



Mgr Dariusz Lewandowski

Rozprawa doktorska

**„Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane
pincerowymi kompleksami kobaltu”**

„Modern methods of synthesis of metalloidoorganic compounds catalyzed by
pincer cobalt complexes”

*w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów
opublikowanych w czasopiśmie naukowych*

Promotor

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho

Poznań 2024

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność

Prof. dr hab. Grzegorzowi Hreczycho

za nieocenione wsparcie oraz
stworzenie wyjątkowej atmosfery
sprzyjającej rozwojowi naukowemu.

Pańska życzliwość i otwartość
umożliwiły mi odkrycie nowych
perspektyw, zarówno naukowych,
jak i osobistych.

Serdeczne podziękowania dla

Mojej towarzyszki życia
Joanny Kuźmińskiej

Rodziny oraz przyjaciół

Zespołu Chemii i Technologii Związków Krzemu:

Dr hab. Prof. UAM Krzysztofa Kucińskiego

Dr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej

Mgr Konstancji Broniarz

Mgr Eweliny Klimek

Mgr Marcina Gruszczyńskiego

Dr Tomasza Cytlaka

Dr hab. Marcina Kaźmierczaka

Prof. dr hab. Rhett Kempe

Narodowego Centrum Nauki

za dofinansowanie badań w ramach programu
SONATA BIS 8 (UMO–2018/30/E/ST5/00045).

Spis treści

Życiorys naukowy	5
Lista publikacji	8
Streszczenie w języku polskim.....	10
Streszczenie w języku angielskim	12
Skróty	13
Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską	14
1. Wstęp literaturowy	14
1.1. Wprowadzenie ogólne	14
1.2. Hydroborowanie oraz dehydrogenujące borylowanie	15
1.3. Hydrosililowanie allenów	20
1.4. Pincerowe kompleksy kobaltu w hydroborowaniu i procesach konkurencyjnych.....	25
2. Cel pracy.....	29
3. Omówienie wyników badań własnych	30
3.1. Hydroborowanie oraz dehydrogenujące borylowanie sililoacetylenów	31
3.2. Hydroborowanie alkenów	38
3.3. Hydroborowanie i hydrosililowanie allenów	48
3.4. Hydroborowanie aldehydów	55
4. Wnioski	60
5. Spis literatury	62
Kopie cyklu publikacji	67

Życiorys naukowy

A. Dane personalne i teleadresowe:

Imię i nazwisko: Dariusz Lewandowski
Tytuł naukowy: magister
Data i miejsce urodzenia: 20.06.1996, Słupca
Adres: ul. Grodziska 113/4, 60–564 Poznań
Email: dariusz.lewandowski@amu.edu.pl

B. Przebieg wykształcenia

Studia doktoranckie: Szkoła Nauk Ścisłych, Wydział Chemii, UAM w Poznaniu od 2020

Studia magisterskie: Wydział Chemii, UAM w Poznaniu 2018–2020
(specjalność: chemia materiałowa)

Studia licencjackie: Wydział Chemii, UAM w Poznaniu 2015–2018
(specjalność: chemia sądowa)

C. Udział w projektach naukowych

- Numer projektu: UMO–2014/15/N/ST5/00595
Tytuł projektu: „*Synteza nowych dwufunkcyjnych dendronów krzemooorganicznych jako czynników do funkcjonalizacji materiałów i nanomateriałów*”
Okres uczestnictwa: 2016–2017
Funkcja: wykonawca
- Numer projektu: UMO–2013/09/B/ST5/00293
Tytuł projektu: „*Synteza i charakterystyka nowych organofunkcyjnych związków krzemu jako czynników do funkcjonalizacji krzemionek*”
Okres uczestnictwa: 2016–2017
Funkcja: wykonawca
- Numer projektu: UMO–2015/19/B/ST5/00240
Tytuł projektu: „*Synteza molekularnych oraz makromolekularnych związków metaloorganicznych na drodze nowych procesów katalizowanych kwasami Lewisa*”
Okres uczestnictwa: 2016–2019
Funkcja: wykonawca
- Numer projektu: UMO–2017/27/N/ST5/00091
Tytuł projektu: „*Nowe katalityczne metody syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów przebiegające na drodze reakcji sprzęgania oraz modyfikacja otrzymanych produktów*”
Okres uczestnictwa: 2018–2020
Funkcja: wykonawca
- Numer projektu: UMO–2018/30/E/ST5/00045
Tytuł projektu: „*Zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu w syntezie związków metaloidoorganicznych*”
Okres uczestnictwa: 2019–2023
Funkcja: wykonawca

D. Udział w konferencjach naukowych

1. Data i miejsce konferencji: 28.08.2022–01.09.2022, Lizbona, Portugalia
Nazwa konferencji: 8th EuChemS Chemistry Congress
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: plakat
Tytuł wystąpienia: „*Synthesis of organometallic compounds – green approach to chemistry*”
2. Data i miejsce konferencji: 26.09.2022–30.09.2022 Poznań, Polska
Nazwa konferencji: 3rd Advances in Green Chemistry Conference
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: wystąpienie ustne
Tytuł wystąpienia: „*Application of cobalt pincer complexes in the synthesis of unsaturated organoboron compounds*”
3. Data i miejsce konferencji: 05.10.2022–06.10.2022, Poznań, Polska
Nazwa konferencji: 30 Colloquy on Organometallic Chemistry for Catalysis
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: wystąpienie ustne
Tytuł wystąpienia: „*Ligand–controlled cobalt–catalyzed synthesis of organoboron compounds*”
4. Data i miejsce konferencji: 10.07.2023–12.07.2023, Montpellier, Francja
Nazwa konferencji: 10th European Silicon Days
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: plakat
Tytuł wystąpienia: „*Cobalt–catalyzed selective synthesis of organometalloid compounds utilizing low–cost pincer complexes*”
5. Data i miejsce konferencji: 28.08.2023–31.08.2023, Montpellier, Francja
Nazwa konferencji: 2nd French–Polish Chemistry Congress
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: plakat
Tytuł wystąpienia: „*Cobalt PNP type complexes as a universal tool for the synthesis of organometallic compounds*”
6. Data i miejsce konferencji: 05.09.2023–08.09.2023, Evora, Portugalia
Nazwa konferencji: International Symposium on Synthesis and Catalysis 2023
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: plakat
Tytuł wystąpienia: „*Cobalt–pincer complexes based on triazine backbone – application in the synthesis of organometalloid compounds*”
7. Data i miejsce konferencji: 11.09.2023–13.09.2023, Bayreuth, Niemcy
Nazwa konferencji: 31st Colloquy on Organometallic Chemistry for Catalysis
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Typ wystąpienia: plakat
Tytuł wystąpienia: „*Cobalt PNP type complexes as a universal tool for the synthesis of organometallic compounds*”

8. Data i miejsce konferencji: 29.05.2024–31.05.2024, Alicante, Hiszpania

Nazwa konferencji: XV International School on Organometallic Chemistry „Marcial Moreno Manas”

Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa

Typ wystąpienia: plakat

Tytuł wystąpienia: „*Cobalt PNP–type complexes as catalysts for the synthesis of organometalloidal compounds*”

E. Wyróżnienia i nagrody

– Laureat Stypendium Rektora UAM dla najlepszych studentów na rok akademicki: 2017/2018 oraz 2019/2020.

– Zespołowa Nagroda Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2018/2019.

– Laureat Stypendium „The Jan Adolf Gorecki Scholarship” w 2019 roku.

– Otrzymanie Nagrody Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia akademickie w 2019 roku.

– Wyróżnienie pracy magisterskiej przez Radę Programową Wydziału Chemii UAM w Poznaniu w 2020 roku.

– Otrzymanie Stypendium Fundacji UAM za wybitne osiągnięcia naukowe, uwzględniające praktyczny wymiar badań, a także promowanie zrównoważonego rozwoju oraz innowacji w 2023 roku.

– Uzyskanie Nagrody Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu w konkursie na najlepszą oryginalną pracę twórczą doktoranta w obszarze nauk ścisłych i nauk o Ziemi za opracowanie procedury selektywnego hydroborowania olefin z wykorzystaniem kompleksów kobaltu w 2023 roku.

Lista publikacji

A. Lista publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe, o którym mowa w art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, rozprawę doktorską pt. „Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu”:

1. **D. Lewandowski**, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, *Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling*

Journal of Catalysis, 2022, 413, 728–734

(IF = 6,5/7,3/7,0; punkty MEiN = 140)

2. **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, *Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for hydroboration reaction of olefin under mild conditions*

Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10, 3656–3663

(IF = 6,1/6,1/5,9; punkty MEiN = 140)

3. **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, *Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes*

Advanced Synthesis & Catalysis, 2024, 366, 12, 2775–2783

(IF = 4,4/4,4/4,6; punkty MEiN = 140)

4. **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction*

International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25, 14, 7894

(IF = 4,9/4,9/5,6; punkty MEiN = 140)

Impact factor (IF) publikacji naukowych podano: bieżący/w roku publikacji/pięcioletni
Punkty ministerialne za publikacje naukowe podano wartość bieżącą.

Sumaryczny wskaźnik IF: 21,9/22,7/23,1

Średni wskaźnik IF za publikację: 5,475/5,675/5,775

Sumaryczna liczba punktów MEiN: 560

Średnia liczba punktów MEiN za publikację: 140

B. Lista pozostałych publikacji doktoranta:

5. J. Kaźmierczak, K. Kuciński, **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, *Ru-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of POSS-Silanols with Hydrosilanes: Its Introduction to One-Pot Synthesis*

Inorganic Chemistry, 2019, 58, 2, 1201–1207

(IF = 4,3/5,2/4,1; punkty MEiN = 140)

6. J. Kaźmierczak, **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, *B(C₆F₅)₃-Catalyzed Dehydrocoupling of POSS Silanols with Hydrosilanes: A Metal-Free Strategy for Effecting Functionalization of Silsesquioxanes*

Inorganic Chemistry, 2020, 59, 13, 9206–9214

(IF = 4,3/5,2/4,1; punkty MEiN = 140)

7. K. Kuciński, H. Stachowiak, **D. Lewandowski**, M. Gruszczyński, P. Lampasiak, G. Hreczycho, *A Review of The R₃Si–NH–SiR₃–Type Disilazanes: From Synthesis to Applications*

Journal of Organometallic Chemistry, 2022, 961, 122127

(IF = 2,1/2,3/1,8; punkty MEiN = 70)

8. H. Stachowiak–Dłuzińska, K. Kuciński, K. Broniarz, E. Szafoni, M. Gruszczyński, **D. Lewandowski**, G. Consiglio, G. Hreczycho, *Access to germasiloxanes and alkynylgermanes mediated by earth-abundant species*

Scientific Reports, 2023, 13, 5618

(IF = 3,8/3,8/4,3; punkty MEiN = 140)

9. E. Szafoni, **D. Lewandowski**, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak–Dłuzińska, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Streamlining Si–O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*

Chemical Communications, 2024, Accepted Manuscript

(IF = 4,3/4,3/4,4; punkty MEiN = 200)

Całkowity dorobek doktoranta na dzień 10.09.2024

Liczba publikacji: 9

Sumaryczny wskaźnik IF: 40,7/43,5/41,8

Średni wskaźnik IF za publikację: 4,522/4,833/4,644

Sumaryczna liczba punktów MEiN: 1250

Średnia liczba punktów MEiN za publikację: 138,88

Streszczenie w języku polskim

Celem rozprawy doktorskiej pt. „Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu” było opracowanie efektywnych i selektywnych metod syntezy związków metaloidoorganicznych, prowadzonych w łagodnych warunkach i niegenerujących toksycznych produktów ubocznych. Badania skoncentrowały się na wykorzystaniu tanich katalizatorów kobaltowych opartych na szkielecie triazyny, które umożliwiły efektywną syntezę związków z potencjalnym zastosowaniem w farmacji i przemyśle tworzyw sztucznych.

W toku badań zaproponowano hipotezę, że odpowiedni dobór reagentów i warunków reakcji umożliwi odkrycie nowych procedur syntezy związków krzemo- i boroorganicznych. Otrzymane pincerowe kompleksy kobaltu poddano testom katalitycznym, które wykazały, że silny pierwszorzędowy oraz pinakoloboran skutecznie je aktywują, eliminując potrzebę stosowania w tym celu silnych zasad lub borowodorków metali powszechnie wykorzystywanych jak aktywatory w przypadku innych kompleksów metali 3-d elektronowych. Opracowane szlaki syntetyczne umożliwiły wydajną syntezę związków, a ich dalsza funkcjonalizacja potwierdziła wysoką aplikacyjność zaprojektowanych metod. Produkty zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR, spektrometrii mas oraz innych technik analitycznych.

Niniejsza praca doktorska opisuje katalityczne metody funkcjonalizacji siliiloacetylenów, alkenów, allenów oraz aldehydów w oparciu o reakcje dehydrogenującego borylowania, hydroborowania oraz hydrosililowania. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci czterech publikacji naukowych (**P1–P4**).

Pierwsza praca z cyklu (**P1**) opisuje trzy opracowane metody funkcjonalizacji siliiloacetylenów z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu, umożliwiające kontrolę kierunku reakcji w zależności od rodzaju podstawnika przy pierścieniu aromatycznym. Kompleks **F**, aktywowany pinakoloboranem, prowadzi selektywnie do produktów hydroborowania w przypadku siliiloacetylenów z dużą zawadą steryczną, podczas gdy kompleks **E** umożliwia dehydrogenujące borylowanie. Co więcej, dla siliiloacetylenów o niewielkiej zawadzie sterycznej dodatek węglańca cezu zmienia aktywność katalizatora, zwiększając ich konwersję i umożliwiając uzyskanie z wysokimi wydajnościami *E*-izomerów. Protokoły te umożliwiają uzyskanie bifunkcyjnych związków krzemo- i boroorganicznych, których wysoką użyteczność potwierdzono w trzech dalszych funkcjonalizacjach, które dodatkowo podkreśliły duży potencjał aplikacyjny opracowanej metody. Zaproponowano również możliwy mechanizm aktywacji prekatalizatorów na podstawie wykonanych eksperymentów NMR oraz danych literaturowych.

Druga publikacja z cyklu (**P2**) dotyczy dwóch nowych zaprojektowanych metod hydroborowania terminalnych alkenów z użyciem badanych katalizatorów kobaltowych. Protokoły te umożliwiają funkcjonalizację szerokiej gamy nienasyconych pochodnych amin, silanów, eterów czy produktów naturalnych, zachowując wysoką chemo- i regioselektywność. W pracy wykazano unikalną selektywność układu, umożliwiającą modyfikowanie grup winylowych w obecności grup allilowych. Przeprowadzone reakcje w skali gramowej oraz z pominięciem izolacji produktów pośrednich („*one-pot*”) podkreśliły wysoki charakter aplikacyjny zaprojektowanych procedur. Na podstawie badań NMR przedstawiono możliwy mechanizm aktywacji kompleksów oraz przebiegu reakcji.

Trzecia praca z cyklu (**P3**) opisuje dwie nowe metody funkcjonalizacji allenów na drodze reakcji hydrosililowania oraz hydroborowania z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu. Metody te umożliwiają selektywną syntezę zarówno *E*-alkenylosilanów, jak i *Z*-alliloboranów, dostarczając nowe strategie hydroelementacji allenów przy użyciu tanich kompleksów metali bloku 3d, bez potrzeby stosowania dodatkowych aktywatorów. Przeprowadzono dwie dalsze funkcjonalizacje uzyskanych produktów, otrzymując w rezultacie interesujące bloki budulcowe do wykorzystania

w syntezie złożonych cząsteczek. Eksperymenty NMR pozwoliły natomiast na zaproponowanie mechanizmu aktywacji prekatalizatorów oraz przebiegu reakcji.

Czwarta praca z cyklu (**P4**) dotyczy zastosowania pincerowych kompleksów kobaltu w reakcjach redukcji aldehydów do alkoholi na drodze procesu hydroborowania pinakoloboranem. W pracy przedstawiono możliwość redukcji dużej grupy aldehydów, zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych, prezentując przy tym wysoką tolerancję procesu wobec szerokiej ilości grup funkcyjnych substratów. Zaproponowano również możliwy mechanizm przebiegu reakcji.

Streszczenie w języku angielskim

The aim of the doctoral dissertation entitled “Modern methods of synthesis of metalloidoorganic compounds catalyzed by pincer cobalt complexes” was to develop efficient and selective methods for the synthesis of organometallic compounds, carried out under mild conditions and without generating toxic by-products. The research focused on using low-cost cobalt catalysts based on the triazine backbone, which enabled the efficient synthesis of compounds with potential applications in the pharmaceutical and polymer industries.

In the course of the research, a hypothesis was proposed that the appropriate choice of reactants and reaction conditions would enable the discovery of new procedures for the synthesis of organosilicon and organoboron compounds. The obtained pincer cobalt complexes were subjected to catalytic tests, which showed that primary silanes and pinacolborane effectively activate them, eliminating the necessity of using strong bases for this purpose. The developed synthetic routes enabled efficient synthesis of the compounds, while their further functionalization, confirmed the high applicability of the designed methods. The products were characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry, and other techniques.

This doctoral dissertation describes catalytic methods for the functionalization of silylacetylenes, alkenes, allenes, and aldehydes based on dehydrogenative borylation, hydroboration, and hydrosilylation reactions. The results obtained were presented in the form of four scientific publications (**P1–P4**).

The first publication in the series (**P1**) describes three methods developed for the functionalization of silylacetylenes using pincer cobalt complexes, enabling control of the reaction direction depending on the substituent at the aromatic ring. Complex **F**, activated with pinacolborane, leads selectively to hydroboration products in the case of bulky silylacetylenes, while complex **E** enables dehydrogenative borylation. Moreover, for non-bulky silylacetylenes, the addition of cesium carbonate improves their conversions, allowing *E*-isomers to be obtained with high yields. These protocols provide bifunctional organosilicon and organoboron compounds, whose high utility was confirmed in three further functionalizations, highlighting the great application potential of the developed method. A possible activation mechanism was proposed based on NMR experiments and literature data.

The second publication in the series (**P2**) concerns two newly designed methods for hydroboration of terminal alkenes using developed cobalt catalysts. These protocols enable the functionalization of a wide range of unsaturated derivatives of amines, silanes, ethers, or natural products, maintaining high chemo- and regioselectivity. The study demonstrates the unique selectivity of the system, enabling selective functionalization of vinyl groups in the presence of allylic groups. The performed gram-scale reactions and one-pot functionalizations highlighted the high applicability of the designed procedures. Based on NMR studies, we presented the possible mechanism of activation and reaction.

The third article in the series (**P3**) describes two new methods for the functionalization of allenes by hydrosilylation and hydroboration reactions using pincer cobalt complexes. These methodologies enable the selective synthesis of *E*-alkenylsilanes or *Z*-allylboranes, introducing a new approach to the hydroelementation of allenes using low-cost 3d metal complexes, without the need for the addition of activators. Two further functionalizations of the obtained products were performed, resulting in interesting building blocks for use in the synthesis of complex molecules. The NMR experiments allowed us to propose the mechanism of activation and reaction.

The fourth paper in the series (**P4**) focuses on the use of pincer cobalt complexes in the reduction of aldehydes to alcohols via hydroboration with pinacolborane. The paper demonstrates the possibility of reducing a large group of aldehydes, both aromatic and aliphatic while exhibiting a high tolerance of the process to the functional groups of the substrates. In addition, the selectivity of the procedure in the reduction of formyl groups in the presence of other substituents having a carbonyl moiety was demonstrated. A possible reaction mechanism was proposed.

Skróty

Me	metyl
Et	etyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propyl
<i>i</i> -Pr	izo-propyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyl
<i>s</i> -Bu	sec-butyl
<i>t</i> -Bu	tert-butyl
<i>i</i> -Bu	izobutyl
<i>n</i> -Hp	<i>n</i> -heptyl
<i>n</i> -Oc	<i>n</i> -oktyl
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -heksyl
Cy	cykloheksyl
Ph	fenyl
Bn	benzyl
Ar	aryl
Alk	alkil
Mes	2,4,6-trimetylofenyl
<i>p</i> -Tol	4-metylofenilo
TMS	trimetylosililo
dppb	1,4-bis(difenylofosfino)butan
COD	1,5-cyklooktadien
acac	acetyloaceton
py	pirydyna
Cp*	cyklopentadienyl
IMes	1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
COE	cyklookten
binap	2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftalen
Xantphos	9,9-Dimetylo-4,5-bis(difenylofosfino)ksanten
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina
ACN	acetonitryl
THF	tetrahydrofuran
2-MeTHF	2-metylotetrahydrofuran
DMF	dimetyloformamid
Bpin	ester kwasu 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaboronowego

Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską

1. Wstęp literaturowy

1.1. Wprowadzenie ogólne

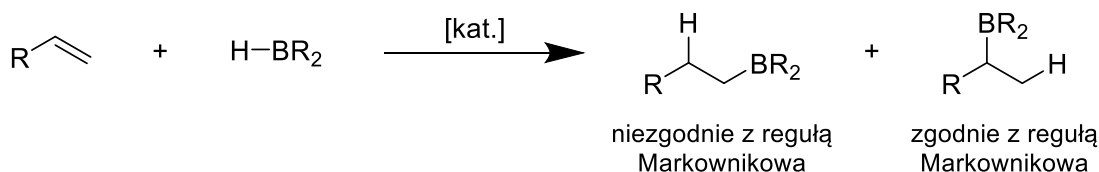
Związki metaloidoorganiczne to klasa związków chemicznych charakteryzujących się obecnością bezpośredniego wiązania węgiel–metaloid, przy czym najczęściej dotyczą one związków boru i krzemu. Związki te, dzięki swym unikatowym właściwościom stały się niezastąpionym syntonem w syntezie złożonych molekuł czy wysokowartościowych chemikaliów.^[1–5] Co więcej, oprócz ich szerokiego zastosowania jako substratów w syntezie, same w sobie są one cennymi prekursorami wykorzystywanymi do otrzymywania inteligentnych materiałów, polimerów, katalizatorów lub bioaktywnych cząsteczek.^[6–9]

Najczęściej są one otrzymywane w stechiometrycznych reakcjach pomiędzy odczynnikami lito– oraz magnezoorganicznymi i chloro– lub alkoksy– pochodnymi krzemu oraz boru.^[10,11] Zasadniczą wadą tych rozwiązań jest powstawanie toksycznych oraz korozyjnych produktów ubocznych, co często wymusza stosowanie dodatku dużych ilości zasad w celu ich neutralizacji. Ponadto, metody te charakteryzują się niską selektywnością oraz tolerancją na grupy funkcyjne. Z tego względu na przestrzeni lat opracowano szereg metod katalitycznych, z których do najważniejszych należą reakcje hydroelementacji. Oprócz nich, do istotnych procesów otrzymywania organicznych związków krzemu oraz boru należą reakcje sprzęgania,^[12–14] czy addycji związków z wiązaniem metaloid–metaloid (Si–Si,^[15] B–B,^[16,17] Si–B^[18]) do związków nienasyconych. Jednakże, łatwość implementacji reakcji hydrosililowania i hydroborowania oraz ich wszechstronność sprawiają, że są one zdecydowanie bardziej preferowane w wielu praktycznych zastosowaniach. Reakcje te katalizowane są głównie kompleksami opartymi na metalach szlachetnych, najczęściej rodzie oraz platynie. Niestety, ich wysokie ceny oraz ograniczone zasoby sprawiają, że w ostatnich latach pojawił się trend poszukiwania tańszych rozwiązań wykorzystujących kompleksy metali pierwszego rzędu bloku d.^[19] Dzięki swojej dostępności metale te stanowią interesującą alternatywę dla metali szlachetnych, a ich wykorzystanie wspiera zrównoważony rozwój i ideę zielonej chemii, minimalizując negatywny wpływ procesów chemicznych na środowisko.

Kompleksy te są często projektowane w oparciu o ligandy pincerowe, czyli ligandy trójdonorowe preferujące geometrię meridionalną. Obecność trzech atomów donorowych zapewnia wysoką stabilność termiczną otrzymanych związków, co umożliwia ich zastosowanie w reakcjach katalitycznych przebiegających w wysokich temperaturach. Ponadto, połączenie trzech fragmentów donorowych w jeden ligand zwiększa stabilność kompleksu, który w przypadku monodentnych ligandów mógłby być narażony na wymianę części ligandów.^[20] Taka dysocjacja mogłaby prowadzić do drastycznej zmiany właściwości katalitycznych, co tłumaczy duże zainteresowanie kompleksami pincerowymi. Ich dużym atutem jest również łatwość syntezy, możliwość modyfikacji oraz elastyczność w łączeniu fragmentów donorowych, które w przypadku jednostek monodentnych nie pozwoliłyby na utworzenie pożądanego kompleksu. Co więcej, ligandy pincerowe w pewnych warunkach mogą zmieniać swój stopień utlenienia, bezpośrednio wpływając na stopień utlenienia metalu i jego właściwości katalityczne, dzięki rozległej delokalizacji ładunku w pierścieniu aromatycznym i obniżeniu luki HOMO–LUMO.^[21] W związku z tym, wykorzystanie pincerowych ligandów do syntezy kompleksów metali pierwszego rzędu bloku „d” stanowi interesującą alternatywę dla tradycyjnych katalizatorów. Dzięki kombinacji swych właściwości, kompleksy te zapewniają cechy pożądane w katalizie, mogą znacząco wpłynąć na rozwój procesów hydrosililowania oraz hydroborowania, które obecnie opierają się głównie na katalizie z użyciem metali szlachetnych. Dlatego też konieczny jest dalszy rozwój oraz koncentracja badań nad projektowaniem i optymalizacją struktur kompleksów pincerowych, co pozwoli na pełne wykorzystanie ich potencjału w katalizie jako alternatywy dla metali szlachetnych, przyczyniając się do bardziej ekonomicznych rozwiązań w syntezie chemicznej.

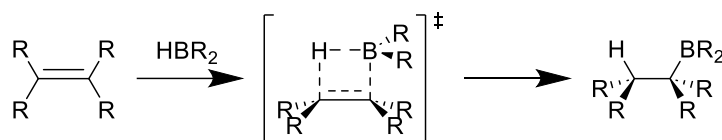
1.2. Hydroborowanie oraz dehydrogenujące borylowanie

Hydroborowanie to proces addycji wiązania bor–wodór do wiązania podwójnego (lub potrójnego) węgiel–węgiel lub węgiel–heteroatom, który najczęściej zachodzi przeciwie do reguły Markownikowa (Schemat 1). Od momentu jego odkrycia w 1956 roku przez H. C. Browna stał się on jednym z najważniejszych narzędzi wykorzystywanych do otrzymywania związków boroorganicznych.^[22]



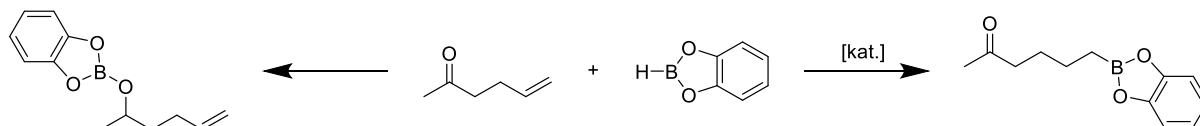
Schemat 1. Ogólny schemat reakcji hydroborowania na przykładzie addycji wodoroboranu do alkenu.

Hydroborowanie alkenów przy użyciu reaktywnych wodoroboranów, takich jak boran (BH_3) czy dialkylboran (HBR_2), może zachodzić bez konieczności stosowania katalizatorów. Przebiega ona wówczas przez wstępną koordynację olefiny do pustego orbitalu p atomu boru, po której następuje wytworzenie czteroatomowego cyklicznego stanu przejściowego (Schemat 2).^[23]



Schemat 2. Mechanizm hydroborowania bez katalizatora.

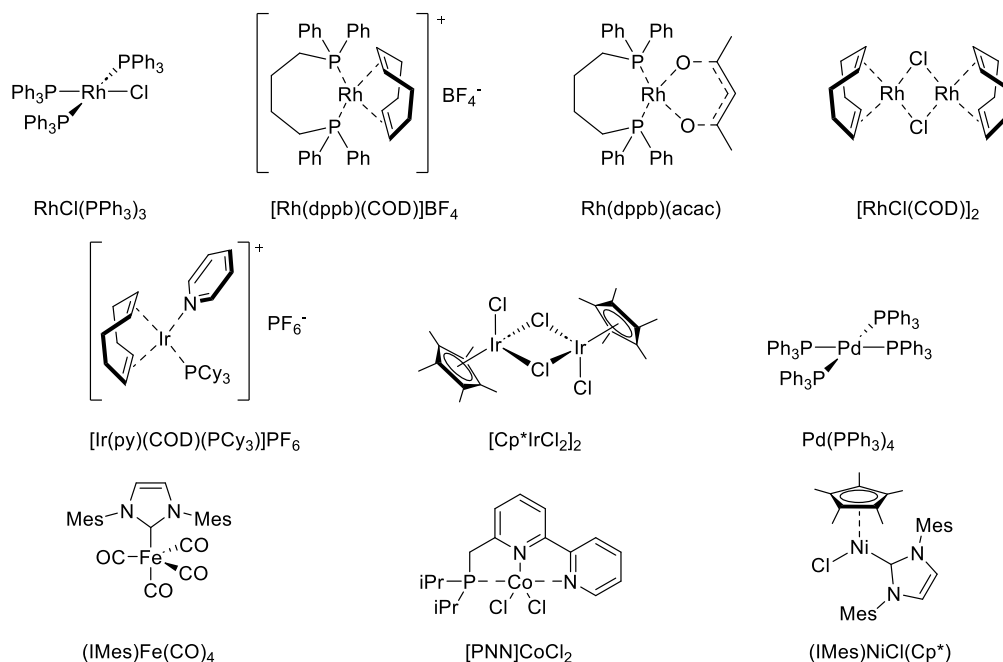
Niestety wysoka reaktywność zarówno wodoroboranów, jak i otrzymanych produktów sprawia, że w praktyce laboratoryjnej zdecydowanie częściej korzysta się z łatwiejszych oraz bezpieczniejszych w użyciu estrów dioksyboranowych. Związki te ze względu na obecność sąsiadujących atomów tlenu, przekazujących gęstość elektronową do pustego orbitalu p atomu boru są znacznie stabilniejsze.^[24] Z tego powodu wykazują one również niższą reaktywność, przez co często wymagają stosowania w reakcjach wysokich temperatur^[25–27] lub katalizatorów.^[23] W związku z tym ogromna część opracowanych reakcji hydroborowania oparta jest na reakcjach katalitycznych, najczęściej wykorzystujących kompleksy metali bloku d. Pierwsze doniesienia nad wykorzystaniem katalizatorów metali przejściowych w reakcji hydroborowania pojawiły się w 1985 roku w pracy Männig i Nöth. Autorzy zademonstrowali w niej możliwość wykorzystania katalizatora Wilkinsona jako efektywnego katalizatora addycji katecholoboranu do alkinów oraz alkenów.^[28] Co najciekawsze, wykazali oni, że użyty katalizator aktywuje wiązanie węgiel–węgiel tak silnie, że jest ono preferencyjnie redukowane, nawet w obecności bardziej reaktywnej grupy karbonylowej ketonu, co pozwoliło na sterowanie kierunkiem reakcji w zależności od zastosowanych warunków (Schemat 3).



Schemat 3. Porównanie selektywności hydroborowania na katalizatorze Wilkinsona.

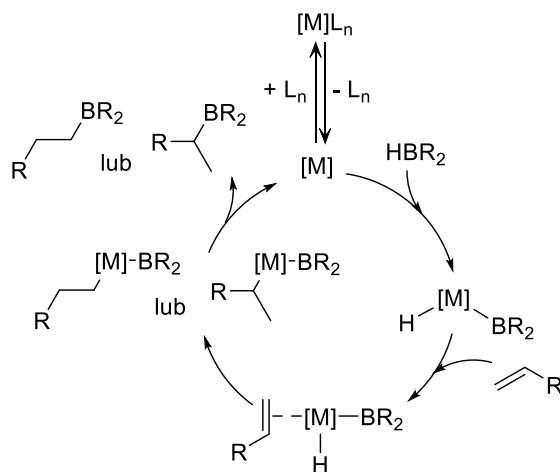
Pomimo, że na przestrzeni lat opracowano wiele katalizatorów procesu hydroborowania, ich zastosowanie w syntezie organicznej pozostaje ograniczone. W tym celu, naukowcy najczęściej wykorzystują katalizator Wilkinsona, który uznawany jest za jeden z najefektywniejszych katalizatorów hydroborowania.^[29] Jego wysoka aktywność sprawiła, że z biegiem czasu zaprojektowano szereg kolejnych katalizatorów opartych na kompleksach rodu, które stanowią obecnie najliczniejszą grupę katalizatorów tego procesu (Schemat 4).^[23,30–33] Oprócz nich wysoką efektywnością charakteryzują

się również kompleksy irydu czy palladu.^[32,34–38] Niestety, niskie rozpowszechnienie tych metali w skorupie ziemskiej wpływa na ich wysoką cenę. Z tego względu, w ostatnich latach, dużym zainteresowaniem naukowców cieszą się kompleksy metali pierwszego rzędu bloku d. Prowadzone badania dotyczą w szczególności kompleksów niklu, kobaltu oraz żelaza (Schemat 4).^[39–41] Pomimo, że związki te w niektórych przypadkach przewyższają swoją aktywnością czy selektywnością katalizatory metali szlachetnych, bardzo często wymagają stosowania reaktywnych aktywatorów. Wiąże się to z dodatkowym niebezpieczeństwem ich użycia, a ponadto może wpływać na gorszą kompatybilność z użytymi substratami, zmniejszając selektywność procesu.



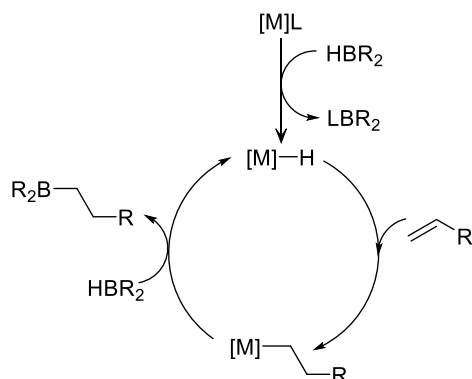
Schemat 4. Przykładowe katalizatory procesu hydroborowania.

Mechanizm katalitycznego hydroborowania, w zależności od użytego katalizatora oraz substratów, może się nieznacznie różnić, natomiast możemy wyróżnić w nim kilka głównych etapów (Schemat 5).^[23] W pierwszym zazwyczaj zachodzi aktywacja katalizatora, do którego następnie w wyniku utleniającej addycji przyłącza się wodoroboran. W kolejnym etapie następuje koordynacja nienasyconego substratu z jednoczesną insercją do wiązania metal–wodór lub metal–bor. W ostatnim etapie, w wyniku redukującej eliminacji, odtwarza się forma aktywna katalizatora z jednoczesnym uwolnieniem produktu.



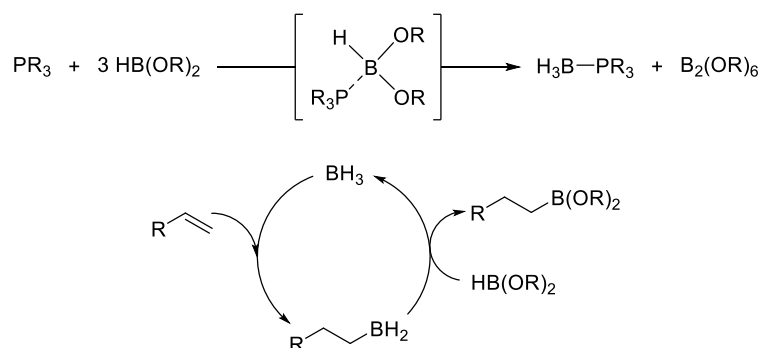
Schemat 5. Mechanizm katalitycznego hydroborowania na przykładzie olefiny.

W przypadku części katalizatorów możemy wyróżnić alternatywny mechanizm oparty na procesie σ -metatezy, w którym nie występuje zmiana stopnia utlenienia metalu. W mechanizmie tym, utworzona w wyniku aktywacji prekatalizatora forma wodorkowa kompleksu reaguje z nienasyconym substratem. Następnie w wyniku reakcji pomiędzy alkilowym kompleksem, a kolejną cząsteczką wodoroboranu uwalniany jest pożądaný produkt reakcji, przy jednoczesnym odtworzeniu aktywnej formy wodorkowej katalizatora (Schemat 6).^[23]



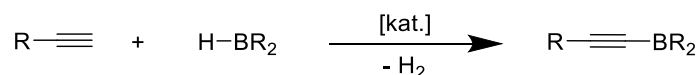
Schemat 6. Alternatywny mechanizm hydroborowania oparty na procesie σ -metatezy.

W reakcjach hydroborowania jako katalizatory często wykorzystuje się fosfinowe kompleksy metali lub związki o silnie nukleofilowych właściwościach, znanych z indukowania rozkładu estrów dioksyboranowych i generowania boranu. Należy podkreślić, że utworzony w ten sposób boran może działać jako ukryty katalizator reakcji hydroborowania, jednocześnie wpływając na powstanie alternatywnego mechanizmu procesu (Schemat 7).^[42,43] Mając to na uwadze, w trakcie projektowania procesów szczególnie istotne jest kontrolowanie ewentualnego tworzenia się BH₃ oraz wykluczenie jego wpływu na cykl katalityczny reakcji.



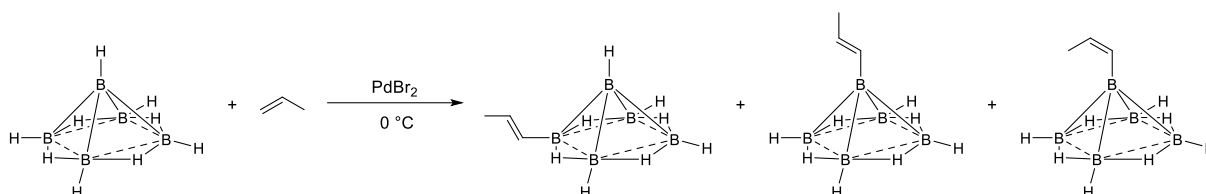
Schemat 7. Rozkład estrów dioksyboranowych indukowany ligandami fosfinowymi oraz mechanizm hydroborowania oparty na procesie transmetalacji.

Dodatkowym wyzwaniem pojawiającym się podczas opracowywania reakcji hydroborowania jest konkurencyjny proces dehydrogenującego borylowania. Polega on na bezpośrednim wprowadzeniu atomu boru do związku organicznego z jednoczesnym wydzieleniem cząsteczki wodoru (Schemat 8).^[24] Początkowo przy projektowaniu procesów starano się ograniczyć tworzenie produktów dehydrogenującego borylowania, lecz wraz z rozwojem nowych ligandów oraz katalizatorów pojawiła się możliwość ich selektywnej syntezy. W minionych latach poczyniono znaczący postęp w rozwoju tego procesu, który obecnie pozwala na borylowanie alkinów, alkenów, związków aromatycznych czy nawet alkanów.^[44]



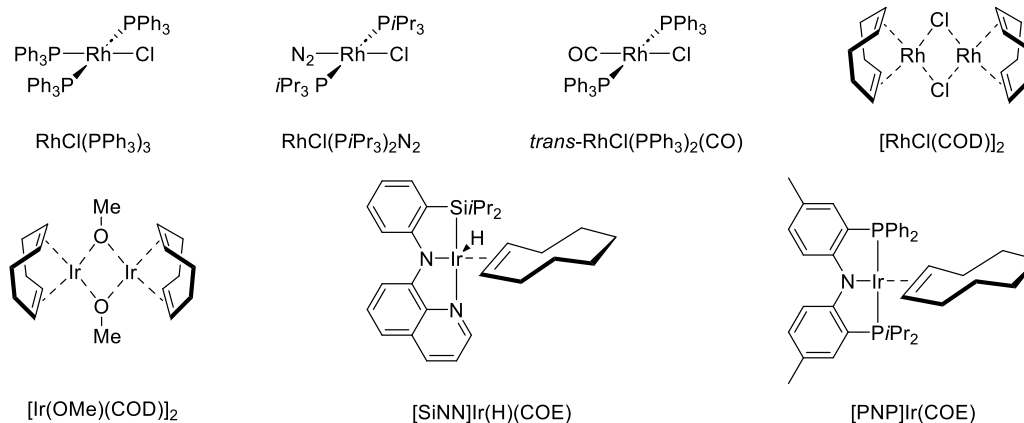
Schemat 8. Ogólny schemat dehydrogenującego borylowania na przykładzie alkinu.

Pierwsze doniesienia o katalitycznym przebiegu reakcji dehydrogenującego borylowania należą do Corcoran i Sneddon, którzy w 1983 roku opublikowali sprzężenie pentaboranu(9) z propenem (Schemat 9).^[45] Niestety, zarówno wysoka reaktywność, jak i cena poliedrycznych boranów spowodowały, że praktyczne zastosowanie tej metody jest dość ograniczone.



Schemat 9. Katalityczne sprzężenie pentaboranu(9) z propenem.

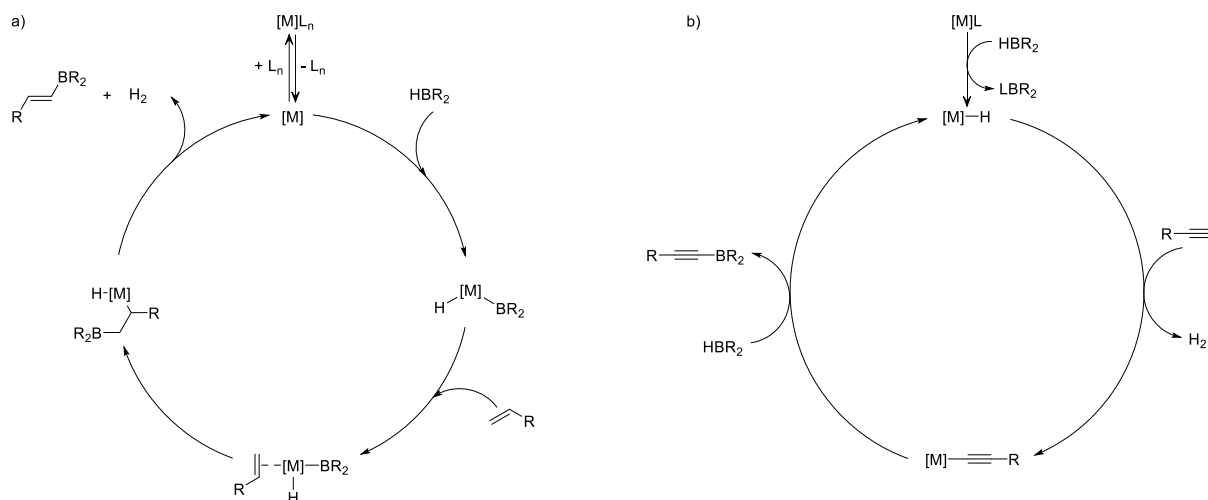
Wzrost zapotrzebowania na alkenylowe i alkinylowe estry dioksyboranowe, wykorzystywane jako syntony w reakcjach sprzężenia krzyżowego Suzuki–Miyaura, spowodował intensywny rozwój katalizatorów procesu dehydrogenującego borylowania.^[24] W tym celu, podobnie jak w przypadku reakcji hydroborowania, stosowane są głównie kompleksy rod, ale na przestrzeni lat powstały również metody wykorzystujące iryd, pallad oraz cynk (Schemat 10).^[44,46,55,47–54] Jednakże, większość opracowanych procesów w dalszym ciągu operuje na kompleksach metali szlachetnych, które znane są również jako efektywne katalizatory procesu uwodornienia.^[56] Stwarza to ryzyko powstania szeregu zredukowanych produktów ubocznych w wyniku konkurencyjnych reakcji z wydzielającym się wodorem. Z tego powodu powszechnie wykorzystywaną strategią jest dodawanie do reakcji akceptorów wodoru, których zadaniem jest jego wyłapywanie.^[57] Niemniej jednak powoduje to generowanie dodatkowych odpadów, w związku z czym istnieje ciągłe zapotrzebowanie na nowe selektywne katalizatory dehydrogenującego borylowania, które nie będą wykazywały aktywności katalitycznej w reakcjach uwodornienia.



Schemat 10. Wybrane katalizatory dehydrogenującego borylowania.

Mechanizm dehydrogenującego borylowania, podobnie jak w procesie hydroborowania, może się różnić w zależności od natury użytych reagentów. W przypadku alkenów najczęściej postulowany mechanizm obejmuje wstępną aktywację katalizatora, utleniającą addycję wodoroboranu, a następnie insercję olefiny do wiązania metal–bor. W końcowym etapie następuje β -eliminacja wodoru, w wyniku czego tworzy się pożądaný produkt, wydziela się wodór oraz odtwarza się forma aktywna katalizatora (Schemat 11, a).^[24,58] Alternatywnie, mechanizm może obejmować insercję olefiny do wiązania metal–wodór zamiast metal–bor.^[59] Z kolei dla alkinów najczęściej postuluje się mechanizm oparty na procesie σ -metatezy, w którym po wytworzeniu formy wodorkowej kompleksu reaguje ona z acetylenem, tworząc jego formę alkinylową z uwolnieniem cząsteczki wodoru. Następnie powstały kompleks ulega transmetalacji z wodoroboranem, prowadząc do odtworzenia formy aktywnej kompleksu oraz powstania pożądanego produktu (Schemat 11, b).^[60–62] Co istotne, istnieją również doniesienia

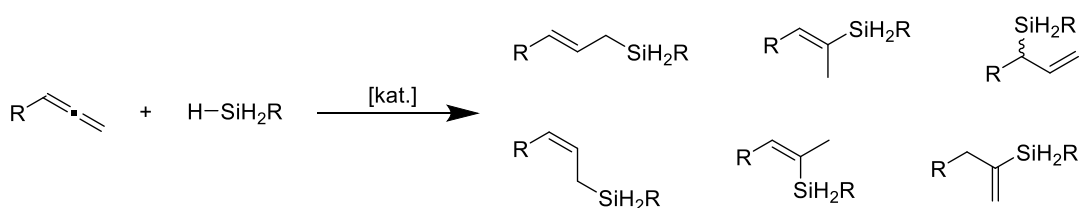
literaturowe, w których utworzona w wyniku aktywacji prekatalizatora forma hydrydowa kompleksu reaguje z wodoroboranem prowadząc do powstania jego borylowej pochodnej i cząsteczkowego wodoru. W kolejnym etapie, związek organiczny przyłącza się do kompleksu w wyniku utleniającej addycji wiązania węgiel-wodór. Następnie poprzez redukującą eliminację wydzielany jest produkt i odtwarza się forma aktywna katalizatora.^[44,63] Różnorodność przedstawionych mechanizmów ilustruje złożoność procesu dehydrogenującego borylowania i podkreśla możliwość jego dostosowywania do specyficznych potrzeb oraz warunków, czyniąc go niezwykle wszechstronnym narzędziem w chemii organicznej.



Schemat 11. Mechanizmy dehydrogenującego borylowania.

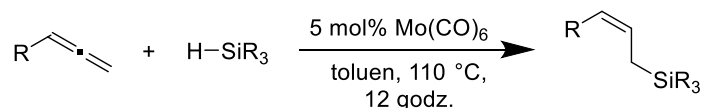
1.3. Hydrosililowanie allenów

Hydrosililowanie, czyli addycja wiązania krzem–wodór do związków nienasyconych, od lat jest jednym z najczęściej wykorzystywanych procesów w syntezie związków krzemooorganicznych.^[64] Obecność atomów krzemu sprawia, że powstałe produkty łączą w sobie właściwości związków organicznych z cechami materiałów nieorganicznych, co czyni je niezastąpionymi w wielu dziedzinach, począwszy od przemysłu motoryzacyjnego, przez przemysł kosmetyczny i medycynę, aż po przemysł kosmiczny.^[65–67] Szczególnie interesującymi substratami w reakcjach hydrosililowania są alleny, które umożliwiają uzyskanie pochodnych winylowych i allilowych, będących ważnymi syntonami w chemii organicznej. Jednakże, w odróżnieniu od alkinów i alkenów, którym co roku poświęca się dziesiątki prac badawczych, reakcje z udziałem allenów pozostają stosunkowo mało zbadane. Wynika to prawdopodobnie z trudności w precyzyjnej kontroli regio- i stereoizomerii tych procesów (Schemat 12).



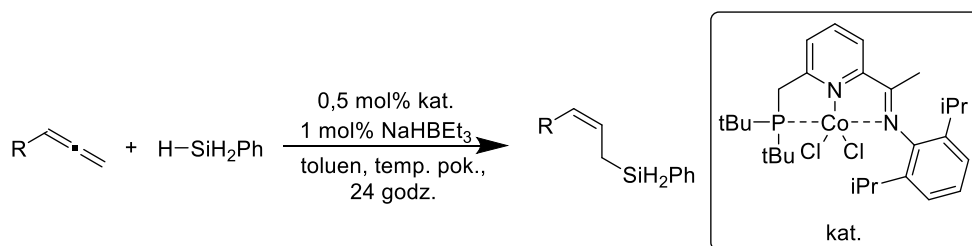
Schemat 12. Możliwe izomery reakcji hydrosililowania terminalnych allenów.

Różnorodność izomerów powstających w reakcjach hydrosililowania allenów jest w znacznym stopniu uzależniona od zastosowanych katalizatorów. Natomiast, odpowiedni dobór metalu oraz ligandu umożliwia zaprojektowanie układu pozwalającego na selektywną syntezę wybranych izomerów. W przypadku syntezy *Z*-allilowych pochodnych krzemooorganicznych grupa Takai opisała zastosowanie heksakarbonylu molibdenu(0) jako katalizatora reakcji hydrosililowania szeregu allenów z drugo- oraz trzeciorzędowymi silanami (Schemat 13).^[68] Co istotne, autorzy pracy wskazali również na możliwość uniknięcia stosowania wysokich temperatur poprzez naświetlania UV, co przyczyniło się również do skrócenia czasu trwania reakcji oraz zwiększenia selektywności procesu.



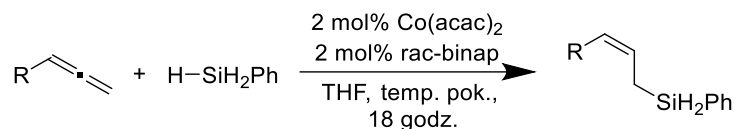
Schemat 13. Hydrosililowanie allenów katalizowane heksakarbonylem molibdenu(0).

Innym przykładem wysoce efektywnego katalizatora pozwalającego na syntezę pochodnych *Z*-allilowych jest pincerowy kompleks kobaltu opracowany przez zespół Ma.^[69] Katalizator ten, aktywowany trietyloborowodorkiem sodu, umożliwia selektywną funkcjonalizację zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych allenów w temperaturze pokojowej, osiągając bardzo wysokie wydajności (Schemat 14). Niestety, próby wykorzystania innych wodorosilanów, takich jak Ph₂SiH₂, Et₂SiH₂ oraz Et₃SiH, skutkowały tworzeniem złożonej mieszaniny izomerów, co ogranicza zastosowanie tej metody jedynie do reakcji z fenylosilanem.



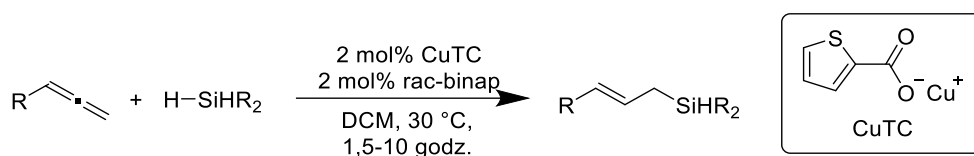
Schemat 14. Hydrosililowanie allenów katalizowane pincerowym kompleksem kobaltu.

Interesujące podejście do syntezy *Z*-allilosilanów zaprezentował zespół Ge, który do generowania *in situ* wysoce aktywnego kompleksu wykorzystał komercyjnie dostępny ligand fosfinowy (*rac*-binap) oraz acetyloacetonian kobaltu(II) (Schemat 15).^[70] Zastosowanie tego układu pozwoliło na syntezę szeregu produktów w łagodnych warunkach z zachowaniem wysokiej regio- oraz stereoselektywności.



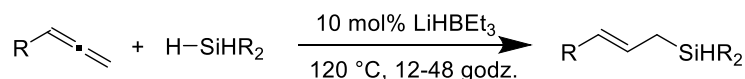
Schemat 15. Hydrosylilowanie allenów katalizowane układem Co(acac)₂/rac-binap.

Analogiczną strategią posłużyła się grupa Xu, która zastosowała komercyjnie dostępny ligand bifosfinowy (Xanthphos) oraz tiofeno-2-karboksylan miedzi(I) do syntezy *E*-allilosilanów (Schemat 16).^[71] Opracowane warunki umożliwiły funkcjonalizację alifatycznych i aromatycznych allenów, zarówno z podstawnikami aktywującymi, jak i dezaktywującymi pierścieni, przy wykorzystaniu silanów pierwszo- oraz drugorzędowych, bez utraty selektywności układu.



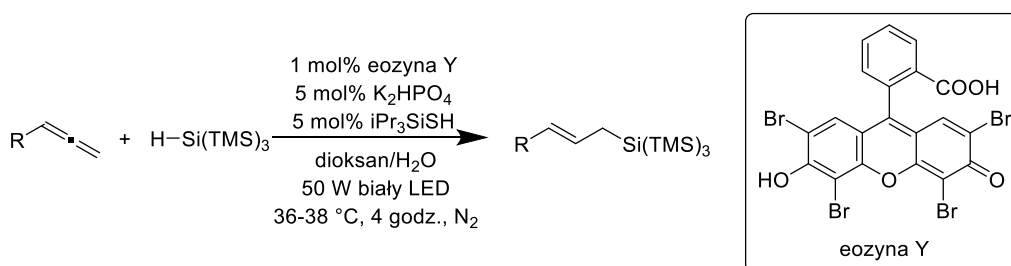
Schemat 16. Hydrosylilowanie allenów katalizowane układem CuTC/rac-binap.

Odmianą koncepcję zaprezentował zespół Zhan, który do syntezy *E*-allilosilanów zastosował trietyloborowodorek litu, eliminując potrzebę użycia katalizatorów opartych na metalach przejściowych, co jest szczególnie istotne w kontekście aplikacji w naukach farmaceutycznych (Schemat 17).^[72] Co więcej, poprzez wyeliminowanie rozpuszczalnika, metoda ta prezentuje zielone podejście do syntezy przy zachowaniu wysokich wydajności.



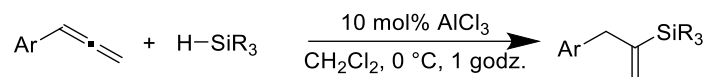
Schemat 17. Hydrosylilowanie allenów katalizowane trietyloborowodorkiem litu.

Interesującym przykładem hydrosylilowania jest praca zespołu Yao, w której wykorzystano eozynę Y w roli fotokatalizatora do kontrolowania selektywności reakcji. W opracowanych warunkach terminalne alleny reagują z tris(trimetylosililo)silanem na drodze mechanizmu rodnikowego, tworząc odpowiednie *E*-allilosilany (Schemat 18).^[73] Niestety, próby zastosowania innych silanów, takich jak trifenylosilan, difenylometylosilan czy difenylosilan, prowadziły jedynie do niskich konwersji allenów, co znacznie ograniczyło potencjał aplikacyjny tej metody.



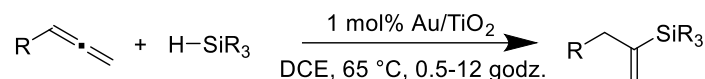
Schemat 18. Fotokatalityczne hydrosylilowanie allenów.

Pierwsze doniesienia dotyczące reakcji hydrosililowania allenów prowadzących do pochodnych terminalnych winylosilanów odnosiły się do reakcji katalizowanych kwasami Lewisa. Wykorzystany przez grupę Yamamoto chlorek glinu, umożliwił selektywną funkcjonalizację aromatycznych allenów przy użyciu trzeciorzędowych silanów (Schemat 19).^[74] Niestety, metoda ta ma swoje ograniczenia, ponieważ nie można jej użyć do funkcjonalizacji alifatycznych allenów, jak również wymaga stosowania trzeciorzędowych silanów o niewielkiej zawadzie sterycznej.



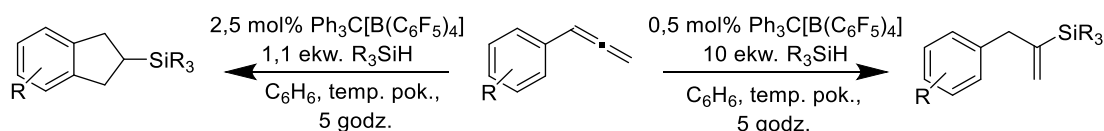
Schemat 19. Hydrosililowanie allenów katalizowane chlorkiem glinu.

Innym podejściem zaprezentowanym przez grupę Stratakis jest wykorzystanie katalizatora heterogenicznego pozwalającego na ominięcie skomplikowanego etapu syntezy ligandów. Zaproponowany układ opiera się na nanocząstkach złota osadzonych na tlenku tytanu, które umożliwiają selektywną funkcjonalizację terminalnych allenów przy użyciu trzeciorzędowych silanów (Schemat 20).^[75] Co istotne, zastosowany katalizator może być używany wielokrotnie, co potwierdzono w cyklu trzech kolejnych eksperymentów, w których nie zaobserwowano utraty aktywności i pogorszenia wydajności reakcji.



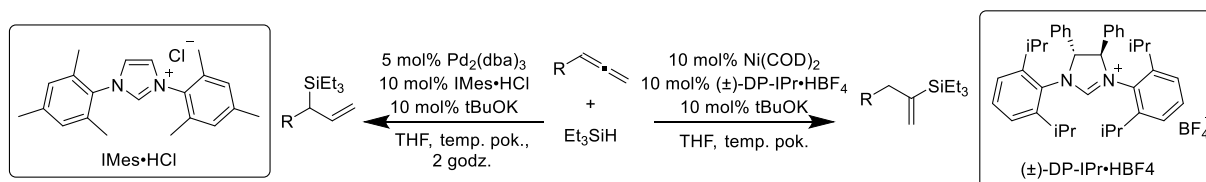
Schemat 20. Hydrosililowanie allenów katalizowane nanocząstkami złota.

Wykorzystanie $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ jako katalizatora pozwoliło grupie Oestreich na przeprowadzenie selektywnej funkcjonalizacji aromatycznych allenów. Protokół ten nie wykorzystuje metali przejściowych, a na przebieg reakcji znacząco wpływa stosunek ilości wodorosilanu do katalizatora. W przypadku mniejszej ilości wodorosilanu obserwuje się produkt cyklizacji, natomiast przy jego dużym stężeniu reakcja prowadzi do pochodnych terminalnych winylosilanów (Schemat 21).



Schemat 21. Hydrosililowanie allenów katalizowane $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Zespół Montgomery, badając różne katalizatory dla reakcji hydrosililowania allenów, opracował układ wykorzystujący ligandy NHC, w którym zamiana metalu umożliwia kontrolę regioselektywności reakcji. Gdy jako prekursor metalu zastosowano $\text{Ni}(\text{COD})_2$, reakcja prowadziła do powstania terminalnych winylosilanów, natomiast użycie $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ skutkowało selektywnym wytworzeniem terminalnych allilosilanów (Schemat 22).^[76]

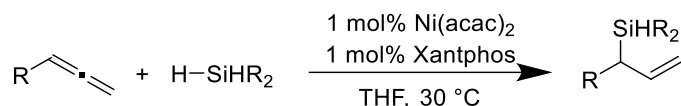


Schemat 22. Hydrosililowanie allenów wykorzystujące wpływ metalu na selektywność reakcji.

Spśród wszystkich prac poświęconych hydrosililowaniu allenów, najwięcej badań dotyczy tworzenia terminalnego allilosilanu jako głównego izomeru. Dominują w nich głównie katalizatory

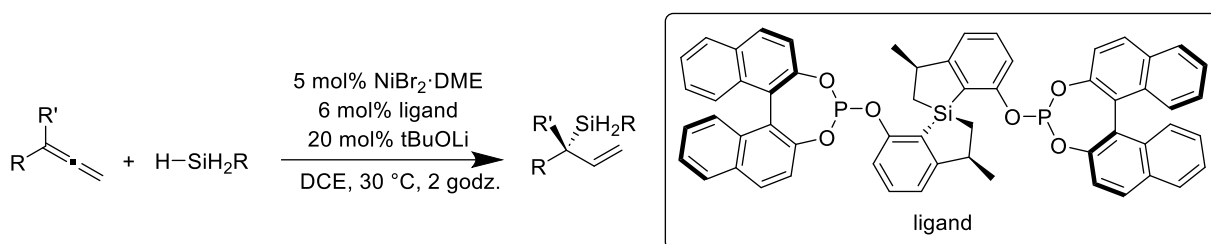
oparte na palladzie, zarówno heterogeniczne,^[77,78] jak i homogeniczne.^[76,79–83] Jednak, w ostatnich latach pojawiają się prace, które starają się wykorzystać metale pierwszego szeregu bloku d.

Podjęcie to zrealizowała grupa Zhan, wykorzystując acetyloacetonian nikiel(II) oraz ligand bifosfinowy (Xantphos) do selektywnego hydrosililowania allenów, co pozwoliło na otrzymanie serii rozgałęzionych allilosilanów (Schemat 23).^[84] Opracowany protokół umożliwia addycję fenylosilanu lub difenylosilanu, przebiega w łagodnych warunkach i jest kompatybilny z różnymi grupami funkcyjnymi.



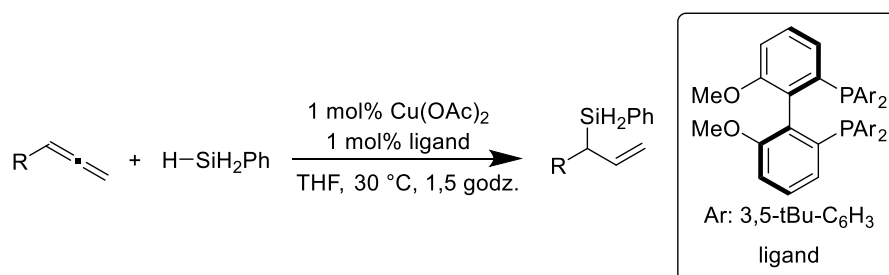
Schemat 23. Hydrosililowanie allenów katalizowane układem Ni(acac)₂/Xantphos.

Innym przykładem badań wykorzystujących kompleks nikiel jest praca grupy Wang, która opracowała ligand SPSiPO umożliwiający asymetryczne hydrosililowanie allenów (Schemat 24).^[85] Metoda ta prowadzi do allilosilanów, wykazując przy tym dużą tolerancję na grupy funkcyjne substratów, co pozwala na efektywną funkcjonalizację pochodnych m.in. tiofenu, pirydyny czy styrenu. Dodatkowo, autorzy przetestowali szereg pierwszorzędowych silanów, wykazując możliwość zastosowania pochodnych fenylosilanu z grupami aktywującymi oraz dezaktywującymi pierścieniami, jak i silanów alifatycznych.



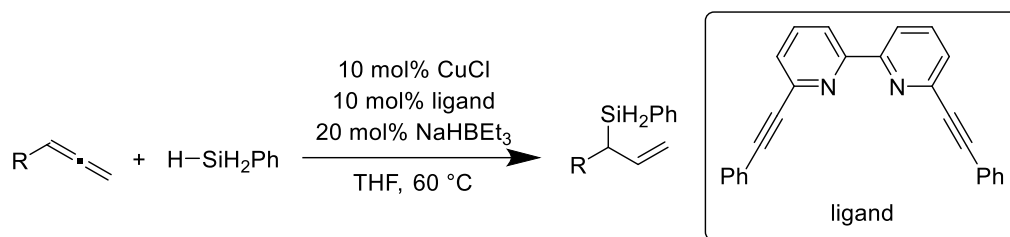
Schemat 24. Hydrosililowanie allenów katalizowane kompleksem nikiel.

W przypadku kompleksów miedzi zespół Xu wykorzystał ligand bifosfinowy oraz octan miedzi(II) do enancjoselektywnej syntezy rozgałęzionych allilosilanów (Schemat 25).^[71] Opracowany układ charakteryzuje się wysoką regio- oraz stereoselektywnością, jednak wykazuje aktywność wyłącznie w przypadku hydrosililowania z użyciem fenylosilanu.



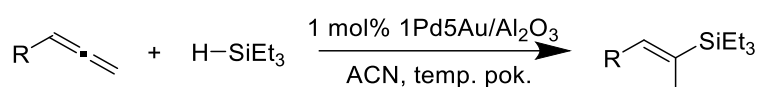
Schemat 25. Hydrosililowanie allenów katalizowane kompleksem miedzi(II).

Z kolei grupa Zhan wykorzystała do hydrosililowania allenów kompleks miedzi(I) w połączeniu z ligandem bipirydynowo-alkynowym, który jest aktywowany trietyloborowodorkiem sodu (Schemat 26).^[86] Otrzymany katalizator zapewnia wydajną i selektywną metodę syntezy rozgałęzionych allilosilanów, jednak wykazuje aktywność jedynie w reakcjach hydrosililowania z fenylosilanem.



Schemat 26. Hydrosylilowanie allenów katalizowane kompleksem miedzi(I).

W przypadku wewnętrznych alkenylosilanów istnieje jedynie jedna katalityczna metoda hydrosylilowania, która wykorzystuje drogi stop złota oraz palladu (Schemat 27). Niestety, opisany układ katalityczny nie zapewnia pełnej selektywności do izomeru *E* (maksymalnie 81%) i działa głównie w reakcjach z trietylosilanem. W przypadku użycia innych trzeciorzędowych silanów autorzy zaobserwowali znacznie niższą selektywność oraz wydajność (21–45%).



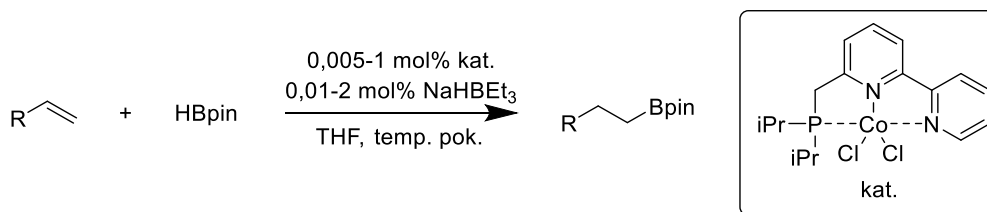
Schemat 27. Hydrosylilowanie allenów katalizowane stopem PdAu.

Przytoczone przykłady wskazują, że obszar hydrosylilowania allenów jest obecnie zdominowany przez katalizatory oparte na związkach palladu, niklu i miedzi. Większość badań pochodzi z ostatnich 10 lat, a liczba opublikowanych prac jest wciąż ograniczona, co pokazuje, że ten obszar chemii jest wciąż stosunkowo mało rozwinięty, a opracowane dotychczas metody wykazują liczne ograniczenia. Obecne wyzwania w dużej mierze dotyczą opracowania katalizatorów o większej tolerancji na grupy funkcyjne oraz takich, które umożliwią hydrosylilowanie z użyciem szerszej grupy silanów przy zachowaniu wysokiej selektywności. Dodatkowo, niezbędny jest dalszy rozwój metod wykorzystujących metale powszechnie występujące w skorupie ziemskiej, w miejsce dotychczas stosowanego palladu, w celu obniżenia kosztów tych reakcji. Podsumowując, obszar ten stanowi interesujące pole do dalszego rozwoju i odkrywania nowych możliwości syntezy związków krzemoorganicznych, z potencjalnymi zastosowaniami w dziedzinach takich jak chemia materiałowa, farmaceutyka czy przemysł kosmetyczny.

1.4. Pincerowe kompleksy kobaltu w hydroborowaniu i procesach konkurencyjnych

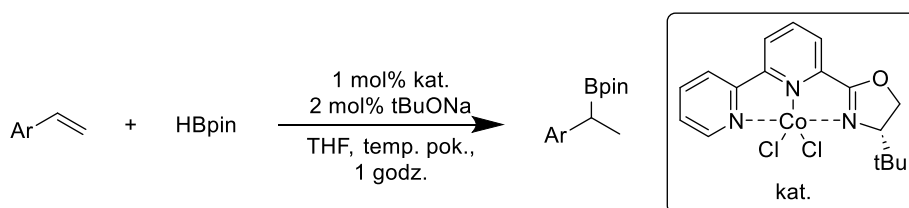
Kompleksy metali bloku d stanowią kluczową grupę katalizatorów w procesie hydroborowania. W ostatnich latach wyjątkowo dużo uwagi poświęcono związkom kobaltu, które w kontekście zrównoważonego rozwoju, ekonomiczności oraz aktywności katalitycznej stanowią atrakcyjną alternatywę dla klasycznych katalizatorów opartych na metalach szlachetnych. Wśród nich, oprócz układów wykorzystujących sole kobaltu w połączeniu z prostymi ligandami fosfinowymi, szczególne zainteresowanie budzą pincerowe kompleksy kobaltu. Związki te dzięki dużej możliwości modyfikacji struktury ligandu, umożliwiają precyzyjne dostosowanie aktywności oraz selektywności układu do reakcji, przewyższając czasami wyniki uzyskiwane dla kompleksów metali szlachetnych.

Pod tym względem zdecydowanie wyróżnia się kompleks PNN otrzymany przez grupę Huang. Opracowany katalizator wykazuje niezwykle wysoką aktywność katalityczną w reakcjach hydroborowania alkenów przebiegających niezgodnie z regułą Markownikowa, umożliwiając ich ilościową konwersję już przy stężeniach rzędu 0,005 mol% (Schemat 28).^[87] Obserwowana aktywność katalityczna jest jedną z najwyższych uzyskanych w reakcjach hydroborowania alkenów katalizowanych przez związki metali. Metoda ta charakteryzuje się również wysoką tolerancją na różnorodne grupy funkcyjne znajdujące się w strukturze substratów, umożliwiając skuteczną funkcjonalizację amin, eterów, ketonów, amidów czy estrów.



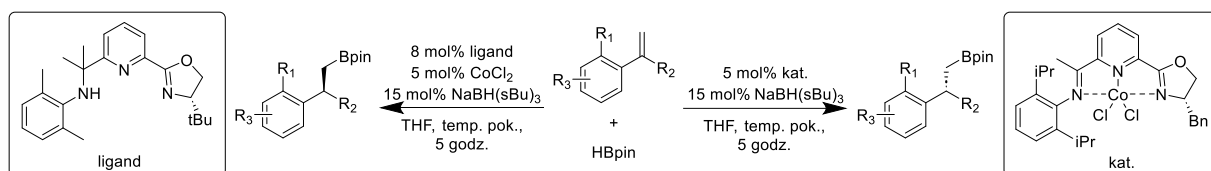
Schemat 28. Hydroborowanie alkenów niezgodnie z regułą Markownikowa katalizowane pincerowym kompleksem typu PNN.

W przypadku hydroborowania alkenów zgodnie z regułą Markownikowa, grupa Thomas zaprojektowała pincerowy ligand NNN, który umożliwia otrzymywanie rozgałęzionych estrów dioksyboranowych (Schemat 29).^[88] Zastosowana strategia pozwoliła na funkcjonalizację szeregu pochodnych styrenu o zróżnicowanych właściwościach elektronowych oraz sterycznych, prowadząc do drugorzędowych pochodnych estrów dioksyboranowych. Co istotne, analiza utlenionych produktów za pomocą chiralnego HPLC nie wykazała enancjoselektywności, sugerując brak stereoindukcji ze strony ligandu.



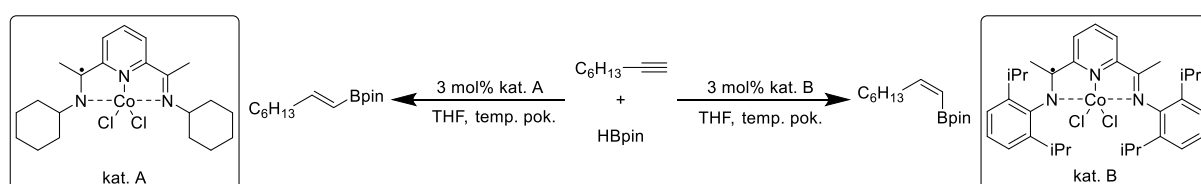
Schemat 29. Hydroborowanie alkenów zgodnie z regułą Markownikowa katalizowane pincerowym kompleksem typu NNN.

Zespół Lu przedstawił interesujące wyniki w kontekście hydroborowania alkenów, wykazując, że zamiana sztywnej grupy iminowej na elastyczną grupę aminową pozwala kontrolować stereozomerię reakcji w kierunku produktów R lub S (Schemat 30).^[89] Autorzy podkreślają, że opracowana metoda stanowi użyteczne narzędzie do produkcji chiralnych syntonów, które pełnią kluczową rolę jako prekursorzy w syntezie leków.



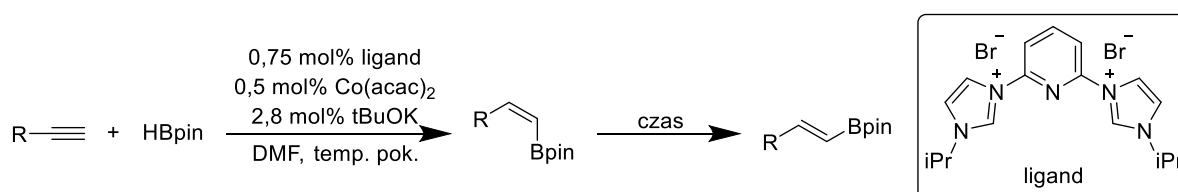
Schemat 30. Stereokontrolowane hydroborowanie alkenów.

Hydroborowanie terminalnych alkinów najczęściej prowadzi do termodynamicznie korzystniejszego izomeru *E*, a metody pozwalające na selektywną syntezę izomeru *Z* ograniczają się do kilkunastu przykładów zdominowanych przez metale szlachetne. Mając to na uwadze, Chirik i jego zespół prowadzili badania nad możliwością zastosowania pincerowych kompleksów kobaltu do selektywnej syntezy izomeru *Z*. Co interesujące, zaprojektowali oni układ, w którym izomeria tworzących się produktów jest kontrolowana poprzez modyfikację podstawnika ligandu. W przypadku podstawnika aromatycznego reakcja prowadzi do izomeru *trans*, natomiast jego zmiana na podstawnik cykloheksylový powoduje odwrócenie kierunku w stronę izomeru *cis* (Schemat 31).^[90]



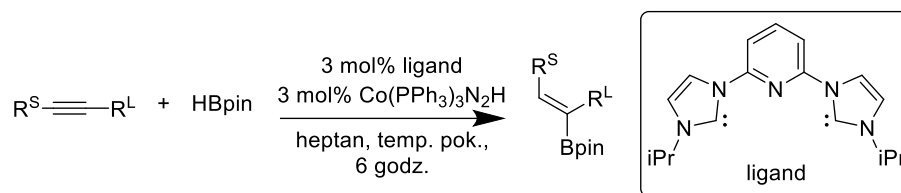
Schemat 31. Stereokontrolowane hydroborowanie alkinów.

Krok dalej postawił zespół Hu opracowując układ katalityczny oparty na pincerowym kompleksie kobaltu zawierającym ligandy typu CNC, w którym kontrola kierunku reakcji odbywa się poprzez zmianę czasu trwania procesu. Metoda ta, w przypadku krótkich czasów trwania reakcji, prowadzi z wysoką selektywnością do izomeru *Z*, natomiast wydłużenie czasu reakcji do kilkunastu godzin powoduje izomeryzację produktu *Z* do izomeru *E* (Schemat 32).^[91] Przeprowadzone badania kinetyczne wykazały, że alkinu mają większe powinowactwo do zaprojektowanego katalizatora niż tworzące się *Z*-produkty, co hamuje szybki proces izomeryzacji *Z/E*, który może nastąpić dopiero po całkowitym przereagowaniu alkinu. Tym samym, opracowany układ, oprócz niskich kosztów syntezy kompleksu, wykazuje interesującą możliwość praktycznego zastosowania w syntezie chemicznej.



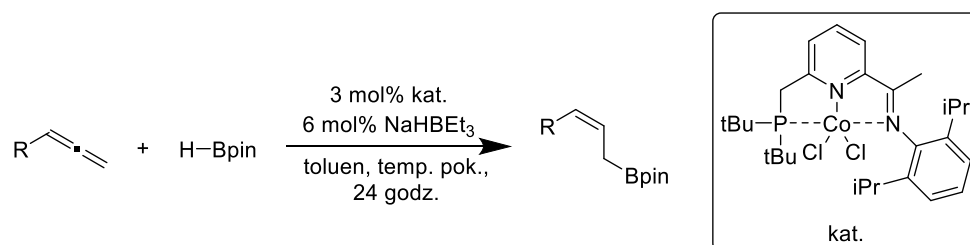
Schemat 32. Hydroborowanie alkinów z izomerią kontrolowaną czasem trwania reakcji.

Bardzo podobny kompleks oparty na N-heterocyklicznych karbenach przedstawił zespół Geetharani, który został zastosowany do hydroborowania wewnętrznych, niesymetrycznych alkinów (Schemat 33).^[92] Ze względu na większą zawadę steryczną niż w przypadku alkinów terminalnych, związki te cechują się znacznie niższą reaktywnością, a możliwość tworzenia się izomerów sprawia, że istnieje niewiele metod umożliwiających ich efektywne hydroborowanie. Opracowany przez autorów układ prowadzi do produktów *cis-α*-addycji, których synteza, w przeciwieństwie do produktów *cis-β*-addycji, jest bardziej wymagająca i ogranicza się jedynie kilku przykładów. Metoda ta pozwala na uzyskanie interesującej grupy związków o wysokim potencjale aplikacyjnym, który autorzy potwierdzili przeprowadzając kilka dalszych funkcjonalizacji.



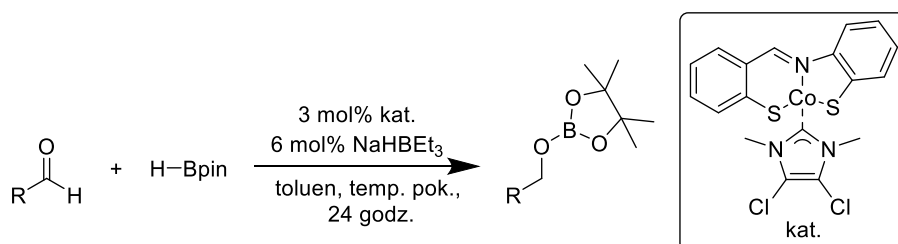
Schemat 33. Hydroborowanie wewnętrznych alkinów.

Równie wymagającą grupą związków w reakcjach hydroborowania, ze względu na możliwość tworzenia się wielu izomerów, są alleny. Analogicznie jak w przypadku wewnętrznych alkinów, istnieje jedynie kilka metod umożliwiających selektywną syntezę jednego izomeru. Opracowane dotychczas procedury opierają się głównie na związkach niklu, platyny czy miedzi. Przykłady wykorzystujące kobalt ograniczone są do procedur z użyciem octanu kobaltu(II) w połączeniu z prostymi ligandami fosfinowymi oraz do jednego kompleksu pincerowego PNN. Przytoczony katalizator wykazuje doskonałą selektywność, umożliwiając wydajne hydroborowanie alkilowych allenów do pochodnych Z-allilowych (Schemat 34).^[93]



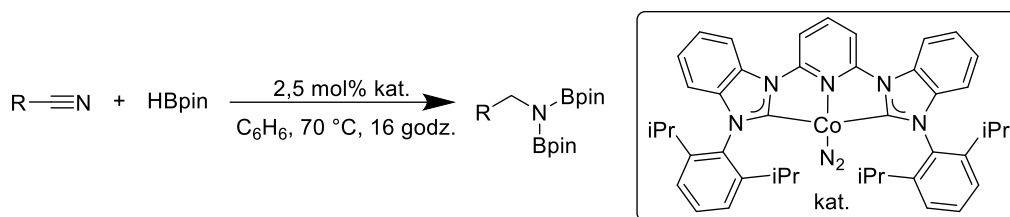
Schemat 34. Hydroborowanie allenów.

W przypadku hydroborowania układów karbonylowych w literaturze opisano dotychczas jedynie zastosowanie pincerowego kompleksu kobaltu w redukcji aldehydów. Wynika to bezpośrednio z możliwości prowadzenia tych reakcji bez konieczności stosowania katalizatora lub wykorzystując sole znacznie tańszych metali bloku s. Jednakże, metody te mogą wykazywać niższą selektywność zwłaszcza w przypadku złożonych cząsteczek lub funkcjonalizacji na późnym etapie syntezy. Z tego względu zespół Baker opracował pincerowy SNS kompleks kobaltu do selektywnego hydroborowania aldehydów (Schemat 35).^[94] Niestety, w celu zachowania chemoselektywności reakcji względem grupy formylowej autorzy wskazują na konieczność prowadzenia reakcji w deuterowanym benzenie.



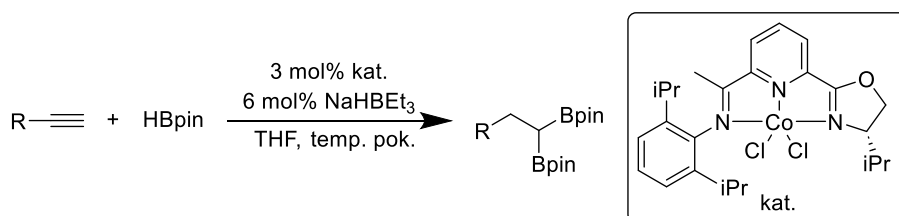
Schemat 35. Hydroborowanie aldehydów.

Pincerowe kompleksy kobaltu znalazły zastosowanie także w reakcjach redukcji nitryli, umożliwiając efektywną syntezę amin. Zaproponowany przez grupę Fout protokół wykorzystuje kompleks oparty na ligandzie typu CCC, który wykazuje doskonałą tolerancję na różnorodne grupy funkcyjne substratów (Schemat 36).^[95] Co więcej, zastosowanie pinakoloboranu jako czynnika redukującego, zamiast powszechnie używanych w tym celu glinowodoru litu, borowodoru sodu czy wodoru, znacząco zwiększa bezpieczeństwo proponowanego protokołu.



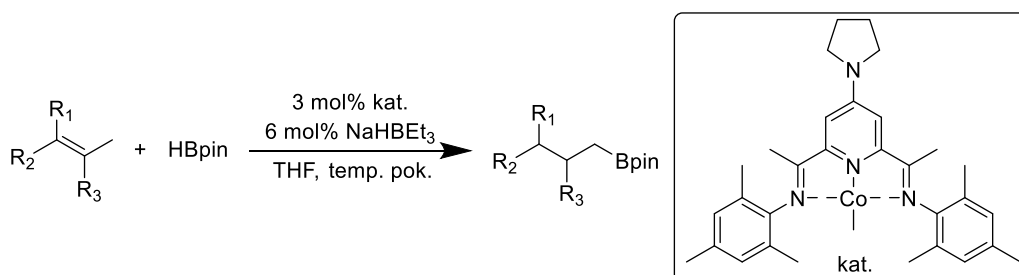
Schemat 36. Hydroborowanie nityli.

W trakcie prowadzenia reakcji hydroborowania oprócz konieczności kontrolowania regio- oraz stereoselektywności, istotnym wyzwaniem są możliwe reakcje konkurencyjne. W przypadku funkcjonalizacji acetylenów często oprócz produktów monoaddycji obserwuje się tworzenie produktu dihydroborowania. Natomiast poprzez odpowiednią optymalizację reakcji możliwe jest przekształcenie potencjalnej wady w zaletę, umożliwiając syntezę interesującej grupy związków. Podejście takie zaproponował zespół Huang, opracowując pincerowy kompleks kobaltu z ligandem typu NNN, który umożliwia sekwencyjne hydroborowanie alkinów do 1,1-dipodstawionych produktów (Schemat 37). Wysoki potencjał aplikacyjny otrzymanych produktów autorzy potwierdzili, wykorzystując je w reakcji sprzęgania Suzuki–Miyaura.



Schemat 37. Sekwencyjne dihydroborowanie alkinów.

Innym konkurencyjnym procesem, który mogą katalizować pincerowe kompleksy kobaltu, jest reakcja izomeryzacji, która w przypadku hydroborowania alifatycznych alkenów może prowadzić do tworzenia się wielu różnych rozgałęzionych izomerów. Jednakże opracowanie metody umożliwiającej kontrolę procesu izomeryzacji może stanowić cenne narzędzie syntetyczne. Potwierdziła to grupa Chirik w swoich badaniach nad pincerowymi kompleksami kobaltu, wykazując możliwość zastosowania ich do izomeryzacji wewnętrznych alkenów, a następnie preferencyjnego hydroborowania powstających terminalnych olefin (Schemat 38). Co istotne, metodologia ta umożliwia funkcjonalizację di-, tri-, oraz tetrapodstawionych wewnętrzny alkenów, otwierając interesujące możliwości w syntezie złożonych cząsteczek.



Schemat 38. Izomeryzacja/hydroborowanie rozgałęzionych alkenów.

Warto zauważyć, że choć w wielu reakcjach hydroborowania alkinów i alkenów katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych obserwuje się konkurencyjną reakcję dehydrogenującego borylowania, to w przypadku kompleksów kobaltu nie ma żadnych doniesień literaturowych na temat możliwości ich wykorzystania w tej reakcji. Ta luka wskazuje na potrzebę dalszych badań nad pincerowymi kompleksami kobaltu, które mogą potencjalnie rozszerzyć zakres ich zastosowań, oferując nowe możliwości w syntezie organicznej.

2. Cel pracy

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu” było opracowanie nowych, wydajnych oraz selektywnych metod syntezy związków metaloidoorganicznych na drodze reakcji katalitycznych prowadzonych w łagodnych warunkach, bez generowania toksycznych oraz korozyjnych produktów ubocznych. W tym celu przewidziano zastosowanie tanich oraz łatwych do otrzymania katalizatorów kobaltowych opartych na szkielecie triazyny, które umożliwią efektywną syntezę specjalistycznych związków o potencjalnym zastosowaniu w farmacji czy przemyśle tworzyw sztucznych.

Na początku badań zaproponowano hipotezę badawczą, zakładającą, że odpowiedni dobór reagentów, kompleksów kobaltu oraz warunków reakcji pozwoli na odkrycie nowych procedur syntezy związków krzemo- oraz boroorganicznych.

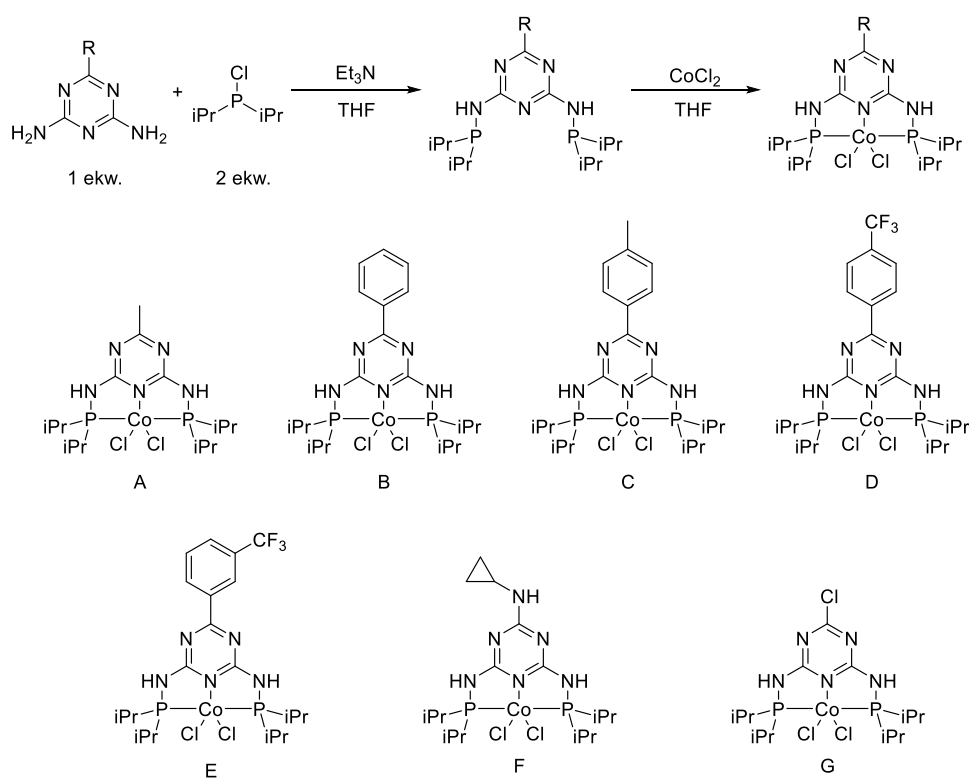
W ramach prac zaplanowano syntezę szeregu pincerowych kompleksów kobaltu, które następnie poddano testom katalitycznym z udziałem aktywatorów. W ich toku ustalono, że silany pierwszorzędowe oraz pinakoloboran mogą skutecznie aktywować otrzymane kompleksy, eliminując tym samym konieczność stosowania silnych zasad, które często nie są kompatybilne z używanymi odczynnikami i prowadzą do reakcji ubocznych. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania nowych szlaków syntetycznych, które po zoptymalizowaniu umożliwiły wydajną syntezę związków krzemo- oraz boroorganicznych. Dodatkowo przeprowadzono szereg dalszych funkcjonalizacji uzyskanych produktów wskazując na wysoki charakter aplikacyjnych opracowanych metod. Otrzymane produkty zostały scharakteryzowane za pomocą technik spektroskopowych m.in. spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR), spektrometrii mas (MS) i innych.

Osiągnięte rezultaty w większości potwierdziły założenia przewidziane w hipotezie badawczej, a wszystkie opracowane metody syntetyczne zostaną dokładnie omówione w następnym rozdziale dotyczącym wyników badań własnych.

3. Omówienie wyników badań własnych

Niniejsza rozprawa doktorska opisuje zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu(II) w reakcjach hydroborowania oraz hydrosililowania układów nienasyconych. Przeprowadzone badania zostały przedstawione w czterech artykułach naukowych (P1–P4), które wchodziły w skład cyklu rozprawy doktorskiej.

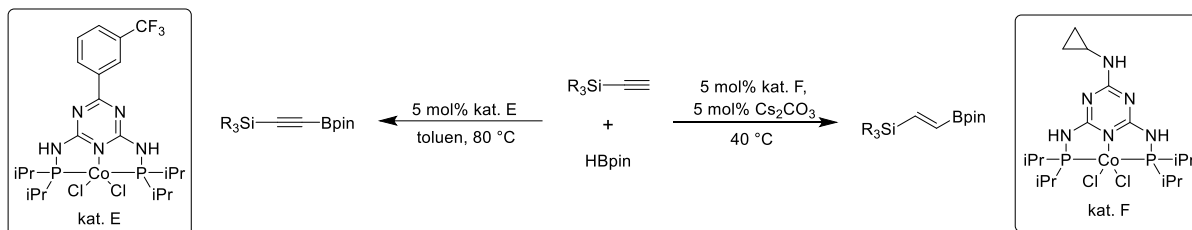
Na początku, w dwuetapowej procedurze opracowanej w grupie prof. Kempe, przeprowadzono syntezę serii pincerowych kompleksów kobaltu(II) (Schemat 39).^[96] W pierwszym etapie, poprzez reakcję diizopropylchlorofosfiny z pochodnymi 2,6-diamino-1,3,5-triazyny, otrzymano odpowiednie ligandy, które następnie poddano reakcji kompleksowania z chlorkiem kobaltu(II). W rezultacie uzyskano siedem kompleksów opartych na szkieletach triazyny z różnymi podstawnikami aktywującymi i dezaktywującymi przy pierścieniu aromatycznym. Wszystkie badane kompleksy były już znane w literaturze, gdzie zostały dokładnie opisane i scharakteryzowane.^[97,98] W związku z tym, w artykułach wchodzących w skład cyklu pracy doktorskiej nie zawarto szczegółowej procedury ich syntezy oraz analizy.



Schemat 39. Procedura syntezy oraz struktury otrzymanych pincerowych kompleksów kobaltu.

3.1. Hydroborowanie oraz dehydrogenujące borylowanie sililoacetylenów

W pierwszej pracy pt. „Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed formation of Carbon-Boron bonds: Hydroboration vs C-H/B-H dehydrocoupling” (**P1**) przedstawiono wykorzystanie pincerowych kompleksów kobaltu w procesie hydroborowania oraz dehydrogenującego borylowania sililoacetylenów.



Schemat 40. Hydroborowanie oraz dehydrogenujące borylowanie sililoacetylenów – publikacja **P1**.

W celu zbadania aktywności katalitycznej otrzymanych prekatalizatorów przeprowadzono modelową reakcję triizopropylsililoacetyleny z pinakoloboranem w obecności kompleksu **A**, w temperaturze 60 °C, stosując toluen jako rozpuszczalnik i prowadząc reakcje w atmosferze gazu obojętnego (Ar). Jej przebieg kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej oraz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas, po 18 godzinach. Wstępne wyniki wykazały, że pincerowe kompleksy kobaltu mogą być aktywowane przez pinakoloboran, wykazując aktywność katalityczną w zakładanej transformacji, jednak prowadzą do powstania mieszaniny izomerów (Tabela 1, wiersz 1). Dalsze badania z innymi kompleksami (Tabela 1, wiersze 2–7) ujawniły wpływ podstawnika przy pierścieniu triazyny na selektywność reakcji, umożliwiając kontrolę nad kierunkiem reakcji w stronę produktów addycji lub sprzęgania. Na tej podstawie wytypowano dwa kompleksy wykazujące najwyższą selektywność w kierunku każdego z produktów, dla których przeprowadzono dokładną optymalizację. Eksperyment z użyciem chlorku kobaltu(II) zamiast katalizatora, jak również reakcja bez dodatku katalizatora (Tabela 1, wiersze 8–9), wykazały tworzenie się wyłącznie śladowych ilości produktów, co potwierdza brak aktywności katalitycznej CoCl_2 w tej reakcji i podkreśla konieczność stosowania opracowanych kompleksów.

Tabela 1. Porównanie aktywności oraz selektywności pincerowych kompleksów kobaltu.

L.p.	Katalizator	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	kompleks A	84%	74	26
2	kompleks B	82%	35	65
3	kompleks C	83%	65	35
4	kompleks D	82%	60	40
5	kompleks E	85%	9	91
6	kompleks F	93%	92	8
7	kompleks G	58%	15	85
8	CoCl_2^c	<1%	–	–
9	–	<1%	–	–

^a – Konwersja sililoacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC. ^c – W reakcji użyto THF zamiast toluenu.

W następnym kroku przystąpiono do optymalizacji procesu hydroborowania, badając wpływ rozpuszczalnika, temperatury oraz ilości katalizatora na konwersję silyloacetyleny. (Tabela 2). W jej trakcie ustalono, że zastosowanie chlorobenzenu jako rozpuszczalnika, przy użyciu 2,5 mol% katalizatora **F**, w temperaturze 60 °C pozwala na selektywną syntezę izomeru **E**, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego poziomu konwersji triizopropylsilyloacetyleny (Tabela 2, wiersz 6).

Tabela 2. Optymalizacja warunków procesu hydroborowania.

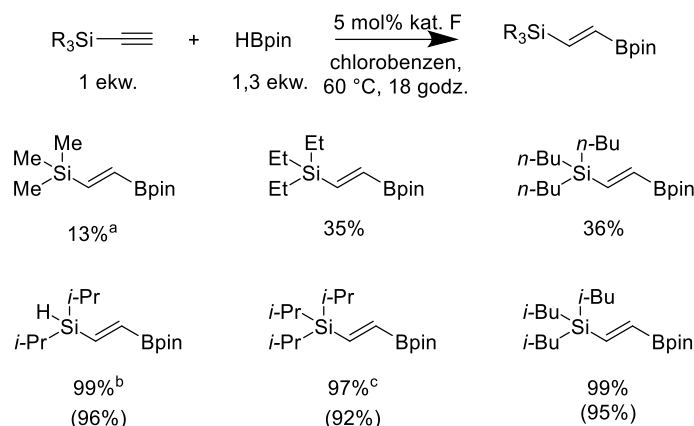
1 ekw.
1,5 ekw.
A
B

L.p.	Warunki	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	5 mol% kat., toluen, 60 °C	93%	92	8
2	5 mol% kat., toluen, 40 °C	71%	92	8
3	5 mol% kat., chlorobenzen, 60 °C	99%	100	0
4	5 mol% kat., chlorobenzen, 50 °C	99%	100	0
5	5 mol% kat., chlorobenzen, 40 °C	95%	100	0
6	2,5 mol% kat., chlorobenzen, 60 °C	97%	100	0
7	2,5 mol% kat., chlorobenzen, 50 °C	95%	100	0
8	2 mol% kat., chlorobenzen, 60 °C	95%	100	0
9	2 mol% kat., chlorobenzen, 50 °C	81%	100	0
10	5 mol% kat., fluorobenzen, 60 °C	99%	100	0
11	5 mol% kat., fluorobenzen, 40 °C	93%	100	0
13	5 mol% kat., THF, 60 °C	89%	97	3
14	5 mol% kat., THF, 40 °C	71%	98	2
15	5 mol% kat., 2-MeTHF, 60 °C	69%	100	0
16	5 mol% kat., 2-MeTHF, 40 °C	50%	100	0
17	5 mol% kat., bez rozpuszczalnika, 60 °C	56%	100	0

^a – Konwersja silyloacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC.

Pomimo uzyskania doskonałych wyników dla triizopropylsilyloacetyleny, próby rozszerzenia opracowanych warunków na reakcje z innymi silyloacetylenami prowadziły jedynie do śladowych ilości otrzymywanych produktów. Testy przy różnych stężeniach katalizatora i z różnymi silyloacetylenami wykazały konieczność stosowania 5 mol% kompleksu **F** w celu osiągnięcia wysokich konwersji silyloacetyleny. Niespodziewanie, warunki te były skuteczne jedynie dla silyloacetylenów o dużej zawadzie przestrzennej (Schemat 41), co sugeruje duży wpływ efektów sterycznych na cykl katalityczny procesu. Zoptymalizowano również ilość stosowanego pinakoloboranu ustalając 1,3 ekwiwalenta za najkorzystniejsze do prowadzenia reakcji.



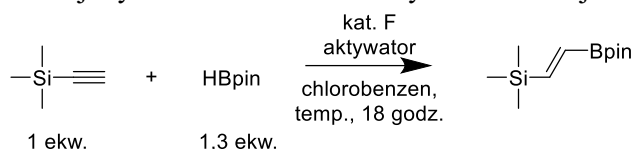
Schemat 41. Hydroborowanie sililoacetylenów katalizowane kompleksem **F**.

^a – Konwersja sililoacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – W nawiasie podano wydajność izolacyjną. ^c – Użyto 2,5 mol% kat. **F**.

Z powodu niskich konwersji uzyskiwanych dla sililoacetylenów o małej zawadzie sterycznej, postanowiono wypróbować dodatek aktywatora, testując w tej roli szereg alkoholanów oraz soli (Tabela 3). W przypadku większości aktywatorów, pomimo uzyskiwania wysokich konwersji sililoacetylenów, obserwowano tworzenie się złożonej mieszaniny produktów. Wyjątkiem były węglan potasu oraz cezu, które prowadziły selektywnie do jednego izomeru. Spośród nich wybrano węglan cezu, ponieważ zapewniał zdecydowanie wyższe wartości konwersji trimetylosililoacetyleny. W toku dalszej optymalizacji ustalono, że najlepsze rezultaty uzyskano, prowadząc reakcję bez dodatku rozpuszczalnika, w temperaturze 40 °C, stosując 5 mol% katalizatora oraz węglanu cezu. Testy z chlorkiem kobaltu(II) i węglanem cezu, jak również z samym aktywatorem, prowadziły do śladowych konwersji sililoacetyleny wskazując, że za aktywność katalityczną układu odpowiada pincerowy kompleks kobaltu.

Tabela 3. Optymalizacja reakcji hydroborowania sililoacetylenów o małej zawadzie przestrzennej.

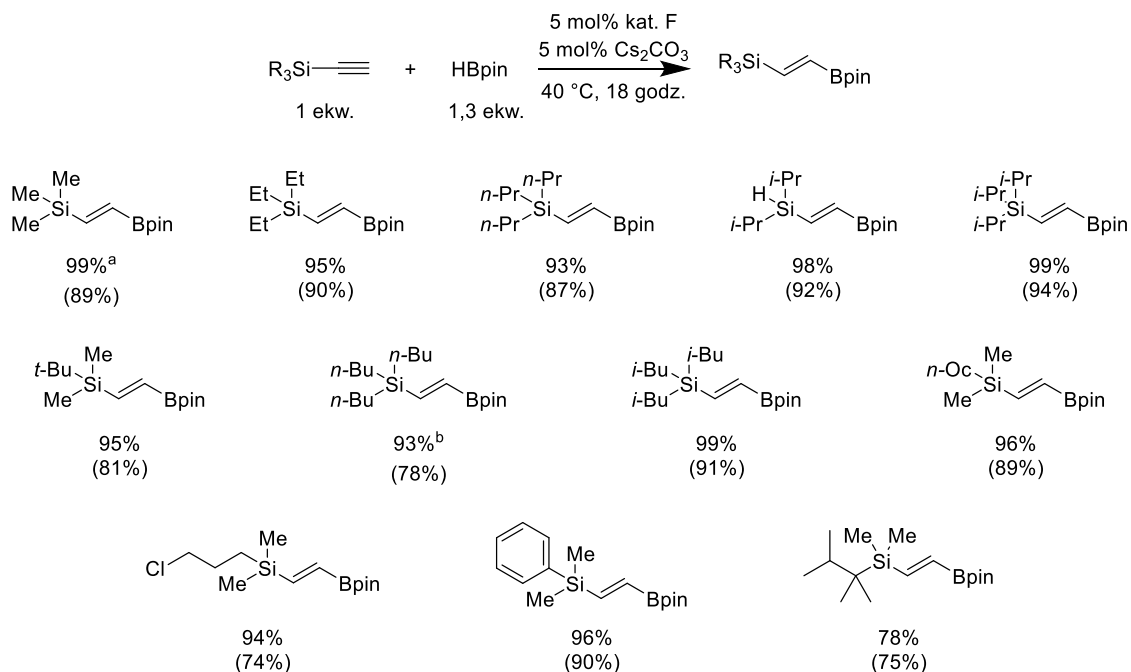


L.p.	Warunki	Konwersja ^a
1	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuOK, 60 °C	99% ^b
2	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuOK, 25 °C	71% ^b
3	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuONa, 60 °C	99% ^b
4	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuONa, 25 °C	85% ^b
5	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuOLi, 60 °C	99% ^b
6	1.5 mol% kat., 3 mol% tBuOLi, 25 °C	39% ^b
7	5 mol% kat., 10 mol% K ₃ PO ₄ , 80 °C	72% ^b
8	5 mol% kat., 5 mol% K ₂ CO ₃ , 40 °C	40%
9	5 mol% kat., 10 mol% Cs ₂ CO ₃ , 60 °C	99% ^b
10	5 mol% kat., 10 mol% Cs ₂ CO ₃ , 40 °C	99% ^b
11	5 mol% kat., 5 mol% Cs ₂ CO ₃ , 40 °C	99%
13	5 mol% kat., 5 mol% Cs₂CO₃, bez rozpuszczalnika, 40 °C	99%
14	2,5 mol% kat., 5 mol% Cs ₂ CO ₃ , 40 °C	89%
15	5 mol% CoCl ₂ , 5 mol% Cs ₂ CO ₃ , 40 °C	<1%
16	bez katalizatora, 5 mol% Cs ₂ CO ₃ , 40 °C	<1%

^a – Konwersja sililoacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Złożona mieszanina produktów.

Mając ustalone optymalne warunki reakcji, w kolejnym etapie badań zastosowano je do funkcjonalizacji szeregu silylowanych acetylenów o różnym stopniu stłoczenia podstawników, co umożliwiło wydajną syntezę *E*-alkenylowych estrów kwasu 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaboronowego (Schemat 42). Warunki te pozwoliły na funkcjonalizację silyloacetylenów z podstawnikami alifatycznymi i aromatycznymi, a także, co istotne, z grupą hydrydową oraz 3-chloropropylową, które stwarzają dodatkowe możliwości dalszej funkcjonalizacji.



Schemat 42. Hydroborowanie silyloacetylenów katalizowane kompleksem **F** z dodatkiem węgla cezu.

^a – Konwersja silyloacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną. ^b – Reakcja w 60 °C.

W kolejnym etapie podjęto się optymalizacji warunków dla procesu dehydrogenującego sprzęgania z wykorzystaniem kompleksu **E** (Tabela 4). Na podstawie testów przeprowadzonych w różnych rozpuszczalnikach i temperaturach ustalono, że najwyższą selektywność w kierunku borylowanych alkinów uzyskano, prowadząc reakcję w toluenie w temperaturze 80 °C.

Tabela 4. Optymalizacja procesu dehydrogenującego silylowania.

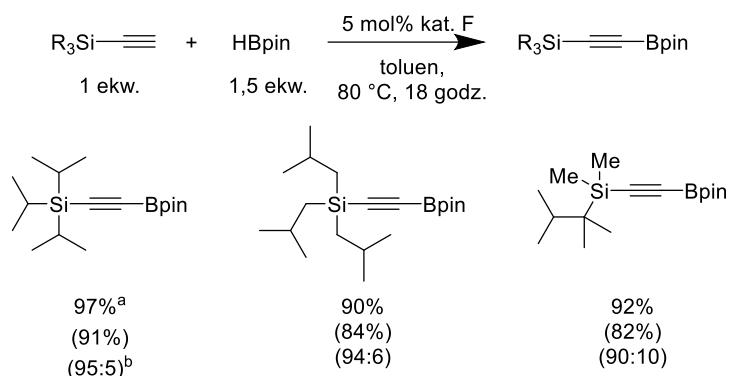
$$\begin{array}{c}
 \text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{HBpin} \xrightarrow[\text{rozpuszczalnik, temp., 18 godz.}]{5\text{ mol\% kat. E}} \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{Bpin} + \text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bpin} \\
 \text{1 ekw.} \qquad \qquad \qquad \text{1,5 ekw.} \qquad \qquad \qquad \text{A} \qquad \qquad \qquad \text{B}
 \end{array}$$

L.p.	Warunki	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	toluen, 100 °C	99%	15	85
2	toluen, 80 °C	96%	5	95
3	toluen, 60 °C	85%	9	91
4	chlorobenzen, 100 °C	99%	30	70
5	chlorobenzen, 80 °C	99%	15	85
6	fluorobenzen, 80 °C	91%	18	82
7	2-MeTHF, 80 °C	92%	22	78
8	THF, 80 °C	90%	20	80

^a – Konwersja silyloacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC.

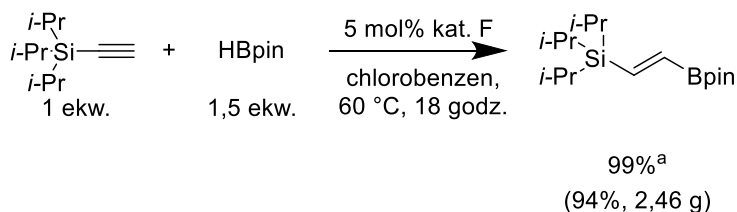
Po ustaleniu optymalnych warunków, w kolejnym kroku przetestowano możliwość sprzężenia różnych sililoacetylenów z pinakoloboranem (Schemat 43). Badania wykazały, że warunki te umożliwiają wydajną funkcjonalizację sililoacetylenów o dużej zawadzie sterycznej. Natomiast w przypadku sililoacetylenów z mniejszymi podstawnikami zaobserwowano spadek selektywności i powstawanie znacznych ilości produktu hydroborowania. Próby poprawy selektywności poprzez zastosowanie dodatku aktywatora nie przyniosły oczekiwanych rezultatów.



Schemat 43. Dehydrogenujące borylowanie sililoacetylenów.

^a – Konwersja sililoacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną. ^b – Selektwność dehydrogenującego sprzężenia określono za pomocą ¹H NMR oraz GC/MS z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. Produkty ułożono w następującej kolejności: produkt dehydrogenującego borylowania, produkt hydroborowania.

Wysoka skalowalność procesu została potwierdzona w reakcji w skali gramowej przeprowadzonej dla triizopropylsililoacetyleny (Schemat 44). W rezultacie z 94% wydajnością uzyskano (*E*)-alkenylową pochodną estru kwasu 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaboronowego. Wynik ten wskazuje na stabilność procesu w większej skali, otwierając możliwości dalszego rozwoju oraz nowych zastosowań syntetycznych.

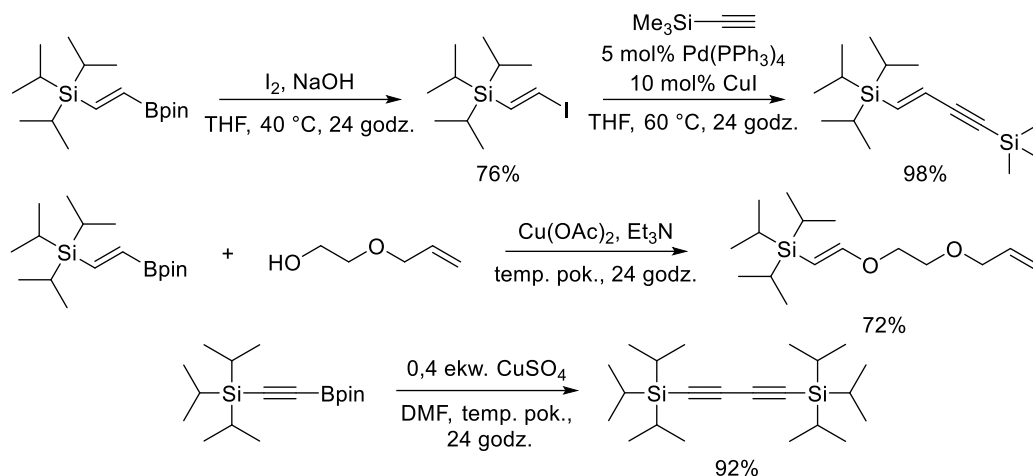


Schemat 44. Reakcja hydroborowania triizopropylsililoacetyleny w skali gramowej.

^a – Konwersja sililoacetyleny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną.

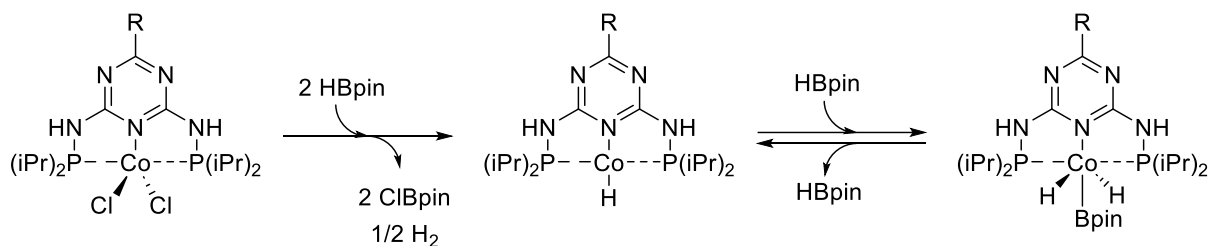
Aby potwierdzić potencjał aplikacyjny otrzymanych produktów, przeprowadzono dodatkowe reakcje ich funkcjonalizacji. W pierwszej z nich borylowany alken poddano jodowaniu,^[99] uzyskując cenny synton do dalszych zastosowań (Schemat 44). Jodoalkeny znane są ze swojej wysokiej użyteczności jako bloki budulcowe w chemii syntetycznej, ponieważ stanowią idealny substrat do tworzenia wiązań węgiel-węgiel. W związku z tym, w kolejnym etapie funkcjonalizacji, wykorzystano go w reakcji sprzężenia Sonogashiry z trimetylosililoacetylenem,^[100,101] co pozwoliło na otrzymanie sprzężonego enynu wewnętrznego (Schemat 44). Dodatkowo, w ramach alternatywnej ścieżki syntetycznej, wykazano, że związek ten stanowi dobry substrat w reakcji sprzężenia Chan-Lam (Schemat 44),^[102] umożliwiając efektywne tworzenie wiązań węgiel-tlen. Otrzymany produkt może być interesującą jednostką do dalszej funkcjonalizacji, na przykład poprzez hydrosililowanie polimetylowodorosiloksanu (PMHS) lub służyć jako monomer do syntezy polimerów o interesujących właściwościach. Co więcej, aby wykazać, że pomimo niepełnej selektywności produkty

dehydrogenującego sprzęgania wciąż stanowią cennych źródło syntonów, przeprowadzono reakcję homosprzęgania pochodnej alkinylowej, uzyskując czysty produkt z wysoką wydajnością izolacyjną (Schemat 44).



Schemat 44. Funkcjonalizacja produktów hydroborowania oraz dehydrogenującego borylowania.

W celu zbadania mechanizmu reakcji przeprowadzono kilka eksperymentów NMR. W reakcji jednego ekwiwalentu modelowego kompleksu **A** z 10 ekwiwalentami pinakoloboranu, po godzinie w temperaturze 50 °C, na zarejestrowanym widmie ^1H NMR zaobserwowano szeroki sygnał przy $-11,82$ ppm. Wynik ten pokrywał się z doniesieniami grupy Chirik,^[103–105] która badając mechanizm borylowania związków aromatycznych katalizowany analogicznymi kompleksami kobaltu również zaobserwowała poszerzony sygnał, przypisując go hydrydowej formie kompleksu $(\text{PNP})\text{Co}(\text{H})_2(\text{Bpin})$. W związku z tym założono, że na jednym z etapów cyklu katalitycznego tworzy się podobna forma hydrydowa kompleksu. Dodatkowo, na widmie zarejestrowany został niewielki sygnał przy 4,58 ppm najprawdopodobniej pochodzący od cząsteczkowego wodoru. Mając to na uwadze, zaproponowany został możliwy mechanizm aktywacji kompleksu (Schemat 45). Analogiczne badania z wykorzystaniem węgla nie wykazały na widmie ^1H NMR żadnej z oczekiwanych form kompleksu. W związku z tym nie ma możliwości by jednoznacznie określić, czy węgiel cezu bezpośrednio aktywuje kompleks, czy deprotonuje ligand. Jednak, biorąc pod uwagę wysokie powinowactwo boru do tlenu oraz obecność pustego orbitalu p, możemy przypuszczać, że tworzy on addukt z pinakoloboranem, który następnie podobnie jak inne stosowane aktywatory,^[97,106–110] aktywuje kompleks.



Schemat 45. Proponowany mechanizm aktywacji kompleksu pinakoloboranem.

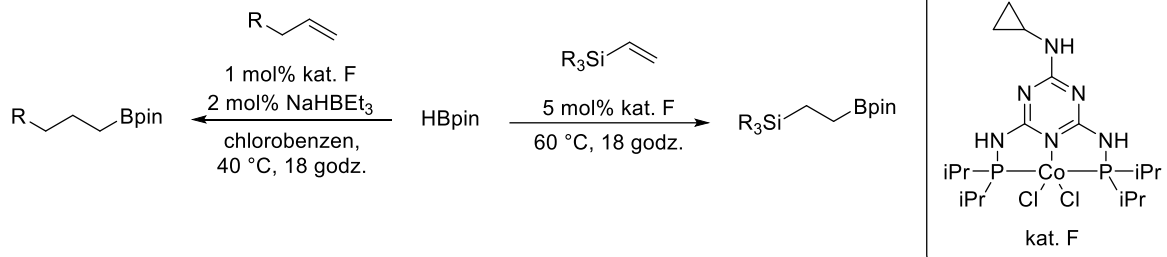
Na podstawie uzyskanych danych oraz doniesień literaturowych,^[103,104,110] zaproponowano, że reakcja zachodzi zgodnie z mechanizmem $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{III}}$, w którym aktywną formą katalizatora jest wodorkowa forma kompleksu, analogiczna do form wcześniej wskazywanych w literaturze jako katalitycznie aktywne. Zakłada się, że w pierwszym etapie, po aktywacji kompleksu, następuje utleniająca addycja pinakoloboranu do centrum aktywnego. Następnie, w zależności od typu reakcji, dochodzi do insercji acetyleny do wiązania $\text{Co}-\text{H}$ lub eliminacji cząsteczki wodoru i utworzenia wiązania sp $\text{C}-\text{Co}$. W ostatnim etapie w wyniku redukującej eliminacji, powstają odpowiednie produkty

i odtwarza się forma aktywna kompleksu. Należy jednak podkreślić, że jest to mechanizm proponowany głównie na podstawie danych literaturowych, a równie prawdopodobny jest cykl katalityczny oparty wyłącznie na formie Co^{I} , będącej w równowadze termodynamicznej z Co^{III} . Dla pełniejszego zrozumienia jego przebiegu niezbędne są szczegółowe obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Podsumowując, opracowane zostały trzy efektywne metody funkcjonalizacji sililoacetylenów katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu, które umożliwiają kontrolę kierunku reakcji w zależności od podstawnika przy pierścieniu aromatycznym katalizatora. Użycie kompleksu **F** prowadzi do produktów hydroborowania, natomiast kompleks **E** umożliwia dehydrogenujące borylowanie. Wykazano również, że w przypadku hydroborowania sililoacetylenów o mniejszej zawadzie sterycznej dodatek węglańca cezu znacząco poprawia ich konwersję. Przedstawiony protokół pozwala na uzyskanie bifunkcyjnych związków krzem- oraz boroorganicznych, których wysoką użyteczność potwierdzono w trzech dalszych funkcjonalizacjach, podkreślając tym duży potencjał aplikacyjny opracowanej metody. Dodatkowo, proces ten wykazał wysoką skalowalność, co potwierdzono w gramowej skali syntezy. Przeprowadzone stechiometryczne eksperymenty NMR, wraz z danymi literaturowymi, pozwoliły na zaproponowanie możliwego mechanizmu aktywacji prekatalizatorów oraz przebiegu reakcji.

3.2. Hydroborowanie alkenów

W drugiej pracy pt. „Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for the hydroboration reaction of olefins under mild conditions” (**P2**) opisano zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu w procesie hydroborowania alkenów, prezentując unikalny przykład ich selektywności w zależności od rodzaju użytej olefiny.



Schemat 46. Hydroborowanie alkenów oraz silylowanych alkenów.

Badania nad procesem hydroborowania alkenów rozpoczęto, podobnie jak w przypadku hydroborowania silyloacetylenów, od prac optymalizacyjnych. Z uwagi na to, że kompleks **F** wykazywał najwyższą aktywność w przypadku hydroborowania silyloacetylenów, postanowiono rozpocząć badania od oceny jego skuteczności w reakcjach z alkenami. W przeprowadzonej modelowej reakcji fenyldimetylowinylosilanu z pinakoloboranem w chlorobenzenu w temperaturze 60 °C uzyskano 66% konwersji olefiny (Tabela 5, wiersz 1). Aby poprawić wydajności zastosowano węgiel cezu jako aktywator, co pozwoliło osiągnąć ilościową konwersję alkenu (Tabela 5, wiersz 2). Z kolei, obniżenie temperatury do 40 °C spowodowało spadek jego konwersji (Tabela 5, wiersz 3), potwierdzając, że optymalna temperatura dla tej reakcji wynosi 60 °C. Testy w innych rozpuszczalnikach dały analogiczne wyniki jak w przypadku stosowania chlorobenzenu (Tabela 5, wiersze 4–7). Warto zwrócić uwagę, że reakcja przeprowadzona bez użycia rozpuszczalnika i aktywatora również poprowadziła do ilościowej konwersji fenyldimetylowinylosilanu (Tabela 5, wiersz 8), co pozwoliło uznać te warunki za najlepsze dla hydroborowania alkenów. Kontrolne eksperymenty przeprowadzone z użyciem chlorku kobaltu zamiast katalizatora lub bez jego udziału nie wykazały powstawania produktów, co potwierdza kluczową rolę zaprojektowanego kompleksu w tej transformacji (Tabela 5. wiersze 9–10).

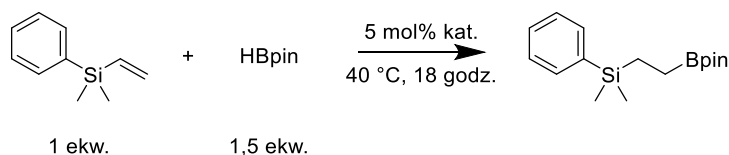
Tabela 5. Optymalizacja procesu hydroborowania silylowanych alkenów.

L.p.	Warunki	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]
1	chlorobenzen, 60 °C	66%	99
2	chlorobenzen, 60 °C	98% ^c	99
3	chlorobenzen, 40 °C	80% ^c	99
4	THF, 60 °C	95%	98
5	THF, 60 °C	99% ^c	90
6	toluen, 60 °C	16%	94
7	toluen, 60 °C	98% ^c	91
8	bez rozpuszczalnika, 60 °C	97%	99
9	bez rozpuszczalnika, 60 °C	<1% ^d	–
10	chlorobenzen, 60 °C	<1% ^e	–

^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. ^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC. ^c – Dodatek 5 mol% węgla cezu. ^d – Bez katalizatora. ^e – Użyto CoCl₂ zamiast kat. **F**.

Badania innych katalizatorów przeprowadzono w opracowanych wcześniej warunkach, jednak obniżając temperaturę procesu do 40 °C, aby uniknąć pełnych konwersji olefiny i umożliwić lepsze porównanie ich aktywności (Tabela 6). W badaniach najwyższą aktywność wykazały kompleksy **A** oraz **F**, przy czym kompleks **F** charakteryzował się nieznacznie wyższą konwersją alkenu, co potwierdza jego wysoką skuteczność w reakcjach hydroborowania. Optymalizacja ilości stosowanego pinakoloboranu wykazała, że jego wpływ na konwersję fenylodimetylowinylosilanu jest znikomy, co pozwoliło na zastosowanie w reakcji jedynie 1,1 ekwiwalentu tego reagenta.

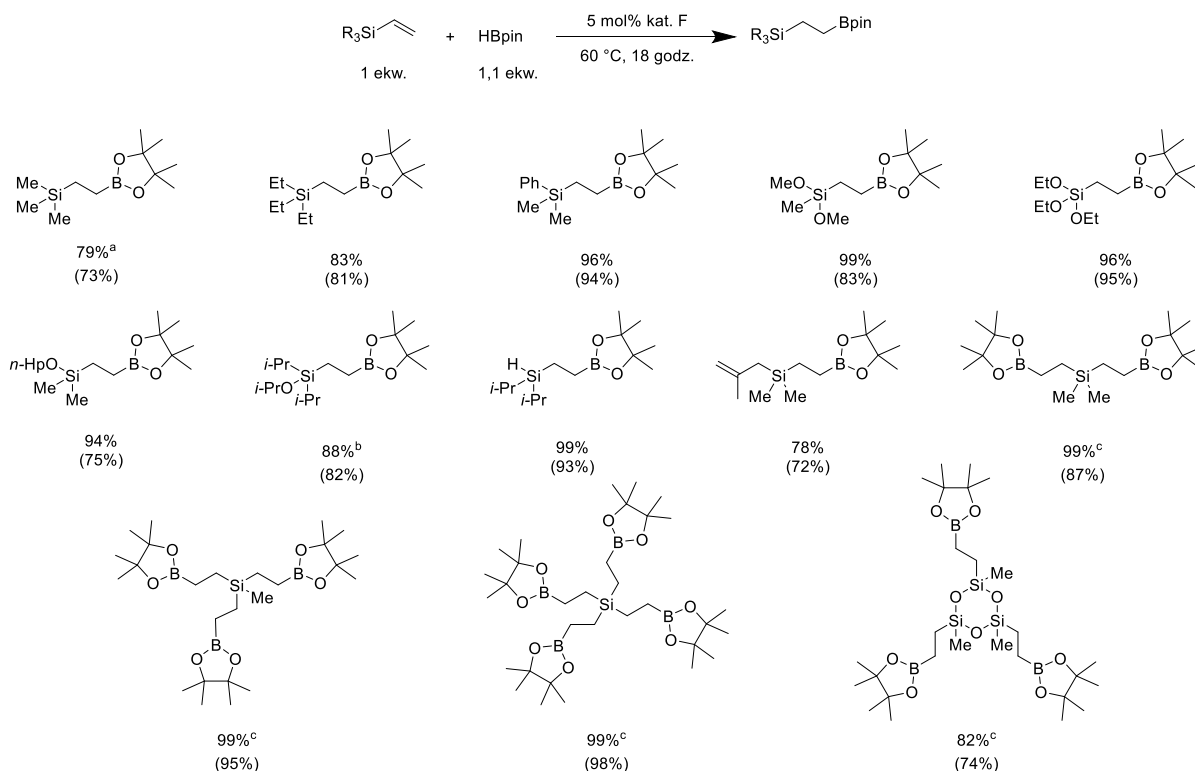
Tabela 6. Porównanie aktywności pincerowych kompleksów kobaltu w reakcji hydroborowania alkenów.



L.p.	Warunki	Konwersja ^a
1	kat. A	71%
2	kat. B	8%
3	kat. C	8%
4	kat. D	48%
5	kat. E	11%
6	kat. F	78%
7	kat. G	<1%

^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

Po zoptymalizowaniu warunków reakcji przystąpiono do ich przetestowania w hydroborowaniu różnych silylowanych alkenów (Schemat 47). Reakcje z udziałem winylosilanów zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych prowadziły do uzyskania pożądanych produktów z ilościowymi konwersjami olefiny. Co istotne, opracowana metoda umożliwia pełną funkcjonalizację reaktywnych alkoksywinylosilanów, które dzięki obecności podstawników alkoksylowych stanowią kluczowe prekursory do dalszej funkcjonalizacji lub syntezy polimerów krzemooorganicznych w naukach materiałowych. Dodatkowo, zaproponowana procedura jest w pełni kompatybilna z silanami zawierającymi podstawniki hydrydowe, co stwarza możliwość dalszego wykorzystania otrzymanych produktów w reakcjach hydrosilylowania. Reakcja z 2-metyloallilodimetylowinylosilanem prowadziła do selektywnej funkcjonalizacji podstawnika winylowego, co wskazuje na brak reaktywności układu wobec *gem*-dipodstawionych terminalnych alkenów. W przypadku reakcji silanów z kilkoma grupami winylowymi, zwiększono ilość katalizatora, stosując 5 mol% na każdą grupę winylową, co pozwoliło na selektywne otrzymanie rozgałęzionych produktów hydroborowania, będących interesującymi syntonami do syntezy dendrymerów.



Schemat 47. Hydroborowanie winylosilanów.

a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną. b – Reakcja w temperaturze 80 °C. c – 5 mol% katalizatora na jedną grupę winylową.

Niestety, próby hydroborowania pochodnych allilosilanu prowadziły jedynie do jego śladowych konwersji. Podobnie w przypadku alkenów bez grupy silylowej, takich jak deken, czy allilobenzen, zaobserwowano wyłącznie częściową konwersję substratu, co sugeruje istotny wpływ krzemu w pozycji β na przebieg reakcji.

W związku z tym, aby rozszerzyć pulę substratów o różne alkeny, podjęto decyzję, aby zbadać wpływ aktywatora na przebieg reakcji hydroborowania allilotriizopropylsilanu (Tabela 7). W tym celu wytypowano trietyloborowoderek sodu, który, w przeciwieństwie do wcześniej stosowanego węglanu cezu, cechuje się znacznie lepszą rozpuszczalnością w chlorobenzenu czy toluenie. Dzięki temu uzyskany roztwór jest homogeniczny, co minimalizuje ryzyko błędów podczas dozowania aktywatora. Modelowa reakcja bez aktywatora i rozpuszczalnika, przeprowadzona dla allilotriizopropylsilanu, wykazała jego niską konwersję (Tabela 7, wiersz 1). Modyfikacja warunków poprzez dodanie trietyloborowodoru sodu oraz chlorobenzenu jako rozpuszczalnika, a także obniżenie temperatury reakcji do 40 °C, poprowadziło do ilościowej funkcjonalizacji alkeny. Z kolei próba przeprowadzona bez rozpuszczalnika wykazała nieznacznie gorszą konwersję olefiny (Tabela 7, wiersze 2–3). Podczas optymalizacji ilości katalizatora oraz aktywatora ustalono, że najlepsze wyniki uzyskuje się stosując 1 mol% katalizatora **F** oraz 2 mol% trietyloborowodoru sodu (Tabela 7, wiersze 4–6). Badania wpływu rozpuszczalnika na selektywność oraz aktywność katalizatora potwierdziły najwyższą efektywność w przypadku reakcji prowadzonych w chlorobenzenu (Tabela 7, wiersze 7–9). Spośród testowanych aktywatorów wszystkie umożliwiły skuteczną aktywację kompleksu, prowadząc do wysokich konwersji alkeny (Tabela 7, wiersze 10–13). Ostatecznie zdecydowano się na zastosowanie roztworu trietyloborowodoru sodu ze względu na jego komercyjną dostępność i łatwość użycia. Reakcje z samy chlorkiem kobaltu(II) lub bez katalizatora i aktywatora prowadziły do śladowych konwersji allilotriizopropylsilanu (Tabela 7, wiersze 14–15). Natomiast zastosowanie chlorku kobaltu(II) z dodatkiem aktywatora lub samego aktywatora prowadziło do niewielkich konwersji olefiny oraz niskiej selektywności (Tabela 7, wiersze 16–17), potwierdzając wysoką skuteczność opracowanego układu.

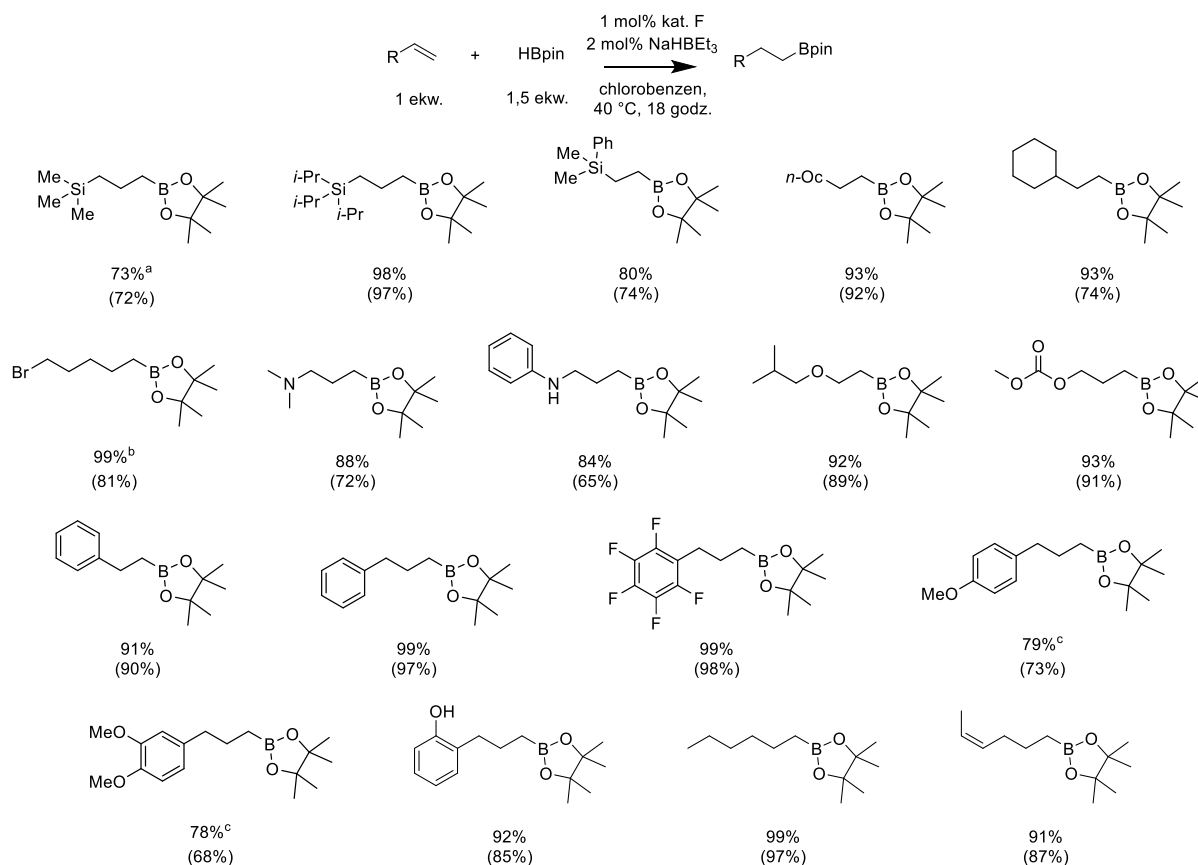
Tabela 7. Optymalizacja warunków reakcji hydroborowania alkenów.

	1 ekw.	1,5 ekw.			
L.p.	Warunki		Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	5 mol% kat., bez rozpuszczalnika, 60 °C		8% ^c	50	50
2	5 mol% kat., 5 mol% NaHBET ₃ , chlorobenzen, 40 °C		99%	98	2
3	5 mol% kat., 5 mol% NaHBET ₃ , bez rozpuszczalnika, 40 °C		86%	97	3
4	2,5 mol% kat., 5 mol% NaHBET ₃ , chlorobenzen, 40 °C		99%	98	2
5	1 mol% kat., 2 mol% NaHBET₃, chlorobenzen, 40 °C		98%	98	2
6	0,5 mol% kat., 1 mol% NaHBET ₃ , chlorobenzen, 40 °C		94%	94	6
7	1 mol% kat., 2 mol% NaHBET ₃ , toluen, 40 °C		99%	86	14
8	1 mol% kat., 2 mol% NaHBET ₃ , THF, 40 °C		75%	97	3
9	1 mol% kat., 2 mol% NaHBET ₃ , dioksan, 40 °C		27%	83	17
10	1 mol% kat., 2 mol% LiHBET ₃ , chlorobenzen, 40 °C		94%	96	4
11	1 mol% kat., 2 mol% KHBET ₃ , chlorobenzen, 40 °C		95%	95	5
12	1 mol% kat., 2 mol% KHMDS, chlorobenzen, 40 °C		98%	98	2
13	1 mol% kat., 2 mol% <i>t</i> -BuOK, chlorobenzen, 40 °C		99%	96	4
14	chlorobenzen, 60 °C		<1% ^{c,d}	–	–
15	5 mol% CoCl ₂ , chlorobenzen, 40 °C		<1% ^c	–	–
16	5 mol% CoCl ₂ , 5 mol% NaHBET ₃ , chlorobenzene, 40 °C		10%	60	40
17	10 mol% NaHBET ₃ , chlorobenzene, 40 °C		8% ^d	41	59

^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC. ^c – Bez aktywatora. ^d – Bez katalizatora.

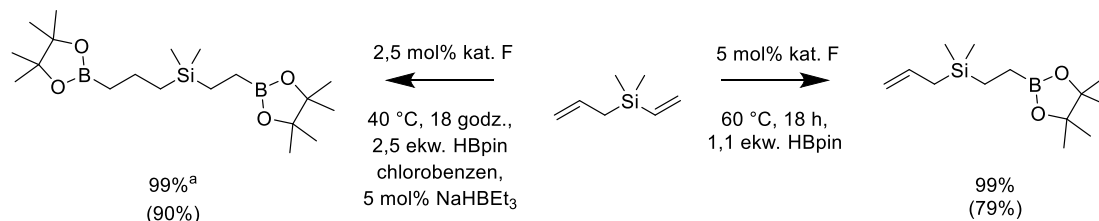
W tak opracowanych warunkach reakcji przetestowany został szereg alkenów, w rezultacie otrzymując z wysokimi wydajnościami produkty hydroborowania allilosilanów, winylosilanów, alifatycznych oraz aromatycznych alkenów, a także nienasyconych halogenków, amin, eterów lub węglanów (Schemat 48). Co więcej, znakomite wyniki uzyskane dla allilobenzenu i pentafluoroallilobenzenu zachęciły do przetestowania w reakcji innych pochodnych allilobenzenu. Szczególne zainteresowanie wzbudziła funkcjonalizacja produktów pochodzenia naturalnego, które, ze względu na swoją aktywność biologiczną, często stanowią fragmenty nowo projektowanych leków.^[111–113] Z tego powodu przeprowadzony został szereg reakcji hydroborowania estragolu oraz metyleugenolu, z powodzeniem uzyskując produkty, które stanowią atrakcyjny synton do dalszej syntezy środków leczniczych. Co ciekawe, opracowane warunki pozwoliły na selektywną funkcjonalizację grupy allilowej 2-allilofenolu, pozostawiając wolną grupę hydroksylową, mimo doniesień literaturowych o możliwości dehydrogenującego sprzężenia nukleofili z pinakoloboranem bez użycia katalizatora.^[114] W celu zbadania ograniczeń zaprojektowanego procesu, przeprowadzone zostały reakcje z czterema nienasyconymi pochodnymi heksenu. W przypadku hydroborowania 1-heksenu uzyskano całkowitą konwersję substratu do pożądanego produktu. Natomiast w reakcjach z użyciem *trans*-3-heksenu oraz *cis*-3-heksenu nie zaobserwowano tworzenia się produktów, co wskazuje na brak aktywności katalitycznej opracowanych kompleksów w reakcjach funkcjonalizacji wewnętrznych alkenów, prawdopodobnie z powodu zbyt dużych zawad sterycznych. Ta właściwość układu umożliwiła przeprowadzenie selektywnej funkcjonalizacji terminalnego wiązania nienasyconego *cis*-1,4-heksadienu.



Schemat 48. Hydroborowanie alkenów oraz silylowanych alkenów.

^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną. ^b – Użyto 5 mol% katalizatora. ^c – Użyto 2,5 mol% katalizatora.

Różna aktywność katalityczna zaprezentowanych układów w zależności od obecności aktywatora była inspiracją do zbadania możliwości praktycznego wykorzystania tej cechy w syntezie. Teoretycznie, w przypadku pochodnych alkenylo(winylo)silanów w zależności od zastosowanych warunków, powinno się obserwować selektywną funkcjonalizację: bez aktywatora – wyłącznie grupy winylowej, natomiast przy użyciu trietyloborowodoru sodu – obu podstawników. Aby potwierdzić tę hipotezę, przeprowadzono hydroborowanie allilodimetylowinylosilanu w dwóch opracowanych warunkach reakcji (Schemat 49). Gdy reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika i bez aktywatora, selektywnie zmodyfikowano grupę winylową, pozostawiając nienaruszoną grupę allilową, natomiast przy zastosowaniu dodatku aktywatora uzyskano produkt hydroborowania obu grup funkcyjnych.

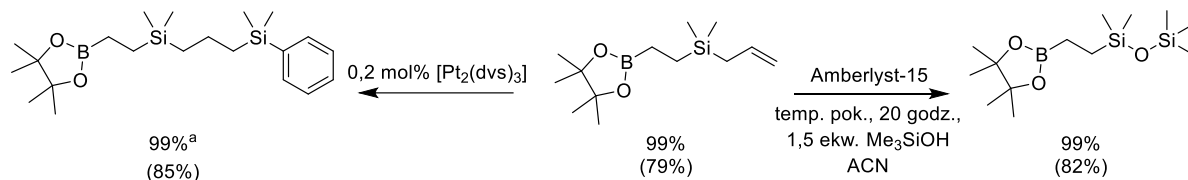


Schemat 49. Porównanie selektywności opracowanych układów katalitycznych na przykładzie allilodimetylowinylosilanu.

^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną.

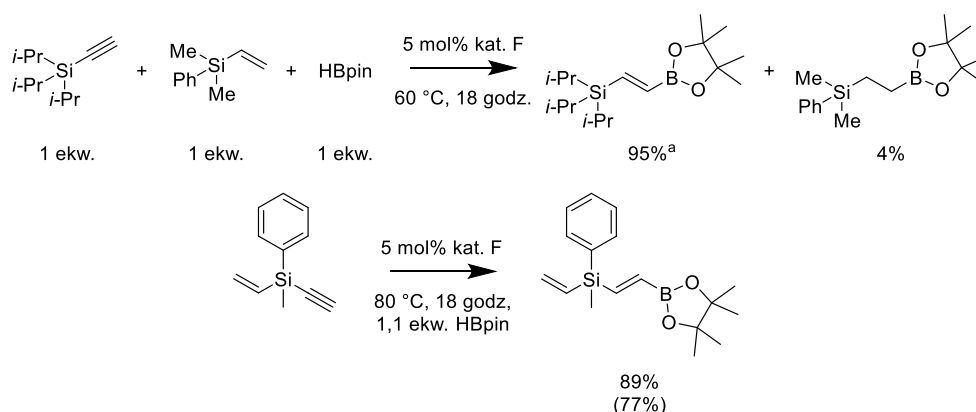
Ten unikatowy przykład selektywności otwiera szereg interesujących możliwości zastosowań w syntezie wysoce złożonych cząsteczek. Przydatność tego podejścia zademonstrowano na dwóch

modelowych reakcjach funkcjonalizacji produktu monohydroborowania (Schemat 50). W pierwszym przypadku przeprowadzono klasyczną reakcję hydrosililowania z wykorzystaniem katalizatora Karstedta, natomiast w drugim przypadku zastosowane zostało *O*-silylowanie z użyciem heterogenicznego katalizatora Amberlyst-15.^[115] Obie reakcje pozwoliły na ilościową konwersję grupy allilowej, prowadząc do produktów o potencjalnym zastosowaniu w naukach materiałowych.



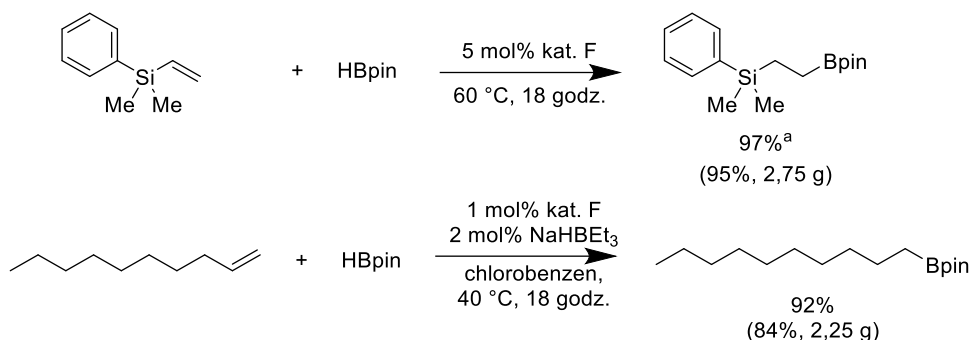
Schemat 50. Przykładowe możliwości funkcjonalizacji produktu monohydroborowania.
^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną.

W celu sprawdzenia selektywności systemu w konkurencyjnych reakcjach hydroborowania, przeprowadzono badania dla fenylodimetylowinylosilanu, dodając do reakcji triizopropylsilyloacetylen (Schemat 51). W rezultacie otrzymano niemal wyłącznie produkt hydroborowania silyloacetyleny, co okazało się być inspiracją do próby modyfikacji w podobny sposób (fenylometylowinylosililo)acetyleny. Zastosowane warunki umożliwiły selektywną funkcjonalizację grupy alkynylowej, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami, w których wykazana została możliwość hydroborowania silyloacetylenów przy użyciu opisywanego katalizatora.



Schemat 51. Porównanie selektywności układu w konkurencyjnych reakcjach hydroborowania.
^a – Konwersja alkeny określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną.

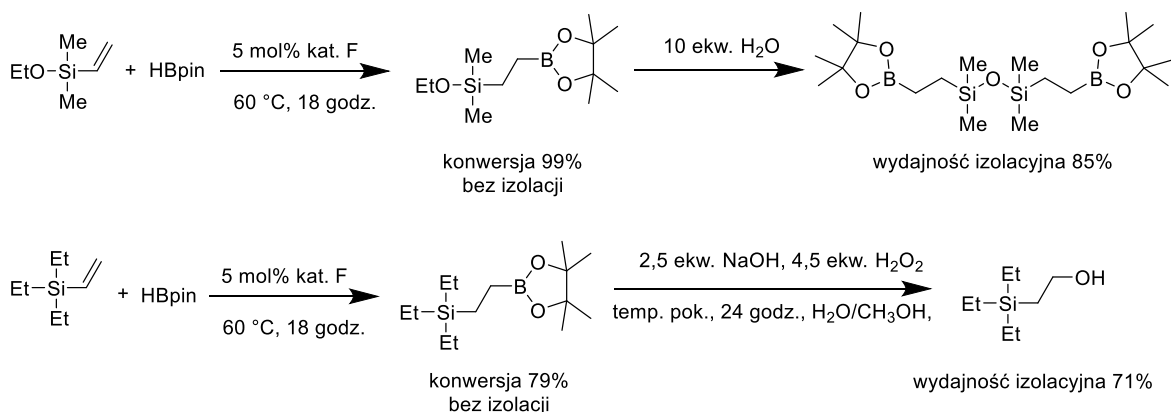
Aby wykazać wysoką skalowalność opisywanych procesów, przeprowadzono dwie reakcje w skali gramowej (Schemat 52). W obu opracowanych warunkach reakcji obserwowano doskonałe konwersje alkeny, uzyskując z wysokimi wydajnościami produkty hydroborowania.



Schemat 52. Reakcje hydroborowania alkenów w skali gramowej.

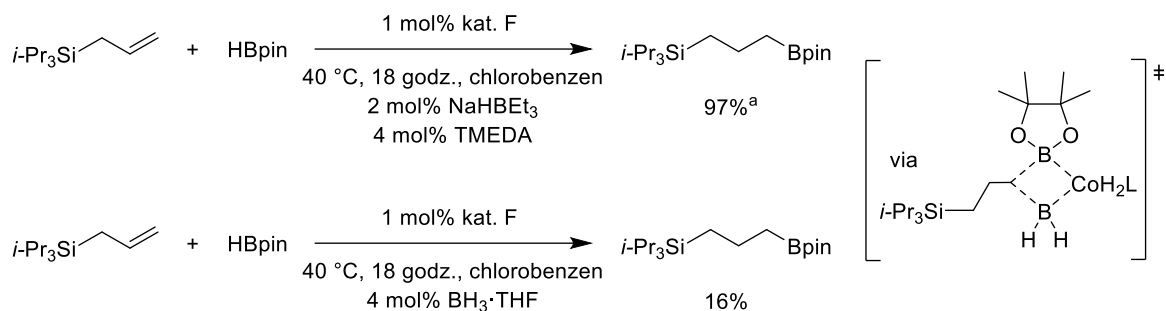
^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną.

Bifunkcyjne związki metaloorganiczne, posiadające grupy funkcyjne o różnej reaktywności, to ważne bloki budulcowe w chemii syntetycznej. W związku z tym podjęto decyzję, by zademonstrować możliwości oferowane przez opracowaną metodę, przeprowadzając dwie funkcjonalizacje typu „one-pot” (Schemat 53). W pierwszej ścieżce syntetycznej produkt hydroborowania został zmodyfikowany przy wykorzystaniu reaktywności wprowadzanej przez grupę krzemooorganiczną poprzez reakcję hydrolizy i homokondensacji. W drugiej ścieżce wprowadzono nową grupę funkcyjną, wykorzystując właściwości części boroorganicznej. Zademonstrowana wysoka kompatybilność opracowanej metody z powszechnie stosowanymi reakcjami pozwala na pominięcie konieczności izolacji produktów hydroborowania, doskonale wpisując się w założenia nowoczesnej chemii syntetycznej zwiększając potencjał aplikacyjny procesu.



Schemat 53. Funkcjonalizacja produktów hydroborowania typu „one-pot”.

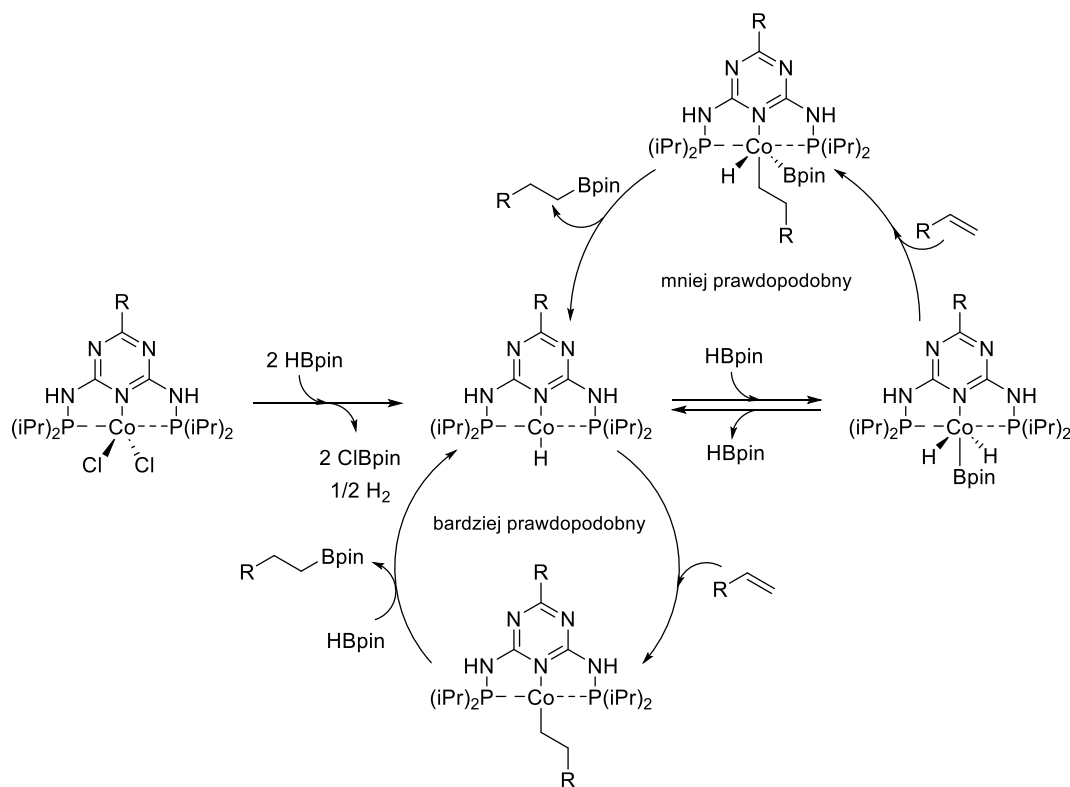
Aby dokładnie poznać mechanizm reakcji przeprowadzona została seria eksperymentów. W przypadku użycia trietyloborowodoru sodu w reakcjach hydroborowania istnieje możliwość powstawania boranu, który może działać jak ukryty katalizator, odpowiadając za katalityczny przebieg reakcji.^[42,43,116,117] Aby wykluczyć tę możliwość, przeprowadzono reakcję w standardowych warunkach, dodając tetrametyloetylenodiaminę jako czynnik kompleksujący potencjalnie tworzący się boran. Dodatek ten nie wpłynął na konwersję alkenu (Schemat 54). Z kolei użycie $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, zamiast NaHBET_3 , prowadziło jedynie do częściowej konwersji substratu (Schemat 54). W związku z tym, chociaż nie można całkowicie wykluczyć mechanizmu opartego na dekompozycji HBpin do BH_3 i jego potencjalnym udziale w cyklu katalitycznym, to wpływ tego zjawiska na proces jest marginalny.



Schemat 54. Badania weryfikujące potencjalne tworzenie się boranu jako ukrytego katalizatora reakcji.
^a – Konwersja alkenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

Aby wykluczyć możliwość mechanizmu heterogenicznego opartego na aktywnych katalitycznie nanocząstkach kobaltu, które mogą powstawać w wyniku redukcji kompleksu trietyloborowodorkiem sodu, przeprowadzono reakcje hydroborowania w standardowych warunkach z dodatkiem kropli rtęci. Analiza GC–MS mieszaniny reakcyjnej potwierdziła pełną konwersję substratu, wykluczając tym samym mechanizm heterogeniczny.

W dalszych badaniach przeprowadzono stechiometryczne eksperymenty NMR, aby zidentyfikować formę aktywną katalizatora. Otrzymane kompleksy to paramagnetyki, więc pomiary NMR bezpośrednio wskazywały na zmianę stopnia utlenienia kobaltu w wyniku aktywacji kompleksu. W badaniach grupy Chirik nad aktywacją kompleksów trietyloborowodorkiem sodu postuluje się, że w pierwszym etapie następuje redukcja kobaltu do pierwszego stopnia utlenienia, a następnie, pod wpływem HBpin, dochodzi do utleniającej addycji i zmianie stopnia utlenienia na trzeci (Schemat 55).^[118] Jednak w przypadku otrzymanych w pracy P2 kompleksów, taki mechanizm aktywacji prekatalizatorów zarówno przez pinakoloboran, jak i NaHBET₃ prowadzi do tej samej formy aktywnej kompleksu, co nie wyjaśnia zaobserwowanych różnic w aktywności. Co więcej, w ligandach stosowanych przez grupę Chirik nie występują protony o charakterze kwasowym pochodzące od grup NH. W związku z tym zakłada się, że dodatek trietyloborowodorku sodu powoduje deprotonowanie grup aminowych kompleksu, analogicznie do mechanizmu zaproponowanego przez grupę prof. Kempe, która sugeruje, że to forma anionowa kompleksu odpowiada za jego wysoką aktywność (Schemat 55).^[119] W przeprowadzonych badaniach nie zaobserwowano różnic w aktywności katalitycznej w zależności od użytego aktywatora lub jego przeciwjonu (Tabela 7, wiersze 10–13), co sugeruje, że to zdeprotonowana forma kompleksu jest odpowiedzialna za jego wysoką aktywność katalityczną w reakcji hydroborowania olefin (Schemat 55). Pomiary ¹¹B NMR przeprowadzone podczas aktywacji kompleksu trietyloborowodorkiem sodu z dodatkiem pinakoloboranu, wykazały obecność kilku różnorodnych atomów boru, pochodzących prawdopodobnie od trietyloboranu oraz jego adduktów z formą anionową kompleksu. W przypadku nieanionowej formy kompleksu jej niższa aktywność katalityczna jest prawdopodobnie kompensowana przez efekty stabilizujące, wynikające z obecności krzemu w pozycji, które zwiększają szybkość reakcji.^[120–122]

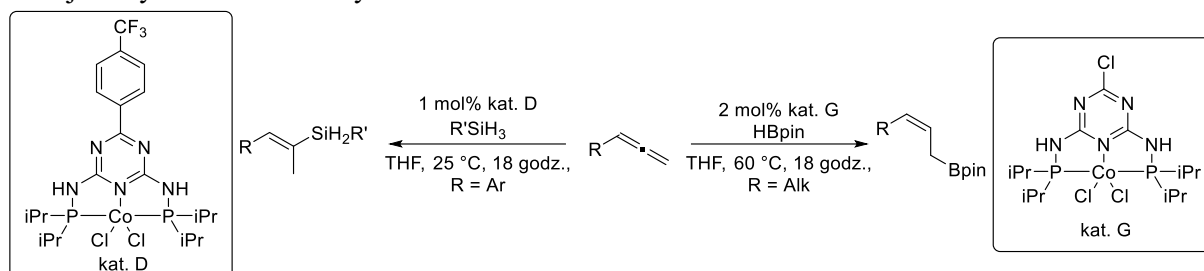


Schemat 56. Proponowany mechanizm reakcji.

Reasumując, opracowano dwie nowe, wysoce wydajne metody katalitycznego hydroborowania terminalnych alkenów z użyciem taniego katalizatora kobaltowego. Zaproponowane protokoły umożliwiają funkcjonalizację szerokiej gamy pochodnych alkenów (m. in. silanów, amin, eterów, produktów naturalnych) przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej chemo- i regioselektywności. Otrzymane związki stanowią interesujące syntony do syntezy wysokowartościowych związków, farmaceutyków lub polimerów. Zademonstrowano także możliwość selektywnej funkcjonalizacji grupy winylowej w alkenylowinilosilanach lub grupy alkynylowej w alkinylowinilosilanach, korzystając z opracowanej metody bez rozpuszczalnika i aktywatora. Dodatkowo, wykazana została wysoka skalowalność oraz kompatybilność opisanego podejścia z innymi procedurami, umożliwiającymi dalszą modyfikację otrzymanych produktów w ramach podejścia „one-pot”, co podkreśla jej duży potencjał aplikacyjny.

3.3. Hydroborowanie i hydrosililowanie allenów

W kolejnej pracy pt. „Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt–Pincer Complexes” (P3) omówiono wykorzystanie pincerowych kompleksów kobaltu w reakcjach hydroborowania i hydrosililowania allenów.



Schemat 57. Hydroborowanie i hydrosililowanie allenów.

Optymalizację procesu hydrosililowania rozpoczęto od modelowej reakcji komercyjnie dostępnego cykloheksyloallenu z fenylosilanem (Tabela 8). We wstępnych badaniach, z wykorzystaniem chlorku kobaltu(II) jako katalizatora oraz bez jego użycia, nie zaobserwowano tworzenia się produktów, co potwierdziło konieczność zastosowania katalizatora w zakładanej transformacji (Tabela 8, wiersze 1–3). Dla wszystkich testowanych kompleksów uzyskano doskonałe konwersje allenu, natomiast kompleks **D** wykazał najwyższą selektywność w kierunku jednego izomeru (Tabela 8, wiersze 4–10), i z tego powodu wytypowano go do dalszej optymalizacji temperatury oraz ilości katalizatora, ustalając, że najlepszą selektywność uzyskuje się przy użyciu 1 mol% kompleksu **D** w temperaturze 25 °C (Tabela 8, wiersze 11–13). Próby poprawy selektywności poprzez zastosowanie rozpuszczalników innych niż THF nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. W związku z uzyskaniem jedynie częściowo satysfakcjonującej selektywności, podjęto decyzję, by zbadać, jak opracowane warunki wpłyną na selektywność hydrosililowania innych allenów.

Tabela 8. Optymalizacja reakcji hydrosililowania cykloheksyloallenu.

L.p.	Warunki	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	5 mol% CoCl ₂ , THF, 60 °C	<1%	–	–
2	THF, 60 °C	<1% ^c	–	–
3	60 °C	<1%	–	–
4	5 mol% kat. A , THF, 60 °C	97%	77	23
5	5 mol% kat. B , THF, 60 °C	97%	79	21
6	5 mol% kat. C , THF, 60 °C	97%	78	22
7	5 mol% kat. D , THF, 60 °C	98%	81	19
8	5 mol% kat. E , THF, 60 °C	95%	64	36
9	5 mol% kat. F , THF, 60 °C	90%	56	44
10	5 mol% kat. G , THF, 60 °C	92%	53	47
11	1 mol% kat. D , THF, 60 °C	97%	70	30
12	5 mol% kat. D , THF, 25 °C	99%	84	16
13	1 mol% kat. D , THF, 25 °C	99%	91	9
14	1 mol% kat. D , 2–MeTHF, 25 °C	99%	63	37
15	1 mol% kat. D , toluen, 25 °C	0%	–	–
16	1 mol% kat. D , chlorobenzen, 25 °C	0%	–	–

^a – Konwersja allenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC. ^c – Bez katalizatora. ^d – Bez katalizatora i rozpuszczalnika.

Niespodziewanie, wstępne wyniki uzyskane dla reakcji hydrosililowania aromatycznych allenów w opracowanych warunkach wykazały powstawanie wyłącznie jednego izomeru. W związku z tym przeprowadzono dodatkowe testy optymalizacyjne dla fenylosilanu, które potwierdziły najwyższą efektywność ustalonych warunków w założonej transformacji (Tabela 9).

Tabela 9. Optymalizacja reakcji hydrosililowania aromatycznych allenów.

Ph-CH=C=CH_2 + PhSiH_3 $\xrightarrow[\text{rozpuszczalnik, temp., 18 godz.}]{\text{kat.}}$ $\text{Ph-CH=C(SiH}_2\text{Ph)-CH}_3$ + mieszanina pozostałych izomerów

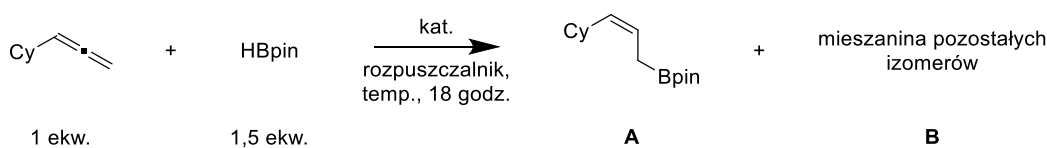
	1 ekw.	1,5 ekw.	A	B	
L.p.	Warunki		Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	1 mol% kat. D , THF, 25 °C		99%	100	0
2	1 mol% kat. A , THF, 25 °C		98%	67	33
3	1 mol% kat. B , THF, 25 °C		96%	80	20
4	1 mol% kat. C , THF, 25 °C		97%	84	16
5	1 mol% kat. E , THF, 25 °C		97%	77	23
6	1 mol% kat. F , THF, 25 °C		99%	93	7
7	1 mol% kat. G , THF, 25 °C		99%	98	2
8	1 mol% kat. D , 2-MeTHF, 25 °C		92%	91	9
9	1 mol% kat. D , toluen, 25 °C		<1%	–	–
10	1 mol% kat. D , chlorobenzen, 25 °C		<1%	–	–

^a – Konwersja allenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC.

W dalszych badaniach zdecydowano się zoptymalizować proces hydroborowania allenów (Tabela 10). Reakcje przeprowadzone bez katalizatora oraz z chlorkiem kobaltu(II), analogicznie jak w przypadku hydrosililowania, nie doprowadziły do powstania jakiegokolwiek produktu (Tabela 10, wiersze 1–2). Z kolei zastosowanie opracowanych kompleksów skutkowało uzyskaniem doskonałych konwersji allenu, jednak reakcje te prowadziły do powstania złożonej mieszaniny różnych izomerów (Tabela 10, wiersze 3–8). Wyjątkiem był kompleks **G**, który przy wysokiej konwersji allenu zapewniał również bardzo dobrą selektywnością (Tabela 10, wiersz 9). Obniżenie stężenia katalizatora nieznacznie pogorszyło konwersję cykloheksyloallenu, ale znacząco poprawiło selektywność procesu, prowadząc do powstania wyłącznie jednego izomeru. W związku z tym uznano, że optymalne warunki dla reakcji hydroborowania allenów to użycie 2 mol% katalizatora. Badania przeprowadzone w innych rozpuszczalnikach dały gorsze wyniki, co potwierdziło zasadność użycia tetrahydrofuranu jako rozpuszczalnika.

Tabela 10. Optymalizacja reakcji hydroborowania allenów.



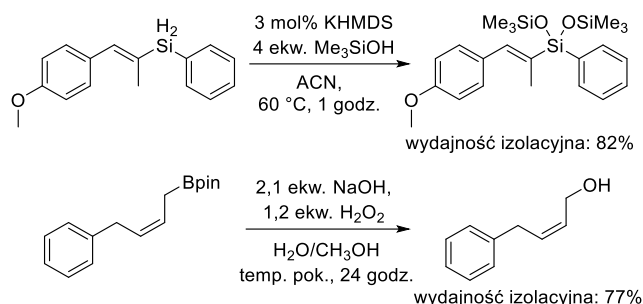
L.p.	Warunki	Konwersja ^a	Selektywność ^b A:B [%]	
1	60 °C	<1%	–	–
2	5 mol% CoCl ₂ , THF, 60 °C	<1%	–	–
3	5 mol% kat. A , THF, 60 °C	97%	10	90
4	5 mol% kat. B , THF, 60 °C	99%	11	89
5	5 mol% kat. C , THF, 60 °C	99%	10	90
6	5 mol% kat. D , THF, 60 °C	99%	14	86
7	5 mol% kat. E , THF, 60 °C	99%	8	92
8	5 mol% kat. F , THF, 60 °C	97%	25	75
9	5 mol% kat. G , THF, 60 °C	99%	96	4
10	2 mol% kat. G, THF, 60 °C	85%	100	0
11	1 mol% kat. G , THF, 60 °C	56%	100	0
12	2 mol% kat. G , 2–MeTHF, 60 °C	91%	97	3
13	2 mol% kat. G , toluen, 60 °C	18%	88	12
14	2 mol% kat. G , chlorobenzen, 60 °C	19%	100	0

^a – Konwersja allenu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Selektywność produktów [A]:[B] określono za pomocą GC.

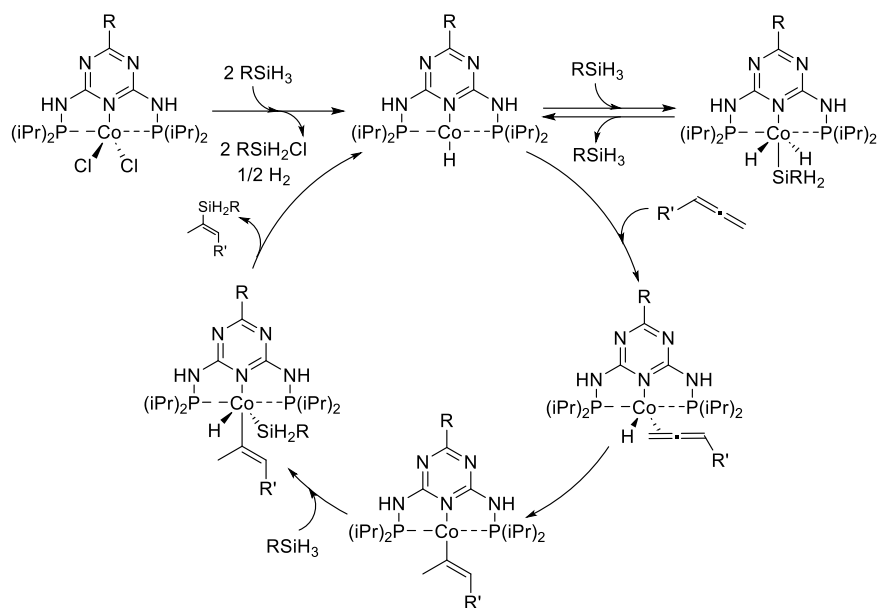
Mając optymalne warunki dla reakcji hydrosililowania oraz hydroborowania, w kolejnym kroku postanowiono zbadać możliwość ich wykorzystania do funkcjonalizacji allenów. Rozpoczęto od reakcji hydrosililowania dla której sprawdzono możliwość wykorzystania różnych silanów oraz allenów aromatycznych. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano z doskonałą selektywnością serię *E*-alkenylosilanów (Schemat 58). Zarówno w przypadku allenów posiadających grupy wyciągające elektrony w pozycjach para oraz meta, jak i z grupami dostarczającymi elektrony w pozycji para, zaobserwowano tworzenie się z wysokimi wydajnościami jednego izomeru. W przypadku allenów z grupami w pozycji *orto*, pomimo wysokich konwersji allenów, w reakcji zawsze powstawała mieszanina dwóch izomerów. Spośród badanych silanów z powodzeniem zastosowano zarówno aromatyczne, jak i alifatyczne silany pierwszorzędowe. Próby wykorzystania silanów drugo- oraz trzeciorzędowych nie prowadziły do powstania żadnych produktów, nawet przy zastosowaniu węglanu cezu jako aktywatora co zapewnia selektywność badanej reakcji, ponieważ produkt utworzony w wyniku hydrosililowania z pierwszorzędowym silanem, jest nieaktywny w dalszej syntezie, umożliwiając zatrzymanie procesu na produkcie monohydrosililowania. W przypadku reakcji hydrosililowania z 1,1-dipodstawionymi allenami, niezależnie od zastosowanych warunków, nie zaobserwowano tworzenia się żadnych produktów.

Podczas testowania różnych allenów w warunkach opracowanych dla reakcji hydroborowania ustalono, że umożliwiają one selektywną funkcjonalizację alkilowych allenów do produktów o geometrii *Z* (Schemat 58). Choć w przypadku niektórych substratów konieczne było wydłużenie czasu reakcji lub zwiększenie ilości katalizatora, każda z przeprowadzonych reakcji prowadziła do powstania wyłącznie jednego izomeru. Z kolei próby funkcjonalizacji aromatycznych allenów skutkowały powstawaniem złożonej mieszaniny różnych izomerów hydroborowania. Z tego powodu przeprowadzono próbę hydroborowania allenów posiadających podstawnik aromatyczny oddzielony mostkiem metylenowym. Uzyskano w ten sposób selektywnie dwie pochodne z podstawnikiem



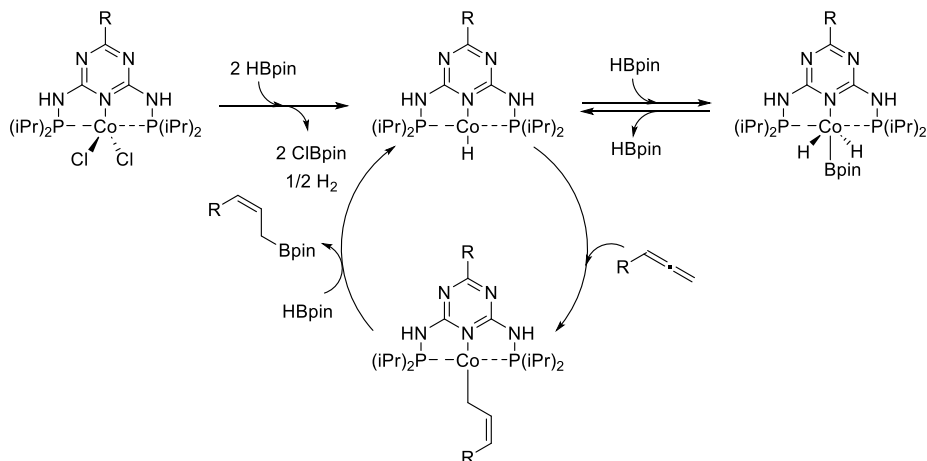
Schemat 59. Funkcjonalizacja produktów hydrosylilowania oraz hydroborowania.

Aby lepiej zrozumieć mechanizm reakcji hydrosylilowania, przeprowadzone zostały badania NMR, w których śledzono reakcję jednego ekwiwalentu kompleksu **D** z dwoma ekwiwalentami fenylosilanu. Na zarejestrowanym widmie ^1H NMR zaobserwowano dwa triplety w zakresie wysokiego pola, co wskazuje na powstanie równowagi dwóch form wodorkowych kompleksu: Co^{I} i Co^{III} . Pomiar ^{31}P NMR ujawnił obecność dwóch sygnałów, co dodatkowo potwierdziło istnienie dwóch form kompleksów kobaltu w roztworze. W celu dokładniejszej analizy, przeprowadzono dodatkowy eksperyment, w którym jeden ekwiwalent kompleksu został aktywowany jednym ekwiwalentem fenylosilanu. W tym przypadku na widmie ^1H NMR zaobserwowano tylko jeden triplet, co potwierdza selektywne utworzenie się formy kompleksu na pierwszym stopniu utlenienia. Wyniki te sugerują, że otrzymane kompleksy mogą być aktywowane przez tworzące się w reakcji wodorochlorosilany. Ową hipotezę wspiera przeprowadzona analiza GC-MS próbki po aktywacji kompleksu jednym ekwiwalentem fenylosilanu, która wykazała obecność 1,3-dichloro-1,3-difenylo-disiloksanu. Na podstawie tych obserwacji zaproponowany został mechanizm aktywacji prekatalizatorów, w którym reakcja fenylosilanu z kompleksem prowadzi do powstania aktywnej formy katalizatora odpowiedzialnej za aktywność katalityczną w opracowanym procesie. Sformułowane wnioski są zgodne z wcześniejszymi badaniami, w których opisano mechanizm aktywacji katalizatorów kobaltowych fenylosilanem w hydrosylilowaniu wewnętrznych alkinów, gdzie również potwierdzono tworzenie analogicznej formy aktywnej oraz obecności chlorofenylosilanu i wodoru jako produktów procesu aktywacji.^[127] Na podstawie tych wyników oraz literatury naukowej,^[128–131] zaproponowany został możliwy cykl katalityczny oparty na mechanizmie $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{III}}$. W pierwszym etapie mechanizmu następuje koordynacja allenu do centrum aktywnego, po czym dochodzi do jego insercji do wiązania Co-H (Schemat 60). W kolejnym etapie silan przyłącza się do kompleksu w wyniku utleniającej addycji, a następnie, poprzez redukującą eliminację, uwalniany jest produkt oraz odtwarzana jest forma aktywna kompleksu. Jednakże, do pełnego potwierdzenia zaproponowanego mechanizmu reakcji konieczne są dalsze szczegółowe badania poparte odpowiednimi obliczeniami DFT.



Schemat 60. Mechanizm aktywacji prekatalizatorów oraz hydrosililowania pincerowym kompleksem kobaltu.

W ramach badań nad reakcją hydroborowania przeprowadzona została seria analogicznych eksperymentów. Choć na widmach ^1H NMR i ^{31}P NMR nie udało się zaobserwować formy wodorkowej kompleksu, wartościowe wyniki uzyskano z pomiarów ^{11}B NMR. Początkowo zarejestrowano widmo ^{11}B NMR dla próbki pinakoloboranu w deuterowanym tetrahydrofuranie. Po dodaniu 0,1 ekwiwalentu kompleksu **G**, na widmie pojawiły się dwa nowe sygnały, które na podstawie literatury przypisane zostały borylowej formie aktywnej kompleksu oraz chloropinakoloboranowi.^[132,133] Następnie, po dodaniu jednego ekwiwalentu allenu na widmie pojawił się sygnał od utworzonego produktu hydroborowania. W oparciu o te wyniki oraz wcześniejsze badania nad mechanizmem aktywacji pincerowych kompleksów kobaltu pinakoloboranem, w których wykazano charakterystyczny sygnał w zakresie wysokiego pola ^1H NMR przypisywany formie wodorkowej, postuluje się proces aktywacji prekatalizatorów analogiczny do aktywacji fenylosilanem. Na podstawie tych danych oraz doniesień literaturowych^[47,125] zaproponowany został mechanizm reakcji hydroborowania, w którym w wyniku aktywacji prekatalizatora tworzą się dwie istniejące w równowadze formy Co^{I} i Co^{III} , z których to Co^{I} odpowiada za główną aktywność katalityczną (Schemat 61). Do formy tej koordynuje allen, który następnie ulega insercji do wiązani kobalt–wodór. W ostatnim etapie, w wyniku transmetalacji z cząsteczką pinakoloboranu, odtwarza się forma aktywna kompleksu, a produkt jest uwalniany.

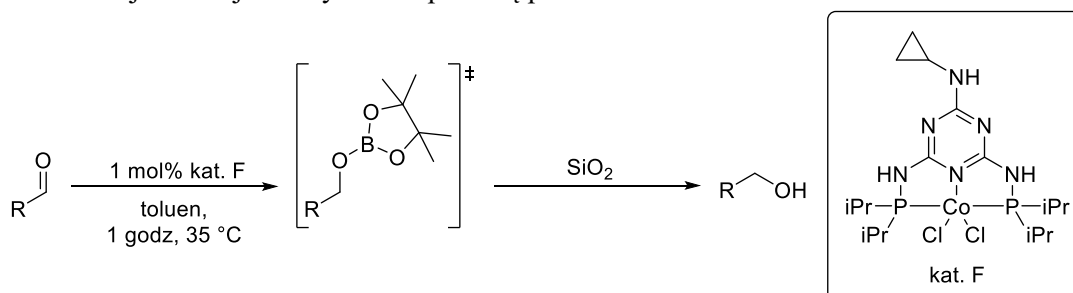


Schemat 61. Mechanizm aktywacji prekatalizatorów oraz hydroborowania pincerowym kompleksem kobaltu.

Podsumowując, opracowano dwie metody funkcjonalizacji allenów poprzez reakcję hydrosililowania oraz hydroborowania, katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu opartymi na szkielecie triazyny. Prezentowane metodologie prowadzą selektywnie do pochodnych *E*-alkenylosilanów lub do *Z*-alliloboranów, uzupełniając obecny stan wiedzy o nowe strategie hydroelementacji allenów. Opisana procedura hydrosililowania jest pierwszym przykładem syntezy izomerów *E*-alkenylowych katalizowanych przez tanie kompleksy metali 3d. Z kolei w przypadku hydroborowania, po raz pierwszy uzyskano izomer *Z*-allilowy bez konieczności użycia dodatku aktywatora. W toku naszych badań wykazano także wysoki potencjał aplikacyjny zaprojektowanych metod, proponując możliwe zastosowania dla otrzymanych związków w syntezie alkoholi oraz siloksanów. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów NMR zaproponowano również mechanizmy aktywacji prekatalizatorów oraz przebiegu reakcji.

3.4. Hydroborowanie aldehydów

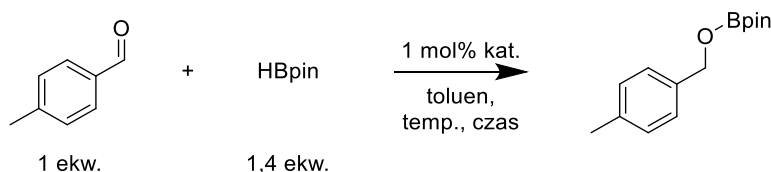
W ostatniej pracy pt. „Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction” (P4) zaprezentowano wykorzystanie pincerowych kompleksów kobaltu w reakcji redukcji aldehydów za pomocą pinakoloboranu.



Schemat 62. Redukcja aldehydów za pomocą pinakoloboranu.

Badania nad zastosowaniem pincerowych kompleksów w reakcji hydroborowania aldehydów rozpoczęto od modelowej reakcji 4-metylobenzaldehydu z pinakoloboranem (Tabela 11). Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że opracowane kompleksy wykazują aktywność katalityczną w tej transformacji (Tabela 11, wiersze 1–7), przy czym najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu katalizatora **F** w stężeniu 1 mol% w temperaturze 35 °C gdy reakcję prowadzono w toluenie. Dla porównania, reakcje kontrolne przeprowadzone bez katalizatora, z chlorkiem kobaltu(II) lub z samymi ligandami dawały jedynie nieznaczne konwersje aldehydu (Tabela 11, wiersze 8–13), co potwierdza, że aktywność katalityczna w pełni pochodzi od otrzymanych kompleksów.

Tabela 11. Optymalizacja procesu redukcji aldehydów z użyciem pincerowych kompleksów kobaltu.

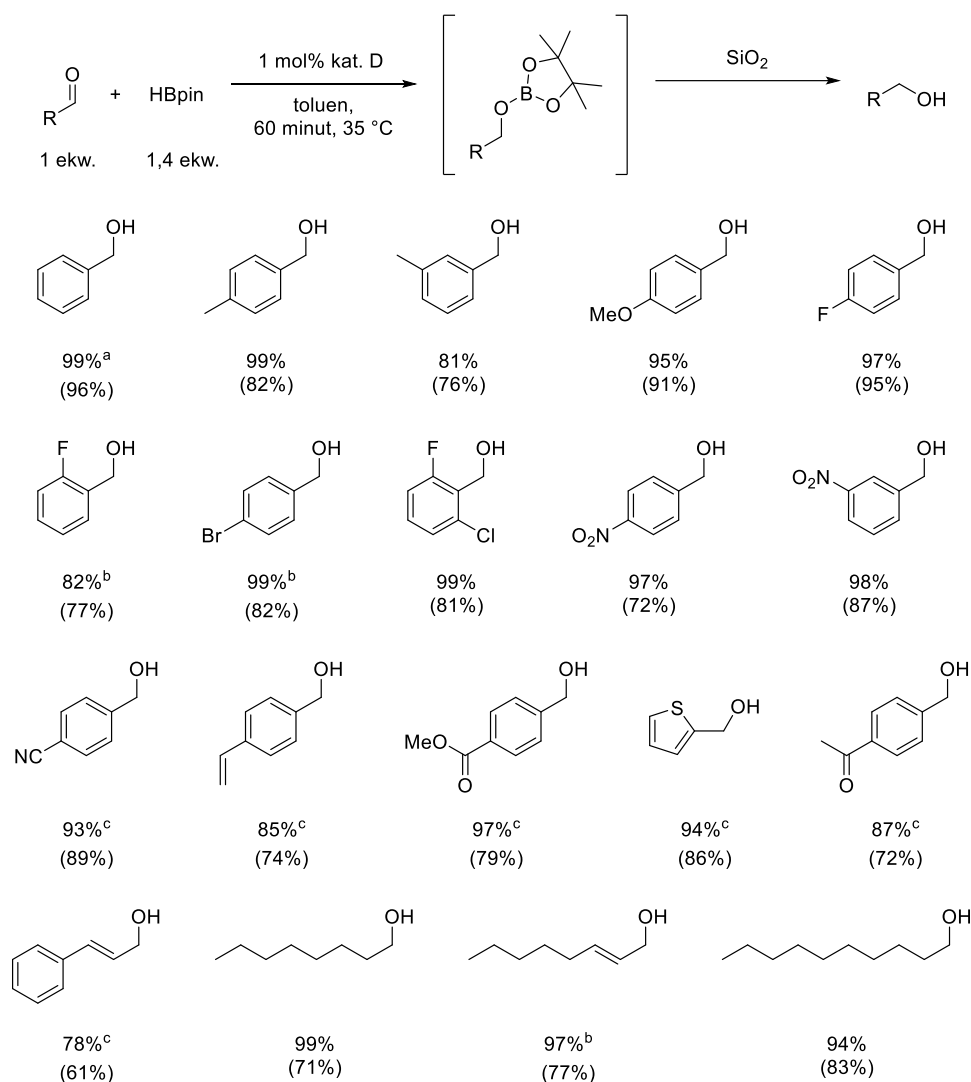


L.p.	Warunki	Konwersja ^a
1	Kat. A , 10 minut, 25 °C	15%
2	Kat. A , 30 minut, 25 °C	21%
3	Kat. A , 30 minut, 35 °C	54%
4	Kat. A , 60 minut, 35 °C	72%
5	Kat. B , 60 minut, 35 °C	32%
6	Kat. D , 60 minut, 35 °C	17%
7	Kat. F, 60 minut, 35 °C	99%
8	60 minut, 35 °C	11%
9	CoCl ₂ , 60 minut, 35 °C	14%
10	Ligand A, 60 minut, 35 °C	0%
11	Ligand B, 60 minut, 35 °C	2%
12	Ligand D, 60 minut, 35 °C	3%
13	Ligand F, 60 minut, 35 °C	3%

^a – Konwersja aldehydu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

Mając ustalone optymalne warunki, w kolejnym etapie badano proces redukcji różnych aldehydów do alkoholi, z pominięciem etapu izolacji pochodnej kwasu borowego (Schemat 63). Zamiast tego, zastosowano chromatografię kolumnową na złożu krzemionkowym, w której nietrwała pochodna boranowa spontanicznie ulegała rozkładowi do odpowiedniego alkoholu, umożliwiając

bezpośrednie otrzymanie czystego produktu. W przypadku redukcji aromatycznych aldehydów z grupami dostarczającymi elektrony w pozycjach para oraz meta, obserwowano wysoką aktywność katalityczną opracowanego układu. Aldehydy aromatyczne z podstawnikami halogenowymi przekształcono do odpowiednich alkoholi z wysokimi wydajnościami, choć w przypadku niektórych pochodnych niezbędne było zwiększenie ilości katalizatora. Co interesujące, silnie dezaktywujące pierścień aromatyczny grupy nitrowe w pozycjach para oraz meta nie wpłynęły negatywnie na wynik konwersji aldehydu, jednak w przypadku pozostałych testowanych związków z podstawnikami wyciągającymi elektrony, jak i dla pochodnej styrenu, konieczne było zwiększenie stężenia katalizatora do 5 mol%. Redukcja aldehydu cynamonowego przebiegła selektywnie z zachowaniem *trans*-izomerii wiązania podwójnego. W przypadku reakcji aldehydów alifatycznych uzyskano ich ilościowe konwersje do odpowiednich alkoholi. Co istotne, przedstawione wyniki zwracają uwagę na wysoką tolerancję opracowanej metody na grupy funkcyjne substratów, umożliwiając selektywną redukcję grupy formylowej w obecności innych reaktywnych grup funkcyjnych takich jak grupa nitrylowa, nitrowa czy winylowa. Dodatkowo, metoda wykazuje selektywność również w przypadku pochodnych ketonów i estrów, pozwalając zachować nienaruszoną ich grupę karbonylową. Taka selektywność opracowanej procedury może stanowić potężne narzędzie do redukcji grupy formylowej w złożonych cząsteczkach na późnym etapie syntezy.

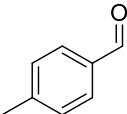
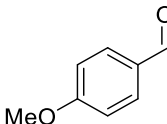
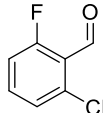
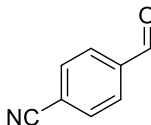
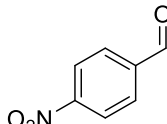
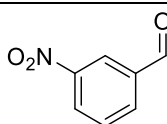
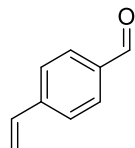
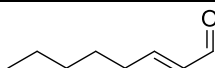


Schemat 63. Redukcja aldehydów katalizowana przez pincerowe kompleksy kobaltu.

^a – Konwersja aldehydu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego. W nawiasie podano wydajność izolacyjną. ^b – Użyto 2 mol% katalizatora. ^c – Użyto 5 mol% katalizatora.

Reakcję hydroborowania aldehydów można przeprowadzić bez udziału katalizatora, jednak wiąże się to z licznymi ograniczeniami, takimi jak: konieczność stosowania wysokiej temperatury, długiego czasu reakcji lub eliminacji rozpuszczalnika. Czynniki te, szczególnie w przypadku stałych substratów lub związków wrażliwych na wysokie temperatury, mogą prowadzić do ich niższych konwersji lub niepożądanych reakcji ubocznych. Z tego względu, aby ukazać zalety zaproponowanej w pracy metody, porównano wyniki uzyskane dla reakcji bez katalizatora z rezultatami osiągniętymi przy użyciu opracowanego katalizatora, które wyraźnie wskazują na zalety prezentowanej w pracy procedury z jego użyciem (Tabela 12).

Tabela 12. Porównanie efektów redukcji aldehydów z użyciem oraz bez katalizatora.

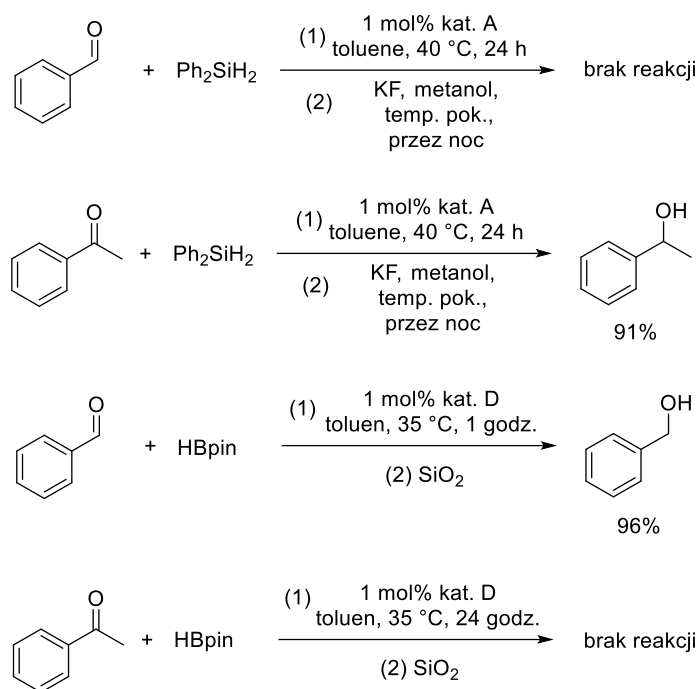
Aldehyd	Konwersja w reakcji bez dodatku katalizatora ^{a,b}	Konwersja w reakcji z dodatkiem katalizatora ^{a,c}
	11%	99%
	2%	95%
	10%	99%
	<1%	93% ^d
	6%	97%
	2%	98%
	2%	85% ^d
	8%	97% ^e

^a – Konwersja aldehydu określona na podstawie GC z dodatkiem *n*-dodekanu jako wzorca wewnętrznego.

^b – Stosunek aldehydu do boranu: 1:1,5, 35 °C, 60 minut, toluen. ^c – Stosunek aldehydu do boranu: 1:1,4, 1 mol% kat. **F**, 35 °C, 60 minut, toluen. ^d – 5 mol% kat. **F**. ^e – 2 mol% kat. **F**.

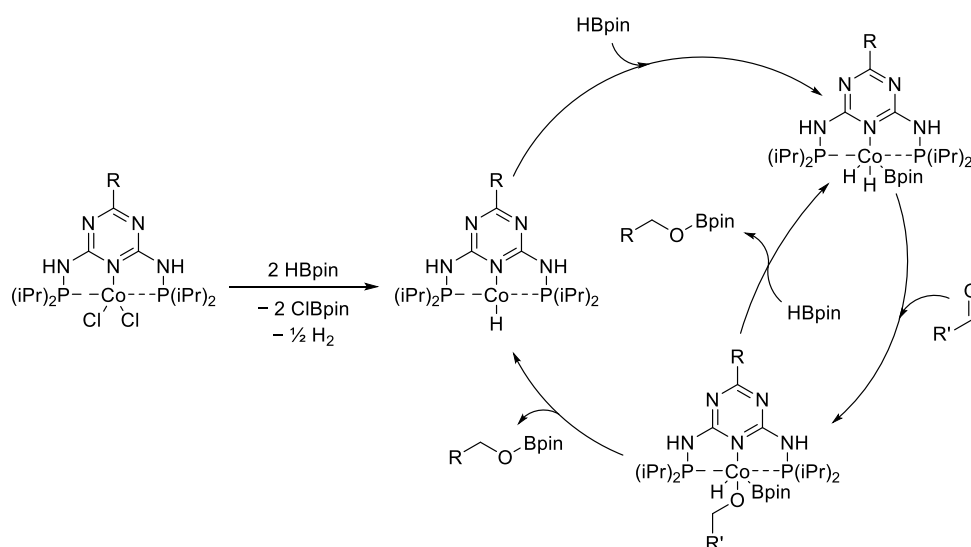
Co ciekawe, opracowana w publikacji metoda jest komplementarna do wcześniej zaprojektowanej w naszej grupie metody redukcji ketonów za pomocą difenylosilanu.^[134] W przypadku przedstawionego w tej pracy procesu, opartego na reakcji hydrosililowania, prezentowany protokół umożliwił selektywną redukcję ketonów pozostawiając nienaruszoną grupę formylową (Schemat 64). Odwrotną reaktywność zaobserwowano w przypadku obecnej metody opartej na procesie hydroborowania, w której to ketony nie ulegają redukcji, podczas gdy aldehydy są skutecznie przekształcane do alkoholi. To zróżnicowanie w reaktywności podkreśla uniwersalność opracowanych

kompleksów, które, w zależności od użytego czynnika redukującego, wykazują odmienną chemoselektywność.



Schemat 64. Porównanie metod redukcji związków karbonylowych katalizowanych przez pincerowe PNP kompleksy kobaltu oparte na szkielecie triazyny.

Na podstawie wcześniejszych badań przeprowadzonych w naszej grupie badawczej oraz doniesień literaturowych zaproponowaliśmy, że reakcja przebiega według mechanizmu Co^I/Co^{III} (Schemat 65).^[47,124,125,134,135] W pierwszym etapie kompleks kobaltu jest aktywowany przez pinakoloboran, w wyniku czego powstaje forma aktywna Co^I. Następnie ulega ona utleniającej addycji z cząsteczką pinakoloboranu, prowadzącej do utworzenia formy Co^{III}. W kolejnym etapie aldehyd ulega insercji do wiązania Co–H, po czym, w wyniku redukującej eliminacji, kompleks powraca na pierwszy stopień utlenienia oraz wydziela się produkt. Alternatywnie, reakcja może przebiegać poprzez proces transmetalacji.

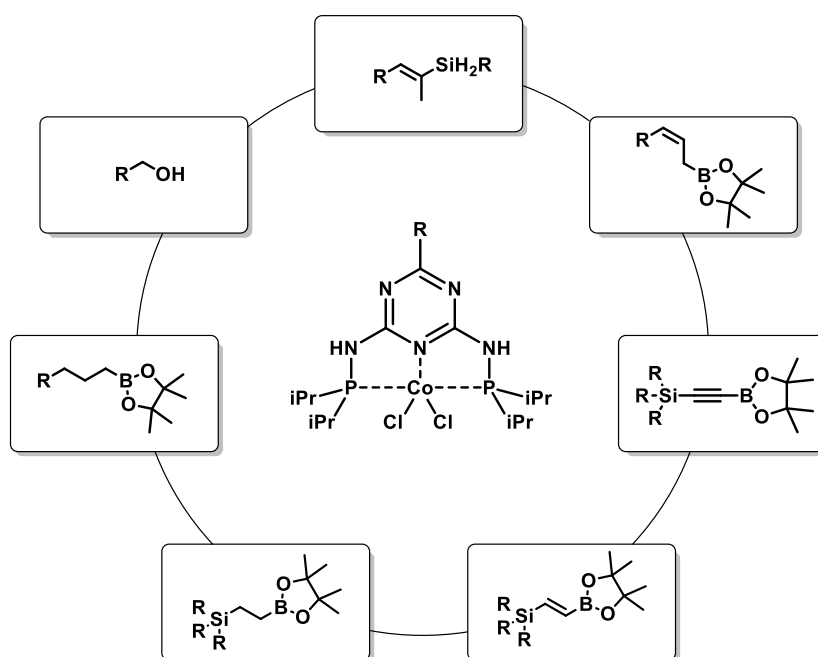


Schemat 65. Mechanizm reakcji hydroborowania aldehydów katalizowanej pincerowym kompleksem kobaltu.

Reasumując opracowano katalityczną metodę redukcji aldehydów do odpowiednich alkoholi z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu oraz pinakoloboranu jako czynnika redukującego. Reakcji poddano zarówno aldehydy aromatyczne z podstawnikami wyciągającymi, jak i dostarczającymi elektrony, a także aldehydy alifatyczne. Prezentowany protokół wykazał dużą tolerancję na różnorodne grupy funkcyjne substratów, umożliwiając selektywną redukcję grupy formylowej w obecności innych reaktywnych grup funkcyjnych. Co więcej, istotną zaletą przedstawionej procedury jest prostota, oparta na bezpośredniej hydrolizie nietrwałych półproduktów do alkoholi. Bazując na naszych wcześniejszych badaniach, zaproponowaliśmy również możliwy mechanizm reakcji.

4. Wnioski

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy związków metaloidoorganicznych, katalizowanych przez pincerowe kompleksy kobaltu oparte na szkielecie triazyny. Szczególny nacisk nałożono na eliminację powstawania korozyjnych i toksycznych produktów ubocznych oraz na ograniczenie stosowania katalizatorów opartych na metalach szlachetnych, poprzez wykorzystanie tanich kompleksów kobaltu. W ramach badań opracowano osiem nowych procedur funkcjonalizacji nienasyconych związków organicznych na drodze reakcji hydroelementacji z użyciem wybranych katalizatorów kobaltowych (Schemat 66). Wszystkie otrzymane produkty reakcji zostały szczegółowo scharakteryzowane spektroskopowo, a wyniki tych badań przedstawiono w formie czterech oryginalnych publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach międzynarodowych.



Schemat 66. Możliwe produkty reakcji katalizowanych pincerowymi kompleksami kobaltu.

Przeprowadzone badania doprowadziły do następujących osiągnięć:

- Udowodniono aktywność katalityczną pincerowych kompleksów kobaltu(II) opartych na szkielecie triazyny w syntezie związków organicznych oraz metaloorganicznych.
- Opracowano trzy efektywne metody funkcjonalizacji sililoacetylenów, które umożliwiają kontrolę kierunku reakcji w zależności od podstawnika przy pierścieniu aromatycznym katalizatora, prowadząc do produktów hydroborowania lub dehydrogenującego borylowania.
- Opublikowano dwie wydajne metody hydroborowania terminalnych alkenów, które wykazały unikatową selektywność, pozwalającą na rozróżnienie grup winylowych od alilowych. W trakcie syntezy z powodzeniem sfunkcjonalizowano nienasycone silany, aminy, produkty naturalne, czy areny.
- Opracowano metodę selektywnego hydroborowania oraz hydrosililowania allenów do pochodnych *E*-alkenylosilanów oraz *Z*-alliloboranów.
- Opublikowano katalityczną metodę redukcji aldehydów do alkoholi z wykorzystaniem pincerowych kompleksów kobaltu i pinakoloboranu, charakteryzującą się wysoką tolerancją na różnorodne grupy funkcyjne i umożliwiającą selektywną redukcję grup formylowych w obecności innych grup karbonylowych.

- Przeprowadzono reakcje w skali gramowej, potwierdzając wysoką skalowalność opracowanych procedur.
- Wykazano wysoką użyteczność opracowanych metod, demonstrując możliwość dalszych funkcjonalizacji otrzymanych związków.
- Przeprowadzono badania mechanistyczne aktywacji prekatalizatorów oraz przebiegu reakcji, proponując możliwe mechanizmy tych procesów.

5. Spis literatury

- [1] J. Carreras, A. Caballero, P. J. Pérez, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 329–343.
- [2] S. Nandy, S. Paul, K. K. Das, P. Kumar, D. Ghorai, S. Panda, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7276–7297.
- [3] J. Jiao, Y. Nishihara, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *721–722*, 3–16.
- [4] L. Li, Y. L. Wei, L. W. Xu, *Synlett* **2020**, *31*, 21–34.
- [5] T. Komiyama, Y. Minami, T. Hiyama, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651.
- [6] P. S. Coghi, Y. Zhu, H. Xie, N. S. Hosmane, Y. Zhang, *Molecules* **2021**, *26*, 3309.
- [7] F. Jäkle, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2005**, *15*, 293–307.
- [8] F. Cheng, F. Jäkle, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2122–2132.
- [9] E. Dimitrijević, M. S. Taylor, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 945–962.
- [10] F. Jäkle, in *Encycl. Inorg. Chem.*, Wiley, **2005**.
- [11] X. Zhang, J. Fang, C. Cai, G. Lu, *Chinese Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1280–1292.
- [12] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943–952.
- [13] C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975.
- [14] L. Xu, G. Wang, S. Zhang, H. Wang, L. Wang, L. Liu, J. Jiao, P. Li, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 7123–7157.
- [15] M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.
- [16] M. Shimizu, T. Hiyama, *Proc. Japan Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.* **2008**, *84*, 75–85.
- [17] S. Ding, L. Xu, Z. Miao, *Molecules* **2019**, *24*, 1325.
- [18] T. Ohmura, M. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *49*, 29–49.
- [19] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- [20] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143.
- [21] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968.
- [22] H. C. Brown, S. B. C. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695.
- [23] S. J. Geier, C. M. Vogels, J. A. Melanson, S. A. Westcott, S. J. Geier, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8877–8922.
- [24] S. J. Geier, S. A. Westcott, *Rev. Inorg. Chem.* **2015**, *35*, 69–79.
- [25] A. K. Jaladi, H. S. Choi, D. K. An, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 13626–13632.
- [26] W. Wang, M. Luo, W. Yao, M. Ma, S. A. Pullarkat, L. Xu, P. H. Leung, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 10744–10749.
- [27] H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1738–1742.
- [28] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879.
- [29] B. Irina, P. Andrew, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [30] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.

- [31] C. Vogels, S. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 687–699.
- [32] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- [33] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [34] M. Satoh, Y. Nomoto, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *58*, 3789–3792.
- [35] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4042–4043.
- [36] H. Zhao, Q. Gao, Y. Zhang, P. Zhang, S. Xu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2861–2866.
- [37] C. M. Crudden, Y. B. Hleba, A. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9200–9201.
- [38] Y. Yamamoto, R. Fujikawa, T. Umemoto, N. Miyaoura, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10695–10700.
- [39] Y. Li, X. Lu, Y. Fu, *CCS Chem.* **2024**, *6*, 1130–1156.
- [40] D. Wei, C. Darcel, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550–2610.
- [41] S. Manna, K. K. Das, S. Nandy, D. Aich, S. Paul, S. Panda, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *448*, 214165.
- [42] A. D. Bage, T. A. Hunt, S. P. Thomas, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4107–4112.
- [43] A. D. Bage, K. Nicholson, T. Langer, S. P. Thomas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13479–13486.
- [44] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [45] T. Davan, E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1983**, *2*, 1693–1694.
- [46] C. I. Lee, J. Zhou, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3560–3566.
- [47] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171.
- [48] T. Ohmura, A. Kijima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6070–6071.
- [49] T. Ishiyama, K. Ishida, J. Takagi, N. Miyaoura, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1082–1083.
- [50] C. J. Pell, O. V. Ozerov, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *912*, 121143.
- [51] G. A. Chotana, V. A. Kallepalli, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6103–6114.
- [52] I. A. I. Mkhaliid, R. B. Coapes, S. N. Edes, D. N. Coventry, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, S. W. Bi, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, 1055–1064.
- [53] C. M. Vogels, P. G. Hayes, M. P. Shaver, S. a Westcott, *Chem. Commun.* **2000**, 51–52.
- [54] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2585–2588.
- [55] K. Jaiswal, K. Groutchik, D. Bawari, R. Dobrovetsky, *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202200004.
- [56] P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 728–754.
- [57] A. M. Faisca Phillips, M. de F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Catalysts* **2020**, *10*, 529.
- [58] M. Morimoto, T. Miura, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12659–12663.
- [59] N. Kaplaneris, L. Ackermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 86–88.
- [60] C. J. Pell, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 720–724.
- [61] R. K. Sahoo, A. G. Patro, N. Sarkar, S. Nembenna, *ACS Omega* **2023**, *8*, 3452–3460.

- [62] M. Luo, Y. Qin, X. Chen, Q. Xiao, B. Zhao, W. Yao, M. Ma, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16666–16674.
- [63] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science*. **2000**, *287*, 1995–1997.
- [64] F. Ye, L.-W. Xu, *Synlett* **2021**, *32*, 1281–1288.
- [65] H. Mollabagher, M. M. Mojtahedi, S. A. H. S. Mousavi, *J. Iran. Chem. Soc.* **2024**, *21*, 1795–1816.
- [66] J. J. Chruściel, E. Leśniak, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *14*, 67–121.
- [67] C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer, **2011**.
- [68] S. Asako, S. Ishikawa, K. Takai, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3387–3395.
- [69] Z. Yang, D. Peng, X. Du, Z. Huang, S. Ma, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1829–1832.
- [70] C. Wang, W. J. Teo, S. Ge, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–9.
- [71] J. L. Xu, Z. Y. Xu, Z. L. Wang, W. W. Ma, X. Y. Sun, Y. Fu, Y. H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5535–5542.
- [72] Z. K. Liu, B. Wang, Y. Liu, Z. Q. Zhang, Z. P. Zhan, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 12257–12264.
- [73] Y. Cai, W. Zhao, S. Wang, Y. Liang, Z. J. Yao, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9836–9840.
- [74] T. Sudo, N. Asao, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2494–2499.
- [75] M. Kidonakis, M. Stratakis, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4538–4541.
- [76] Z. D. Miller, W. Li, T. R. Belderrain, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15282–15285.
- [77] L.-P. Pang, X.-Y. Li, S.-C. Ren, H.-M. Lin, Y.-C. Wang, Y.-M. Pan, H.-T. Tang, *Nano Res.* **2022**, *15*, 7091–7098.
- [78] Y. N. Jiang, J. H. Zeng, Y. Yang, Z. K. Liu, J. J. Chen, D. C. Li, L. Chen, Z. P. Zhan, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1597–1600.
- [79] Z. D. Miller, R. Dorel, J. Montgomery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9088–9091.
- [80] H. Xie, L. Zhao, L. Yang, Q. Lei, W. Fang, C. Xiong, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4517–4527.
- [81] H. Tafazolian, J. A. R. Schmidt, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5943–5946.
- [82] J. J. Chen, J. H. Zeng, Y. Yang, Z. K. Liu, Y. N. Jiang, M. R. Li, L. Chen, Z. P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2360–2366.
- [83] K. Li, M. Nie, W. Tang, *Green Synth. Catal.* **2020**, *1*, 171–174.
- [84] J. H. Zeng, J. J. Chen, L. Chen, Z. P. Zhan, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1132–1136.
- [85] T. Liu, X.-R. Mao, S. Song, Z.-Y. Chen, Y. Wu, L.-P. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216878.
- [86] X.-T. Liu, J.-J. Chen, Z.-P. Zhan, *Synlett* **2022**, *33*, 1255–1258.
- [87] L. Zhang, Z. Zuo, X. Leng, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2696–2700.
- [88] J. Peng, J. H. Docherty, A. P. Dominey, S. P. Thomas, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4726–4729.
- [89] H. Zhang, Z. Lu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6596–6600.

- [90] J. V. Obligacion, J. M. Neely, A. N. Yazdani, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5855–5858.
- [91] J. Wen, Y. Huang, Y. Zhang, H. Grützmacher, P. Hu, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 1–10.
- [92] N. K. Meher, M. Suryavansi, K. Geetharani, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 5862–5867.
- [93] C. Li, Z. Yang, L. Wang, Y. Guo, Z. Huang, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6278–6283.
- [94] S. Ataie, S. L. Dudra, E. R. Johnson, R. T. Baker, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 10076–10084.
- [95] A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger, A. R. Fout, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3730–3734.
- [96] N. Deibl, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10786–10789.
- [97] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7998–8001.
- [98] S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15046–15050.
- [99] C. Morrill, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6031–6034.
- [100] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [101] H. S. Yeom, J. E. Lee, S. Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7040–7043.
- [102] R. E. Shade, A. M. Hyde, J. C. Olsen, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1202–1203.
- [103] J. V Obligacion, P. J. Chirik, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4366–4371.
- [104] J. V Obligacion, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *134*, 4133–4136.
- [105] J. V. Obligacion, H. Zhong, P. J. Chirik, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1032–1036.
- [106] S. P. Semproni, C. C. Hojilla Atienza, P. J. Chirik, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1956–1960.
- [107] A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435–11469.
- [108] A. Reckziegel, C. Pietzonka, F. Kraus, C. G. Werncke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8527–8531.
- [109] A. I. Ojeda-Amador, A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, C. T. O’Hara, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5719–5728.
- [110] H. Li, J. V. Obligacion, P. J. Chirik, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10606–10618.
- [111] C. Choi, J. H. Li, M. Vaal, C. Thomas, D. Limburg, Y. Q. Wu, Y. Chen, R. Soni, C. Scott, D. T. Ross, H. Guo, P. Howorth, H. Valentine, S. Liang, D. Spicer, M. Fuller, J. Steiner, G. S. Hamilton, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1421–1428.
- [112] M. Vijaya Bhaskar Reddy, H. Y. Hung, P. C. Kuo, G. J. Huang, Y. Y. Chan, S. C. Huang, S. J. Wu, S. L. Morris-Natschke, K. H. Lee, T. S. Wu, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 1547–1550.
- [113] L. Rivail, M. Giner, M. Gastineau, M. Berthouze, J. L. Soulier, R. Fischmeister, F. Lezoualc’h, B. Maigret, S. Sicsic, I. Berque-Bestel, *Br. J. Pharmacol.* **2004**, *143*, 361–370.
- [114] E. A. Romero, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10563–10565.
- [115] K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *490*, 261–266.
- [116] E. Nieto-Sepulveda, A. D. Bage, L. A. Evans, T. A. Hunt, A. G. Leach, S. P. Thomas, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18600–18611.
- [117] K. Shirakawa, A. Arase, M. Hoshi, *Synthesis (Stuttg.)* **2004**, 1814–1820.

- [118] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645–10653.
- [119] F. Freitag, T. Irrgang, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11677–11685.
- [120] D. D. Roberts, M. G. McLaughlin, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 2307–2332.
- [121] B. E. Haines, R. Sarpong, D. G. Musaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10612–10618.
- [122] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1523–1527.
- [123] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103629.
- [124] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem. Lett. Rev.* **2022**, *15*, 757–764.
- [125] B. Lee, T. P. Pabst, G. Hierlmeier, P. J. Chirik, *Organometallics* **2023**, *42*, 708–718.
- [126] C. K. Blasius, V. Vasilenko, R. Matveeva, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23010–23014.
- [127] H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński, B. Wyrzykiewicz, R. Kempe, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300592.
- [128] H. Nagashima, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2023**, *42*, 2963–2972.
- [129] A. Rivera-Hernández, B. J. Fallon, S. Ventre, C. Simon, M. H. Tremblay, G. Gontard, E. Derat, M. Amatore, C. Aubert, M. Petit, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4242–4245.
- [130] A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger, L. Zhu, A. R. Fout, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3589–3593.
- [131] H. Yang, A. Hinz, Q. Fan, S. Xie, X. Qi, W. Huang, Q. Li, H. Sun, X. Li, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19710–19725.
- [132] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58–67.
- [133] B. A. Schaefer, G. W. Margulieux, B. L. Small, P. J. Chirik, *Organometallics* **2015**, *34*, 1307–1320.
- [134] H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, 46–48.
- [135] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2023**, *423*, 1–9.

Kopie cyklu publikacji

stanowiących osiągnięcia naukowe, o których mowa w art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki



Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed formation of Carbon–Boron bonds: Hydroboration vs C–H/B–H dehydrocoupling



Dariusz Lewandowski^a, Tomasz Cytlak^a, Rhett Kempe^b, Grzegorz Hreczycho^a

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

^b Inorganic Chemistry II – Catalytic Design Sustainable Chemistry Centre, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2022

Revised 25 July 2022

Accepted 26 July 2022

Available online 30 July 2022

Keywords:

Cobalt–pincer complexes

Catalysis

Hydroboration

Dehydrogenative coupling

Silylacetylenes

ABSTRACT

Herein, we describe the functionalization of silylacetylenes with hydroboranes catalyzed by cobalt (pre)-catalysts. The direction of the reaction is determined depending on the type of the substituent at the aromatic ring in triazine PN₃P pincer ligands. Thus, our catalytic approach has been successfully applied to obtain both hydroboration and dehydrogenative coupling products. Finally, this versatile protocol implies the use of commercially available pinacolborane as a simultaneous substrate and (pre)catalyst's activator. Moreover, the described procedure leads to an interesting group of compounds with many potential industrial and synthetic applications.

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Bifunctional silane-borane unsaturated compounds belong to a group of unique reagents, which due to their versatile properties represent useful building blocks in organic synthesis. The presence in the molecule of two different metalloids exhibiting distinct reactivities allows the independent functionalization and use of it as a synthon in the synthesis of complex molecules without the requirement of additional multi-step transformations. (E)-β-(Borylvinyl) silanes have been successfully utilized in the coupling, [1–4] cycloaddition,[5,6] and alkenylation reactions,[7,8] as intermediate in the synthesis of bromoolefins,[9] difluorocyclopropanes,[10] or in the total synthesis of natural products,[11–14] while (borylethynyl)silanes were used in cycloaddition,[15–18] or alkynylation[19–21] reactions and served for the preparation of allenes[22] or functionalized 1,3-dienes.[23] The unsaturated organoboron moiety can be easily converted into other functional groups in many reactions (e.g., Suzuki-Miyaura coupling,[24,25] Chan-Lam coupling,[26,27] Petasis reaction,[28,29] Hayashi-Miyaura conjugate addition,[30–32] Diels-Alder reaction[33–36], etc.[37–39]), while the silyl group, besides providing further synthetic potential, affords better control of regio- and stereoselectivity.[40–44].

Among methods used for the synthesis of (E)-β-(borylvinyl) silanes we can highlight mainly catalytic reactions - hydrobora-

tion,[2,45,46] hydrosilylation,[47] silylative coupling,[48] addition,[49] reduction,[50] or borylation.[49,51] While in the case of (borylethynyl)silanes the most important methods of their preparation include stoichiometric reactions using alkoxyboranes[21] or chlorosilanes[52] and dehydrogenative coupling reactions.[53–58] Unfortunately, the vast majority of the described methods involve reactive and moisture-sensitive substrates or expensive precious metal catalysts. For this reason, the current trend in modern chemistry is towards the development of cheap catalysts using earth-abundant metals.

A very promising group of catalysts that have attracted particular attention and are being intensively investigated are pincer cobalt complexes, which are known as highly stable, active, and selective compounds in various organic transformations.[59–61] Their high catalytic activity was also confirmed in the synthesis of organosilicon and organoboron compounds.[61–66] An important feature of pincer cobalt complexes is their tendency to change chemoselectivity or reaction direction based on the used process conditions.[67–72] On the basis of our recent success in activating organosilanes[73–75] (organoboranes)[76,77] under sustainable catalysis, we reasoned that an appropriate catalytic manifold could provide an efficient platform to generate diversified libraries of the functionalized silylated alkynes. Moreover, we have recently discovered that cobalt complexes stabilized by PN₃P ligands, can be activated by primary silanes, exhibiting high activity in the dehydrogenative silylation reaction.[78] However, there is a lack of literature reports on the use of cobalt complexes in the analogous

E-mail addresses: kempe@uni-bayreuth.de (R. Kempe), g.h@amu.edu.pl (G. Hreczycho)

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.037>

0021-9517/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Inc.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

dehydrogenative borylation reaction. For this reason, in our study we decided to investigate the possibility of using pinacolborane to activate the discussed precatalysts and simultaneously use them in the functionalization of silylacetylenes.

In this article, we report on the catalytic hydroboration or dehydrogenative coupling of alkynylsilanes with pinacolborane for the selective formation of two types of unsaturated organometalloidal compounds, by using cobalt complexes stabilized by PN₅P ligands as the (pre)catalysts (Scheme 1). Besides such advantages as sp C–H borylation through versatile cobalt catalysis, a small amount of the precatalyst, and an unprecedented dual role of pinacolborane – as substrates and activators, the most interesting is that simply changing the aryl substituents on the ligands completely reversed the regioselectivity of the reaction. To our knowledge, such as example has not previously been observed for other cobalt catalyses.

2. Results and discussion

First, according to the literature reports,[79] we synthesized a series of triazine ring-based pincer cobalt complexes (Table 1), and subsequently examined them in the functionalization reaction.

Preliminary results showed that in the model reaction of triisopropylsilylacetylene, pinacolborane activates precatalyst A, which exhibits high activity, unfortunately leading to a mixture of hydroboration and dehydrogenative coupling products (Table 2). However, further studies with a series of precatalysts proved that,

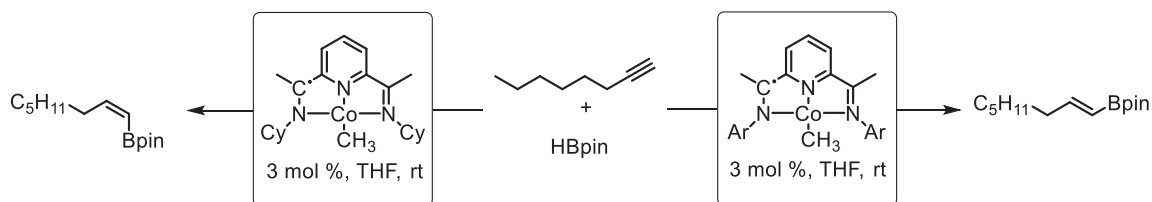
Table 1
Obtained pincer cobalt complexes.

Complex	R ₁
precat. A	CH ₃
precat. B	C ₆ H ₅
precat. C	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
precat. D	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
precat. E	3-CF ₃ -C ₆ H ₄
precat. F	NH-C ₃ H ₅
precat. G	Cl

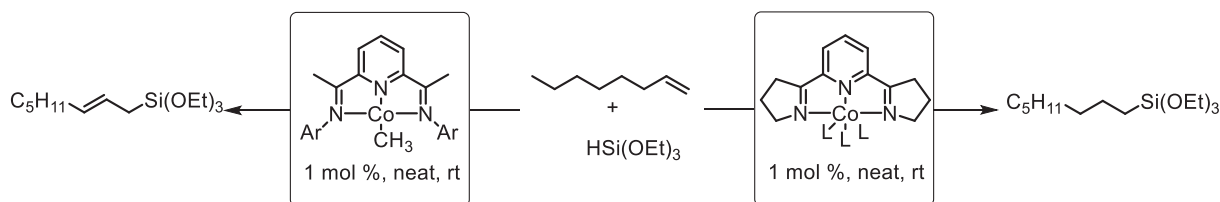
depending on the substituent at the triazine ring, it is possible to control the chemoselectivity of the reaction. As a result, we were able to distinguish two complexes (E and F) showing the highest selectivity towards hydroboration or dehydrogenative coupling products, for which we decided to optimize the reaction conditions. Whereas, studies conducted under analogous conditions using cobalt(II) chloride in place of the cobalt pincer complex, as well as an experiment without the addition of the complex, revealed the formation of only trace amounts of the product, clearly proving the catalytic properties of the complexes.

Therefore, we first decided to optimize the conditions of the hydroboration reaction. Solvent screening showed that the reaction carried out in chlorobenzene allows the reaction to proceed selectively towards (*E*)-alkenyl boronate ester while maintaining the entire substrate conversion. The best conditions were revealed when the catalyst concentration was reduced to 2.5 mol%, and the

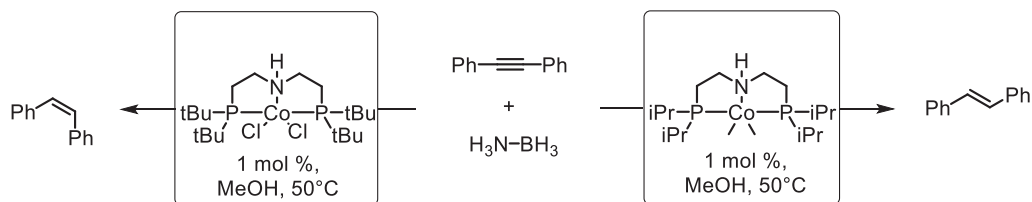
Obligacion (2015)



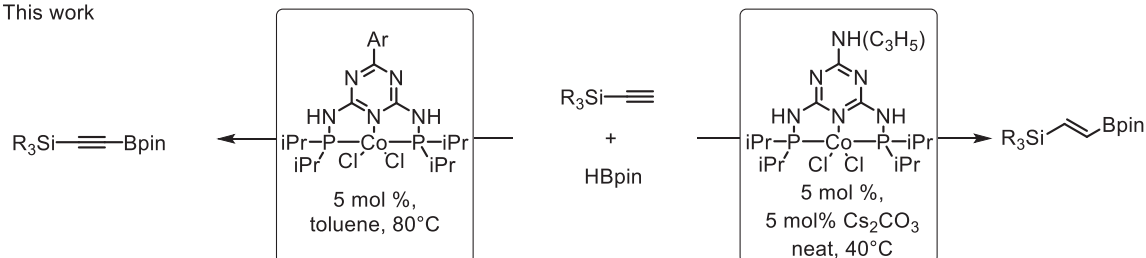
Schuster (2016), Atienza (2016)



Fu (2016)



This work



Scheme 1. Application of cobalt pincer complexes in ligand-controlled catalysis [67,70–72].

Table 2
Scope of complexes for cobalt catalyzed functionalization of triisopropylsilylacetylene with pinacolborane.

Catalyst	Conversion ^b	Selectivity ^c A:B [%]
–	traces	–
CoCl ₂	traces	–
precat. A	84 %	74
precat. B	82 %	35
precat. C	83 %	65
precat. D	82 %	60
precat. E	85 %	9
precat. F	93 %	92
precat. G	58 %	15

^a - Reaction performed in THF instead of toluene. ^b - Conversion of silylacetylene determined by GC with *n*-dodecane as the internal standard. ^c - Selectivity of [A]:[B] products determined by GC.

amount of HBpin to 1.3 eq. (**Supporting Tables S2–4**). Notably, when changing from triisopropylsilylacetylene to other silylacetylenes, we observed the formation of only trace amounts of product, and it became necessary to increase the amount of catalyst to 5 mol% (**Supporting Table S5**). However, these conditions were only effective for the bulky silylacetylenes, suggesting a large influence of the steric effect on the catalytic cycle of the process (**Table 3**).

The poor results prompted us to try an additional activator in the reaction. Initially, in this role, we examined phenylsilane, which unfortunately did not allow for full conversion of the substrates, at the same time leading to a mixture of products. Finally, after tests with many promising activators (tBuOK, tBuONa, tBuOLi, NaHBET₃, K₃PO₄, K₂CO₃, Cs₂CO₃) we chose potassium and cesium carbonate as suitable ones to carry out the hydroboration reaction in a feasible way. However, the reactions with potassium carbonate, although selective, did not lead to complete conversions under the proposed conditions (**Supporting Table S6**). Next, we focused all our attention on cesium carbonate. In the presence of this activator, we found that hydroboration occurs smoothly under solvent-free conditions, exclusively affording the desired products at 40 °C in excellent isolated yields. (**Table 4**). A blind test with the

activator excluded its catalytic properties in the proposed transformation (**Supporting Table S6**).

Encouraged by the positive results of the hydroboration reaction, we decided analogously to optimize the conditions for the dehydrogenative coupling process with complex E. As a result, we were able to improve the conversion and selectivity of the reaction towards borylated alkynes (**Supporting Table S7**), although the substrate scope showed a decrease in the selectivity of the reaction for non-bulky silylacetylenes. Experiments with an additional activator did not give the expected results (**Supporting Table S8**), so we decide to focus on conditions affording the highest selectivity. Based on this, we have shown that the proposed complex is an efficient catalyst for dehydrogenative borylation which exhibits high selectivity for bulky silylacetylenes (**Table 5**).

To prove the high application potential of the developed method, we performed a gram-scale reaction, which gave selectively (*E*)-alkenyl boronate ester in high yield (94 %). Derivatives of this type, due to the presence of three functional groups differing in reactivity, provide an excellent synthon for the further sequential synthesis of complex molecules (**Scheme 2**), and the remaining functional groups can introduce interesting properties (*e.g.* in the materials obtained).

Table 3
Hydroboration of bulky silylacetylenes with pinacolborane as an activator.

 99% ^a (96%)	 98% ^b (92%)	 99% (95%)

^a - Conversion of silylacetylene determined by GC with *n*-dodecane as the internal standard; the isolated yields are in parentheses. ^b - 2.5 mol% cat.

Table 4
Solvent-Free hydroboration of various silylacetylenes with cesium carbonate as an activator.

$\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{HBpin} \xrightarrow[5 \text{ mol}\% \text{ Cs}_2\text{CO}_3]{5 \text{ mol}\% \text{ cat. F, neat, } 40^\circ\text{C, 18 h}}$ $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{Bpin}$		
<p>99^a (89%)</p>	<p>95% (90%)</p>	<p>93% (87%)</p>
<p>98% (92%)</p>	<p>99% (94%)</p>	<p>95% (81%)</p>
<p>93^b (78%)</p>	<p>99% (91%)</p>	<p>96% (89%)</p>
<p>95% (74%)</p>	<p>96% (90%)</p>	<p>78% (75%)</p>

^a - Conversion of silylacetylene determined by GC with *n*-dodecane as the internal standard; the isolated yields are in parentheses. ^b - Reaction performed at 60 °C.

To confirm the potential applicability of the obtained compounds, we decided to carry out several of the proposed transformations. In the first of these, boronate was selectively iodinated to form (E)-(2-iodovinyl)triisopropylsilane, which opened the way to many other transformations. Iodoalkenes are known for their great usefulness as building blocks in organic chemistry (e.g., coupling reactions) providing an ideal substrate for the formation of new C–C bonds. Therefore, in the next step, we used the obtained iodide in the Sonogashira coupling reaction, which led to the excellent yield (98 %) of conjugated enyne (Scheme 3).

In another synthetic pathway, we performed the Chan-Lam coupling reaction of 2-allyloxyethanol with the corresponding boronate, in this way introducing a terminal alkene into the molecule under very mild conditions and in high yield (72 %) (Scheme 4). It

can be subsequently successfully used in polymerization as a monomer or comonomer to obtain materials with interesting properties.

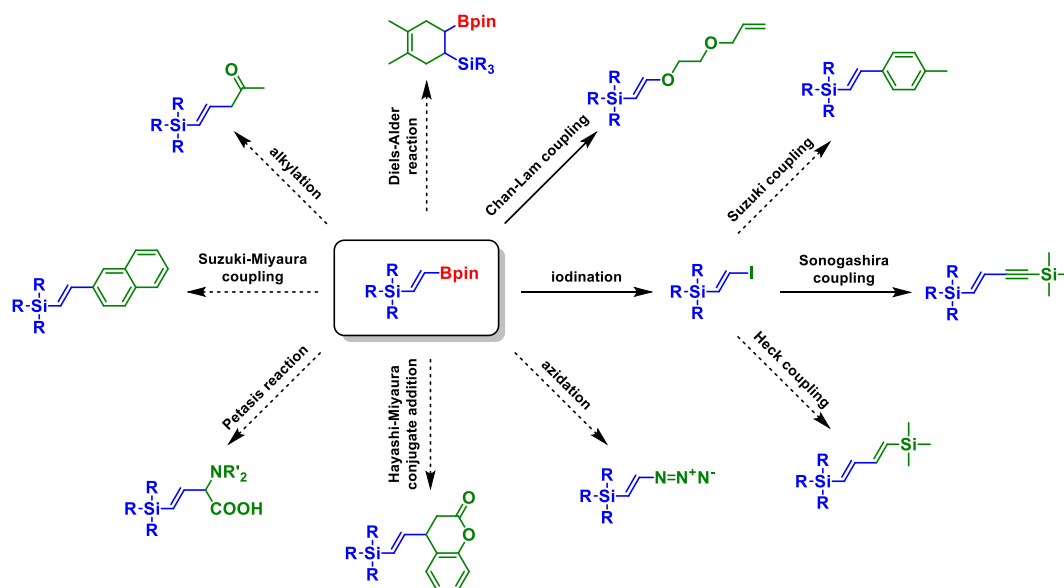
Moreover, to demonstrate that despite the incomplete selectivity, the developed dehydrogenative coupling method is still a valuable source of synthons and the obtained products can be used in further transformations, we decided to perform a homocoupling reaction with alkynylborane. To do so, obtained in a first step product was undergone a reaction to give the pure product with excellent yield (92 %) (Scheme 5).

To investigate the activation and the reaction mechanism catalyzed by the pinacolborane cobalt complex, we performed several NMR experiments. In the first one, model precatalyst A dissolved in THF-*d*₈ was mixed with 10 eq. pinacolborane at 50 °C for one hour,

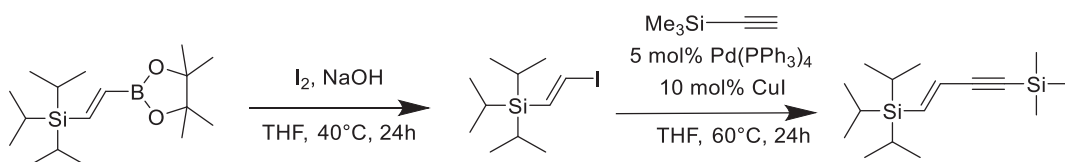
Table 5
Dehydrogenative coupling of bulky silylacetylenes with pinacolborane as an activator.

$R_3Si-C\equiv C + HBpin \xrightarrow[80^\circ C, 18 h, \text{toluene}]{5 \text{ mol\% cat. E}}$		$R_3Si-C\equiv C-Bpin + H_2$
1 eq.	1.5 eq.	
97% ^a (91%) (95:5) ^b	90% (84%) (94:6)	92% (82%) (90:10)

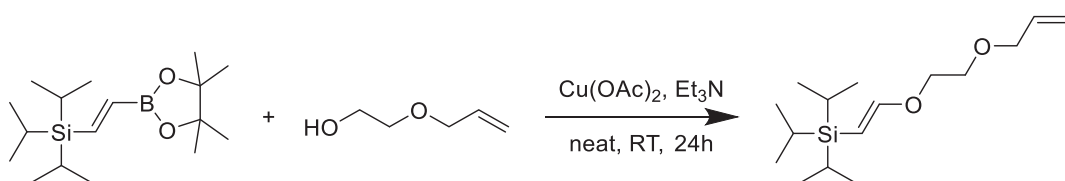
^a - Conversion of silylacetylene determined by GC with *n*-dodecane as the internal standard; the isolated yields are in parentheses. ^b - Selectivity of dehydrogenative coupling was determined by ¹H NMR and GC/MS with *n*-dodecane as the internal standard. Products were arranged in the following order: dehydrogenative borylation product, hydroboration product. The reaction selectivity was confirmed by 2D HMBC NMR (Supporting Information).



Scheme 2. Utility of borylated vinylsilanes in various transformations.



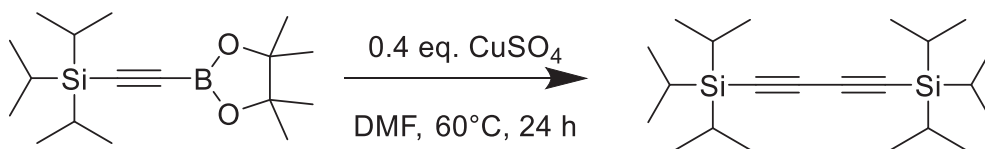
Scheme 3. The application of the obtained synthons in the synthesis of iodoalkenes [80] and their simultaneous use in Sonogashira coupling [81,82].



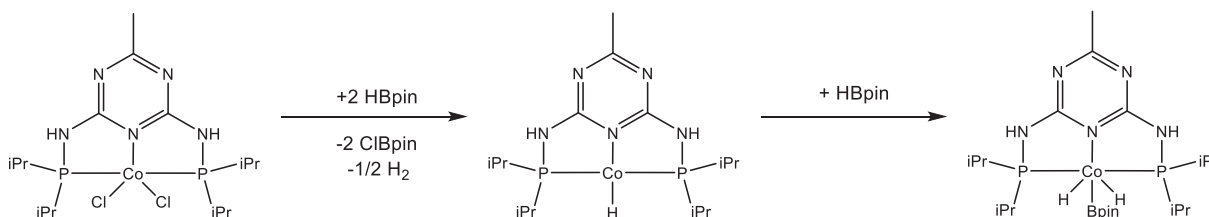
Scheme 4. The application of the obtained synthons in the Chan-Lam coupling [27].

and then a ¹H NMR measurement was performed. On the resulting spectrum, we observed a broadened signal at −11.82 ppm. This agrees with Chirik group reports, which while studying the mech-

anism of C–H borylation with analogous cobalt complexes, also observed a broadened signal coming from (PNP)Co(H)₂(Bpin) form of the complex.[84–86] Therefore, we assumed that one of the



Scheme 5. Homocoupling reaction catalyzed by copper(II) sulfate [83].



Scheme 6. Proposed activation of the precatalyst.

steps in the catalytic cycle of our reaction is the aforementioned hydride form. Additionally, we detected a small signal coming from the dihydrogen moiety. Based on these observations, we proposed a possible activation mechanism (Scheme 6). Unfortunately, similar tests for cesium carbonate activation did not allow detection in ^1H NMR of any expected form of the complex. Therefore, we cannot conclusively determine whether it directly activates the complex or deprotonate the ligand, however considering boron's high affinity for oxygen, we can assume that it forms an adduct with pinacolborane which then, similar to other activators used, [61,79,87–90] activates the complex.

Bearing these factors in mind and based on previous literature reports, we postulate that the reaction follows a Co(I)/Co(III) mechanism, in which the active form of the catalyst are presented hydride forms of the complex that have been already indicated in reports as catalytically active species.[84,85,91] Based on that, we presuppose that in the first step after activation, occurs oxidative addition of pinacolborane to the active center, which depending on the type of reaction is followed by 1,2-insertion of silylacetylene into the H-Co bond or elimination of a dihydrogen molecule with simultaneous oxidative addition of silylacetylene. In the last step, is highly probable the reductive elimination of the product takes place along with the regeneration of the active form of the complex.

3. Conclusions

In summary, we have obtained a series of pincer cobalt complexes for which we have studied their catalytic activity in the synthesis of organometalloidal compounds and their activation mechanism, proving the possibility of using pinacolborane for this purpose. Thus, we have developed efficient methods for the functionalization of silylacetylenes allowing us to control the type of reaction depending on the complex used. Using precatalyst F, we have been able to direct the reaction towards hydroboration products for bulky silylacetylenes, while by simply changing the substituent at the triazine ring (complex E) we have been able to obtain dehydrogenative coupling products. Moreover, we have shown that by using cesium carbonate as an activator, it is possible to carry out hydroboration reactions also for non-bulky silylacetylenes. The presented method allows to carry out the reactions according to the principles of green chemistry using a cheap transition metal-based complex and under completely solvent-free conditions, resulting in the preparation of synthetically useful borylated vinylsilanes. The developed methods show

a high atom economy and lead to an important group of compounds having significant application potential. Their synthetic utility was confirmed by performing several model reactions, which allowed for the selective and efficient synthesis of selected complex derivatives. Based on the performed studies and literature reports, we proposed a plausible reaction mechanism. Further studies on the application of cobalt pincer complexes in the functionalization of organometalloidal compounds are in progress in our laboratory.

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by a National Science Centre Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045 (GH). We also thank the DFG for financial support KE 756/29-1 (RK).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.037>.

References

- [1] J.X. Xu, F. Zhao, R. Franke, X.F. Wu, *Catal. Commun.* 140 (2020) 106009.
- [2] Y. Meng, Z. Kong, J.P. Morken, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 8456–8459.
- [3] C. Yang, Y. Gao, S. Bai, C. Jiang, X. Qi, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 11506–11513.
- [4] J.H. Delcamp, P.E. Gormisky, M.C. White, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8460–8463.
- [5] D.A. Singleton, A.M. Redman, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 509–512.
- [6] D.A. Singleton, J.P. Martinez, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 7365–7368.
- [7] N. Praveenganes, C. De Candia, A. Memboef, G. Lendvay, Y. Gimbert, P.Y. Chavant, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 2447–2454.
- [8] J.J. Li, C.G. Wang, J.F. Yu, P. Wang, P. Wang, J.Q. Yu, *Org. Lett.* 22 (2020) 4692–4696.

- [9] M. Birepinte, V. Liutard, L. Chabaud, M. Pucheault, *Org. Lett.* 22 (2020) 2838–2843.
- [10] Y. Fujioka, H. Amii, *Org. Lett.* 10 (2008) 769–772.
- [11] T. Di Franco, A. Epenoy, X. Hu, *Org. Lett.* 17 (2015) 4910–4913.
- [12] A. Robinson, V.K. Aggarwal, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 1795–1801.
- [13] M. Binanzer, G.Y. Fang, V.K. Aggarwal, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 4264–4268.
- [14] A. Robinson, V.K. Aggarwal, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 6673–6675.
- [15] N. Cabrera-Lobera, M.T. Quirós, E. Buñuel, D.J. Cárdenas, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 14512–14516.
- [16] A.W. Brown, J.P.A. Harrity, *Tetrahedron* 73 (2017) 3160–3172.
- [17] J.D. Kirkham, P.M. Delaney, G.J. Ellames, E.C. Row, J.P.A. Harrity, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5154–5156.
- [18] J. Huang, S.J.F. MacDonald, J.P.A. Harrity, *Chem. Commun.* (2009) 436–438.
- [19] M. Sugimoto, M. Shirakura, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14438–14439.
- [20] J. Chen, S. Gao, M. Chen, *Chem. Sci.* 10 (2019) 10601–10606.
- [21] M.B. Buendia, J.G.J. Balin, M.E. Andersen, Z. Lian, S. Kramer, *Synlett* 33 (2022) 150–154.
- [22] Y. Jiang, A.B. Diagne, R.J. Thomson, S.E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 1998–2005.
- [23] A. Botvinnik, A.A.A. Quntar, A. Rubinstein, M. Srebnik, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 3349–3352.
- [24] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 3437–3440.
- [25] A.J.J. Lennox, G.C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 412–443.
- [26] D.J. Winterheimer, C.A. Merlic, *Org. Lett.* 12 (2010) 2508–2510.
- [27] R.E. Shade, A.M. Hyde, J.C. Olsen, C.A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1202–1203.
- [28] N.R. Candeias, F. Montalbano, P.M.S.D. Cal, P.M.P. Gois, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6169–6193.
- [29] C. de Graaff, E. Ruijter, R.V.A. Orru, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3969–4009.
- [30] M. Sakai, H. Hayashi, N. Miyaura, *Organometallics* 16 (1997) 4229–4231.
- [31] Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8479–8482.
- [32] Y. Takaya, T. Senda, H. Kurushima, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* 10 (1999) 4047–4056.
- [33] K. Scholl, J. Dillashaw, E. Timpy, Y.H. Lam, L. Deratt, T.R. Benton, J.P. Powell, K. N. Houk, J.B. Morgan, *J. Org. Chem.* 83 (2018) 5756–5765.
- [34] D.A. Singleton, J.P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7423–7424.
- [35] D.L. Cain, C. McLaughlin, J.J. Molloy, C. Carpenter-Warren, N.A. Anderson, A.J.B. Watson, *Synlett* 30 (2019) 787–791.
- [36] A.M. Sarotti, P.L. Pisano, S.C. Pellegrinet, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 5069–5073.
- [37] J. Jiao, Y. Nishihara, *J. Organomet. Chem.* 721–722 (2012) 3–16.
- [38] S. Nandy, S. Paul, K.K. Das, P. Kumar, D. Ghorai, S. Panda, *Org. Biomol. Chem.* 19 (2021) 7276–7297.
- [39] J. Carreras, A. Caballero, P.J. Pérez, *Chem. - An Asian J.* 14 (2019) 329–343.
- [40] G.L. Larson, *Synth.* 50 (2018) 2433–2462.
- [41] T.-Y. Luh, S.-T. Liu, *Synthetic Applications of Allylsilanes and Vinylsilanes* 2 (2009).
- [42] B. Marciniak, C. Pietraszuk, P. Pawluć, H. Maciejewski, *Chem. Rev.* 122 (2022) 3996–4090.
- [43] V.Y. Lee, *Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications*, Academic Press, 1st Editio., 2017.
- [44] R.J. Hwu, S. Tsay, B. Cheng, *Steric Effects of Silyl Groups* 2 (1998).
- [45] H. Yoshida, M. Kimura, H. Tanaka, Y. Murashige, I. Kageyuki, I. Osaka, *Chem. Commun.* 55 (2019) 5420–5422.
- [46] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski, *J. Walkowiak, ChemCatChem* 10 (2018) 531–539.
- [47] J. Haberecht, A. Krummland, F. Breher, B. Gebhardt, H. Rügger, R. Nesper, H. Grützmacher, *Dalt. Trans.* (2003) 2126–2132.
- [48] J. Walkowiak, B. Marciniak, *Organometallics* 31 (2012) 3851–3856.
- [49] M. Sugimoto, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* 55 (1999) 8787–8800.
- [50] G. a Molander, N. M. Ellis and V. Pennsylv, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 6841–6844.
- [51] K. Wen, J. Chen, F. Gao, P.S. Bhadury, E. Fan, Z. Sun, *Org. Biomol. Chem.* 11 (2013) 6350–6356.
- [52] A.V. Lis, B.A. Gostevskii, A.I. Albanov, N.O. Yarosh, V.I. Rakhlin, *Russ. J. Gen. Chem.* 87 (2017) 353–356.
- [53] M. Luo, Y. Qin, X. Chen, Q. Xiao, B. Zhao, W. Yao, M. Ma, *J. Org. Chem.* 86 (2021) 16666–16674.
- [54] D. Wei, B. Carboni, J.B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* 360 (2018) 3649–3654.
- [55] E.A. Romero, R. Jazzar, G. Bertrand, *Chem. Sci.* 8 (2016) 165–168.
- [56] C.I. Lee, J. Zhou, O.V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 3560–3566.
- [57] C.I. Lee, J.C. Demott, C.J. Pell, A. Christopher, J. Zhou, N. Bhuvanesh, O.V. Ozerov, *Chem. Sci.* 6 (2015) 6572–6582.
- [58] K. Jaiswal, K. Groutchik, D. Bawari and R. Dobrovetsky, *ChemCatChem*, 2022, **2**, e202200004.
- [59] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 122–143.
- [60] E. Peris, R.H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1959–1968.
- [61] A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* 8 (2018) 11435–11469.
- [62] J.V. Obligation, P.J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* 2 (2018) 15–34.
- [63] Z. Zuo, H. Wen, G. Liu, Z. Huang, *Synlett* 29 (2018) 1421–1429.
- [64] L.D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 550–565.
- [65] J.W. Park, *Chem. Commun.* 58 (2022) 491–504.
- [66] S.K. Bose, L. Mao, L. Kuehn, U. Radius, J. Nekkinda, W.L. Santos, S.A. Westcott, P. G. Steel, T.B. Marder, *Chem. Rev.* 121 (2021) 13238–13341.
- [67] S. Fu, N.Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8588–8594.
- [68] K. Tokmic, C.R. Markus, L. Zhu, A.R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 11907–11913.
- [69] K. Tokmic, A.R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 13700–13705.
- [70] J.V. Obligation, J.M. Neely, A.N. Yazdani, I. Pappas, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5855–5858.
- [71] C.C.H. Atienza, T. Diao, K.J. Weller, S.A. Nye, K.M. Lewis, J.G.P. Delis, J.L. Boyer, A. K. Roy, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 12108–12118.
- [72] C.H. Schuster, T. Diao, I. Pappas, P.J. Chirik, *ACS Catal.* 6 (2016) 2632–2636.
- [73] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 4190–4196.
- [74] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemSusChem* 12 (2019) 1043–1048.
- [75] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemCatChem* (2022) e202200794.
- [76] K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem.* 21 (2019) 1912–1915.
- [77] K. Kuciński, G. Hreczycho, *European, J. Org. Chem.* 2020 (2020) 552–555.
- [78] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, *Chem. - A Eur. J.* 28 (2022) e202103629.
- [79] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7998–8001.
- [80] C. Morrill, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 6031–6034.
- [81] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* 16 (1975) 4467–4470.
- [82] H.S. Yeom, J.E. Lee, S. Shin, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 7040–7043.
- [83] Y. Nishihara, M. Okamoto, Y. Inoue, M. Miyazaki, M. Miyasaka, K. Takagi, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 8661–8664.
- [84] J.V. Obligation, P.J. Chirik, *ACS Catal.* 7 (2017) 4366–4371.
- [85] J.V. Obligation, S.P. Semproni, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2014) 4133–4136.
- [86] J.V. Obligation, H. Zhong, P.J. Chirik, *Isr. J. Chem.* 57 (2017) 1032–1036.
- [87] A. Reckziegel, C. Pietzonka, F. Kraus, C.G. Werncke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 8527–8531.
- [88] A.I. Ojeda-Amador, A.J. Martínez-Martínez, A.R. Kennedy, C.T. O'Hara, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5719–5728.
- [89] L.M. Kumar, B.R. Bhat, *J. Organomet. Chem.* 827 (2017) 41–48.
- [90] S. P. Semproni, C. C. Hojilla Atienza and P. J. Chirik, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1956–1960.
- [91] H. Li, J.V. Obligation, P.J. Chirik, M.B. Hall, *ACS Catal.* 8 (2018) 10606–10618.

RESEARCH ARTICLE

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

 Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**, 3656

Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for the hydroboration reaction of olefins under mild conditions†

 Dariusz Lewandowski and Grzegorz Hreczycho  *

The hydroboration of alkenes catalyzed using an inexpensive and easily accessible Earth-abundant cobalt pincer complex based on a PN5P triazine backbone is reported. The presented protocol allows efficient anti-Markovnikov functionalization of alkenes bearing a wide range of functional groups (unsaturated amines, carbonates, ethers, vinylarenes, vinylsilanes, and natural products) under mild conditions with high yields. Moreover, the presented procedure exhibits unique selectivity distinguishing vinylsilyl groups from other alkenyl or alkyne groups, leading to an interesting class of bifunctional compounds that have potential application in the synthesis of advanced materials. Their application potential was demonstrated by several model transformations.

 Received 15th March 2023,
 Accepted 4th May 2023

DOI: 10.1039/d3qi00478c

rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

Hydroboration, the addition of a boron–hydrogen bond to an unsaturated carbon–carbon or carbon–heteroatom bond, was discovered in 1956 by H. C. Brown.¹ Since its discovery, it has become an important tool used in organic chemistry, as evidenced by the numerous investigations published each year focused on the synthesis and transformation of the boron group.^{2–7}

Organoboron compounds can be synthesized directly from unsaturated substrates in the presence of more reactive boron hydrides such as trihydridoboron (BH₃) and dialkyl boron hydrides (HBR₂) without the need for a catalyst, but the use of these reactants is associated with safety hazards and the high instability of the resulting products.^{8–10} As a result, in practice, less reactive dioxaborolane derivatives (pinacolborane, catecholborane) are commonly used, which usually require the assistance of a catalyst.⁴

In recent years, researchers have developed a variety of catalysts for hydroboration reactions, many of which use noble metals like rhodium and iridium.^{11,12} However, there is now a growing focus on using first-row d-block metals for catalysis.^{13–15} Specifically, there is significant interest in cobalt catalysts that utilize pincer ligands, which have shown promise as an alternative to traditional precious metal catalysts.¹⁶

Recently, there have been several articles highlighting the exceptional catalytic performance of cobalt complexes in olefin hydroboration reactions, particularly when used in low catalyst concentrations.^{17–22} These studies are headlined by unprecedented research by Huang's group. In their work, they reported a highly efficient Co-complex [(ⁱPrPNN)CoCl₂] with high activity and exhibiting excellent regio- and chemo-selectivity toward anti-Markovnikov products.²³ Similarly, Zheng's team demonstrated the possibility of hydroboration of vinylarenes using a cobalt(II) coordination polymer (CP) based on the pincer moiety for achieving excellent activity and observing the Markovnikov selectivity.²⁴ This unusual hydroboration selectivity has also been reported for the bipyridyl-oxazoline cobalt catalyst [(^tBuBPO)CoCl₂].²⁵ Moreover, an interesting example of the pincer cobalt complex utility is their use as catalysts in asymmetric hydroboration reactions.^{14,26–30} Exciting developments have emerged from Prof. Lu's group, who have achieved control over the enantioselectivity of hydroboration reactions by introducing a rigid imine group in place of a flexible amine group in the ligand structure.³¹ Additionally, other promising methods for synthesizing organoboron compounds include the sequential hydrosilylation–hydroboration reaction of terminal acetylenes^{32–34} and the use of the cobalt-catalyzed isomerization–hydroboration reaction of internal alkenes.^{35–37}

In the case of bifunctional terminal olefins or unconjugated (1,*n*-) dienes, there are known reports of dihydroboration^{38–40} or hydroboration with the retention of the internal double bond,^{17,18,41,42} as well as the synthesis of *gem*-bis(boryl)alkanes using a chain-walking mechanism.⁴³ As far as we know, there is a lack of examples allowing regioselective monohydrobora-

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego St. 8, 61-614 Poznań, Poland. E-mail: g.h@amu.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: NMR spectra and characterization data. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3qi00478c>



tion of terminal uncoupled dienes as well as uncoupled enynes.

Therefore, we decided to examine how pincer cobalt complexes based on the triazine backbone would perform in olefin hydroboration reactions with a strong focus on chemoselectivity. Recently, we have shown the possibility of their use in the dehydrogenative silylation reactions of silylacetylenes⁴⁴ or dehydrogenative coupling of silanes with alcohols.⁴⁵ Moreover, we have demonstrated the possibility of controlling the direction of the reaction of silylacetylenes with pinacolborane toward hydroboration or dehydrogenative borylation products depending on the substituents at the triazine ring.⁴⁶ Now we present an efficient anti-Markovnikov selective protocol for the hydroboration of a broad range of alkenes (amines, carbonates, ethers, vinylarenes, vinylsilanes, natural products) under mild conditions using an inexpensive and Earth-abundant cobalt complex as a catalyst. Moreover, the presented procedure allows selective functionalization of alkenyl(vinyl) silanes and alkynyl(vinyl)silanes with the retention of the alkenyl or vinyl group, respectively, leading to interesting bifunctional precursors of modern materials, in which the free alkenyl group allows further modification of the obtained polymers or their crosslinking.

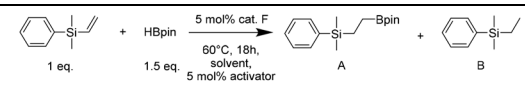
Results and discussion

In a two-step synthesis, a series of PNP ligands based on the triazine ring were obtained from commercially available substrates. Subsequently, they were utilized in the synthesis of the corresponding complexes from the cobalt chloride precursor (Scheme 1).

First, we checked the activity of the most promising cobalt precatalyst **F** in a model hydroboration reaction of dimethylphenylvinylsilane with pinacolborane (Table 1).

In the initial reaction carried out in chlorobenzene, using pinacolborane as the substrate and simultaneous precatalyst activator, we obtained 66% conversion of vinylsilane (entry 1).

Table 1 Preliminary tests for the cobalt catalyzed hydroboration of dimethylphenylvinylsilane (best reaction conditions indicated in bold)

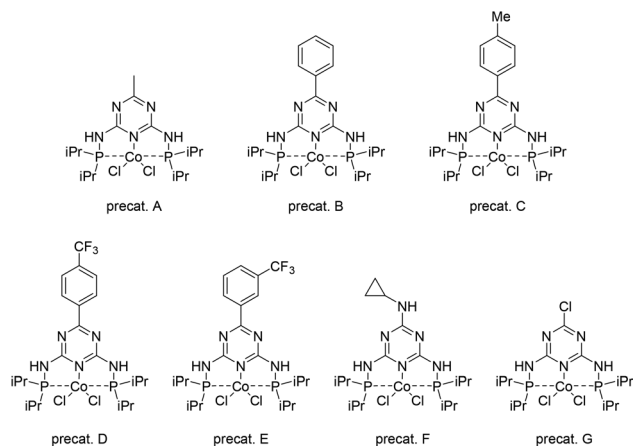


Entry	Activator	Solvent	Conversion ^a	Selectivity ^b A : B
1	—	Chlorobenzene	66%	99 : 1
2	Cs ₂ CO ₃	Chlorobenzene	98%	99 : 1
3	Cs ₂ CO ₃	Chlorobenzene	80% ^c	99 : 1
4	Cs ₂ CO ₃	Chlorobenzene	26% ^d	84 : 16
5	—	Chlorobenzene	Trace ^e	— : —
6	Cs ₂ CO ₃	Chlorobenzene	Trace ^e	— : —
7	—	THF	95%	98 : 2
8	Cs ₂ CO ₃	THF	99%	90 : 10
9	—	Toluene	16%	94 : 6
10	Cs ₂ CO ₃	Toluene	98%	91 : 9
11	—	Solvent-free	97%	99 : 1
12	—	Solvent-free	Trace ^f	— : —

^a Conversion of vinylsilane determined by GC with *n*-dodecane as an internal standard. ^b Selectivity of [A]:[B] products determined by GC. ^c Reaction performed at 40 °C. ^d Reaction performed at 25 °C. ^e CoCl₂ instead of cat. F. ^f Catalyst-free.

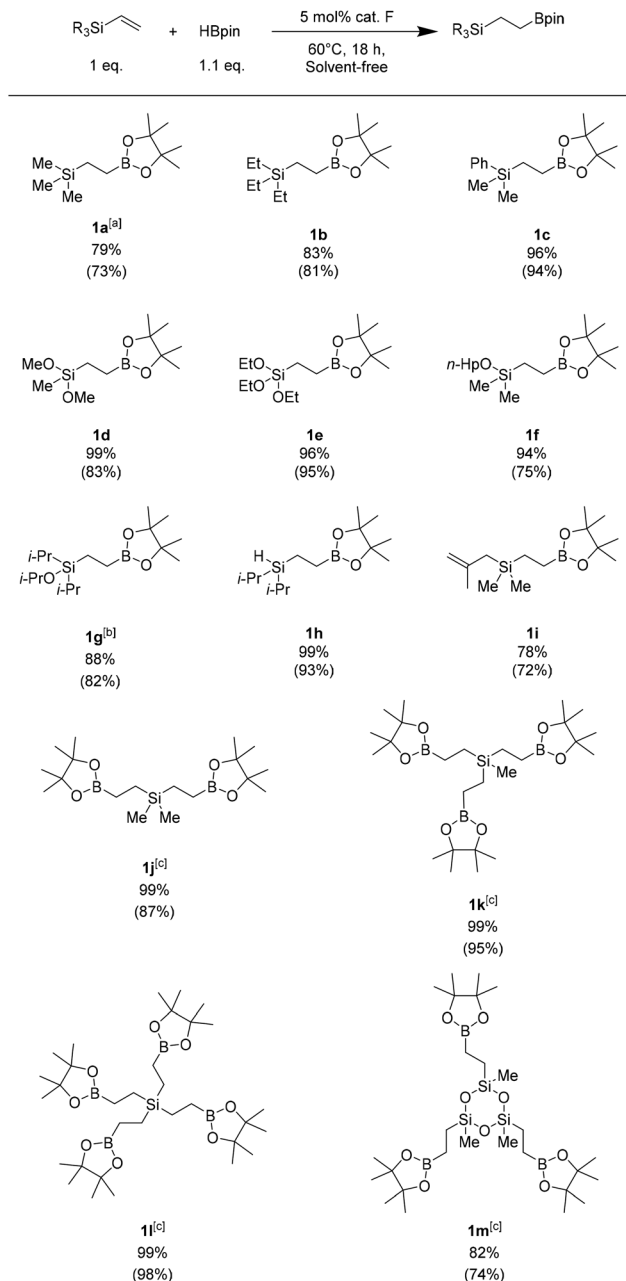
Therefore, to increase the conversion we added cesium carbonate as an additional activator, which allowed us to achieve a full conversion of the substrate (entry 2). Decreasing the reaction temperature to 40 °C (entry 3) or room temperature (entry 4) reduced the conversion rate, leading to 80% and 26% transformation of dimethylphenylvinylsilane, respectively. Experiments in other solvents (entries 7–10) gave results analogous to the model reaction in chlorobenzene. However, a reaction carried out under solvent-free conditions (entry 11) showed the possibility of running the process without the addition of an activator, giving a selectively anti-Markovnikov hydroboration product. A catalyst-free and solvent-free control experiment yielded only trace amounts of the product (entry 12). Consequently, in the next step, we decided to check the catalytic activity of other synthesized cobalt precatalysts (ESI Table S1†) under solvent-free conditions. Among them, the best results were obtained using complex **F** (ESI Table S2†), for which we also optimized the amount of used pinacolborane to 1.1 equivalents.

With the optimized reaction conditions in hand, we decided to investigate other vinylsilanes in the hydroboration reaction with pinacolborane (Scheme 2). Experiments with vinylsilanes having both aliphatic (**1a** and **1b**) and aromatic (**1c**) substituents afforded the desired products with high conversions and yields. The developed method also allows selective functionalization of sensitive alkoxy silanes (**1d–1g**), belonging to a group of important polymer precursors commonly used in materials science. The proposed procedure is fully compatible with vinylsilanes having the Si–H group (**1h**) capable of further use of the obtained products in hydrosilylation reactions. Interestingly, in the case of 2-methylallyldimethyl(vinyl)silane, the developed catalytic system permitted an exclusive functionalization of the vinyl group (**1i**), indicating the lack of activity of the presented protocol towards



Scheme 1 Structures of the obtained pincer cobalt complexes.





Scheme 2 Cobalt-catalyzed solvent-free hydroboration of vinylsilanes. ^aConversion of vinylsilane determined by GC with *n*-dodecane as an internal standard; the isolated yields are given in parentheses. ^bReaction performed at 80 °C. ^c5 mol% of catalyst per vinyl group.

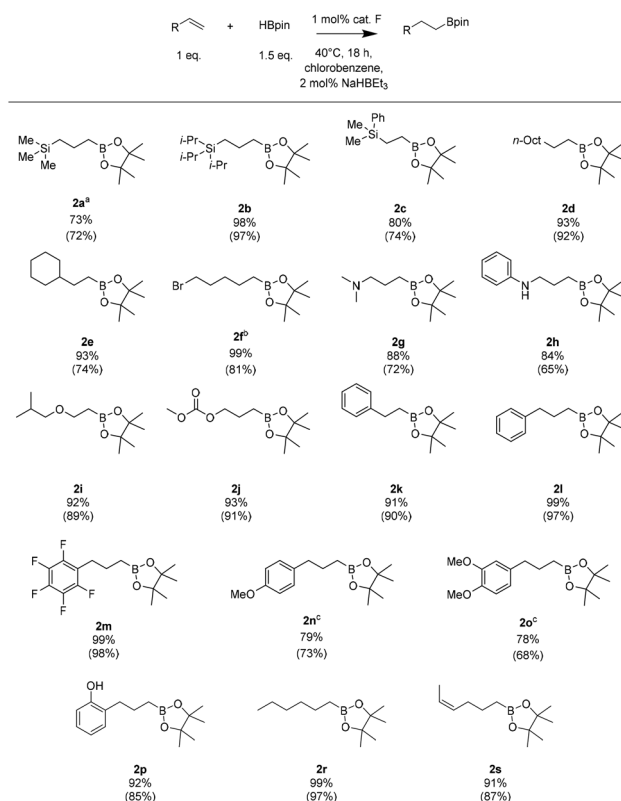
the functionalization of 2-methylallyl derivatives. Moreover, using multi-vinyl substituted silanes we were able to obtain branched derivatives (**1j–1m**) which are interesting building blocks for the synthesis of dendrimers.

Unfortunately, attempts to hydroborate allyltrimethylsilane or allyltriisopropylsilane resulted in low conversions (<7%). Similarly, in the case of non-silylated alkenes (allylbenzene and decene), we observed only partial conversions of the substrate, suggesting a strong influence of the β -silicon effect on the performed reaction.

As a consequence, we changed our strategy and used the addition of an activator (NaHBET₃). Preliminary results for the model hydroboration reaction of triisopropylallylsilane provided the desired product with full conversion (ESI Table S4†). For this reason, we conducted an optimization process, the details of which are provided in the ESI (Tables S4–S8†). Among the tested activators, all of them allowed the successful activation of the complex. Finally, we decided to use sodium triethylboron hydride solution due to its commercial availability and ease of handling. Ultimately, optimal conditions were achieved by running the reactions at 40 °C and reducing the amount of precatalyst F used to 1 mol% and the activator to 2 mol%.

Under such developed conditions, we tested a wide range of alkenes in the hydroboration reaction (Scheme 3). As a result, we functionalized with good yields of allylsilanes (**2a** and **2b**), vinylsilanes (**2c**), aliphatic alkenes (**2d** and **2e**), haloalkenes (**2f**), unsaturated amines (**2g** and **2h**), ethers (**2i**), carbonates (**2j**), or vinylarenes (**2k**).

Moreover, the excellent results of the hydroboration of allylbenzene (**2l**) and pentafluoroallylbenzene (**2m**) prompted us to investigate other naturally occurring derivatives of allylbenzenes such as estragole (**2n**) and methyl eugenol (**2o**). These compounds, due to their biological activity, are often a moiety of newly designed drugs^{47–50} and for these reasons, the



Scheme 3 Cobalt-catalyzed hydroboration of alkenes with sodium triethylboron hydride as a precatalyst activator. ^aConversion of olefin determined by GC with *n*-dodecane as an internal standard; the isolated yields are given in parentheses. ^b5 mol% cat. ^c2.5 mol% cat.



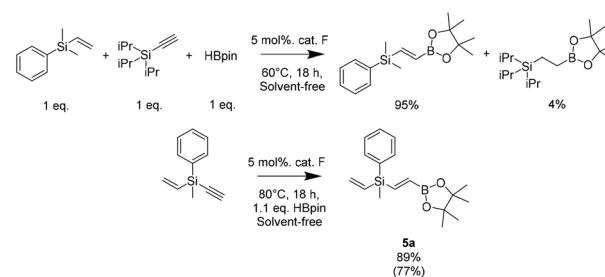
obtained products provide interesting biorelevant scaffolds for the synthesis of pharmaceuticals. Interestingly, under the developed conditions, we selectively functionalized 2-allylphenol (**2p**), leaving the hydroxyl group free, while there are scientific reports of catalyst-free dehydrocoupling of pinacol with nucleophiles (including phenols).⁵¹

To test the limitations of the developed method, we performed reactions with four unsaturated hexane derivatives under the optimized conditions. The reaction involving 1-hexene (**2r**) achieved a complete conversion of the substrate into the desired product. However, for *trans*-3-hexene and *cis*-3-hexene, no product formation was observed. This indicates that the described method enables only the functionalization of terminal olefins, which eventually allowed us to selectively functionalize mono hydroborate *cis*-1,4-hexadiene (**2s**).

Interestingly, the different activities of the presented catalytic systems allow selective functionalization of the vinyl group in alkenyl(vinyl)silane derivatives. To confirm this concept, we carried out the hydroboration of allyldimethyl(vinyl)silane under the two developed conditions (Scheme 4). When the reaction was carried out under solvent- and activator-free conditions, we selectively modified the vinyl group leaving the allyl double bond intact (**3a**), while the use of an activator led to a double hydroboration product (**3b**).

This unique selectivity provides a number of interesting opportunities that may find application in the synthesis of highly complex precursors of advanced materials. The applicability of this approach was demonstrated in two model functionalization reactions of the monohydroborated product involving an intact allylic group (Scheme 5). To the best of our knowledge, this is the first example of a catalytic hydroboration that distinguishes the vinyl group of silanes from other alkenyl groups and allows selective functionalization without further isomerization or reduction of the obtained molecule.

Finally, we conducted tests to check the selectivity of our system in the competitive hydroboration reaction of vinylsilane in the presence of triisopropylsilylacetylene (Scheme 6). The results showed almost full conversion of acetylene (95%) while

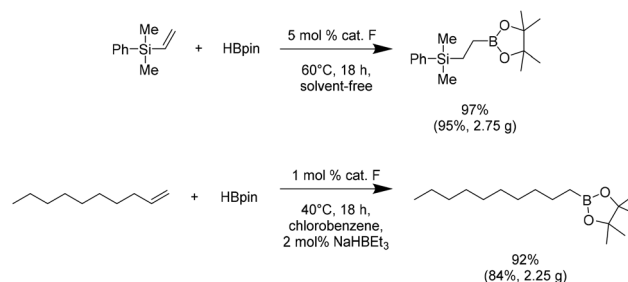


Scheme 6 Inter- and intramolecular competition hydroboration experiment.

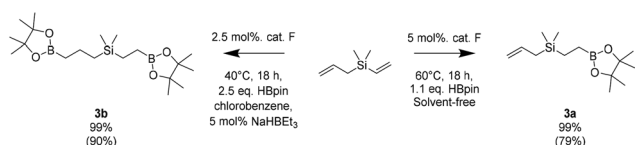
vinylsilane gave only a trace amount of the product (4%). This prompted us to modify the bifunctional (methylphenyl(vinyl)silyl)acetylene molecule, which allowed selective functionalization of the acetylene group. This is in accordance with our previous reports in which we demonstrated the possibility of the hydroboration of silylacetylenes on the described catalyst.⁴⁶

To prove the synthetic potential of the developed method, we tested its scalability by performing two gram-scale reactions for both the solvent-free hydroboration of vinylsilanes and the reaction with an activator. In both cases, we observed quantitative conversion which resulted in excellent isolation yields (Scheme 7).

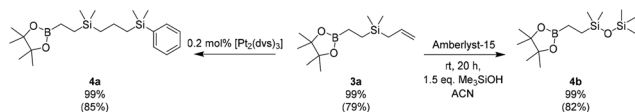
Bifunctional organometallic compounds having moieties with different reactivities are interesting building blocks in synthetic chemistry. Therefore, we decided to demonstrate the possibilities offered by the developed method by performing two one-pot functionalizations (Scheme 8). In the first synthetic pathway, we modified the hydroboration product through a hydrolysis and condensation reaction of the organo-



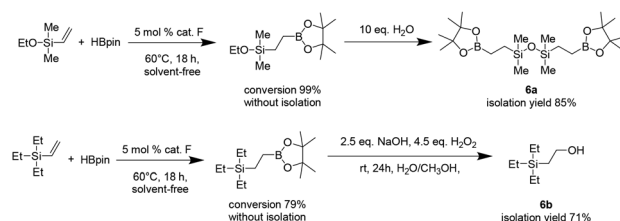
Scheme 7 Gram-scale hydroboration reactions.



Scheme 4 Comparison of the selectivity of the two developed hydroboration methods.



Scheme 5 Functionalization of the monohydroborated product using hydrosilylation and *O*-silylation⁵² reactions.



Scheme 8 One-pot functionalization of hydroboration products.

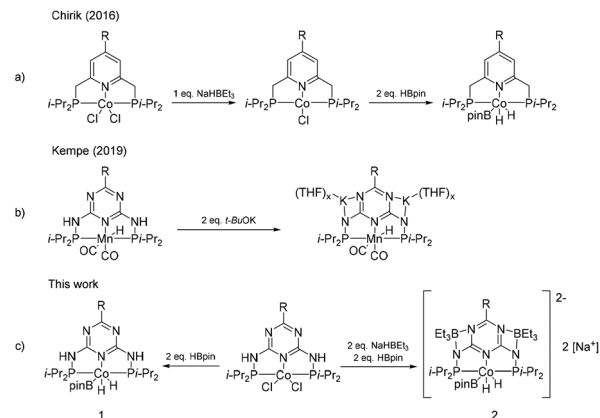


silicon moiety, while in the second, we introduced a new functional group through the transformation of the organoboron moiety. The high compatibility of the developed method with commonly used reactions allows omitting the necessity to isolate the hydroboration products perfectly fits into the tenets of modern chemistry and increases its application potential.

To confirm the reaction mechanism, we conducted a series of studies. First, if sodium triethylboron hydride is utilized as an activator, there is a possibility of BH_3 generation, which can act as a hidden catalyst.^{53–56} Our experiment under standard conditions using the addition of tetramethylethylenediamine as a complexing agent for potentially forming borane showed no effect of TMEDA on substrate conversion (Scheme 9a). In the case of using $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ instead of NaHBET_3 , we observed only partial conversion of the substrate (Scheme 9b). Therefore, we cannot fully exclude a mechanism based on the decomposition of HBpin to BH_3 , which then undergoes addition to the double bond with simultaneous transborylation with LCoH_2Bpin , but it is certainly a minor phenomenon.

To rule out the possibility of a heterogeneous mechanism driven by catalytically active cobalt nanoparticles, which may have been formed due to the reduction of the complex with sodium triethylboron hydride, we conducted the hydroboration reaction under the developed conditions by introducing a drop of mercury into the reaction vessel (refer to the ESI for details[†]). GC-MS analysis of the experiment confirmed complete substrate conversion, thereby ruling out the occurrence of a heterogeneous mechanism in the reaction.

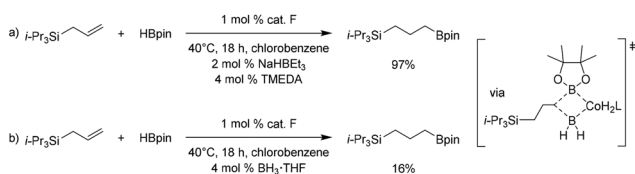
Therefore, we conducted NMR tests in an attempt to detect the active form of the catalyst. Since our precatalysts are paramagnets, the NMR tests performed clearly indicate that there is a change in the oxidation state of cobalt during activation. In earlier studies, Chirik *et al.* investigated the activation of pinacolborane complexes with NaHBET_3 , in which cobalt is reduced from its second oxidation state to the first oxidation state, followed by an oxidative addition by HBpin to the third oxidation state (Scheme 10a).⁵⁷ However, in the case of our precatalysts, such an activation mechanism for both the reactions with pinacolborane and with the addition of NaHBET_3 leads to the same active form of the complex, thus not explaining the differences in the activity that we observed. Moreover, in the structure of the ligand from the Chirik group, the acidic NH protons were not present. Thus, for our precatalysts, the addition of NaHBET_3 is probably responsible for the deprotonation of the NH groups of the complex, in a manner analogous to that proposed in the studies of the Kempe group



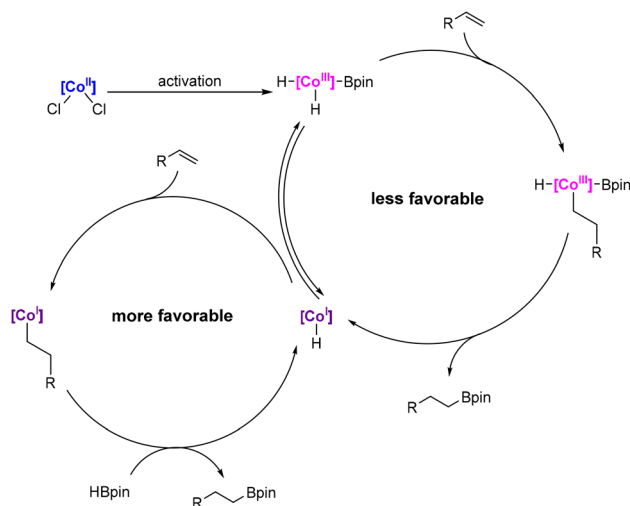
Scheme 10 Mechanisms of the activation of pincer complexes.^{57,58}

(Scheme 10b), in which they postulate that the anionic nature of the catalyst affects its high activity.⁵⁸ In our study, we did not observe a difference in the catalytic activity depending on the activator used or its counterion (see the ESI, Table S8[†]), therefore we believe that the deprotonated form of the complex is fully responsible for its high catalytic activity in the olefin hydroboration reaction. The ^{11}B NMR spectrum acquired for structure 2 (Scheme 10c) indicates the presence of several diverse boron nuclei (see the ESI[†]), probably originating from BET_3 adducts with the anionic form of the complex, which is in agreement with the literature reports by the Pawluć group.⁵⁹ In the case of the non-anionic form, its lower catalytic activity is probably compensated by the β -silicon effect, stabilizing the alkyl complex and remarkably accelerating the reaction rate.^{60–62}

Based on this and our previous studies on pincer cobalt complexes, as well as literature reports,^{44–46,57,63–67} we postulate that in the reaction mixture, as a result of activation with pinacolborane or sodium triethylboron hydride, the two



Scheme 9 Experiments verifying the potential formation of borane as a hidden reaction catalyst.



Scheme 11 Proposed catalytic cycle.



forms of the cobalt complex (Co(i) and Co(III)) coexist in equilibrium. Either of them can catalyze the process; however, based on recent reports,⁶⁶ we assume that the main catalytically active form is Co(i) (LCo-H). First, the alkene undergoes 1,2-insertion into a Co-H bond, which is followed by transmetalation with the pinacolborane moiety, resulting in the regeneration of the active form (Scheme 11). In the case of the hydroboration of vinylsilanes using pinacolborane alone as an activator, we assume that the active form of the complex is LCo-H being in equilibrium with structure **1** (Scheme 9c and see the ESI[†]), while for activation with the addition of NaHBET₃, we are unable to conclusively determine the active form of the complex; however, we postulate analogous structures with a deprotonated ligand (Scheme 9c and see the ESI[†]).

Conclusions

In conclusion, we have developed new highly efficient catalytic methods for anti-Markovnikov hydroboration of terminal alkenes using a cheap catalyst based on Earth-abundant cobalt and proceeding under mild conditions. The proposed protocols allow the functionalization of a wide range of alkene derivatives (silanes, amines, ethers, natural products) showing high chemo- and regioselectivity, with the obtained compounds being interesting synthons for the synthesis of fine chemicals, pharmaceuticals, and polymers. We also demonstrated the possibility of selective functionalization of the vinyl group in alkenyl(vinyl)silanes or of the alkynyl group in alkynyl(vinyl)silanes based on the developed solvent and activator-free method. Moreover, we proved the high scalability and compatibility of the described methodology with other procedures allowing further one-pot modification of the obtained products highlighting the high applicability character of the developed protocol.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by a National Science Centre Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045.

References

- H. C. Brown and B. C. S. Rao, A New Technique For The Conversion Of Olefins Into Organoboranes And Related Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**(21), 5694–5695.
- A. Suzuki, Carbon-carbon bonding made easy, *Chem. Commun.*, 2005, 4759–4763.
- C. Sandford and V. K. Aggarwal, Stereospecific functionalizations and transformations of secondary and tertiary boronic esters, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5481–5494.
- S. J. Geier, C. M. Vogels, J. A. Melanson, S. A. Westcott and S. J. Geier, The transition metal-catalysed hydroboration reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 8877–8922.
- J. W. B. Fyfe and A. J. B. Watson, Recent Developments in Organoboron Chemistry: Old Dogs, New Tricks, *Chem.*, 2017, **3**, 31–55.
- Z. He, Y. Hu, C. Xia and C. Liu, Recent advances in the borylative transformation of carbonyl and carboxyl compounds, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**, 6099–6113.
- A. Suzuki, New synthetic transformations via organoboron compounds, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 213–222.
- H. C. Brown and G. Zweifel, Hydroboration. VIII. Bis-3-methyl-2-butylborane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1241–1246.
- G. Zweifel, N. R. Ayyangar and H. C. Brown, Hydroboration. XVII. An Examination of Several Representative Dialkylboranes as Selective Hydroborating Agents, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2072–2075.
- E. F. Knights and H. C. Brown, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane as a Convenient Selective Hydroborating Agent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5281–5283.
- K. Burgess and M. J. Ohlmeyer, Transition-Metal-Promoted Hydroborations of Alkenes, Emerging Methodology for Organic Transformations, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1179–1191.
- C. M. Crudden and D. Edwards, Catalytic Asymmetric Hydroboration: Recent Advances and Applications in Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 4695–4712.
- J. V. Obligacion and P. J. Chirik, Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 15–34.
- Z. Zuo, H. Wen, G. Liu and Z. Huang, Cobalt-Catalyzed Hydroboration and Borylation of Alkenes and Alkynes, *Synlett*, 2018, 1421–1429.
- J. Chen, J. Guo and Z. Lu, Recent Advances in Hydrometallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis, *Chin. J. Chem.*, 2018, **36**, 1075–1109.
- K. Junge, V. Papa and M. Beller, Cobalt-Pincer Complexes in Catalysis, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 122–143.
- R. Agahi, A. J. Challinor, N. B. Carter and S. P. Thomas, Earth-Abundant Metal Catalysis Enabled by Counterion Activation, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 993–997.
- J. Pecak, S. Fleissner, L. F. Veiros, E. Pittenauer, B. Stöger and K. Kirchner, Synthesis and Catalytic Reactivity of Cobalt Pincer Nitrosyl Hydride Complexes, *Organometallics*, 2021, **40**, 278–285.
- A. M. Poitras, L. K. Oliemuller, G. P. Hatzis and C. M. Thomas, Highly Selective Hydroboration of Terminal Alkenes Catalyzed by a Cobalt Pincer Complex Featuring a Central Reactive N-Heterocyclic Phosphido Fragment, *Organometallics*, 2021, **40**, 1025–1031.



- 20 A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger and A. R. Fout, Insights into a Chemoselective Cobalt Catalyst for the Hydroboration of Alkenes and Nitriles, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 3730–3734.
- 21 G. Zhang, J. Wu, M. Wang, H. Zeng, J. Cheng, M. C. Neary and S. Zheng, Cobalt-Catalyzed Regioselective Hydroboration of Terminal Alkenes, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, 5814–5818.
- 22 W. N. Palmer, T. Diao, I. Pappas and P. J. Chirik, High-activity cobalt catalysts for alkene hydroboration with electronically responsive terpyridine and α -diimine ligands, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 622–626.
- 23 L. Zhang, Z. Zuo, X. Leng and Z. Huang, A cobalt-catalyzed alkene hydroboration with pinacolborane, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 2696–2700.
- 24 G. Zhang, J. Wu, S. Li, S. Cass and S. Zheng, Markovnikov-Selective Hydroboration of Vinylarenes Catalyzed by a Cobalt(II) Coordination Polymer, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 7893–7897.
- 25 J. Peng, J. H. Docherty, A. P. Dominey and S. P. Thomas, Cobalt-catalysed Markovnikov selective hydroboration of vinylarenes, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 4726–4729.
- 26 J. Guo, Z. Cheng, J. Chen, X. Chen and Z. Lu, Iron- and Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrofunctionalization of Alkenes and Alkynes, *Acc. Chem. Res.*, 2021, **54**, 2701–2716.
- 27 F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin and C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 10715–10722.
- 28 L. Zhang, Z. Zuo, X. Wan and Z. Huang, Cobalt-catalyzed enantioselective hydroboration of 1,1-disubstituted aryl alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15501–15504.
- 29 R. V. Chaudhari, *Fundamentals of Homogeneous Catalysis*, Elsevier Inc., 2016.
- 30 X. Chen, Z. Cheng and Z. Lu, Cobalt-Catalyzed Asymmetric Markovnikov Hydroboration of Styrenes, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4025–4029.
- 31 H. Zhang and Z. Lu, Dual-Stereocontrol Asymmetric Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Sterically Hindered Styrenes, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 6596–6600.
- 32 Z. Cheng, J. Guo, Y. Sun, Y. Zheng, Z. Zhou and Z. Lu, Regio-controllable Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydroboration of Arylacetylenes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 22454–22460.
- 33 Z. Zuo, J. Yang and Z. Huang, Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 10839–10843.
- 34 J. Guo and Z. Lu, Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 10835–10838.
- 35 T. Ogawa, A. J. Ruddy, O. L. Sydora, M. Stradiotto and L. Turculet, Cobalt- and Iron-Catalyzed Isomerization-Hydroboration of Branched Alkenes: Terminal Hydroboration with Pinacolborane and 1,3,2-Diazaborolanes, *Organometallics*, 2017, **36**, 417–423.
- 36 M. L. Scheuermann, E. J. Johnson and P. J. Chirik, Alkene isomerization-hydroboration promoted by phosphine-ligated cobalt catalysts, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 2716–2719.
- 37 A. J. Ruddy, O. L. Sydora, B. L. Small, M. Stradiotto and L. Turculet, (N-Phosphinoamidinate)cobalt-Catalyzed Hydroboration: Alkene Isomerization Affords Terminal Selectivity, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 13918–13922.
- 38 A. K. Jaladi, W. K. Shin and D. K. An, Alkene hydroboration with pinacolborane catalysed by lithium diisobutyl-tert-butoxyaluminum hydride, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 26483–26486.
- 39 T. Iwasaki, X. Min, A. Fukuoka, L. Zhu, R. Qiu, T. Yang, M. Ehara, A. Sudalai and N. Kambe, Ni-Catalyzed Dimerization and Hydroperfluoroarylation of 1,3-Dienes, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 9267–9277.
- 40 A. Yusuke, K. Nagashima and F. Naoki, Crosslinking Agent, JP5680449B2, 2012.
- 41 D. Lu, C. Chen, L. Zheng, J. Ying and Z. Lu, Regio- and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Vinylcyclopropanes to Access Homoallylic Boronates, *Organometallics*, 2023, DOI: [10.1021/acs.organomet.2c00592](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00592).
- 42 C. Chen, H. Wang, T. Li, D. Lu, J. Li, X. Zhang, X. Hong and Z. Lu, Cobalt-Catalyzed Asymmetric Sequential Hydroboration/Isomerization/Hydroboration of 2-Aryl Vinylcyclopropanes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202205619.
- 43 M. Hu and S. Ge, Versatile cobalt-catalyzed regioselective chain-walking double hydroboration of 1,n-dienes to access gem-bis(boryl)alkanes, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1–10.
- 44 H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe and G. Hreczycho, Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative C–H Silylation of Alkynylsilanes, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e202103629.
- 45 E. Szafoni, K. Kuciński and G. Hreczycho, Green Chemistry Letters and Reviews Cobalt-catalyzed synthesis of silyl ethers via cross-dehydrogenative coupling between alcohols and hydrosilanes, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2022, **15**, 757–764.
- 46 D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe and G. Hreczycho, Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed formation of Carbon–Boron bonds: Hydroboration vs C–H/B–H dehydrocoupling, *J. Catal.*, 2022, **413**, 728–734.
- 47 F. P. Jørgensen, D. Madsen, M. Meldal, J. V. Olsen, M. Petersen, J. Granhøj and M. Bols, Synthesis of Shld Derivatives, Their Binding to the Destabilizing Domain, and Influence on Protein Accumulation in Transgenic Plants, *J. Med. Chem.*, 2019, **62**, 5191–5216.
- 48 L. Rivail, M. Giner, M. Gastineau, M. Berthouze, J. L. Soulier, R. Fischmeister, F. Lezoualc'h, B. Maigret, S. Sicsic and I. Berque-Bestel, New insights into human 5-HT₄ receptor binding site: Exploration of a hydrophobic pocket, *Br. J. Pharmacol.*, 2004, **143**, 361–370.
- 49 M. V. B. Reddy, H. Y. Hung, P. C. Kuo, G. J. Huang, Y. Y. Chan, S. C. Huang, S. J. Wu, S. L. Morris-Natschke, K. H. Lee and T. S. Wu, Synthesis and biological evaluation of chalcone, dihydrochalcone, and 1,3-diarylpropane analogs as anti-inflammatory agents, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, **27**, 1547–1550.



- 50 C. Choi, J. H. Li, M. Vaal, C. Thomas, D. Limburg, Y. Q. Wu, Y. Chen, R. Soni, C. Scott, D. T. Ross, H. Guo, P. Howorth, H. Valentine, S. Liang, D. Spicer, M. Fuller, J. Steiner and G. S. Hamilton, Use of parallel-synthesis combinatorial libraries for rapid identification of potent FKBP12 inhibitors, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, **12**, 1421–1428.
- 51 E. A. Romero, J. L. Peltier, R. Jazzar and G. Bertrand, Catalyst-free dehydrocoupling of amines, alcohols, and thiols with pinacol borane and 9-borabicyclononane (9-BBN), *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10563–10565.
- 52 K. Kuciński and G. Hreczycho, O-Metalation, of silanols and POSS silanols over Amberlyst-15 catalyst: A facile route to unsymmetrical siloxanes, borasiloxanes and germasiloxanes, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, **490**, 261–266.
- 53 A. D. Bage, T. A. Hunt and S. P. Thomas, Hidden Boron Catalysis: Nucleophile-Promoted Decomposition of HBpin, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 4107–4112.
- 54 A. D. Bage, K. Nicholson, T. Langer and S. P. Thomas, The Hidden Role of Boranes and Borohydrides in Hydroboration Catalysis, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 13479–13486.
- 55 E. Nieto-Sepulveda, A. D. Bage, L. A. Evans, T. A. Hunt, A. G. Leach, S. P. Thomas and G. C. Lloyd-Jones, Kinetics and Mechanism of the Arase-Hoshi R2BH-Catalyzed Alkyne Hydroboration: Alkenylboronate Generation via B-H/C-B Metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18600–18611.
- 56 K. Shirakawa, A. Arase and M. Hoshi, Preparation of (E)-1-alkenylboronic acid pinacol esters via transfer of alkenyl group from boron to boron, *Synthesis*, 2004, 1814–1820.
- 57 J. V. Obligacion, S. P. Semproni, I. Pappas and P. J. Chirik, Cobalt-Catalyzed C(sp²)-H Borylation: Mechanistic Insights Inspire Catalyst Design, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10645–10653.
- 58 F. Freitag, T. Irrgang and R. Kempe, Mechanistic Studies of Hydride Transfer to Imines from a Highly Active and Chemoselective Manganate Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 11677–11685.
- 59 Ł. Banach, D. Brykczyńska, A. Gorczyński, B. Wyrzykiewicz, M. Skrodzki and P. Pawluć, Markovnikov-selective double hydrosilylation of challenging terminal aryl alkynes under cobalt and iron catalysis, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 13763–13766.
- 60 D. D. Roberts and M. G. McLaughlin, Strategic Applications of the β -Silicon Effect, *Adv. Synth. Catal.*, 2022, **364**, 2307–2332.
- 61 B. E. Haines, R. Sarpong and D. G. Musaev, Generality and Strength of Transition Metal β -Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10612–10618.
- 62 B. Chiavarino, M. E. Crestoni and S. Fornarini, Radiolytic silylation of alkenes and alkynes by gaseous R₃Si⁺ ions. Stereochemical evidence for the β -silyl effect, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1523–1527.
- 63 J. V. Obligacion, S. P. Semproni and P. J. Chirik, Cobalt-Catalyzed C–H Borylation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **134**, 4133–4136.
- 64 J. V. Obligacion and P. J. Chirik, Mechanistic Studies of Cobalt-Catalyzed C(sp²)-H Borylation of Five-Membered Heteroarenes with Pinacolborane, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4366–4371.
- 65 H. Li, J. V. Obligacion, P. J. Chirik and M. B. Hall, Cobalt Pincer Complexes in Catalytic C-H Borylation: The Pincer Ligand Flips Rather Than Dearomatizes, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 10606–10618.
- 66 B. Lee, T. P. Pabst, G. Hierlmeier and P. J. Chirik, Exploring the Effect of Pincer Rigidity on Oxidative Addition Reactions with Cobalt(I) Complexes, *Organometallics*, 2023, **42**(8), 708–718.
- 67 E. Szafoni, K. Kuciński and G. Hreczycho, Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes, *J. Catal.*, 2023, **423**, 1–9.



Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes

Dariusz Lewandowski^a and Grzegorz Hreczycho^{a,*}

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego St. 8, 61-614 Poznań (Poland)
E-mail: g.h@amu.edu.pl

Manuscript received: March 20, 2024; Revised manuscript received: April 23, 2024;
Version of record online: May 23, 2024

Dedicated to Professor Rhett Kempe on the occasion of his 60th birthday



Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/adsc.202400309>

Abstract: Achieving precise control over regioselectivity and stereoselectivity in the hydroelementation of terminal allenes presents a formidable challenge. Despite the existence of various catalytic methods for their functionalization, this entire class of reactions remains significantly underdeveloped and demands extensive research. Here, we report a method for the hydroelementation of allenes using inexpensive PN⁵P pincer cobalt complexes built on a triazine backbone. Depending on the substituent at the ring, the method enables the selective synthesis of E-alkenylsilane or Z-allylborane derivatives. In the presented approach, silanes and pinacolboranes play a dualistic role of simultaneous activator and substrate excluding the need for the addition of external bases. Finally, the application potential of the obtained compounds was demonstrated by performing further functionalizations of the obtained compounds.

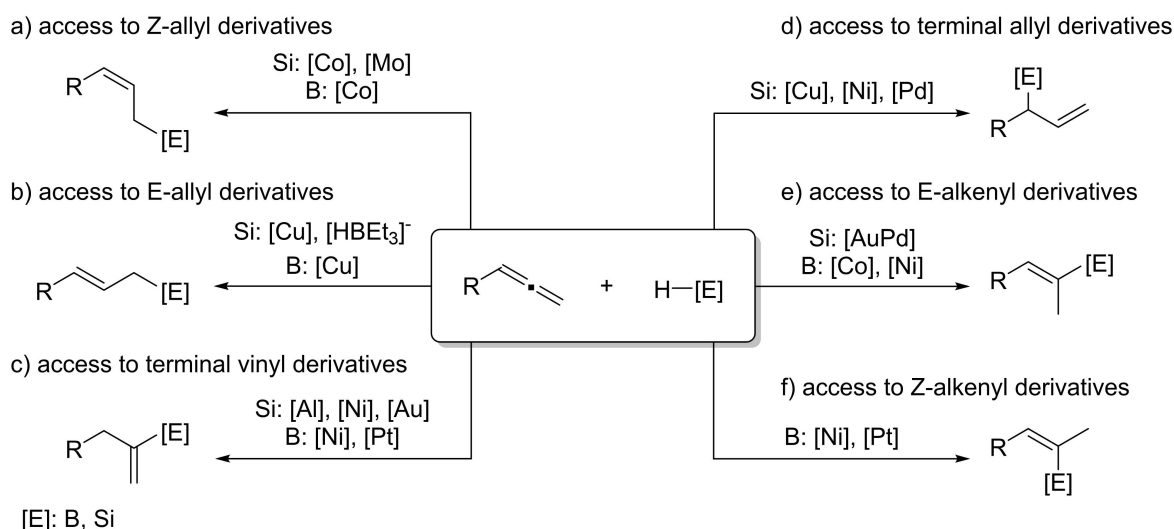
Keywords: allenes; cobalt-pincer complexes; homogeneous catalysis; hydrosilylation; hydroboration

Introduction

Allenenes, as a class of unsaturated compounds with two contiguous carbon-carbon double bonds, are of growing interest to both academia and industry.^[1] In the past years, numerous papers have been published on the synthesis of allenes and their use as an intermediate in the synthesis of complex molecules.^[2–6] However, the opportunities offered by the high reactivity of allenes simultaneously present challenges in controlling the formation of regio- and stereoisomers. Furthermore, allenes represent an interesting precursor in hydroelementation reactions, providing access to vinyl or allyl derivatives that are fundamental synthons in modern organic synthesis.

There are several works devoted to the hydrosilylation of allenes, in which, depending on the catalyst used, the different isomers of organosilicon derivatives can be selectively synthesized. Among the described reports, there are methods using Co^[7,8] or Mo^[9] catalysts leading to Z-allylsilanes (Scheme 1. a) or Cu^[10,11] catalysts giving E-allylsilanes (Scheme 1. b). The copper catalyst has also been used for the

enantioselective functionalization of 1,1-disubstituted allenes.^[12] Recently, a selective synthesis of E-allylsilanes has been demonstrated using LiHBEt₃ as a transition metal-free catalyst.^[13] An intriguing example of hydrosilylation was also shown by the Yao group, which utilized a photocatalyst that allowed to control the reaction towards E-allylsilanes or alkenylsilane depending on the substrate used.^[14] In the case of allene hydrosilylation methods leading to terminal vinylsilanes (Scheme 1. c), we can highlight the catalysis by AlCl₃,^[15] Ph₃C[B(C₆F₅)₄],^[16] Au,^[17,18] or Ni.^[19–21] However, most of the reported methods lead to terminal allylsilanes (Scheme 1. d), which are predominantly synthesized using Pd^[19–27] catalysts, although there are also examples utilizing Ni^[28,29] or Cu^[11,30] complexes. In the case of internal alkenylsilanes, there is only the single catalytic method of hydrosilylation to E-alkenylsilanes using expensive AuPd alloy.^[18] Unfortunately, the described catalytic system does not allow exclusive synthesis of E-isomer (selectivity up to 81%) and operates mainly in reactions with triethylsilane, while in reactions with



Scheme 1. Hydroelementation of allenes.

other tertiary silanes, the authors observed considerably worse selectivities and poorer yields (21–45%).

Compared to hydrosilylation, hydroboration of allenes is considerably less developed. Among the methods described, we can distinguish several methods leading to alkenylboranes, such as via cobalt complex catalysis.^[31] An interesting example of hydroboration was presented by the Ge group, which demonstrated the possibility of controlling the direction of the reaction toward E-alkenylboranes or Z-alkenylboranes depending on the ligand used.^[32] Analogously, in the case of internal allenes, they showed that changing the bite angle allows controlling the direction of the hydroboration reaction.^[33] A similar study was conducted by Norio's group, which investigated the influence of the addition of the phosphine used on the regioselectivity of the reaction.^[34] In the case of hydroboration to allylboranes, there are singular examples leading to E^[35] or Z^[36] isomers. However, even though the described example leading to Z-allylboranes is catalyzed by PNN–Co complex, perfectly matching the current trend of searching for low-cost catalysts based on 3d transition metals, its undoubted disadvantage is the necessity of adding reactive NaHBt₃ to activate the complex. The interesting approach of dimerization/hydroboration of allenes allowing selective synthesis of dienes is also noteworthy.^[37,38]

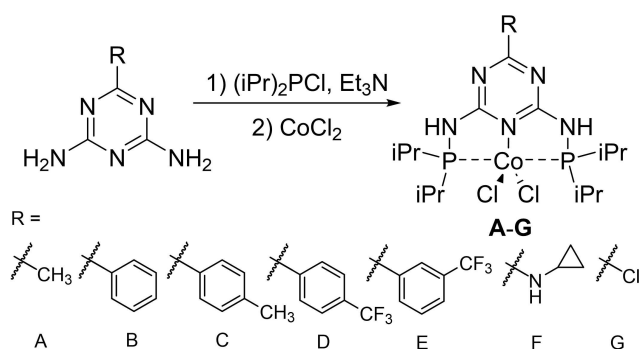
However, it is worth indicating that the hydrosilylation/hydroboration process of allenes is still underdeveloped, especially in the case of methods allowing the synthesis of E-alkenylsilanes or Z-allylboranes. Therefore, encouraged by our recent research on the use of pincer cobalt complexes in the synthesis of organometallic compounds,^[39–46] we decided to test the possibility of their application in

allene functionalization reactions. The use of inexpensive earth-abundant cobalt complexes is consistent with the current trend of finding cheaper and greener alternatives to the commonly used catalysts based on expensive noble metals.^[47,48] In this context, pincer cobalt complexes seem particularly interesting since, due to their high thermal and chemical stability, as well as the possibility of fine-tuning their properties, they have found application in many catalytic processes.^[49,50] With this in mind, here we present a system that allows selective hydrosilylation or hydroboration of allenes depending on the substituent at the aromatic ring of the triazine. This represents an innovator instance of the catalytic method for selective hydrosilylation of allenes, and is the first example leading to E-alkenylsilanes catalyzed by an inexpensive cobalt complex. Additionally, in the realm of hydroboration reactions, this marks the first description of hydroboration leading to Z-allylboranes through cobalt complexes without necessitating the addition of supplementary activators. The presented procedures are characterized by mild conditions and operate at low catalyst concentrations, leading to a valuable group of compounds with applications in the synthesis of pharmaceuticals and modern materials.

Results and Discussion

First, we synthesized a series of PN²P ligands in the reaction of 2 eq. of chlorodiisopropylphosphine with 2,4-diaminotriazine derivatives, which were subsequently used to prepare the corresponding cobalt complexes (Scheme 2).

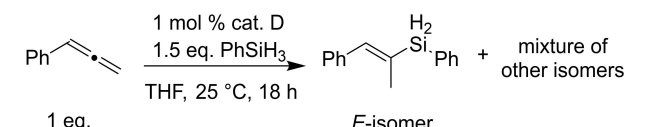
Next, the obtained precatalysts were examined in a model hydrosilylation reaction with phenylsilane of commercially available cyclohexylallene (see ESI



Scheme 2. Synthesis procedure and structures of obtained pincer cobalt complexes.

Table S2.). Unfortunately, in the course of the performed optimization, we were able to achieve only partially satisfactory selectivity. Therefore, we decided to check how the developed conditions would affect the selectivity of the hydrosilylation reaction of other allenes. Preliminary tests showed that the allenes with aromatic substituents exhibit full selectivity toward E-alkenyl products. As a result, we performed additional optimization for phenylallene, which allowed us to develop the best conditions (Table 1.). Each of the tested complexes showed high catalytic activity, while precatalyst D showed the highest selectivity (Table 1. Entry 1). Interestingly, in the case of reactions carried

Table 1. Optimization for cobalt catalyzed hydrosilylation of aromatic allenes.



No.	Variation from standard conditions	Conversion of allene ^[a]	Selectivity ^[b] [product:sum of other isomers]
1	No change	99%	100:0
2	A instead of D	98%	67:33
3	B instead of D	96%	80:20
4	C instead of D	97%	84:16
5	E instead of D	97%	77:23
6	F instead of D	99%	93:7
7	G instead of D	99%	98:2
8	In 2-MeTHF	92%	91:9
9	In toluene	0%	–
10	In chlorobenzene	0%	–
11	Solvent-free and catalyst-free	0%	–
12	CoCl ₂ instead of D	0%	–

^[a] Conversion of allene determined by GC with n-dodecane as the internal standard.

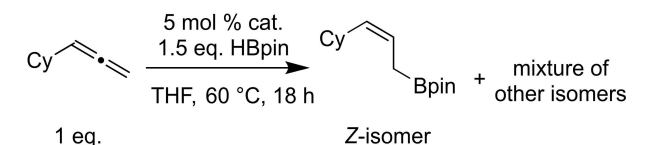
^[b] Selectivity of products determined by GC.

out in aromatic solvents (Table 1. Entry 9 and 10), we did not observe the formation of any products, which can be explained by the weak solubility of the synthesized complexes in these solvents. Control experiments without a catalyst and solvent or with cobalt (II) chloride (Table 1. Entry 11–12) confirmed that the pincer cobalt complex was responsible for the catalytic activity.

In further studies, we decided to investigate the catalytic activity of the obtained complexes in the hydroboration reaction of allenes. Preliminary results confirmed their high activity, therefore, we performed an optimization that resulted in the selection of the G complex in THF as the most selective system in the proposed transformation (Table 2. and ESI Table S7.). Similarly, for hydrosilylation, control reactions with cobalt (II) chloride or without catalyst and solvent showed the absence of formation of any products. Studies of this nature are particularly important for hydroboration reactions, as there are numerous reports in which the absence of any solvent has been shown to be crucial to the progress of hydroboration reactions without a catalyst.^[51–55]

With optimal conditions, we next investigated the scope in hydrosilylation reaction with respect to other silanes and aromatic allenes. A wide range of E-alkenylsilanes was accessed in high yields, with

Table 2. Scope of complexes for cobalt catalyzed hydroboration of aliphatic allenes.



No.	Variation from standard conditions	Conversion of allene ^[a]	Selectivity ^[b] [product:sum of other isomers]
1	Solvent-free and catalyst-free	0%	–
2	CoCl ₂	0%	–
3	precat. A	97%	10:90
4	precat. B	99%	11:89
5	precat. C	99%	10:90
6	precat. D	99%	14:86
7	precat. E	99%	8:92
8	precat. F	97%	25:75
9	precat. G	99%	96:4
10	2 mol % of precat. G	85%	100:0
11	1 mol % of precat. G	56%	100:0

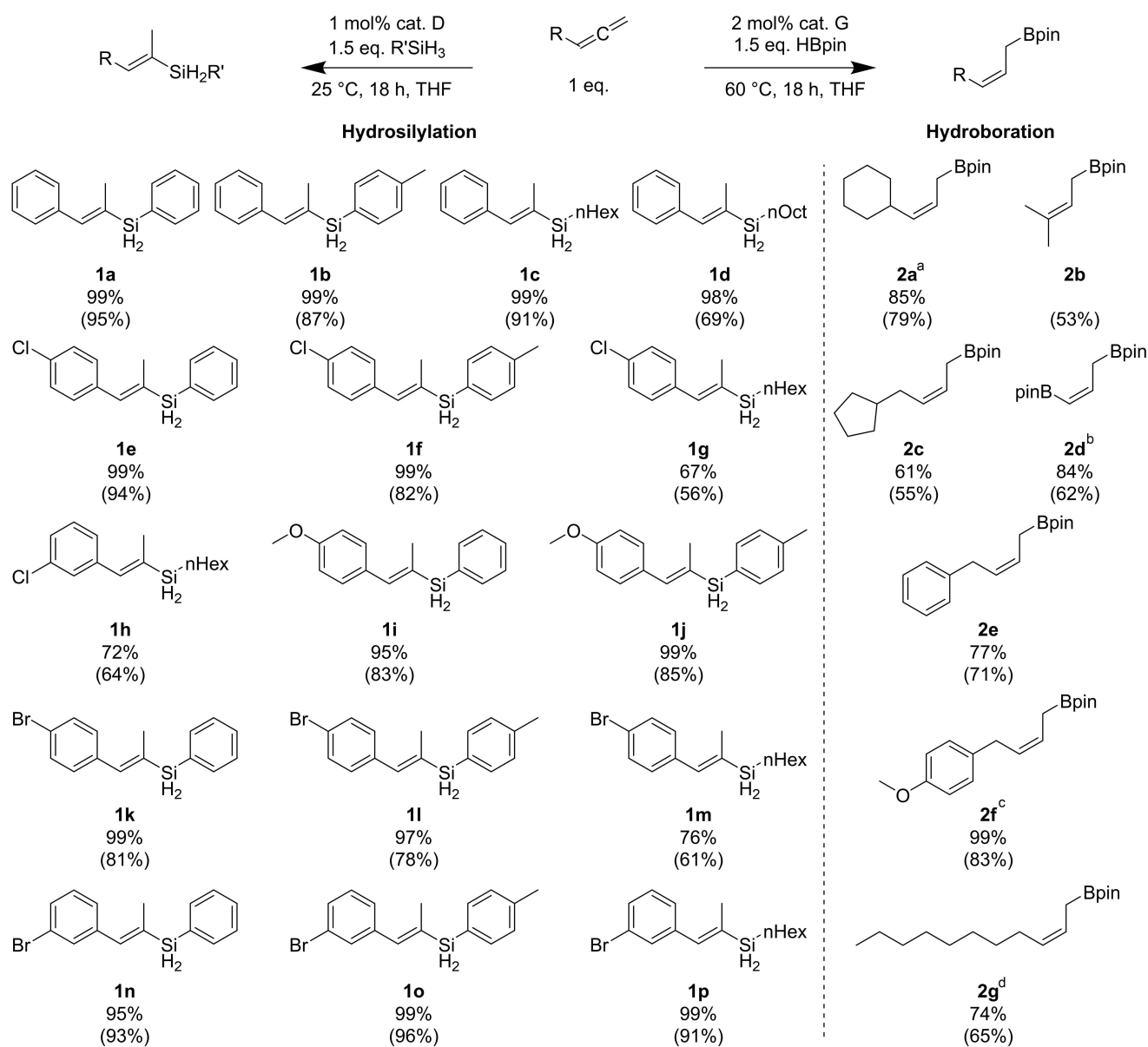
^[a] Conversion of allene determined by GC with n-dodecane as the internal standard.

^[b] Selectivity of products determined by GC.

excellent chemoselectivity leading to monohydrosilylated derivatives exclusively (Scheme 3). Reactions with allenes possessing electron-withdrawing groups at the meta or para positions allowed selective synthesis of anti-addition products (**1e–1h**, **1k–1p**).

Similarly, in the case of electron-donating groups (**1i**, **1j**), we observed the formation of exclusively E-alkenylsilane derivatives. Even though we observed high reaction conversions (>90%), for reactions with allenes possessing substituents in the ortho position a mixture of two isomers was always formed. Among the studied silanes, both aromatic (phenylsilane, p-tolylsilane) and aliphatic (hexylsilane, octylsilane) silanes were successfully utilized. Interestingly, during

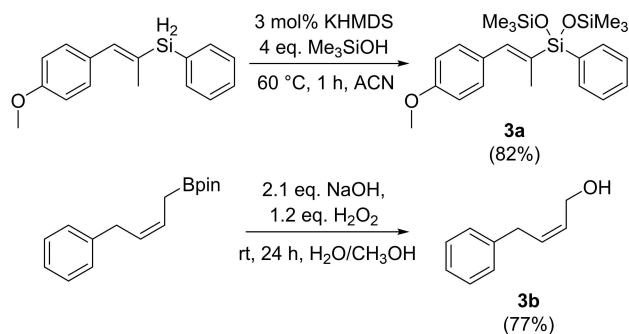
the course of the study, we found that using secondary (diphenylsilane) or tertiary (dimethylphenylsilane) silanes does not lead to the formation of any product, despite the addition of cesium carbonate as an activator. Therefore, the developed method shows practical chemoselectivity, where after the first hydrosilylation reaction with a primary silane, a formed product is inactive in further synthesis allowing the reaction to easily stop at the monohydrosilylated product. For the reaction with 1,1-disubstituted allenes (1-phenyl-1-methylallene), regardless of the used conditions (high temperature/catalyst loading), we did not observe the formation of any products.



Scheme 3. Cobalt-catalyzed hydroelementation of allenes.^[a] Conversion of allene determined by GC with n-dodecane as the internal standard; the isolated yields are in parentheses.^[b] Reaction time 48 h.^[c] 8 mol% of cat. G.^[d] 10 mol% of cat. G.

During the investigation of the substrate scope in hydroboration reaction, we established that the proposed transformation allows for selective hydroboration of alkyl allenes leading to *Z*-allyl products. Although in the case of some allenes an increase in reaction time (**2d**) or catalyst loading (**2f**, **2g**) was necessary for higher conversion, each of the reactions carried out led to exclusively one isomer (Scheme 3.). For reactions with aromatic allenes (phenylallene, 4-methoxyphenylallene, 4-chlorophenylallene), we observed the formation of a complex mixture of different hydroboration isomers. For this reason, we attempted to hydroborate allenes having an aromatic substituent separated by a methylene bridge. As a result, we selectively obtained two derivatives (**2e**, **2f**) with a benzyl and methoxybenzyl substituent, confirming the necessity of using uncoupled allenes in the proposed reaction. Interestingly, reaction with an allenylboronic acid pinacol ester gave a selectively diborylsubstituted derivative (**2d**) that has boron attached to both *sp*² and *sp*³ carbons. Since alkyl boranes are the least reactive than alkenyl this molecule implements an interesting synthetic approach for use in the synthesis of complex molecules via Suzuki coupling reactions.

To confirm the high utility of the obtained compounds as building blocks, we carried out two further functionalizations (Scheme 4.). In the first, we modified the hydrosilylation product by reacting it with Me₃SiOH according to a previously reported procedure,^[56] resulting in functionalized trisiloxane. Nevertheless, the presence of the Si–H moiety in the molecule also allows many other interesting transformations to be carried out such as hydrosilylation or dehydrogenative silylation. In the case of the product of the hydroboration reaction, we carried out a classical functionalization based on the reaction of oxidation of the boronic acid pinacol ester with hydrogen peroxide, which is a conventional method for obtaining alcohols. In both transformations we obtained interesting building blocks that can find application in the synthesis of complex molecules used in pharmaceutical and material sciences.

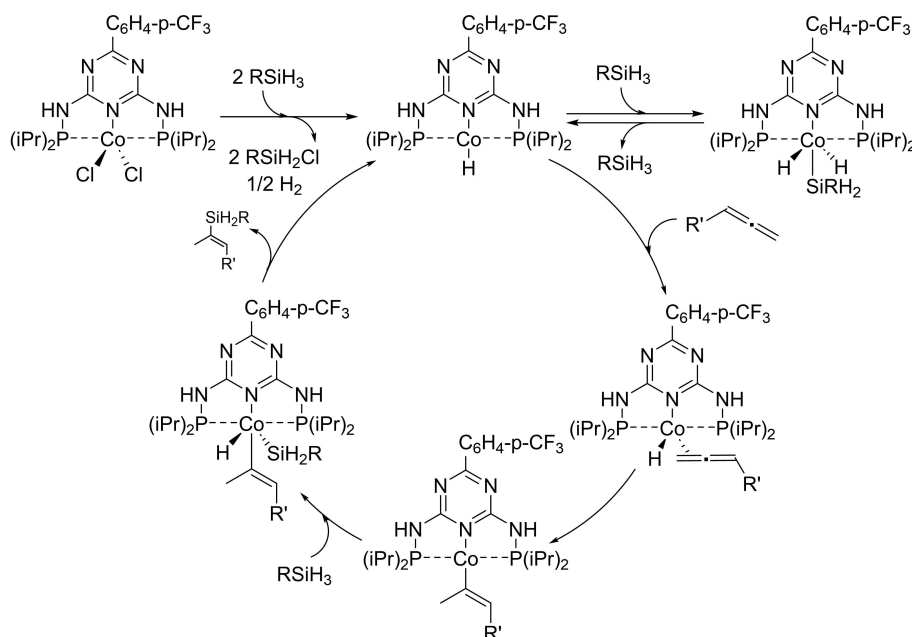


Scheme 4. Functionalization of hydrosilylation and hydroboration products.

To better understand the reaction mechanism, we conducted NMR studies in which we examined the reaction of one equivalent of precatalyst D with two equivalents of phenylsilane. As a result, we observed on ¹H NMR the formation of two triplets in the upfield region of the spectrum (see ESI Figure S76), indicating the formation of an equilibrium of two hydride forms of the Co(I)/Co(III) complex. ³¹P NMR measurements showed the formation of two signals, which confirms the existence of two forms of the cobalt complexes in solution. Therefore, we conducted an additional experiment by activating 1 eq. of precatalyst D with 1 eq. of phenylsilane, leading to the selective formation of the Co(I) complex. These findings suggest that precatalysts can be activated through the forming hydrochlorosilanes as long as they possess a hydride substituent. This hypothesis is further supported by the detection of 1,3-dichloro-1,3-diphenyldisiloxane during GC-MS analysis of the sample from activation with 1 equiv. of PhSiH₃. Based on these observations, we proposed an activation mechanism in which the reaction of the silane with the precatalyst forms the active form of the complex responsible for the catalytic activity. The results of these experiments are in agreement with our previous reports describing the mechanism of activation of PN⁵P cobalt precatalysts with phenylsilane in the hydrosilylation of internal alkynes, where we confirmed on ¹H NMR the formation of an analogous active form and chlorophenylsilane and hydrogen as by-products of the activation process.^[42]

Based on these results and existing literature,^[57–60] we proposed a possible catalytic cycle (Scheme 5.). We postulate a Co(I)/Co(III) mechanism wherein, in the first step, the allene coordinates to the metal center, followed by its insertion into the Co–H bond. Then, oxidative addition of silane occurs, followed by reductive elimination during which the product is released and the active form of the complex is regenerated. However, further detailed studies supported by appropriate DFT calculations are required to fully confirm the reaction mechanism.

For the hydroboration reaction, we performed NMR experiments analogous to the hydrosilylation. Although we were unable to obtain ¹H NMR and ³¹P spectra for the hydride form of the complex, we successfully acquired ¹¹B NMR spectra. Initially, we recorded a boron spectrum for the pinacolborane sample in THF-d₈. Subsequently, upon the addition of 0.1 eq. of precatalyst G, we captured another spectrum. As a result, we observed the formation of two new signals (see ESI Figure S79), which, based on existing literature, we attributed to the active form of the complex (PN⁵P)CoH₂(Bpin) and ClBpin.^[61,62] Then, after the addition of one equivalent of allene, a new signal from the formed product appeared on the spectrum. According to the obtained results and our previous experiments on the mechanism of activation

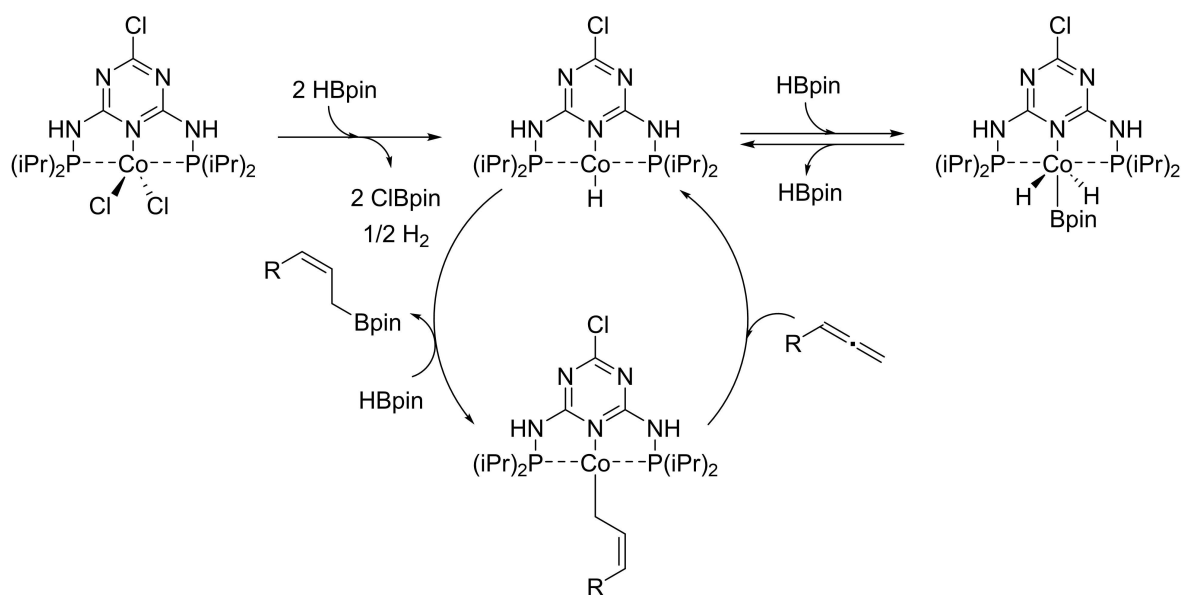


Scheme 5. Plausible activation of precatalyst and hydrosilylation catalytic cycle.

of PNP complexes with pinacolborane, in which we showed the formation of a characteristic signal in the upfield region of ^1H NMR originating from the hydride form of the complex,^[46,63] we postulate that the process of activation with pinacolborane proceeds analogously to activation with phenylsilane.

Based on these and the literature reports,^[46,64,65] we proposed reaction mechanisms in which, in the first step, HBpin activates the precatalyst causing the formation of two existing in equilibrium forms of the

Co(I)/Co(III) complexes (Scheme 6). Each of these can catalyze the reaction, while according to recent reports,^[65] it seems to be Co(I) that is responsible for the main catalytic activity in the hydroboration reaction. Subsequently, allene is inserted into Co–H, followed by transmetalation with the pinacolborane moiety, resulting in the regeneration of the active form of the catalyst.



Scheme 6. Plausible activation of precatalyst and hydroboration catalytic cycle.

Conclusion

In conclusion, we have developed two methods for the functionalization of allenes by hydrosilylation and hydroboration reactions catalyzed by PNP pincer cobalt complexes based on the triazine backbone. The presented methodologies lead selectively to E-alkenylsilane derivatives and Z-allylborane derivatives, complementing the current state of knowledge with two novel methods for the synthesis of complex molecules from allenes. The described hydrosilylation reaction procedure is the first example of the preparation of E-alkenyl isomers catalyzed by a cheap 3d metals complex, representing a pioneering contribution to the development of organosilicon chemistry. Furthermore, in the context of hydroboration reactions yielding Z-allyl isomers, the pincer cobalt catalyst for the first time allowed eliminating the requirement for the addition of a reactive activator. In the course of our studies, we also demonstrated the high application potential of the obtained compounds by carrying out two further modifications, resulting in a functionalized trisiloxane molecule and an unsaturated alcohol. Based on the performed NMR experiments, we proposed activation and reaction mechanisms.

Experimental Section

General Information: Air- and moisture sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or a glove box. Solvents used for all experiments were purchased from Honeywell or Sigma Aldrich (Merck), dried over calcium hydride (CaH_2), and purified by distillation. Toluene was additionally dried over sodium, and THF as well as 2-MeTHF over sodium with benzophenone system. Ligands and Co-complexes were prepared in accordance with previously reported methods,^[66] using reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck) or ABCR GmbH. Commercially available hydrosilanes (eg. phenylsilane, n-hexylsilane, etc.), as well as pinacolborane, were purchased from Sigma Aldrich (Merck) or Apollo Scientific, dried over calcium hydride and purified by distillation. Other hydrosilanes (e.g. p-tolylsilane, etc.) were synthesized from corresponding trichlorosilanes by well-known procedures using LiAlH_4 method with reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck), ABCR GmbH, Ambeed, Apollo Scientific, or Acros Organics.^[67] Allenes were prepared according to the previously reported method with reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck), ABCR GmbH, Ambeed, Apollo Scientific, or Acros Organics.^[68] The progress of reactions (conversion of allene) was monitored by GC chromatography using Agilent 8860 GC and Agilent 5977B GC/MSD with Agilent 8860 GC System. The structures of products were determined by NMR spectroscopy and mass spectrometry. The ^1H NMR (400 MHz), ^{11}B NMR (128 MHz), ^{13}C NMR (101 MHz), ^{29}Si NMR (79 MHz), and ^{31}P NMR (162 MHz) spectra were recorded on Bruker Avance III HD NanoBay spectrometer, using chloroform- d_1 (CDCl_3), benzene- d_6 (C_6D_6), or tetrahydrofuran- d_8 (THF- d_8) as the solvents. Deuterated solvents were purchased from respectively Deutero GmbH

(CDCl_3 99.6 atom% D) and Sigma Aldrich (Merck) (C_6D_6 99.8 atom% D, THF- d_8 99.5 atom% D) and used as received.

General Procedure for Cobalt-Catalyzed Hydro-silylation of Allenes (1 a–1 p)

To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, precatalyst D (0.01 eq., 0.03 M solution in THF), corresponding silane (0.105 mmol, 1.5 eq.), corresponding allene (0.07 mmol, 1.0 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at 25 °C for 18 hours. After this time, the catalyst was precipitated by the addition of pentane or hexane (1 mL) and filtered from the resulting mixture. The solvent (volatiles) was evaporated under reduced pressure. The residue mixture was subjected to trap-to-trap distillation giving desired product. The products were identified by ^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR spectroscopies and mass spectrometry.

General Procedure for Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Allenes (2 a–2 g)

To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, precatalyst G (0.02 eq. for 2a–2e, or 0.08 eq. for 2f, or 0.1 eq. for 2g, 0.03 M solution in THF), pinacolborane (0.105 mmol, 1.5 eq.), corresponding allene (0.07 mmol, 1.0 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at 60 °C for 18 hours (2a–2d, 2f) or 48 h (2e, 2g). After this time, the catalyst was precipitated by the addition of pentane or hexane (1 mL) and filtered from the resulting mixture. The solvent (volatiles) was evaporated under reduced pressure. The residue mixture was subjected to trap-to-trap distillation giving desired product. The products were identified by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies and mass spectrometry.

Acknowledgements

This work was supported by a National Science Centre Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045.

References

- [1] B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2886–2887.
- [2] K. M. Brummond, J. E. DeForrest, *Synthesis*. **2007**, 0795–0818.
- [3] R. K. Neff, D. E. Frantz, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 519–528.
- [4] P. Rivera-Fuentes, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2818–2828.
- [5] S. Yu, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3074–3112.
- [6] S. Ma, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2829–2871.
- [7] Z. Yang, D. Peng, X. Du, Z. Huang, S. Ma, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1829–1832.
- [8] C. Wang, W. J. Teo, S. Ge, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2258.
- [9] S. Asako, S. Ishikawa, K. Takai, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3387–3395.

- [10] S. Chen, X. He, Y. Jin, Y. Lan, X. Shen, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3691.
- [11] J. L. Xu, Z. Y. Xu, Z. L. Wang, W. W. Ma, X. Y. Sun, Y. Fu, Y. H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5535–5542.
- [12] S. Li, J. L. Xu, Y. H. Xu, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6054–6059.
- [13] Z. K. Liu, B. Wang, Y. Liu, Z. Q. Zhang, Z. P. Zhan, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 12257–12264.
- [14] Y. Cai, W. Zhao, S. Wang, Y. Liang, Z. J. Yao, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9836–9840.
- [15] T. Sudo, N. Asao, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2494–2499.
- [16] S. Rej, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1346–1350.
- [17] M. Kidonakis, M. Stratakis, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4538–4541.
- [18] H. Miura, S. Sasaki, R. Ogawa, T. Shishido, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 1858–1862.
- [19] Z. D. Miller, R. Dorel, J. Montgomery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9088–9091.
- [20] Z. D. Miller, W. Li, T. R. Belderrain, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15282–15285.
- [21] H. Xie, L. Zhao, L. Yang, Q. Lei, W. Fang, C. Xiong, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4517–4527.
- [22] L. P. Pang, X. Y. Li, S. C. Ren, H. M. Lin, Y. C. Wang, Y. M. Pan, H. T. Tang, *Nano Res.* **2022**, *15*, 7091–7098.
- [23] X. T. Liu, G. L. Zhang, J. H. Zeng, J. Hu, Z. P. Zhan, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2020**, *196*, 349–352.
- [24] H. Tafazolian, J. A. R. Schmidt, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5943–5946.
- [25] Y. N. Jiang, J. H. Zeng, Y. Yang, Z. K. Liu, J. J. Chen, D. C. Li, L. Chen, Z. P. Zhan, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1597–1600.
- [26] J. J. Chen, J. H. Zeng, Y. Yang, Z. K. Liu, Y. N. Jiang, M. R. Li, L. Chen, Z. P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2360–2366.
- [27] K. Li, M. Nie, W. Tang, *Green Synth. Catal.* **2020**, *1*, 171–174.
- [28] T. Liu, X. R. Mao, S. Song, Z. Y. Chen, Y. Wu, L. P. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216878.
- [29] J. H. Zeng, J. J. Chen, L. Chen, Z. P. Zhan, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1132–1136.
- [30] X. T. Liu, J. J. Chen, Z. P. Zhan, *Synlett* **2022**, *33*, 1255–1258.
- [31] Y. Yang, J. H. Zeng, Z. P. Zhan, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2537–2542.
- [32] X. Yang, C. Yuan, S. Ge, *Chem* **2023**, *9*, 198–215.
- [33] C. Wu, S. Ge, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2783–2789.
- [34] Y. Yamamoto, R. Fujikawa, A. Yamada, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **1999**, 1069–1070.
- [35] K. Semba, M. Shinomiya, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7125–7132.
- [36] C. Li, Z. Yang, L. Wang, Y. Guo, Z. Huang, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6278–6283.
- [37] R. S. Phatake, A. Averdunk, C. Würtele, U. Gellrich, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 13961–13968.
- [38] Y. Zhao, S. Ge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2149–2154.
- [39] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2023**, *423*, 1–9.
- [40] D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2022**, *413*, 728–734.
- [41] K. Broniarz, G. Hreczycho, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6528–6533.
- [42] H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński, B. Wyrzykiewicz, R. Kempe, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300592.
- [43] H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300781.
- [44] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103629.
- [45] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem. Lett. Rev.* **2022**, *15*, 757–764.
- [46] D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 3656–3663.
- [47] N. Kaplaneris, L. Ackermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 86–88.
- [48] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Chem. Rev.* **2018**, *2*, 15–34.
- [49] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143.
- [50] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968.
- [51] H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1738–1742.
- [52] A. K. Jaladi, H. S. Choi, D. K. An, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 13626–13632.
- [53] A. Harinath, J. Bhattacharjee, T. K. Panda, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1386–1389.
- [54] W. Wang, M. Luo, W. Yao, M. Ma, S. A. Pullarkat, L. Xu, P. H. Leung, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 10744–10749.
- [55] V. K. Pandey, S. N. R. Donthireddy, A. Rit, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3255–3258.
- [56] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4190–4196.
- [57] H. Yang, A. Hinz, Q. Fan, S. Xie, X. Qi, W. Huang, Q. Li, H. Sun, X. Li, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19710–19725.
- [58] A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger, L. Zhu, A. R. Fout, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3589–3593.
- [59] A. Rivera-Hernández, B. J. Fallon, S. Ventre, C. Simon, M. H. Tremblay, G. Gontard, E. Derat, M. Amatore, C. Aubert, M. Petit, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4242–4245.
- [60] H. Nagashima, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2023**, *42*, 2963–2972.
- [61] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58–67.
- [62] B. A. Schaefer, G. W. Margulieux, B. L. Small, P. J. Chirik, *Organometallics* **2015**, *34*, 1307–1320.
- [63] D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2022**, *413*, 728–734.
- [64] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171.
- [65] B. Lee, T. P. Pabst, G. Hierlmeier, P. J. Chirik, *Organometallics* **2023**, *42*, 708–718.

- [66] M. D. Greenhalgh, D. J. Frank, S. P. Thomas, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584–590.
- [67] S. R. Sardini, M. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9823–9826.
- [68] L. Mao, R. Bertermann, S. G. Rachor, K. J. Szabó, T. B. Marder, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6590–6593.
- [69] E. T. Kiesewetter, R. V. O'Brien, E. C. Yu, S. J. Meek, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6026–6029.
- [70] M. Yonehara, S. Nakamura, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 452–455.
- [71] J. Janetzko, R. A. Batey, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7415–7424.
- [72] N. Deibl, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10786–10789.
- [73] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692–2696.
- [74] R. J. Ely, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2534.
- [75] M. Y. Hu, P. He, T. Z. Qiao, W. Sun, W. T. Li, J. Lian, J. H. Li, S. F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16894–16902.
-



Communication

Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction

Dariusz Lewandowski and Grzegorz Hreczycho *

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego St. 8,
61-614 Poznan, Poland; dariusz.lewandowski@amu.edu.pl

* Correspondence: g.h@amu.edu.pl

Abstract: A method for the reduction of aldehydes with pinacolborane catalyzed by pincer cobalt complexes based on a triazine backbone is developed in this paper. The presented methodology allows for the transformation of several aldehydes bearing a wide range of electron-withdrawing and electron-donating groups under mild conditions. The presented procedure allows for the direct one-step hydrolysis of the obtained intermediates to the corresponding primary alcohols. A plausible reaction mechanism is proposed.

Keywords: aldehydes; reduction; alcohols; cobalt-catalyzed; pinacolborane

1. Introduction

Alcohols represent one of the major groups of organic chemistry compounds and receive constant attention from both academia and industry. Due to their properties, they are crucial reagents used in chemistry, with applications from solvents to highly specialized drugs or materials [1–6]. Each year sees numerous articles devoted to methods for the synthesis and functionalization of alcohols being published [7–12].

One of the most important methods for obtaining alcohols is the reduction of carbonyl compounds (aldehydes, ketones) [13]. The most commonly used for this purpose are highly reactive and dangerous hydrides [14] or hydrogen gas [15–18], which exhibit low selectivity and require much attention being paid to storage and handling (Figure 1a). With this in mind, several alternative reduction methods based on transfer hydrogenation [19,20] (Figure 1b) or hydroelementation [21–23] reactions of carbonyl compounds have been developed, employing much safer reagents (formic acid, isopropanol, silanes, and pinacolborane). In the case of hydroelementation, this reaction leads to intermediate silyl ethers or borate esters, which, upon hydrolysis, yield the corresponding alcohol. In this context, methods based on pinacolborane hydroboration reactions appear to be of particular interest, which, unlike hydrosilylation reactions, most often do not require the use of expensive precious metal catalysts [24].

Although the hydroboration of aldehydes and their subsequent hydrolysis to primary alcohols are known to occur without a catalyst, this process has some limitations [25]. In particular, it requires elevated temperatures or long reaction times and the elimination of the solvents, which leads to low conversion for most solid substrates. For this reason, in the scientific literature, there are many examples utilizing catalysts based on main- or transition-group elements [21,23,26].

Several s-block metals have proven to be effective catalysts for aldehyde hydroboration reactions (Figure 1c) [21,23]. Unfortunately, the catalysis with LiHBEt_3 [27], $n\text{BuLi}$ [28], or NaH [29] involves highly reactive and hazardous compounds, while the catalysis with NaOH [30], $t\text{BuONa}$ [31], or CH_3MgI [32] may lead to side reactions, resulting in low process selectivity. In the case of transition metals, there are known examples using heterogeneous catalysis based on Ti [33], Fe [34], and Co [35,36], as well as homogeneous catalysis based on Ti [37], Mn [38], Fe [39], Ni [40], Cu [41], and Zn [42] (Figure 1d).



Citation: Lewandowski, D.; Hreczycho, G. Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 7894. <https://doi.org/10.3390/ijms25147894>

Academic Editors: Antonio Del Vecchio and Fabio Bellina

Received: 27 June 2024

Revised: 10 July 2024

Accepted: 17 July 2024

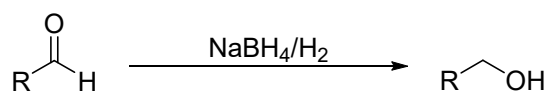
Published: 19 July 2024



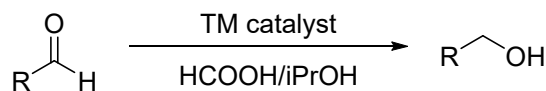
Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Regarding cobalt catalysts, recent comprehensive research concerning the use of SNS cobalt complexes in the hydroboration reaction of aldehydes has been published [43]. However, to maintain the selectivity of the reactions toward the formyl group, they must be carried out in deuterated benzene; otherwise, the authors observed a partial reduction of the acyl group. There are also reports on the use of $\text{Co}(\text{IMes})_2\text{Cl}$ [44] and $\text{Co}(\text{acac})_3$ [45] complexes, but both of these systems also catalyze the reduction reaction of ketones, preventing the selective reduction of the formyl group for multifunctional compounds.

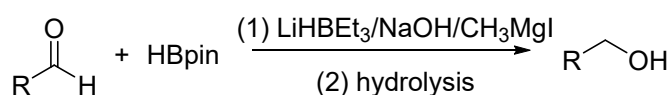
(a) stoichiometric methods



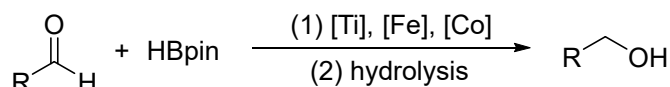
(b) transfer hydrogenation



(c) main group metal catalysts hydroboration



(d) transition metal catalysts hydroboration



(e) this work

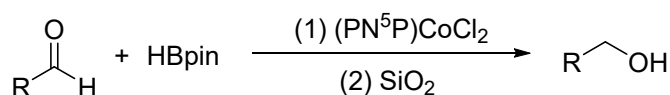


Figure 1. Various methods for the aldehyde reduction.

With this in mind, and encouraged by our previous research on the use of pincer cobalt complexes in catalysis [46–50], we decided to investigate the possibility of using them in aldehyde reduction reactions. The decision to choose pincer complexes was dictated by their high air and thermal stability as well as their catalytic activity in many chemical transformations [51,52]. We have demonstrated their high catalytic activity in the hydroboration reactions of silylacetylenes [53], alkenes [54], and allenes [55], as well as in the reduction reaction of ketones with diphenylsilane [56]. Moreover, a great advantage of the discussed triazine backbone-based ligands is their straightforward synthesis from readily available precursors. Herein, we present a method that allows for the reduction of aldehydes with pinacolborane under mild conditions and showing high tolerance to substrate functional groups (Figure 1e).

2. Results and Discussion

First, according to the synthetic protocol developed by the Kempe group [57,58], we synthesized a series of pincer cobalt complexes based on a triazine backbone (Figure 2), which we then tested in a model reduction reaction of 4-methylbenzaldehyde with pinacolborane.

The initial results show the catalytic activity of the obtained precatalysts in the aldehyde hydroboration reaction (Table 1). Among the tested complexes, the highest activity was shown by precatalyst D, which led to full conversion in the reaction carried out at 35 °C for 60 min. Control experiments without a catalyst, with cobalt (II) chloride, or with ligands

showed minor conversions, confirming that the obtained complexes are fully responsible for the catalytic activity.

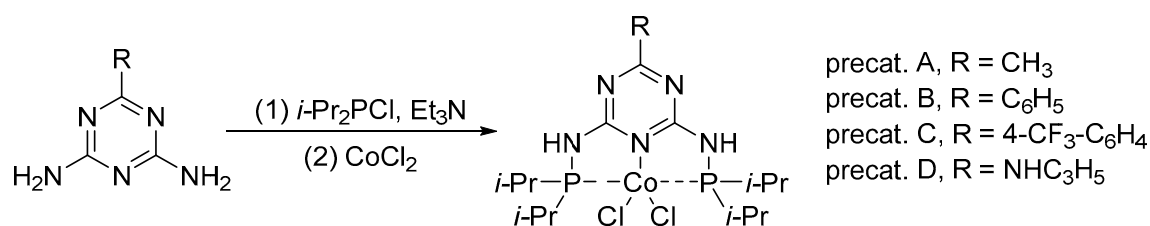


Figure 2. Procedure for the synthesis of pincer cobalt complexes.

Table 1. Optimization for the cobalt-catalyzed reduction of aldehydes.

No.	Catalyst	Time	Temperature	Conversion of Aldehyde ¹
1	precat. A	10 min	25 °C	15%
2	precat. A	30 min	25 °C	21%
3	precat. A	30 min	35 °C	54%
4	precat. A	60 min	35 °C	72%
5	precat. B	60 min	35 °C	32%
6	precat. C	60 min	35 °C	17%
7	precat. D	60 min	35 °C	99%
8	-	60 min	35 °C	11%
9	CoCl ₂	60 min	35 °C	14%
10	ligand A	60 min	35 °C	0%
11	ligand B	60 min	35 °C	2%
12	ligand C	60 min	35 °C	3%
13	ligand D	60 min	35 °C	3%

¹ Conversion of aldehyde determined by GC with n-dodecane as the internal standard.

With optimal conditions, we decided to apply them in the reduction of various aldehydes, omitting the isolation of borate esters by performing hydrolysis to the corresponding alcohols using SiO₂ (Figure 3). The reaction with benzaldehyde (**1a**) proceeded smoothly, resulting in benzyl alcohol in a quantitative yield. In the case of reactions with aromatic aldehydes with electron-donating groups (**1b–1d**) at both para and meta positions, we observed high catalytic activity of the designed system. In the case of halogen-substituted aromatic aldehydes (**1e–1h**), we observed very good conversions, although for 2-fluorobenzaldehyde and 4-bromobenzaldehyde, we had to increase the amount of catalyst to 2 mol%. Interestingly, for the strongly deactivating nitro group in the para or meta position (**1i,1j**), we observed smooth conversions to the corresponding alcohols. However, for some of the more challenging aldehydes with electron-withdrawing groups (**1k, 1m, 1o**), as well as for 4-vinylbenzaldehyde (**1l**) or thiophene-2-carboxaldehyde (**1n**), we had to increase the amount of catalyst to 5 mol%. In the reaction with cinnamaldehyde (**1p**), this system allowed its conversion to cinnamyl alcohol. Similarly, the reaction of (*E*)-oct-2-enal (**1s**)

yielded a selective reduction with retention of the conjugated double bond. In the case of reactions with aliphatic aldehydes (**1r**, **1t**), the reduction proceeded smoothly, producing products with high yields. Importantly, the presented examples demonstrate the high functional group tolerance of the developed method, permitting the selective reduction of the formyl group in the presence of other reactive functional groups (nitro, nitrile, vinyl) without any side reactions. Moreover, the developed method allows for the precise reduction of the formyl group in substituted esters and ketones while preserving their carbonyl group. This selectivity allows the developed procedure to be used as a powerful tool for reducing the formyl group in complex molecules, increasing its application potential.

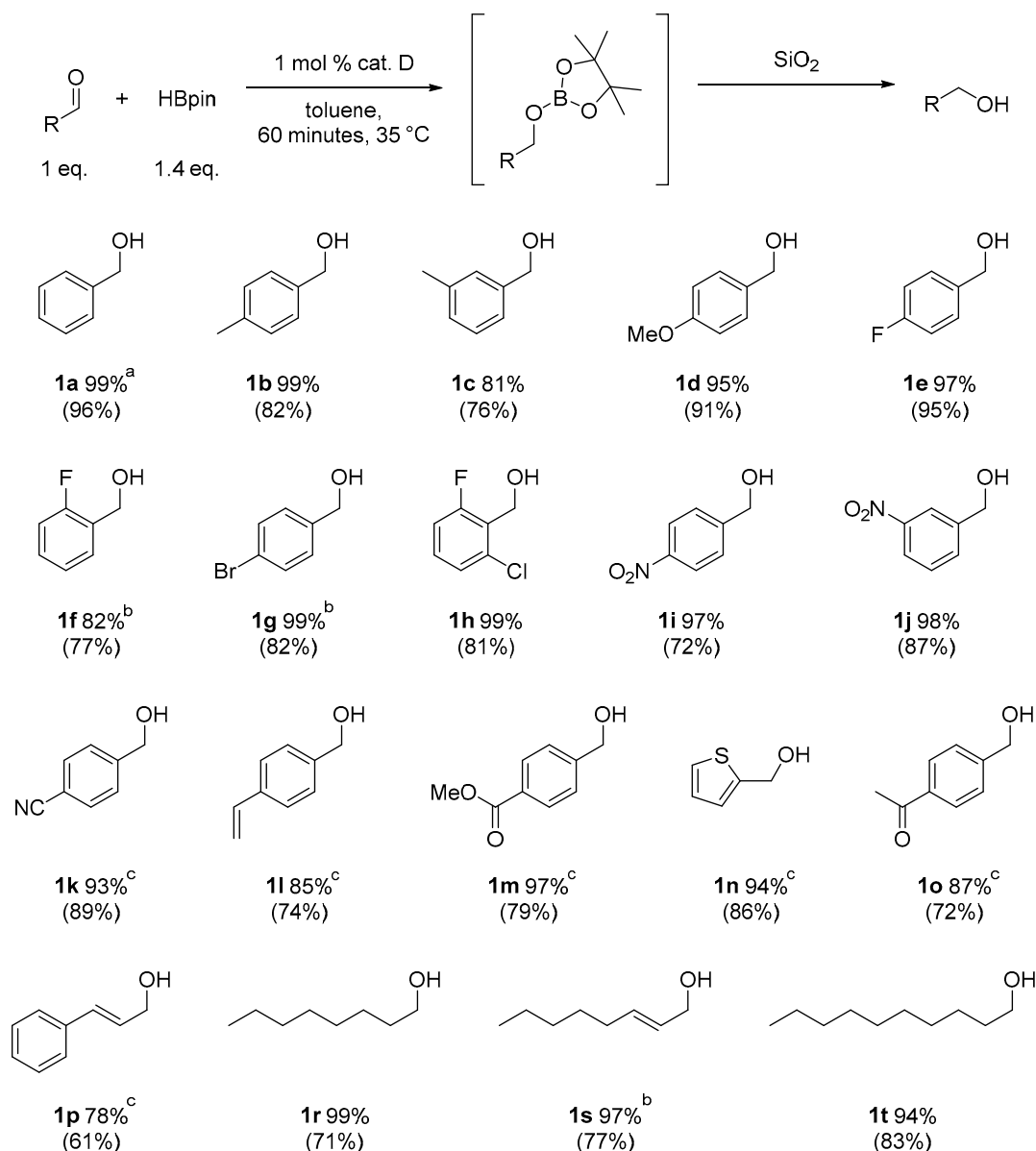
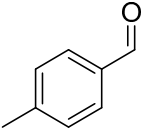
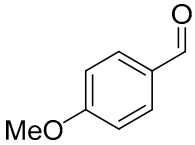
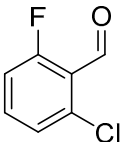
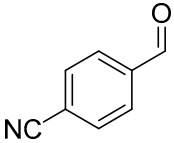
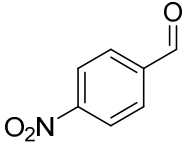
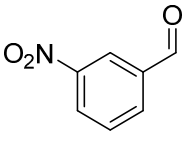
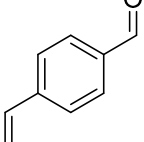
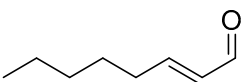


Figure 3. Reduction of aldehydes. ^a Conversion of aldehyde determined by GC with n-dodecane as the internal standard—the isolated yields are in parentheses; ^b 2 mol% cat. D; ^c 5 mol% cat. D.

To confirm the utility of the presented method for the reduction of aldehydes, we performed comparative tests under the developed conditions with and without a catalyst (Table 2). In each of the carried-out reactions, the addition of a catalyst proved to be crucial for achieving high conversion rates. This indicates the applicability of the developed

method, particularly for substrates that are sensitive to high temperatures or which require the use of a solvent.

Table 2. Comparison of aldehyde reduction under catalytic and catalyst-free conditions.

Aldehyde	Conversion in Catalyst-Free Conditions ¹	Conversion with Addition of Catalyst ²
	11%	99%
	2%	95%
	10%	99%
	<1%	93% ³
	6%	97%
	2%	98%
	2%	85% ³
	8%	97% ⁴

¹ Aldehyde/borane ratio of 1:1.5, 35 °C, 60 min, toluene; ² Aldehyde/borane ratio of 1:1.4, 1 mol% cat. D, 35 °C, 60 min, toluene; ³ 5 mol% cat. D; ⁴ 2 mol% cat. D.

The presented system complements our previously developed method for the reduction of ketones with diphenylsilane (Figure 4) [56]. Interestingly, in the case of the hydrosilylation-based reduction presented there, the developed system only allowed the reduction of ketones and showed no catalytic activity in the reduction of the formyl group. By contrast, we observed the opposite reactivity in the case of the hydroboration-based reaction presented here, in which it is the ketones that are not reduced.

Based on our previous studies and literature reports [47,48,53–56,59,60], we assume that the reaction follows a Co(I)/Co(III) mechanism (Figure 5). In the first step, the cobalt

precatalyst is activated by pinacolborane, resulting in the active form of the Co(I) catalyst. It then undergoes oxidative addition, resulting in a Co(III) molecule, into which the aldehyde is inserted. In the next step, the product is released by means of reductive elimination with simultaneous Co(I) regeneration. Alternatively, reductive elimination can be replaced by transmetalation with a pinacolborane molecule, resulting in the formation of the product and the regeneration of Co(III).

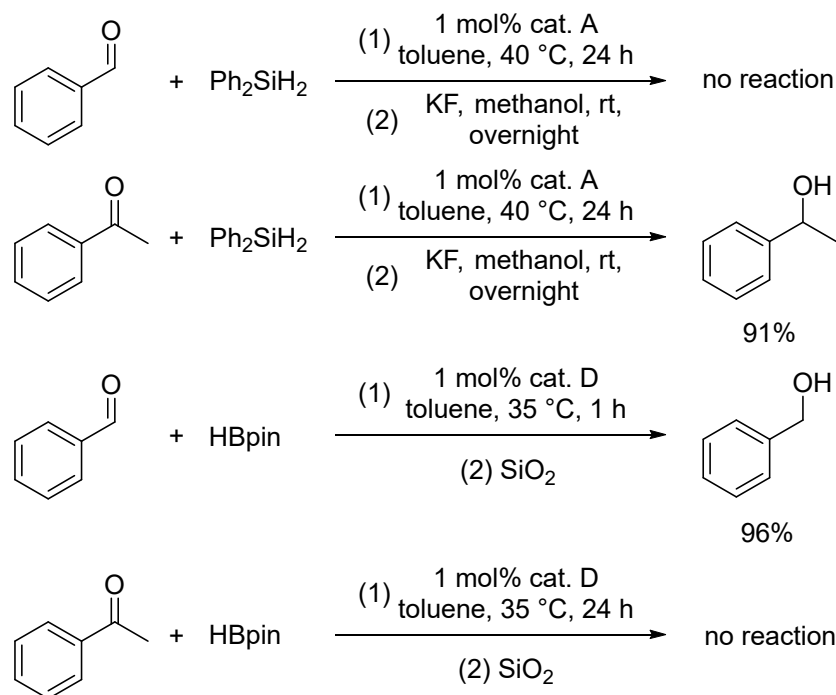


Figure 4. Comparison of cobalt PNP traizine-based methods for the reduction of carbonyl compounds using hydroelementation reactions.

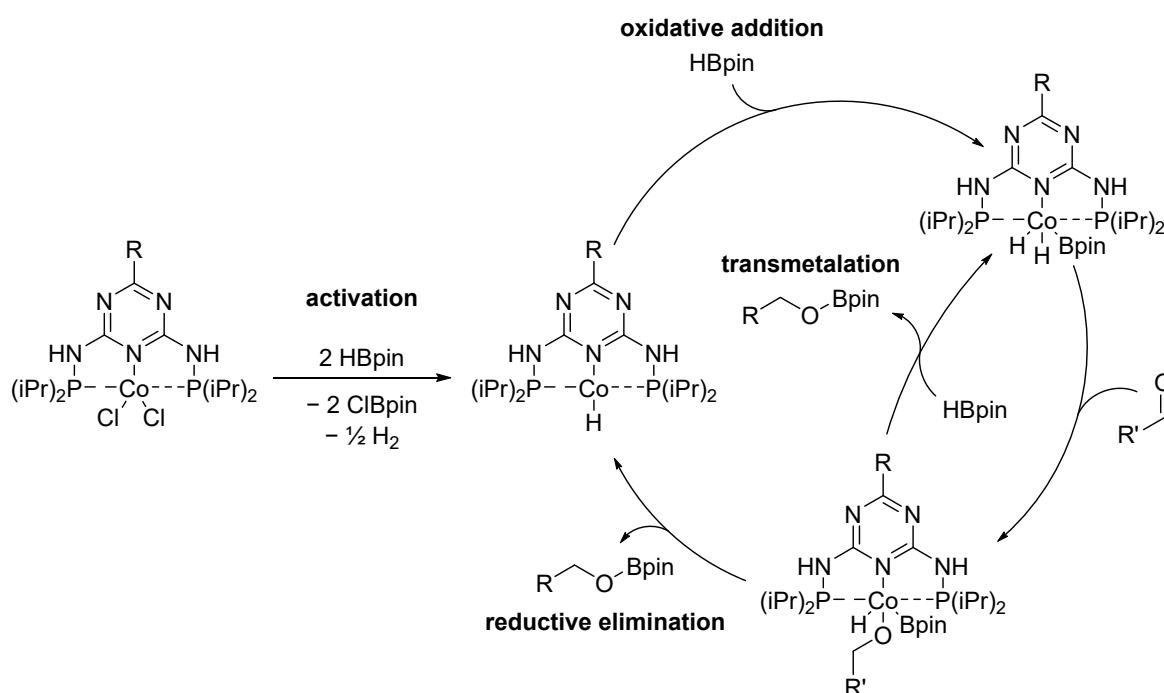


Figure 5. Proposed catalytic cycle.

3. Materials and Methods

Air- and moisture-sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or a glove box. Solvents used for all experiments were purchased from Honeywell (Charlotte, NC, USA) or Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA) (Merck, Rahway, NJ, USA), dried over calcium hydride (CaH_2), and purified by means of distillation. Toluene was additionally dried over sodium. Ligands and Co complexes were prepared in accordance with previously reported methods [61] using reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck) or ABCR GmbH (Karlsruhe, Germany). Pinacolborane and aldehydes were purchased from Sigma-Aldrich, dried over calcium hydride, and purified by means of distillation. The progress of reactions (conversion of aldehyde) was monitored via GC chromatography using Agilent 8860 GC and Agilent 5977B GC/MSD with the Agilent 8860 GC System (Agilent, Santa Clara, CA, USA). The structures of products were determined by means of NMR spectroscopy and mass spectrometry. The ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (101 MHz), and ^{31}P NMR (162 MHz) spectra were recorded on a Bruker Avance III HD NanoBay spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA), using chloroform- d_1 (CDCl_3) as a solvent. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH (Kastellaun, Germany) (CDCl_3 99.6 atom% D) or Sigma Aldrich (Merck) (CDCl_3 99.8 atom% D) and were used as received.

General Procedure for the Synthesis of Compounds (1a–1t)

To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, precatalyst E (0.01 eq. for **1a–1e**, **1h–1j**, **1r**, **1t** or 0.02 eq. for **1f**, **1g**, **1s** or 0.05 eq. for **1k–1p**), toluene (170 μL), the corresponding aldehyde (0.3 mmol, 1.0 eq.), and pinacolborane (0.45 mmol, 1.4 eq.) were added under an inert gas atmosphere (glove box). A reference sample was taken. Subsequently, the reaction mixture was stirred at 35 $^\circ\text{C}$ for 60 min, and the progress of the reaction was monitored by GC or GC/MS. After the reaction was completed, the volatiles were evaporated under reduced pressure. The residue mixture was subjected to column chromatography using silica gel and hexane/ethyl acetate (1:1, *v/v*) as an eluent, which was then evaporated under reduced pressure giving the desired product. The products were identified by means of ^1H and ^{13}C spectroscopies and mass spectrometry.

4. Conclusions

In summary, we have developed a catalytic method for the reduction of aldehydes to the corresponding alcohols under mild conditions utilizing cobalt pincer complexes based on a triazine backbone. Aldehydes possessing a wide range of electron-withdrawing and electron-donating groups were reduced. The presented protocol demonstrates high tolerance to the functional groups of the substrates, allowing for the selective reduction of the formyl group in the presence of other reactive functional groups. Moreover, the simple work-up of the reaction is a significant advantage of the presented method, with one-pot hydrolysis of the intermediate to the corresponding alcohols. Based on our earlier studies, we also present a possible reaction mechanism.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms25147894/s1>. References [61–70] are cited in the supplementary materials.

Author Contributions: Methodology, D.L., G.H.; synthesis of ligands and complexes, D.L.; synthesis of products, D.L.; formal analysis D.L.; writing—original draft preparation D.L.; visualization, D.L.; supervision, G.H.; funding acquisition, G.H.; all authors reviewed the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by a National Science Centre Grant, grant number UMO-2018/30/E/ST5/00045. Dariusz Lewandowski is a recipient of a scholarship from the Adam Mickiewicz University Foundation in Poznań for the 2023/2024 academic year.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All data generated or analyzed during this study are included in this published article (and its Supplementary Information files: Table S1 and S2, Figures S1–S38).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Iroegbu, A.O.; Hlangothi, S.P. Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective. *Chem. Africa* **2019**, *2*, 223–239. [[CrossRef](#)]
2. An, X.; Xiao, J. Fluorinated Alcohols: Magic Reaction Medium and Promoters for Organic Synthesis. *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 142–161. [[CrossRef](#)]
3. Tang, S.; Baker, G.A.; Zhao, H. Ether- and Alcohol-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: Attractive Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4030–4066. [[CrossRef](#)]
4. Magano, J.; Dunetz, J.R. Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1156–1184. [[CrossRef](#)]
5. Zada, B.; Chen, M.; Chen, C.; Yan, L.; Xu, Q.; Li, W.; Guo, Q.; Fu, Y. Recent Advances in Catalytic Production of Sugar Alcohols and Their Applications. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 853–869. [[CrossRef](#)]
6. Rafique, A.; Mahmood Zia, K.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Rehman, S. Chitosan Functionalized Poly(Vinyl Alcohol) for Prospects Biomedical and Industrial Applications: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *87*, 141–154. [[CrossRef](#)]
7. Crouch, R.D. Synthetic Communications Reviews: Recent Advances in Silyl Protection of Alcohols. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2265–2279. [[CrossRef](#)]
8. Chelucci, G. Metal-Catalyzed Dehydrogenative Synthesis of Pyrroles and Indoles from Alcohols. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *331*, 37–53. [[CrossRef](#)]
9. Du, S.; Zhou, A.X.; Yang, R.; Song, X.R.; Xiao, Q. Recent Advances in the Direct Transformation of Propargylic Alcohols to Allenes. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 6760–6782. [[CrossRef](#)]
10. Dryzhakov, M.; Richmond, E.; Moran, J. Recent Advances in Direct Catalytic Dehydrative Substitution of Alcohols. *Synthesis* **2016**, *48*, 935–959. [[CrossRef](#)]
11. Hatano, M.; Ishihara, K. Recent Progress in the Catalytic Synthesis of Tertiary Alcohols from Ketones with Organometallic Reagents. *Synthesis* **2008**, *2008*, 1647–1675. [[CrossRef](#)]
12. Chen, B.S.; Ribeiro de Souza, F.Z. Enzymatic Synthesis of Enantiopure Alcohols: Current State and Perspectives. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 2102–2115. [[CrossRef](#)]
13. Greeves, N. Reduction of C=O to CHOH by Metal Hydrides. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1991; pp. 1–24.
14. Hajos, A. *Complex Hydrides and Related Reducing Agents in Organic Synthesis*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1979.
15. Kotha, S.S.; Sharma, N.; Sekar, G. An Efficient, Stable and Reusable Palladium Nanocatalyst: Chemoselective Reduction of Aldehydes with Molecular Hydrogen in Water. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1694–1698. [[CrossRef](#)]
16. Wu, X.; Corcoran, C.; Yang, S.; Xiao, J. A Versatile Iridium Catalyst for Aldehyde Reduction in Water. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 71–74. [[CrossRef](#)]
17. Tan, X.; Wang, G.; Zhu, Z.; Ren, C.; Zhou, J.; Lv, H.; Zhang, X.; Chung, L.W.; Zhang, L.; Zhang, X. Hydrogenation of Aldehydes Catalyzed by an Available Ruthenium Complex. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1518–1521. [[CrossRef](#)]
18. Mazza, S.; Scopelliti, R.; Hu, X. Chemoselective Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Aldehydes Catalyzed by Iron(II) PONO Pincer Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 1538–1545. [[CrossRef](#)]
19. Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686. [[CrossRef](#)]
20. Yang, Z.; Zhu, Z.; Luo, R.; Qiu, X.; Liu, J.T.; Yang, J.K.; Tang, W. Iridium-Catalyzed Highly Efficient Chemoselective Reduction of Aldehydes in Water Using Formic Acid as the Hydrogen Source. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3296–3301. [[CrossRef](#)]
21. Kuciński, K.; Hreczycho, G. Hydrosilylation and Hydroboration in a Sustainable Manner: From Earth-Abundant Catalysts to Catalyst-Free Solutions. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5210–5224. [[CrossRef](#)]
22. Royo, B. *Recent Advances in Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl Groups Mediated by Well-Defined First-Row Late Transition Metals*, 1st ed.; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019; Volume 72, ISBN 9780128171172.
23. Shegavi, M.L.; Bose, S.K. Recent Advances in the Catalytic Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3307–3336. [[CrossRef](#)]
24. Ojima, I.; Kogure, T. Reduction of Carbonyl Compounds via Hydrosilylation. 4. Highly Regioselective Reductions of α,α -Unsaturated Carbonyl Compounds. *Organometallics* **1982**, *1*, 1390–1399. [[CrossRef](#)]
25. Stachowiak, H.; Kaźmierczak, J.; Kuciński, K.; Hreczycho, G. Catalyst-Free and Solvent-Free Hydroboration of Aldehydes. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1738–1742. [[CrossRef](#)]
26. Geier, S.J.; Vogels, C.M.; Melanson, J.A.; Westcott, S.A. The Transition Metal-Catalysed Hydroboration Reaction. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8877–8922. [[CrossRef](#)]

27. Kuciński, K.; Hreczycho, G. Lithium Triethylborohydride as Catalyst for Solvent-Free Hydroboration of Aldehydes and Ketones. *Green Chem.* **2019**, *21*, 1912–1915. [[CrossRef](#)]
28. Zhu, Z.; Wu, X.; Xu, X.; Wu, Z.; Xue, M.; Yao, Y.; Shen, Q.; Bao, X. N-Butyllithium Catalyzed Selective Hydroboration of Aldehydes and Ketones. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10677–10683. [[CrossRef](#)]
29. Shin, W.K.; Kim, H.; Jaladi, A.K.; An, D.K. Catalytic Hydroboration of Aldehydes and Ketones with Sodium Hydride: Application to Chemoselective Reduction of Aldehydes over Ketones. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 6310–6315. [[CrossRef](#)]
30. Wu, Y.; Shan, C.; Ying, J.; Su, J.; Zhu, J.; Liu, L.L.; Zhao, Y. Catalytic Hydroboration of Aldehydes, Ketones, Alkynes and Alkenes Initiated by NaOH. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4169–4175. [[CrossRef](#)]
31. Query, I.P.; Squier, P.A.; Larson, E.M.; Isley, N.A.; Clark, T.B. Alkoxide-Catalyzed Reduction of Ketones with Pinacolborane. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6452–6456. [[CrossRef](#)]
32. Wang, W.; Lu, K.; Qin, Y.; Yao, W.; Yuan, D.; Pullarkat, S.A.; Xu, L.; Ma, M. Grignard Reagents-Catalyzed Hydroboration of Aldehydes and Ketones. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131145. [[CrossRef](#)]
33. Huang, Z.; Liu, D.; Camacho-Bunquin, J.; Zhang, G.; Yang, D.; López-Encarnación, J.M.; Xu, Y.; Ferrandon, M.S.; Niklas, J.; Poluektov, O.G.; et al. Supported Single-Site Ti(IV) on a Metal-Organic Framework for the Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Organometallics* **2017**, *36*, 3921–3930. [[CrossRef](#)]
34. Zhang, G.; Cheng, J.; Davis, K.; Bonifacio, M.G.; Zajczkowski, C. Practical and Selective Hydroboration of Aldehydes and Ketones in Air Catalysed by an Iron(II) Coordination Polymer. *Green Chem.* **2019**, *21*, 1114–1121. [[CrossRef](#)]
35. Wu, J.; Zeng, H.; Cheng, J.; Zheng, S.; Golen, J.A.; Manke, D.R.; Zhang, G. Cobalt(II) Coordination Polymer as a Precatalyst for Selective Hydroboration of Aldehydes, Ketones, and Imines. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9442–9448. [[CrossRef](#)]
36. Zhang, T.; Manna, K.; Lin, W. Metal-Organic Frameworks Stabilize Solution-Inaccessible Cobalt Catalysts for Highly Efficient Broad-Scope Organic Transformations. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3241–3249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Oluyadi, A.A.; Ma, S.; Muhoro, C.N. Titanocene(II)-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Organometallics* **2013**, *32*, 70–78. [[CrossRef](#)]
38. Zhang, G.; Zeng, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zheng, S.; Fettinger, J.C. Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14581–14584. [[CrossRef](#)]
39. Das, U.K.; Higman, C.S.; Gabidullin, B.; Hein, J.E.; Tom Baker, R. Efficient and Selective Iron-Complex-Catalyzed Hydroboration of Aldehydes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1076–1081. [[CrossRef](#)]
40. King, A.E.; Stieber, S.C.E.; Henson, N.J.; Kozimor, S.A.; Scott, B.L.; Smythe, N.C.; Sutton, A.D.; Gordon, J.C. Ni(Bpy)(Cod): A Convenient Entryway into the Efficient Hydroboration of Ketones, Aldehydes, and Imines. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1635–1640. [[CrossRef](#)]
41. Bagherzadeh, S.; Mankad, N.P. Extremely Efficient Hydroboration of Ketones and Aldehydes by Copper Carbene Catalysis. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3844–3846. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Kumar, G.S.; Harinath, A.; Narvariya, R.; Panda, T.K. Homoleptic Zinc-Catalyzed Hydroboration of Aldehydes and Ketones in the Presence of HBpin. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 467–474. [[CrossRef](#)]
43. Ataie, S.; Dudra, S.L.; Johnson, E.R.; Baker, R.T. Selective Cobalt(II)-SNS Dithiolate Complex-Catalyzed Bifunctional Hydroboration of Aldehydes: Kinetics and Mechanistic Studies. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 10076–10084. [[CrossRef](#)]
44. Verma, P.K.; Sethulekshmi, A.; Geetharani, K. Markovnikov-Selective Co(I)-Catalyzed Hydroboration of Vinylarenes and Carbonyl Compounds. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7840–7845. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Tamang, S.R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C.R.; Crawford, C.; Findlater, M. Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Alkenes, Aldehydes, and Ketones. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6695–6700. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Broniarz, K.; Hreczycho, G. Access to Unsaturated Organogermanes via (De)Hydrosilylation Mediated by Cobalt Complexes. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6528–6533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Szafoni, E.; Kuciński, K.; Hreczycho, G. Cobalt-Catalyzed Synthesis of Silyl Ethers via Cross-Dehydrogenative Coupling between Alcohols and Hydrosilanes. *Green Chem. Lett. Rev.* **2022**, *15*, 757–764. [[CrossRef](#)]
48. Szafoni, E.; Kuciński, K.; Hreczycho, G. Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes. *J. Catal.* **2023**, *423*, 1–9. [[CrossRef](#)]
49. Stachowiak, H.; Kuciński, K.; Kallmeier, F.; Kempe, R.; Hreczycho, G. Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative C–H Silylation of Alkynylsilanes. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103629. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
50. Stachowiak-Dłużyńska, H.; Kuciński, K.; Wyrzykiewicz, B.; Kempe, R.; Hreczycho, G. Co-Catalyzed Selective Syn-Hydrosilylation of Internal Alkynes. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300592. [[CrossRef](#)]
51. Junge, K.; Papa, V.; Beller, M. Cobalt–Pincer Complexes in Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Peris, E.; Crabtree, R.H. Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968. [[CrossRef](#)]
53. Lewandowski, D.; Cytlak, T.; Kempe, R.; Hreczycho, G. Ligand-Controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon–Boron Bonds: Hydroboration vs C–H/B–H Dehydrocoupling. *J. Catal.* **2022**, *413*, 728–734. [[CrossRef](#)]
54. Lewandowski, D.; Hreczycho, G. Cobalt Pincer-Type Complexes Demonstrating Unique Selectivity for the Hydroboration Reaction of Olefins under Mild Conditions. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 3656–3663. [[CrossRef](#)]
55. Lewandowski, D.; Hreczycho, G. Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 2775–2783. [[CrossRef](#)]

56. Stachowiak-Dłużyńska, H.; Hreczycho, G. Co-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones under Base-Free Conditions: A Convenient Route to Silyl Ethers or Secondary Alcohols. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300781. [[CrossRef](#)]
57. Rösler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15046–15050. [[CrossRef](#)]
58. Rösler, S.; Obenauf, J.; Kempe, R. A Highly Active and Easily Accessible Cobalt Catalyst for Selective Hydrogenation of C=O Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7998–8001. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Lee, B.; Pabst, T.P.; Hierlmeier, G.; Chirik, P.J. Exploring the Effect of Pincer Rigidity on Oxidative Addition Reactions with Cobalt(I) Complexes. *Organometallics* **2023**, *42*, 708–718. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Shimada, S.; Batsanov, A.S.; Howard, J.A.K.; Marder, T.B. Formation of Aryl- and Benzylboronate Esters by Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171. [[CrossRef](#)]
61. Deibl, N.; Kempe, R. General and Mild Cobalt-Catalyzed C-Alkylation of Unactivated Amides and Esters with Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10786–10789. [[CrossRef](#)]
62. Sharma, P.K.; Nielsen, P. New Ruthenium-Based Protocol for Cleavage of Terminal Olefins to Primary Alcohols: Improved Synthesis of a Bicyclic Nucleoside. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5742–5745. [[CrossRef](#)]
63. Shaikh, N.S.; Junge, K.; Beller, M. A Convenient and General Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5429–5432. [[CrossRef](#)]
64. Wang, R.; Tang, Y.; Xu, M.; Meng, C.; Li, F. Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones with Isopropanol under Neutral Conditions Catalyzed by a Metal-Ligand Bifunctional Catalyst [Cp*Ir(2,2-BpyO)(H₂O)]. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 2274–2281. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Griffin, P.R.; Kamenecka, T.M.; Doebelin, C.; Chang, M.R. *ROR γ Modulators*; WO 2018/52903; World Intellectual Property Organization: Geneva, Switzerland, 2018.
66. Aboo, A.H.; Bennett, E.L.; Deeprose, M.; Robertson, C.M.; Iggo, J.A.; Xiao, J. Methanol as Hydrogen Source: Transfer Hydrogenation of Aromatic Aldehydes with a Rhodacycle. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11805–11808. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S.L. Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2890–2891. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Denmark, S.E.; Butler, C.R. Vinylation of Aryl Bromides Using an Inexpensive Vinylpolysiloxane. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 63–66. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
69. Talwar, D.; Wu, X.; Saidi, O.; Salguero, N.P.; Xiao, J. Versatile Iridacycle Catalysts for Highly Efficient and Chemoselective Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds in Water. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12835–12842. [[CrossRef](#)]
70. Doni, E.; O'Sullivan, S.; Murphy, J.A. Metal-Free Reductive Cleavage of Benzylic Esters and Ethers: Fragmentations Result from Single and Double Electron Transfers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2239–2242. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Poznań, 11.09.2023

Mgr Dariusz Lewandowski
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

(P1) **D. Lewandowski**, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, "Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling", *Journal of Catalysis*, 2022, 413, 728-734,

(P2) **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, "Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for hydroboration reaction of olefin under mild conditions", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10, 3656-3663,

(P3) **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, "Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2024, 366, 12, 2775-2783,

(P4) **D. Lewandowski**, G. Hreczycho, "Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction", *International Journal of Molecular Sciences*, 2024, 25, 14, 7894,

Stanowiących część rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

"Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu",

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Preparatykę ligandów i kompleksów kobaltu (P1-P4)
- Syntezę substratów do badań (P1-P3)
- Optymalizację procesu (P1-P4)
- Analizę mieszanin poreakcyjnych (P1-P4)
- Syntezę, izolację i charakterystykę produktów (P1-P4)
- Interpretację widm NMR (P1-P4)
- Badania mechanistyczne (P1-P3)
- Przygotowanie i napisanie manuskryptu (P1-P4)
- Przegląd literaturowy (P1-P4)
- Przygotowanie części graficznej pracy (P1-P4)
- Przygotowanie suplementu (P1-P4)
- Naniesienie poprawek recenzenckich (P1-P4)

Mgr Dariusz Lewandowski



Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho
(promotor)



Poznań, 11.09.2023

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe, **G. Hreczycho**, "Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling", *Journal of Catalysis*, 2022, 413, 728-734,

D. Lewandowski, **G. Hreczycho**, "Cobalt pincer-type complexes demonstrating unique selectivity for hydroboration reaction of olefin under mild conditions", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10, 3656-3663,

D. Lewandowski, **G. Hreczycho**, "Selective Hydrosilylation and Hydroboration of Allenes Catalyzed by Cobalt-Pincer Complexes", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2024, 366, 12, 2775-2783,

D. Lewandowski, **G. Hreczycho**, "Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction", *International Journal of Molecular Sciences*, 2024, 25, 14, 7894,

Stanowiących część rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

"Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu",

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Nadzorowanie badań na każdym ich etapie
- Omówienie wyników i konceptualizacje pracy
- Krytyczną analizę artykułów pod kątem merytorycznym i językowym oraz naniesienie niezbędnych poprawek
- Polemikę z recenzentami

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho

Sustainable Chemistry Centre,
Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Lehrstuhlinhaber für Anorganische
Chemie II | Sustainable Chemistry Centre
Katalysatordesign



Az. RK/DD
Im Antwortschreiben bitte angeben
Bayreuth, 16.09.2024

DECLARATION

I declare, that in the following article:

D. Lewandowski, T. Cytlak, **R. Kempe**, G. Hreczycho, "Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling", *Journal of Catalysis*, 2022, 413, 728-734,

Which is a part of the doctoral dissertation entitled:

"Modern methods of synthesis of metalloidorganic compounds catalyzed by pincer cobalt complexes"

My own contribution includes:

- Discussion on results and conceptualization of work
- Editorial proofreading
- General mechanistic discussion

Rhett Kempe

Poznań, 11.09.2023

Dr Tomasz Cytlak
Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następującego artykułu:

D. Lewandowski, **T. Cytlak**, R. Kempe, G. Hreczycho, "Ligand-controlled Cobalt-Catalyzed Formation of Carbon-Boron Bonds: Hydroboration vs. C-H/B-H Dehydrocoupling", *Journal of Catalysis*, 2022, 413, 728-734,

Stanowiącego część rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

"Nowoczesne metody syntezy związków metaloidoorganicznych katalizowane pincerowymi kompleksami kobaltu",

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Zaproponowaniem planu badań 2D NMR
- Wykonanie i interpretacja widm 2D NMR

Dr Tomasz Cytlak

