

**KOMPLEKSY PLATYNY TYPU MARKÓ
ZAWIERAJĄCE N-HETEROCYKLICZNE
LIGANDY KARBENOWE
O WŁAŚCIWOŚCIACH SUPERSTERYCZNYCH**

**MARKÓ-TYPE PLATINUM COMPLEXES
CONTAINING BULKY N-HETEROCYCLIC
CARBENE LIGANDS**

Małgorzata Bolt, Patrycja Żak*

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: pkw@amu.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Synteza i struktura kompleksów platyny typu Markó zawierających NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych
2. Zastosowanie kompleksów platyny typu Markó w katalitycznej syntezie związków (krzemio)organicznych
 - 2.1. Dimeryzacja alkinów
 - 2.2. Hydrosililowanie związków nienasyconych za pomocą silanów
 - 2.2.1. Hydrosililowanie alkenów i alkinów trójpodstawionymi silanami
 - 2.2.2. Hydrosililowanie terminalnych alkinów drugorzędowymi silanami
 - 2.2.3. Hydrosililowanie dienów, diynów i enynów silanami
 - 2.2.4. Hydrosililowanie czterofunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker trójpodstawionymi silanami

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Prof. UAM, dr hab. Patrycja Żak ukończyła studia chemiczne o specjalności chemii ogólnej w roku 2006 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W roku 2011 obroniła doktorat związany z funkcjonalizacją związków krzemooorganicznych pod kierunkiem Prof. Bogdana Marcińca na tym samym wydziale. W tym samym roku rozpoczęła pracę jako adiunkt w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemii UAM w grupie badawczej Prof. Cezarego Pietraszuka. W roku 2019 uzyskała habilitację za pracę związaną z opracowaniem nowej klasy NHC kompleksów rutenu i platyny. Jej zainteresowania badawcze skupiają się wokół szeroko rozumianej chemii metaloorganicznej, a szczególnie jej gałęzi dotyczącej katalitycznych metod syntezy materiałów o dużym znaczeniu praktycznym.



<https://orcid.org/0000-0002-9138-2416>

Mgr Małgorzata Bolt jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Od 2015 roku związana jest z Zakładem Chemii Metaloorganicznej, gdzie rozwija swoje zainteresowania badawcze skupione wokół syntezy nowoczesnych katalizatorów. W roku 2017 obroniła pracę licencjacką, a w 2019 pracę magisterską zrealizowaną pod opieką prof. UAM dr hab. Patrycji Żak. W 2019 odbyła półroczny staż w grupie profesora Cavallo na Uniwersytecie w Salerno.



<https://orcid.org/0000-0003-4591-8205>

ABSTRACT

Progress in technology implying increasing demand for advanced materials dedicated for specific application has become a driving force stimulating research in different branches of science. It has been estimated that over 90% highly processed compounds have been obtained by the methods whose pivotal processes take place in the presence of catalysts based on transition metal complexes. Although these processes permit obtaining desired products, they are often charged with numerous drawbacks that prevent their implementation in industry. That is why the search for new catalytic systems ensuring high efficiency of final products and a possibility of reaction control is still an important direction of studies.

Markó complexes are a group of platinum(0) coordination compounds of type [(NHC)Pt(dvtms)]. Although much attention has been recently attracted to these class of compounds, their number reported in hitherto literature is still limited. Owing to the possibility of wide modification of NHC carbene ligand attached to metal, the structures, and thus also properties, of the final complexes can be relatively easily matched to the requirements of individual catalytic reactions. It is particularly interesting in view of permanent development of new technologies and still increasing demand for new synthetic methods of more sophisticated materials dedicated to specific applications.

In this paper, the synthesis and characterization of Markó type platinum(0) complexes containing bulky N-heterocyclic carbene ligands is described and their applications in the synthesis of new and unknown organic and organosilicon compounds are discussed. The main advantages of these complexes are highlighted providing an overview of this fascinating area of research.

Keywords: *N*-heterocyclic carbene ligands, platinum complexes, homogeneous catalysis, hydrosilylation, dimerization

Słowa kluczowe: *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe, kompleksy platyny, kataliza homogeniczna, hydrosililowanie, dimeryzacja

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ar	– aryl
COD	–1,5- cyklooktadien
°C	– stopień Celsjusza
DDSQ-4OSiH	– tetrawodorosiloksysilseskwioksan typu double-decker
DDSQ-4OSiVi	– tetrawinylosiloksysilseskwioksan typu double-decker
Dvtms	– tetrametylodisiloksan
<i>E</i>	– izomer geometryczny typu <i>E</i>
FT-IR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HSiMe ₂ Ph	– dimetylofenylosilan
INon	–1,3-bis(2,6-di(5-nonylo)fenylo)imidazol-2-yliden
IPr	–1,3-bis(2,6-diizopropylofenylo)imidazol-2-yliden
Kat.	– katalizator
KHMDS	– heksametylodisilazan potasu
Me	– metyl
NHC	– <i>N</i> -heterocykliczny karben
OMe	– grupa metoksylova
Ph	– fenyl
PPh ₃	– tryfenylofosfina
R	– dowolna grupa organiczna
SIPr	– 1,3-bis(2,6-diizopropylofenylo)dihydroimidazol
<i>t</i>	– tert
TMSCl	– chlorotrimetylosilan
X	– heteroatom
<i>Z</i>	– izomer geometryczny typu <i>Z</i>

WPROWADZENIE

Wysokie wymagania współczesnej nauki oraz przemysłu na czyste stereochemicznie produkty sprawiają, iż zainteresowanie wysoce selektywnymi metodami syntezy związków o dobrze zdefiniowanej strukturze stale rośnie. Najczęściej nowoczesne materiały dedykowane do konkretnych zastosowań otrzymywane są w stosowanych na szeroką skalę procesach katalitycznych zachodzących w obecności kompleksów metali przejściowych.

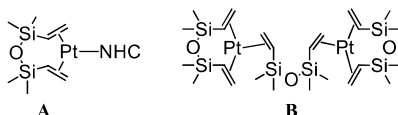
Od dłuższego czasu dużą popularnością cieszą się związki kompleksowe zawierające NHC ligandy karbenowe. Jest to związane z szeregiem cennych właściwości tych ligandów, a w szczególności z ich silnymi właściwościami σ -elektronodonorowymi zwiększającymi trwałość wiązania z metalami, właściwościami π -elektronowymi stabilizującymi metale na niskich stopniach utlenienia czy możliwościami sterowania w szerokim zakresie ich właściwościami stereoelektronowymi [1]. Szczególnie interesującą grupę NHC karbenów stanowią ligandy o przestrzennie rozbudowanych podstawnikach zlokalizowanych przy atomach azotu. Związki te mogą bowiem wpływać na stereochemię reakcji poprzez efektywne ekranowanie atomu metalu oraz utrudnianie przegrupowań zachodzących w obrębie produktów przejściowych. Mogą one również stabilizować stany przejściowe, a także ułatwiać redukującą eliminację zwiększając tym samym szybkość reakcji [2]. Zatłoczenie steryczne wokół atomu centralnego w kompleksach metali bloku d można opisać w sposób ilościowy obliczając wartości kątów Nolana, czyli kątów jakie tworzą wierzchołki liganda karbenowego z atomem centralnym w dwóch różnych orientacjach (A_H , A_L) [3] bądź wyznaczając parametr $\%V_{bur}$ definiowany jako procent objętości sfery wokół atomu centralnego zajmowany przez ligand [4].

Dużą użyteczność NHC związków kompleksowych metali przejściowych potwierdza coraz częstsze stosowanie ich w procesach przemysłowych. Szczególną rolę odgrywają tu kompleksy platyny wykorzystywane w odkrytym przez Profesora Marcińca procesie hydrosililowania prowadzącym do związków krzemooorganicznych. Ciekawym przykładem są modne ostatnio kompleksy typu Markó [5], które stanowią znakomite zamienniki powszechnie stosowanego katalizatora Karstedt'a [6]. W 2006 roku pojawiła się praca, w której udowodniono istnienie silnej korelacji pomiędzy rozmiarem NHC liganda karbenowego przyłączonego do centrum metalicznego a selektywnością procesu hydrosililowania [5d]. Na przykładzie szeregu kompleksów zawierających proste (ale różniące się mimo wszystko sterycznością) ligandy NHC wykazano, że katalizatory zawierające bardziej rozbudowane ligandy faworyzują formowanie się *anti*-Markownikowego adduktu (*E*-izomeru) ograniczając tym samym powstawanie dodatkowych produktów reakcji. Stwierdzono, że szczególne znaczenie ma rozbudowa pozycji *ortho* pierścieni aromatycznych przyłączonych do atomów azotu w ligandzie NHC. Prezentowana praca dotyczyć będzie zastosowania związków kompleksowych typu Markó posiadających tego typu budowę ligandów

karbenowych w katalitycznych metodach syntezy związków organicznych i krzemooorganicznych.

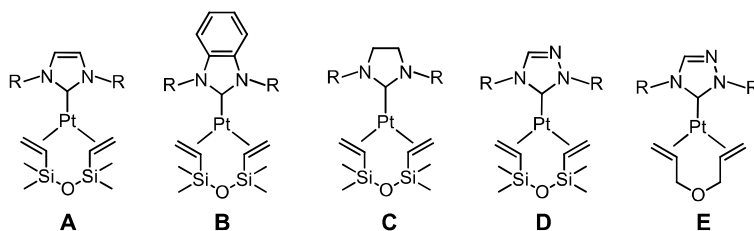
1. SYNTEZA I STRUKTURA KOMPLEKSÓW PLATYNY TYPU MARKÓ ZAWIERAJĄCYCH NHC LIGANDY KARBENOWE O WŁAŚCIWOŚCIACH SUPERSTERYCZNYCH

Do kompleksów typu Markó należy grupa związków koordynacyjnych platyny występującej na zerowym stopniu utlenienia o wzorze ogólnym [(NHC)Pt(dvtms)], w którym NHC oznacza *N*-heterocykliczny ligand karbenowy, a dvtms – tetrametylodisiloksan. Związki te są *de facto* pochodnymi powszechnie stosowanego katalizatora Karstedt'a, w którym jeden z ligandów siloksylowych zastąpiony został NHC karbenem [5] (Rys. 1):



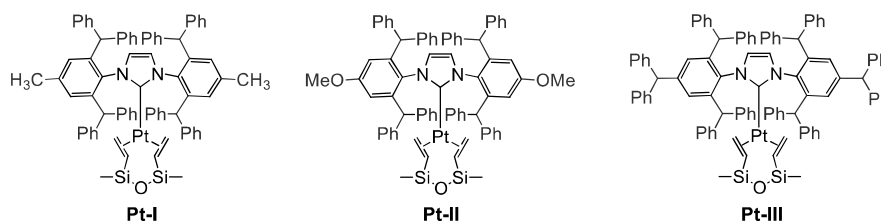
Rysunek 1. Kompleks platyny typu Markó (A) oraz katalizator Karstedt'a (B)
Figure 1. Markó-type platinum complex (A) and Karstedt catalyst (B)

Pierwszy kompleks platyny o wzorze ogólnym zaprezentowanym na Rys. 1A został otrzymany w 2002 roku przez Markó i jego współpracowników [5a]. Obecnie znanych jest wiele przykładów tego typu katalizatorów, co wynika przede wszystkim z dużej dostępności różnorodnych struktur NHC ligandów karbenowych oraz możliwości ich szerokiej modyfikacji dokonywanej poprzez zmiany podstawników występujących przy atomie bądź atomach azotu oraz zmiany rozmiaru i/lub stopnia nasycenia pierścienia cyklicznego. Najwięcej doniesień literaturowych dotyczy kompleksów zawierających ligandy imidazolowe (Rys. 2A), benzimidazolowe (Rys. 2B), imidazolinowe (Rys. 2C) czy triazolowe (Rys. 2D), choć należy tu zaznaczyć, iż do omawianej grupy katalizatorów zaliczamy także związki zawierające zmodyfikowane ugrupowanie siloksyłowe [7] (Rys. 2E):



Rysunek 2. Przykłady kompleksów typu Markó
Figure 2. Examples of Markó-type complexes

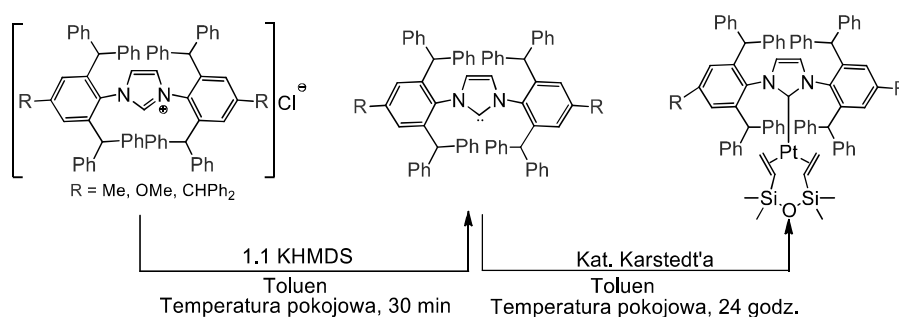
Wśród wszystkich kompleksów Markó na szczególną uwagę zasługują te, które zawierają w swej strukturze NHC ligandy o przestrzennie rozbudowanych podstawnikach zlokalizowanych w pozycjach *orto* pierścieni aromatycznych przyłączonych do atomów azotu. Jest to względnie nowa grupa związków, która na chwilę obecną ogranicza się do kilku przykładów [8] (Rys. 3):



Rysunek 3. Kompleksy typu Markó zawierające ligandy NHC o właściwościach supersterycznych
Figure 3. Markó-type complexes containing bulky NHC ligands

Związki kompleksowe przedstawione na powyższym rysunku otrzymywane są w wyniku prostej, dwuetapowej syntezy polegającej na [8]:

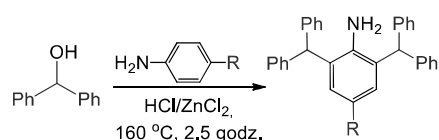
- (i) wygenerowaniu wolnego karbenu w wyniku dodania do odpowiednich prekursorów NHC ligandów karbenowych 1,1-krotnego nadmiaru heksametylodisilazanu potasu (KHMDs)
- (ii) reakcji otrzymanych ligandów karbenowych z ksylenowym roztworem katalizatora Karstedt'a przy zachowaniu równomolowej ilości platyny do wolnego karbenu. Oba etapy reakcji prowadzone są w osuszonym i odtlenionym toluenie przy zachowaniu beztlenowej i bezwodnej atmosfery gazu obojętnej (Schemat 1):



Schemat 1. Synteza kompleksów typu Markó zawierających NHC ligandy o właściwościach supersterycznych
Scheme 1. Synthesis of Markó-type complexes with bulky NHC ligands

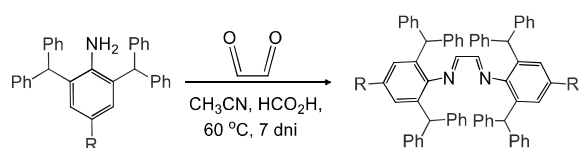
Sole imidazolowe użyte w roli prekursorów NHC karbenów niezbędne do syntezy powyższych kompleksów otrzymywane są w wyniku przekształceń organicznych dobieranych indywidualnie do ich zaplanowanej struktury. Przykładowa synteza prekursorów o silnie rozbudowanych podstawnikach występujących w pozycjach *orto* pierścieni aromatycznych przyłączonych do atomów azotu liganda karbenowego obejmuje [9]:

- (i) reakcję anilin z dostępnym handlowo difenylometanolem prowadzącą do amin aromatycznych o rozbudowanych pozycjach *orto*:



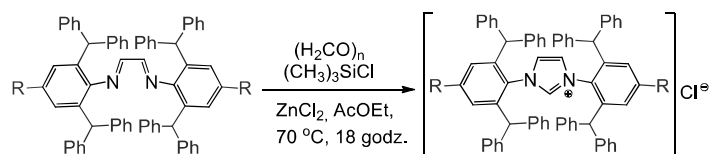
Schemat 2. Synteza pochodnych aniliny o właściwościach supersterycznych
Scheme 2. Synthesis of bulky aniline derivatives

- (ii) reakcję anilin z roztworem glioksalu prowadzącą do diimin:



Schemat 3. Synteza diimin o właściwościach supersterycznych
Scheme 3. Synthesis of bulky diimine derivatives

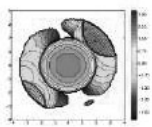
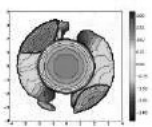
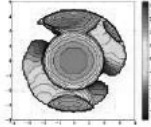
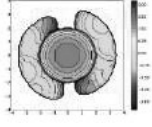
- (iii) cyklizację diimin przy użyciu paraformaldehydu i HCl lub paraformaldehydu i TMSCl:



Schemat 4. Synteza prekursorów NHC ligandów o właściwościach supersterycznych
Scheme 4. Synthesis of bulky NHC precursors

Metody generowania wolnych karbenów z otrzymanych soli zostały dobrze opisane w literaturze [10]. W przypadku syntezy kompleksów Markó z NHC ligandami o właściwościach supersterycznych proces ten można prowadzić także *in situ* w warunkach reakcji, przy użyciu zasady takiej jak KHMDS czy *t*-butanolan sodu. Katalizatory **Pt-I** – **Pt-III**, których struktury zobrazowano na Rysunku 3 zostały otrzymane z bardzo dobrymi wydajnościami izolacyjnymi sięgającymi ponad 90%. Są one bardzo łatwe w użyciu, ponieważ mają postać białych proszków i mogą być przechowywane na powietrzu przez długi czas bez obserwowanego spadku aktywności katalitycznej. Otrzymanie monokryształów tych kompleksów nie tylko potwierdziło ich strukturę, ale pozwoliło także na wyznaczenie parametrów ilościowo opisujących zatłoczenie steryczne wokół atomu centralnego (A_H i $\%V_{bur}$) (Tabela 1):

Tabela 1. Porównanie parametrów zatłoczenia sterycznego dla kompleksów z rozbudowanymi (**Pt-I** – **Pt-III**) i prostym (**IPr**) ligandem NHC
Table 1. Comparison of parameters describing steric hindrance for complexes containing bulky (**Pt-I** – **Pt-III**) and simple (**IPr**) NHC ligand

Pt-I	Pt-II	Pt-III	[(IPr)Pt(dvtms)]
$A_H = 201,6^\circ$	$A_H = 213,4^\circ$	$A_H = 215,5^\circ$	$A_H = 155^\circ$
$\%V_{bur} = 50,8\%$	$\%V_{bur} = 53,3\%$	$\%V_{bur} = 54,3\%$	$\%V_{bur} = 47,6\%$
			

IPr = 1,3-bis(2,6-diizopropylfenylo)imidazol-2-yliden

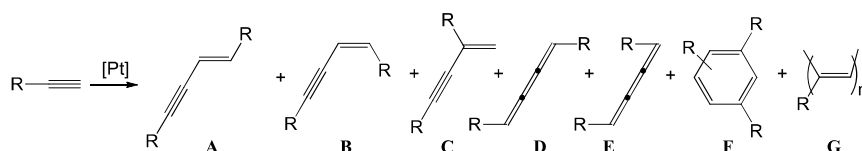
Duże wartości parametrów zatłoczenia sterycznego wokół atomu centralnego osiągnięte dla kompleksów **Pt-I** – **Pt-III** jednoznacznie dowodzą, że ligand NHC mocno otacza w nich centrum koordynacyjne powodując dużą stabilizację wysokoenergetycznych stanów przejściowych.

2. ZASTOSOWANIE KOMPLEKSÓW PLATYNY TYPU MARKÓ W KATALITYCZNEJ SYNTEZIE ZWIĄZKÓW (KRZEMO)ORGANICZNYCH

2.1. DIMERYZACJA ALKINÓW

Dimeryzacja alkinów jest znaną katalityczną metodą tworzenia wiązań węgiel-węgiel. Jest ona szczególnie wygodnym narzędziem syntezy sprzężonych 1,3-

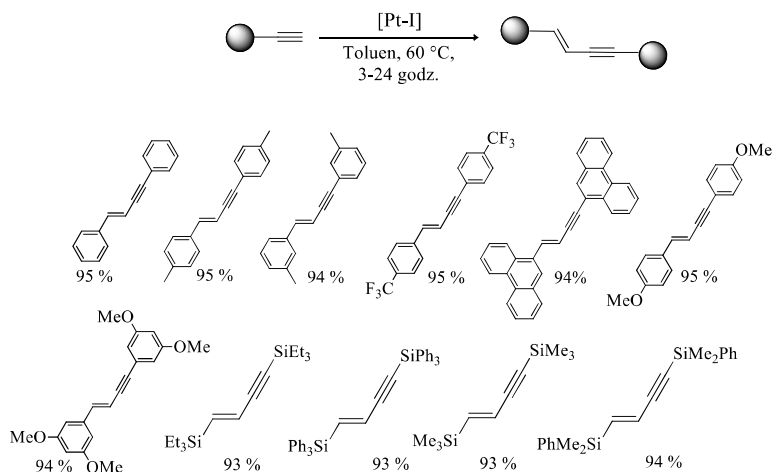
enyńów [11], które stanowią nie tylko ważne bloki budulcowe stosowane w syntezie organicznej [12] i medycynie [13], ale są także związkami wzbudzającymi zainteresowanie z uwagi na ich potencjalne właściwości fotofizyczne [14]. Mimo szeregu niewątpliwych zalet, dużym ograniczeniem tego przekształcenia jest jego mała selektywność. Problem kontroli selektywności dimeryzacji alkinów wynika z możliwości przebiegu reakcji poprzez różne mechanizmy, czego skutkiem jest powstawanie nie tylko mieszaniny regio- i/lub stereoizomerów oczekiwanych produktów (Schemat 5: A-C), ale także produktów ubocznych reakcji konkurencyjnych (Schemat 5: D-G):



Schemat 5. Dimeryzacja terminalnych alkinów
Scheme 5. Dimerization of terminal alkynes

Dimeryzacja alkinów zbadana została dla szerokiego spektrum katalizatorów metali przejściowych tj. rod, ruten czy pallad, jednak wysokowydajny i selektywny przebieg reakcji uzyskany został jedynie w pojedynczych przypadkach. Dodatkowo opracowane układy charakteryzowała mała uniwersalność oraz konieczność stosowania złożonych systemów katalitycznych, w tym mieszanin wysokowrzących rozpuszczalników, dodatków soli bądź zasad lub użycie dużych ilości drogich katalizatorów [15]. Znaczącym przełomem okazało się zastosowanie w badanym procesie kompleksów platyny zawierających silnie rozbudowane ligandy NHC [8a]. Pozwoliło to bowiem na opracowanie prostej, niezwykle wydajnej i całkowicie selektywnej metody syntezy *E*-1,4-dipodstawionych but-1-en-3-ynów (Schemat 6).

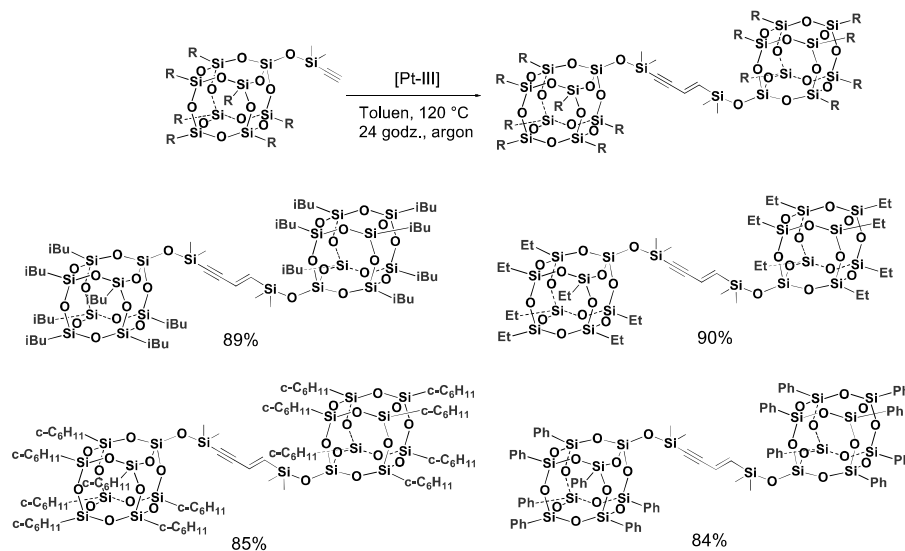
Istotne zalety tej procedury to przede wszystkim użycie prostych, handlowo dostępnych reagentów, brak konieczności stosowania jakichkolwiek dodatków w postaci soli lub zasad, niskie stężenie katalizatora, wysoka uniwersalność dla szerokiego spektrum arylo- i silylopodstawionych acetylenów, jak również wygodny w użyciu rozpuszczalnik. Warto podkreślić, że analogiczne kompleksy platyny zawierające mniej rozbudowane sterycznie NHC karbeny nie wykazują żadnej aktywności katalitycznej w omawianym procesie, co jednoznacznie wskazuje na duży wpływ stereoelektronowych właściwości ligandów NHC na reaktywność kompleksów typu Markó.



Schemat 6. Dimeryzacja terminalnych arylo- i silyloacetylenów katalizowana przez kompleks **[Pt-I]**

Scheme 6. Dimerization of terminal aryl- and silylacetylenes catalysed by **[Pt-I]**

Niezwykle interesującym doniesieniem literaturowym jest także publikacja opisująca wykorzystanie opracowanej metody syntetycznej do funkcjonalizacji etynylosiloksydostawionych silseskwioxanów typu T₈ [8b] (Schemat 7):



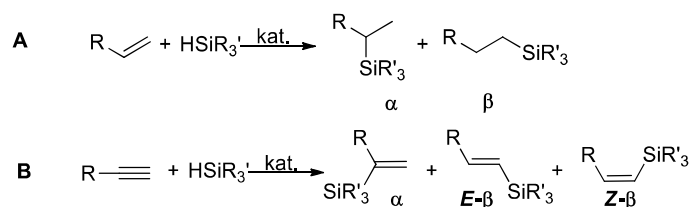
Schemat 7. Dimeryzacja etynylosiloksydostawionych silseskwioxanów katalizowana przez **[Pt-III]**

Scheme 7. Dimerization of ethynyl-substituted siloxysilsequioxanes catalysed by **[Pt-III]**

Związki tego typu wzbudzają ogromne zainteresowanie naukowców i ludzi przemysłu z uwagi na ich cenne właściwości fizykochemiczne [16] przekładające się na szeroki potencjał aplikacyjny [17]. Zgodnie z naszą wiedzą tego typu materiały nie zostały jak dotąd otrzymane innymi metodami.

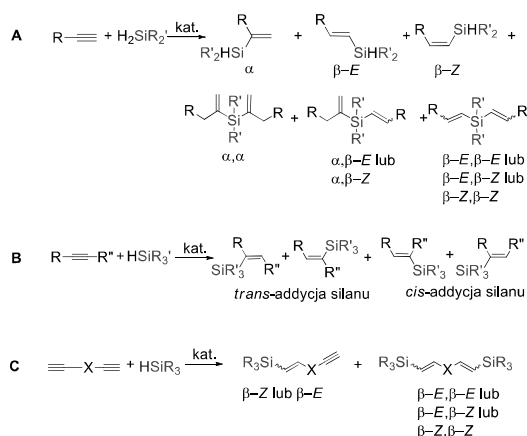
2.2. HYDROSILILOWANIE ZWIĄZKÓW NIENASYCONYCH ZA POMOCĄ SILANÓW

Hydrosililowanie jest przekształceniem chemicznym polegającym na addycji wiązania Si-H do wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel (C=C i C≡C), węgiel-heteroatom (C=O, C=N) lub heteroatom-heteroatom (N=N, N=O) [18]. Proces ten jest szeroko wykorzystywany w syntezie podstawionych silanów i siloksanów, a także stanowi ważną metodę wiązania funkcjonalizowanych poliwdorosiloksanów z poliwinylsiloksanami w wyniku czego tworzą się trójwymiarowe sieci silikonowe. Podobnie jak w przypadku dimeryzacji alkinów, największym ograniczeniem reakcji hydrosililowania jest kontrola jej selektywności, jak również formowanie się koloidalnych metali zanieczyszczających finalne produkty. W wyniku hydrosililowania alkenów bądź alkinów trójpodstawionymi silanami mogą powstawać dwa (Schemat 8A) lub trzy (Schemat 8B) izomery pożądanego produktu, którym często towarzyszą produkty konkurencyjnych reakcji tj. dehydrogenujące sililowanie, izomeryzacja, uwodornienie, oligomeryzacja i polimeryzacja olefin czy redystrybucja silanu [17 d]:



Schemat 8. Hydrosililowanie alkenów (A) i alkinów (B) trzeciorzędowymi silanami
 Scheme 8. Hydrosilylation of alkenes (A) and alkynes (B) with tertiary silanes

Kontrola selektywności omawianej reakcji komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku użycia drugorzędowych silanów (Schemat 9A), niesymetrycznych alkinów wewnętrznych (Schemat 9B) bądź związków zawierających więcej niż jedno wiązanie wielokrotne (Schemat 9C). W takich przypadkach wzrasta bowiem liczba potencjalnych produktów możliwych do otrzymania w wyniku tego przekształcenia:

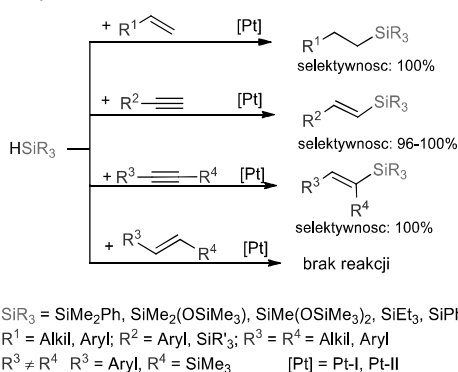


Schemat 9. Hydrosililowanie alkinów drugorzędowymi silanami (A), hydrosililowanie niesymetrycznych alkinów wewnętrznych (B), hydrosililowanie związków wielonienasyconych (C)

Scheme 9. Hydrosilylation of alkynes with secondary silanes (A), hydrosilylation of unsymmetrical internal alkynes (B), hydrosilylation of multi unsaturated compounds (C)

2.2.1. Hydrosililowanie alkenów i alkinów trójpodstawionymi silanami

Addycja trójpodstawionych silanów do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel jest zdecydowanie najlepiej poznanym rodzajem hydrosililowania. Proces ten został przebadany dla szerokiej gamy katalizatorów metali przejściowych, ale bezsprzecznie najlepsze wyniki uzyskano stosując kompleksy platyny zawierające NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych [19]. Udowodniono, że katalizatory te pozwalają na wysokowydajny i praktycznie całkowicie selektywny przebieg reakcji addycji trójpodstawionych silanów zarówno do terminalnych alkenów i alkinów, jak i do wewnętrznych, symetrycznych i niesymetrycznych acetylenów:



Schemat 10. Hydrosililowanie terminalnych oraz wewnętrznych alkenów i alkinów silanami trzeciorzędowymi w obecności [Pt-I] i [Pt-II]

Scheme 10. Hydrosilylation of terminal and internal alkenes and alkynes with tertiary silanes catalysed by [Pt-I] and [Pt-II]

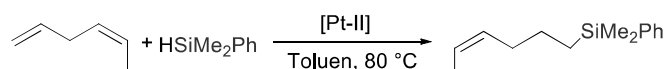
Procesy te przebadane zostały dla całego spektrum reagentów, co jednoznacznie dowodzi, że przedstawiona metoda jest niezwykle uniwersalna. Nie odnotowano jedynie postępu reakcji w przypadku użycia wewnętrznych alkenów. Opracowane procedury charakteryzuje cały szereg zalet. Pozwalają one na prowadzenie reakcji w bardzo łagodnych warunkach, tj. w niskich temperaturach i bez użycia rozpuszczalnika, co jest istotne zwłaszcza z przemysłowego punktu widzenia. Niewielkie, a w przypadku alkenów śladowe ilości stosowanych katalizatorów oraz możliwość prowadzenia reakcji bez konieczności uprzedniej jego aktywacji podkreślają ekonomiczną i ekologiczną rangę tych układów katalitycznych. Ogromnie ważnym atutem prezentowanej metodologii jest praktycznie ilościowa wydajność produktów, niezwykle wysoka lub całkowita chemo-, regio- i stereoselektywność procesu oraz brak wydzielania się koloidalnej platyny zanieczyszczającej produkty, co znacznie upraszcza i skraca czas izolacji finalnych materiałów.

2.2.2. Hydrosililowanie terminalnych alkinów drugorzędowymi silanami

Addycja drugorzędowych silanów do wiązania potrójnego węgiel-węgiel jest procesem w wyniku którego powstaje ważna grupa związków krzemooorganicznych jakimi są mono- i dialkenylopodstawione silany [20]. Związki te stanowią liczne bloki budulcowe w syntezie organicznej, gdyż mogą być dalej modyfikowane za pomocą wielu przekształceń chemicznych [21]. Liczba raportów dotyczących hydrosililowania alkinów drugorzędowymi silanami jest bardzo ograniczona, a selektywny przebieg tego procesu opisany został w zaledwie kilku przypadkach [22]. Ponadto najczęściej przedstawiany jest jedynie produkt addycji pierwszego wiązania Si-H do wiązania nienasyconego, a możliwość dalszego przyłączania kolejnych cząsteczek acetyleny do silanu nie jest szerzej dyskutowana. Ta znikoma ilość doniesień literaturowych ukazujących możliwość względnej kontroli omawianego procesu wynika głównie z faktu, że zastosowanie drugorzędowych silanów zwiększa znacząco liczbę potencjalnych produktów możliwych do otrzymania. Jedyne katalizatorami, które pozwalają na szerokie sterowanie przebiegiem omawianego procesu są tak naprawdę kompleksy platyny zawierające NHC ligandy karbenowe o właściwościach supersterycznych [23]. Aktywność tych kompleksów zbadana została dla szerokiej gamy reagentów użytych w różnych stosunkach molowych. Pozwoliło to na opracowanie uniwersalnych metod syntezy różnorodnych *E*- β alkenylosilanów (Schemat 11A), jak również *E,E*-dialkenylo pochodnych krzemooorganicznych (Schemat 11B). NHC kompleksy platyny zawierające silnie rozbudowane ligandy karbenowe znalazły również zastosowanie w procesie podwójnego hydrosililowania prowadzonego w wersji

selektywnego otrzymywania produktów pojedynczego i wielokrotnego podstawienia. Do roku 2019 literatura naukowa donosiła jedynie o pojedynczych przypadkach hydrosililowania dienów [24] i diynów [25] nie poruszając w nich kwestii selektywności mono- i difunkcjonalizacji bądź jednoznacznie wskazując na brak możliwości uzyskania wyłącznie produktu monopodstawienia [26]. W ostatnich latach omawiany proces został dość dobrze zbadany dla supersterycznych kompleksów typu Markó [27]. Okazało się, iż opracowane przy ich udziale systemy reakcyjne znakomicie nadają się do tego typu funkcjonalizacji. Udowodniono, że sterując stosunkiem molowym reagentów i/lub temperaturą reakcji można w znacznym stopniu wpływać na rodzaj powstających produktów. Uniwersalność metody potwierdzona została dla bogatej gamy związków nienasyconych, w tym dienów zawierających zarówno terminalne, jak i wewnętrzne wiązania podwójne węgiel-węgiel, diynów czy enynów posiadających różną lokalizację wiązań wielokrotnych. Ta niezwykle różnorodność opisanych w literaturze reagentów reprezentujących *de facto* różne klasy związków chemicznych narzuca konieczność ich indywidualnego omówienia. Poniżej przedstawione zostaną więc jedynie wybrane przykłady, których celem jest zarysowanie możliwości jakie daje zastosowanie kompleksów platyny z silnie rozbudowanymi ligandami NHC w procesie hydrosililowania związków wielonienasyconych.

Reakcja hydrosililowania prowadzona w obecności rozbudowanych sterycznie kompleksów typu Markó znalazła zastosowanie w funkcjonalizacji dienów, przy czym przebieg takiej modyfikacji uzależniony był od lokalizacji wiązań wielokrotnych. Wykazano bowiem, iż wewnętrzne wiązania podwójne węgiel-węgiel nie ulegają powyższemu przekształceniu nawet przy zastosowaniu drastycznych warunków reakcji. W związku z tym proces hydrosililowania dienów zawierających tylko jedno terminalne wiązanie nienasycone prowadzi wyłącznie do produktu monopodstawionego, niezgodnego z regułą Markownikowa (Schemat 12):

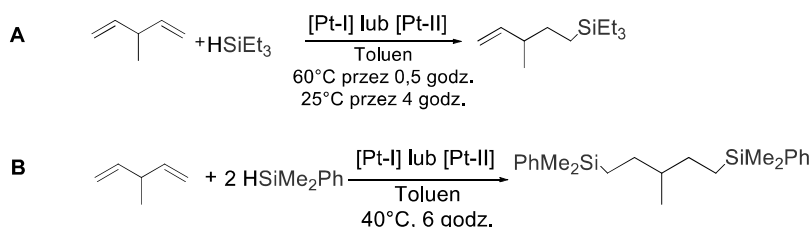


Schemat 12. Hydrosililowanie dienu zawierającego terminalne i wewnętrzne wiązanie podwójne węgiel-węgiel z HSiMe₂Ph

Scheme 12. Hydrosilylation of dien containing terminal and internal double bond with HSiMe₂Ph

Nieco inny przebieg ma reakcja z udziałem dienów nie posiadających wewnętrznych wiązań wielokrotnych. W takim przypadku kontrola selektywności reakcji jest znacznie trudniejsza, ponieważ oba ugrupowania w jednakowy sposób predysponują do przeprowadzanej modyfikacji. Podane w literaturze przykłady

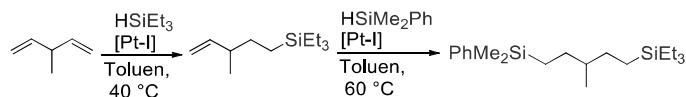
potwierdzają jednak, że odpowiedni dobór układu reakcyjnego umożliwi syntezę pożądaných produktów (Schemat 13):



Schemat 13. Mono-hydrosylilowanie (**A**) i bis-hydrosylilowanie (**B**) dienu terminalnego trzeciorzędowym silanem

Scheme 13. Mono-hydrosilylation (**A**) and bis-hydrosilylation (**B**) of dien containing two terminal double bonds with tertiary silane

Sterując odpowiednio stosunkiem molowym reagentów możliwe jest przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia się prawie wyłącznie produktu pojedynczego (Schemat 13A) lub podwójnego podstawienia (Schemat 13B). Niezależnie jednak od stopnia modyfikacji, w obu przypadkach otrzymywane są jedynie addukty *anty*-Markownikowe. Możliwość selektywnego mono-hydrosylilowania dienów trójpodstawionymi silanami pozwoliła także na syntezę szeregu niesymetrycznie bis-silylowanych produktów. Przykład takiej reakcji zobrazowano na Schemacie 14:



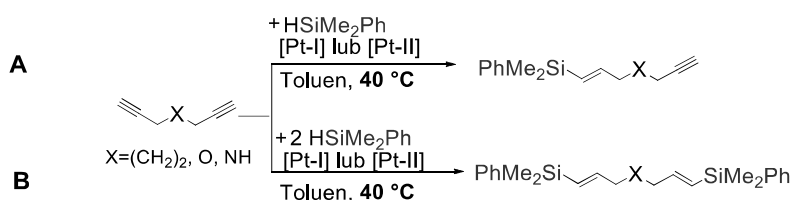
Schemat 14. Niesymetryczne bis-hydrosylilowanie dienu terminalnego za pomocą trzeciorzędowych silanów

Scheme 14. Unsymmetrical bis-hydrosilylation of dien containing two terminal double bonds with tertiary silane

Tego typu podwójna funkcjonalizacja może być prowadzona w wersji *one-pot*, bez konieczności izolacji produktu pośredniego, co jest dużym atutem w perspektywie jej powszechnego wykorzystania.

Diny to kolejna grupa związków ulegająca modyfikacji w oparciu o proces hydrosylilowania katalizowany kompleksami platyny z silnie rozbudowanym ligandem NHC. Podobnie jak w przypadku dienów, użycie równomolowych ilości diynu i silanu skutkuje selektywnym formowaniem się izomeru β -*E* produktu monopodstawienia (Schemat 15A). Jedynie w przypadku diynów zawierających heteroatomy oprócz głównego produktu tworzą się śladowe

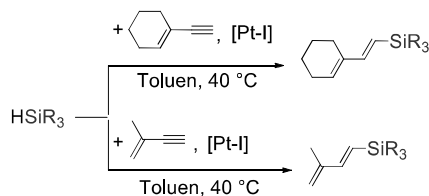
ilości produktu bis-hydrosylilowania (do 4%). Zastosowanie dwukrotnego nadmiaru silanu w stosunku do diynu prowadzi z kolei do selektywnego otrzymania bis-sililowanego produktu typu β -*E*, β -*E* (Schemat 15B):



Schemat 15. Mono-hydrosylilowanie (**A**) i bis-hydrosylilowanie (**B**) diynów terminalnych trzeciorzędowym silanem

Scheme 15. Mono-hydrosilylation (**A**) and bis-hydrosilylation (**B**) of diynes containing two terminal triple bonds with tertiary silane

W ostatnich latach NHC kompleksy typu Markó zostały po raz pierwszy zastosowane w hydrosylilowaniu enynów za pomocą trójpodstawionych silanów. Badania prowadzone były zarówno z użyciem 1,3-enynów, jak również izolowanego α,ω -enynu, co pozwoliło określić wpływ lokalizacji wiązań wielokrotnych na przebieg reakcji. W przypadku substratów zawierających wewnętrzne bądź geminalne wiązania podwójne węgiel-węgiel, addycja silanu miała miejsce jedynie do terminalnego wiązania potrójnego (Schemat 16):

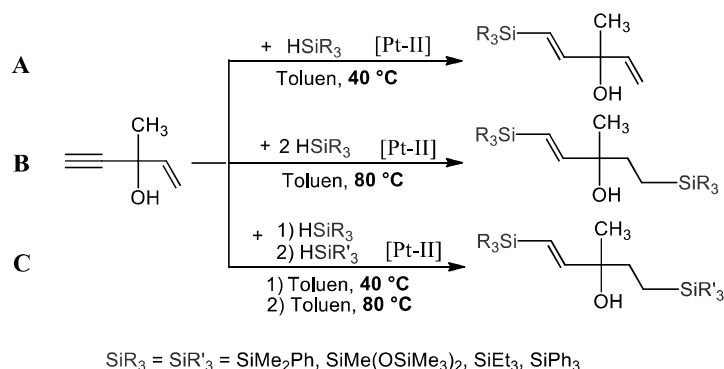


Schemat 16. Hydrosylilowanie enynów silanami trzeciorzędowymi

Scheme 16. Hydrosilylation of enynes with tertiary silanes

Niezależnie od zastosowanego silanu produkt reakcji każdorazowo występował w postaci izomeru o geometrii *E* wokół nowo wytworzonego wiązania podwójnego węgiel-węgiel. W zoptymalizowanych układach reakcyjnych proces ten przebiegał w sposób ilościowy. Niezwykle zadowalające rezultaty otrzymano także dla enynów zawierających jedynie terminalne ugrupowania nienasycone. Katalizatory platyny z rozbudowanymi ligandami NHC umożliwiły bowiem całkowitą kontrolę procesu. Udowodniono, iż sterując temperaturą reakcji i stosunkiem molowym

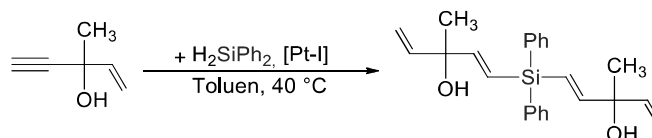
reagentów można w sposób selektywny modyfikować jedynie wiązanie potrójne (Schemat 17A) lub oba wiązania nienasycone uzyskując zarówno symetryczne (Schemat 17B), jak i niesymetryczne (Schemat 17C) produkty bis-hydrosililowania:



Schemat 17. Mono-hydrosililowanie (A) oraz symetryczne (B) i niesymetryczne (C) bis-hydrosililowanie izolowanego enynu trzeciorzędowymi silanami

Scheme 17. Mono-hydrosilylation (A) and symmetrical (B) and unsymmetrical (C) bis-hydrosilylation of isolated enyne with tertiary silanes

Ciekawym przykładem zastosowania supersterycznych kompleksów platyny jest także stereoselektywna synteza tetraenów oparta o proces hydrosililowania enynów z drugorzędowymi silanami (Schemat 18). Wbrew pozorom, funkcjonalizacja tego typu jest prosta z uwagi na różną temperaturę, w jakiej poszczególne typy wiązań wielokrotnych ulegają reakcji addycji.



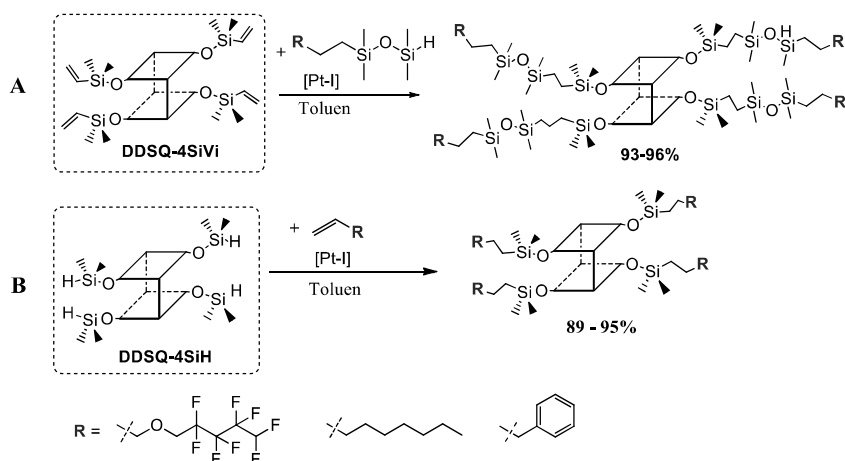
Schemat 18. Hydrosililowanie izolowanego enynu drugorzędowymi silanami

Scheme 18. Hydrosilylation of isolated enyne with secondary silanes

Metodologia ta otwiera możliwość uzyskania wysoce sprzężonych związków π -elektronowych, które można stosować jako organiczne sondy fluorescencyjne, urządzenia elektroluminescencyjne lub materiały optyczne [28]. Ponadto otrzymany produkt zawierający końcowe nienasycone wiązania może być dalej funkcjonalizowany za pomocą szeregu znanych przekształceń chemicznych, tj. metateza, sprzężanie sililujące czy sprzężanie Hecka.

2.2.4. Hydrosylilowanie czterofunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker trójpodstawionymi silanami

W ostatnim czasie proces hydrosylilowania prowadzony w obecności kompleksów platyny zawierających rozbudowane NHC ligandy karbenowe został wykorzystany do funkcjonalizacji czterofunkcyjnych oligomerycznych silseskwioksanów typu double-decker [29]. Badania prowadzono na pochodnych krzemorganicznych posiadających w swojej budowie cztery wiązania Si-H (DDSQ-4OSiH) (Schemat 19A) lub cztery wiązania winylowe (DDSQ-4OSiVi) (Schemat 19B), co dało możliwość znaczącego rozszerzenia palety testowanych reagentów. W roli partnerów reakcji użyto zarówno olefiny (m.in. eter 5-allilo-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentylowy, 1-okten, allilobenzen, styren i jego pochodne), jak również niesymetryczne disiloksany o różnorodnych właściwościach elektronowych.



Schemat 19. Hydrosylilowanie DDSQ-4OSiH (A) i DDSQ-4OSiVi (B) olefinami
 Scheme 19. Hydrosilylation of DDSQ-4OSiH (A) and DDSQ-4OSiVi (B) with olefins

Ze względu na dużą masę molową reagentów postęp reakcji w czasie kontrolowano za pomocą analizy spektroskopowej FT-IR *in situ*. Umożliwiło to śledzenie zmian stężenia silseskwioksanów w czasie na podstawie obserwacji zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H widocznych na widmach mieszaniny reakcyjnej przy 900 cm^{-1} . Badania prowadzono dla szeregu katalizatorów metali przejściowych, w tym kompleksów platyny ($[\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3]$, $[(\text{NHC})\text{Pt}(\text{dvtms})]$, rodu $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh})_3]$ i irydu ($[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$). Niezależnie od rodzaju użytych reagentów kompleksy platyny okazały się najbardziej efektywnymi systemami katalitycznymi prowadzącymi do ilościowego

otrzymania oczekiwanych produktów. Ponadto, w wielu przypadkach wykazano przewagę kompleksu typu Markó nad katalizatorem Karstedt'a przejawiającą się m.in. znaczącym skróceniem czasu reakcji. Opracowane procedury pozwalają na selektywne formowanie się wyłącznie produktów β -hydrosililowania. Stanowią one nową generację pochodnych silseskwioksanów typu double-decker, co jest niezmiernie istotne w kontekście ich szerokiego zastosowania jako materiały optoelektroniczne, polimeryczne czy biomedyczne.

UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione kompleksy typu Markó znalazły zastosowanie w reakcjach dimeryzacji i hydrosililowania szerokiego spektrum substratów. Wprowadzenie do kompleksów platyny ligandów NHC o właściwościach supersterycznych pozwoliło na znaczące zwiększenie aktywności katalizatorów i wpłynęło na większą kontrolę selektywności testowanych reakcji. Dzięki temu możliwe było opracowanie efektywnych metod syntezy szerokiej gamy produktów (krzemo)organicznych. Szczególnie ciekawe i z całą pewnością niezwykle perspektywiczne jest zastosowanie otrzymanych katalizatorów zarówno do syntezy pochodnych silseskwioksanowych, jak i do związków zawierających układy sprzężonych wiązań wielokrotnych.

PODZIĘKOWANIE

Patrycja Żak dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu SONATA finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2016/23/D/ST5/00417).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] a) F. Glorius, (Ed.) *N-heterocyclic carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, 2007; b) S. Diez-González, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874; c) S.P. Nolan, (Ed.) *N-heterocyclic carbenes: Efficient Tools for Organometallic Synthesis*, Wiley-VCH, 2014.
- [2] a) A. Poater, L. Cavallo, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1155; b) F. Izquierdo, S. Manzini, S.P. Nolan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14926; b) S. Dierick, D.F. Dewez, I.E. Markó, *Organometallics*, 2014, **33**, 677.
- [3] a) Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens E.D.; Nolan, S.P., *Organometallics*, 1999, **18**, 2370; b) A.C. Hillier, W.J. Sommer, B.S. Yong, J.L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*, 2003, **22**, 4322; c) H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 841.
- [4] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragodne, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **13**, 1759.
- [5] a) I.E. Markó, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J. Declercq, *Science*, 2002, **298**, 204; b) I. E. Markó, S. Sterin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1429; c) G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Briere, G. Michaud, S. Sterin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq,

- D. Chapon, I.E. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 6156; d) G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I.E. Markó, *Organometallics*, 2006, **25**, 1881; e) J.J. Dunsford, K.J. Cavell, B. Kariuki, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 188; f) G.F. Silbestri, J.C. Flores, E. de Jesffls, *Organometallics*, 2012, **31**, 3355; g) A.M. Ruiz-Varilla, E.A. Baquero, G.F. Silbestri, C. Gonzalez-Arellano, E. de Jesffls, J.C. Flores, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 18360.
- [6] B.D. Karstedt, General Electric Company, US3775452A, 1973.
- [7] G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, F. Lucaccioni, B. Tinant, J. Wouters, I.E. Markó, *Organometallics*, 2007, **26**, 5731.
- [8] a) P. Żak, M. Bolt, J. Lorkowski, M. Kubicki, C. Pietraszuk, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 3627; b) P. Żak, M. Bolt, B. Dudzic, M. Kubicki, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2657.
- [9] M. Hanz, J. Lorkowski, A. Demonceau, L. Deladue, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 2318.
- [10] M. Malinowska, A. Hryniewicka, *Wiadomości Chemiczne*, 2015, **69**, 3.
- [11] a) S.E. Garcia-Garrido, w: *Modern Alkyne Chemistry*, Wiley-VCH, 2015, 301; b) B.M. Trost, J.T. Masters, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2212-2238.
- [12] X.L. Meng, T. Liu, Z.W. Sun, J.C. Wang, F.Z. Peng, Z.H. Shao, *Org. Lett.*, 2014, **16**, 3044.
- [13] M. Yamaguchi, H.J. Park, S. Ishizuka, K. Omata, M. Hirama, M., *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 5015.
- [14] a) Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5592; b) H. Katayama, M. Nakayama, T. Nakano, C. Wada, K. Akamatsu, F. Ozawa, *Macromolecules*, 2004, **37**, 13-17.
- [15] a) Ch. Yang, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 591; b) A. Coniglio, M. Basetti, S.E. Garcia Garrido, J. Gimeno, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 148.
- [16] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2081.
- [17] C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer, London-New York, 2011.
- [18] a) B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374; b) B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943; c) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, w: *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, (Ed. B. Marciniec), Springer, Berlin, 2009, 410.
- [19] P. Żak, M. Bolt, M. Kubicki, C. Pietraszuk, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 1903.
- [20] D.S.W. Lim, E.A. Anderson, *Synthesis*, 2012, **44**, 983.
- [21] a) R.B. Miller, G. McGarvey, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 4424; b) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 918; c) M. Nagao, K. Asano, K. Umeda, H. Katayama, F. Ozawa, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10511.
- [22] a) C. Conifer, C. Gunanathan, T. Rinesch, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 333; b) J. Guo, Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1; c) H. Wen, X. Wan, Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **21**, 6319.
- [23] P. Żak, M. Bolt, C. Pietraszuk, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 40016.
- [24] a) J.V. Crivello, D. Bi, *Polym Chem.*, 1994, **32**, 683; b) C. Chen, M.B. Hecht, A. Kavara, W.W. Brennessel, B.Q. Mercado, D.J. Weix, P.L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13244; c) J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 290.
- [25] a) T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Chem. Commun.*, 2007, 2627; b) C. Confier, C. Gunanathan, T. Rinesch, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 333; c) J. Walkowiak, K. Salamon, A. Franczyk, K. Stefanowska, J. Szyling, I. Kownacki, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 4, 2358.
- [26] A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2004, **0**, 2245-2250.
- [27] P. Żak, M. Bolt, C. Pietraszuk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2455.

- [28] a) A.K. Singh, M. Darshi, S. Kanvah, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 464;
b) A.C. Grimsdale, K.L. Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 897.
- [29] J. Duszczyk, K. Mituła, R. Januszewski, P. Żak, B. Dudziec, B. Marciniak, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 1086.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 grudnia 2020 r.