

Autoreferat

*Synteza alkenylowych pochodnych związków
krzemoorganicznych na drodze hydrosililowania
alkinów i 1,3-diyków*

Adrian Franczyk



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

Poznań, 2023

Spis treści

1. Dane osobowe	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	2
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Omówienie osiągnięć naukowych	3
4.1. Lista artykułów naukowych opisujących osiągnięcia naukowe wraz ze wskazaniem wkładu habilitanta w powstanie poszczególnych publikacji	3
4.2. Wprowadzenie i cel badań.....	12
4.3. Opis osiągnięć naukowych.....	17
4.4. Podsumowanie i wnioski	39
4.5. Literatura	42
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej w szczególności zagranicznej.....	44
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	45
6.1. Opieka nad pracami naukowymi	45
6.2. Prowadzenie zajęć dydaktycznych.....	46
6.3. Organizacja wydarzeń popularyzujących naukę	46
7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.....	47

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko:

Adrian Franczyk

+48 502 411 165

adrian.franczyk@amu.edu.pl

ORCID: 0000-0002-2717-5869

<https://orcid.org/0000-0002-2717-5869>

Scopus: 26654268200

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=26654268200>

Web of science:

<https://www.webofscience.com/wos/author/record/29855690>

Google Scholar:

<https://scholar.google.com/citations?user=Q3JttiUAAAAJ&hl=pl&oi=sra>

Miejsce pracy:

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

Centrum Zaawansowanych Technologii,

Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614-Poznań.

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- **Doktor Nauk Chemicznych (17.10.2014 r)**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

Wydział Chemii.

Tytuł pracy doktorskiej:

„Mono- i dwufunkcyjne silseskwioksany – synteza i zastosowanie w kompozytach polimerowych”,

praca wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii UAM.

Promotorzy:

Prof. dr hab. Bogdan Marciniak (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii),

Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski (Carnegie Mellon University, Department of Chemistry, Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone).

- **Magister Chemii (2008)**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

Wydział Chemii,

Kierunek: Chemia.

Tytuł pracy magisterskiej:

„*Silseskwioxylowe i immobilizowane siloksyłowe kompleksy rodu(I) i irydu(I) – synteza, struktura, aktywność katalityczna*”,

praca wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii UAM.

Promotor pracy:

Prof. dr hab. Bogdan Marciniak (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii).

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 2015-obecnie – adiunkt, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, etat badawczy bez dydaktyki;
- 2012-2014 – starszy technik – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
- 2008-2014 – studia doktoranckie, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

4. Omówienie osiągnięć naukowych

4.1. Lista artykułów naukowych opisujących osiągnięcia naukowe wraz ze wskazaniem wkładu habilitanta w powstanie poszczególnych publikacji

H1. “*Hydrometallation of conjugated 1,3-diyne*”,

Jędrzej Walkowiak*, **Adrian Franczyk**, Jakub Szyling, Kinga Stefanowska,

in Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry, **2023**, pp. 1-35, (DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2831), (artykuł na zaproszenie).

Suma cytowań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Bez autocytoowań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Mój wkład w powstanie publikacji **H1** obejmuje:

- współudział w opracowaniu koncepcji pracy;
- zebranie, analiza i szczegółowy opis literatury naukowej dotyczącej hydrosililowania i hydrogermylowania sprzężonych 1,3-dienów;
- współudział w przygotowaniu i korekcie manuskryptu;
- pomoc w przygotowaniu korespondencji do edytora i recenzentów.

H2. “Directed cis-hydrosilylation of borylalkynes to borylsilylalkenes”,

Kinga Stefanowska, Tomasz Sokolnicki, Jędrzej Walkowiak, Agnieszka Czapik, **Adrian Franczyk***,

Chemical Communications, **2022**, 58(86), 12046–12049, (DOI: 10.1039/D2CC04318A), open access.

Artykuł wyróżniony grafiką umieszczoną na pierwszej, zewnętrznej stronie okładki (ang. outside front cover) czasopisma *Chemical Communications*.

IF₂₀₂₁ = 6,0; IF₂₀₂₂ = 4,9; IF^{5-yr}₂₀₂₁ = 5,9; IF^{5-yr}₂₀₂₂ = 4,9.

MEiN = 200 pkt.

Suma cytowań = Scopus (6); Web of Science (5); Google Scholar (6).

Bez autocytowań = Scopus (2); Web of Science (2); Google Scholar (2).

Mój wkład w powstanie publikacji **H2** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- wykonanie części badań eksperymentalnych w zakresie syntezy, izolacji oraz charakterystyki otrzymanych związków oraz charakterystyki procesu hydrosililowania;

- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;
- przygotowanie manuskryptu oraz współudział w przygotowaniu materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- korespondencja z edytorem;
- dyskusja z recenzentami;
- opieka nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H3. “*Synthesis of bifunctional disiloxanes: via subsequent hydrosilylation of alkenes and alkynes*”,

Jakub Szyling, Rafał Januszewski, Kamila Jankowska, Jędrzej Walkowiak, Ireneusz Kownacki, **Adrian Franczyk***,

Chemical Communications, **2021**, 57(37), 4504–4507, (DOI: 10.1039/D1CC01253C), open access.

Artykuł wyróżniony grafiką umieszczoną na tylnej, zewnętrznej okładce (ang. outside back cover) czasopisma *Chemical Communications*.

IF₂₀₂₁ = 6,0; IF₂₀₂₂ = 4,9; IF^{5-yr}₂₀₂₁ = 5,9; IF^{5-yr}₂₀₂₂ = 4,9.

MEiN = 200 pkt.

Suma cytowań = Scopus (12); Web of Science (11); Google Scholar (12).

Bez autocytań = Scopus (7); Web of Science (6); Google Scholar (7).

Mój wkład w powstanie publikacji **H3** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;

- wykonanie części badań eksperymentalnych w zakresie syntezy, izolacji oraz charakterystyki otrzymanych związków oraz charakterystyki procesu hydrosililowania;
- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;
- przygotowanie manuskryptu oraz współudział w przygotowaniu materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- korespondencja z edytorem;
- dyskusja z recenzentami;
- opieka nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H4. “*Synthesis of unsymmetrically and symmetrically functionalized disiloxanes via subsequent hydrosilylation of C≡C bonds*”,

Jakub Szyling, Jędrzej Walkowiak, Agnieszka Czapik, **Adrian Franczyk***,

Scientific Reports, **2023**, 13, 10244 (DOI: 10.1038/s41598-023-37375-8), open access.

IF₂₀₂₂= 4,6; IF^{5-yr}₂₀₂₂= 4,9.

MEiN = 140 pkt.

Suma cytowań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Bez autocytowań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Mój wkład w powstanie publikacji **H4** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- charakterystyka otrzymanych związków oraz charakterystyka procesu hydrosililowania;

- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;
- współudział w przygotowaniu manuskryptu oraz materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- korespondencja z edytorem;
- dyskusja z recenzentami;
- opieka nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H5. *“Synthesis of functional 3-buten-1-yne and 1,3-butadienes with silsesquioxane moiety via hydrosilylation of 1,3-diynes”*,

Kinga Stefanowska, **Adrian Franczyk***, Jakub Szyling, Jędrzej Walkowiak*,

ChemCatChem, **2019**, *11*, 4848-4853 (DOI: 10.1002/cctc.201901082).

IF₂₀₁₉ = 4,8; IF₂₀₂₂ = 4,5; IF^{5-yr}₂₀₁₉ = 4,7; IF^{5-yr}₂₀₂₂ = 4,6.

MEiN = 100 pkt.

Suma cytowań = Scopus (15); Web of Science (14); Google Scholar (18).

Bez autocytoowań = Scopus (7); Web of Science (7); Google Scholar (8).

Mój wkład w powstanie publikacji **H5** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- charakterystyka procesu hydrosililowania;
- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;

- współudział w przygotowaniu manuskryptu oraz materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- współudział w korespondencji z edytorem;
- współudział w dyskusji z recenzentami;
- współudział w opiece nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H6. “Alkenyl-functionalized open-cage silsesquioxanes $(RSiMe_2O)_3R'_7Si_7O_9$: a novel class of building nanoblocks”

Kinga Stefanowska, Jakub Szyling, Jędrzej Walkowiak, **Adrian Franczyk***,

Inorganic Chemistry, **2021**, 60(15), 11006–11013 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00689), open access.

Artykuł wyróżniony grafiką umieszczoną na dodatkowej okładce (ang. supplementary journal cover) czasopisma *Inorganic Chemistry*.

IF₂₀₂₁ = 5,4; IF₂₀₂₂ = 4,6; IF^{5-yr}₂₀₂₁ = 5,0; IF^{5-yr}₂₀₂₂ = 4,4.

MEiN = 140 pkt.

Suma cytowań = Scopus (12); Web of Science (11); Google Scholar (14).

Bez autocytowań = Scopus (5); Web of Science (5); Google Scholar (6).

Mój wkład w powstanie publikacji **H6** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- wykonanie części badań eksperymentalnych w zakresie syntezy, izolacji oraz charakterystyki otrzymanych związków oraz charakterystyki procesu hydrosililowania;
- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;

- interpretacja uzyskanych wyników badań;
- przygotowanie manuskryptu oraz współudział w przygotowaniu materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- korespondencja z edytorem;
- dyskusja z recenzentami;
- opieka nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H7. “*Selective hydrosilylation of alkynes with octaspherosilicate (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂”*,

Kinga Stefanowska, **Adrian Franczyk***, Jakub Szyling, Mikołaj Pyziak, Piotr Pawluć, Jędrzej Walkowiak*,

Chemistry - An Asian Journal, **2018**, 13(16), 2101-2108 (DOI: 10.1002/asia.201800726).

IF₂₀₁₈ = 3,7; IF₂₀₂₂ = 4,1; IF^{5-yr}₂₀₁₈ = 3,5; IF^{5-yr}₂₀₂₂ = 3,8.

MEiN = 100 pkt.

Suma cytowań = Scopus (21); Web of Science (20); Google Scholar (21).

Bez autocytoowań = Scopus (9); Web of Science (9); Google Scholar (9).

Mój wkład w powstanie publikacji **H7** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- charakterystyka procesu hydrosililowania;
- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;

- współudział w przygotowaniu manuskryptu oraz materiałów dodatkowych (supplementary materials);
- współudział w korespondencji z edytorem;
- współudział w dyskusji z recenzentami;
- współudział w opiece nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

H8. “*Functionalization of octaspherosilicate (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ with buta-1,3-diyne by hydrosilylation*”,

Kinga Stefanowska, Jakub Nagórny, Jakub Szyling, **Adrian Franczyk***,

Scientific Reports, **2023**, *13*, 14314 (DOI: 10.1038/s41598-023-41461-2), open access.

IF₂₀₂₂= 4,6; IF^{5-yr}₂₀₂₂= 4,9.

MEiN = 140 pkt.

Suma cytowań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Bez autocytań = Scopus (0); Web of Science (0); Google Scholar (0).

Mój wkład w powstanie publikacji **H8** obejmuje:

- zebranie literatury naukowej dotyczącej przedmiotu badań oraz jej szczegółowa analiza i opis;
- opracowanie hipotezy badawczej (pomysłodawca badań);
- opracowanie koncepcji pracy;
- zaplanowanie eksperymentów;
- charakterystyka otrzymanych związków oraz charakterystyka procesu hydrosililowania;
- rozwiązywanie problemów badawczych na etapie wykonywania eksperymentów;
- interpretacja uzyskanych wyników badań;
- współudział w przygotowaniu manuskryptu oraz materiałów dodatkowych (supplementary materials);

- korespondencja z edytorem;
- dyskusja z recenzentami;
- opieka nad wszystkimi etapami związanymi z publikacją artykułu.

Podsumowanie wskaźników MEiN oraz IF dla artykułów **H2-H8**:

Sumaryczna liczba punktów MEiN = 1020 pkt.;

Średnia liczba punktów MEiN = 146 pkt.;

Sumaryczny $IF_{2022} = 32,2$;

Sumaryczny $IF^{5-yr}_{2022} = 32,4$;

Średni $IF_{2022} = 4,6$;

Średni $IF^{5-yr}_{2022} = 4,6$.

Autor korespondencyjny w 6 artykułach (**H2-H8**).

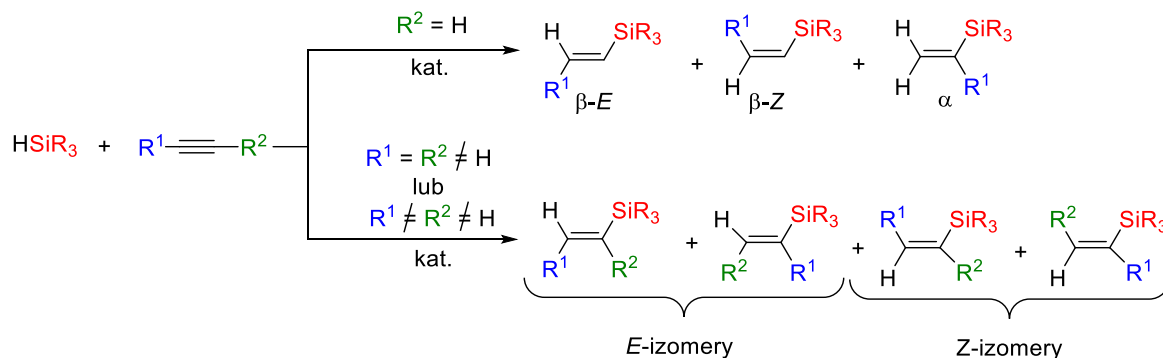
4.2. Wprowadzenie i cel badań

Niniejszy autoreferat stanowi podsumowanie badań opisanych w artykułach **H1-H8**, których szczegóły zawarte są w załączonych publikacjach oraz materiałach uzupełniających (supplementary information). Wskazuje on osiągnięcia w obszarze katalitycznego hydrosililowania alkinów (terminalnych oraz wewnętrznych) i 1,3-diyków (symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych) związkami krzemoorganicznymi zawierającymi grupy Si-H, o różnej strukturze i właściwościach, takimi jak silany, siloksany, silseskwioxany oraz sferokrzemiany.

Proces hydrosililowania, polega na addycji wiązania Si-H do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, węgiel-tlen, węgiel-azot, azot-azot lub azot-tlen.¹⁻⁸ Pierwsza publikacja naukowa dotycząca tej reakcji została opublikowana w 1947 roku przez Sommera, który przeprowadził addycję trichlorosilanu do 1-oktenu w obecności inicjatora nadtlennego ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$)₂.⁹ Nazwa procesu została nadana nieco później przez Chacka i Harolda wraz z pierwszą propozycją jego mechanizmu.¹⁰⁻¹²

Przełomem w rozwoju hydrosililowania było opracowanie wysoce aktywnych katalizatorów Speiera ($\text{H}_2\text{PtCl}_6/i\text{-PrOH}$)^{9, 13, 14} oraz w późniejszym okresie Karstedta ($\text{Pt}_2(\text{dvs})_3$, dvs = 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksan)¹⁵⁻¹⁷. Dzięki nim, proces ten zyskał na znaczeniu i stał się najbardziej efektywną i przez to także najbardziej rozpowszechnioną metodą syntezy związków krzemu, zarówno laboratoryjną, jak i przemysłową. Prowadzi on obecnie do otrzymania bogatej rodziny związków krzemoorganicznymi, zarówno mało-, jak i wielkocząsteczkowych, znajdującej szerokie zastosowanie niemalże w każdej dziedzinie naszego życia.

Do grupy cennych związków otrzymywanych na drodze hydrosililowania zaliczają się alkenylowe pochodne związków krzemoorganicznymi. Uzyskuje się je w wyniku addycji wiązania Si-H do związków organicznymi zawierających wiązanie potrójne węgiel-węgiel ($\text{C}\equiv\text{C}$) takich jak alkiny¹⁸⁻²⁵, czy 1,3-diyki^{1, 2, 26}. Hydrosililowanie tych związków, w zależności od zastosowanych warunków reakcji, reagentów i katalizatorów, daje możliwość uzyskania wszystkich izomerów addycji Si-H do wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$, co jest niewątpliwie jego największą zaletą. Przeprowadzenie procesu w kierunku konkretnego produktu, eliminując jednocześnie powstawanie pozostałych, jest niezwykle trudne i wymaga odpowiedniego doboru katalizatora oraz warunków reakcji, które są przeważnie ściśle wyselekcjonowane i unikatowe dla każdego zestawu reagentów.



Schemat 1. Hydrosylilowanie terminalnych oraz wewnętrznych alkinów związkami krzemoorganicznymi zawierającymi wiązania Si-H.

Uzyskiwane w ten sposób związki krzemoorganiczne są ważnymi reagentami, szeroko stosowanymi w syntezie tzw. „*fine chemicals*”, czy zaawansowanych materiałów polimerowych. W zależności od struktury grupy krzemoorganicznej, jak i alkenylowej mogą ulegać różnym przemianom takim jak sprzężanie z halogenkami aryłowymi i alkenylowymi, halogenodesililacja, desililacja oraz wielu innym. W tym przypadku grupa silylowa spełnia rolę odchodzącej grupy funkcyjnej, a alkenylowe pochodne związków krzemoorganicznych rozpatrywane są jako produkty przejściowe.²⁷⁻⁴¹

Z drugiej strony związki, w których grupy silylowe są częścią docelowych układów, dostarczając określonych właściwości fizykochemicznych i biologicznych mogą być stosowane jako monomery, środki sprzęgające, inicjatory, czy różnego typu dodatki w preparatyce materiałów polimerowych, układów hybrydowych i kompozytów.⁴¹ Te szerokie możliwości aplikacyjne silylopodstawionych związków alkenylowych, dzięki ich reaktywności w wielu procesach chemicznych, a także wpływowi na właściwości uzyskanych materiałów, determinują konieczność poszukiwania efektywnych metod ich syntezy.

Pierwsze badania akademickie opisujące reakcję pomiędzy alkinami a silanami opublikowano w 1958. Autorzy tego artykułu przeprowadzili addycję HSiCl_3 do terminalnych alkinów w obecności inicjatora rodnikowego oraz platyny naniesionej na węgiel aktywny. W pierwszym przypadku otrzymano produkt o konfiguracji wiązań podwójnych Z, w drugim produkt o izomerii E.^{42, 43 44} Osiągnięcia w obszarze hydrosylilowania alkinów zostały opisane w pracach przeglądowych, w których podsumowano użyte układy katalityczne, oparte na metalach przejściowych, jak i kwasowo-zasadowych.¹⁸⁻²⁵ Zdecydowaną większość stanowią te pierwsze, gdyż są one efektywne dla znacznie szerszego zakresu reagentów i prowadzą do wszystkich możliwych izomerów. Z pracy przeglądowej opublikowanej w 2021 roku przez

grupę S-F. Zhu²⁰, wynika, że w procesie hydrosililowania alkinów użyto ponad 50 katalizatorów (zawierających takie metale jak: Ti, Mn, Co, Fe, Ir, Cu, Rh, Pt, inne). Większość z nich testowano w reakcji terminalnych alkinów z silanami, prowadzącej poprzez *syn*-addycję do wiązania C≡C do produktów o konfiguracji β-*E* wiązań podwójnych, w których grupa sililowa przyłącza się do atomu węgla z większą liczbą atomów wodoru (Schemat 1).

Zdecydowanie mniej badań dotyczyło syntezy izomerów β-*Z* i α, czy hydrosililowania wewnętrznych alkinów. Istota przeprowadzonych dotąd badań jest bardzo duża i stanowi swoiste koło zamachowe do dalszego rozwoju tego obszaru chemii, wyznaczając kolejne wyzwania dla badaczy skupiających się na tematyce związanej z hydrosililowaniem C≡C. Jednym z takich wyzwań jest zbadanie reaktywności nieopisanych dotąd zestawów reagentów (zarówno alkinów, jak i związków krzemoorganicznych) w obecności różnych układów katalitycznych, mając na uwadze by opracowane preparatyki sprawdzały się dla szerokiego spektrum reagentów, prowadziły do nowych związków o ściśle zdefiniowanej i nierzadko różnorodnej izomerii, były łatwo dostępne dla szerokiej grupy badaczy, mogłyby być użyte w większej skali, a uzyskane produkty były atrakcyjnymi reagentami i blokami budulcowymi o szerokich zastosowaniach.

Potrzeba opracowania uniwersalnych metod syntezy alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych wynika m. in. z ostatnich osiągnięć grup badawczych S. Denmark oraz T. Hiyamy, którzy niezależnie wykazali, że podstawniki przy grupie sililowej mają kluczowe znaczenie dla aktywności sililoarenów i alkenów w reakcjach sprzęgania z halogenkami aryłowymi i alkenyłowymi, zachodzącymi w obecności katalizatorów palladowych.^{28, 30-32, 34-37, 39, 40, 45} Stwierdzili oni, iż grupy trialkilosililowe są w tym procesie mało aktywne lub niereaktywne, natomiast dimetylobenzylosililowe mogą być aktywowane w obecności zasad zawierających aniony fluorkowe. Z kolei pochodne z grupami dimetylosilanolowymi lub siloksyłowymi reagują już w obecności Me₃SiOK, KH, KOH i Na₂CO₃. Podobnie, w przypadku procesów halogenodesililacji i desililacji, wpływ struktury grup sililowych na efektywność procesu został zbadany w ograniczonym stopniu. Dlatego też, jak najbardziej uzasadnionym wydaje się być poszukiwanie nowych metod syntezy związków krzemoorganicznych, sprawdzających się dla szerokiego spektrum reagentów i prowadzących do bogatej palety nowych substancji o różnorodnych strukturach i możliwościach funkcjonalizacji. Szczegółowe zbadanie ich reaktywności, pozwoli określić rzeczywisty potencjał alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych jako reagentów w syntezie organicznej, jak i środków sprzęgających i multifunkcyjnych bloków budulcowych.

W tych dwóch ostatnich obszarach dużą rolę odgrywają siloksany^{46, 47} oraz silseskwioxany.⁴⁸⁻⁵³ Zwłaszcza silseskwioxany zyskują na znaczeniu, gdyż charakteryzuje je unikalna struktura, która determinuje nowe właściwości uzyskanych produktów. Opisanie ogólnym wzorem $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ posiadają dobrze zdefiniowaną, trójwymiarową, nanometryczną strukturę, opartą na szkielecie krzemowo-tlenowym, do którego przyłączone są grupy organiczne. Znajdują się one w kręgu zainteresowań wielu badaczy, co potwierdza bardzo duża liczba artykułów i patentów. Większość opisanych w literaturze silseskwioxanów otrzymano na drodze hydrosililowania alkenów, natomiast reakcje z alkinami były znikome i zazwyczaj prowadziły do mieszanin izomerów.

Podobna sytuacja ma się z drugą grupą związków będących przedmiotem badań przedstawionych w niniejszym autoreferacie, a mianowicie sprzężonych 1,3-diyń.^{1, 2, 26} Literatura naukowa opisująca hydrosililowanie 1,3-diyń jest znacznie uboższa od tej dotyczącej alkinów i liczy około 20 artykułów.^{1, 2, 54-67} Wszystkie doniesienia podsumowano w artykule **H1**. Ograniczony zakres dotychczasowych badań wynika ze złożoności problemu badawczego jakim jest selektywne przeprowadzenie procesu funkcjonalizacji 1,3-diyń, w celu uzyskania konkretnego produktu. Hydrosililowanie symetrycznych 1,3-diyń może prowadzić do czterech produktów addycji wiązania Si-H do jednego wiązania potrójnego (dwa izomery *syn*-addycji oraz dwa izomery *anty*-addycji) oraz do aż 9 produktów w przypadku hydrosililowania obu wiązań potrójnych. Gdy rozważymy te same przekształcenia dla niesymetrycznych 1,3-diyń, liczba produktów wzrasta odpowiednio do 8 i 16. Dodatkowo w zależności od typu związku krzemorganicznego i 1,3-diyń, mogą powstać takie produkty jak alleny, produkty cykliczne, polimery (liniowe lub usieciowane). Wszystko to sprawia, iż selektywne uzyskanie pożądanego związku jest niezwykle trudnym wyzwaniem. Niemniej opisane w literaturze badania dowodzą, że poprzez odpowiedni dobór katalizatorów oraz warunków reakcji, cel ten jest możliwy do osiągnięcia.

Jak wskazano w publikacji **H1**, najdokładniej rozpoznanym obszarem hydrosililowania 1,3-diyń jest *syn*-addycja grupy Si-H do jednego wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$.^{54, 55, 57-61, 65, 66} W procesie tym grupa SiR_3 przyłączona jest do atomu węgla związanego z kolejną grupą $\text{C}\equiv\text{C}$, a w jego wyniku otrzymuje się (*E*)-2-sililobut-3-en-1-yn. Zbadano dotąd szerokie spektrum symetrycznie i niesymetrycznie podstawionych 1,3-diyń, silanów oraz katalizatorów opartych na metalach przejściowych tj. Fe, Co, Rh, Ni, Pt. Natomiast opisano tylko jeden przykład *syn*-addycji grupy Si-H, która prowadzi do (*E*)-1-sililobut-3-en-1-ynu. Związek ten otrzymano w wyniku reakcji $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3$ z $\text{HSi}(\text{OSiMe}_3)_3$, katalizowanej przez komercyjnie dostępny katalizator irydowy $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.⁵⁶ Autorzy tych

badan podkreślili, że wpływ na tworzenie się wspomnianego izomeru miało oddziaływanie grupy estrowej 1,3-diyonu z centrum metalu. Na drodze anty-addycji, zachodzącej w obecności katalizatora rutenowego $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{PF}_6]$ otrzymano dwa 2-sililobut-3-en-1-yny.⁶³

Addycja do obu wiązań potrójnych prowadząca do sililowanych buta-1,3-dienów została zbadana w znacznie mniejszym stopniu.^{58, 59, 62, 64-66} Jak wskazuje literatura można ją wykonać w sposób stopniowy w wyniku reakcji sililobut-3-en-1-ynów z jednym ekwiwalentem silanu lub bezpośrednio w wyniku reakcji 1,3-diyonu z dwoma ekwiwalentami silanu. Wybór drogi syntezy zależy od selektywności z jaką można otrzymać 1,3-butadien, z użyciem konkretnego zestawu reagentów. Także w przypadku addycji do obu wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ 1,3-diyonów, najszerzej zbadano syn-addycję, zachodzącą w obecności katalizatorów platynowych. Natomiast anty-addycję opisano jedynie na przykładzie kilku związków uzyskanych z wykorzystaniem kompleksu $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{PF}_6]$.⁶⁷

Podsumowując przeprowadzona analiza opublikowanych badań wskazuje, że w obszarach związanych z hydrosililowaniem alkinów i 1,3-diyonów bardzo wiele wątków pozostaje jeszcze do zbadania. Dotyczą one zarówno syntezy związków, które mogłyby zostać wykorzystane w syntezie organicznej, jak i nowych układów, w których grupa sililowa miałaby pozostać w strukturze finalnych produktów i nadać im określone właściwości fizykochemiczne. Mając na uwadze powyższe informacje oraz wieloletnią tradycję poznańskiej grupy Profesora Bogdana Marcińca w zakresie chemii krzemu, sformułowano cel badań, którym było opracowanie wysoce wydajnych metod selektywnej syntezy nowych alkenylowych pochodnych związków krzemooorganicznych na drodze hydrosililowania alkinów oraz 1,3-diyonów.

W niniejszych badaniach założono, iż oprócz zdobytej wiedzy podstawowej dotyczącej chemizmu procesu hydrosililowania alkinów i 1,3-diyonów uwzględniającego dobór katalizatorów prowadzących do ściśle określonych produktów, celem badań będzie otrzymanie i charakterystyka nowych związków chemicznych o typowej, jak i niekonwencjonalnej strukturze i izomerii, które stanowiąc będą użyteczne reagenty (znajdujące zastosowanie m. in. w syntezie organicznej), środki sprzęgające oraz multifunkcyjne bloki budulcowe (przeznaczone do budowy zaawansowanych makrocząsteczek oraz materiałów hybrydowych). Powyżej założone cele zdecydowano się zrealizować poprzez badania w zakresie hydrosililowania:

- boryloalkinów silanami HSiR_3 (**H2**);
- alkinów funkcyjnymi disiloksanami $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**H3**);
- wewnętrznych alkinów disiloksanem $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**H4**);

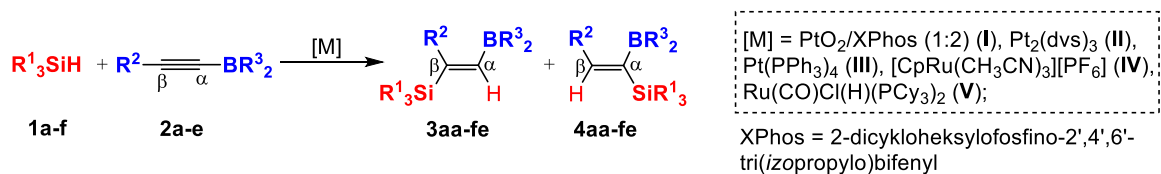
- alkinów oraz 1,3-diyków funkcyjnymi disiloksanami $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2H$ (**H4**);
- 1,3-diyków monofunkcyjnym silseskwioxanem $(HSiMe_2O)(i-Bu)_7Si_8O_{12}$ (**H5**);
- alkinów trójfunkcyjnymi silseskwioxanami $(HSiMe_2O)_3R^1_7Si_7O_9$ (**H6**);
- alkinów (**H7**) i 1,3-diyków (**H8**) oktafunkcyjnym sferokrzemianem $(HSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$.

Szczegółowy opis prac badawczych oraz uzyskanych rezultatów, składających się na osiągnięcia naukowe będące podstawą niniejszego wniosku habilitacyjnego, opisane zostały poniżej w rozdziałach: 4.3. Opis osiągnięć naukowych oraz 4.4. Podsumowanie i wnioski.

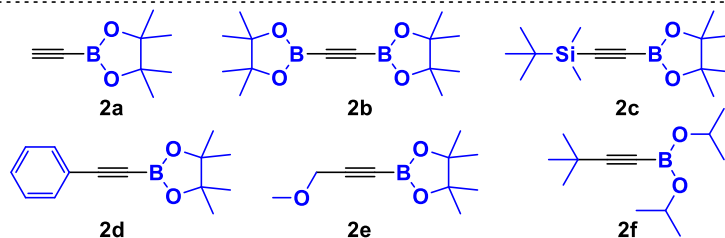
4.3. Opis osiągnięć naukowych

W publikacji **H2** opisano wysoce wydajną metodę syntezy borylosililoalkenów na drodze hydrosililowania terminalnych i wewnętrznych boryloalkinów (**2a-e**) silanami (**1a-f**), katalizowaną kompleksami platyny ($PtO_2/XPhos$, katalizator Karstedta, $Pt(PPh_3)_4$) oraz rutenu ($Ru(CO)Cl(H)(PCy_3)_2$, $[CpRu(CH_3CN)_3][PF_6]$) (Schemat 2). Otrzymane produkty (**3aa-fe**, **4aa-fe**), są ważnymi blokami budulcowymi, które można stopniowo przekształcać z wykorzystaniem szeroko stosowanych procesów takich jak sprzęgania Suzukiego-Miyaura, Hiyamy, Hecka, reakcje halogenodeborylacji, halogenodesililacji, deborylacji, desililacji i innych.⁶⁸ W literaturze naukowej opisano dotąd preparatykę tego typu związków z wykorzystaniem hydroborowania etynylosilanów, borylosililowania alkinów i diborylowania etynylosilanów. Mając na uwadze zalety procesu hydrosililowania takie jak dostępność reagentów i katalizatorów, tolerancja dla wielu grup funkcyjnych, możliwość prowadzenia procesu w atmosferze powietrza, w niemalże nieograniczonym spektrum rozpuszczalników, w szerokim zakresie temperatur, a zwłaszcza potencjał do otrzymania wszystkich możliwych izomerów addycji Si-H do $C\equiv C$, sprawiło, że podjęcie prób wykorzystania tego procesu w syntezie borylosililoalkenów było jak najbardziej uzasadnione.

Do badań wyselekcjonowano strukturalnie różne reagenty, które zaprezentowano na Schemacie 2. Wśród nich były zarówno terminalne, jak i wewnętrzne (symetrycznie i niesymetrycznie podstawione) boryloalkiny. Reagenty z wewnętrznymi wiązaniami $C\equiv C$ posiadały jako drugi podstawnik grupy alkilowe, aryłowe, boryłowe lub sililowe. Użyto również silany z grupami alkoksyłowymi, alkilowymi oraz aryłowymi. Taki zestaw reagentów pozwolił na określenie wpływu ich struktury na proces hydrosililowania w obecności poszczególnych katalizatorów. W procesie hydrosililowania przetestowano szereg



SiR¹₃ = SiEt₃ (**1a**), SiPh₃ (**1b**), SiMe(OSiMe₃)₂ (**1c**), SiMe₂(OEt) (**1d**), SiMe₂Ph (**1e**), SiMe₂Bn (**1f**), Si(OSiMe₃)₃ (**1g**)



Schemat 2. Synteza borylosililoalkenów **3** oraz **4**, na drodze hydrosylilowania boryloalkinów **2a-e** silanami HSiR₃ (**1a-f**) w obecności katalizatorów platynowych i rutenowych **I-V** (**H2**).

katalizatorów opartych na metalach przejściowych takich jak Ru, Rh, Ir, Pt, które wyselekcjonowano na bazie doniesień literaturowych, oraz badań wstępnych. Przeprowadzone badania pozwoliły dla każdego zestawu substratów wybrać najbardziej efektywne układy katalityczne (warunkujące jak najwyższą wydajność pożądaných produktów oraz selektywność reakcji), warunki prowadzenia procesów oraz metody izolacji.

Zaobserwowano, iż katalizator powstały *in situ* w wyniku reakcji tlenku platyny(IV) z ligandem XPhos był selektywny dla reakcji terminalnego boryloalkinu **2a** z trietylosilanem (**1a**), 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem (**1c**) oraz benzyldimetylosilanem (**1f**). Procesy te zachodziły z użyciem równomolowego stosunku reagentów, co wpisuje się w zagadnienia zrównoważonego rozwoju, ukierunkowanego na racjonalną gospodarkę reagentami oraz upraszcza procedury rozdziału produktów. W wyniku syn-addycji grupy Si-H do wiązania C≡C otrzymano produkty **3**, o konfiguracji *E* wiązań podwójnych, w których grupa sililowa przyłączona została do atomu węgla β (*β-E*). Konfrontując uzyskane wyniki z doniesieniami literaturowymi warto podkreślić, iż opisany został dotąd jeden przykład hydrosylilowania boryloalkinu HC≡CB(MIDA) (gdzie B(MIDA) - N-metyloimidodioctowy ester kwasu boronowego) z benzyldimetylosilanem (**1f**), w którym zastosowano 1,5-krotny nadmiar silanu, a proces prowadzono w obecności katalizatora PtCl₂/XPhos.⁶⁹ W rezultacie, otrzymano zakładany produkt z wydajnością 91%. W naszych badaniach odtworzyliśmy te warunki dla reakcji związku **2a** z silanem **1f**. W wyniku analizy mieszaniny poreakcyjnej stwierdzono powstanie kilku produktów. Potwierdziło to, że zaproponowany przez nas system oparty na PtO₂ jest bardziej selektywny i wydajniejszy dla opisanych powyżej reagentów.

Natomiast dla sterycznie obciążonego trifenylosilanu (**1b**) najlepsze wyniki uzyskano stosując aktywny katalizator Karstedta. W tym przypadku okazał się on wysoce selektywny i prowadził do wydajnego otrzymania docelowego związku. Eksperyment prowadzony w obecności PtO₂/XPhos generował mieszaninę produktów, w których obecny był drugi izomer syn-addycji Si-H do wiązania C≡C (α). Zbadano także aktywność katalityczną katalizatora rutenowego Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂ w reakcji boryloalkinu **2a** z trietylosilanem (**1a**). W wyniku procesu prowadzonego w temperaturze pokojowej uzyskano selektywnie produkt **3aa**. Także i w tym przypadku selektywność procesu była wyższa od analogicznego eksperymentu prowadzonego w obecności PtO₂/XPhos. Niestety reakcje z Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂, alkinem **2a** i pozostałymi silanami były mniej efektywne ze względu na niższą konwersję reagentów. Próby optymalizacji warunków prowadzenia procesu poprzez podwyższenie temperatury nie przyniosły zamierzonego rezultatu.

Natomiast badania nad aktywnością katalizatora [CpRu(CH₃CN)₃][PF₆] wykazały, że reakcja boryloalkinu **2a** z silanami **1a** i **1b**, prowadzi do uzyskania drugiego izomeru syn-addycji, w którym grupa silylowa przyłączona jest do atomu węgla α (produkty **4aa** i **4ba**). W rezultacie otrzymano izomery α (*gem*) **4aa** oraz **4ab**. Wyniki te potwierdziły, iż staranne dobranie katalizatorów oraz warunków procesu hydrosilylowania pozwala selektywnie otrzymać izomery syn-addycji β -*E* oraz α stosując te same zestawy substratów.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono hydrosilylowanie wewnętrznych alkinów **2b-e** zawierających jako drugi podstawnik grupę borylową, silylową, arylową lub alkilową. W reakcji diboryloalkinu **2b** z silanami **1a-c** oraz **1f**, najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatora Pt(PPh₃)₄. Katalizator Karstedta również był efektywny, ale jedynie w temperaturze pokojowej, a próby jego wykorzystania w wyższej temperaturze prowadziły do spadku selektywności i tworzenia produktów ubocznych, najprawdopodobniej w wyniku rozkładu boryloalkinu **2b**.

Następnie zbadano reaktywność borylosilyloalkinu **2c** w obecności tych samych układów katalitycznych. W rezultacie otrzymano produkty **4**, w których grupa silylowa pochodząca od silanu przyłączyła się do atomu węgla α , związanego jednocześnie z grupą borylową. Próby otrzymania drugiego izomeru syn-addycji w obecności m. in. katalizatora [CpRu(CH₃CN)₃][PF₆] w reakcji z tym reagentem nie powiodły się. Reakcje prowadziły do mieszaniny produktów, często przy niskiej konwersji reagentów.

Dla reakcji z wewnętrznymi etynyloboranami, podstawionymi grupami arylową (**2d**) oraz alkilową (**2e**), najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatorów Karstedta oraz Pt(PPh₃)₄. Otrzymano produkty syn-addycji **4**, w których grupa silylowa przyłączyła się do atomu węgla α , związanego z podstawnikiem borylowym. Z drugiej strony użycie katalizatora

[CpRu(CH₃CN)₃][PF₆] dla addycji silanów **1c**, **f**, **g** do alkinów **2c** i **2d**, spowodowało powstanie drugiego izomeru syn-addycji **3**. Dla reakcji reagenta **2e** z silanami **1c** i **1g** zaobserwowano pozytywny wpływ podstawników siloksylowych na selektywność procesu. W obu tych przypadkach zostały otrzymane wyłącznie produkty **3ce** oraz **3ge**.

W ramach badań przetestowano także boryloalkin **2f** zawierający w swej strukturze grupy *izopropoksylo*we. Tego typu grupy estrowe są mniej stabilne od pochodnych pinakolowych, stąd ich modyfikacja jest trudniejsza. Niemniej jego hydrosililowanie trietylosilanem (**1a**) okazało się możliwe w obecności katalizatora Karstedta, a w rezultacie otrzymano produkt **4af** z wysoką wydajnością.

Podsumowując, opracowane w publikacji **H2** metody syntezy borylosililoalkenów z wykorzystaniem procesu hydrosililowania pozwoliły otrzymać i scharakteryzować w sumie 29 borylosililoalkenów, w tym 25 nieopisanych do tej pory w literaturze. Dla pięciu związków **3ba**, **4ba**, **3bb**, **3fb** i **6dc** określono po raz pierwszy struktury krystaliczne, które dodatkowo i jednoznacznie podkreśliły selektywność procesu hydrosililowania. Jak dotąd, jest to najszersza grupa otrzymanych na drodze jednego procesu pochodnych tego typu, jednocześnie najbardziej zróżnicowana pod względem strukturalnym. Warto podkreślić, że części z nich nie można otrzymać alternatywnymi metodami syntezy, opisanymi w literaturze naukowej.

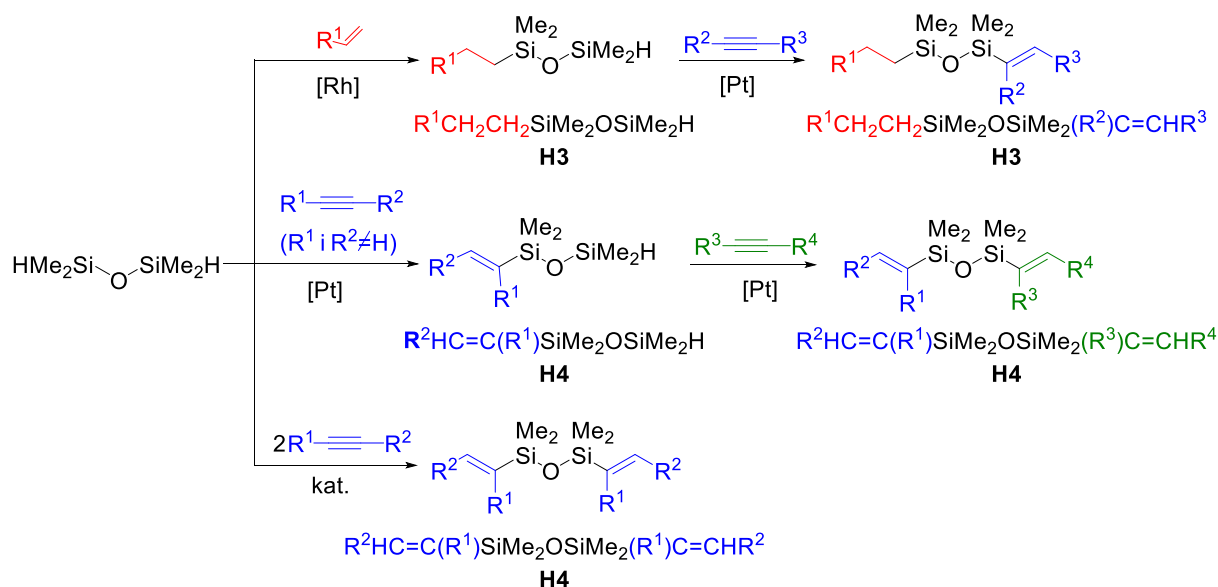
Określono także efektywność katalizatorów **I-V** w reakcjach poszczególnych zestawów reagentów. Dzięki ich wykorzystaniu możliwe było otrzymanie obu izomerów syn-addycji Si-H do terminalnych i wewnętrznych wiązań C≡C. PtO₂/XPhos oraz CpRu(CH₃CN)₃[PF₆] okazały się najbardziej efektywnymi układami dla hydrosililowania terminalnych boryloalkinów, prowadząc odpowiednio do produktów **3** i **4**. PtO₂/XPhos był z kolei bardziej selektywny od opisanego w literaturze układu PtCl₂/XPhos, w zakresie przetestowanych reagentów. Natomiast katalizator Karstedta sprawdził się w syntezie produktu **3ba**, otrzymanego w wyniku hydrosililowania sterycznie rozbudowanym trifenylosilanem (**1b**), w którym PtO₂/XPhos był zdecydowanie mniej selektywny. Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂ prowadził do otrzymania pożądanego produktu jedynie w reakcji boryloalkinu **2a** z trietylosilanem (**1a**).

Natomiast reakcje syn-addycji do wewnętrznych wiązań potrójnych zachodziły efektywnie w obecności katalizatorów Karstedta oraz Pt(PPh₃)₄ prowadząc selektywnie do produktów **4**. Katalizator CpRu(CH₃CN)₃[PF₆] dla wybranych przykładów pozwolił otrzymać drugi izomer syn-addycji (**3**). Taki dobór katalizatorów umożliwił otrzymanie różnych izomerów, z wysoką selektywnością i wydajnością. Szczegółowy opis procesu

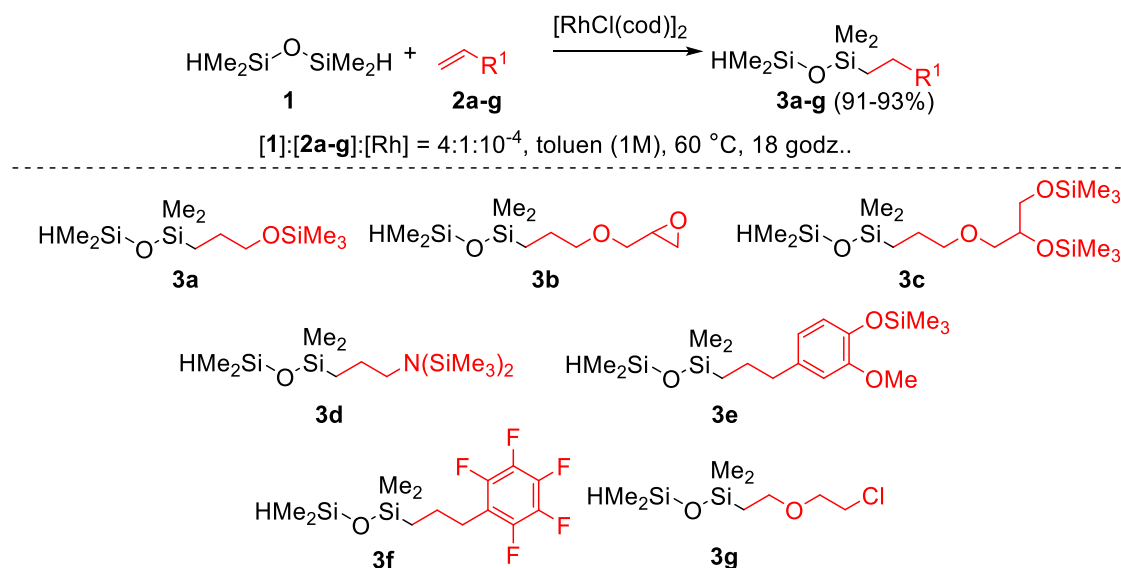
hydrosililowania uwzględniający tak szerokie spektrum reagentów, katalizatorów oraz oba procesy syn-addycji jest w literaturze naukowej rzadkością.

Opisane powyżej związki **3** i **4** stanowią bardzo użyteczne reagenty, które można modyfikować na drodze przekształceń typowych dla grupy borylowej i sililowej, a reakcja hydrosililowania zapewnia ich efektywną syntezę. Co więcej proces hydrosililowania i użyte w nim komercyjne reagenty i katalizatory zapewniają, iż metody syntezy są dostępne dla szerokiego grona odbiorców, powtarzalne i możliwe do przeprowadzenia w większej skali. Jest to kluczowe mając na uwadze ich przeznaczenie dla syntezy organicznej. Badania zawarte w niniejszej publikacji zostały wyróżnione graficzną prezentacją, umieszczoną na pierwszej, zewnętrznej stronie okładki (ang. outside front cover) czasopisma *Chemical Communications*.

W publikacjach **H3** oraz **H4** kontynuowano badania nad hydrosililowaniem związków zawierających wiązania C≡C. Opisano w nich hydrosililowanie alkinów oraz 1,3-dynów funkcyjnymi disiloksanami $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2H$ oraz $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2H$, uzyskanymi w wyniku hydrosililowania alkenów lub wewnętrznych alkinów 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem ($HSiMe_2OSiMe_2H$, **1**) (Schemat 3). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano i po raz pierwszy scharakteryzowano niesymetryczne disiloksany $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2(R^2)C=CHR^3$ oraz $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2(R^3)C=CHR^4$, zawierające odpowiednio grupy alkilowe i alkenylowe oraz dwie różne grupy alkenylowe.



Schemat 3. Synteza symetrycznych i niesymetrycznych disiloksanów na drodze hydrosililowania alkenów i alkinów 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem ($HSiMe_2OSiMe_2H$) oraz alkinów i 1,3-dynów funkcyjnymi disiloksanami $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2H$ oraz $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2H$ (**H3**, **H4**).



Schemat 4. Synteza disiloksanów $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a-g**) na drodze hydrosylilowania funkcyjnych alkenów **2a-g** 1,1,3,3-tetrametyldisiloksanem (**1**) (**H3**).

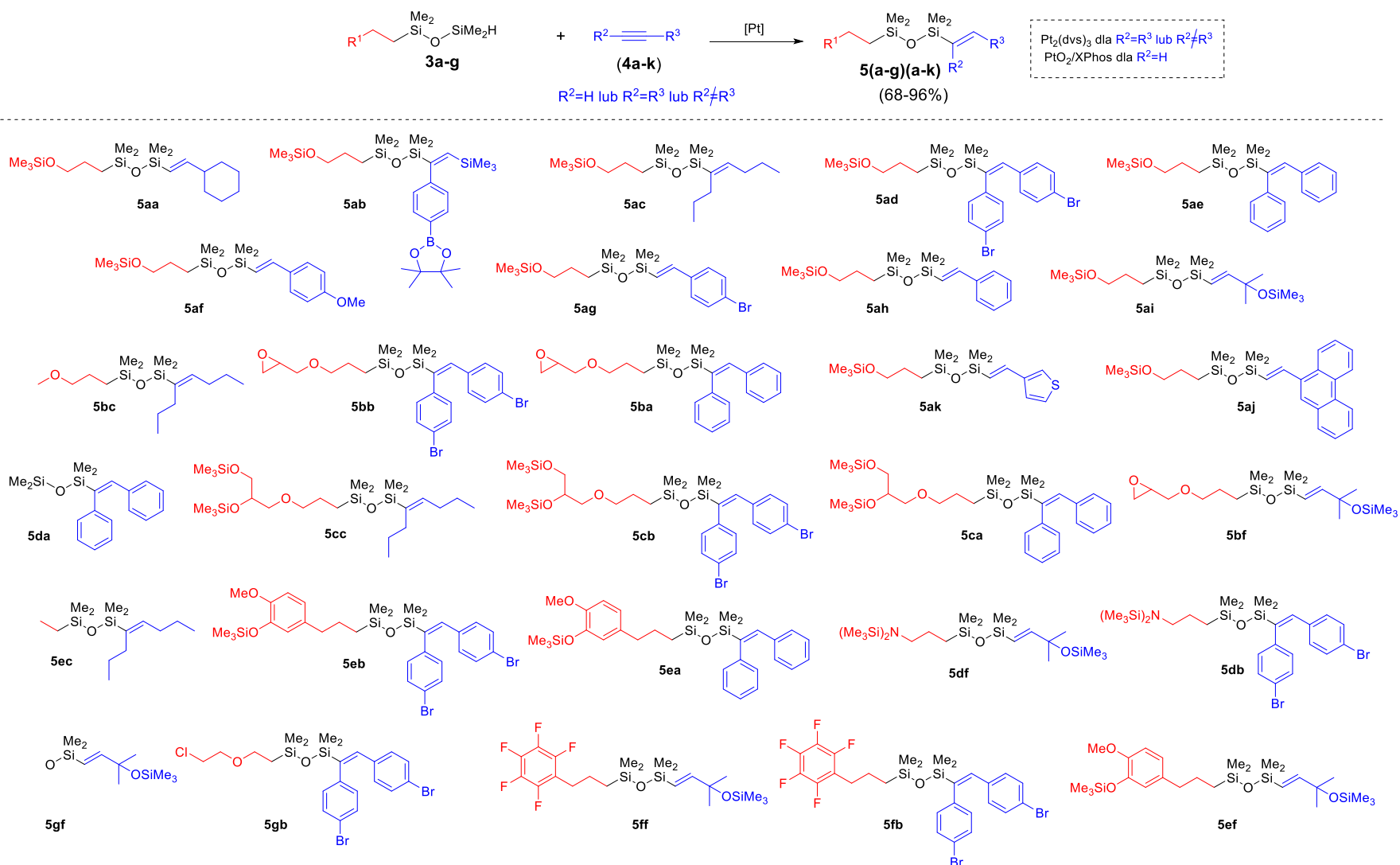
W publikacji **H4** otrzymano także symetryczne disiloksany $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^1)\text{C}=\text{CHR}^2$ z dwiema takimi samymi grupami alkenylowymi. Głównym celem przeprowadzonych prac było opracowanie prostej, bezpośredniej, łatwej do powtórzenia i zwiększenia skali, metody syntezy dwufunkcyjnych disiloksanów (zawierających szeroką gamę reaktywnych podstawników), które można zastosować m. in. jako środki sprzęgające, czy multifunkcyjne bloki budulcowe w syntezie materiałów hybrydowych.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono hydrosylilowanie funkcyjnych alkenów **2a-g** 1,1,3,3-tetrametyldisiloksanem (**1**) w obecności komercyjnie dostępnego katalizatora rodowego $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (Schemat 4). Jak wykazano we wcześniejszych badaniach, jego zastosowanie (w przeciwieństwie do katalizatorów Karstedta lub Wilkinsona ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)) pozwoliło przeprowadzić proces z doskonałą selektywnością.^{70, 71} Otrzymano produkty syn-addycji grupy Si-H do wiązania C=C, w których grupa silylowa przyłączona została do β -atomu węgla. Najlepsze rezultaty uzyskano, gdy użyto czterokrotnego nadmiaru disiloksanu **1**. Był on konieczny, aby selektywnie uzyskać produkt **3**, w którym konwersji uległo tylko jedno połączenie Si-H. Nieprzereagowany disiloksan **1** odzyskiwano w wyniku jego odparowania pod próżnią. Stosując niniejszą metodykę, otrzymano siedem pochodnych $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a-g**). W przypadku alkenów **2a** i **2c-e** grupy hydroksylowe i aminowe zablokowano z użyciem chlorotrimetylosilanu (TMSCl) przed przeprowadzeniem procesu hydrosylilowania, gdyż dezaktywowały one katalizator lub powodowały powstawanie produktów ubocznych.

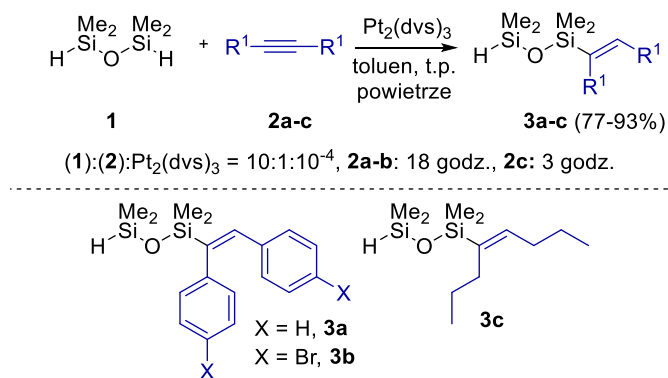
W ramach optymalizacji procesu, z wykorzystaniem techniki FT-IR *in situ*, pozwalającej monitorować przebieg procesu w czasie rzeczywistym, zbadano wpływ struktury disiloksanów **3a-g** na szybkość hydrosililowania difenyloacetyleny (**4a**), w obecności katalizatora Karstedta. Zaobserwowano, iż najszybsza konsumpcja siloksanu miała miejsce dla **3a** (2 godziny), natomiast najwolniejsza dla **3b** (ponad 7 godzin). Dla pozostałych reagentów czas reakcji wynosił od 3 do 6 godzin. Potwierdziło to, że rodzaj grup funkcyjnych ma istotny wpływ na szybkość procesu hydrosililowania.

W kolejnym kroku zbadano zakres i ograniczenia syntezy dwufunkcyjnych, niesymetrycznych pochodnych $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2(R^2)C=CHR^3$ (**5**) otrzymanych w wyniku hydrosililowania szerokiej grupy wewnętrznych i terminalnych alkinów (**4a-k**) (o zróżnicowanej strukturze i funkcjach) disiloksanami **3a-g** (Schemat 5). Procesy z wewnętrznymi alkinami były prowadzone w obecności katalizatora Karstedta, natomiast z terminalnymi w obecności PtO₂/XPhos. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano produkty **5** z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi. Bibliotekę uzyskanych produktów podsumowano na Schemacie 5. Możliwość otrzymania tak znacznej liczby strukturalnie różnorodnych produktów potwierdziła tolerancję obu zastosowanych katalizatorów dla bardzo szerokiej gamy funkcyjnych podstawników, jednoznacznie wskazując na uniwersalność i użyteczność procesu hydrosililowania w obszarze modyfikacji związków organicznych zawierających wiązania C≡C.

Opracowane wysoce wydajne metody syntezy pozwoliły otrzymać i scharakteryzować 29 nowych, dwufunkcyjnych, niesymetrycznych pochodnych $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2(R^2)C=CHR^3$ (**5**). Obecność nienasyconych wiązań C=C po jednej stronie siloksanu i reaktywnych ugrupowań z drugiej, czyni te związki bardzo atrakcyjnymi elementami konstrukcyjnymi o potencjalnym zastosowaniu jako środki sprzęgające, czy bloki budulcowe. Ponadto warto podkreślić, że otrzymane produkty $R^1CH_2CH_2SiMe_2OSiMe_2(R^2)C=CHR^3$ **5** są jedynymi przykładami związków tego typu opisanymi w literaturze naukowej, a proces hydrosililowania jedyną metodą jaką dotąd zastosowano do ich otrzymania. Badania zawarte w publikacji **H3** zostały wyróżnione graficzną prezentacją, umieszczoną na tylnej, zewnętrznej okładce (ang. outside back cover) czasopisma *Chemical Communications*.



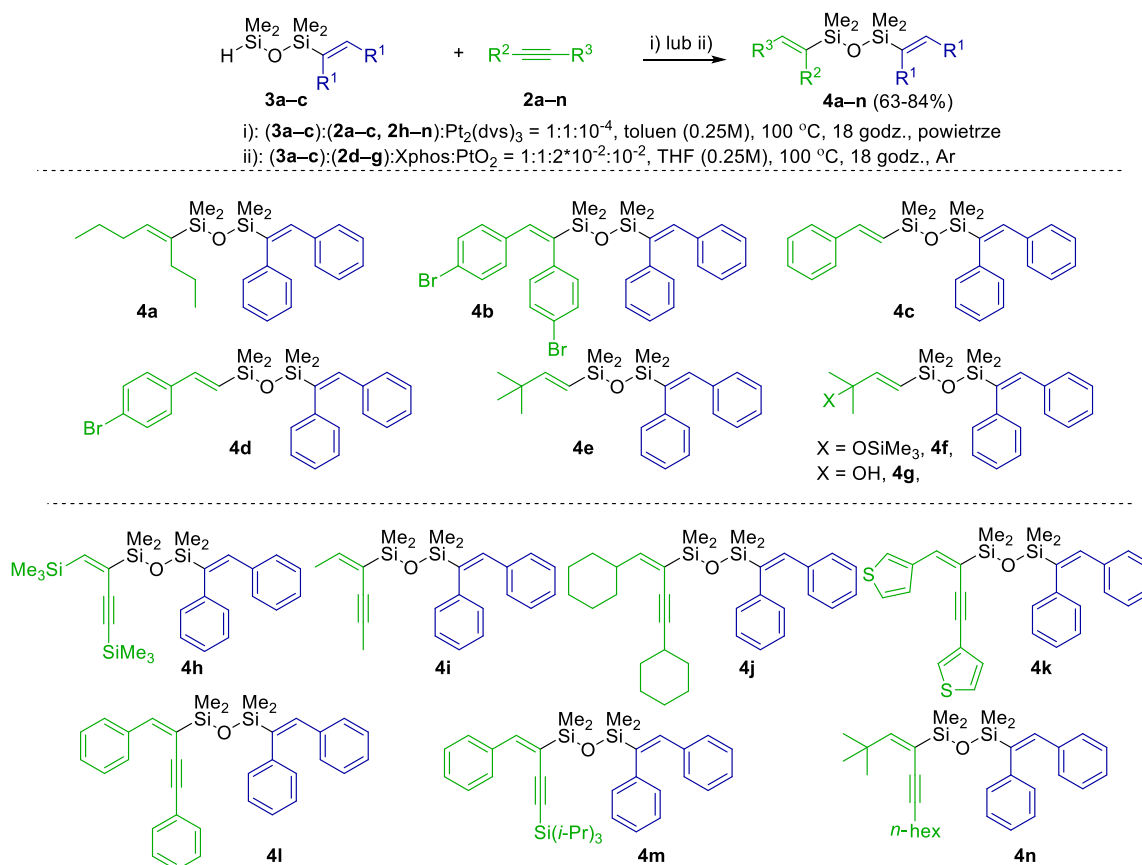
Schemat 5. Synteza disiloksanów $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^2)\text{C}=\text{CHR}^3$ (**5**) na drodze hydrosililowania alkinów **4a-k** disiloksanami $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a-g**) (**H3**).



Schemat 6. Synteza disiloksanów $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a-c**) na drodze hydrosililowania wewnętrznych alkinów **2a-c** disiloksanem **1** (**H4**).

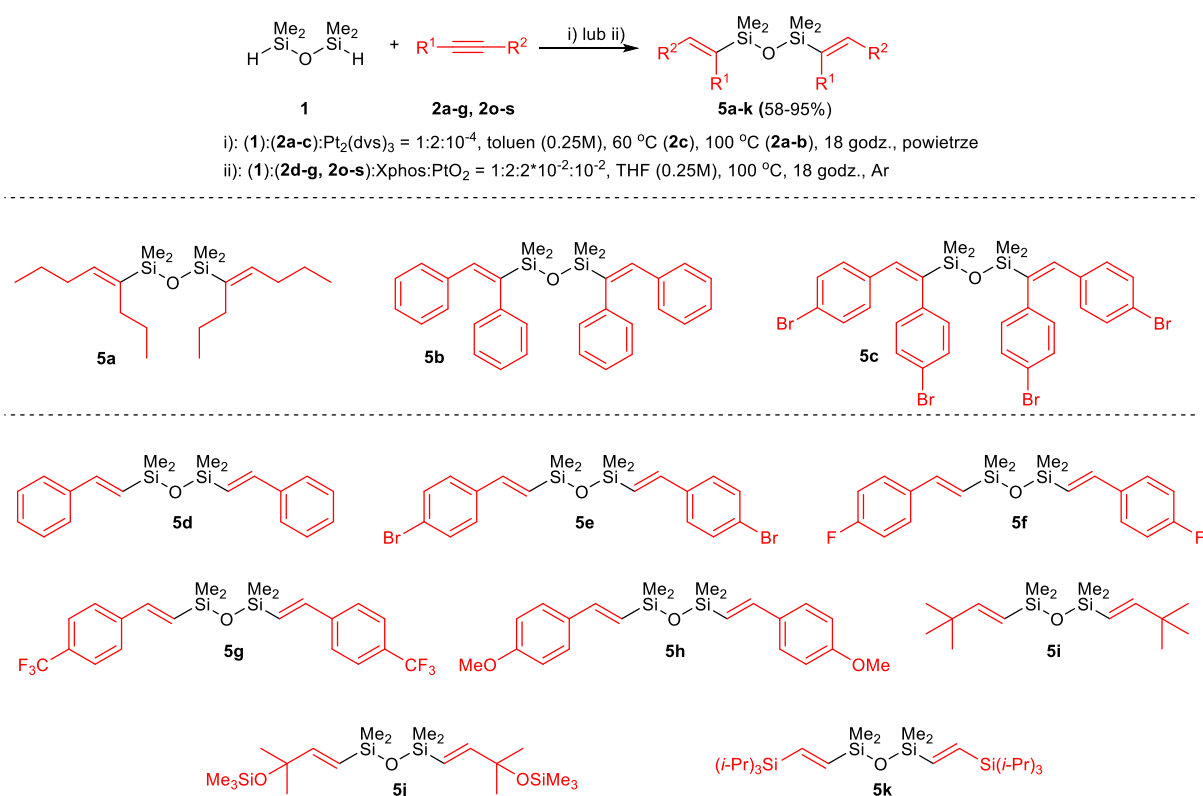
W publikacji **H4**, bazując na tej samej koncepcji przeprowadzono selektywną syntezę niesymetrycznych disiloksanów $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^3)\text{C}=\text{CHR}^4$ poprzez stopniowe hydrosililowanie wewnętrznych alkinów w pierwszym etapie i alkinów (terminalnych lub wewnętrznych) lub 1,3-diyń (symetrycznie lub niesymetrycznie podstawionych) w drugim używając 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu ($\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$, **1**). Procesy prowadzono w obecności sprawdzonych wcześniej w reakcjach hydrosililowania alkinów i 1,3-diyń katalizatorów Karstedta oraz $\text{PtO}_2/\text{XPhos}$. W rezultacie otrzymano nową rodzinę niesymetrycznych, dwufunkcyjnych siloksanów zawierających dwie różne grupy alkenylowe w strukturze, co w konsekwencji daje jeszcze więcej możliwości wykorzystania tych związków w syntezie organicznej i w chemii materiałowej.

Disiloksany $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a-c**) (Schemat 6) otrzymano w wyniku reakcji wewnętrznych alkinów (**2a-c**) z $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**1**). Zaobserwowano, że produkty monofunkcjonalizacji powstają z wysoką wydajnością, gdy użyty jest 10-krotny nadmiar disiloksanu **1** w obecności katalizatora Karstedta, w temperaturze pokojowej. Nadmiar disiloksanu był niezbędny dla selektywnego otrzymania zakładanego produktu, gdyż użycie jego mniejszej ilości prowadziło do tworzenia produktów $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^1)\text{C}=\text{CHR}^2$, powstałych w wyniku addycji obu grup Si-H do dwóch cząsteczek alkinów. Po zakończeniu reakcji nadmiar disiloksanu **1** był odzyskiwany z wykorzystaniem wysokiej próżni, natomiast czysty produkt wyizolowano poprzez filtrację przez silikażel. Disiloksany **3a-c** zostały otrzymane i scharakteryzowane po raz pierwszy i posłużyły w kolejnym etapie badań jako substraty w syntezie związków **4a-n** (Schemat 7). Warto dodać, że podjęto próby uzyskania analogicznych produktów na drodze reakcji disiloksanu **1** z terminalnymi alkinami, jednakże zakończyły się one niepowodzeniem.



Schemat 7. Synteza disiloksanów $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2(R^3)C=CHR^4$ (**4a-n**) na drodze hydrosililowania alkinów i 1,3-dienów **2a-n** disiloksanami $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2H$ (**3a-c**) (**H4**).

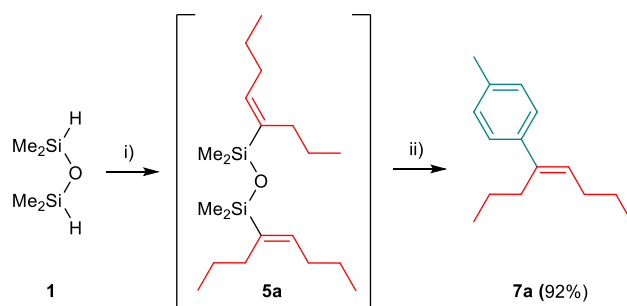
W kolejnym etapie badań disiloksany **3a-c** przereagowano z serią alkinów (terminalnych i wewnętrznych) oraz 1,3-dienów (symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych) (**2a-n**). Reakcje z wewnętrznymi alkinami oraz 1,3-dienami przeprowadzono stosując katalizator Karstedta, natomiast z terminalnymi alkinami w obecności PtO₂/Xphos. W rezultacie zsyntezowano szereg nowych, niesymetrycznych disiloksanów (**4a-n**) posiadających w swej strukturze dwie odmienne grupy alkenylowe lub jedną alkenylową i jedną enylnową. Użycie katalizatora Karstedta w syntezie związków **3a-c** oraz **4a-b**, **4h-n**, na drodze hydrosililowania wewnętrznych wiązań C≡C, pozwoliło przeprowadzić oba etapy modyfikacji disiloksanów w jednym naczyniu (metodą „one-pot”), przy użyciu tej samej porcji katalizatora. W tym celu przereagowano 4-oktyn (**2c**) z 10-krotnym nadmiarem disiloksanu **1** w obecności tego kompleksu, w temperaturze pokojowej. Po 3 godzinach potwierdzono całkowitą konwersję alkinu **2c**, a nadmiar disiloksanu **1** odparowano. Następnie dodano 1,2-difenyloetyn (**2a**) i toluen, a mieszaninę ogrzano do 100 °C. Po 18 godzinach otrzymano produkt **4a**.



Schemat 8. Synteza disiloksanów $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^1)\text{C}=\text{CHR}^2$ (**5a-k**) na drodze hydrosylilowania dwóch ekwiwalentów alkinów (**2a-g, 2o-s**) disiloksanem (**1**) (**H4**).

Wydajność tej metody realizowanej w jednym naczyniu reakcyjnym była zbliżona do wcześniej przeprowadzonej dwuetapowej. Taki sam eksperyment wykonano w celu otrzymania produktu **4m**. W tym przypadku hydrosylilowanie alkinu **2a** disiloksanem **1** w pierwszym etapie prowadzono w temperaturze pokojowej przez 18 godzin (tak jak to miało miejsce w przypadku metody dwuetapowej). Eksperymenty te są przykładem jak szczegółowa charakterystyka obszaru zastosowań danego katalizatora może wpłynąć na opracowanie bardziej optymalnych i zrównoważonych metod syntezy wybranych alkenylowych pochodnych związków krzemooorganicznych.

W ramach badań przeprowadzono także hydrosylilowanie dwóch cząsteczek tego samego alkinu disiloksanem **1**, w celu otrzymania symetrycznych związków $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{R}^1)\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{R}^1)\text{C}=\text{CHR}^2$ (**5a-k**) (Schemat 8). Niniejsze badania przeprowadzono by zaprezentować uniwersalność procesu hydrosylilowania w syntezie disiloksanów z alkenylowymi podstawnikami. Pozwoliło to uzupełnić również paletę znanych związków o nowe przykłady. W wyniku hydrosylilowania dwóch ekwiwalentów wewnętrznych alkinów disiloksanem **1** w obecności katalizatora Kartstedta, otrzymano nieopisane dotąd produkty **5a** i **5c** oraz znaną pochodną **5b**⁷².



i) (1):(2a):Pt₂(dvs)₃ = 1:2:10⁻⁴, THF (1M), 60 °C, 18 godz.;

ii) (5a):(6a):(TBAF):(Pd₂(dba)₃) = 1:2:4:3.5*10⁻², THF (0.1M), 60 °C, 18 godz.

Schemat 9. Jednonaczyniowa („one pot”) synteza **7a** na drodze reakcji hydrosililowania i) oraz krzyżowego sprzęgania ii) (**H4**).

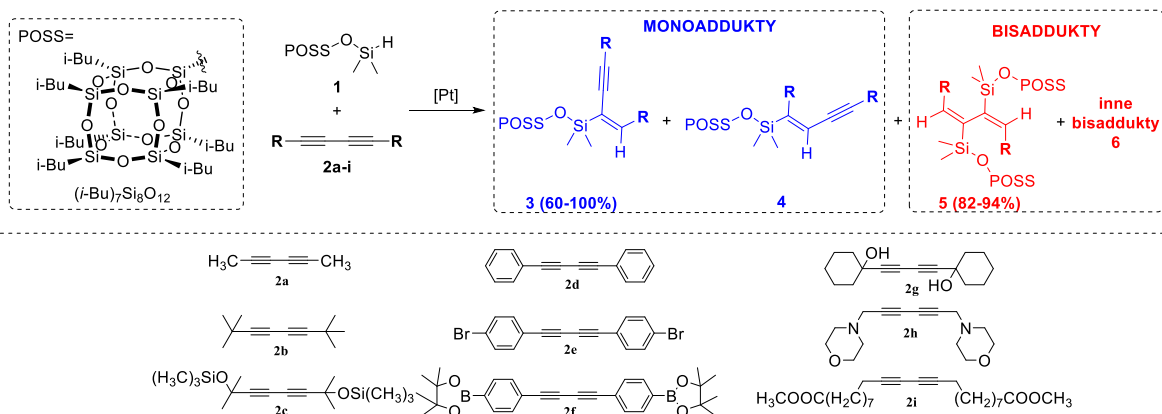
Dla pochodnej **5b** określono strukturę krystaliczną, która jest pierwszym przykładem związku tego typu zgłoszonym do bazy Cambridge Structural Database (CSD). Także disiloksany **5g**, **5j** i **5k**, otrzymane w wyniku reakcji z terminalnymi alkinami w obecności PtO₂/Xphos, zostały uzyskane i w scharakteryzowane po raz pierwszy. Dla związków **5e** i **5g** zostały określone struktury krystaliczne, które są pierwszymi zgłoszonymi do CSD.

Otrzymanie symetrycznych disiloksanów umożliwiło zaprezentowanie potencjalnego zastosowania związków tego typu w syntezie organicznej. Dlatego też przeprowadzono reakcję disiloksanu **5a** z 4-jodotoluenem (**6a**) w obecności katalizatora palladowego Pd₂(dba)₃ (dba = dibenzylidenoaceton) oraz TBAF (TBAF = fluorek tetrabutylamoniowy). W rezultacie uzyskano produkt krzyżowego sprzęgania tych reagentów **7a** z 92% wydajnością. Przeprowadzono także syntezę związku **7a** w jednym naczyniu (metodą „one-pot”) na drodze następujących po sobie procesów hydrosililowania i sprzęgania, w wyniku czego otrzymano **7a** z doskonałą selektywnością (> 99%) i taką samą wysoką wydajnością izolacyjną (92%), jaką zaobserwowano w przypadku prowadzenia tych procesów w osobnych naczyniach (Schemat 9).

Podsumowując, w publikacji **H4** w wyniku hydrosililowania wewnętrznych alkinów disiloksanem **1** w pierwszym etapie i alkinów (terminalnych lub wewnętrznych) oraz 1,3-dynów disiloksanami **3a-c** w drugim, otrzymano 27 związków, z których 21 opisano po raz pierwszy (**3a-c**, **4a-n**, **5a, c, g, j, k**). Ponadto określono struktury krystaliczne związków **5b**, **5e** i **5g**, które stanowią jedyne przykłady związków tego typu zgłoszone do bazy Cambridge Structural Database. Na przykładzie disiloksanu **5a** zaprezentowano zastosowanie opisanych związków w syntezie organicznej. W wyniku reakcji tego związku z 4-jodotoluenem otrzymano produkt krzyżowego sprzęgania **7a** z 92% wydajnością. Proces ten przeprowadzono na drodze dwustopniowej syntezy z izolacją poszczególnych produktów,

jak i metodą „one pot”. Opisane w publikacji **H4** niesymetryczne disiloksany $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2(R^3)C=CHR^4$ są pierwszymi związkami tego typu opisanymi w literaturze, natomiast proces hydrosililowania jedyną metodą zastosowaną w ich syntezie. Ponadto, w przeprowadzonych badaniach proces hydrosililowania wykorzystano w syntezie symetrycznych disiloksanów $R^2HC=C(R^1)SiMe_2OSiMe_2(R^1)C=CHR^2$, potwierdzając jego użyteczność także w syntezie tego typu pochodnych. Uzupełniono znaną paletę związków o nowe przykłady, określono pierwsze struktury krystaliczne dla wybranych przykładów. Warto także podkreślić, iż hydrosililowanie alkinów i 1,3-dienów 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem prowadzone w obecności katalizatorów Karstedta (dla wewnętrznych wiązań $C\equiv C$) oraz $PtO_2/XPhos$ (dla terminalnych wiązań $C\equiv C$), okazało się najbardziej wszechstronną i tolerującą bardzo wiele grup funkcyjnych metodą prowadzącą do najbogatszej rodziny funkcyjnych disiloksanów. Zaletą tej metody jest również to, iż wykorzystuje ona handlowo dostępne odczynniki i katalizatory.

W publikacji **H5** opisano badania nad hydrosililowaniem 1,3-dienów, w których jako czynnik sililujący wykorzystano poliedryczne oligosilsekwoksany (POSS). POSS są atrakcyjnymi układami, które wzbudzają duże zainteresowanie świata nauki i przemysłu. Wynika to z ich unikatowej struktury, właściwości jakimi się charakteryzują, jak i różnorodnych obszarów zastosowań. By zbadać ich realny potencjał konieczne jest jednak opracowanie wysoce efektywnych metod syntezy, pozwalających otrzymać szerokie spektrum pochodnych o różnych strukturach i funkcjach. Dlatego też uzasadnionym wydaje się podjęcie tematu badawczego związanego z preparatyką ich nowych pochodnych, zwłaszcza wykorzystując tak wszechstronną i bezpośrednią metodę syntezy jaką jest proces hydrosililowania. W rezultacie, w niniejszym artykule postanowiliśmy sprawdzić, czy możliwe jest przeprowadzenie selektywnej funkcjonalizacji symetrycznych 1,3-dienów silsekwoksanem $(HSiMe_2O)(i-Bu)_7Si_8O_{12}$ (**1**) (Schemat 10). Pomimo tego, iż docelowe but-3-en-1-yny i 1,3-butadieny z ugrupowaniem silsekwoksanowym nie były uzyskane do momentu publikacji tej pracy, niemniej z doniesień literaturowych jasno wynika, że związki zawierające sprzężone wiązania nienasycone, z naukowego punktu widzenia są niezwykle ciekawymi układami i mogłyby znaleźć zastosowanie w wielu obszarach nauki m.in. w tym związanym z optoelektroniką. Co więcej związki tego typu nie mogą być otrzymane metodami, które zostały wcześniej wykorzystane w syntezie alkenylo-podstawionych silsekwoksanów lub silanów, takich jak sililujące sprzężanie, reakcje Wittiga, metateza, czy sprzężanie Hecka. Stąd wybór hydrosililowania jako metody ich syntezy jest jak najbardziej uzasadniony.



Schemat 10. Hydrosililowanie jednego i obu wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ w symetrycznych 1,3-diyinach **2a-i** silseskwioksanem $(\text{HSiMe}_2\text{O})(i\text{-Bu})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**) (**H5**).

W ramach przeprowadzonych prac w publikacji **H5**, zbadano 9 zróżnicowanych strukturalnie buta-1,3-diyनों (**2a-i**), w obecności homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów Karstedta, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, PtO_2 oraz Pt/SDB . Stwierdzono, że selektywność procesu hydrosililowania silnie zależała od struktury 1,3-diyनों. Hydrosililowanie obciążonych sterycznie diyनों **2b**, **2c**, **2f** w obecności katalizatora Karstedta, z użyciem stechiometrycznej ilości reagentów prowadziło do tworzenia niemalże wyłącznie produktów addycji Si-H do jednego wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ (**3b**, **3c**, **3f**, 91-100%).

Addycja do obu wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ w obecności tego samego katalizatora zachodziła selektywnie jedynie dla 1,3-diynu **2g**, natomiast nie zaobserwowano tworzenia się produktów **5b** oraz **5c**. Natomiast hydrosililowanie buta-1,3-diyनों **2a**, **2d**, **2e**, **2f**, **2h**, **2i** w obecności katalizatora Karstedta, dało mieszaniny produktów addycji do jednego (**3**) i do obu (**5**) wiązań potrójnych, w których te pierwsze otrzymywano z selektywnością 60-95%. Dla produktów **3a** i **3e** wyższą selektywność zaobserwowano, gdy użyto mniej aktywny katalizator $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Heterogeniczne katalizatory PtO_2 oraz Pt/SDB wykazały zbliżoną efektywność do katalizatora Karstedta w syntezie związku **3f**.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono hydrosililowanie obu wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ w 1,3-diynach **2a**, **2d-i** w celu uzyskania buta-1,3-dienów **5**. W procesach tych stosunek molowy silseskwioksanu **1** do diyनों **2** wynosił 2:1. Reakcje prowadzone były w obecności katalizatora Karstedta, który okazał się być najlepszym układem dla wszystkich badanych reagentów. Użycie niestechiometrycznych ilości substratów było konieczne jedynie w reakcjach z 2,4-heksadiynem (**2a**). W przypadku monoaddycji, 10-krotny nadmiar diynu **2a** był konieczny w celu wyeliminowania równoległego tworzenia się produktu **5a**. Po całkowitej konsumpcji silseskwioksanu **1**, nadmiar diynu **2a** usunięto z mieszaniny poreakcyjnej poprzez

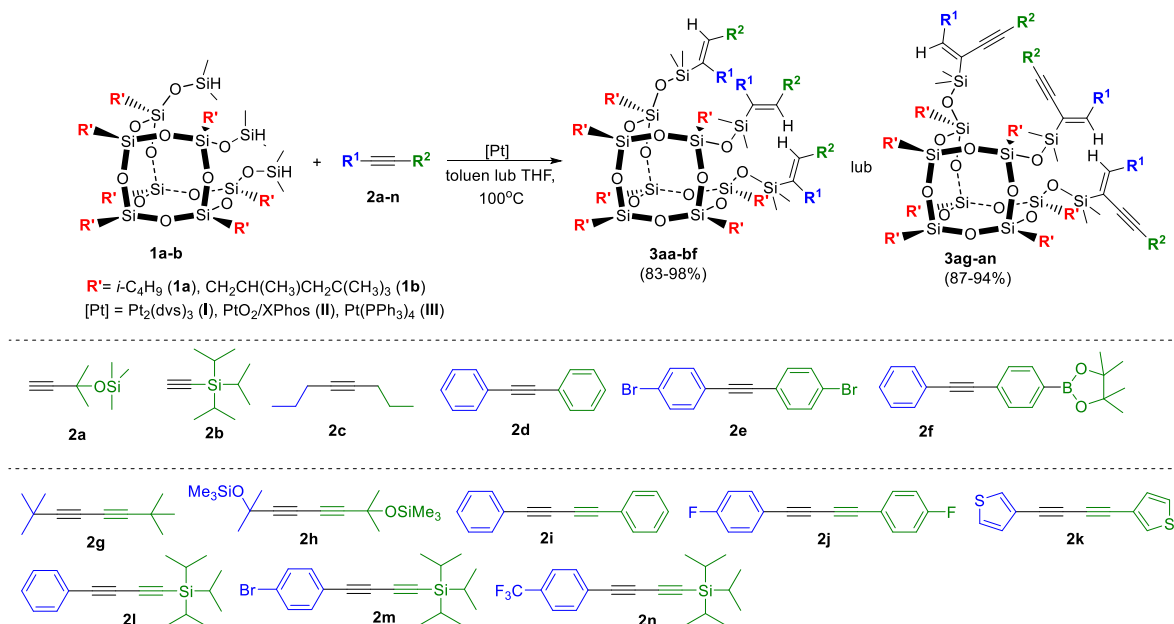
jego odparowanie pod próżnią. Natomiast w syntezie bisadduktu **5a**, konieczne było użycie 2,3 ekwiwalenta silseskwioksanu **1**. Dzięki zoptymalizowanym warunkom syntezy oba związki wyizolowano i w pełni scharakteryzowano.

Podsumowując w artykule **H5** opisano po raz pierwszy wysoce wydajną metodę syntezy nowych 3-buten-1-ynów (**3**) i buta-1,3-dienów (**5**), zawierających w swojej strukturze poliedryczny oligosilseskwioksan. Otrzymane produkty to związki hybrydowe posiadające unikatową strukturę oraz wynikające z niej właściwości fizykochemiczne. Mogą one ulegać dalszym transformacjom i stać się blokami budulcowymi dla bardziej złożonych układów. Oprócz reaktywnych wiązań podwójnych i potrójnych część z otrzymanych związków posiada różnorodne grupy funkcyjne co wskazuje na potencjał opisanej metody w obszarze syntezy szerokiej palety pochodnych o różnej budowie i funkcjonalizacji. W wyniku prac otrzymano i scharakteryzowano 16 nowych związków. Warto podkreślić, że do chwili obecnej są to jedyne przykłady związków tego typu opisanych w literaturze naukowej, a proces hydrosililowania 1,3-dienów jest jedyną metodą ich syntezy.

W publikacji **H6** kontynuowano badania związane z chemią silseskwioksanów. Opisano w niej hydrosililowanie alkinów (terminalnych i wewnętrznych) i 1,3-dienów (symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych) niecałkowicie skondensowanymi oligosilseskwioksanami $(\text{HSiMe}_2\text{O})_3\text{R}'_7\text{Si}_7\text{O}_9$ (gdzie $\text{R}' = i\text{-Bu}$ (**1a**), $i\text{-Oct}$ (**1b**)). W rezultacie otrzymano szereg nowych związków o wzorze ogólnym $(\text{RSiMe}_2\text{O})_3\text{R}'_7\text{Si}_7\text{O}_9$ (**3**) (Schemat 11), zawierających w strukturze trzy grupy alkenylowe lub enynylowe.

Trójfunkcyjne silseskwioksany $(\text{RSiMe}_2\text{O})_3\text{R}'_7\text{Si}_7\text{O}_9$ (IC-POSS) oparte są na sześciennym rdzeniu krzemowo-tlenowym, w którym znajduje się jeden niedomknięty narożnik. Dlatego też z jednej strony wykazują one właściwości zbliżone do całkowicie skondensowanych poliedrycznych oligosilseskwioksanów, z drugiej także odmienne cechy. Na przykład IC-POSS charakteryzuje doskonała stabilność termiczną, zbliżoną do POSS, jednak ze względu na niską symetrię cząsteczek ich temperatury topnienia są znacznie niższe. Brak symetrii ogranicza również ich krystaliczność, przez co są znacznie lepiej rozproszone w matrycach polimerowych w porównaniu do całkowicie skondensowanych POSS, które są bardziej podatne na agregację.

Większość IC-POSS opisanych w literaturze otrzymano na drodze hydrosililowania alkenów, podczas gdy hydrosililowanie alkinów oraz 1,3-dienów nie zostało dotąd opisane, pomimo ogromnego potencjału tego przekształcenia w porównaniu z modyfikacją olefin, które wynika chociażby z możliwości wprowadzenia 3, 6 lub nawet większej liczby grup



Schemat 11. Hydrosylilowanie alkinów **2a-f** i 1,3-diyków **2g-h** silseskwioksanami (HSiMe₂O)₃R'₇Si₇O₉ (gdzie R' = *i*-Bu (**1a**), *i*-Oct (**1b**) (**H6**)).

funkcyjnych do struktury IC-POSS. Dlatego też zdecydowano się podjąć niniejszą tematykę badawczą.

W pierwszym kroku zbadano hydrosylilowanie terminalnych alkinów **2a-b** silseskwioksanami **1a-b** (różniącymi się od siebie podstawnikami R i przez to właściwościami fizycznymi). Hydrosylilowanie **2a** z silseskwioksanami **1a-b** przeprowadzone w obecności katalizatora Karstedta, pozwoliło otrzymać produkty **3aa** i **3ba** z selektywnościami 91 i 88%. Selektywność syntezy **3aa** została poprawiona do 97%, gdy stosowano układy PtO₂/XPhos oraz Pt(PPh₃)₄. Zbliżone wyniki otrzymano z wykorzystaniem silseskwioksanu **1b**. Natomiast dla hydrosylilowania etynylotri(*izopropyl*)silanu (**2b**) oraz wewnętrznych alkinów **2c-2f** najbardziej efektywny okazał się najbardziej aktywny katalizator Karstedta.

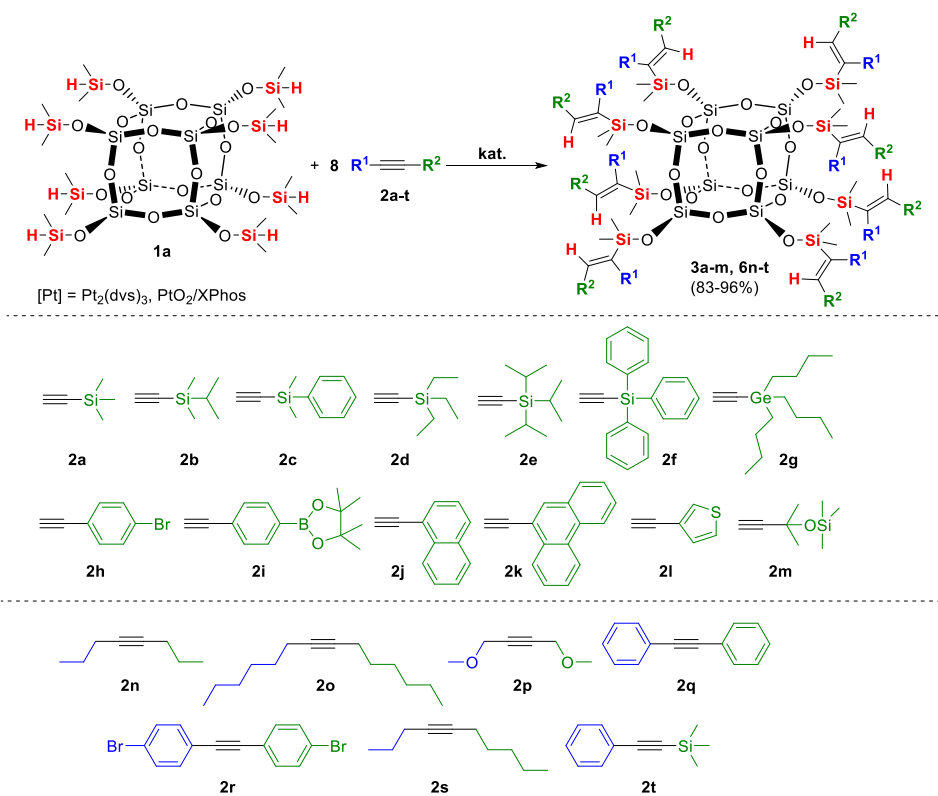
Zachęteni wynikami hydrosylilowania alkinów, przeprowadziliśmy hydrosylilowanie symetrycznych i niesymetrycznych buta-1,3-diyków (**2g-n**). Wyzwaniem w tym obszarze badań było selektywne przeprowadzenie hydrosylilowania jednego wiązania potrójnego w 1,3-diyku i wyeliminowanie addycji do drugiego wiązania, które prowadziłoby do układów oligomerycznych lub cyklicznych. Hydrosylilowanie 1,3-diyków (**2g**) i (**2h**) silseskwioksanem **1a** przeprowadzono w obecności katalizatora Karstedta ze stechiometrycznymi ilościami reagentów - [**1a**]:[**2g** lub **2h**] = 1:3. Stwierdzono, że w obu przypadkach reakcja prowadziła wyłącznie do produktów 1,2-syn-addycji grupy Si-H

do jednego wiązania $C\equiv C$. W przypadku regentów **2i-k** otrzymano mieszaniny produktów, w których obserwowano produkty addycji do obu wiązań podwójnych. Rozwiązaniem okazało się użycie 12-krotnego nadmiaru 1,3-diyków i wzrost stężenia roztworu. Eksperymenty prowadzone w takich warunkach prowadziły do formowania się produktów monoaddycji **3ai-ak**, **3bi** z wysokimi wydajnościami. Nadmiar 1,3-diyków użytych w reakcji efektywnie usunięto metodą chromatografii błyskawicznej (Flash). Natomiast w przypadku testów z 1-sililo-4-arylo-1,3-diykami (**2l-n**), zaobserwowano, że obecność grup sililowych w strukturze 1,3-diyku korzystnie wpływa na selektywność procesu. Spowodowała ona, że addycja do pierwszego wiązania potrójnego (niepodstawionego grupą sililową) zachodziła znacznie efektywniej. Grupa sililowa wpłynęła na obniżenie reaktywności wiązania potrójnego, z którym była związana. W rezultacie otrzymano produkty **3al-an** z bardzo dobrymi wydajnościami.

W ramach badań określono właściwości termiczne większości z otrzymanych produktów, które scharakteryzowano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termogravimetrycznej (TGA). Wyniki analizy DSC przeprowadzone w zakresie od -50 do 100 °C wykazały, że dla wszystkich testowanych produktów nie obserwuje się żadnych przemian termicznych. Natomiast analiza TGA wykazała, że badane związki są wysoce stabilne termicznie. Najbardziej stabilnym związkiem spośród grupy zawierającej podstawniki alkenylowe był silseskwioksan **3ae** ($T_d^{5\%} = 355$ °C), natomiast z grupy zawierającej podstawniki enynylowe silseskwioksan **3bi** ($T_d^{5\%} = 337$ °C). Najniższą stabilność wykazały odpowiednio związki **3aa** ($T_d^{5\%} = 271$ °C) i **3ah** ($T_d^{5\%} = 200$).

Podsumowując w wyniku badań otrzymano 20 nieopisanych dotąd alkenylowych i enynylowych pochodnych silseskwioksanów $(RSiMe_2O)_3R'Si_7O_9$, które stanowią nową klasę nanometrycznych bloków budulcowych. Związki te lub ich pochodne, mogą być zastosowane w preparatyce zaawansowanych materiałów hybrydowych. Stanowią one pierwsze przykłady układów tego typu opisanych w literaturze naukowej. Natomiast proces hydrosililowania jest jedyną metodą, która została wykorzystana w ich syntezie. Badania zawarte w publikacji **H6** zostały wyróżnione graficzną prezentacją, umieszczoną na dodatkowej okładce (ang. supplementary journal cover) czasopisma *Inorganic Chemistry*.

W kolejnym etapie prac zbadano hydrosililowanie alkinów oraz 1,3-diyków oktasferokrzemianem $(HSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$ (**1a**), a uzyskane wyniki opisano w publikacjach **H7** oraz **H8**. Wielościenne oligosferokrzemiany $(RSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$ (SPHS) są dobrze zdefiniowanymi, nanometrycznymi związkami hybrydowymi, które uznaje się za najmniejszą możliwą do otrzymania modelową cząsteczkę krzemionki. Ich struktura oparta jest na takim



Schemat 12. Synteza alkenylowych pochodnych sferokrzemianów **3a-m**, **6n-t**, na drodze hydrosylilowania alkinów **2a-t** sferokrzemianem (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**1a**) (**H7**).

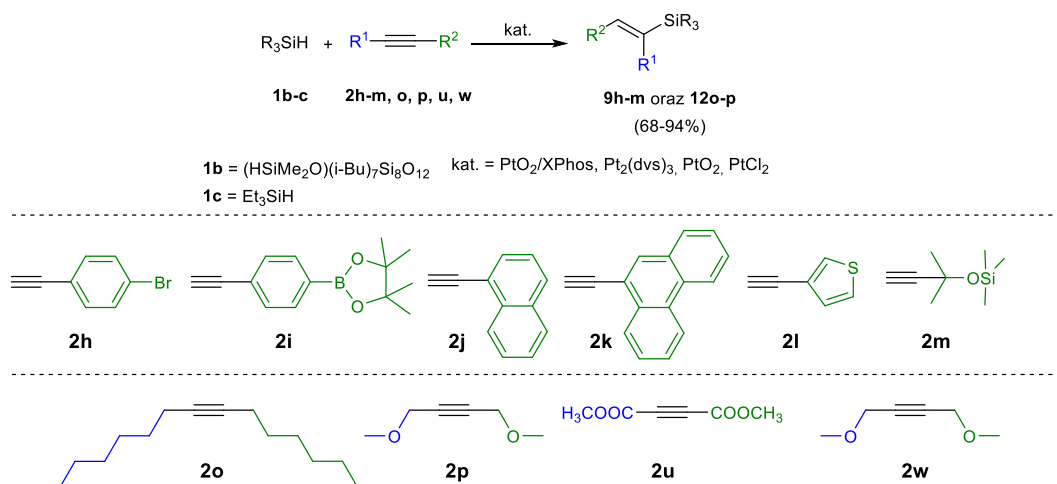
samym krzemowo-tlenowym, kubicznym rdzeniu jak poliedrycznych oligosilsekwioksanów, dlatego należą do tej samej rodziny związków, chociaż ze względu na odmienne metody syntezy i fakt, iż zawierają w swej strukturze atomy krzemu połączone z czterema atomami tlenu, wyodrębniane są z tej grupy i nazywane sferokrzemianami. W porównaniu do wcześniej omówionych monofunkcyjnych ((RSiMe₂O)R'₇Si₈O₁₂) i trójfunkcyjnych ((RSiMe₂O)₃R'₇Si₇O₉) silsekwioksanów, SPHS posiadają 8 jednakowych podstawników R, które warunkują ich właściwości. W przypadku pozostałych dwóch silsekwioksanów są one definiowane zarówno przez podstawniki R, jak i R'. Komercyjnie dostępne są jedynie dwa sferokrzemiany: (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**1a**) i (H₂C=CHSiMe₂O)₈Si₈O₁₂. Spośród nich, dzięki łatwej funkcjonalizacji na drodze hydrosylilowania znacznie bardziej rozpowszechnionym jest (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**1a**). Użycie tego związku w różnych obszarach nauki, zostało opisane w ponad 400 artykułach i patentach. Pomimo tak znacznej ilości badań dotyczącej układów otrzymanych na drodze hydrosylilowania alkenów, w literaturze naukowej w momencie publikacji niniejszego artykułu znane były jedynie trzy doniesienia opisujące redukcję wiązań potrójnych węgiel-węgiel sferokrzemianem (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**1a**). W badaniach tych w każdym przypadku otrzymano mieszaniny izomerów.⁷³⁻⁷⁵ Natomiast wybrane,

sferokrzemiany z monopodstawionymi grupami alkenylowymi były zsyntezowane m.in. na drodze sililującego sprzęgania sferokrzemianu $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ z alkenami (styrenem, 1-heksenem, winylotrimetylosilanem, allilotrimetylosilanem, eterami winylowymi, 1-winylo-2-pirolidynonem, siarczkiem *tert*-butylowinyłu).⁷⁶ Fakt ten obok braku skutecznych procedur hydrosililowania alkinów sferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1a**) skłonił nas do podjęcia tematyki badawczej związanej z syntezą nowych alkenylowych pochodnych oktasferokrzemianów na drodze hydrosililowania alkinów (Schemat 12).

W wyniku badań wykazano, że reakcje $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1a**) z terminalnymi etynylosilanami **2a-f** zachodzą z wysoką selektywnością w obecności katalizatora Karstedta. Dla $(\text{SiMe}_3(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**3a**) określono strukturę krystaliczną. Następnie zbadano pochodne zawierające grupy germylowe. Jednak w przypadku reakcji z tributylotynylogermananem (**2g**) w obecności tego samego katalizatora otrzymano mieszaninę izomerów. Zmiana sposobu przeprowadzenia reakcji polegająca na stopniowym dodatku germananu **2g**, w odstępach czasowych, zakończyła się sukcesem i założony produkt otrzymano z 96% selektywnością. W ten sam sposób przeprowadzono hydrosililowanie alkinu **2h**, jednak w tym przypadku nie osiągnięto zamierzonego rezultatu. Dlatego przetestowano katalizatory $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, PtO_2 , $\text{PtCl}_2/\text{XPhos}$. Wykazano, że ich użycie także prowadziło do otrzymania mieszaniny produktów lub niecałkowitej konwersji reagentów. Natomiast selektywne formowanie się produktów dla reakcji terminalnych alkinów **2h-l** zapewnił katalizator $\text{PtO}_2/\text{XPhos}$.

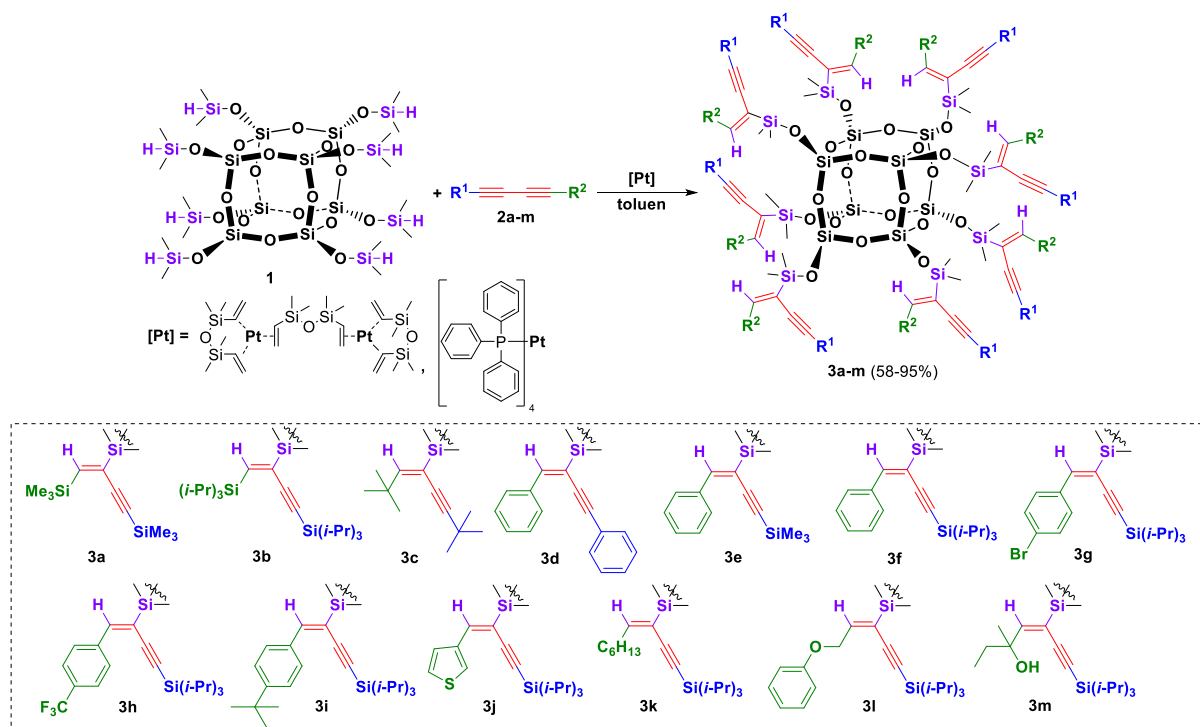
W następnym kroku przeprowadzono hydrosililowanie symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych alkinów **2n-t** w obecności katalizatora Karstedta, które prowadziło do otrzymania sferokrzemianów z dwupodstawionymi grupami alkenylowymi **6n-t**. Warto podkreślić, że ta grupa związków nie może być bezpośrednio otrzymana alternatywnymi metodami opisanymi w literaturze, takimi jak sililujące sprzęganie, metateza, reakcje Hecka, czy Wittiga.

W ramach prac, dla uproszczenia badań nad doбором warunków reakcji w procesie hydrosililowania alkinów oktasferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1a**), przeprowadzono optymalizację dla prostszych modeli takich jak $(\text{HSiMe}_2\text{O})(i\text{-Bu})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1b**) i trietylosilan (**1c**) (Schemat 13). W tym przypadku poza wcześniej opisanymi układami katalitycznymi, efektywne okazały się także katalizatory PtO_2 oraz PtCl_2 dla reakcji trietylosilanu **1c** odpowiednio z alkinami **2u** i **2w**. Eksperymenty te stały się doskonałym źródłem informacji o przebiegu procesu hydrosililowania wybranych alkinów, a także dostarczyły szereg nieopisanych dotąd związków: **9h-m** oraz **12o-p**.



Schemat 13. Hydrosililowanie alkinów (**2h-m, o, p, u, w**) silseskwioksanem (**1b**) oraz trietylosilanem (**1c**), (**H7**).

Podsumowując w artykule **H7** raz pierwszy opisane kompleksowe badania nad hydrosililowaniem szerokiej gamy alkinów sferokrzemianem (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**1a**). W ramach badań określono wpływ parametrów i struktury reagentów na efektywność procesu, co umożliwiło opracowanie wszechstronnej i selektywnej metoda syntezy 20 alkenylowych pochodnych oktasferokrzemianów (**3a-m, 6n-t**), w tym 18 po raz pierwszy. Ponadto określono molekularną strukturę związku (Me₃Si(H)C=C(H)SiMe₂O)₈Si₈O₁₂ (**3a**) Metoda ta stanowi znakomite narzędzie do syntezy rozgałęzionych związków opartych o kubiczny rdzeń oktafunkcyjnego sferokrzemianu. Ponadto zsyntezowano 10 nowych związków (**9h-m, 12o-p**) na drodze hydrosililowania alkinów silseskwioksanem (HSiMe₂O)(i-Bu)₇Si₈O₁₂ (**1b**) oraz trietylosilanem (**1c**). Określono zakres stosowania katalizatorów platynowych (kat. Karstedta, PtO₂/XPhos, PtO₂, PtCl₂) w opisanych powyżej reakcjach alkinów ze związkami krzemoorganicznymi (**1a-c**). Tak jak to miało miejsce w przypadku wcześniejszych badań w reakcjach z wewnętrznymi alkinami, etynylosilanami oraz germanami, najbardziej efektywny okazał się katalizator Karstedta, a dla addycji Si-H do terminalnych wiązań C≡C PtO₂/XPhos. Z użyciem katalizatora PtO₂ otrzymano produkt hydrosililowania wewnętrznego alkinu H₃COOC≡CCOOCH₃ trietylosilanem. Analogiczne reakcje z silseskwioksanem (HSiMe₂O)(i-Bu)₇Si₈O₁₂ oraz sferokrzemianem (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ prowadziły do złożonej mieszaniny produktów. Pozostałe katalizatory nie były aktywne w tej reakcji. Natomiast w reakcji wewnętrznego alkinu ClCH₂C≡CCH₂Cl z trietylosilanem produkt hydrosililowania otrzymany został wyłącznie w obecności PtCl₂. Reakcje z silseskwioksanem (HSiMe₂O)(i-Bu)₇Si₈O₁₂ oraz sferokrzemianem (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ były nieselektywne.



Schemat 14. Synteza sferokrzemianów **3a-m** na drodze hydrosylilowania 1,3-diyków **2a-m** sferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**), (**H8**).

Osiągnięte rezultaty w obszarze hydrosylilowania alkinów, pozwoliły podjąć kolejne wyzwanie jakim było hydrosylilowanie symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych buta-1,3-diyków (**2a-m**) oktaodorosferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**1**), w obecności komercyjnie dostępnych katalizatorów Karstedta i Pt(PPh₃)₄. (Schemat 14). Wyniki badań dotyczące tego aspektu zostały opisane w publikacji **H8**.

W wyniku prac otrzymano związki **3a-m**, z wydajnościami w zakresie 58-95%. Posiadają one w swej strukturze wiązania podwójne i potrójne oraz inne grupy funkcyjne (np. Br, F, OH, SiR₃), co czyni je wysoce pożądanymi blokami budulcowymi dedykowanymi syntezie zaawansowanych materiałów. W pierwszym etapie zbadano hydrosylilowanie symetrycznego 1,4-bis(trimetylosililo)buta-1,3-diyku (**2a**) w obecności katalizatora Karstedta i Pt(PPh₃)₄. Zaobserwowano, iż wraz z obniżaniem temperatury procesu jego selektywność wzrasta. Produkt **3a** otrzymano selektywnie w obecności wyższego stężenia katalizatora Pt(PPh₃)₄ (40 °C, 72 godziny), stosując 16 ekwiwaleatów 1,3-diyku **2a** w stosunku do jednego ekwiwalentu sferokrzemianu **1**. Zoptymalizowane warunki pozwoliły na otrzymanie pożądanego produktu **3a** z bardzo dobrą wydajnością izolacyjną (80%). Zbliżone warunki reakcji zostały zastosowane dla hydrosylilowania 1,4-difenylobuta-1,3-diyku (**2d**). Hydrosylilowanie bardziej sterycznie zatłoczonych 1,4-bis(tri(*iz*opropyl)sililo)buta-1,3-diyku

(**2b**) i 2,2,7,7-tetrametylookta-3,5-diyneu (**2c**) okazało się mniej wymagające. Użycie niskiego stężenia katalizatora Karstedta, ilości reagentów w stosunku [**1**]:[**2b** lub **2c**] = 1:8, w temperaturze 100 °C, w znacznie krótszym czasie (7 i 16 godzin odpowiednio dla **2b** i **2c**), otrzymano zakładane produkty niemalże ilościowo.

Następnie zbadano hydrosililowanie szeregu niesymetrycznych buta-1,3-diyneu **2e-2m** posiadających grupę tri(*izopropyl*)sililową w swej strukturze. Procesy prowadzono w obecności katalizatora Karstedta, przy stosunku reagentów [**1**]:[**2**] = 1:8, w temperaturze 100 °C. W ich rezultacie otrzymano selektywnie produkty **3e-m**. Postęp procesu hydrosililowania powyższych reagentów monitorowano w czasie rzeczywistym za pomocą spektroskopii FT-IR *in situ* (poprzez śledzenie zmian w obszarze pasma 880-930cm⁻¹, przypisanego do drgań rozciągających wiązania Si-H). Zastosowanie tej metody analitycznej było kluczowe dla określenia czasu potrzebnego do uzyskania całkowitej konwersji reagentów. Zaobserwowano, iż dla **2k** reakcja zakończyła się po 5 godzinach i 40 minutach, natomiast dla **2j**, **2l** i **2m** do pełnej konwersji potrzeba było 10-11 godzin. W przypadku hydrosililowania związku **2f** proces zakończył się po 17 godzinach. Niższe szybkości reakcji (22-31 godzin) stwierdzono dla hydrosililowania 1,3-diyneu **2e**, **2g-i**. Wykresy kinetyczne uzyskane z pomiarów FT-IR *in situ* wskazały, że po dodaniu katalizatora do mieszaniny reakcyjnej i ogrzaniu nastąpiło szybkie zużycie reagentów (62-76%), po czym szybkości reakcji nieznacznie obniżały się z powodu niższego stężenia reagentów. Podobne tendencje zaobserwowano dla hydrosililowania 1,3-diyneu **2b** i **2c**. Natomiast hydrosililowanie reagenta **2e** charakteryzowało się krótkim okresem inicjacji. 40% konwersji Si-H obserwowano w ciągu zaledwie 33 minut, po czym następowała konsumpcja reagentów w zbliżonym tempie. Monitorowano również hydrosililowanie diyneu **2f** i **2j** w obecności Pt(PPh₃)₄. Jednak ze względu na steryczne obciążenia struktur katalizatora, jak i reagentów, czas potrzebny do uzyskania pełnej konwersji wiązania Si-H wydłużył się o 9 godzin dla **2f** i 15 godzin i 30 minut dla diyneu **2j** w porównaniu z tymi samymi reakcjami prowadzonymi z użyciem katalizatora Karstedta.

Badania z wykorzystaniem techniki UV-Vis wykazały, że związki **3d**, **3i**, **3j**, **3k**, **3m** absorbują tylko w zakresie UV (200-400 nm), co jest typowe dla cząsteczek zawierających w swojej strukturze sprzężone wiązania C-C. Natomiast właściwości termiczne wybranych produktów scharakteryzowano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) przeprowadzonej w atmosferze obojętnej. Wykazała ona, że otrzymane produkty **3** są stabilne do 300 °C. Najwyższą stabilność wykazały związki **3k** (T_d^{5%} = 365 °C), **3j** (T_d^{5%} = 360 °C) i **3c** (T_d^{5%} = 357 °C). 10% ubytek masy zaobserwowano dla **3j** w temperaturze 427°C

oraz dla **3c** i **3k** w 389 °C. Z drugiej strony związek **3h** został zidentyfikowany jako najmniej stabilny termicznie ($T_d^{5\%} = 207$ °C). Pozostałość próbek dla wszystkich analiz mieściła się w zakresie 40-50%. Najniższą pozostałość zaobserwowano dla związku **3m**, a najwyższą dla **3i** i **3k**.

Podsumowując w pracy **H8**, po raz pierwszy zbadano hydrosililowanie symetrycznie i niesymetrycznie 1,4-dwupodstawionych buta-1,3-diyków oktasferokrzemianem **1**. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów z powodzeniem zsyntetyzowano 13 nowych oktasferokrzemianów (**3a-m**) z ugrupowaniami enynylowymi (58-95%). Do tej pory stanowią one jedyne przykłady układów tego typu opisanych w literaturze naukowej, a proces hydrosililowania jest jedyną metodą, która została wykorzystana w ich syntezie.

4.4. Podsumowanie i wnioski

Opisane w niniejszym autoreferacie badania, dotyczące nowych metod syntezy alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych na drodze hydrosililowania alkinów i 1,3-diyków stanowią istotny wkład w rozwój chemii krzemu. Przyczyniły się do poznania nowych obszarów wiedzy poprzez syntezę i charakterystykę nieopisanych dotąd w literaturze naukowej substancji chemicznych, na drodze procesu syn-addycji Si-H do wiązań $C\equiv C$ dla szerokiego spektrum reagentów oraz określenia obszaru zastosowań wyselekcjonowanych katalizatorów. Mając na uwadze rozwój chemii związków krzemu i ich zastosowań w syntezie organicznej, jak i w roli środków sprzęgających oraz bloków budulcowych, opracowanie metod ich syntezy prowadzących do szerokiego spektrum pochodnych o różnej strukturze i funkcjach w znacznym stopniu przyczynia się do pełnego poznania zastosowań związków tego typu.

Osiągnięciami wskazanymi w niniejszym autoreferacie są:

1. Synteza oraz charakterystyka struktury i właściwości (na wybranych przykładach) ponad 164 alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych, w tym 152 nieopisanych dotąd w literaturze, z których dla dziewięciu określono struktury krystaliczne. Otrzymane związki w większości są jedynymi przykładami układów tego typu opisanymi w literaturze naukowej, budując nowe gałęzie ich zastosowań w chemii organicznej, czy materiałowej. Proces hydrosililowania, charakteryzujący się wysoką efektywnością i produktywnością, został zastosowany w wielu przypadkach ich syntezy po raz pierwszy i często stanowi jedyną jak dotąd opisaną metodą otrzymywania związków tego typu.

Warto podkreślić, iż opracowane w ramach badań metody syntezy oparte na komercyjnie dostępnych reagentach i katalizatorach są proste, bezpośrednie, łatwe do powtórzenia i zwiększenia skali, tolerancyjne dla bardzo szerokiej gamy reaktywnych podstawników obecnych w strukturach reagentów. Powoduje to, że opracowana metodyka jest użyteczna dla szerokiego grona odbiorców, którzy mogą wykorzystać scharakteryzowane produkty w kolejnych przekształcenia w wielu obszarach zastosowań.

2. Szczegółowa charakterystyka procesu hydrosililowania wiązań C≡C w zakresie syn-addycji:

- silanów HSiR₃ do boryloalkinów, w której poprzez dobór odpowiedniego katalizatora, grupa sililowa kierowana była do atomu węgla α lub β (**H2**);
- funkcyjnych disiloksanów R¹CH₂CH₂SiMe₂OSiMe₂H (uzyskanych w wyniku hydrosililowania alkenów) do alkinów (**H3**);
- 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu (HSiMe₂OSiMe₂H) do wewnętrznych alkinów (**H4**);
- funkcyjnych disiloksanów R²HC=C(R¹)SiMe₂OSiMe₂H (otrzymanych na drodze hydrosililowania wewnętrznych alkinów) do alkinów oraz jednego wiązania C≡C 1,3-diyków (**H4**);
- silseskwioksanu (HSiMe₂O)(*i*-Bu)₇Si₈O₁₂ do jednego i dwóch wiązań C≡C symetrycznych 1,3-diyków (**H5**);
- silseskwioksanów (HSiMe₂O)₃R'₇Si₇O₉ do alkinów oraz do jednego wiązania C≡C 1,3-diyków (**H6**).
- sferokrzemianu (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂ do alkinów (**H7**) oraz do jednego wiązania C≡C 1,3-diyków (**H8**).
- silseskwioksanu (HSiMe₂O)(*i*-Bu)₇Si₈O₁₂ oraz trietylosilanu do alkinów (**H7**).

Warto zaznaczyć, iż powyższej wskazane obszary procesu hydrosililowania wiązań C≡C zostały bardzo szczegółowo zbadane i dotyczyły w każdej części szerokiego spektrum reagentów o różnorodnej strukturze i funkcjonalizacji. W literaturze naukowej tak szczegółowa prezentacja zastosowań tej metody jest ujęciem niezwykle rzadkim. Opublikowane do tej pory prace dotyczyły wąskich grup związków, ograniczających się na przykład jedynie do terminalnych alkinów, czy alkinów alkilowych, a nawet jednego związku zawierającego C≡C i silanu. Przez to trudno określić potencjał i użyteczność takich badań. W przeciwieństwie do nich w publikacjach **H2-H8** zaprezentowano szerokie ujęcie wykorzystania procesu hydrosililowania w syntezie alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych, stosując szerokie spektrum reagentów, katalizatorów oraz kompleksowy dobór warunków reakcji. Dzięki temu można było wyznaczyć obszar

efektywnego zastosowania, jak i ograniczeń procesów hydrosililowania wiązań nienasyconych $C\equiv C$ w alkinach oraz sprzężonych 1,3-dienach. Zaowocowało to opracowaniem bardziej optymalnych i zrównoważonych metod (tj. jednonaczyniowych) syntezy wybranych alkenylowych pochodnych związków krzemoorganicznych.

3. Wyznaczenie obszarów zastosowań katalizatorów hydrosililowania dla poszczególnych grup związków zawierających wiązania $C\equiv C$:

- wykazano, iż $PtO_2/XPhos$ jest efektywnym katalizatorem hydrosililowania szerokiego spektrum terminalnych alkinów z różnorodnymi grupami funkcyjnymi. Z jego użyciem z sukcesem przeprowadzono reakcje ze wszystkimi opisanymi w niniejszym autoreferacie związkami krzemoorganicznymi.
- katalizator Karstedta był efektywny dla addycji Si-H do szerokiego spektrum wewnętrznych alkinów. Wykazał się on wysoką selektywnością w reakcjach z terminalnymi etynylosilanami i germananami. Zakładane produkty z jego użyciem otrzymano w wyniku reakcji terminalnego boryloalkinu **2a** z trifenylosilanem. Ponadto cechował się najwyższą selektywnością w hydrosililowaniu jednego wiązania $C\equiv C$ w 1,3-dienach disiloksanami oraz silseskwioksanami. Był jedynym katalizatorem z wykorzystaniem, którego możliwe było uzyskanie buta-1,3-dienów w wyniku hydrosililowania obu wiązań $C\equiv C$ silseskwioksanem $(HSiMe_2O)(i-Bu)_7Si_8O_{12}$. Okazał się on natomiast nieefektywny w hydrosililowaniu wewnętrznych alkinów $H_3COOCC\equiv CCOOCH_3$ oraz $ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$ trietylosilanem.
- $Pt(PPh_3)_4$ z sukcesem wykorzystano w hydrosililowaniu wewnętrznych boryalkinów silanami $HSiR_3$. Sprawdził się także dla wybranych przykładów hydrosililowania terminalnych alkinów oraz jednego wiązania 1,3-dienów silseskwioksanami.
- z wykorzystaniem $Ru(CO)Cl(H)(PCy_3)_2$ uzyskano najwyższą selektywność dla reakcji terminalnego boryloalkinu **2a** z trietylosilanem dla procesu prowadzonego w temperaturze pokojowej;
- z użyciem katalizatora PtO_2 otrzymano produkt hydrosililowania wewnętrznego alkinu $H_3COOCC\equiv CCOOCH_3$ trietylosilanem. Analogiczne reakcje z silseskwioksanem $(HSiMe_2O)(i-Bu)_7Si_8O_{12}$ oraz sferokrzemianem $(HSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$ prowadziły do złożonej mieszaniny produktów. Pozostałe katalizatory nie były aktywne w tej reakcji;
- w reakcji wewnętrznego alkinu $ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$ z trietylosilanem produkt hydrosililowania otrzymany został wyłącznie w obecności $PtCl_2$.

Reakcje z silseskwioxanem $(\text{HSiMe}_2\text{O})(i\text{-Bu})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ oraz sferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ okazały się nieselektywne.

- scharakteryzowano aktywność katalizatora $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3][\text{PF}_6]$, który był jedynym katalizatorem spośród wszystkich testowanych w hydrosylilowaniu boryloalkinów, który prowadził do syn-addycji Si-H, kierując grupę silylową do atomu α w przypadku terminalnych wiązań oraz do atomu β w przypadku wiązań wewnętrznych $\text{C}\equiv\text{C}$. Przy użyciu pozostałych katalizatorów platynowych i $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2$, otrzymywano drugi izomer syn-addycji.

4.5. Literatura

1. J. Walkowiak, A. Franczyk, J. Szyling and K. Stefanowska, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2831>, pp. 1-35.
2. J. Walkowiak, J. Szyling, A. Franczyk and R. L. Melen, *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**, 869-994.
3. B. Marciniak, C. Pietraszuk, P. Pawluć and H. Maciejewski, *Chemical Reviews*, 2022, **122**, 3996-4090.
4. K. M. Lewis and S. Couderc, *Molecules*, 2022, **27**, 4341.
5. R. Y. Lukin, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, G. E. Bekmukhamedov and D. G. Yakhvarov, *Polymers*, 2020, **12**, 2174.
6. B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk and P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Vol. 1, Springer, 2009.
7. I. Ojima, Z. Li and J. Zhu, *The chemistry of organic silicon compounds*, 1998, **2**, 1687-1792.
8. B. Marciniak and J. Guliński, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993, **446**, 15-23.
9. J. L. Speier, J. A. Webster and G. H. Barnes, *Journal of the American Chemical Society*, 1957, **79**, 974-979.
10. J. F. Harrod and A. J. Chalk, *Journal of the American Chemical Society*, 1965, **87**, 1133-1133.
11. A. J. Chalk and J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society*, 1965, **87**, 16-21.
12. A. J. Chalk and J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society*, 1965, **87**, 1133-1135.
13. J. L. Speier, R. Zimmerman and J. Webster, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**, 2278-2281.
14. J. L. Speier and D. E. Hook, US2823218A, 1958.
15. B. Karstedt, US3775452A, 1973.
16. B. Karstedt, US3814730A, 1974.
17. G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock and M. F. Lappert, *Organometallics*, 1987, **6**, 191-192.
18. A. P. Thankachan, C. M. A. Afsina, S. Shamna and G. Anilkumar, *Results in Chemistry*, 2022, **4**, 100511.
19. S. Shamna, J. Fairsoosa, C. M. A. Afsina and G. Anilkumar, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2022, **960**, 122236.
20. P. He, M.-Y. Hu, X.-Y. Zhang and S.-F. Zhu, *Synthesis*, 2021, **54**, 49-66.
21. L. D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui and M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**, 550-565.
22. M. Zaranek, B. Marciniak and P. Pawluć, *Organic Chemistry Frontiers*, 2016, **3**, 1337-1344.
23. J. Sun and L. Deng, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 290-300.
24. G. Evano, A.-C. Gaumont, C. Alayrac, I. E. Wrona, J. R. Giguere, O. Delacroix, A. Bayle, K. Jouvin, C. Theunissen, J. Gatignol and A. C. Silvanus, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 1529-1616.
25. D. S. W. Lim and E. A. Anderson, *Synthesis*, 2012, **44**, 983-1010.
26. V. Cadierno, *Catalysts*, 2022, **12**, 89.
27. K. M. Korch and D. A. Watson, *Chemical Reviews*, 2019, **119**, 8192-8228.
28. T. Komiyama, Y. Minami and T. Hiyama, *ACS Catalysis*, 2017, **7**, 631-651.
29. F. Foubelo, C. Nájera and M. Yus, *The Chemical Record*, 2016, **16**, 2521-2533.
30. S. A. Tymonko, R. C. Smith, A. Ambrosi, M. H. Ober, H. Wang and S. E. Denmark, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 6200-6218.
31. S. A. Tymonko, R. C. Smith, A. Ambrosi and S. E. Denmark, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 6192-6199.
32. S. E. Denmark and A. Ambrosi, *Organic Process Research & Development*, 2015, **19**, 982-994.
33. H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway and D. R. Spring, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 1845-1866.

34. Y. Nakao and T. Hiyama, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 4893-4901.
35. S. E. Denmark and C. S. Regens, *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**, 1486-1499.
36. S. E. Denmark, L. Neuville, M. E. L. Christy and S. A. Tymonko, *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, **71**, 8500-8509.
37. Y. Nakao, H. Imanaka, A. K. Sahoo, A. Yada and T. Hiyama, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 6952-6953.
38. V. Gandon, C. Aubert and M. Malacria, *Current Organic Chemistry*, 2005, **9**, 1699-1712.
39. S. E. Denmark and S. A. Tymonko, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 8004-8005.
40. S. E. Denmark and S. Fujimori, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 8971-8973.
41. R. J. Hofmann, M. Vlatković and F. Wiesbrock, *Polymers*, 2017, **9**, 534.
42. R. A. Benkeser and R. A. Hickner, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 5298-5300.
43. R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson and J. V. Swisher, *Journal of the American Chemical Society*, 1961, **83**, 4385-4389.
44. C. Mackenzie, L. Spialter and M. Schoffman, *French Patent*, 1950, **961**, 24.
45. K. Tamao, K. Kobayashi and Y. Ito, *Tetrahedron Letters*, 1989, **30**, 6051-6054.
46. T. Aziz, A. Ullah, H. Fan, M. I. Jamil, F. U. Khan, R. Ullah, M. Iqbal, A. Ali and B. Ullah, *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 1-17.
47. T. Aziz, A. Ullah, H. Fan, M. I. Jamil, F. U. Khan, R. Ullah, M. Iqbal, A. Ali and B. Ullah, *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, **29**, 3427-3443.
48. A. Moein and A. Kebritchi, *Silicon*, 2023, 1-31.
49. Y. Liu, X. Y. Yan, Q. Y. Guo, H. Lei, X. y. Liu, X. h. Li, Y. Wu, W. Zhang, G. Liu and S. Z. Cheng, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, **224**, 2200357.
50. A. Kannan, C. Muthuraj, A. Mayavan and S. Gandhi, *Materials Today Chemistry*, 2023, **30**, 101568.
51. L. John and J. Ejfler, *Polymers*, 2023, **15**, 1452.
52. M. G. Mohamed and S.-W. Kuo, *Soft Matter*, 2022, **18**, 5535-5561.
53. Z. Li, J. Hu, L. Yang, X. Zhang, X. Liu, Z. Wang and Y. Li, *Nanoscale*, 2020, **12**, 11395-11415.
54. J. Szyling, J. Walkowiak, A. Czapik and A. Franczyk, *Scientific Reports*, 2023, **13**, 10244.
55. K. Stefanowska, J. Szyling, J. Walkowiak and A. Franczyk, *Inorganic Chemistry*, 2021, **60**, 11006-11013.
56. W. Gao, H. Ding, T. Yu, Z. Wang and S. Ding, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, **19**, 6216-6220.
57. D. Kong, B. Hu, M. Yang, D. Gong, H. Xia and D. Chen, *Organometallics*, 2020, **39**, 4437-4443.
58. J. Walkowiak, K. Salamon, A. Franczyk, K. Stefanowska, J. Szyling and I. Kownacki, *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, **84**, 2358-2365.
59. K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling and J. Walkowiak, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 4848-4853.
60. H. L. Sang, Y. Hu and S. Ge, *Organic Letters*, 2019, **21**, 5234-5237.
61. D. Kong, B. Hu, M. Yang, D. Chen and H. Xia, *Organometallics*, 2019, **38**, 4341-4350.
62. F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, A. Sepúlveda-Escribano and M. Yus, *Organometallics*, 2012, **31**, 2336-2342.
63. B. M. Trost, V. S. Chan and D. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 5186-5192.
64. R. J. Perry, M. Karageorgis and J. Hensler, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3929-3938.
65. K. Tetsuo, A. Kenji and H. Tamejiro, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1992, **65**, 1280-1290.
66. K. Tetsuo and H. Tamejiro, *Chemistry Letters*, 1985, **14**, 1405-1408.
67. T. Matsuda, S. Kadowaki and M. Murakami, *Chemical Communications*, 2007, 2627-2629.
68. T. Hiyama and M. Oestreich, *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions*, John Wiley & Sons, 2020.
69. M. G. McLaughlin, C. A. McAdam and M. J. Cook, *Organic Letters*, 2015, **17**, 10-13.
70. R. Januszewski, M. Grzelak, B. Orwat, M. Dutkiewicz and I. Kownacki, *Journal of Catalysis*, 2020, **390**, 103-108.
71. R. Januszewski, I. Kownacki, H. Maciejewski, B. Marciniak and A. Szymańska, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **2017**, 851-856.
72. D. A. de Vekki and N. K. Skvortsov, *Russian Journal of General Chemistry*, 2004, **74**, 197-206.
73. K. Xiang, L. He, Y. Li, C. Xu and S. Li, *RSC Advances*, 2015, **5**, 97224-97230.
74. M. S. Soh, A. U. J. Yap and A. Sellinger, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 315-327.
75. A. Sellinger and R. M. Laine, *Macromolecules*, 1996, **29**, 2327-2330.
76. Y. Itami, B. Marciniak and M. Kubicki, *Chemistry—A European Journal*, 2004, **10**, 1239-1248.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej w szczególności zagranicznej

W trakcie kariery naukowej odbyłem dwa staże naukowe w zagranicznych jednostkach naukowych. Pierwszy z nich w okresie 04.-07.2009 (4 miesiące) w grupie Prof. Marii Rosario-Ribeiro w Instituto Superior Tecnico, Dep. Engenharia Química e Biológica na Universidade de Lisboa (Lizbona, Portugalia), w ramach programu Lifelong Learning Programme – Erasmus. W trakcie stażu zrealizowano badania dotyczące zastosowania silseskwioksanów w polimeryzacji etylenu (*“Silsesquioxanes – application in ethylene polymerization”*).

Drugi staż został zrealizowany w okresie 01.2012-06.2012 (6 miesięcy), w grupie Prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego, w Department of Chemistry, Carnegie Mellon University (Pittsburgh, Stany Zjednoczone), w ramach projektu Ventures przyznanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. Badania dotyczyły *„Zastosowania silseskwioksanów w syntezie nowoczesnych polimerów hybrydowych z wykorzystaniem procesu polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP)”*. W wyniku współpracy opublikowano trzy artykuły naukowe:

S1. *“Synthesis of high molecular weight polymethacrylates with polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties by atom transfer radical polymerization”*, **Adrian Franczyk**, Hongkun He, Joanna Burdyńska, Chin Ming Hui, Krzysztof Matyjaszewski*, Bogdan Marciniak*, *ACS Macro Letters* **2014**, 3, 799-802. (DOI: 10.1021/mz5003799 2).

S2. *“Polymethacrylates with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) moieties: influence of spacer length on packing, thermodynamics, and dynamics”*, Stelios Alexandris, **Adrian Franczyk**, George Papamokos, Bogdan Marciniak, Krzysztof Matyjaszewski, Kaloian Koynov, Markus Mezger, George Floudas*, *Macromolecules*, **2015**, 48 (10), 3376–3385 (DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00663).

S3. *“Dynamic heterogeneity in random copolymers of polymethacrylates bearing different polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties (POSS)”*, Stelios Alexandris, **Adrian Franczyk**, George Papamokos, Bogdan Marciniak, Robert Graf, Krzysztof Matyjaszewski, Kaloian Koynov, George Floudas*, *Macromolecules* **2017**, 50(10), 4043-4053 (DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00660).

Artykuły oznaczone numerami 2 oraz 3 zostały wzbogacone o badania przeprowadzone we współpracy z grupami badawczymi Prof. Kaoliana Koynova z Physics of Interfaces, Max Planck Institute for Polymer Research (Mainz, Niemcy) oraz Prof. George’a Floudasa z Soft Matter Physics Lab, Department of Physics, University of Ioannina (Ioannina, Grecja).

Ponadto odbyłem dwa staże w firmach chemicznych (jeden zagraniczny, jeden krajowy). Pierwszy z nich w okresie 04.2007–09.2007 (6 miesięcy), w Chemical Laboratory, Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center (Yokohama, Japonia), w laboratorium ośrodka badawczo-rozwojowego firmy Mitsubishi pod opieką dr. Fumihiko Shimizu. W ramach stażu prowadziłem badania w zakresie projektu pt. *”Post-metallocene catalysts for ethylene polymerization”*.

Drugi staż odbyłem w Laboratorium krakingu, alkilacji i olejów smarnych, w Orlen Laboratorium (Orlen, Płock). Celem stażu było zapoznanie się z metodami oraz normami oznaczania jakości olejów produkowanych przez koncern Orlen (11.09.2006–29.09.2006, dwa tygodnie).

W trakcie kariery naukowej opublikowałem artykuły naukowe we współpracy z krajowymi i zagranicznymi grupami badawczymi m. in z:

- Prof. Rebeccą Mellen (Cardiff University, Cardiff, Wielka Brytania),
”Hydroelementation of diynes”, Jędrzej Walkowiak*, Jakub Szyling, **Adrian Franczyk**, Rebecca L. Melen*, *Chemical Society Reviews* **2022**, 51(3), 869-994 (DOI: 10.1039/D1CS00485A).
- Prof. Krystyną Czają oraz Prof. Marzeną Białek (Uniwersytet Opolski),
„Synteza bimetalicznego silseskwioxanowego kompleksu tytanu(IV) i jego polimerycznego odpowiednika oraz ich właściwości katalityczne w polimeryzacji olefin”, Monika Pochwała, Marzena Białek*, **Adrian Franczyk**, Krystyna Czaja, Bogdan Marciniak, *Polimery*, **2016**, 61(9), 591–599.
- Prof. Krzysztofem Pielichoskim (Politechnika Krakowska),
„Poliuretany modyfikowane funkcjonalizowanym silseskwioxanem - synteza i właściwości”, Krzysztof Pielichowski*, Małgorzata Jancia, Edyta Hebda, Joanna Pagacz, Jan Pielichowski, Bogdan Marciniak, **Adrian Franczyk**, *Polimery* **2013**, 58(10), 783–793.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1. Opieka nad pracami naukowymi

Do tej pory w roli promotora pomocniczego wypromowałem jednego doktora nauk chemicznych. Jestem obecnie promotorem pomocniczym dwóch doktorantów. Pod moją opieką czwórka studentów zrealizowała prace licencjackie, a 5 prac licencjackich zrecenzowałem. W trakcie swojej pracy naukowej byłem opiekunem ponad 10 studentów

wykonujących badania w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, a wcześniej w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, Wydziału Chemii UAM. Należy podkreślić, iż jako pracownik Centrum Zaawansowanych Technologii UAM nie prowadzę zajęć dydaktycznych, a powyższa opieka merytoryczna nad studentami realizowana jest w ramach współpracy z Wydziałem Chemii UAM.

6.2. Prowadzenie zajęć dydaktycznych

W trakcie studiów doktoranckich prowadziłem przez 4 lata zajęcia ze studentami Wydziału Chemii UAM, w ramach następujących przedmiotów: Podstawy chemii nieorganicznej – laboratoria, Chemia nieorganiczna – ćwiczenia rachunkowe. Realizowałem również zajęcia/seminaria w ramach prac licencjackich oraz doktorskich. Aktualnie jestem zatrudniony na etacie badawczym, do którego nie ma przypisanego pensum dydaktycznego. Aktywnie jednak szkolę studentów i doktorantów z zakresu chemii metaloorganicznej, katalizy i chemii polimerów.

6.3. Organizacja wydarzeń popularyzujących naukę

1. Brałem udział w pracach komitetów organizacyjnych krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych:
 - a) Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii: Materiały i biomateriały, 28-29.11.2011, Poznań.
 - b) 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis - ISHC 17, 4-9.07.2010, Poznań;
 - c) 5th International School on Molecular Catalysis – Organic and Polymer Synthesis and Catalysis, 12-16.08.2005, Poznań;
 - d) The 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry - ISOM XVI, 7-12.08.2005, Poznań.
2. W ramach projektu ID-UB byłem inicjatorem zaproszenia prof. Chao-Jun Li z McGill University w Montrealu w Kanadzie oraz prof. Timothy Noel z University of Amsterdam w Holandii. Celem ich wizyt były wygłoszenie wykładów dla pracowników naukowych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
3. Pomagałem w organizacji konkursu chemicznego dla szkół ponadgimnazjalnych – moja rola polegała na przeprowadzeniu konkursu dla jednej grup uczniów, 2006 r.

4. Brałem udział w organizacji jesiennej oraz wiosennej edycji warsztatów laboratoryjnych dla uczniów ponadgimnazjalnych - rok akademicki 2005-2006 r.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej

W trakcie pracy naukowej moja praca została wyróżniona następującymi nagrodami i wyróżnieniami:

2020-2023-wsparcie finansowe w ramach Inicjatywy Doskonałości-Uczelnia Badawcza UAM:

- Wsparcie najbardziej produktywnej naukowo młodej kadry („bonus dla młodych”);
- Wsparcie zarządzania talentami - powstrzymanie drenażu mózgow;
- Wsparcie udziału naukowców i doktorantów w prestiżowych konferencjach naukowych - Refundacja na podstawie zapłaconej faktury wystawionej na UAM;
- Wsparcie publikowania w prestiżowych czasopismach naukowych - Refundacja w oparciu o opłaconą fakturę wystawioną na UAM;
- Wsparcie umiędzynarodowienia UAM – przyjazdy wybitnych zagranicznych naukowców w ramach programów UAM Excellence Visiting Post-doctoral Researchers oraz UAM Excellence Visiting Professors - Pobyt krótkoterminowy (do 2 tygodni);

2021 - Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców;

2019 - Zespołowa Nagroda Rektora UAM za osiągnięcia naukowe (I stopnia);

2018 - Zespołowa Nagroda Rektora UAM za osiągnięcia naukowe (II stopnia);

2015 - Laureat Programu START finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej;

2015 - wyróżnienie w konkursie: Nagrody Miasta Poznania za wyróżniające się prace magisterskie lub doktoranckie, konkurs organizowany przez Miasto Poznań; edycja 2015;

2014 - Wyróżnienie za komunikat naukowy *“Polymerization of POSS-MA by ATRP”* przyznane na konferencji POLYMAT60 International Conference, Zabrze, Polska;

2013 - „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski”, przyznane przez Wojewódzki Urząd Pracy w Poznaniu;

2012 - Stypendium Fundacji im. Rodziny Kulczyków dla doktorantów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu;

2012 - Wyróżnienie za komunikat naukowy *“Synthesis of mono- and difunctionalized silsesquioxanes”* przyznane na konferencji Sixteenth International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVI), McMaster University, Hamilton, Ontario, Kanada;

2012 - Stypendium projakościowe przyznawane przez Rektora UAM dla doktorantów wyróżniających się pracą naukową i dydaktyczną;

2010-2012 - Program Ventures przyznany przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej;

2009-2012 - Stypendium Rektora UAM dla najlepszych doktorantów;

2010 - „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne; z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski” przyznane przez Wojewódzki Urząd Pracy w Poznaniu;

2007 - Stypendium Ministra Edukacji i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia w nauce i pracy badawczej.

Adrian Franczyk
(podpis wnioskodawcy)