

**SYNTEZA I ZASTOSOWANIE
STYRYLOPOCHODNYCH ARENÓW, KARBAZOLU
I FERROCENU W PROJEKTOWANIU
E-STEREOREGULARNYCH
KRZEMOORGANICZNYCH MATERIAŁÓW
HYBRYDOWYCH**

SYNTHESIS AND APPLICATION OF STYRYL
DERIVATIVES OF ARENES, CARBAZOL
AND FERROCENE FOR DESIGNING
E-STEREOREGULAR ORGANOSILICON HYBRID
MATERIALS

Mariusz Majchrzak

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

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Synteza styryloarenów, styrylo pochodnych tiofenu, karbazolu i ferrocenu na drodze reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura (SM)

1.1. Mono- i distyryloareny

1.2. Mono- i distyrylokarbazole

1.3. Mono- i distyryloferroceny

2. Synteza stereoregularnych krzemooorganicznych materiałów hybrydowych na drodze reakcji silylującego sprzęgania – sprzęgania Marcińca (SC).

2.1. Krzemooorganiczne materiały hybrydowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Mariusz Majchrzak prof. uczelni jest absolwentem Wydziału Chemicznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Studia chemiczne o specjalności chemii środowiska ukończył w roku 1997. W czasie studiów odbył w ramach programu 'Tempus' sześciomiesięczny staż w grupie Prof. Mikele Aresty na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Bari w Włoszech. Pracę doktorską związaną z syntezą i badaniem właściwości fotochemicznych stereoregulanych polimerów krzemoorganicznych obronił w 2003 pod kierunkiem Prof. Bogdana Marcińca i w tym samym roku rozpoczął pracę jako adiunkt w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej. W latach 2006-2007, będąc stypendystą Fundacji Marie Curie (6PR), odbył staż podoktorski w zespole badawczym dr Ezata Khosravi na Wydziale Chemii Materiałów Uniwersytetu w Durham UK pracując nad katalitycznymi układami samonaprawiającymi się (*Self-healing Systems*). W 2018 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych. Jego zainteresowania naukowe obejmują zastosowanie szeroko rozumianej katalizy w kontrolowanej syntezie dedykowanych materiałów organicznych i krzemoorganicznych oraz badaniem ich właściwości.



<https://orcid.org/0000-0001-5409-7555>

ABSTRACT

The potential for expanding the variety of catalytic methods for carbon-carbon bond formation is being currently explored in many research centres all over the world. An increasing use of selected *d*-block metals as catalysts in the synthesis has brought new methods of functionalization of organic and organometallic compounds of great importance for development of polymer chemistry and organic chemical technology [5, 6]. This work describes very precise and controlled catalytic transformations as useful tools for the synthesis of new *E*-conjugated organic, organosilicon molecular and polymeric compounds. The combination of Suzuki-Miyaura coupling and silylative coupling reactions as a simple and efficient method is established for designing new *E*-stereoregular hybrid materials in the presence of well-defined transition metal (TM) catalysts. All presented compounds can be interesting precursors for a further functionalization that may significantly increase the possibility of their application in the design and synthesis of new functional materials.

Keywords: catalysis, Suzuki coupling, silylative coupling, hybrid materials, polymers

Słowa kluczowe: kataliza, sprzęganie Suzuki, sililujące sprzęganie, materiały hybrydowe, polimery

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ar	– aryl
BrFc	– 1-bromoferrocen
dba	– dibenzylidenoaceton
Cy	– cykloheksyl
DFT	– teoria funkcjonu gęstości
EtOH	– alkohol etylowy
EL	– elektroluminescencja
HOMO	– najwyższy zajęty orbital molekularny
iPr	– <i>izo</i> -propyl
LUMO	– najniższy zajęty orbital molekularny
Me	– metyl
OAc	– octan
(HO) ₂ BFc	– kwas boronowy ferrocenu
o-tol	– 2-metylofenyl
OTf	– trifluorometylosulfonowa
OLED	– organiczna dioda elektroluminescencyjna
Ph	– fenyl
PPV	– poli(<i>p</i> -fenylowinylen)
r.t.	– temperatura pokojowa
SM	– Suzuki-Miyaura
SC	– sililujące sprzężenie
SCP	– polimeryzacja na drodze sililującego sprzężenia
WOLED	– biała organiczna dioda elektroluminescencyjna

WPROWADZENIE

Zastosowanie reakcji katalitycznych w stereokontrolowanej syntezie organicznej i krzemoorganicznej doprowadziło do szybkiego rozwoju katalizy w chemii materiałów i związków makromolekularnych. Przemiany katalityczne prowadzące do tworzenia wiązania węgiel-węgiel (C-C) katalizowane kompleksami metali przejściowych umożliwiają otrzymanie bardzo złożonych związków wielofunkcyjnych w prostszy sposób niż w standardowych wieloetapowych metodach syntezy organicznej [1-4]. Coraz szersze, powszechniejsze stosowanie wybranych kompleksów metali bloku *d* w syntezie, dało początek opracowaniu nowych metod funkcjonalizowania związków organicznych i metaloorganicznych o ogromnym znaczeniu dla rozwoju chemii polimerów i technologii organicznej [5, 6]. Do znanych procesów katalitycznych stosowanych we współczesnej syntezie, prowadzonych w obecności kompleksów metali takich jak pallad czy nikiel, należą procesy sprzęgania zachodzące z udziałem związków cynku (Negishi) [7], krzemu (Hiyamy) [8], boru (Suzuki-Miyaura) [9, 10], cyny (Stille'a) [11] czy też halogenów arylowych (Hecka) [12]. W ostatnim czasie również reakcja sililującego sprzęgania [13] zdobywa coraz większe zastosowanie w tworzeniu nowych związków, materiałów oraz półproduktów do przemian organicznych w układach 'one-pot' lub następczych [14]. Niewątpliwą zaletą reakcji katalitycznych jest ich znaczna tolerancja na obecność różnorodnych grup funkcyjnych występujących w modyfikowanej cząsteczce.

Sporym wyzwaniem stało się opracowanie selektywnych procesów katalitycznych w celu otrzymania nowych, rozbudowanych mono- i distyryloarenów zawierających fragmenty arylenowe, takie jak: fenyłowe, naftalenowe, antracenyłowe, pyrenowe, fluorobenzenowe oraz mono- i distyryłpochodne tiofenu, karbazolu czy ferrocenu powstających na drodze tworzenia wiązania węgiel-węgiel $>C_{sp}-C_{sp}<$ w reakcji Suzuki-Miyaura (SM) oraz zastosowania ich z wykorzystaniem reakcji Sililującego Sprzęgania (SC), jako głównych elementów budulcowych w regio-, stereo-selektywnej syntezie sprzężonych, mało- i wielkocząsteczkowych związków krzemoorganicznych.

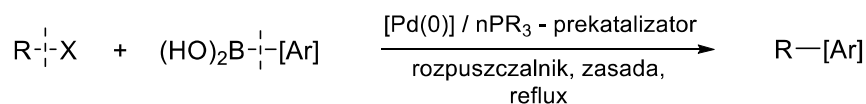
Dopracowując warunki reakcji, w pełni kontrolując selektywność oraz całkowitą konwersję substratów, przy zastosowaniu aktywnych katalizatorów palladu(0) i rutenu(II) można wyeliminować powstawanie produktów ubocznych. W ten sposób możemy znacząco wpłynąć na łatwość otrzymaniażądanego produktu końcowego.

1. SYNTEZA STYRYLOARENÓW, STYRYLOPOCHODNYCH TIOFENU, KARBAZOLU I FERROCENU NA DRODZE REAKCJI SPRZĘGANIA SUZUKI-MIYAUURA (SM)

1.1. MONO- I DISTYRYLOARENY

Monostyrylo- i distyryłpochodne związki organicznych mają ogromny potencjał aplikacyjny w otrzymywaniu szeroko rozumianych materiałów

sprzężonych lub modyfikacji już istniejących. Różnorodność i liczba pierścieni aromatycznych zawierających lub nie heteroatomy takie jak azot czy siarka, wymusiła dobór odpowiednich warunków reakcji począwszy od rodzaju katalizatora czy rodzaju zasady do typowych parametrów przemian katalitycznych takich jak temperatura, czas trwania reakcji oraz ilość katalizatora. W celu otrzymania wspomnianych olefin zastosowano, odkrytą przez dwóch japońskich chemików Akira Suzuki i Norio Miyaury, bardzo użyteczną reakcję sprzężenia zwaną sprzężaniem Suzuki-Miyaury [15]. Ten katalityczny proces zachodzi pomiędzy związkami boroorganicznymi zawierającymi ligand arylowy lub nienasycony typu: $[\text{Ar}]-\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{B}(\text{OH})_2$ a halogenkami aryłowymi czy też triflatami, katalizowany kompleksami palladu na zerowym stopniu utlenienia [16], (Schemat 1).

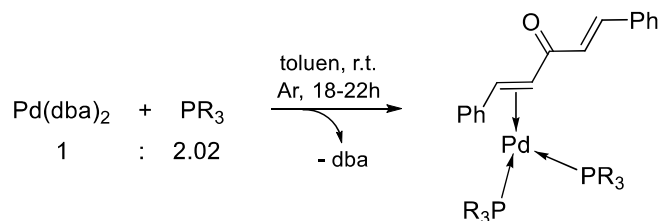


R = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{HC}=\text{CH}-$, $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ lub aryl-,
 X = I, Br, OTf; [Ar] = aryl; n = 0-3,

Schemat 1. Ogólne równanie reakcji sprzężenia Suzuki-Miyaury
 Scheme 1. The general equation of the Suzuki-Miyaury coupling reaction

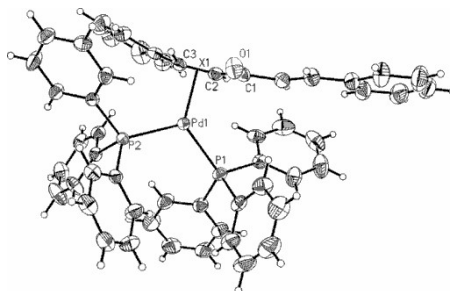
Powszechnie jest ona stosowana do rozbudowy szkieletu węglowego. Reakcja odgrywa szczególnie duże znaczenie w otrzymywaniu podstawionych bifenyli, pochodnych styrenu oraz polialkenów [17]. W większości przypadków reakcja halogenków arylowych z różnymi nukleofilami katalizowana jest podstawowym układem katalitycznym złożonym z 2-5% komercyjnie dostępnych katalizatorów palladowych takich jak $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ czy $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ z co najmniej podwójną ilością fosfiny [18-23]. W ten sposób zostaje wygenerowany 'in situ' rzeczywisty aktywny katalizator procesu. Rodzaj dodawanej fosfiny, jej wielkość, czyli zawada przestrzenna (określana, jako steryczność), charakter elektronodonorowy lub elektroakceptorowy mają bezpośredni wpływ na chemo-, regio-selektywność, a także wydajność reakcji sprzężenia typu Suzuki [24-33]. Jednakże do momentu wytworzenia *indywiduum katalitycznego*, najpierw następuje synteza kompleksu zwanego *prekursorem* a następnie dysocjacja przynajmniej jednej cząsteczki fosfiny, aby powstało wolne miejsce koordynacyjne, do którego zachodzi utleniająca addycja halogenku arylowego będąca pierwszym etapem cyklu katalitycznego. Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki współodpowiedzialne za postępowanie reakcji najodpowiedniejsze wydaje się

zastosowanie monordzeniowych, trójkoordynacyjnych, 16 elektronowych, dobrze zdefiniowanych katalizatorów palladu(0) o ogólnym wzorze $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PR}_3)_2]$, gdzie R oznacza Ph (C_6H_5), *o*-tol ($2\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)$) lub Cy (C_6H_{11}), zsyntezowane w reakcji kompleksu palladu(0) - $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ z odpowiednią fosfiną [34], Schemat 2:



$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (**1**), wydajność izolacyjna 98%
 PCy_3 (**2**), wydajność izolacyjna 95%
 $\text{P}(o\text{-tol}_3)$ (**3**) wydajność izolacyjna 87%

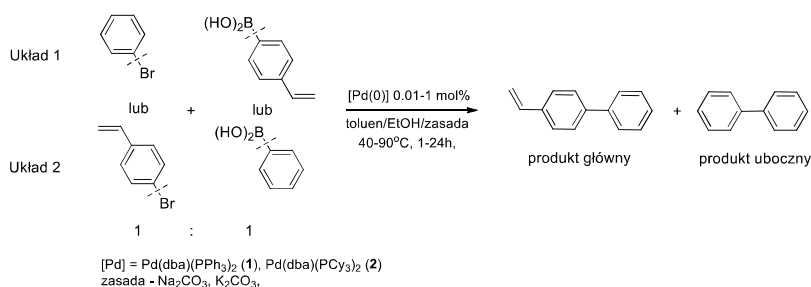
A



B

Schemat 2. A) Synteza nowych kompleksów palladu(0). B) Struktury krystaliczne 1
 Scheme 2. A) Synthesis of new palladium(0) complexes. B) X-Ray structure of 1

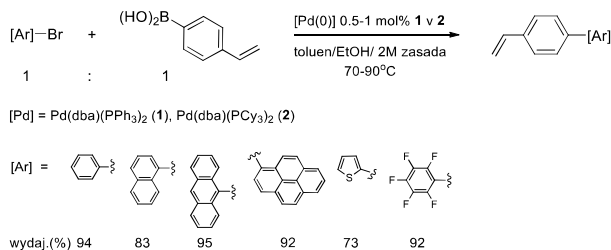
Aktywność i selektywność katalityczną zbadano szczegółowo i opisano w pracach [35-37]. Ponadto, na reakcji modelowej, zbadano reaktywność związków stosując zamiennie dwa układy substratów, układ 1: bromobenzen z kwasem 4-winylofenyloboronowy i układ 2: 4-bromostyren z kwasem fenyloboronowym, Schemat 3:



Schemat 3. Testy katalityczne reakcji sprzęgania S-M

Scheme 3. Catalytic tests of coupling reactions S-M

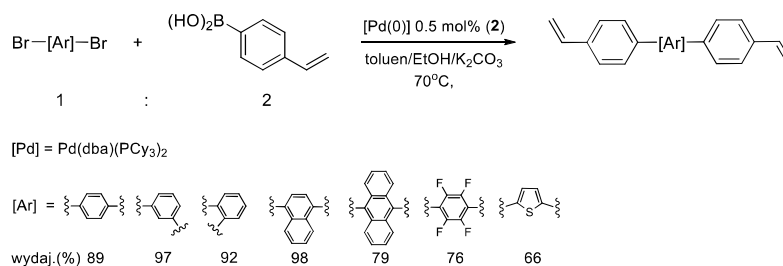
Wyniki przeprowadzonych testów potwierdziły, że układ pierwszy substratów jest bardziej preferowany ze względu na wyższą wydajność i krótszy czas trwania reakcji. Ponadto, oba monomeryczne kompleksy palladu(0) są bardzo aktywne i efektywne katalitycznie a zoptymalizowane warunki procesu umożliwiają selektywne otrzymanie pożądanego produktu (100%) z 98% wydajnością izolacyjną, prowadzenie procesu sprzęgania katalizowanego kompleksem [Pd(η^2 -dba)(PCy₃)₂] (2), który jest lepszym katalizatorem przemiany od [Pd(η^2 -dba)(PPh₃)₂] (1). Zaletami układu są przede wszystkim zastosowanie rzeczywistego katalizatora bezpośrednio uczestniczącego w cyklu katalitycznym, obniżona do 0.1 mol% jego ilość oraz zastosowanie niższej temperatury 60-80°C. Ten ostatni czynnik ma ogromne znaczenie w kontekście łatwej niekontrolowanej polimeryzacji grupy winylowej. Poza tym, w obecności nieco mocniejszej zasady K₂CO₃, zastosowany typ katalizatora pozwala zachować charakter homogeniczny w dwufazowej mieszaninie rozpuszczalników bez oznak redukcji do czystego metalicznego palladu, co wyklucza dodatkowy etap oczyszczania produktu końcowego. W rezultacie przeprowadzonych reakcji zsyntezowano, przy praktycznie 100% konwersji komercyjnie dostępnych substratów, szereg nowych monostyryloarenów i monostyrylotiofenu [34, 35, 38], Schemat 4:



Schemat 4. Synteza nowych monostyryloarylo pochodnych

Scheme 4. Synthesis of new monostyrylaryl derivatives

oraz distyryloarenów i distyrylotiofenu, które ze względu na rozbudowane części aromatyczne charakteryzowały się mniejszą rozpuszczalnością niż monostyrylo pochodne, Schemat 5:



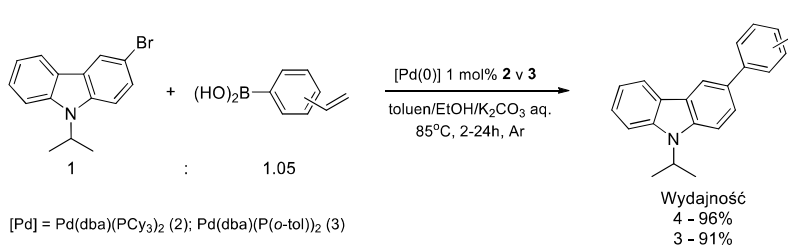
Schemat 5. Synteza nowych distyryloarylo pochodnych

Scheme 5. Synthesis of new distyrylaryl derivatives

Olefiny wyizolowano z dobrymi oraz bardzo dobrymi wydajnościami zawierającymi się w przedziale od 66% do 98% przy zachowaniu wysokiej czystości chromatograficznej na poziomie 96-99% [34, 38a, 38b).

1.2. MONO- I DISTYRYLOKARBAZOLE

Następną ciekawą grupą otrzymanych, nieznanych dotąd w literaturze, styrylo pochodnych były karbazole, które z racji swojej budowy mają bardzo szerokie zastosowanie jako materiały warstwy przyjmującej zwanej *'hostem'*, czy transportującej ładunki wewnątrzcząsteczkowo *'hole'* [39, 40] w optoelektronice, między innymi jako białe organiczne diody elektroluminescencyjne (WOLED) – emitujące światło białe [41], a także jako diody emitujące światło niebieskie OLED-y [42]. Również w tym przypadku zostały przeprowadzone testy katalityczne optymalizujące przemianę w układzie 3-bromo-*N*-iPr-9H-karbazol z odpowiednimi kwasami 3-winylofenyloboronowym i 4-winylofenyloboronowym [36], Schemat 6:



Schemat 6. Synteza nowych monostyrylo pochodnych karbazolu

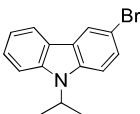
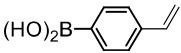
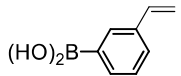
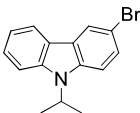
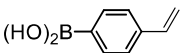
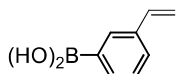
Scheme 6. Synthesis of new monostyrylcarbazol derivatives

Wcześniejsze bardzo dobre wyniki badań postępu i selektywności reakcji Suzuki-Miyaura skłoniły do użycia katalizatora $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PCy}_3)_2]$ (**2**) [34]. Jednakże w trakcie analiz pierwszych testów okazało się, że 3-bromokarbazol ulega częściowej debrominacji do *N*-iPr-9*H*-karbazolu, czego nie obserwowano we wcześniejszych układach. Pozycje 3 i 6 w podstawionych karbazolach są szczególnie reaktywne i podatne na modyfikacje [43].

W celu wyeliminowania niepożądanego procesu, zastosowano mniej aktywny kompleks palladu(0) - $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**3**) obniżając temperaturę do 60°C i wydłużając czas trwania procesu. Rezultaty przedstawione w tabeli 1 pokazują, że w optymalnych warunkach oba kompleksy (**2**, **3**) efektywnie katalizują proces sprzęgania i prowadzą z wysoką 94-99% wydajnością wyłącznie do jednego produktu [36].

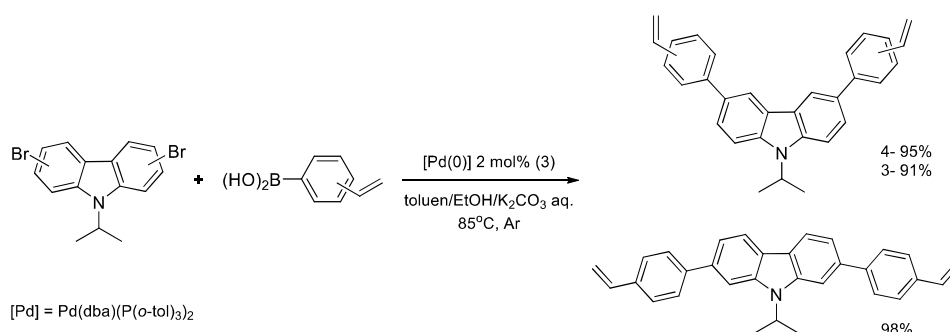
Tabela 1. Optymalizacja warunków reakcji sprzęgania Suzuki 3-Br-*N*-iPr-9*H*-karbazolu z kwasami winylofenyloborowymi [36]

Table 1. Optimization of Suzuki coupling reaction conditions for 3-Br-*N*-iPr-9*H*-carbazole with vinylphenylboronic acids [36]

No Kat.	Struktura Br-karb.	Struktura ViPhB(OH) ₂	T/t (°C)/(h)	Konwersja Br-Karb. (%) ^b	Konwersja Kwasu (%) ^b	Wydajność (%) ^b
2			60 / 2	48	50	48
			60 / 12	75	77	75
			60 / 24	82	89	82
			85 / 2	87	90	87
			85 / 4	95	96	95
			60 / 2	51	62	51
60 / 12	74		78	74		
60 / 24	83		88	83		
85 / 2	89		91	89		
85 / 4	94		>99	94		
3			60 / 2	54	55	54
			60 / 12	83	85	83
			60 / 24	87	92	87
			85 / 2	99	>99	99/ (96)^c
				60 / 2	55	58
		60 / 12		80	82	80
60 / 24	89	93		89		
			85 / 2	99	>99	99/ (91)^c

^a Warunki reakcji: [Br-karbazol]:[ViPhB(OH)₂]:[Pd] = 1:1.05:0.01; układ otwarty, argon; ^b oznaczono za pomocą metod GC i GCMS; ^c wydajność izolacyjna.

Jednak to **3** (w ilości 1 mol%), w podwyższonej temperaturze 85°C, mimo większej zawady sterycznej umożliwia otrzymanie czystego produktu. Dopracowany układ katalityczny z powodzeniem zastosowano w syntezie nowych *N*-podstawionych distyrylokarbazoli [36], Schemat 7:



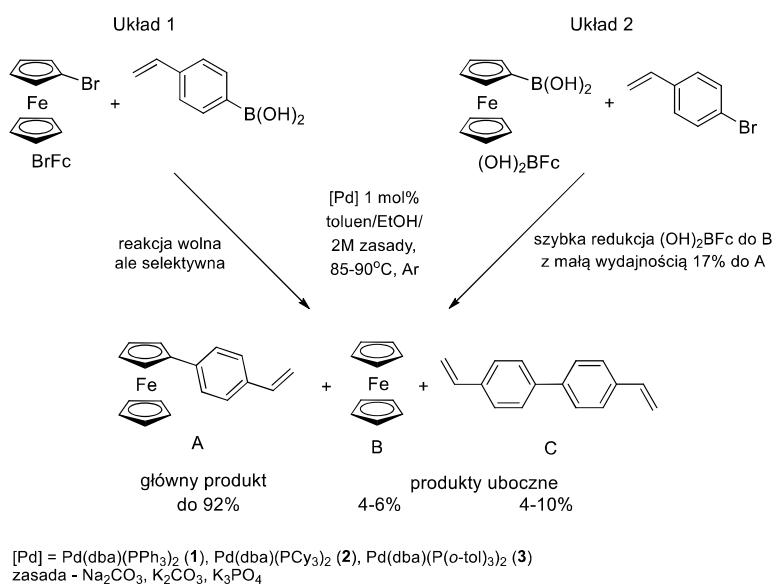
Schemat 7. Synteza nowych distyrylo pochodnych karbazolu

Scheme 7. Synthesis of new distyrylcarbazol derivatives

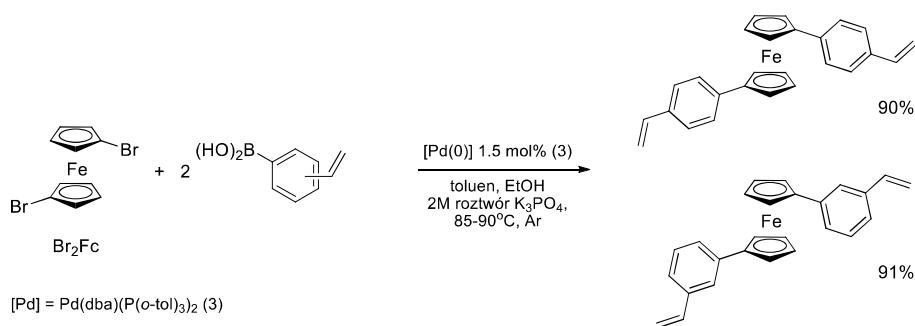
1.3. MONO- I DISTYRYLOFERROCENY

Kolejnym interesującym związkiem, na którym przeprowadzono optymalizację warunków reakcji Suzuki-Miyaura był ferrocen. Do tej pory niewiele artykułów opisuje temat selektywnych, czystych metod otrzymywania aryloferrocenów [44]. Wstępne badania doprowadziły do opracowania procedury syntezy ciekawych, o dużych możliwościach aplikacyjnych styrylo pochodnych ferrocenu [37]. Otrzymano nowe, nieodnotowane w literaturze 1-mono- i 1,1'-di(3- lub 4-)styryloferroceny. Podobnie jak we wspomnianych wcześniej przykładach, sprzężanie Suzuki prowadzono w dwóch układach substratów, aby stwierdzić, która z mieszanin umożliwi najszybciej i najwydajniej zsyntezować nowe z grupą styrylową pochodne ferrocenu, Schemat 8.

Najistotniejszym elementem było zbadanie, w jakich warunkach katalizy na palladzie(0) reakcja tworzenia wiązania węgiel-węgiel pozwoli osiągnąć wysoką wydajność i wyeliminować powstawanie produktów ubocznych takich jak ferrocen (B) po debrominacji i 4,4'-diwinylobifenylu (C) po homosprężaniu kwasu. Reakcja sprzężania Suzuki najefektywniej zachodzi dla układ 1 (schemat (8)): 1-bromoferrocenu (BrFc) z kwasem 4-winylofenyloboronowym prowadzona w obecności kompleksu [Pd((η^2 -dba)(P(*o*-tol)₃)₂)] (3) i fosforanu(V) potasu jako czynnika zasadowo-kwasowego. Pozytywne wyniki badania stały się punktem wyjścia do syntezy 1,1'-distyryloferrocenów, Schemat 9.



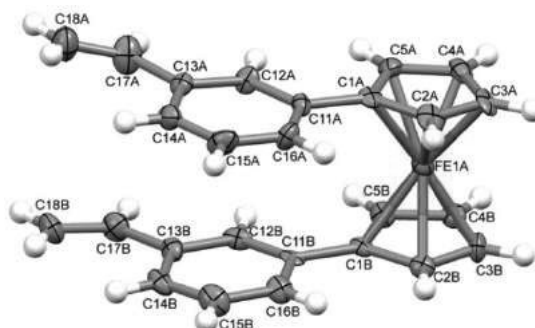
Schemat 8. Systemy katalityczne reakcji sprzęgania S-M dla ferrocenu
Scheme 8. Catalytic systems of coupling reactions S-M for ferrocene



Schemat 9. Synteza nowych 1,1'-distyrylo pochodnych ferrocenu
Scheme 9. Synthesis of new 1,1'-distyrylferrocene derivatives

Tym razem zoptymalizowane warunki umożliwiły efektywny przebieg reakcji i wyizolowanie z 90 i 91% wydajnością nowych dipodstawionych ferrocenów, a dla pochodnej 3-winylofenylowej określono strukturę krystaliczną [37], Rysunek 1.

Otrzymana grupa olefin stwarza olbrzymie możliwości zastosowania ich w uzyskaniu nowych grup związków, co w konsekwencji pozwoli na opracowanie metod stereo-selektywnych syntez w projektowaniu bardziej złożonych i rozbudowanych produktów.



Rysunek 1. Struktura krystaliczna 1,1'-di(3-winylofenylo)ferrocenu [37]

Figure 1. X-Ray structure of 1,1'-di(3-vinylphenyl)ferrocene [37]

Otrzymana grupa olefin stwarza olbrzymie możliwości zastosowania ich w uzyskaniu nowych grup związków, co w konsekwencji pozwoli na opracowanie metod stereo-selektywnych syntez w projektowaniu bardziej złożonych i rozbudowanych produktów.

Przykładem takim są monostyryloareny pochodne 4-bifenylu, 9-antracenu, 1-naftalenu, 1-fluorobenzenu czy 2-styrylotiofen, które zostały wykorzystane w reakcji sililującego sprzęgania do 'dekorowania' POSS-ów: monowinylosilsekwioxanów, oktawinylosilsekwioxanów klatkowych typu V_iT_8 i Vi_8T_8 [45] oraz na drodze reakcji hydrosililowania do modyfikacji 9,19-di(wodoro)oktafenylo double-deker silsekwioxanu typu T_{10} [46]. Ponadto, winyloareny mogą mieć liczne zastosowania jako substraty do modyfikacji poprzez arylo-borowanie [47], tiokarbonylację [48] czy jako związki wyjściowe do materiałów emitujących [49].

2. SYNTEZA STEREOREGULARNYCH KRZEMOORGANICZNYCH MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH NA DRODZE REAKCJI SILILUJĄCEGO SPRZĘGANIA (SC) – SPRZĘGANIE MARCIŃCA

W ciągu ostatnich dwóch dekad sporą uwagę zwracają, z powodu potencjalnego zastosowania w optoelektronice, materiały π -sprzężone zawierające w strukturach atomy krzemu [50, 51]. W szczególności układy aryleno-sililenowe wykazujące interesujące właściwości fotoelektroluminescencyjne (EL) będące przykładami substancji emitujących światło [52]. Wprowadzenie krzemu w π -sprzężone systemy w łańcuchach bocznych polimeru [53a, 53b] lub w łańcuchu głównym materiału polimerowego [53c] poprawia zdolności emisyjne (EL) w zakresie światła niebieskiego przy niskim napięciu, obniżając poziom LUMO poprzez udział d -orbitali atomów krzemu. Badania teoretyczne pokazują, że

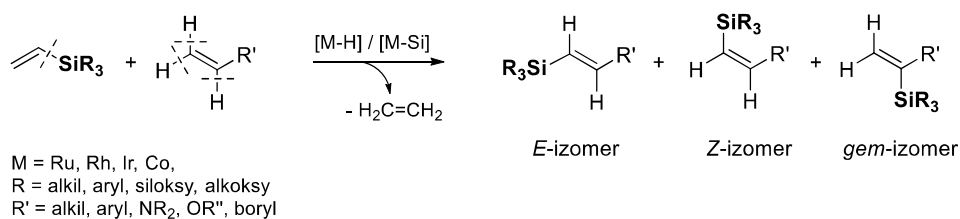
mostek sililenowy obniża energię LUMO i nie zwiększa energii potrzebnej do transferu pojedynczego elektronu [54]. Niezwykłe właściwości fotofizyczne emisji związków zawierających krzem w porównaniu do analogów węglowych wynikają z różnicy między węglem i atomem krzemu. Ten ostatni jest mniej elektroujemny niż węgiel, wiązanie Si-C jest polarne i bardziej elastyczne niż wiązanie C-C, a pusty orbital krzemu $3d$ stabilizuje α -sililo podstawione karboaniony [55a]. Czasami wprowadza się łącznik sililenowy jako element izolujący, który ogranicza π -sprzężenie między chromoforami w celu uzyskania pożądanego koloru emisji [55b]. Wówczas nawet słaba koniugacja $\sigma(\text{C-Si})\pi$ może mieć pozytywny wpływ na właściwości absorpcyjno-emisyjne w zakresie światła czerwonego [55c, 55d]. Wszystkie te różnice mogą korzystnie wpływać na zjawisko przeniesienia elektronu. Dodatkowo, fragmenty alkylsililenowe poprawiają rozpuszczalność i zwiększają elastyczność łańcucha, co umożliwia tworzenie błon-filmów potrzebnych do badania właściwości mechanicznych lub nanoszenia na powierzchnię metodą druku (*inkjet printing*). Zazwyczaj polimery zawierające jednostki fenylene-silileno-winylenowe syntetyzuje się na drodze polihydrosililowania w obecności katalizatorów platyny(0) [Pt] lub rodu(I) [Rh] [56, 57]. Jednakże w strukturach łańcuchów polimerowych zawsze występują mieszaniny *gem*-, *Z*-1,2- i *E*-1,2-izomerów.

W celu otrzymania stereoregularnych materiałów wykorzystano reaktywność grup winylowych wcześniej omówionych styryloarenów w projektowaniu *E*- oraz *E,E*-regularnych związków krzemorganicznych.

Idea otrzymywania sprzężonych organicznych związków z wbudowanym atomem krzemu o ściśle określonej strukturze jest rozszerzeniem odkrytej w połowie lat 80-tych XX wieku w zespole Profesora Bogdana Marcińca reakcji Sililującego Sprzęgania (Silylative Coupling, S-C), zwanej *sprzęganiem Marcińca*. Proces ten katalizowany kompleksami metali przejściowych ($M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Co}, \text{Ir}$), zawierających lub zdolnych do generowania w trakcie reakcji wiązania metal-wodór [$M-H$] oraz metal-krzem [$M-Si$] pozwala na syntezę szerokiej gamy funkcjonalizowanych winylopodstawionych związków krzemu [58]. Przebiega on na drodze aktywacji wiązania węgiel-wodór przy α i β atomie węgla grupy winylowej oraz wiązania węgiel-krzem $C_{\text{winył}}-Si$ w cząsteczce winylosilanu, z jednoczesną eliminacją cząsteczki gazu - etyleny (Schemat 10) [59]. Poszczególne etapy zostały udokumentowane szeregiem oryginalnych badań mechanistycznych i stechiometrycznych [60], Schemat 10.

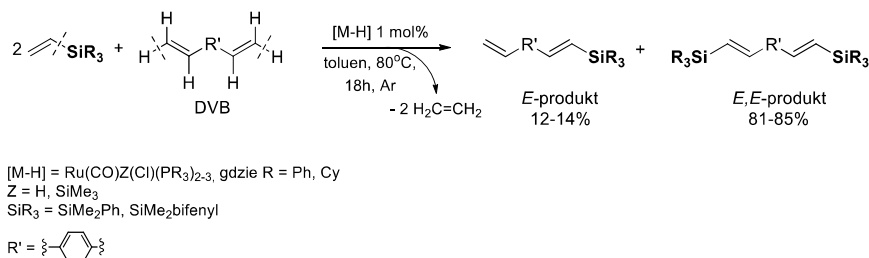
W zależności od układu katalitycznego można uzyskać mieszaninę z przewagą jednego z izomerów *E*-/*Z*-/*gem*-, i *E*-/*Z*- lub *E*-/*gem*-. Dynamicznie prowadzone badania reakcji sprzęgania monowinylosilanów z olefinami [58] katalizowanych kompleksami rutenu(II) i rodu(I) doprowadziły do opracowania procedur syntezy

pochodnych eterów winylowych [61], *N*-9-winylo-9*H*-karbazolu [62] czy chociażby podstawionych styrenów [57a]. Zbadano również reaktywność dwuwinylopodstawionych związków krzemu [63] w reakcji polikondensacji oraz multiwinylo pochodnych siloksanów, silseskwioksanów i cyklosilazanów [64] z olefinami. W obszarze modyfikacji badano możliwości zastosowania produktów krzemoorganicznych po sprzęganiu w reakcji Hiyamy z halogenkami aryłowymi, dzięki czemu opracowano procedury syntez arylokarbazoli [62, 65], prostych stilbenów [66] oraz polimerów aryleno-winylenowych strukturalnie podobnych do polimerów typu PPV [67].



Schemat 10. Schemat ogólny reakcji sililującego sprzęgania
Scheme 10. General scheme of silylative coupling reaction

Imponujące osiągnięcia skłoniły do zastosowania reakcji sililującego sprzęgania (S-C) w projektowaniu 'czystych' stereokontrolowanych strukturach molekularnych i makromolekularnych związków krzemu zawierających rozbudowane sprzężone fragmenty aromatyczne składające się wyłącznie z fragmentów *E*-izomerycznych. W celu projektowania zdefiniowanych cząsteczek musimy bardzo precyzyjnie dobierać warunki przemian tak, aby uniknąć produktów ubocznych oraz niepożądanych, niekontrolowanych procesów. Dlatego podstawowym założeniem sukcesu metodologii był odpowiedni równo molowy stosunek reagentów z grupami winylowymi oraz aktywny katalizator stosowany w małych ilościach nie więcej niż 1%. W roku 2005 po raz pierwszy zaprezentowano stechiometryczną reakcję sililującego sprzęgania winylodimetyloarylosilanów z diwinyloarylo pochodną w stosunku molowym 2:1, katalizowaną wodorkowymi i sililowymi kompleksami rutenu(II) o ogólnym wzorze [Ru(CO)Z(Cl)(PR₃)_n] (gdzie, Z = H, SiMe₃, n = 2-3), z których jeden, pięciokoordynacyjny z tricykloheksylofosfiną kompleks - [Ru(CO)H(Cl)(PCy₃)₂] okazał się wyjątkowo aktywny i stereo-selektywny [68], Schemat 11.



Schemat 11. Katalityczna droga otrzymywania krzem pochodnych DVB na drodze SC
 Scheme 11. Catalytic way for preparation of silicon derivatives of DVB via SC reaction

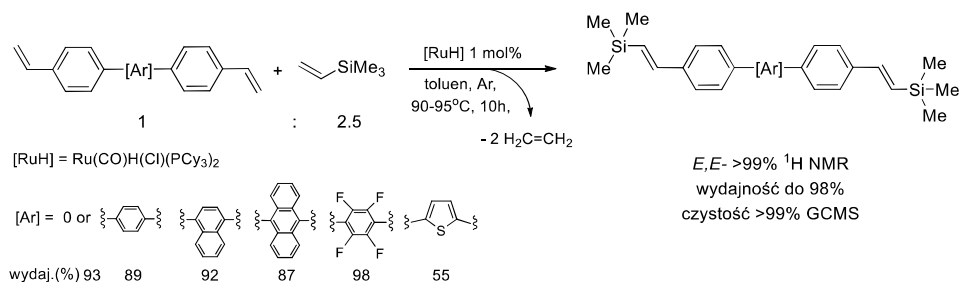
Oprócz doboru kompleksu, duży wpływ na postęp reakcji miała temperatura (nie niższa niż 80°C) i stężenie roztworu (nie wyższe niż 0.5M), które zapobiegły niekontrolowanej polimeryzacji DVB. Co ważniejsze, przy stosunku molowym 1:1 grup winylowych pochodzących z silanu i olefiny [Vi-Si]:[Vi-aren], po raz pierwszy nie zaobserwowano *homo*-sprzężenia winylosilanu (-Si-HC=CH-Si-). Dzięki temu uzyskano z >99% selektywnością i 81-85% wydajnością pierwsze, nieodnotowane w literaturze przykłady sprzężone układów krzemooorganicznych. Zoptymalizowane parametry reakcji sililującego sprzężenia (SC) umożliwiły opracowanie metody syntezy stereoregularnych materiałów polimerowych typu (-A=-B=-A=-B-)n separowanych fragmentami winylenowymi o stałych sprzężeniach $J_{HH}=19.2\text{Hz}$ odpowiadającymi izomerii *trans*.

2.1. KRZEMOORGANICZNE MATERIAŁY HYBRYDOWE

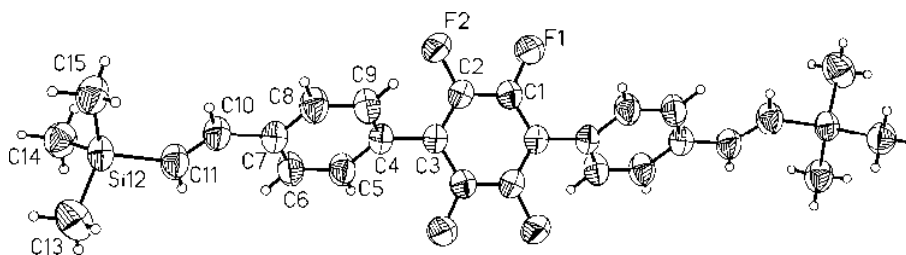
Reakcja sililującego sprzężenia stała się dogodnym narzędziem katalitycznym do projektowania szerokiej gamy związków krzemooorganicznych. Zastosowano ją w syntezie *E,E*-sililopochodnych, które otrzymano w reakcji pomiędzy distyryloarenami a winylotrimetylosilanem katalizowanej aktywnym wodorkowym kompleksem [Ru(CO)H(Cl)(PCy₃)₂] (0.5-1 mol% na grupę), przeprowadzonej w toluenie w temperaturach 80-95°C. W ten sposób otrzymano szereg nowych skoniugowanych *E,E*-bis[(dimetylosililo)winylene]arenów z wysoką wydajnością i prawie 100% selektywnością [69], Schemat 12.

Wyjątek stanowiła pochodna tiofenu, dla której uzyskano maksymalną wydajność izolacyjną 55%. Prawdopodobnie główny wpływ na niską, w porównaniu z innymi olefinami, wydajność ma zdolność siarki do łatwej koordynacji i jednocześnie stabilizacji aktywnego sililowego kompleksu rutenu oraz wysokiej adhezji do szkła na etapie izolacji. Selektywność reakcji sprzężenia i czystość produktów końcowych określona na podstawie analizy widm protonowych ¹H NMR, która potwierdziła przyłączenie grupy trimetylosililowej do

β -atomu węgla dają odpowiednie dublety o stałej sprzężenia 18.9-19.2Hz pochodzących od fragmentu winylenowego. Dla pochodnej tetrafluorobenzenu wykonano analizę rentgenostrukturalną potwierdzającą *E,E*-strukturę produktu, Rysunek 2.



Schemat 12. Katalityczna droga otrzymywania krzemorganicznych pochodnych na drodze SC
Scheme 12. Catalytic way for preparation of organosilicon derivatives *via* SC reaction

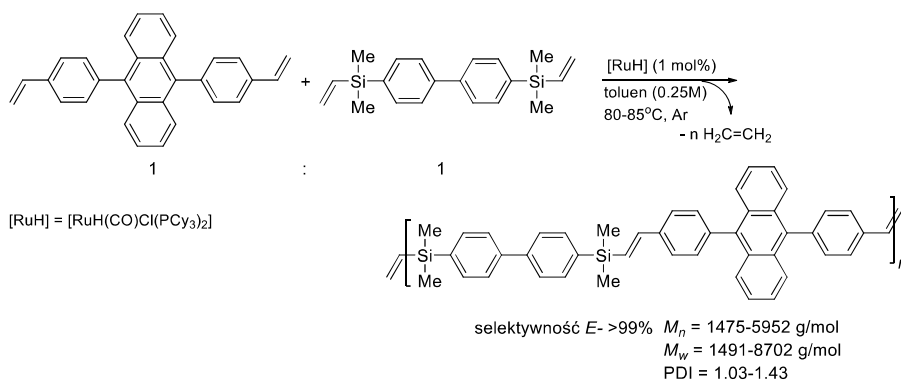


Rysunek 2. Struktura krystaliczna 1,4-bis(4-((*E*)-2-(trimetylosilil)winyleno)fenyleno)tetrafluorobenzenu [69]

Figure 2. X-Ray structure of 1,4-bis(4-((*E*)-2-(trimethylsilyl)vinylene)phenylene)tetrafluorobenzene [69]

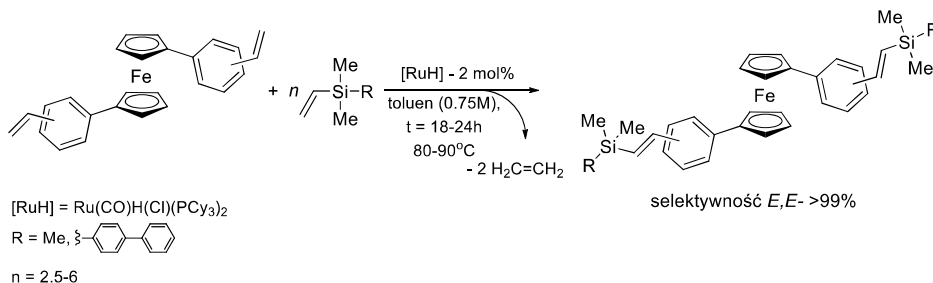
Opracowana metoda pozwoliła na zsyntezowanie, na drodze reakcji polikondensacji (SCP), pierwszego przykładu *E*-oligomeru z naprzemiennie, regularnie wbudowanymi 9,10-distyryloantracenenem i 4,4'-bis(winyldimetylosililo)bifenylem, Schemat 13.

Ponieważ zastosowany typ polimeryzacji nie należy do procesów zachodzących szybko z wysokim liczbowo średnim stopniem polimeryzacji (DP_n), czas trwania został wydłużony do 48 godzin (z analizy widma protonowego ¹H NMR wynikało, że zanik grup końcowych nastąpił po 26 godzinach).



Schemat 13. Polikondensacja 4,4'-bis(winylodimetylosililo)bifenylem z 9,10-distyryloantracenenem
 Scheme 13. Polycondensation of 4,4'-bis(vinyltrimethylsilylo)biphenyl with 9,10-distyrylanthracene

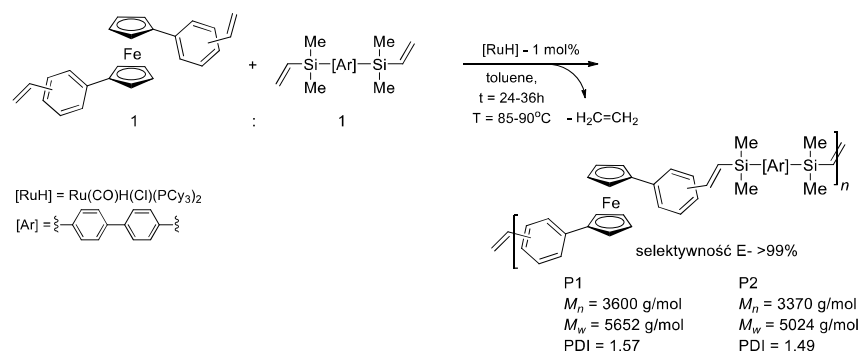
W podobny sposób przeprowadzono dwa etapy badań: testy katalityczne i syntezę nieznaną w literaturze molekularnych i makromolekularnych *E,E*-krzemoorganicznych pochodnych ferrocenu. Aby sprawdzić reaktywność nowych 3- i 4-winylopodstawionych olefin zastosowano układ z najbardziej aktywnym, monordzeniowym kompleksem wodorkowym rutenu(II) - [Ru(CO)H(Cl)(PCy₃)₂] w toluenie, ogrzewając mieszaninę w 80-90°C w czasie 18-24 godzin [37], Schemat 14:



Schemat 14. Katalityczna droga otrzymywania krzemoorganicznych pochodnych ferrocenu na drodze SC
 Scheme 14. Catalytic way for preparation of ferrocene organosilicon derivatives via SC reaction

Pochodne metallocenu zawierającego części styrylowe są mniej reaktywne w porównaniu z omówionymi przykładami organicznymi i wymagają 1 mol% katalizatora w przeliczeniu na grupę winyłową. W reakcji z winylotrimetylosilanem już po 18 godzinach w 80°C osiągnięto 100% przereagowania substratów z 98-99% wydajnością izolacyjną. Natomiast z pochodną winylodimetylosililobifenylową należało wydłużyć czas do 24 godzin i podnieść temperaturę do 90°C, aby osiągnąć konwersję bliską 100% i wydajność odpowiednio 81-87%. W kolejnym etapie, przy

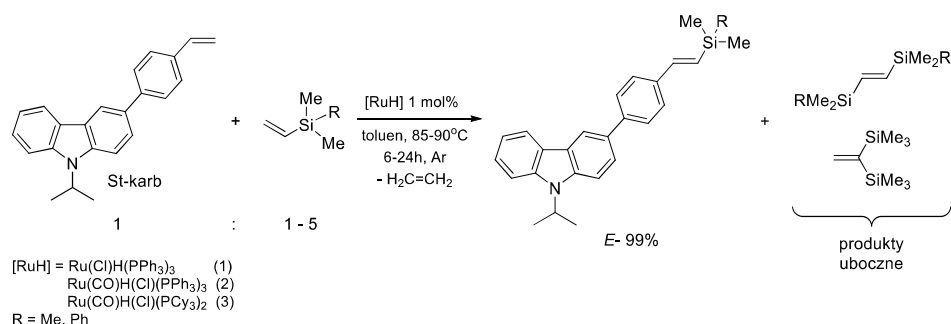
zachowaniu stosunku molowego [olefina]:[winylosilan] = 1:1 i 1 mol% katalizatora, zsyntezowano nieznanne w literaturze kopolimery [37], Schemat 15:



Schemat 15. Polikondensacja 4,4'-bis(winylodimetylosililo)bifenylem z 1,1'-distyrylferrocenami
 Scheme 15. Polycondensation of 4,4'-bis(vinylodimethylsilylo)biphenyl with 1,1'-distyrylferrocenes

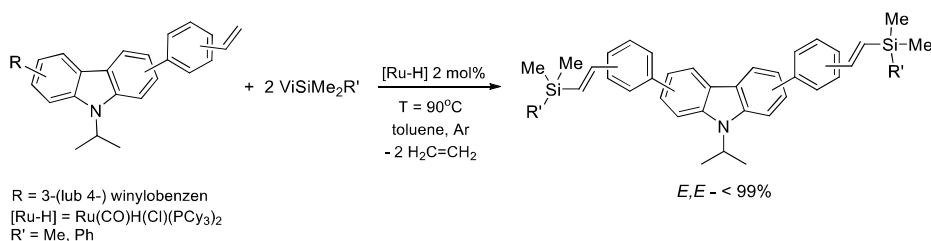
Analiza widm ¹HNMR potwierdziła perfekcyjną, naprzemienną i stereoregularną budowę kopolimerów. Wszystkie przykłady związków są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach chlorowcopochodnych (CHCl₃, CH₂Cl₂, Cl₂C₂H₄) oraz THF, co stwarza duże możliwości w badaniach elektroluminescencyjnych oraz elektrochemicznych.

Kontynuując pracę z zastosowaniem reakcji SC zsyntezowano nową grupę związków krzemokarbazolo pochodnych z winylosilanów z wcześniej otrzymanymi w reakcji Suzuki styrylokarbazolami. Modelowe przykłady związków posłużyły do badań nad inwersją wzbudzonych stanów singletowych [70]. Stosując reakcje winylodimetylofenylosilanu oraz winylotrimetylosilanu z 3-styrylo-*N*-iPr-karbazolem przeprowadzono testy katalityczne obrazujące reaktywność substratów [70, 36], Schemat 16:



Schemat 16. Katalityczna droga otrzymywania krzemooorganicznych pochodnych karbazolu na drodze SC
 Scheme 16. Catalytic way for preparation of carbazole organosilicon derivatives via SC reaction

Wszystkie zastosowane kompleksy rutenu by na tyle aktywne, że dobrze lub bardzo dobrze katalizowały przemianę. Dla $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**) i $\text{Ru}(\text{CO})\text{H}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) zaobserwowano tworzenie się śladowych ilości bis(sililo)etenów od 1 do 10%, które usunięto z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Z danych eksperymentalnych wynika, że w obecności kompleksu **3** w przypadku układu z winylotrimetylosilanem należy stosować jego trzykrotny nadmiar w stosunku do olefiny, natomiast z winylodimetylofenylosilanem wystarczy użyć dokładnie stechiometryczną ilość. Wówczas zarówno silany jak i olefina przereagowują w 100% dając pożądaną produkt *E*-silileno-winyleno-styrylokarbazol. Stosując wyselekcjonowany układ katalityczny otrzymano serię nowych krzemooorganicznych związków o liniowej budowie, Schemat 17.

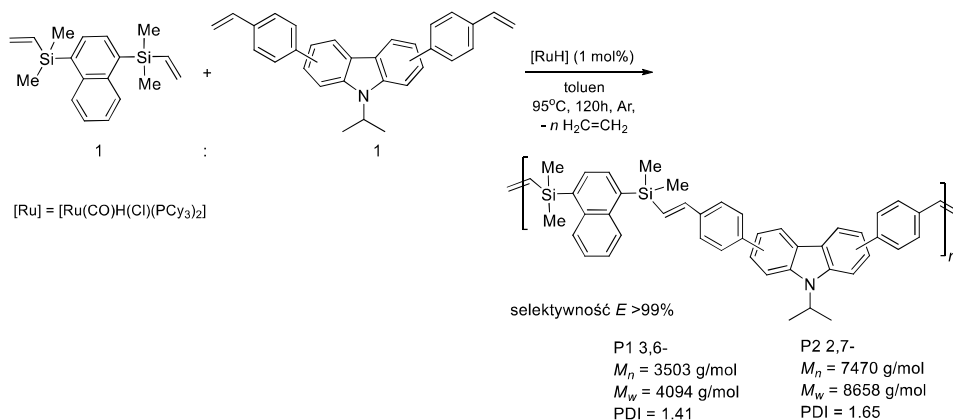


Schemat 17. Katalityczna droga otrzymywania dipodstawionych krzemooorganicznych karbazoli na drodze SC

Scheme 17. Catalytic way for preparation of disubstituted organosilicon carbazoles *via* SC reaction

Opracowana metodologia optymalizująca proces sprzęgania pozwoliła na selektywną i kontrolowaną syntezę nowych, sprzężonych oligomerów i polimerów o *E*-regularnej strukturze w całym łańcuchu, Schemat 18 [36]. Standardowo użyto 16 elektronowego kompleksu rutenu(II), który na poziomie >99% efektywnie i selektywnie katalizuje proces SC do żądanych produktów. Postęp reakcji kopolikondensacji był monitorowany za pomocą ^1H NMR i czas trwania ulegał wydłużeniu do momentu pełnej konwersji monomerów z przyrostem łańcucha kopolimeru.

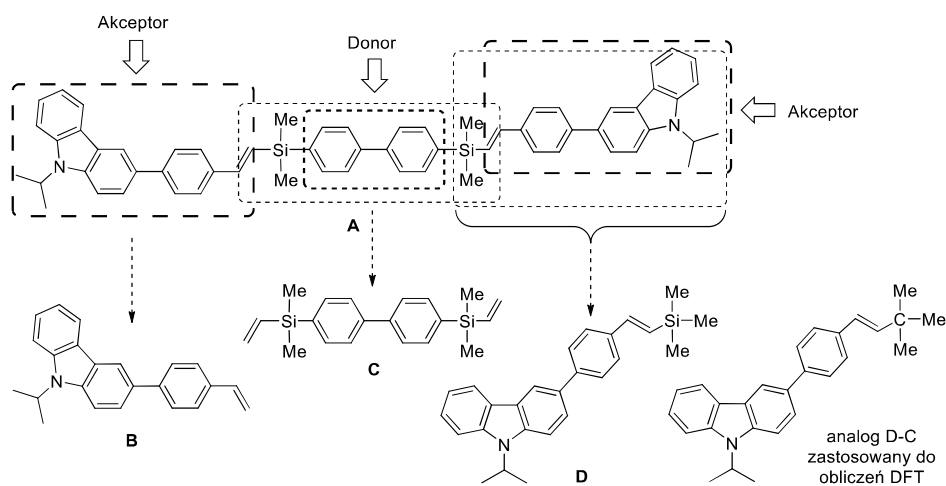
Wszystkie grupy związków wydają się być bardzo atrakcyjne z punktu widzenia badań w zakresie właściwości fotofizycznych, fotochemicznych, elektroluminescencyjnych czy chociażby elektropolimeryzacji.



Schemat 18. Polikondensacja 4,4'-bis(winyldimetylosililo)naftalenu z distyrylokarbazolami

Scheme 18. Polycondensation of 4,4'-bis(vinyldimethylsilyl)naftalene with distyrylcarbazoles

Przykładem łączenia wielu reakcji katalitycznych, a przede wszystkim stosowania sililującego sprzężenia, są zaprojektowane i zsyntezowane związki krzemu z styrylo pochodną karbazolu [70], Schemat 19. Podczas analiz pomiarów absorpcyjno-emisyjnych zaobserwowano zmiany we właściwościach spowodowane obecnością atomu krzemu (zmiany omówiono poniżej). Zaprojektowany związek **A** jest układem 'akceptor-donor-akceptor' a substraty **B**, **C** i związek modelowy **D** są odnośnikami strukturalnymi odwzorowującymi odpowiednie jego fragmenty, Schemat 19:



Schemat 19. Wzory nowych związków krzemoorganicznych

Scheme 19. Patterns of new organosilicon compounds

Na podstawie różnych wartości stałych radiacyjnych w *n*-heksanie i acetonitrylu dla związków krzemooorganicznych, wykazano, że emisja w tych rozpuszczalnikach pochodzi z różnych stanów emisyjnych, co potwierdzono obliczeniami DFT, które wykazały, że emisja związku **D** w *n*-heksanie zachodziła ze stanu HOMO-LUMO+1 (o niskim momencie dipolowym), podczas gdy emisja w acetonitrylu następuje z poziomu HOMO-LUMO, który charakteryzuje się wyższym momentem dipolowym. Zmiana rozpuszczalnika z niepolarnego heksanu na polarny acetonitryl dla związków krzemooorganicznych skutkowała inwersją najniższych stanów wzbudzonych. Inwersji najniższych stanów wzbudzonych nie zaobserwowano dla związku węglowego **B**. Wiadomo, że wprowadzenie krzemu obniża energię LUMO [48a]. W eksperymentach zaobserwowano również, że energia LUMO była niższa dla związku **D** (4,29 eV) niż dla związku **D-C** (4,40 eV) w próżni. Ta sama tendencja występowała w acetonitrylu i heksanie. Wprowadzenie atomu krzemu (grupa trimetylosililowa $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) zmienia polaryzację wiązań w porównaniu z grupą *tert*-butylową ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). W szczególności ładunek naturalny na atomie krzemu wynosi $+1,7e$, natomiast ładunek naturalny na centralnym atomie węgla grupy *tert*-butylowej wynosi tylko $-0,1e$. Co więcej, ładunki naturalne na atomach węgla grup metylowych są znacząco różne, wynoszące $-1,2e$ dla SiMe_3 oraz $-0,7e$ dla *tert*-butylowych. W rezultacie wiązanie C-Si jest silnie spolaryzowane w porównaniu do wiązania węgiel-węgiel C-C. Wniosek, obecność atomów krzemu w **A** i **D** indukowała inwersję najniższych wzbudzonych stanów singletowych poprzez obniżenie energii poziomu LUMO, w konsekwencji prowadząc do odmiennych właściwości emisyjnych. Badania porównawcze przeprowadzone dla analogu węglowego **D-C** wykazały, że zastąpienie atomu krzemu atomem węgla spowodowało brak występowania tego zjawiska, co znacząco podkreśla kluczową rolę grupy sililowej. W *n*-heksanie dla związku **A** zachodzi całkowity transfer energii poprzez mostek sililowy. Donorem energii jest chromofor bifenyłowy (**C**) a akceptorem energii jest chromofor styrylokarbazolowy (**B**). W rozpuszczalniku polarnym wszystkie właściwości fotofizyczne związku **A** pochodzą od chromoforu styrylokarbazolowego. Z kolei chromofor bifenyłowy nie odgrywa istotnej roli w jego właściwościach absorpcyjno-emisyjnych.

Przedstawione pochodne krzemooorganiczne zawierające w strukturach fragmenty trimetylosililowe mogą być stosowane z powodzeniem do otrzymywania na drodze halodesililowania odpowiednich 1-jodków- lub 1-bromkówarylowch.

Monobromo- i dibromoalkeny aromatyczne stanowiąc będą cenne substraty w syntezie organicznej i chemii materiałów.

UWAGI KOŃCOWE

Łączenie wielu reakcji katalitycznych w szlak syntetyczny wpisuje się w aktualne trendy nowoczesnej kontrolowanej syntezy organicznej i krzemoorganicznej, zawierającej aspekty chemii koordynacyjnej i katalizy homogenicznej. Powiązanie wielu katalitycznych przemian znacznie rozszerza możliwości aplikacyjne i przyczynia się do wzbogacenia wiedzy na temat stereo-kontrolowanych transformacji związków aromatycznych oraz związków krzemu, a także umożliwia opracowanie nowych selektywnych dróg funkcjonalizacji materiałów. Badania katalityczne mają na celu dopracowanie oryginalnych metod syntetycznych wykorzystywanych do projektowania ściśle zdefiniowanych strukturalnie nowych związków organicznych i krzemoorganicznych.

Odpowiednie połączenie zoptymalizowanych przemian katalitycznych takich jak: reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura z reakcją sprzęgania Marcińca (sililującego sprzęgania) pozwala na syntezę dowolnej ilości związków o ściśle dedykowanych strukturach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Beller (Ed.), *Transition Metals for Organic Synthesis; Building Blocks and Fine Chemicals*, VCH, Weinheim, 2004.
- [2] B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, VCH, Weinheim, 1996.
- [3] F. Diederich, P.J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, VCH, Weinheim, 1997.
- [4] A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2308.
- [5] H. Yamamoto, K. Oshima (Ed.), *'Main Group Metals in Organic Synthesis'*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [6] E. Negishi, (Ed.), *'Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'*, Wiley-Interscience, New York, 2002.
- [7] V.B. Phapalea, D.J. Cardenas, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1598.
- [8] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 918.
- [9] J. Tsuji, *'Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis'*, John Wiley, Chichester, 1995.
- [10] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.
- [11] A. de Meijere, F. Diederich (Ed.), *'Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions'*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [12] R.F. Heck, J.P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2320.
- [13] a) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* 2007, **40**, 943; b) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374.
- [14] a) P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Organic Letters*, 2011, **13**, 1976.; b) P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 3545; c) P. Pawluć, J. Szudkowska, G. Hreczycho, B. Marciniak, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6438.
- [15] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 419. A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.; A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 147.

- [16] N. Miyaura, A. Suzuki, K. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **20**, 3437.
- [17] J.H. Kirchhoff, M.R. Netherton, I.D. Hills, G. C. Fu., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13662.
- [18] G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3690.
- [19] C.W.K. Gstöttmayr, V.P.W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1363.
- [20] G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15195.
- [21] N. Marion, S.P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1440.
- [22] E. Assen, B. Kantchev, C.J. O'Brien, M.G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2768.
- [23] C.S. Linninger, E. Herdtweck, S.D. Hoffmann, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, *J. Mol. Struct.*, 2008, **890**, 192.
- [24] S.D. Walker, T.E. Barder, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1871.
- [25] J.P. Stambuli, M. Buhl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9346.
- [26] F. Barrios-Landeros, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6944.
- [27] L.J. Goossen, D. Koley, H.L. Hermann, W. Thiel, *Organometallics*, 2006, **25**, 57.
- [28] C.J.-C. Lee, F.-E. Hong, *Organometallics*, 2005, **24**, 5686.
- [29] M. Ahlquist, P.-O. Norrby, *Organometallics*, 2007, **26**, 550.
- [30] Z. Li, Y. Fu, Q.-X. Guo, L. Liu, *Organometallics*, 2008, **27**, 4043.
- [31] J.N. Harvey, J. Jover, G.C. Lloyd-Jones, J.D. Moseley, P. Murray, J.S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7612.
- [32] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 366.
- [33] T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4685.
- [34] M. Majchrzak, S. Kostera, M. Kubicki, I. Kownacki, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15535.
- [35] M. Majchrzak, G. Wilkowski, M. Kubicki, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, **29**, 4291.
- [36] M. Majchrzak, M. Grzelak, B. Marciniak, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 9406.
- [37] M. Majchrzak, S. Kostera, M. Grzelak, B. Marciniak, M. Kubicki, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 39947.
- [38] a) M. Majchrzak, I. Kownacki, B. Marciniak, Patent Polski, PL 215697, 2014; b) M. Majchrzak, I. Kownacki, B. Marciniak, Patent Polski, PL 215678, 2014.
- [39] a) N. Ikeda, T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 2005, 1886; b) T. X. Lav, i inni, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 7223; c) C. Dridi, i inni, *Nanotech.*, 2008, **19**, 375201.
- [40] V. Barlier i inni, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 508.
- [41] a) J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1986, **13**, 193; b) X. Tang, J. Yu, L. Li, L. Zhang, Y. Jiang, *Displays*, 2009, 123.
- [42] a) N. Agarwal, P.K. Nayak, Farman Ali, M. P. Patankar, K. L. Narasimhan, N. Periasamy, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 466; b) H. Xia i inni, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 1757.
- [43] a) J.F. Ambrose, R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci.*, 1967, **115**, 1159; b) J.F. Ambrose, L.L. Carpenter, R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Techn.*, 1975, **122**, 876.
- [44] a) R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **452**, 235; b) C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C.W. McClelland, V.O. Nyamori, R. Bogardi, D.C. Levendis, N. Tolom, J. Van Rooyen, N.J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **645**, 65; c) T.L. Choi, K.H. Lee, W.J. Joo, S. Lee, T.W. Lee, M.Y. Chae, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9842; d) H. Zhang, F. Liu, J. Cao, L. Ling, R-F Sun, *Chin. J. Polymer Sci.*, 2016, **34**, 242.
- [45] a) P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9387; b) P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 10054; c) P. Żak, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 1044.
- [46] M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec, B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 3290.

- [47] a) Z. Kuang, K. Yanga, Q. Song, *Org. Chem. Front.*, 2017, **4**, 1224; b) K. Yang, Q. Song, *Org. Lett.* 2016, **18**, 5460.
- [48] V. Hirschbeck, P.H. Gehrtz, I. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16794.
- [49] S. Pal, P. De, *Polymer*, 2013, **54**, 2652.
- [50] M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and Other Inorganic Elements*, ACS Symposium Series 368, American Chemical Society, Washington, D.C., 1988.
- [51] a) J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon, *Silicon-Based Polymer Science, Advances in Chemistry Series 224*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1990; b) C. Kim, M. Kim, *J. Organomet. Chem.* 1998, **563**, 43.
- [52] a) R.M. Chen, K.-M. Chien, K.T. Wong, B.Y. Jin, T.-Y. Luh, J.-H. Hsu, W. Fann, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 11321; b) K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, J.-H. Lee, Y. Lee, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6782; c) L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 875; d) A.C. Grimsdale, K.L. Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 897.
- [53] a) Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B.J. Chen, C.S. Lee, S.T. Lee, *Macromolecules*, 2000, **33**, 9015; b) S.-H. Jin, M.-S. Jang, H.-S. Suh, H.-N. Cho, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 643; c) S.-H. Jung, H.K. Kim, S.-H. Kim, Y.H. Kim, S.C. Jeoung, D. Kim, *Macromolecules*, 2000, **33**, 9277.
- [54] E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, H. Ikeda, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 755.
- [55] a) Y.-C. Dzung, C.-L. Huang, Y.-H. Liu, T.-S. Lim, I.-C. Chen, T.-Y. Luh, *Macromolecules*, 2015, **48**, 8708; b) F. Wang, B.R. Kaafarani, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 2003, **36**, 8225; c) Y. Wang, D. Wang, C. Xu, R. Wang, J. Han, S. Feng, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3000; d) H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, *Molecules*, 2012, **17**, 5108.
- [56] a) A. Mori, E. Takahisa, H. Kajiro, Y. Nishihara, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1115; b) A. Mori, E. Takahisa, Y. Yamamura, T. Kato, A.P. Mudalige, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Organometallics*, 2004, **23**, 1755.
- [57] a) D.S. Kim, S.C. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2263; b) D.S. Kim, S.C. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2933.
- [58] a) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics* 1997, **16**, 4320; b) B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, P. Błażejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal.* 2000, **160**, 165; c) B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorg. Chem. Commun.* 1999, **2**, 581; d) B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, 2002, **21**, 3263.
- [59] a) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374; b) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943.
- [60] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 703; b) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2003.
- [61] B. Marciniak, M. Kujawa, C. Pietraszuk, *Organometallics*, 2000, **19**, 1677.
- [62] B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukała, M. Kubicki, D. Chadyniak, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 8550.
- [63] a) M. Majchrzak, Y. Itami, B. Marciniak, P. Pawluć, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 10303; b) M. Majchrzak, Y. Itami, B. Marciniak, P. Pawluć, *Macromolec. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 202; c) B. Marciniak, E. Małecka, M. Ścibiorek, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5545; d) M. Majchrzak, M. Ludwiczak, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Polym. Sci., Pol. Chem.* 2008, **46**, 127.
- [64] a) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Organometallics*, 2003, **22**, 3717; b) B. Marciniak, J. Waehner, P. Pawluć, M. Kubicki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **265**, 25; c) J. Waehner, B. Marciniak, P. Pawluć, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2975; d) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 1239; e) P. Żak, M. Skrobańska, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* 2009, **694**, 1903.

- [65] W. Prukała, B. Marciniak, M. Majchrzak, M. Kubicki, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 1107.
- [66] a) W. Prukała, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **254**, 58; b) W. Prukała, M. Majchrzak, K. Posala, B. Marciniak, *Synthesis*, 2008, **19**, 3047.
- [67] W. Prukała, P. Pawluć, K. Posala, B. Marciniak, *Synlett*, 2008, **1**, 41.
- [68] M. Majchrzak, B. Marciniak, Y. Itami, *Adv. Synth. Cat.*, 2005, **347**, 1285.
- [69] M. Majchrzak, M. Hybsz, S. Kostera, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 3055.
- [70] K. Rachuta, M. Bayda, M. Majchrzak, J. Koput, B. Marciniak, *PCCP*, 2017, **19**, 11698.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 grudnia 2020 r.