

Celem niniejszym rozprawy doktorskiej było zbadanie, czy kombinacja dwóch reakcji katalizowanych kompleksami nieszlachetnych metali przejściowych – reakcji sprzężenia krzyżowego C-P pomiędzy tlenkami drugorzędowych fosfin a elektrofilami cykloalkenyłowmi oraz asymetrycznej reakcji addycji sprzężonej nukleofili węglowych i fosforowych do pochodnych cykloalkenylofosfin – może zostać użyta do otrzymania chiralnych 2-funkcjonalizowanych 1-fosfinocykloalkanów, grupy związków fosforoorganicznych o potencjalnym zastosowaniu w katalizie asymetrycznej w roli chiralnych ligandów lub organokatalizatorów.

Podstawowym rezultatem pracy jest opracowanie pierwszego protokołu dla katalizowanej kompleksami miedzi reakcji sprzężenia C-P bromocykloalkenów. Metoda wykorzystuje zmodyfikowany układ katalityczny Buchwalda z katalizatorem generowanym *in situ* z jodku miedzi(I) oraz *N,N'*-dimetyloetylenodiaminy (DMEDA) oraz dodatkiem NaI w roli promotora wymiany halogenku. Dodatek soli jodkowej był kluczowy do uzyskania wysokiej wydajności produktów bez konieczności użycia dużego nadmiaru bromocykloalkenu. Badanie mechanistyczne wykazało, że dodatek NaI działa jako pośredni promotor reakcji sprzężenia poprzez zwiększanie szybkości reakcji wymiany halogenku przekształcającej bromek organiczny do bardziej reaktywnego analogicznego jodku. Opracowana metoda ma ograniczone zastosowanie do niecyklicznych bromoalkenów i bromoarenów, stanowiąc uzupełnienie dla reakcji hydrofosfinoilowania alkinów katalizowanej kompleksami miedzi i reakcji sprzężenia C-P jodków arylowych katalizowanej kompleksami miedzi.

Druga część badań własnych zawiera opis badania nad reakcją addycji sprzężonej związków metaloorganicznych oraz (pro)nukleofili fosforowych i borowych do tlenku cykloheks-1-en-1-ylo(difenylo)fosfiny przy użyciu katalizatorów miedziowych i niklowych. Ustalono, że kompleksy miedzi(I) i niklu(II) nie katalizują reakcji addycji tlenku difenylofosfiny, natomiast ich obecność prowadzi do niższej wydajności produktu addycji w porównaniu do reakcji z LiO*t*-Bu lub Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ustalono również, że tlenek i siarczek cykloheksenylo(difenylo)fosfiny są niereaktywne w reakcjach z odpowiednio bis(pinakolato)diborem i difenylofosfiną, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej temperaturze. Reakcje z kwasem fenyloboronowym oraz jego estrami również nie prowadziły do powstania pożądanego produktu addycji. Reakcje tlenku cykloheksenylo(difenylo)fosfiny z aryłowymi związkami Grignard prowadziły jedynie do powstania produktu izomeryzacji wiązania podwójnego oraz produktu addycji substratu

zdeprotonowanego na pozycji C6 do niezdeprotonowanego substratu. Zarówno reakcja metalowania na pozycji allilowej, jak i reakcja addycji są katalizowane przez kompleks miedzi. Reakcje z analogicznymi związkami cynkoorganicznymi nie prowadziły do powstania żadnych produktów. Reakcje bromku allilomagnezowego z tlenkami cykloheksenylo i cykloheptenylo(difenylo)fosfin prowadziły do powstania dwóch produktów addycji, izomerów *trans* i *cis*, oraz produktu izomeryzacji substratu. Wyższe wydajności zaobserwowano dla wyższego homologu. Przy zastosowaniu kompleksów niklu, reakcja tlenku cykloheksenylo(difenylo)fosfiny z bromkiem *p*-tolilomagnezu prowadziła do powstania produktów addycji *trans* i *cis*. Niezależnie od użytego liganda ogólna wydajność i selektywność były na niskich poziomie. Wyniki uzyskane dla addycji bromku allilomagnezu i bromku *p*-tolilomagnezu mogą stanowić punkt wyjściowy do dalszej optymalizacji reakcji.