

**ZASTOSOWANIE ZIELONYCH
ROZPUSZCZALNIKÓW
W SYNTEZIE NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW
BORO- I KRZEMOORGANICZNYCH NA DRODZE
REAKCJI HYDROMETALACJI I SPRZĘGANIA
MARCINCA**

**APPLICATION OF GREEN SOLVENTS
IN THE SYNTHESIS OF UNSATURATED
ORGANOBORON AND ORGANOSILICON
COMPOUNDS VIA CATALYTIC
HYDROSILYLATION AND MARCINIEC COUPLING
REACTIONS**

Jędrzej Walkowiak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Centrum Zaawansowanych Technologii,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
e-mail: jedrzejw@amu.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Hydrometalacja a sprzęganie Marcinca w warunkach konwencjonalnych
2. Synteza związków metaloidoorganicznych zgodnie z zasadami Zielonej Chemii
3. Zielone rozpuszczalniki w syntezie nienasyconych związków boro- i krzemorganicznych
 - 3.1. Ciecze jonowe (ILs)
 - 3.2. Poli(glikole etylenowe) (PEG)
 - 3.3. Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym (scCO₂)

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Jędrzej Walkowiak jest pracownikiem naukowym Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2005 roku ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Cztery lata później obronił pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, która zdobyła wyróżnienie do nagrody Sigma-Aldrich i Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz pierwszą nagrodę w konkursie Inneo – dla najbardziej innowacyjnych prac doktorskich. W 2019 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego w zakresie nauk chemicznych. W międzyczasie odbył staż podoktorski w grupie prof. Waltera Leitnera w RWTH Aachen. Realizował w roli kierownika granty Homing Plus FNP, Lider NCBR, a aktualnie jest kierownikiem grantów NCN Sonata Bis oraz międzynarodowego, polsko-niemieckiego projektu Beethoven Classic. Zainteresowania naukowe obejmują katalizę, syntezę związków boro- i krzemoorganicznych oraz zastosowania niekonwencjonalnych, nowoczesnych rozpuszczalników.



<https://orcid.org/0000-0003-3683-8836>

ABSTRACT

Unsaturated organoboron and organosilicon compounds constitute an important class of organometallic compounds, which due to the presence of silyl- or boryl- group attached to C_{sp2} atoms, their simple and straightforward transformations in coupling and demetallation reactions, found a broad range of applications in the synthesis of *fine chemicals* or new materials with tailored properties.

Such compounds might be synthesized in many transformations but two of them: hydrometallation and Marciniak coupling reactions permitted to obtain compounds with high effectivity, selectivity, and in the case of hydrometallation reactions with excellent atom economy. Most of these processes occur in a homogeneous phase, which ensures excellent yields and stereo- and regioselectivity. On the other hand, such conditions generate problems with catalyst reuse, product separation, and substantial consumption of toxic, volatile organic solvents. According to the assumptions of sustainable development in chemistry, the new procedures, which allow to intensify the process in terms of its efficiency, according to green chemistry rules are of prior importance in modern chemical industry.

In this manuscript, the newest achievements in the application of green solvents (ionic liquids, liquid polymers, and supercritical CO₂) in catalytic hydrometallation of alkynes and coupling of vinylmetalloids with olefins are discussed. Such an approach builds a new strategy for effective catalyst immobilization and its reuse, the increase of process productivity by the application of repetitive batch processes, and elimination of organic solvents, typically used in these transformations. Selected contributions in this field of chemistry are presented within this review.

Keywords: hydrometallation, coupling reactions, supercritical CO₂, ionic liquids, poly(ethylene glycol), homogeneous catalysis

Słowa kluczowe: hydrometalacja, reakcje sprzęgania, CO₂ w stanie nadkrytycznym, ciecze jonowe, poli(glikol etylenowy), kataliza homogeniczna

WPROWADZENIE

Opublikowana w 1987 roku pierwsza definicja zrównoważonego rozwoju, zakłada, iż: *powinien on odpowiadać obecnym potrzebom, nie ograniczając zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania ich potrzeb* [1]. Ta dość ogólna i filozoficzna koncepcja, w przypadku procesów chemicznych nabiera niezwykle ważnego znaczenia z punktu widzenia świadomego projektowania reakcji, zintensyfikowanych pod względem produktywności, ograniczenia stosowania niebezpiecznych dla środowiska reagentów i rozpuszczalników, miniaturyzacji technologii czy uproszczenia procedur separacji produktów. Założenia te wpisują się w paradygmaty Zielonej Chemii, które stanowią swoiste nowoczesne narzędzia w opracowywaniu zaawansowanych procesów [2, 3]. Zastosowanie katalizatorów, zwłaszcza układów homogenicznych, jest podstawowym zabiegiem zwiększającym efektywność reakcji i jej selektywność. Ponad 90% procesów zachodzi z ich udziałem. Kataliza homogeniczna generuje jednak problemy z możliwością wielokrotnego wykorzystania, nierzadko drogich katalizatorów, czy z rozdziałem produktów, które często zanieczyszczone są śladami metali. Jeżeli dodatkowo spojrzysz się, iż podczas wytwarzania 1 kg wysokoprzetworzonych produktów (*fine chemicals*), czy farmaceutyków generowanych jest odpowiednio 5-50 i 25-100 kg odpadów, wyraźnie widać, że przed współczesną chemią stoi wiele wyzwań, mających na celu budowanie zrównoważonych procesów [4].

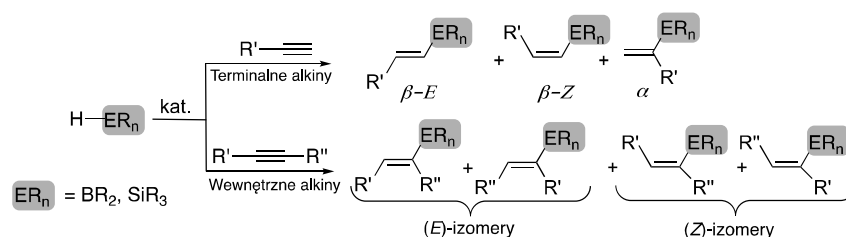
W niniejszej pracy przeglądowej zaprezentowany zostanie niewielki wycinek procesów katalitycznych w syntezie nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych: hydrometalacja (hydrosililowanie i hydroborowanie) alkinów oraz siliłujące i borylujące sprzęganie olefin winylometaloidami, które ze względu na olbrzymi wkład odkrywcy tej przemiany w rozwój chemii związków metaloidoorganicznych zostało już uprzednio nazwane *sprzęganiem Marcińca* [5-6].

Przedstawiona zostanie nowoczesna, zrównoważona perspektywa dla tych procesów, która uwypukli zagadnienia związane z efektywną immobilizacją molekularnych kompleksów metali przejściowych, zastosowaniem nowoczesnych rozpuszczalników (ciecze jonowe (ILs), ciekłe polimery, dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym ($scCO_2$)) oraz możliwości prowadzenia procesów powtórzeniowo, co pozytywnie wpływa na ich ekonomię oraz produktywność, określoną na podstawie parametrów TON (liczba obrotów katalizatora) i TOF (częstotliwość obrotów katalitycznych).

1. HYDROMETALACJA A SPRZĘGANIE MARCIŃCA W WARUNKACH KONWENCJONALNYCH

Procesy hydrometalacji alkinów, jak i sprzęgania pomiędzy olefinami i winylometaloidami prowadzą do uzyskania tych samych produktów, jednak ich chemizm jest różny [7-16].

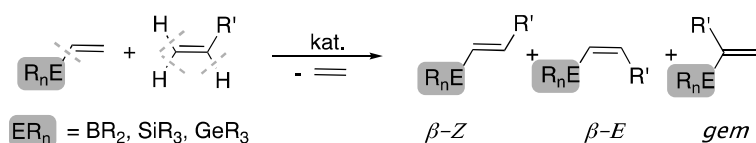
Reakcje hydrometalacji, które znalazły realne zastosowanie w procesach o znaczeniu przemysłowym, polegają na addycji związków zawierających wiązania heteroatom-wodór do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom i mogą zachodzić bez udziału katalizatora, zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym, homolitycznym, jak i z udziałem katalizatorów (mechanizm heterolityczny), z których to kompleksy metali przejściowych są najczęściej stosowane [7, 17, 18]. Hydroborowanie i hydrosililowanie alkinów, prowadzące do tytułowych nienasyconych związków boru i krzemu, zachodzi przeważnie niezgodnie z regułą Markownikowa, najczęściej na drodze *cis*-addycji wodorosilanu lub wodoroboranu do wiązania wielokrotnego C≡C z wytworzeniem w przewodzie produktu β -addycji. W zależności od rodzaju katalizatora, właściwości elektronowych reagentów, ich struktury, produkty α -addycji mogą również pojawiać się w mieszaninie reakcyjnej, podobnie jak produkty dehydrogenującego sililowania, czy też borylowania (Rys. 1) [19-21].



Rysunek 1. Produkty katalitycznej hydrometalacji (hydrosililowania i hydroborowania) terminalnych i wewnętrznych alkinów

Figure 1. Products of catalytic hydrometallation (hydrosilylation and hydroboration) of terminal and internal alkynes

Proces sililującego, borylującego sprzężenia (inaczej zwany trans-metalacją), który został odkryty oraz od wielu lat jest z sukcesem rozwijany w zespole prof. Marcińca (*sprzężanie Marcińca*), polega na aktywacji wiązania węgiel-metaloid w winylometaloidzie (winylosilanie, winyloboranie, winylogermananie) oraz węgiel-wodór w olefinie [14]. Zachodzi on zgodnie z mechanizmem insercji-eliminacji, w którym to kluczowym etapem jest wytworzenie wiązania pomiędzy metalem, a metaloidem (TM-E). W wyniku reakcji otrzymuje się trzy możliwe nienasycone produkty, z jednoczesnym wydzieleniem etylenu, jako łatwo usuwalnego produktu ubocznego (Rys. 2) [14]. Utworzenie konkretnego izomeru uzależnione jest od wielu czynników, między innymi od rodzaju winylometaloidu i olefiny, względów elektronowych, sterycznych, a także warunków reakcji [22, 23].



Rysunek 2. Sprzęganie Marcińca olefin z winylometaloidami
 Figure 2. Marciniac coupling of olefins with vinylmetaloids

Oba te procesy prowadzące do tych samych nienasyconych związków boro- i krzemoorganicznych, realizowane są przeważnie w warunkach homogenicznych, z udziałem kompleksów metali przejściowych: Ru, Rh, Ir, Pt. Strategia ta pozwala z jednej strony uzyskać wysokie wydajności i selektywności produktów, z drugiej wymusza konieczność poświęcenia nierzadko kosztowego katalizatora na etapie separacji produktów oraz wykorzystania znacznej ilości rozpuszczalników organicznych stosowanych dla zachowania jednorodności układu. Stanowi to też pewne ograniczenia w aplikacji tych procesów w skali przemysłowej.

2. SYNTEZA ZWIĄZKÓW METALOIDOORGANICZNYCH ZGODNIE Z ZASADAMI ZIELONEJ CHEMII

Uzyskanie wysokich wartości TON, a także właściwa selektywność procesu przedkładana jest nierzadko nad zagadnienia związane ze zrównoważonym rozwojem i Zieloną Chemią. Jest to też częste zjawisko w chemii związków krzemo- i boroorganicznych. Na przykład, zużycie drogiej platyny w przemyśle silikonów wynosi ponad 6 ton rocznie, co stanowi ~3% światowej produkcji tego kruszcu. Istotna jest też konsumpcja innych metali przejściowych zwłaszcza Ru, Rh i Ir w procesach hydrometalacji i sprzęgania. W chemii związków krzemo- i boroorganicznych chęć pozyskania wartościowych produktów jest nierzadko ważniejsza, niż aspekty związane ze zrównoważonym rozwojem, które dotyczą między innymi ograniczenia stosowania toksycznych i lotnych rozpuszczalników organicznych, odzysku i wielokrotnego wykorzystania katalizatorów, zwłaszcza tych homogenicznych, miniaturyzacji technologii czy możliwości prowadzenia procesów w warunkach powtórzeniowych i przepływowych [24-27].

Dotychczasowe badania w tym temacie skupiały się głównie na procesach hydrosililowania i hydroborowania olefin z wykorzystaniem nowoczesnych rozpuszczalników (ILs [28-32], scCO_2 [33-37], czy ciekłych polimerów [37-42]), które stosowane były do immobilizacji katalizatorów, a także do efektywnego rozdzielania uzyskanych produktów.

Zdecydowanie najwięcej badań dotyczy hydrosililowania olefin w cieczach jonowych. Zostały one przeprowadzone przede wszystkim w zespołach Maciejewskiego oraz Marcińca i dotyczyły immobilizacji katalizatorów w różnych

ILs, a także heterogenizowanych siloksylowych kompleksów rodu na krzemionce [28, 43-47]. Znane są również procesy przepływowe wykorzystujące mikroreaktory, jak i reaktory w pętli, w reakcji hydrosililowania okt-1-enu, 3-ailoksy-1,2-propanodiolu oraz eteru alilowo-glicydyowego 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem (HMTS) lub chlorku allilu trichlorosilanem [48-51]. Ten ostatni przykład opisany przez Wasserscheida i współpracowników, zachodził przy udziale katalizatora PtCl_4 immobilizowanego w [EMIM][NTf₂]. 400 ppm PtCl_4 było aktywne przez 48 godzin, prowadząc do konwersji reagentów na poziomie 50-70% i selektywności w kierunku 3-chloropropylotrichlorosilanu na stałym poziomie 62-71% [48]. Inne przykłady przepływowego hydrosililowania z udziałem olefin oparte są na katalizatorze Karstedta [49], Pt(0) immobilizowanej na polimerze [52], kompleksie Pt w cienkim filmie cieczy na krzemionce [53] lub z udziałem ligandów aminowych przyłączonych do krzemionki [54]. Kompleksy Rh i Ru immobilizowane były na azbecie i krzemionce [50, 55].

Procesy hydrosililowania i hydroborowania alkinów z wykorzystaniem układów immobilizowanych oraz prowadzonych w reżimie powtórzeniowym i przepływowym są tematem jeszcze mniej rozpoznany w literaturze. Ze względu na zdecydowanie większą użyteczność alkenylopodstawionych boranów i silanów, jako jednostek budulcowych w chemii organicznej poszukiwanie metod, które pozwoliłyby z jednej strony wielokrotnie wykorzystać molekularne katalizatory, z drugiej zintensyfikować proces pod względem jego produktywności jest tematem szczególnie ważnym. Zastosowanie nowoczesnych rozpuszczalników jak i metod immobilizacji katalizatorów z ich udziałem zostanie omówione w kolejnych rozdziałach, przyjmując podział ze względu na rodzaj rozpuszczalnika (ILs, PEG i scCO₂), oraz możliwość stosowania układów dwufazowych (IL/scCO₂ i PEG/scCO₂).

3. ZIELONE ROZPUSZCZALNIKI SYNTEZIE NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW BORO- I KRZEMOORGANICZNYCH

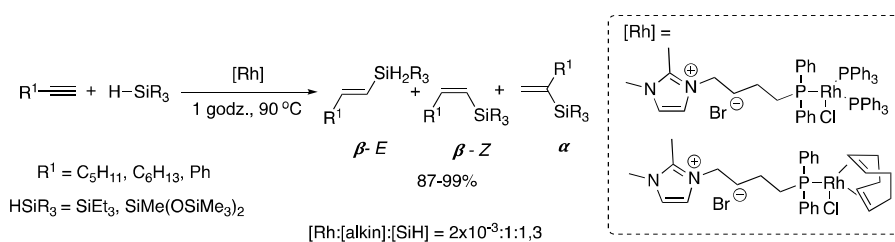
3.1. CIECZE JONOWE (ILs)

Ciecze jonowe (ILs) ze względu na swoje właściwości wynikające między innymi z ich niskiej prężności par, niepalności, odporności chemicznej i termicznej, a także dużej sile rozpuszczalnikowej, która może być sterowana strukturą kationu i anionu znalazły spore zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w elektrochemii, syntezie, przemyśle rolniczym. Ich klasyfikowanie jako zielone rozpuszczalniki może być często dyskusyjne, chociażby ze względu na metody syntezy ILs. Jednak aplikacja ILs do immobilizacji katalizatorów czy możliwość wielokrotnego wykorzystania, stanowią

ważne aspekty wpływające na zrównoważony charakter procesów zachodzących z ich udziałem. [56-62].

Pomimo szerokiej gamy procesów, w których ciecze jonowe stosowane są jako rozpuszczalniki czy media do immobilizacji katalizatorów, ich zastosowanie w hydroborowaniu i hydrosililowaniu alkinów ograniczone jest jedynie do czterech przykładów [57, 63-65].

Opublikowana w 2020 roku praca Maciejewskiego wykorzystuje kompleksy Rh z fosfinowymi ligandami funkcjonalizowanymi imidazoliowymi cieczkami jonowymi otrzymanymi z typowych prekursorów: $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ i $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$ w reakcji hept-1-ynu, okt-1-ynu i fenyloacetyleny z HMTS i trietylosilanem [46, 65]. Dla alifatycznych alkinów uzyskuje się $\beta\text{-Z}$ produkt, z kolei $\beta\text{-E}$ izomer tworzy się w przewadze w reakcji fenyloacetyleny z trietylosilanem. Te modyfikowane katalizatory wykazywały wyższą selektywnością od ich prekursorów, a brak mieszalności z reagentami powodował, że mogły być wykorzystane do realizacji powtórzeń. Dla obu układów przeprowadzono 5 cykli z wysokimi wydajnościami, po czym obserwowano spadek aktywności katalizatora. Produkty oddzielane były od katalizatora na drodze filtracji lub za pomocą wirowania (Rys. 3) [65].



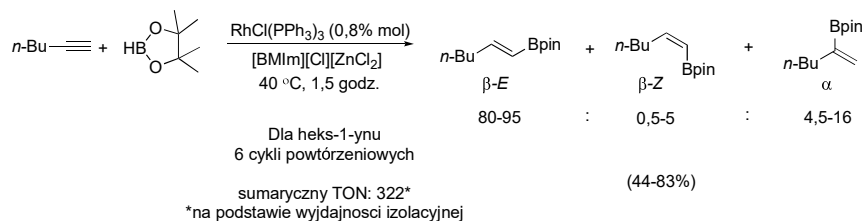
Rysunek 3. Hydrosililowanie terminalnych alkinów z udziałem kompleksów Rh z ligandami zawierającymi imidazoliowe ciecze jonowe

Figure 3. Hydrosilylation of terminal alkynes in the presence of Rh complexes with imidazolium ionic liquid ligands

Hydrosililowanie trzech różnych alkinów: heks-1-ynu, fenyloacetyleny i 2-metylo-1-buten-3-ynu przeprowadzone było z wykorzystaniem H_2PtCl_6 (0,8% mol) immobilizowanego w ILs z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym lub metylotrioktyloamoniowym oraz z anionami $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{BF}_4]^-$. Dla ILs z anionem chlorkowym, reakcja praktycznie nie zachodziła, co spowodowane było dezaktywacją katalizatora przez silnie nukleofilowy anion. Reakcje prowadzono z wykorzystaniem trichlorosilanu, chlorodimetylosilanu i trietylosilanu. $\beta\text{-E}$ -Izomer był głównym produktem tej reakcji (80-96%). W niewielkiej ilości (<10%) tworzył się również izomer α . Wyniki te są zbliżone do tych uzyskanych w konwencjonal-

nych warunkach opisanych przez Kumadę [66]. Oczyszczanie produktów prowadzone było na drodze destylacji. Katalizator pozostawał w IL i był gotowy do przeprowadzenia kolejnych cykli. Autorzy w tej samej pracy, dyskutowali użycie kwasów Lewisa jako katalizatorów procesu hydrosililowania alkinów. AlCl_3 jest znanym promotorem tej reakcji, jednak jego zastosowanie w układzie $[\text{BMIm}][\text{Cl}]:[\text{AlCl}_3] = 1:1,2$ zostało opisane po raz pierwszy dla hydrosililowania heks-1-ynu trietylo-, trichloro- i dichlorometylosilanem. Produkt β -E uzyskano z wysokimi wydajnościami tylko w reakcji z trietylosilanem. W pozostałych przypadkach, głównym procesem była polimeryzacja heks-1-ynu [64].

Vaultier sprawdził także aktywność katalityczną kompleksów $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ oraz $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})_2]$ (dppe - 1,2-bis(difenylofosfino)etan) immobilizowanych w ILs: $[\text{BMIm}][\text{Cl}]/[\text{AlCl}_3]$, $[\text{BMIm}][\text{Cl}]/[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NMe}][\text{NTf}_2]$ w reakcji hydroborowania hept-1-ynu, fenyloacetyleny i oraz 2-metylobut-2-en-3-ynu pinakoloboranem. Reakcje z udziałem kompleksu Ni zachodziły ze zdecydowanie wyższymi selektywnościami, jednak wydajność procesu była wyższa stosując katalizator Wilkinsona. Przebiegały one w temperaturze pokojowej i wymagały długiego czasu (2-48 godzin) dla uzyskania wysokiej konwersji reagentów. Podwyższenie temperatury do co najmniej 40°C pozwoliło skrócić czas reakcji (90 minut). Dla układu $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ immobilizowanego w $[\text{BMIm}][\text{Cl}]/\text{ZnCl}_2$ przeprowadzono 6 cykli powtórzeniowych w reakcji hydroborowania heks-1-ynu pinakoloboranem obserwując stopniowy spadek aktywności w kolejnych cyklach (83, 76, 73, 72, 55, 44%). Autorzy nie dostarczają informacji o składzie mieszaniny poreakcyjnej, a jedynie podają wydajności izolacyjne produktów (Rys. 4) [64].

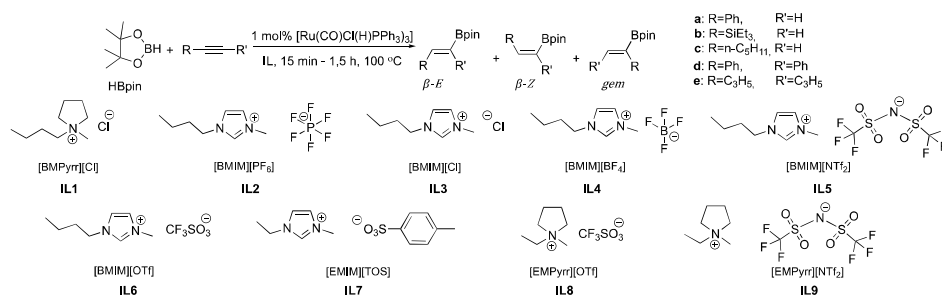


Rysunek 4. Katalityczne, powtórzeniowe, hydroborowanie heks-1-ynu pinakoloboranem w obecności $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ immobilizowanego w $[\text{BMIm}][\text{Cl}][\text{ZnCl}_2]$

Figure 4. Repetitive batch catalytic hydroboration of hex-1-yne with pinacolborane in the presence of $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ immobilized in $[\text{BMIm}][\text{Cl}][\text{ZnCl}_2]$

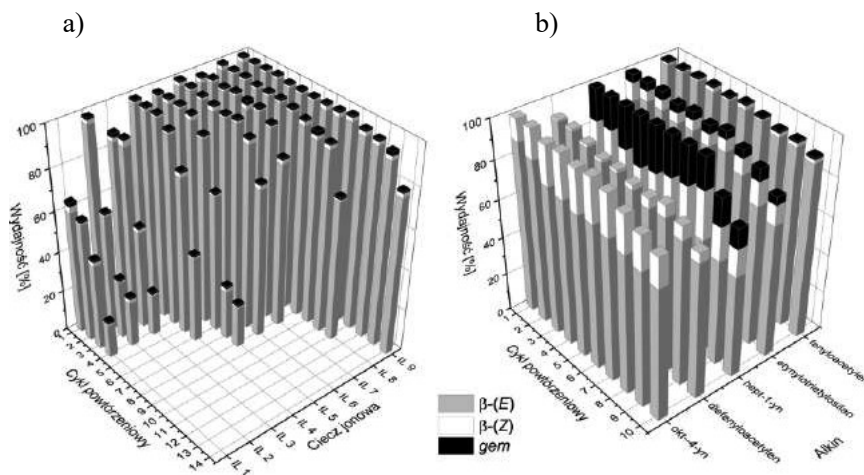
Z kolei praca opublikowana przez Walkowiaka i współautorów dotyczy hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów z udziałem hydrydowego katalizatora rutenu $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ immobilizowanego w różnych pirodylidyniowych i imidazoliowych cieczach jonowych (Rys. 5) [63].

Najlepsze rezultaty uzyskano stosując $\text{RuH}(1\% \text{ mol})@[\text{EMPyrr}][\text{OTf}]$ (**IL8**) i $\text{RuH}(1\% \text{ mol})@[\text{EMPyrr}][\text{NTf}_2]$ (**IL9**) jako układy katalityczne. Przeprowadzono 10 cykli bez wyraźnego spadku wydajności produktów i selektywności procesu. Zwiększając stężenie katalizatora do 2% mol wykonano aż 25 cykli, co świadczy o dużej aktywności układu, a także jego stabilności w warunkach procesu (Rys. 6) [63].



Rysunek 5. Katalityczne hydroborowanie alkinów w cieczach jonowych (Ru@IL)

Figure 5. Catalytic hydroboration of alkynes in ionic liquids (Ru@IL)



Rysunek 6. a) Wpływ IL na wydajność reakcji hydroborowania fenylacetyleny w układzie reakcji powtórzeniowych b) Wydajność reakcji hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów w obecności 1% mol $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]@IL8$

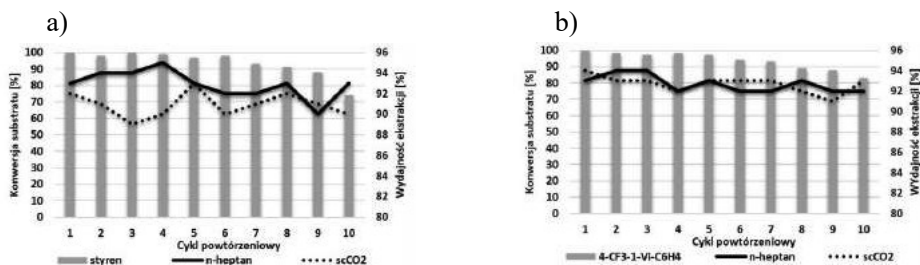
Figure 6. a) Influence of IL on the hydroboration of phenylacetylene yield in repetitive batch mode; b) Hydroboration of terminal and internal alkynes in the presence of 1 mol% of $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]@IL8$

Po każdym cyklu produkty ekstrahowano niepolarnym heksanem i poddawano analizom spektroskopowym, a stopień wymycia katalizatora określano za pomocą ICP-MS. Zawartość rutenu w produkcie nie przekraczała 0,11 ppm, co również potwierdza stabilność opracowanego układu katalitycznego. Warto podkreślić, iż proces przebiegał praktycznie z wytworzeniem jednego β -*E* izomeru. Jest to istotne z punktu widzenia efektywnej izolacji produktów i ekonomii atomowej procesu. Reakcja była uniwersalna w stosunku do różnych alkinów (Rys. 6b) Ponadto zastosowanie IL jako rozpuszczalnika i medium do immobilizacji pozwoliło też skrócić czas trwania procesu do 15 min., w porównaniu z tym realizowanym w konwencjonalnych homogenicznych warunkach w toluenie (3-24 godz.). Stopniowa dezaktywacja katalizatora nie była spowodowana jego wymywaniem (potwierdzono analizą ICP-MS), a tworzeniem się nowego indywiduum, którego zawartość zwiększała się w kolejnych cyklach (określone na podstawie analiz ^{31}P NMR) [63].

W ramach przeprowadzonych badań uzyskano wartości TON równe 1345 dla ($\text{RuH}(2\% \text{ mol})@IL9$) w reakcji hydroborowania fenyloacetyleny pinakoloboranem. Jest to jeden z najwyższych wyników w procesie powtórzeniowego hydroborowania alkinów, świadczący o aktywności układu katalitycznego [63].

Hydrowe kompleksy rutenu wykorzystane były także w procesie sprzęgania Marcińca: borylującego sprzęgania winyloboranów z olefinami oraz homosprzęgania winylosilanów [67, 68].

W przypadku borylującego sprzęgania uzyskuje się te same produkty, jak w hydroborowaniu alkinów boranami, jednak reagentami są winylopodstawione analogi związków boroorganicznych oraz olefiny. Proces charakteryzował się wysoką selektywnością w kierunku tworzenia *E*-borylofunkcjonalizowanych olefin w reakcji ze styrenami i winylocykloheksanem. Pewną jego wadą jest jednak znaczne zużycie katalizatora ($\geq 2\% \text{ mol}$), co stanowi znaczny problem zarówno w uzyskaniu wysokich wartości TON, jak i w wykorzystaniu tego procesu w większej skali. Immobilizacja kompleksu $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ w imidazoliowych i piroolidyniowych ILs ze słabo koordynującymi anionami tj. $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, umożliwiła przeprowadzenie do 7 pełnych cykli stosując 1% mol $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ (TON 956). Jest to wynik zdecydowanie lepszy od pojedynczego cyklu w toluenie (TON $\approx 50-100$), a możliwość wielokrotnego wykorzystania katalizatora umożliwia konwersję większej ilości reagentów. Stopniowa dezaktywacja układu spowodowana była najprawdopodobniej akumulacją wody z reagentów, które nie były dodatkowo oczyszczane przed użyciem (Rys. 7) [67].



Rysunek 7. Katalityczne powtórzeniowe sprzężenie winylopinakolobroanu ze styrenem (a) i 4-CF₃-1-Vi-C₆H₄ (b) w [EMPyR][NTf₂] w obecności 2% mol [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]

Figure 7. Catalytic repetitive batch coupling of vinylpinacolborane with styrene (a) and 4-CF₃-1-Vi-C₆H₄ (b) in [EMPyR][NTf₂] using 2 mol% of [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]

Maciejewski z kolei zastosował różne katalizatory rutenowe: [(C₅H₅)Ru(CH₃CN)₃]⁺[PF₆]⁻, [RuCl₃·3H₂O], [RuCl₂(PPh₃)₃], [Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃], [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂] immobilizowane w imidazoliowych, pirydyniowych, fosfoniowych i amoniowych ILs w procesie homosprzężania winylosilanów (ViSiR₃, gdzie SiR₃= SiMe₂Ph, Si(OEt)₃, Si(Oi-Pr)₃, Si(OSiMe₃)₃, SiMe(OSiMe₃)₂, SiPh(OSiMe₃)₂). Najlepsze rezultaty uzyskano stosując [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂] (2% mol) w [BMIm][NTf₂], dla którego przeprowadzono 10 i 12 cykli odpowiednio dla homosprzężania tris(trimetylosiloksy)winylosilanu i fenylodimetylowinylosilanu [68].

Na podstawie przytoczonych przykładów można zauważyć, że oba procesy hydroborowania i sprzężania Marcińca katalizowane są tymi samymi hydrydowymi kompleksami rutenu, a ich efektywna immobilizacja w ILs umożliwia zwiększenie produktywności obu procesów, co widać w wartościach uzyskanych TON, przy zachowaniu wysokiej selektywności procesów.

3.2. POLI(GLIKOLE ETYLENOWE) (PEG)

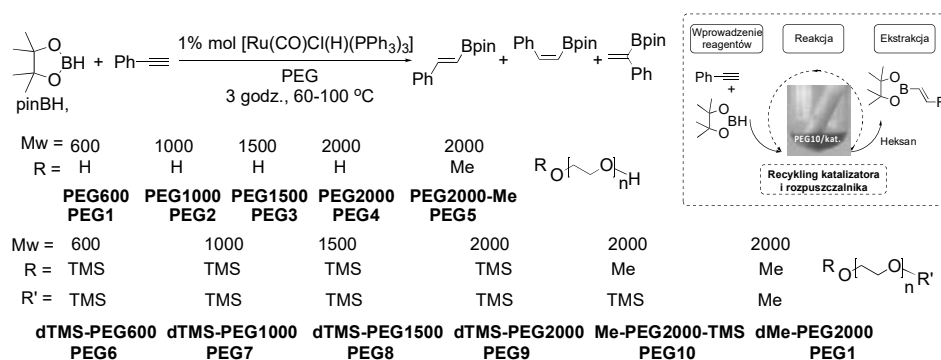
Poli(glikole etylenowe) (PEG) ze względu na swoje unikatowe właściwości (tj. niska temperatura topnienia, znikoma prężność par, stabilność w kwaśnym i zasadowym środowisku, mieszalność z wieloma polarnymi i niepolarnymi związkami organicznymi i metaloorganicznymi, a przede wszystkim ich niska cena i brak toksyczności) są powodem, iż coraz powszechniej wykorzystuje się je zarówno w nauce, jak i w przemyśle [69].

W ostatniej dekadzie pojawiło się wiele doniesień literaturowych dotyczących zastosowania PEG w reakcjach katalizowanych kompleksami metali przejściowych: uwodronieniu [70-72], aminowaniu Buchwalda-Hartwinga [73], w procesach tworzenia nowych wiązań C-C [74], a także polimeryzacji [75]. Stosunkowo wysoka polarność PEG umożliwia dość dobrą immobilizację katalizatorów, których

struktura nie musi być modyfikowana, co jest często wymagane dla reakcji prowadzonych w innych zielonych rozpuszczalnikach: $scCO_2$, wodzie lub perfluorowanych mediach. Ponadto PEG w porównaniu z ILs, które mają podobne do nich właściwości, otrzymuje się w mniej uciążliwych dla środowiska warunkach, poprzez polimeryzację tlenku etylenu.

Hydroborowanie alkinów w PEG nigdy nie było wcześniej prowadzone. Znanych jest jedynie kilka przykładów dotyczących hydroborowania alkenów w PEG oraz hydrosililowania alkenów i alkinów z udziałem katalizatorów modyfikowanych łańcuchami PEG oraz jeden przykład dotyczący reakcji w układzie PEG-400/ H_2O [38-42, 76-78]. Sekwencję reakcji hydroborowanie/hydroformylacja/ uwodornienie prowadzono z wykorzystaniem kompleksu $[Rh(acac)(CO)_2]$ z fosfinami modyfikowanymi łańcuchami poli(eterowymi) w układzie dwufazowym PEG/ $scCO_2$, a produkty ekstrahowane były w strumieniu CO_2 [79]. Z kolei w przypadku hydrosililowania stosowano najczęściej modyfikację ligandów łańcuchami poli(eterowymi), które dalej immobilizowane były na nośnikach stałych, czy w ILs [39, 40, 77, 80].

Mając na uwadze nasze wyniki dotyczące reakcji hydroborowania alkinów w ILs [63], sprawdzono aktywność katalityczną tego samego kompleksu $[Ru(CO)Cl(H)(PPh_3)_3]$, w PEG różniących się masą cząsteczkową ($M_w = 600-2000$) i grupami funkcyjnymi na końcach łańcuchów (-OH, -SiMe₃ (TMS), Me) [81]. Testowano je w modelowej reakcji hydroborowania fenyloacetyleny pinakoloboranem przy wykorzystaniu 1% mol $[Ru(CO)Cl(H)(PPh_3)_3]$ (Rys. 8).



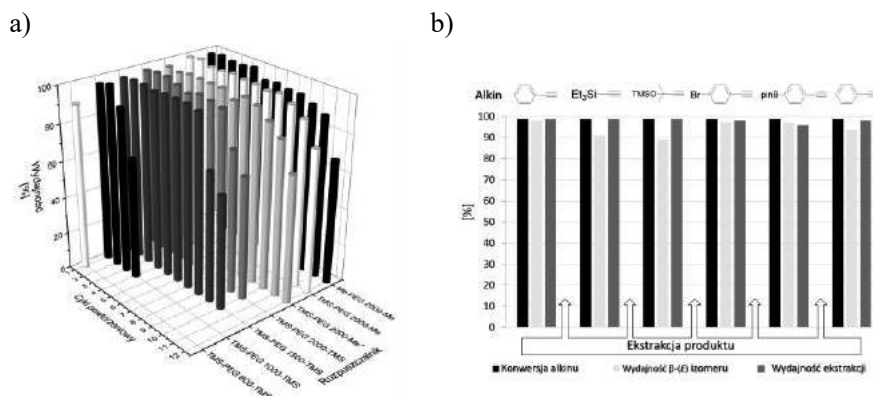
Rysunek 8. Katalityczne hydroborowanie fenyloacetyleny w układzie (RuH@PEG)

Figure 8. Catalytic hydroboration of phenylacetylene in the RuH@PEG system

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że zarówno długość łańcucha poli(eterowego), jak również rodzaj grup funkcyjnych na jego końcach ma istotny wpływ na przebieg reakcji. Gdy PEG zakończony jest grupami hydroksylowymi

(PEG1-PEG5), nie uzyskuje się pożądanego produktu. Tłumaczyć to można reakcją grupy hydroksylowej z pinakoloboranem z wydzieleniem wodoru i utworzeniem odpowiedniego alkoxyboranu. Takie blokowanie grup hydroksylowych zostało potwierdzone analizą ^1H NMR (singlet przy 4,54 ppm od wolnego H_2 , jak i pojawienie się sygnałów charakterystycznych dla PEG podstawionego pinakoloboranem, singlet, 3,86 ppm). Tworzenie pożądaných produktów *cis*-addycji pinakoloboranu do wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ w fenyloacetylenie obserwowano w PEG modyfikowanych grupami metylowymi lub trimetylosililowymi (PEG6-PEG11). β -alkenyloboran uzyskuje się z wysokimi, praktycznie ilościowymi wydajnościami oraz bardzo dobrą selektywnością w czasie 3 godzin, w temp. 60-100 °C. Niepolarne *n*-heksan i *n*-heptan wykorzystano do ekstrakcji produktów. Katalizator pozostawał w fazie polarnego PEG, dzięki czemu mógł być użyty w kolejnych cyklach [81].

Przeprowadzono je z udziałem kompleksu Ru-H (1% mol) immobilizowanego w PEG6-PEG11. Należy podkreślić, iż szybka utrata aktywności katalizatora w PEG6-PEG7 spowodowana była tym, że wprowadzenie do struktury łańcucha grup sililowych i metylowych zmienia właściwości fizykochemiczne PEG powodując ich częściową mieszalność z niepolarnym ekstrahentem. Im wyższa masa cząsteczkowa PEG, tym lepsza retencja katalizatora w układzie i większa liczba pełnych cykli (potwierdzona za pomocą ICP-MS). Najlepsze rezultaty uzyskano dla hydroborowania fenyloacetyleny przy zastosowaniu PEG10 lub PEG11, co zostało przedstawione na wykresie (Rys. 9a) [81].



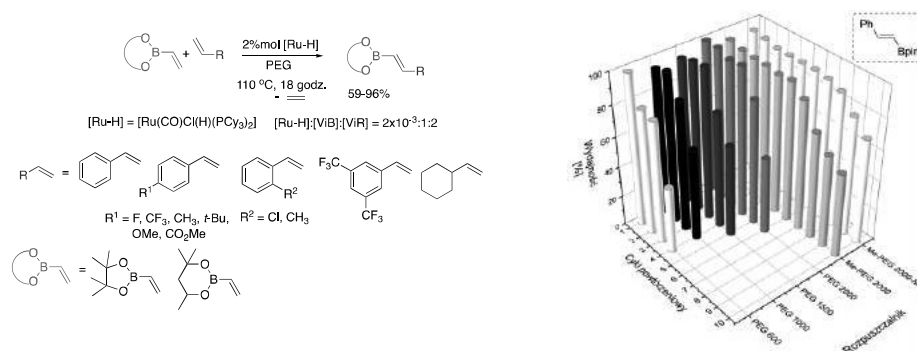
Rysunek 9. a) Powtórzeniowe hydroborowanie fenyloacetyleny pinakoloboranem w układzie $[\text{RuH}(1\% \text{ mol})]@\text{PEG}$, b) Sekwencja procesu hydroborowania/ekstrakcji z udziałem 1% mol $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{PEG10}$ dla serii różnych terminalnych alkinów

Figure 9. a) Repetitive batch hydrobororation of phenylacetylene with pinacolborane in the presence of $[\text{RuH}(1 \text{ mol}\%)]@\text{PEG}$, b) Sequential hydrobororation/extraction of different terminal alkynes using the same portion of 1 mol% $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]/\text{PEG10}$

Stosując 2% mol katalizatora można było przeprowadzić 19 pełnych cykli w PEG 10, uzyskując TON=1123. Proces przerwano po 24 cyklu, gdy konwersja reagentów spadła do poziomu 70% (bez zmian w selektywności procesu). Analiza ICP-MS wybranych ekstraktów potwierdziła śladową zawartość rutenu (0,1-0,5 ppm). Te same układy katalityczne były aktywne w procesie hydroborowania terminalnych i wewnętrznych alkinów. Najwyższą selektywność uzyskano dla arylopodstawionych alkinów. Reakcje z alkilo- i silylowymi pochodnymi były mniej selektywne.

O wysokiej stabilności układu katalitycznego, jego uniwersalności w procesie hydroborowania, jak również właściwej metodzie rozdziału produktów świadczy przeprowadzenie z sukcesem sekwencji reakcji/ekstrakcji dla różnych alkinów z udziałem tej samej porcji katalizatora immobilizowanego w PEG10 (Rys. 9b). Po każdej reakcji produkty ekstrahowano heksanem i nowe reagenty wprowadzane były do układu. Analiza ekstraktów nie wykazała żadnego zanieczyszczenia reagentami lub produktami z poprzedniego cyklu [81].

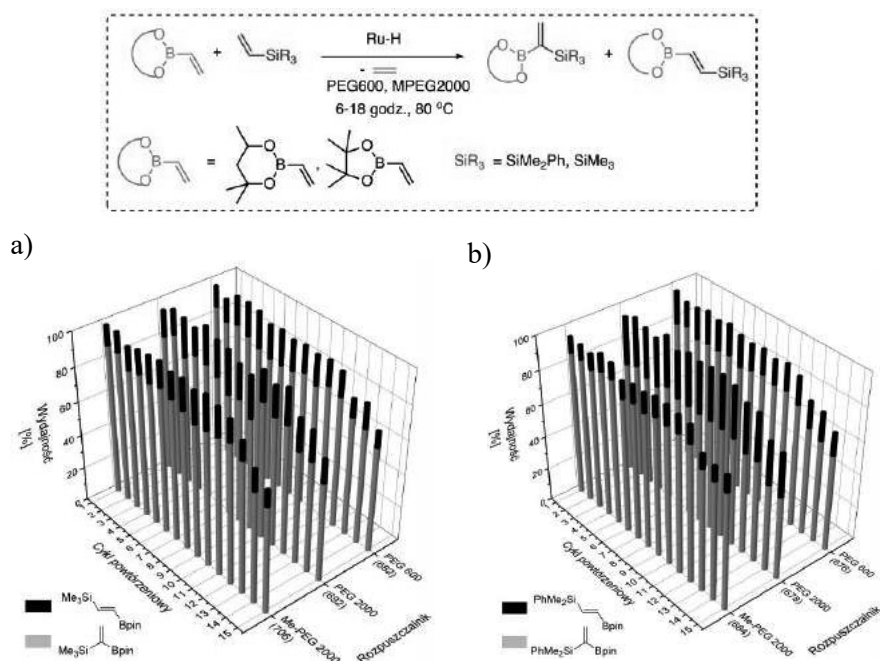
Podobne układy, ale wykorzystujące $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ zastosowano w reakcjach sprzęgania Marcińca: winyloboranów z olefinami i winylosilanami [82, 83]. W obu przypadkach zastosowanie różnych PEG, także tych z grupami hydroksylowymi na końcach łańcuchów pozwoliło otrzymać metaloidopodstawione alkeny z wysokimi wydajnościami. Dla reakcji borylującego sprzęgania winyloboranów z olefinami powstają jedynie produkty o izomererii *E*. Procesy powtórzeniowe były testowane w sprzęganiu winylopinakoloboranu ze styrenem. Stosując 2% mol Ru-H przeprowadzono 7-8 cykli, a podwajając stężenie katalizatora, aż 16 powtórzeń, uzyskując wartość TON (120-440) (Rys. 10) [82].



Rysunek 10. Sprzęganie Marcińca winylopinakoloboranu ze styrenem w warunkach powtórzeniowych z udziałem $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ (2% mol) immobilizowanego w PEG

Figure 10. Marciniec coupling of vinylpinacolborane with styrene under repetitive batch mode in the presence of $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ (2 mol%) immobilized in PEG

Układ ten był też aktywny w procesie silylującego sprzęgania winyloboranów z winylosilanami. Co ciekawe zastosowanie PEG, jako medium reakcyjnego zmieniało selektywność reakcji w kierunku tworzenia 1-borylo-1-sililoetenów, zamiast 1-borylo-2-sililoetenów w warunkach konwencjonalnych. Dla procesu wykonano szczegółowe badania kinetyczne, które wykazały, iż katalizator wykazywał stałą aktywność w pierwszych sześciu cyklach, a następnie stopień konwersji reagentów stopniowo malał. Dla większości PEG przeprowadzono do 15 cykli powtórzeniowych stosując trimetylowinylosilan i fenyldimetylowinylosilan jako reagenty. Wartości TON były w zakresie 660-736. (Rys. 11) [83].

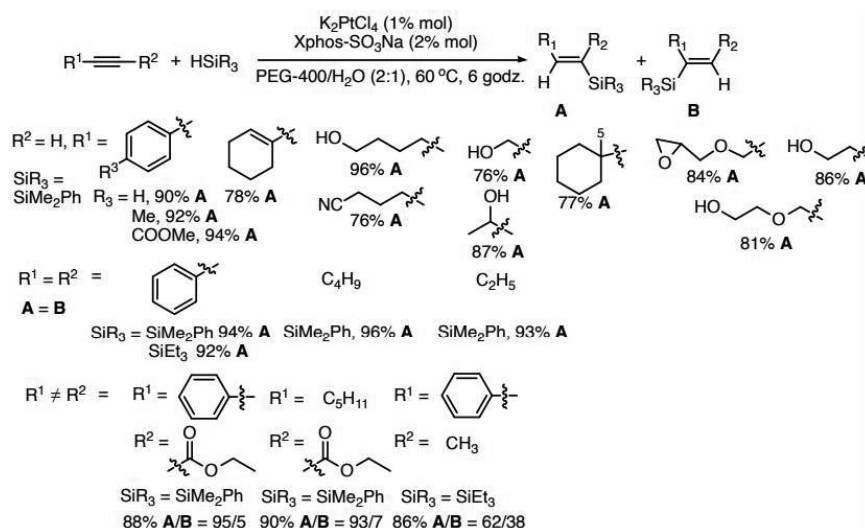


Rysunek 11. Sprzęganie Marcinca winylosilanów z winylopinacolboranem z udziałem $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ (2% mol) immobilizowanego w PEG. W nawiasach podano wartości TON

Figure 11. Marciniec coupling of vinylsilanes with vinylpinacolborane under repetitive batch mode in the presence of $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$ (2 mol%) immobilized in PEG. TON values are given in brackets

Układ katalityczny $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{Xphos-SO}_3\text{Na}/\text{PEG-400}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1) zastosowany został z sukcesem w reakcji hydrosilylowania terminalnych i wewnętrznych alkinów trietylo- i fenyldimetylosilanem. β -E-winylosilany otrzymano z bardzo dobrą

wydajnością i selektywnością stosując 1 % mol K_2PtCl_4 i 2% mol Xphos. Podobnie wysoką selektywność uzyskano w reakcji z symetrycznie podstawionymi wewnętrznymi alkinami, natomiast dla niesymetrycznie podstawionych alkinów, regioselektywność procesu zależała od zawady sterycznej i właściwości elektronowych podstawników. Ponadto układ ten testowany był w procesach powtórzeniowych. Wykonano 8 cykli bez spadku aktywności (94%, 93%, 94%, 94%, 93%, 92%, 93%, 92%) dla reakcji trietylosilanu z fenyloacetylenem. Należy podkreślić, iż stosując mieszaninę PEG-400/H₂O otrzymano zdecydowanie wyższe wydajności produktów niż w samym PEG-400 z udziałem tego samego katalizatora (Rys. 12.) [84].



Rysunek 12. Hydrosylilowanie alkinów przy udziale $K_2PtCl_4/Xphos-SO_3Na/PEG-400/H_2O$
 Figure 12. Hydrosilylation of alkynes in the presence of $K_2PtCl_4/Xphos-SO_3Na/PEG-400/H_2O$

3.3. DWUTLENEK WĘGLA W STANIE NADKRYTYCZNYM ($scCO_2$)

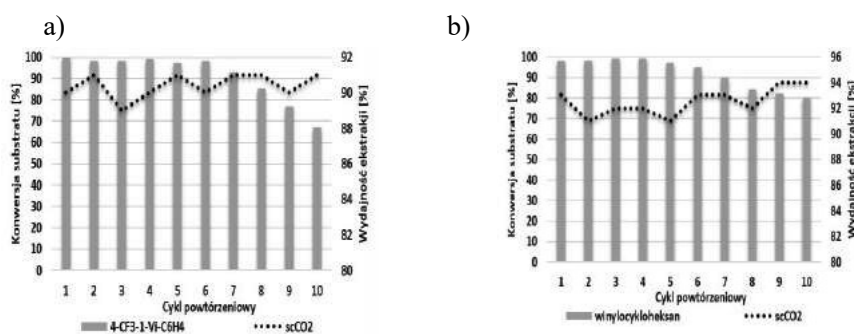
Dwutlenek w stanie nadkrytycznym ($scCO_2$), ze względu na swoje właściwości, którymi można łatwo sterować niewielkimi zmianami ciśnienia i temperatury, znalazł zastosowanie w wielu procesach katalitycznych prowadzonych zarówno w warunkach powtórzeniowych, jak i przepływowych. Jego pośrednie właściwości pomiędzy tymi jakie mają ciecze i gazy, często wpływają zarówno na szybkość reakcji, jak i jej przebieg, a nierzadko także na jej selektywność [85]. Wykorzystuje się go w wielu procesach katalitycznych, jednak w syntezie związków krzem- i boroorganicznych jego udział ogranicza się do kilku przykładów. Większość z prac dotyczy addycji wiązania Si-H do olefin

z wytworzeniem produktów małowcząsteczkowych (hydrosililowanie olefin z podstawnikami alkilowymi, aryłowymi lub perfluorowanymi w obecności kompleksów $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_3]$ lub $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ (gdzie R = fenyl lub perfluorowany aren) [86, 87]. Badania ukierunkowane były także na syntezę związków wielkocząsteczkowych na drodze hydrosililowania perfluorowanego heks-1-enu, dwufunkcyjnych olefin lub oligo(winylosiloksanu) poli(metylowodoro-siloksanem) najczęściej w obecności katalizatora Karstedta lub inicjatora rodnikowego AIBN [34-36, 88, 89].

scCO_2 zostały wykorzystane w hydrosililowaniu sterycznie i elektronowo różnych terminalnych i wewnętrznych alkinów silanami (trietylo-, trietoksy-, trifenylosilanem) i HMTS w obecności katalizatora Karstedta po raz pierwszy przez nasz zespół. Grupy silylowe w strukturze reagentów, produktów i katalizatora zwiększają ich powinowactwo do scCO_2 . Na parametry ten wpływa także polarność związku, obecność różnych grup funkcyjnych, masa cząsteczkowa, lotność czy właściwości scCO_2 . Odpowiedni ich dobór pozwala prowadzić reakcję w warunkach homogenicznych, a w przypadku wielu produktów zapewnia efektywną ich ekstrakcję. Proces prowadzono najczęściej w temp. 100 °C i pod ciśnieniem 120-190 bar, natomiast ekstrakcję produktów przy większej gęstości CO_2 , a zatem w niższej temperaturze (40 °C). Ponadto nierzadko obserwowano wzrost selektywności reakcji w kierunku β -(*E*)-silyloolefin w scCO_2 , w porównaniu z procesem przebiegającym w toluenie czy THF, zwłaszcza gdy stosowano silylopodstawione alkiny jako reagenty. Warto podkreślić, iż dla reakcji, w których uzyskuje się tylko jeden izomeryczny produkt, rozprężenie układu jest jedynym etapem izolacji związków, co istotnie wpływa na ekonomię procesu (Rys. 13.) [90].

ScCO_2 zastosowano również w reakcji hydroborowania terminalnych i symetrycznych wewnętrznych alkinów katalizowanej odpowiednio $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ lub $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ [91]. Kluczowym dla zapewnienia homogeniczności układu było wysokie ciśnienie procesu 170-190 bar. Reakcje prowadzone były w temperaturze 100 °C w czasie 3 godzin, a ekstrakcję przy niższym ciśnieniu 140-160 bar i w niższej temperaturze (40 °C), a zatem przy wyższej gęstości CO_2 ($d \approx 0,76-0,79 \text{ g/cm}^3$). Wydajność ekstrakcji była uzależniona od struktury produktu i wynosiła 52-99%. Najlepiej ekstrahowały się produkty z grupami silylowymi i alkilowymi. Dla fenyloacetyleny, trietylosilyloacetyleny i hept-1-ynu przeprowadzono procesy powtórzeniowe z wykorzystaniem $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ w zoptymalizowanych warunkach reakcji i ekstrakcji (Rys. 14). Układ wykazywał wysoką aktywność w pierwszych 7-8 cyklach, gdy zastosowano 1% mol Ru [91].

wydłużenie czasu reakcji z 15 min (dla Ru@IL) do 3 godz. (dla Ru@IL/scCO₂) dla pełnej konwersji fenyloacetyleny [63]. Podobna strategia była wykorzystana dla reakcji borylującego sprzężania winylopinakoloboranu ze styrenem, 4-trifluorometylostyrenem i winylocykloheksanem. Tym razem [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂] immobilizowany był w [BMIm][OTf], a scCO₂ stosowany był pod ciśnieniem 180-190 bar. Uzyskane wyniki były porównywalne do tych w układzie Ru@IL, jednak możliwość ekstrakcji produktów w scCO₂ ma znaczenie proekologiczne i upraszcza etapy rozdziału produktów (Rys. 15) [67].



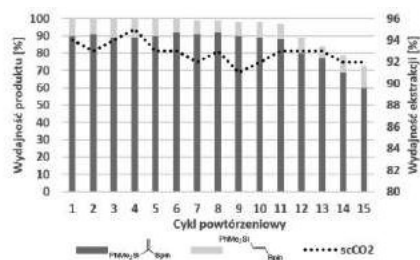
Rysunek 15. Sprzężanie Marcińca (a) 4-CF₃-styrenu, i (b) winylocykloheksanu z winylopinakoloboranem z udziałem 2 % mol [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]@[BMIm][OTf]/scCO₂

Figure 15. Marciniec coupling of (a) 4-CF₃-styrene and (b) vinylcyclohexane with vinylpinacolborane in the presence of 2 mol% of [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]@[BMIm][OTf]/scCO₂

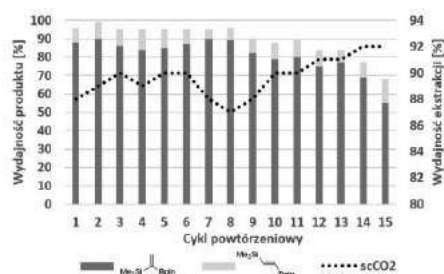
Analogicznie scCO₂ wykorzystano w procesach sprzężania Marcińca: winyloboranów z olefinami i winylosilanami w układzie [Ru-H]@PEG/scCO₂ [82-83]. Borylujące sprzężanie winylopinakoloboranu ze styrenem i jego homosprzężanie przeprowadzono w dwóch PEG: dTMS-PEG2000 i dTMS-PEG600. Wysokie konwersje reagentów obserwowane były do 8 cyklu, a ilość rutenu w produkcie dzięki zastosowaniu scCO₂ uległa zmniejszeniu z 5,9-8,1 ppm do 0,31 ppm. Ponadto wykorzystując scCO₂ do ekstrakcji produktów z dTMS-PEG600 układ pozostawał dwufazowy, w przeciwieństwie do aplikacji niepolarnych: *n*-heksanu i *n*-heptanu jako ekstrahentów, gdzie tworzyła się homogeniczna mieszanina, uniemożliwiająca rozdział produktów [82]. Reakcje sililującego sprzężania trimetylowinylosilanu i fenyldimetylowinylosilanu z winylopinakoloboranem prowadzono podobnie w układzie [Ru-H(1 mo%)]@PEG/scCO₂, stosując MPEG2000, pod ciśnieniem scCO₂ równym 170-190 bar i w temperaturze 80 °C. Wprowadzenie CO₂ powodowało obniżenie gęstości MPEG200 skutkujące we wzroście szybkości reakcji. Czas jednego cyklu został skrócony z 6 do 3 godzin w porównaniu z procesem prowadzonym w jednej fazie. Uzyskano porównywalne wartości TON (673-718), a stopień wymycia katalizatora

ograniczono z 0,2-1,4% do 0,1-0,4% wstępnej zawartości Ru (Rys. 16. i Rys. 17.) [83].

a)



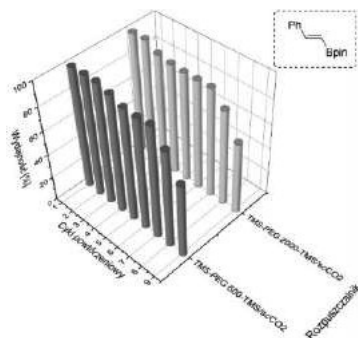
b)



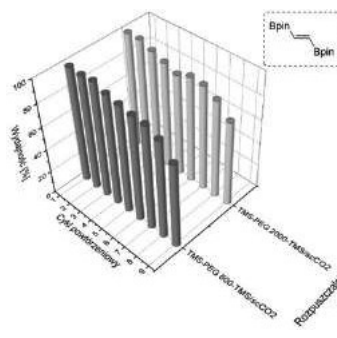
Rysunek 16. Sprzężanie (a) trimetylowinylosilanu i (b) fenylodimetylowinylosilanu z winylopinakoloboranem z udziałem 2% mol $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]@\text{MPEG2000}/\text{scCO}_2$

Figure 16. Silylative coupling of (a) trimethylvinylsilane and (b) dimethylphenylvinylsilane with vinylpinacolborane catalyzed by 2 mol% of $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]@\text{MPEG2000}/\text{scCO}_2$

a)



b)



Rysunek 17. Sprzężanie (a) winylopinakoloboranu ze styrenem i (b) homosprzężanie winylopinakoloboranu z udziałem 2% mol $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]@\text{dTMSPEG600}$ (dTMSPEG2000)/ scCO_2

Figure 17. Coupling of (a) vinylpinacolborane with styrene and (b) homocoupling of vinylpinacolborane catalyzed by 2 mol% of $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]@\text{dTMSPEG600}$ (dTMSPEG2000)/ scCO_2

UWAGI KOŃCOWE

Ten krótki przegląd literaturowy dotyczący syntezy nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych na drodze reakcji hydrometalacji alkinów i sprzęgania Marcinića winylometaloidów z olefinami w ILs, PEG, $scCO_2$ wyraźnie pokazuje, iż zamiana tradycyjnych, lotnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych, na te zielone, może mieć pozytywny skutek nie tylko dla środowiska, ale także umożliwia intensyfikowanie procesów pod względem ich produktywności. Dzięki efektywnej immobilizacji katalizatorów w tych mediach reakcyjnych, a także wykorzystaniu układów dwufazowych można przeprowadzić wiele cykli powtórzeniowych, uzyskać wysokie wartości TON, uprościć rozdział produktów, a także często poprawić szybkość reakcji, czy jej selektywność. Nie można pozostać też bezkrytycznym wobec tych układów, gdyż np. nierzadko zastosowanie wysokiego ciśnienia w procesie z udziałem $scCO_2$ generuje znaczne koszty aparaturowe. Istnieje jednak realna szansa, mając na uwadze coraz bardziej zaostrzone dyrektywy UE, także i w chemii nienasyconych związków boro- i krzemooorganicznych doprowadzić do opracowania bardziej przyjaznych środowisku procesów, zgodnie z zasadami Zielonej Chemii, zwłaszcza tych realizowanych powtórzeniowo i przepływowo.

PODZIĘKOWANIE

Badania własne przedstawione w tej pracy przeglądowej finansowe były w ramach grantów Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (LIDER/26/527/L-5/13/NCBR/2014) oraz Narodowego Centrum Nauki (BEETHOVEN CLASSIC, UMO-2018/31/G/ST4/04012 i SONATA BIS, UMO-2019/34/E/ST4/00068).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Brundtland, M. Khalid, S. Agnelli, S. Al-Athel, B. Chidzero, L. Fadika, V. Hauff, I. Lang, M. Shijun, M. Morino de Botero, M. Singh, S. Okita, A. Others, Our Common Future ('Brundtland report'), Oxford University Press, USA, 1987.
- [2] P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 686.
- [3] S.Y. Tang, R.A. Bourne, R.L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.*, 2008, **10**, 268.
- [4] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 2465.
- [5] P. Pawluć, *Catal. Commun.*, 2012, **23**, 10.
- [6] J. Szudkowska-Frątczak, M. Zaranek, G. Hreczycho, M. Kubicki, T. Grabarkiewicz, P. Pawluć, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 270.
- [7] B. Marcinić, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, 569-620.
- [8] B. Marcinić, C. Pietraszuk, *Top. Organomet. Chem.*, 2004, **11**, 197.
- [9] K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, P. Pawluć, J. Walkowiak, K. Stefanowska, J. Szyling, M. Pyziak, P. Pawluć, *Chem. Asian J.*, **13**, 2101.

- [10] T. Sokolnicki, J. Szyling, A. Franczyk, J. Walkowiak, *Adv. Synth. Catal.*, 2020, **362**, 177.
- [11] M. Walczak, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Walkowiak, A. Wawrzyńczak, B. Marciniak, *J. Catal.*, 2018, **367**, 1.
- [12] J. Walkowiak, K. Salamon, A. Franczyk, K. Stefanowska, J. Szyling, I. Kownacki, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 2358.
- [13] B. Marciniak, M. Jankowska, C. Pietraszuk, *Chem. Commun.* 2005, 663.
- [14] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943.
- [15] J. Szudkowska-Fratczak, B. Marciniak, G. Hreczycho, M. Kubicki, P. Pawluc, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 2366.
- [16] J. Walkowiak, B. Marciniak, *Organometallics*, 2012, **31**, 3851.
- [17] H. Brown, M. Zaidlewicz, *Organic Syntheses via Boranes*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 2001, 216-224.
- [18] M. Zaidlewicz, A. Wolan, M. Budny, *Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2014, 877-963.
- [19] B. Marciniak, H. Maciejewski, P. Pawluć, *Organosilicon Compounds From Theory to Synthesis to Applications*, ed. Vladimir Ya. Lee, Elsevier 2017, 169-217.
- [20] K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 4848.
- [21] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, 2009.
- [22] M. Jankowska, B. Marciniak, C. Pietraszuk, J. Cytarska, M. Zaidlewicz, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 6615.
- [23] J. Walkowiak, B. Marciniak, M. Jankowska-Wajda, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1287.
- [24] G. Franciò, U. Hintermair, W. Leitner, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2015, 373.
- [25] W. Leitner, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 746.
- [26] C. Chiappe, C. S. Pomelli, *Ionic liquids and green chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2017, 385-404.
- [27] M. Cvjetko Bubalo, S. Vidovic, I. Radojic Redovnikovic, S. Jokic, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2015, **90**, 1631.
- [28] H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, J. Pernak, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1045.
- [29] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 20603.
- [30] B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Green Chem.*, 2005, **7**, 283.
- [31] J.J. Peng, J.Y. Li, Y. Bai, W.H. Gao, H.Y. Qiu, H. Wu, Y. Deng, G. Q. Lai, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2007, **278**, 97.
- [32] T.J. Geldbach, D. Zhao, N.C. Castillo, G. Laurency, B. Weyershausen, P.J. Dyson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9773.
- [33] J. Li, J. Peng, G. Zhang, Y. Bai, G. Lai, X. Li, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1330.
- [34] H. Zhou, S.R. Venumbaka, J.W. Fitch, P.E. Cassidy, *Polym. Adv. Technol.*, 2008, **19**, 734.
- [35] H. Zhou, S. Venumbaka, J. Fitch, P. Cassidy, *Macromol. Symp.*, 2003, **192**, 115.
- [36] N.M. Scully, B.A. Ashu-Arrah, A.P. Nagle, J.O. Omamogho, G.P.O'Sullivan, V. Friebolin, B. Dietrich, K. Albert, J.D. Glennon, *J. Chromat. A*, 2011, **1218**, 1974.
- [37] A.M. Scurto, W. Leitner, *Chem. Commun.*, 2006, 3681.
- [38] S.K. Singh, P.S. Murthy, G.C. Joshi, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 2419.
- [39] Y. Bai, F. Zhang, J. Li, Y. Xu, J. Peng, W. Xiao, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **794**, 65.
- [40] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, T. Parella, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **357**, 89.
- [41] M. Okamoto, H. Kiya, H. Yamashita, E. Suzuki, *Chem Commun.*, 2002, 1634.
- [42] Y. Xu, Y. Bai, J. Peng, J. Li, W. Xiao, G. Lai, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **765**, 59.
- [43] H. Maciejewski, K. Szubert, R. Fiedorow, R. Giszter, M. Niemczak, J. Pernak, W. Klimas, *Appl. Catal. A Gen.*, 2013, **451**, 168.
- [44] R. Januszewski, I. Kownacki, H. Maciejewski, B. Marciniak, *J. Catal.*, 2019, **371**, 27.

- [45] M. Jankowska-Wajda, R. Kukawka, M. Smiglak H. Maciejewski, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 5229.
- [46] M. Jankowska-Wajda, O. Bartlewicz, A. Szpecht, A. Zajac, M. Smiglak, H. Maciejewski, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 29396.
- [47] B. Marciniac, K. Szubert, M.J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Leszczak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 541.
- [48] N. Hofmann, A. Bauer, T. Frey, M. Auer, V. Stanjek, P.S. Schulz, N. Taccardi, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 2599.
- [49] R. Kukawka, A. Pawlowska-Zygarowicz, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Smiglak, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 61860.
- [50] E.S. Borovinskaya, V.M. Uvarov, F. Schael, D.A. de Vekki, W. Reschetilowski, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2011, **104**, 345.
- [51] B. Marciniac, Z. Foltynowicz, W. Urbaniak, *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, 459.
- [52] R. Bandari, M.R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Tech.*, 2012, **2**, 220.
- [53] M. Okamoto, H. Kiya, H. Yamashita, E. Suzuki, *Chem. Commun.*, 2002, 1634.
- [54] B. Marciniac, Z. Foltynowicz, M. Lewandowski, *Appl. Organomet. Chem.* 1993, **7**, 207.
- [55] B. Marciniac, Z. Foltynowicz, W. Urbaniak, J. Perkowski, *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, 267.
- [56] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772.
- [57] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459.
- [58] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sour.*, 2009, **194**, 601.
- [59] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 500.
- [60] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, D. K. Kaczmarek, A. Borkowski, T. Praczyk, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 2741.
- [61] D.K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, K. Marcinkowska, J. Pernak, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **78**, 440.
- [62] M. Niemczak, D.K. Kaczmarek, T. Klejdysz, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska, J. Pernak, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 1072.
- [63] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, H. Maciejewski, J. Walkowiak, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 10980.
- [64] S. Aubin, F. Le Floch, D. Carrie, J.P. Guegan, M. Vaultier, *ACS Symp. Ser.*, 2002, **818**, 334.
- [65] O. Bartlewicz, M. Jankowska-Wajda, H. Maciejewski, *Catalysts*, 2020, **10**, 762.
- [66] J. Yoshida, K. Tamao, M. Takahashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **19**, 2161.
- [67] J. Szyling, T. Sokolnicki, A. Franczyk, J. Walkowiak, *Catalysts*, 2020, **10**, 608.
- [68] B. Marciniac, S. Rogalski, M.J. Potrzebowski, C. Pietraszuk, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 904.
- [69] J. Chen, S.K. Spear, J.G. Huddleston, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2005, **7**, 64.
- [70] F. Harraz, S. El-Hout, H. Killa, I. Ibrahim, *J. Catal.*, 2012, **286**, 184.
- [71] D.J. Heldebrant, P.G. Jessop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5600.
- [72] R. Liu, H. Cheng, Q. Wang, C. Wu, J. Ming, C. Xi, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, M. Arai, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1082.
- [73] C. Xu, Z.-Q. Wang, W.-J. Fu, X.-H. Lou, Y.-F. Li, F.-F. Cen, H.-J. Ma, B.-M. Ji, *Organometallics*, 2009, **28**, 1909.
- [74] M. Vafaezadeh, M. M. Hashemi, *J. Mol. Liq.*, 2015, **207**, 73.
- [75] M. Ding, X. Jiang, J. Peng, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *Green Chem.*, 2015, **17**, 271.
- [76] Y. Bai, J. Peng, J. Li, G. Lai, *Appl. Organomet. Chem.*, 2011, **25**, 400.
- [77] G. Zhang, J. Li, C. Yang, C. Niu, Y. Bai, Y. Liu, J. Peng, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4296.
- [78] P.G. Jessop, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1391.
- [79] M. Solinas, J. Jiang, O. Stelzer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2291.

- [80] Y. Bai, S. Zhang, Y. Deng, J. Peng, J. Li, Y. Hu, X. Li, G. Lai, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2013, **394**, 428.
- [81] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, J. Walkowiak, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 2966.
- [82] J. Szyling, J. Walkowiak, T. Sokolnicki, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, *J. Catal.*, 2019, **376**, 219.
- [83] M. Ludwiczak, J. Szyling, A. Garbicz, T. Sokolnicki, J. Pyziak, J. Walkowiak, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 17555.
- [84] C. Xu, B. Huang, T. Yan, M. Cai, *Green Chem.*, 2018, **20**, 391.
- [85] J. Walkowiak, G. Franciò, W. Leitner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Third Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, 1221-1258.
- [86] L.-N. He, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2169.
- [87] J. Li, J. Peng, G. Zhang, Y. Bai, G. Lai, X. Li, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1330.
- [88] V. Bagratashvili, S. Dorofeev, A. Ischenko, V. Koltashev, N. Kononov, A. Krutikova, A. Rybaltovskii, G. Fetisov, *Rus. J. Phys. Chem. B*, 2010, **4**, 1164.
- [89] F. Zou, L. Peng, W. Fu, J. Zhang, Z. Li, *RSC Adv.* 2015, **5**, 76346.
- [90] K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, B. Marciniak, J. Walkowiak, *J. Catal.*, 2017, **356**, 206.
- [91] J. Szyling, A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Klarek, H. Maciejewski, J. Walkowiak, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 485.
- [92] F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 322.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 grudnia 2020 r.