*” bez konieczności izolacji krzemoorganicznych produktów pośrednich. Wyizolowano 4 nowe produkty, które zostały scharakteryzowane spektroskopowo.
 - Opracowano alternatywną metodę syntezy 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania Hiyamy 1-sililopodstawionych buta-1,3-dienów z jodkami aryłowymi w obecności kompleksu $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$. Zaletą opracowanej metody jest jej wysoka stereoselektywność (*E/Z* > 98:2). Otrzymano 9 związków, które wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo.

9. Otrzymane 1-germylopodstawione buta-1,3-dieny zastosowano w reakcji halodegermylacji, a tym samym określono optymalne warunki dla przeprowadzenia syntezy halogenków (*E,E*)-dienylowych. Reakcje jodo- i bromodegermylacji germylopodstawionych dienów (w przeciwieństwie do analogicznych procesów z udziałem dienów krzemoorganicznych) zachodzą z bardzo wysoką stereoselektywnością (*E,E/E,Z* > 99:1), co pozwala na uzyskanie produktów organicznych o ściśle określonej geometrii wiązań podwójnych.

7. LITERATURA

- [1] Marciniak B., Gulinski J., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 253, 349
- [2] Marciniak B., Gulinski J., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 19, 266
- [3] Wakatsuki Y., Yamazaki H., Nakano M., Yamamoto Y., *J. Chem Soc Commun.*, **1991**, 703
- [4] Marciniak B., Pietraszuk C., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1995**, 2003
- [5] Marciniak B., Pietraszuk C. *Organometallics*, **1997**, 16, 4320
- [6] Marciniak B., Walczuk-Guściora P., Błażejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal.*, **2000**, 160, 167
- [7] Marciniak B., Kownacki I., Kubicki M., *Organometallics*, **2002**, 21, 3263
- [8] Marciniak B., Majchrzak M., *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 371
- [9] Marciniak B., Kownacki I., Chadyniak D., *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 581
- [10] Marciniak B.; *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2374
- [11] Itami Y., Marciniak B., Majchrzak M., Kubicki M., *Organometallics*, **2003**, 22, 1835
- [12] Marciniak B., Pietraszuk C., Jankowska M., *Pol. Pat.*, **2002**, P-355-875
- [13] Kujawa M., Pietraszuk, C., *Organometallics*, **2000**, 19, 1677
- [14] Marciniak B., Chadyniak D., Krompiec S., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4065
- [15] Marciniak B., Majchrzak M., Prukała W., Kubicki M., Chadyniak D., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 8550
- [16] Jankowska M., Marciniak B., Pietraszuk C., Cytarska J., Zaidlewicz M., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4065
- [17] Itami Y., Marciniak B., Kubicki M., *Organometallics*, **2003**, 22, 3717
- [18] Marciniak B., Waehner J., Pawluć P., Kubicki M., *J. Mol. Catal.*, **2007**, 25, 265
- [19] Itami Y., Marciniak B., Kubicki M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1239
- [20] Waehner J., Marciniak B., Pawluć P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2975
- [21] Żak P., Marciniak B., Majchrzak M., Pietraszuk C., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 887
- [22] Itami Y., Marciniak B., Majchrzak M., Kubicki M., *Organometallics*, **2003**, 22, 1835,
- [23] Majchrzak M., Marciniak B., Itami Y., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 1285

7. LITERATURA

- [24] Majchrzak M, Ludwiczak M., Bayda M., Marciniak B., Marciniac B., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2008**, 46, 127
- [25] Ludwiczak M., Majchrzak M., Marciniac B., Kubicki M., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1456
- [26] Majchrzak M., Hybsz M., Kostera S., Kubicki M., Marciniac B., *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55, 3055
- [27] Pawluć P., Marciniac B., Hreczycho G., Gaczewska B., Itami Y., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 370
- [28] Pawluć P., Marciniac B., Hreczycho G. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 8676
- [29] Pawluć P., Marciniac B., Hreczycho G., Dudziec B., Kubicki M., *Synthesis*, **2006**, 8, 1310
- [30] Rogalski S., Żak P., Miętkiewski M., Dutkiewicz M., Fiedorow R., Maciejewski H., Pietraszuk C., Śmiglak M., Schubert T. J. S., *Appl. Catal.*, **2012**, 261
- [31] Marciniac B., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 943
- [32] Marciniac B., Ławicka H., Majchrzak M., Kubicki M., Kownacki I., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 244
- [33] Marciniac B., Jankowska M., Pietraszuk C., *Chem. Commun.*, **2005**, 663
- [34] Welker M., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 11529
- [35] Zhao, F.; Zhang, S.; Xi, Z. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4348
- [36] Peterson, D. J., *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 780
- [37] Lee B. S., Gil J. M., Oh D. Y., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2345
- [38] McNulty J., Das P., *Chem. Commun.*, **2008**, 1244
- [39] Goh K. K. K., Kim S., Zard S. Z., *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 12274
- [40] Kinoshita H., Ishikawa T., Miura K., *Org. Lett.*, **2011**, 13, 23,
- [41] Murakami M., Miyamoto Y., Ito Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6441
- [42] Yeh, M. C. P.; Sheu, P. Y.; Ho, J. X.; Chiang, Y. L.; Chiu, D. Y.; Rao U. N. J., *Organomet. Chem.*, **2003**, 675, 13
- [43] Hansen A.L., Ebran J-P., Ahlquist M., Norrby P-O., Skrydstrup T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3349
- [44] Mazal C., Vaultier M., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3089
- [45] Corey E. J., Wollenberg R. H., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3788
- [46] Babudri F., Farinola G. M., Naso F., Panessa D., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1554
- [47] Moulin S., Zhang H., Raju S., Bruneau Ch., Derien S., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 3292

- [48] Ni Z.-J., Yang P.-F., Ng D.K.P., Tzeng Y.-L., Luh T.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9351
- [49] Zhao J., Liu S., Marino N., Clark D.A., *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1547
- [50] Marshall J. A., Chobanian H. R., Yanik M. M., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 4107
- [51] Kakiuchi F., Usui M., Ueno S., Chatani N., Murai S. J., *Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2706
- [52] Coleman, R. S., Walczak, M. C., Campbell, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16038
- [53] Hirano K., Yorimitsu H., Oshima K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6094
- [54] Murakami M., Hasegawa M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4874
- [55] a) Pidaparathi R. R., Welker M. E., Day C. S., Wright M. W., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1623
- (b) Pidaparathi R. R., Welker M. E., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 7853
- (c) Pidaparathi R. R., Junker C. S., Welker M. E., Day C. S., Wright M. W., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 8290
- (d) Junker C. S., Welker M. E., Day C. S., *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 8155
- (e) Junker C. S., Welker M. E., *Tetrahedron*, **2012**, 68, 5341
- [56] Babudri F., Fiandanese V., Naso F., Punzi A., *Synlett*, **1992**, 221
- [57] Le Paih J., Derien S., Ozdemir I., Dixneuf P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7400
- [58] Denmark S. E., Tymonko S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8971
- [59] Morita R., Shirakawa E., Tsuchimoto T., Kawakami Y., *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 1263
- [60] Hasegawa M., Usui I., Konno S., Murakami M., *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 4169
- [61] Lee A., Dai W., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 859
- [62] Langle S., Quillot F.D., Balland A., Abarbri M., Duchene A., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 671, 113
- [63] Oda H., Morizawa Y., Oshima K., Nozaki H., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 3217
- [64] a) Suginome M., Nakamura H., Ito Y., *Chem. Commun.*, **1996**, 2777
- b) Suginome M., Matsuda T., Nakamura H., Ito Y., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8787
- c) Onozawa S., Hatanaka Y., Choi N., Tanaka M., *Organometallics*, **1997**, 16, 5389
- [65] Suginome M., Matsuda T., Ito Y., *Organometallics*, **1998**, 17, 5233
- [66] Quillot F.D., Marsach D., Balland A., Thibonnet J., Abarbri M., Duchene A., *Synthesis*, **2003**, 3, 448
- [67] Kinoshita H., Nakamura T., Kakiya H., Shinokubo H., Matsubara S., Oshima K., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2521

7. LITERATURA

- [68] Yorimitsu H., Oshima K., *Inorg.Chem.Commun.*, **2005**, 8, 131
- [69] Lee S.J., Anderson T. M., Burke M.D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8860
- [70] Woerly E.M., Cherney A.H., Davis E.K., Burke M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6941
- [71] Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467
- [72] Kato K., Senda Y., Makihara Y., Kojima T., Kurihara H., Takahashi Y., Nakano T., *Appl. Organomet. Chem.*, **2007**, 21, 557
- [73] Takeda T., Matsunaga K., Kabasawa Y., Fujiwara T. *Chem. Lett.*, **1995**, 771
- [74] Boukherroub R., Manuel G., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 460, 155
- [75] Brook M.A., *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, **2000**, rozdział 16.4.2.
- [76] Fleming I., Barbero A., Walter D., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2074
- [77] Blumenkopf T.A., Overman L. E., *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 857
- [78] Miller R.B., McGarvey G., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4424
- [79] Bjorkling F., Norin T., Unelius C. R., Miller R. B., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 292
- [80] Caporusso A.M., Barontini S., Petrici P., Vitulli G., Salvadori P., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, 57
- [81] Tamao K., Maeda K., Tanaka T., Ito Y., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 6955
- [82] Pawluc P., Madalska M., Hreczycho G., Marciniak B., *Synthesis*, **2008**, 22, 3687
- [83] Pawluć P., Hreczycho G., Walkowiak J., Marciniak B., *Synlett*, **2007**, 13, 2061
- [84] Katayama H., Nagao M., Nishimura T., Matsui Y., Umeda K., Akamatsu K., Tsuruoka T., Nawafune H., Ozawa F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4350
- [85] Nagao M., Asano K., Umeda K., Katayama H., Ozawa F., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 10511
- [86] (a) Koenig K.E., Weber W.P., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 27, 2533
(b) Koft E.R., Smith A.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2659
(c) Smith A.B., Yokoyama Y., Huryn D.M., Dunlap T.L. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3659
- [87] Nagao M., Asano K., Umeda K., H. Katayama H., Ozawa F., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 10511
- [88] (a) Arefolov A., Langille N.F., Panek J.S., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3281
(b) Miller R.B., Reichenbach J., *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 15, 543
- [89] Onyango E.O., Tsurumoto J., Imai N., Takahashi K., Ishihara J., Hatakeyama S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6703

- [90] Chan T.H., Koumaglo K., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 883
- [91] Denmark S. E., Liu J. H., Muhuhi J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14188
- [92] Huynh C., Linstrumelle G., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 1073
- [93] Barluenga J., Alvarez-Garcia L.J., Gonzalez J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2153
- [94] Stamos D.P., Taylor A.G., Kishi Y., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 8647
- [95] Ilardi E.A., Stivala C.E., Zakarian A., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 1729
- [96] Sidera M., Costa A.M., Vilarrasa J., *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4934
- [97] Parker K. A., Denton R. W., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 2115
- [98] Szudkowska-Frątczak J., Hreczycho G., Pawluć P., *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, 730
- [99] Pawluć P., Hreczycho G., Szudkowska J., Kubicki M., Marciniak B., *Org. Lett.*, **2009**, 11, 3390
- [100] Szudkowska-Frątczak J., Zaranek M., Hreczycho G., Kubicki M., Grabarkiewicz T., Pawluć P., *Appl. Organomet. Chem.*, **2015**, 29, 270
- [101] Pawluć P., Franczyk A., Walkowiak J., Hreczycho G., Kubicki M., Marciniak B., *Org. Lett.*, **2011**, 13, 1976
- [102] Schwier T., Gevorgyan V., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5191
- [103] Fleming I., Pearce A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 633
- [104] Safa K.D., Samani S.P., Tofangdarzadeh S., Hassanpour A., *J. Org. Chem.* **2008**, 693, 2004
- [105] Brook M., Hadi M., Neuy A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 957
- [106] Brook M., Neuy A., *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 3609
- [107] Perrone S., Knohel P., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1041
- [108] Yamane M., Uera K. Narasaka K., *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 424
- [109] Yamane M., Uera K. Narasaka K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 477
- [110] Pawluć P., Szudkowska J., Hreczycho G., Marciniak B., *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 6438
- [111] Pawluć P., *Catal. Commun.*, **2012**, 23, 10
- [112] Hiyama, T., Shirakawa, E. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, **2002**, 285
- [113] Hiyama, T. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; **1998**, 421-452
- [114] Denmark, S. E., Sweis, R. F. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 835
- [115] Denmark S. E., Baird J.; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4954
- [116] Pawluć P., Hreczycho G., Suchecki A., Kubicki M., Marciniak B., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 5497

7. LITERATURA

- [117] Chatterjee T., Dey R., Ranu B.C., *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1103
- [118] Pawluć P., Pukała W., Marciniak B., *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 219
- [119] Pukała W., Majchrzak M., Pietraszuk, C., Marciniak B., *J. Mol. Catal. A: Chemical.*, **2006**, 254, 58
- [120] Marciniak B., Waehner J., Pawluć P., Kubicki M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2007**, 265, 25
- [121] Pukała W., Majchrzak M., Marciniak B., Kubicki M., *Tetrahedron Letters*, **2007**, 63, 1107
- [122] Wang Z., Wnuk S., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 3281
- [123] Schweizer S., Tresse C., Bissere P., Lalevee J., Evano G., Blanchard N., *Org. Lett.*, **2015**, 17, 1794
- [124] Ikenaga K., Matsumoto S., Kikukawa K., Matsuda T., *Chem. Lett.*, **1990**, 19, 185
- [125] Kosugi M., Tanji T., Tanaka Y., Yoshida A., Fugami K., Kameyama M., Migita T., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 255
- [126] Cornil J., Guérinot A., Cossy J., *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 4129
- [127] Denmark S.E., Liu J. H.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2978
- [128] Sore H. F., Galloway W. R. J. D., Spring D. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1845
- [129] Clark T. B., Woerpel K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9522
- [130] Li D., Liu G., Hu Q., Wang C., Xi Z., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5433
- [131] Tamao K., Nakagawa Y., Arai H., Higuchi N., Ito Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3712
- [132] Maifeld S. V., Lee D., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4995
- [133] Pidaparthy R. R., Welker M. E., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 7853
- [134] Urabe H., Nakajima R., Sato F., *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3481
- [135] Delas C., Urabe H., Sato F., *Chem. Commun.*, **2002**, 820
- [136] Welker M. E., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 11529
- [137] Babudri F., Farinola G. M., Fiandanese V., Mazzone L., Naso F., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 1085
- [138] Badubri F., Farinola G. M., Naso F., Panessa D., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1554
- [139] Pitteloud J.-P., Liang Y., Wnuk S. F., *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 967
- [140] Babudri F., Fiandanese V., Naso F., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 6245
- [141] Nicolaou K. C., Nold A.L., Milburn R. R., Schindler C. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6527

- [142] Nicolaou K. C., Nold A. L., Milburn R. R., Schindler C. S., Cole K. P., Yamaguchi J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1760
- [143] Fuwa H., Okuaki Y., Yamagata N., Sasaki M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 868
- [144] Babudri F., Fiandanese V., Hassan O., Punzi A., Naso F., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4327
- [145] Ishiyama T., Abe S., Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Lett.*, **1992**, 21, 691
- [146] Vaz B., Otero L., Alvarez R., Lera A.R., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 13065
- [147] Ilardi E. A., Stivala C. E., Zakarian A., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 1727
- [148] Molnar A., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2251
- [149] Seechurn C. C. C. J., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5062
- [150] Matteson D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4228
- [151] Stewart S. K., Whiting A., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3925
- [152] Maw G., Thirsk C., Whiting A., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 8387
- [153] Stewart S. K., Whiting A., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3925
- [154] Fuwa H., Suzuki T., Kubo H., Yamori T., Sasaki M., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 2678
- [155] Lightfoot A. P., Twiddle S. J. R., Whiting A., *Synlett*, **2005**, 3, 529
- [156] Saito B., Fu G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9602
- [157] Szudkowska-Frątczak J., Ryba A., Franczyk A., Walkowiak J., Kubicki M., Pawluć P., *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, 28, 137
- [158] Vogel A. I.; *Preparatyka organiczna*, PWN, Warszawa, **1984**
- [159] Pruchnik F.; *Preparatyka związków metaloorganicznych*, PWN, Warszawa, **1992**
- [160] Agilent Technologies, CrysAlis PRO (Version 1.171.33.36d), Agilent Technologies Ltd, **2011**
- [161] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A., *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343
- [162] Sheldrick G. M., *Acta Cryst. A64*, **2008**, 112
- [163] Yi C. S., Lee D. W., Chen Y., *Organometallics*, **1999**, 18, 2043
- [164] Levison J., Robinson S. D., *J. Chem. Soc.*, **1970**, A, 2947

8. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ac - acetyl

Alk – Alkil

Bn - Benzyl

t-Bu - *Tert*-butyl

cod - 1,5-Cyklooktadien

coe - Cyklookten

Cp - Cyklopentyl

Cy - Cykloheksyl

dba – Dibenzylidenoaceton

DBU - 1,8-Diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en

DCE - 1,2-Dichloroetan

DCM – Dichlorometan

DIBAL-H - Wodorek diizobutyloglinu

DMF - Dimetyloformamid

DMSO - Dimetylosulfotlenek

dppe - 1,2-Bis(difenylofosfino)etan

Et - Etyl

Fu - 2-Furyl

GC - Chromatografia gazowa

GC-MS - Chromatografia gazowa z detekcją mas

HFIP - Heksafluoroizopropanol

Me – Metyl

MeCN - Acetonitryl

MIDA - kwas *N*-metyloiminodiocowy

NBS - *N*-Bromoimid kwasu bursztynowego

NIS -*N*-Jodoimid kwasu bursztynowego

Ph – Fenyl

i-Pr - Izopropyl

TBAF - Fluorek tetrabutylamoniowy

Tc - Tiofeno-2-karboksylan

Tf - Trifluorometylosulfonian

TFA - Kwas trifluorooctowy

THF - Tetrahydrofuran

TMS - Trimetylosilil

9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

9.1. Publikacje związane z pracą doktorską

1. Szudkowska-Frątczak Justyna, Ryba Aline, Franczyk Adrian, Walkowiak Jędrzej, Kubicki Maciej, Pawluć Piotr „*A highly selective synthesis of 1-substituted (E)-buta-1,3-dienes with 4,4,5,5-tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolane as building block*”, *Applied Organometallic Chemistry*, (2014), 28, 137–139.
2. Szudkowska-Frątczak Justyna, Marciniec Bogdan, Hreczycho Grzegorz, Kubicki Maciej, Pawluć Piotr „*Ruthenium-catalyzed silylation of 1,3-butadienes with vinylsilanes*” *Organic Letters*, (2015), 17, 2366–2369.
3. Szudkowska-Frątczak Justyna, Taczała Mariusz, Pawluć Piotr „*1-(Triethoxysilyl)buta-1,3-dienes – New Building Blocks for Stereoselective Synthesis of Unsymmetrical (E,E)-1,4-Disubstituted 1,3-dienes*” *Materials*, (2015), wysłana

9.2. Wystąpienia konferencyjne

1. „*Extending the silylative coupling: highly selective synthesis of silyl-substituted buta-1,3-dienes*”, *Frontiers of Organometallic Chemistry (FOC2012)*, St. Petersburg, Rosja, 21.09.2012-23.09.2012
2. „*Zastosowanie reakcji silylującego sprzęgania w selektywnej syntezy nienasyconych związków organicznych*”, 55 Zjazd PTCh i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Białystok, 16.09.2012- 20.09.2012
3. “*Highly selective synthesis of silyl-substituted buta-1,3-dienes*” The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVII), Berlin, Niemcy, 03.08-08.08.2014

10. PhD THESIS SUMMARY

The PhD thesis written by Justyna Szudkowska-Frątczak under supervision of prof. Bogdan Marciniec concerned the ruthenium-catalyzed coupling reaction of terminal 1,3-dienes with vinylsilanes and vinylgermanes and the subsequent reactions leading to (*E,E*)-buta-1,3-dienes containing halogen, aryl and acyl groups.

The key step of the methodology developed is the use of a silylative or germylative coupling reaction and application of the organosilicon and organogermanium products in further organic synthesis, leading to the formation of compounds with well-defined structure. The catalytic coupling reaction of the terminal (*E*)-buta-1,3-diene with vinylmetalloids, discovered during the study described in this dissertation, allowed the synthesis of stereochemically defined, unsaturated organometalloid compounds (substituted (*E,E*)-1-(silyl)buta-1,3-dienes and (*E,E*)-1-(germyl)buta-1,3-dienes) from commercially available starting materials. The resulting organometalloid dienes have been used as precursors in the preparation of the desired organic product e. g. (*E,E*)-dienyl halides, (*E,E*)-dienyl ketones, (*E,E*)-1,4-diarylsubstituted buta-1,3-dienes through stoichiometric and catalytic demetalation reactions.

As a result of the work, new and effective methods for the synthesis of organosilicon and organogermanium dienes have been developed and 31 new compounds have been synthesized.

ZAŁĄCZNIKI