

**KATALIZA PROCESÓW HYDROSILILOWANIA  
Z UDZIAŁEM CIECZY JONOWYCH**

**CATALYSIS OF HYDROSILYLATION PROCESSES  
WITH THE PARTICIPATION OF IONIC LIQUIDS**

**Olga Bartlewicz<sup>1</sup>, Anna Szymańska<sup>2</sup>,  
Magdalena Jankowska-Wajda<sup>1</sup>, Izabela Dąbek<sup>2</sup>,  
Hieronim Maciejewski<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>*Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu,  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

<sup>2</sup>*Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji Uniwersytetu  
im. A. Mickiewicza w Poznaniu,  
ul. Rubież 46, 61-612 Poznań  
\*e-mail: maciejm@amu.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki i czynniki immobilizujące

2. Katalizatory heterogeniczne z udziałem cieczy jonowych

3. Ciecze jonowe jako kompleksy lub ligandy w kompleksach metali

4. Zastosowanie układów katalitycznych z udziałem cieczy jonowych  
w procesach ciągłych

Uwagi końcowe


Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr inż. Olga Bartlewicz** jest doktorantką Studiów Doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Absolwentka Politechniki Poznańskiej wydziału Technologii Chemicznej. W 2013 roku uzyskała tytuł inżyniera oraz w 2014 roku tytuł magistra w specjalności Technologia Organiczna. Jej zainteresowania naukowe związane są z katalizą reakcji hydrosililowania z wykorzystaniem nowych katalizatorów rodu i platyny z cieczami jonowymi jako ligandami, a także z wykorzystaniem układów SILP (Supported Ionic Liquid Phase) jako heterogenicznych układów katalitycznych w reakcji syntezy organofunkcyjnych siloksanów.



 <https://orcid.org/0000-0003-2848-744X>

**Dr inż. Anna Szymańska** ukończyła studia magisterskie oraz doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, a także studia inżynierskie na kierunku Towaroznawstwo oraz studia podyplomowe Zarządzanie Projektami na Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu. Pracę doktorską obroniła w 2019 roku. Obecnie jest pracownikiem naukowo-badawczym w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM. Jej zainteresowania naukowe skupiają się głównie na syntezie związków krzemooorganicznych oraz modyfikacji powierzchni materiałów.



 <https://orcid.org/0000-0003-0062-764X>

**Dr Magdalena Jankowska-Wajda** w roku 2001 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Doktorat pod kierunkiem prof. Bogdana Marcińca na temat reaktywności związków krzemu w reakcji metatezy krzyżowej i transborylowania, obroniła w 2006 roku i rozpoczęła pracę jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM. Obecnie jej zainteresowania naukowe związane są z badaniami nad określeniem rodzaju i sposobu oddziaływań pomiędzy cieczą jonową, a kompleksami metali przejściowych, izolacją nowo powstałych kompleksów oraz badaniem ich efektywności w dwufazowych układach katalitycznych.



 <https://orcid.org/0000-0003-1278-3789>

**Mgr inż. Izabela Dąbek** jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, specjalność - Technologia Nieorganiczna. Jest starszym specjalistą ds. badań naukowych w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.



 <https://orcid.org/0000-0003-4602-6364>

**Prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski** – absolwent Politechniki Poznańskiej. Od 1986 roku zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. W roku 1995 obronił rozprawę doktorską a w 2005 przedstawił rozprawę habilitacyjną. W roku 2014 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Chemii i Technologii Związków Krzemu na Wydziale Chemii UAM. Od 1998 roku jest także kierownikiem Inkubatora Technologii Chemicznych Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji UAM, a od 2011 roku zastępca dyrektora Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji UAM. Głównym aspektem Jego działalności naukowej jest poszukiwanie nowej generacji materiałów o zdefiniowanych parametrach użytkowych, w tym projektowanie metod ich syntezy i/lub modyfikacji z uwzględnieniem warunków technologicznych. W szczególności, tematyka badawcza dotyczy związków krzemooorganicznych zwłaszcza funkcjonalizacji polisiloksanów i silseskwiksoksanów oraz wytwarzania materiałów hybrydowych lub kopolimerów z ich udziałem.



 <https://orcid.org/0000-0003-2771-3089>

---

## ABSTRACT

Hydrosilylation is a fundamental and elegant method for the laboratory and industrial synthesis of organosilicon compounds. The hydrosilylation reaction is usually performed in a single-phase homogeneous system. A major problem, particularly in homogeneous catalysis, is the separation of catalyst from the reaction mixture. The presence of metals in the reaction products, even in trace quantities, is unacceptable for many applications, therefore efforts have been made at applying heterogeneous catalysts or immobilised metal complexes in order to obtain high catalytic activity and easy product isolation at the same time.

One of the methods for producing such catalysts is the employment of ionic liquids as agents for the immobilization of metal complexes. Biphasic catalysis in a liquid-liquid system is an ideal approach through which to combine the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysis. The ionic liquids (ILs) generally form the phase in which the catalyst is dissolved and immobilized. In our research we have obtained a number of catalytic systems of such a type which were based on rhodium and platinum complexes dissolved in phosphonium, imidazolium, pyridinium and ammonium liquids. Currently, there has a common trend to obtain heterogenized systems that combine advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis, which makes the hydrosilylation process more cost-effective. Such integration of homo- and heterogeneous catalysts is realized in several variants, as supported IL phase catalysts (SILPC) and solid catalysts with ILs layer (SCILL). Although all the above systems show high catalytic activities, their structure is unknown. This is why we have made attempts to modify selected ionic liquids (corresponding to our most effective systems) and we have applied them as ligands in the synthesis of platinum and rhodium complexes. Another group of catalysts comprises anionic complexes of rhodium and platinum which were obtained by reactions between halide complexes of metals and a respective ionic liquid. Most of the obtained complexes are solids insoluble in hydrosilylation reagents and are characterized by a high catalytic activity. A considerable development of heterogeneous catalysts of this type and their application in many hydrosilylation processes can be expected in the future.

This mini-review briefly describes the recent progress in the design and development of catalysts based on the presence of ionic liquids and their applications for hydrosilylation processes.

**Keywords:** hydrosilylation, Rh and Pt complexes, ionic liquids, SILPC, heterogeneous catalysis

**Słowa kluczowe:** hydrosililowanie, kompleksy Rh i Pt, ciecze jonowe, SILPC, kataliza heterogeniczna

---

---

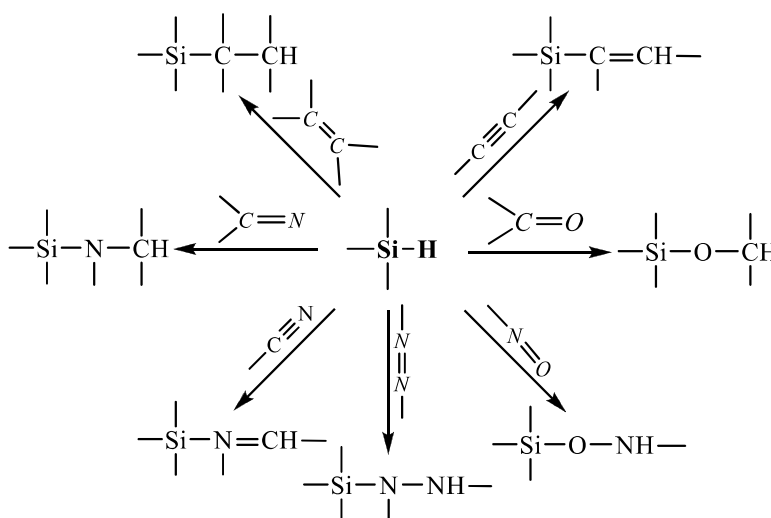
**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

[ACE]	– jon acesulfamianowy ( <i>ang. Acesulfame</i> )
[P <sub>44414</sub> ]	– jon tributylo(tetradecylo)fosfoniowy ( <i>ang. Tributyltetradecylphosphonium</i> )
[P <sub>66614</sub> ]	– jon triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy ( <i>ang. Trihexyltetradecylphosphonium</i> )
[SAC]	– jon sacharynianowy ( <i>ang. Saccharinate</i> )
[TriMIM]	– jon trimetyloimidazoliowy ( <i>ang. TriMethylImidazolium</i> )
ILs	– ciecze jonowe ( <i>ang. Ionic Liquids</i> )
Me	– metyl ( <i>ang. Methyl</i> )
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	– jon bis(trifluorometano)sulfoimidowy – ( <i>ang. bis(trifluoromethane)sulfonimide</i> )
py	– pirydyna ( <i>ang. pyridine</i> )
SCILL	– katalizatory stałe z warstwą cieczy jonowej ( <i>ang. Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer</i> )
SILPC	– katalizatory z unieruchomioną fazą cieczy jonowej ( <i>ang. Supported Ionic Liquid Phase Catalysts</i> )
TON	– liczba obrotów ( <i>ang. TurnOver Number</i> )

## WPROWADZENIE

Hydrosililowanie jest najpopularniejszą i szeroko stosowaną (zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej) metodą syntezy organofunkcyjnych związków krzemu (silanów, polisiloksanów, silseskwioxanów), a także syntezy ważnych reagentów do syntezy organicznej [1-4]. Jest również powszechnie stosowaną metodą sieciowania kauczuków silikonowych, jak i polimerów organicznych, zawierających ugrupowania winylowe lub alilowe z siloksanami lub polisiloksanami, posiadającymi funkcję Si-H [5-7].

Hydrosililowanie jest reakcją addycji wiązania Si-H do wiązań wielokrotnych (występujących pomiędzy atomami węgla, jak również w układach węgiel – heteroatom) (Schemat 1), która może być prowadzona w obecności prekursorów wolnych rodników lub różnych katalizatorów np. amin, kwasów Lewisa, metali na nośnikach lub kompleksów metali. Aby uzyskać wysoką stero-, regio- i/lub enancjoselektywność powyższych reakcji, często stosowane są jako katalizatory, kompleksy metali przejściowych, głównie platyny i rodu, ale coraz częściej także niklu, palladu, kobaltu czy żelaza.



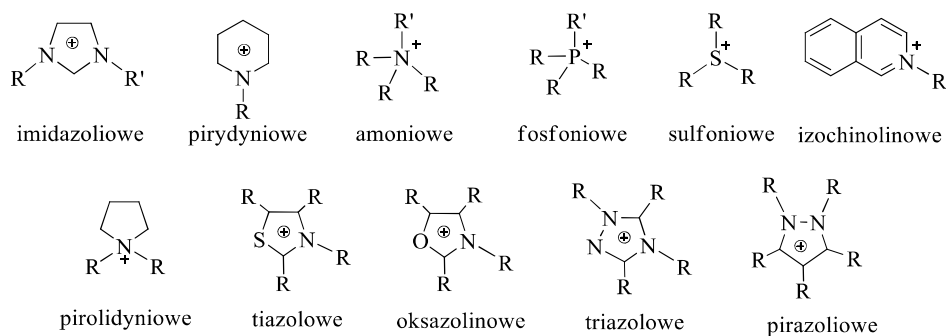
Schemat 1. Przykładowe reakcje hydrosililowania  
Scheme 1. Examples of hydrosilylation reactions

Znaczącym wkładem Profesora Bogdana Marcińca i jego Zespołu w tej dziedzinie było opracowanie wielu nowych układów katalitycznych, zarówno homogenicznych oraz heterogenicznych, jak również przeprowadzenie różnorodnych badań podstawowych i aplikacyjnych procesu hydrosililowania [1, 4, 6, 8].

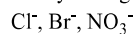
Kompleksy platyny i rodu wykazują najwyższą aktywność katalityczną w procesach hydrosililowania jednakże w większości przypadków są to katalizatory homogeniczne. Wysoka cena obu metali, a także niedopuszczalna obecność nawet śladowych ilości tych metali w produktach końcowych, powoduje, że dąży się do ich recyklingu i wielokrotnego użycia. Klasyczne metody, oparte na destylacji mieszaniny poreakcyjnej i regeneracji wyizolowanego katalizatora, są bardzo kosztowne i często trudne do przeprowadzenia ze względu na wysoką lepkość i wysoką temperaturę wrzenia produktów reakcji (szczególnie produktów polimerowych). Dlatego dużo uwagi poświęca się poszukiwaniu nowych, aktywnych układów katalitycznych, które łączyłyby w sobie cechy katalizatorów homogenicznych (wysoka aktywność, łagodne warunki reakcji) i heterogenicznych (łatwość izolacji, możliwość zawrotu, wysoka stabilność). Przykładem tego typu rozwiązania może być użycie cieczy jonowych, które w ostatnich kilkudziesięciu latach wzbudzają ogromne zainteresowanie w wielu dziedzinach nauki.

Ciecze jonowe definiowane są jako związki jonowe, składające się z organicznego kationu i anionu (organicznego lub nieorganicznego) (Rys.1), charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C.

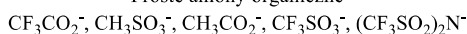
#### Najważniejsze kationy



#### Proste aniony nieorganiczne



#### Proste aniony organiczne



#### Aniony kompleksowe



Rysunek 1. Najbardziej popularne kationy i aniony tworzące ciecze jonowe

Figure 1. The most popular cations and anions that form ionic liquids

O właściwościach fizykochemicznych tej grupy soli decyduje głównie rodzaj anionu natomiast kation ma olbrzymi wpływ na właściwości aplikacyjne. Zastosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników w reakcjach chemicznych jest dobrze

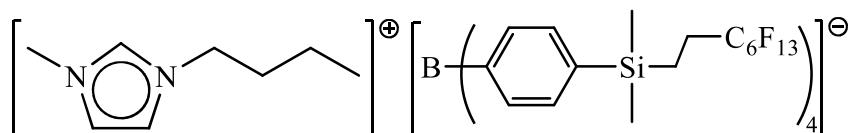
udokumentowane w literaturze i jest najstarszym obszarem zastosowań cieczy jonowych. Z powodu unikatowych właściwości, głównie wysokiej polarności, bardzo niskiej prężności par oraz wysokiej stabilności termicznej, ciecze jonowe pozwalają na prowadzenie reakcji chemicznych w nowych zakresach temperatur i ciśnień. Ich kierunki zastosowań są bardzo różnorodne, począwszy od rozpuszczalników, będących alternatywą dla lotnych rozpuszczalników organicznych, poprzez elektrochemię (jako elektrolity lub polimery przewodzące), chemiczną separację, ciekłe lub stałe nośniki, surfaktanty, stabilizatory nanocząstek, a także szeroko pojętą katalizę (jako katalizatory, ko-katalizatory, nośniki katalizatorów i substancje wspomagające) [9-11].

Jednym z najbardziej interesujących obszarów badań są ciecze jonowe w katalizie [12-16], a liczba doniesień w tym temacie wzrasta od 5 lat o ponad 400 pozycji rocznie. Zastosowanie cieczy jonowych w katalizie jest coraz szersze i różnorodne. Obecnie ponad 100 typów reakcji chemicznych, katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych jest prowadzona w obecności cieczy jonowych [15-17]. Wśród nich są także reakcje hydrosililowania, jednakże liczba doniesień literaturowych na ten temat jest ciągle relatywnie niewielka. Ciecze jonowe w procesach katalitycznych mogą pełnić różnorakie funkcje, począwszy od roli rozpuszczalnika (które ze względu na niską prężność par i stabilność są „zieloną” alternatywą do rozpuszczalników konwencjonalnych), poprzez czynnik immobilizujący kompleksy metali, a skończywszy na elemencie (podstawniku, ligandzie) aktywnego katalizatora. Celem niniejszego przeglądu jest zaprezentowanie najważniejszych przykładów procesów hydrosililowania, prowadzonych z udziałem cieczy jonowych i określenie roli jaką w nich odgrywają.

## 1. CIECZE JONOWE JAKO ROZPUSZCZALNIKI I CZYNNIKI IMMOBILIZUJĄCE

Jednym z ważniejszych i rozwijanych na szeroką skalę kierunków zastosowań cieczy jonowych w katalizie jest ich użycie jako rozpuszczalnika, a zarazem czynnika do immobilizacji katalizatorów homogenicznych i wytworzenia układów dwufazowych, gdzie jedną fazę stanowi ciecz jonowa z rozpuszczonym w niej katalizatorem, a drugą - reagenty. W jednym z pierwszych przykładów użycia cieczy jonowych w reakcjach hydrosililowania zastosowano ciecze amoniowe. Reakcja hydrosililowania terminalnych alkinów, katalizowana katalizatorem Speiera ( $H_2PtCl_6$  w izopropanolu) w środowisku bis(trifluorometylosulfono)imidu metylotrikietyloamoniowego, przebiegała w układzie dwufazowym, w temperaturze pokojowej. Reakcja zachodziła znacznie szybciej (niż w przypadku obecności konwencjonalnych rozpuszczalników) z selektywnym wytworzeniem  $\beta$ -E-winylosilanu z bardzo wysoką wydajnością (> 94%) [18]. Ponadto po zakończeniu reakcji można było łatwo oddzielić obie fazy i układ katalityczny zawrócić do dalszych syntez. Reakcje powtórzono wielokrotnie z użyciem tej samej porcji

katalizatora bez utraty jego aktywności. Prawie w tym samym czasie pojawiła się praca, opisująca hydrosililowanie oktenu dimetylofenylosilanem, katalizowanego fluorowanym odpowiednikiem katalizatora Wilkinsona  $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})\}_3]$ , w środowisku imidazoliowej cieczy jonowej, zawierającej fluorowany anion (Rys.2) [19].



Rysunek 2. Fluorowana ciecz jonowa zastosowana w procesie hydrosililowania  
Figure 2. Fluorinated ionic liquid used in hydrosilylation process

Zastosowanie tej samej fluorowanej pochodnej jako podstawnika w fosfinie kompleksu rodu oraz jako anionu cieczy jonowej zapewniło bardzo dobrą rozpuszczalność kompleksu w tej cieczy i ograniczyło jego wymywanie. Tym samym możliwa była łatwa izolacja katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, jego zawrót i 15-krotne użycie (TON = 4000). Dla porównania wielkość wymywania katalizatora z powyższej cieczy jonowej była 3-krotnie mniejsza w porównaniu do wymywania w konwencjonalnym rozpuszczalniku fluorowanym. Te pierwsze doniesienia literaturowe wzbudziły zainteresowanie przemysłu możliwością prowadzenia procesów hydrosililowania w układach dwufazowych. W szczególności dotyczyło to funkcjonalizacji polisiloksanów, które ze względu na wysoką lepkość uniemożliwiały izolację katalizatora w typowych układach homogenicznych. Koncern Degussa S.A opracował metodę syntezy polieterów silikonowych, w których najbardziej efektywnym układem katalitycznym okazał się kompleks platyny  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl})\}_2]$ , rozpuszczony w metylosiarczanie trimetyloimidazolu  $[\text{TriMIM}][\text{MeSO}_4]$  [20]. Do badań zastosowano różne ciecze jonowe (pochodne pirydyniowe, amoniowe i imidazoliowe), a także polisiloksany o różnej długości łańcucha oraz polieteru allilowe o różnej zawartości grup etoksylowych i/lub propoksylowych. Wykazano, że aby zapewnić dobrą separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej dobór cieczy jonowej do danego katalizatora musi harmonizować z właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi produktów reakcji.

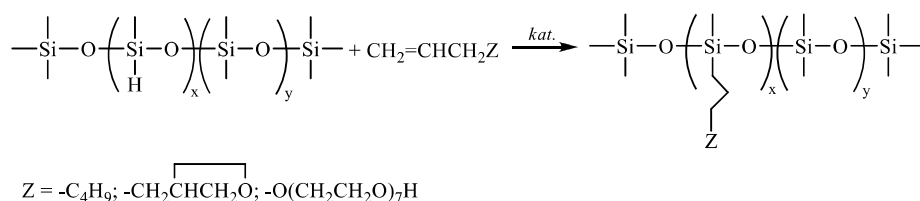
Kolejny przykład przemysłowego zastosowania cieczy jonowych dotyczy hydrosililowania heksadecenu za pomocą poli(wodorometylo,dimetylo)siloksanu, katalizowanego różnymi układami katalitycznymi na bazie kompleksów platyny Pt(0) i Pt(II), rozpuszczonych w cieczach jonowych, będących pochodnymi



pirydyniowymi lub pikolinowymi [21]. Najlepszym układem katalitycznym okazał się kompleks [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] w cieczy pirydyniowej [C<sub>4</sub>py][BF<sub>4</sub>].

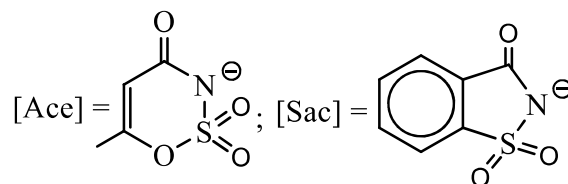
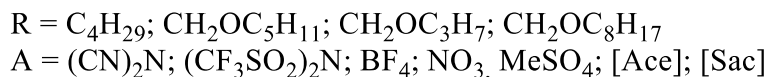
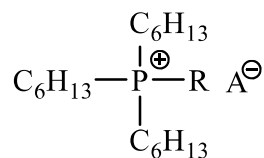
Wkładem naszego Zespołu w tej dziedzinie było zbadanie i wyselekcjonowanie wielu układów katalitycznych, opartych głównie na kompleksach platyny i rodu, immobilizowanych w różnych typach cieczy jonowych. Ze względu na łatwość i niskie koszty syntezy, najpopularniejszą grupą cieczy jonowych są pochodne imidazoliowe, dlatego w pierwszej kolejności ta grupa pochodnych była przedmiotem naszych badań. W trakcie otrzymywania wosków silikonowych (alkilopolidimetylosiloksanów) porównaliśmy działanie homogenicznych katalizatorów platynowych i rodowych, ich heterogenizowanych odpowiedników (kompleksów, rozpuszczonych w imidazoliowych pochodnych) oraz katalizatorów heterogenicznych Pt/SDB (platyna na nośniku styrenowodiwinylbenzenowym). Najwyższą aktywność katalityczną oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania wykazał układ złożony z siloksyłowego kompleksu rodu [Rh(μ-OSiMe<sub>3</sub>)(cod)]<sub>2</sub>, immobilizowanego w cieczy [TriMIM][MeSO<sub>4</sub>] [22].

Ten sam układ okazał się także najskuteczniejszym katalizatorem syntezy innych organofunkcyjnych polisiloksanów (Schemat 2) [23].



Schemat 2. Funkcjonalizacja polisiloksanów poprzez reakcję hydrosilowania  
Scheme 2. Functionalization of polysiloxanes via reaction of hydrosilylation

Dlatego nasze badania rozszerzyliśmy na inne siloksyłowe kompleksy rodu (monomeryczne i dimeryczne), a także zastosowaliśmy kolejną grupę cieczy jonowych - pochodne fosfoniowe o wzorze ogólnym Rys.3, różniące się rodzajem anionu:



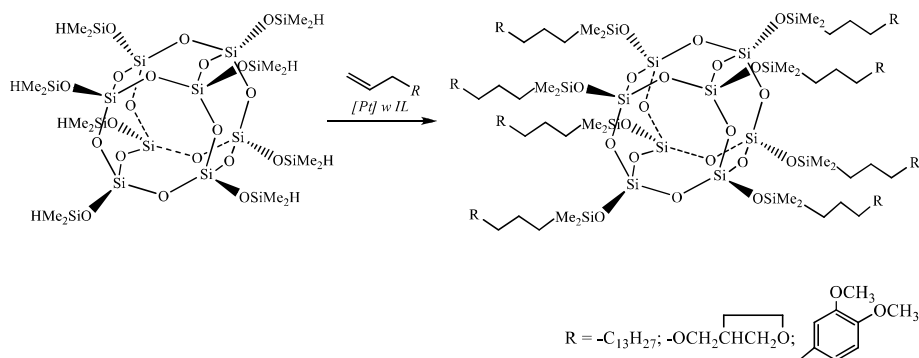
Rysunek 3. Fosfoniowe ciecze jonowe  
Figure 3. Phosphonium ionic liquids

Niniejsze układy zostały zastosowane w reakcjach funkcjonalizacji polisiloksanów zgodnie z Schematem 2. Wszystkie siloksyłowe kompleksy rodu wykazały wysoką aktywność, jednakże najlepsze wyniki, a zarazem najwyższą stabilność, ponownie wykazał kompleks  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  [24]. Z punktu widzenia cieczy jonowej nie zaobserwowano znaczącego wpływu rodzaju kationu na efektywność immobilizacji kompleksów rodu, natomiast zasadniczy wpływ wywiera rodzaj anionu. Zdecydowanie najlepszymi układami katalitycznymi, zapewniającymi wysoką aktywność katalityczną, łatwą izolację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, a przede wszystkim wielokrotność użycia bez utraty aktywności, okazały się te, w których anionami były  $[\text{MeSO}_4]$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ,  $[\text{Ace}]$  oraz  $[\text{Sac}]$ . Wspólną cechą tych anionów jest obecność ugrupowania  $\text{SO}_2$ , co nasuwa przypuszczenie, że obecność atomów tlenu jako donorów stabilizuje dodatkowo kompleks metalu, rozpuszczony w cieczy i dzięki temu nie następuje jego wymywanie. Zatem wcześniejsze obserwacje badań z użyciem cieczy imidazoliowych, gdzie najefektywniejszą cieczą była  $[\text{TriMIM}][\text{MeSO}_4]$  są tożsame z wynikami uzyskanymi w badaniach nad cieczami fosfoniowymi.

Kolejnym potwierdzeniem wpływu anionu była synteza monofunkcyjnych pochodnych disiloksanu. W reakcji hydrosililowania oktenu za pomocą 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu zastosowano kompleks rodu  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ , rozpuszczony w cieczach tetraalkilofosfoniowych, różniących się rodzajem anionu ( $[\text{MeSO}_4]$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ,  $[(\text{CN})_2\text{N}]$  oraz  $[\text{Cl}]$ ) [25]. Tylko układy katalityczne z cieczami, zawierającymi dwa pierwsze aniony, umożliwiły selektywne otrzymanie monofunkcyjnej pochodnej disiloksanu, a zarazem wielokrotne użycie

układu katalitycznego. Natomiast dwa pozostałe układy nie wykazały żadnej aktywności katalitycznej w badanej reakcji.

W toku dalszych badań zastosowaliśmy najlepsze ciecze imidazoliowe i fosfoniowe do immobilizacji kompleksów platyny na różnych stopniach utlenienia ( $[\text{Pt}_2\{(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)\text{O}\}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{PtCl}_4$ ) i tak wytworzone układy zostały zastosowane jako katalizatory funkcjonalizacji silseskwioxanów [26], wg Schematu 3:

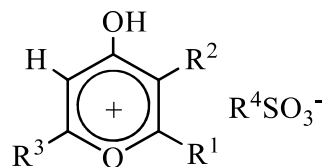


Schemat 3. Metoda syntezy funkcjonalizowanych silseskwioxanów

Scheme 3. The method of synthesis of functional silsesquioxanes

Spośród zastosowanych cieczy jonowych najlepsze rezultaty uzyskano dla układów, w których zastosowano związki platyny na wyższych stopniach utlenienia, tj.  $\text{PtCl}_4$  i  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , rozpuszczone w  $[\text{TriMIM}][\text{MeSO}_4]$ , w szczególności w hydrosilowaniu olefin niepolarnych. W przypadku olefin bardziej polarnych (allilodimetoksybenzen lub eter allilowo-glicydylowy) kompleksy na niskich stopniach utlenienia (katalizator Karstedta) wykazywały lepszą aktywność, tym niemniej niższą od wyżej wspomnianych układów.

Kolejnym anionem, który wykazuje właściwości stabilizujące kompleksy metali, jest anion metylosulfonowy. Ciecz jonowa, powstała z jego połączenia z kationem piryliowym (Rys.4), została po raz pierwszy zastosowana przez nas jako rozpuszczalnik kompleksów platyny i rodu oraz użyta w reakcji hydrosilowania olefin [27].

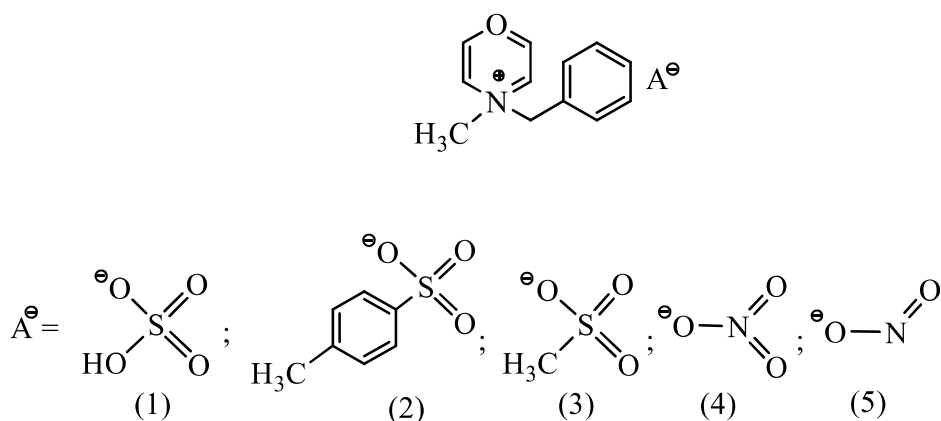


Rysunek 4. Piryliowa ciecz jonowa

Figure 4. Pyrylium ionic liquid

Kompleks Wilkinsona  $[\text{Rh}(\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3)]$ , rozpuszczony w tej cieczy, wykazał najwyższą aktywność i możliwość wielokrotnego zawrotu układu katalitycznego.

Wpływ anionu cieczy jonowej na aktywność katalityczną układu, utworzonego z jej udziałem, był także przedmiotem badań dla cieczy morfoliniowych (Rys.5), w których rozpuszczono kompleksy rodu ( $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ ,  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ) lub platyny ( $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{PtCl}_4$ ) [28]. Badania wykazały, że wszystkie kompleksy rodu wykazują wyższą aktywność w reakcji hydrosililowania oktenu za pomocą heptametylotrisiloksanu, a najaktywniejszym z nich jest kompleks siloksylowy. Jednocześnie można było zauważyć, że w każdym przypadku na aktywność poszczególnych kompleksów metali, wpływ miał anion z cieczy morfoliniowej. Porównując stałe kwasowe kwasów sprzężonych z poszczególnymi anionami (Tabela.1) można zauważyć, że są one zróżnicowane.



Rysunek 5. Morfoliniowe ciecze jonowe, stosowane w naszych badaniach [28]

Figure 5. Morpholinium ionic liquids, used in our research [28]

Tabela 1. Stałe kwasowe ( $\text{pK}_a$ ) kwasów sprzężonych z anionami cieczy jonowych

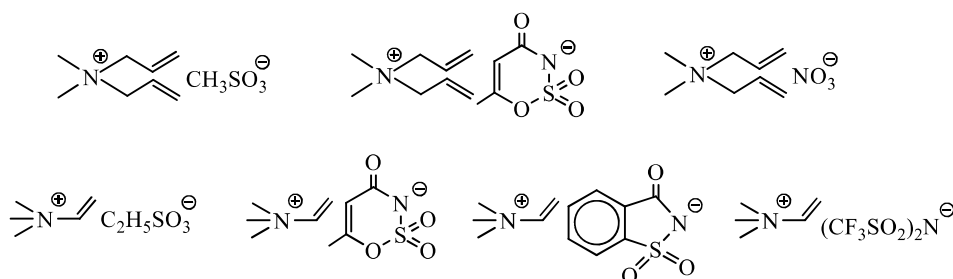
Table 1. Acidity constants ( $\text{pK}_a$ ) of acids conjugated with anions from ionic liquids

Sprężony kwas	$\text{pK}_a$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	-3,2
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (2)	-2,8
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (3)	-1,9
$\text{HNO}_3$ (4)	-1,4
$\text{HNO}_2$ (5)	3,3

Im niższa stała kwasowa tym silniejszy kwas, a co za tym idzie, słabsza zasada (słabszy nukleofil), sprzężona z tym kwasem. Biorąc pod uwagę, że moc kwasów przedstawionych w Tabeli 1 zmniejsza się od góry ku dołowi tabeli, to zdolność koordynacyjna, odpowiadających im anionów wzrasta (wzrasta ich nukleofilowość). Słabo koordynujące ligandy, znajdujące się w sferze koordynacyjnej metalu, w trakcie reakcji katalitycznej łatwo odłączają się od centrum metalu, a gdy reakcja jest ukończona to ponownie następuje ich koordynacja, ponieważ jako składnik cieczy jonowej występują w nadmiarze. Z kolei silniej koordynujące aniony nie odłączają się od centrum metalu, uniemożliwiając przebieg reakcji katalitycznej lub ją znacząco ograniczając. W przypadku cieczy morfoliniowych spadek aktywności katalitycznej kompleksów w nich rozpuszczonych obserwuje się w szeregu od (1) do (5).

Biorąc pod uwagę, że wcześniej stosowane aniony  $[\text{MeSO}_4]$  i  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  są także słabymi nukleofilami to ciecze, zawierające te aniony w połączeniu z kompleksami metali wykazują wyższą efektywność katalityczną, co zostało wcześniej zaobserwowane.

Pomimo ewidentnego wpływu rodzaju anionu z cieczy jonowej na aktywność katalityczną układów, w niektórych przypadkach także kation zaznacza swój wpływ. Takim przykładem mogą być amoniowe ciecze jonowe, zawierające jako podstawniki ugrupowania nienasycone (allilowe lub winylowe) (Rys. 6).



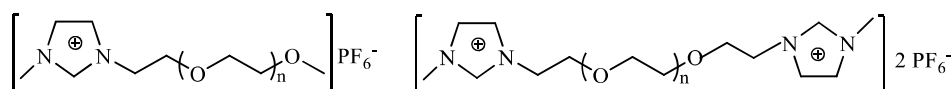
Rysunek 6. Amoniowe ciecze jonowe, stosowane w naszych badaniach [29]

Figure 6. Ammonium ionic liquids, used in our research [29]

Większość tych cieczy w anionach posiada ugrupowania sulfonowe, co zgodnie z powyższymi danymi powinno powodować wysoką efektywność układów katalitycznych. Ale okazuje się, że również ciecz z anionem  $[\text{NO}_3]$  utrzymuje aktywność katalityczną kompleksów rodu i platyny na wysokim poziomie [29]. Przyczyną jest obecność nienasyconych podstawników w anionie, które poprzez koordynację do centrum metalu wytwarzają kompleksy typu  $\pi$  i stabilizują układ. Lepsze efekty wykazały diallilowe pochodne, co sugeruje silniejszą koordynację do metalu, ale zarazem w trakcie przebiegu reakcji, możliwość odłączenia jednej grupy

i zrobienia wolnych miejsc koordynacyjnych, a druga grupa w dalszym ciągu stabilizuje układ. Należy podkreślić, że ciecze amoniowe, zawierające podstawniki nasycone, nie immobilizują dobrze kompleksów metali.

Innym przykładem stabilizacji kompleksów metalu poprzez kation jest zastosowanie tzw. solwatujących cieczy jonowych. W przypadku hydrosililowania zastosowano pochodne imidazolu, funkcjonalizowane poliglikolem etylenowym (Rys. 7) [30-32].



Rysunek 7. Solwatujące ciecze jonowe, przedstawione w publikacjach [30-32]

Figure 7. Solvate ionic liquids, presented in the papers [30-32]

Tego typu ciecze zastosowano do immobilizacji kompleksów rodu ( $\{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\}$  lub  $\text{RhCl}_3$ , a wytworzone układy użyto w reakcjach hydrosililowania styrenu trietoksylsilanem. Dzięki temu reakcje zachodziły z wyższą selektywnością i pozbawione były przebiegu procesów ubocznych. Podstawniki poliglikolowe w cieczy jonowej pełniły rolę podandów i poprzez koordynację kompleksu rodu, poprzez atomy tlenu, stabilizowały układ.

Wszystkie przedstawione powyżej przykłady zastosowań cieczy jonowych zapewniały przebieg reakcji układów dwufazowych ciecz-ciecz, w których jedną fazę stanowił katalizator, rozpuszczony w cieczy jonowej, a drugą - reagenty. Innym wariantem, ułatwiającym separację układów dwufazowych, jest zastosowanie termoregulowanych cieczy jonowych, które pod wpływem obniżenia temperatury zestalają się (wraz z zawartym w nich katalizatorem) i umożliwiają łatwe oddzielenie od reagentów. Niedawno ukazał się artykuł przeglądowy, który świetnie przedstawia tę grupę cieczy jonowych i ich zastosowania w katalizie [33]. Po ponownym ogrzaniu układ homogenizuje się i wykazuje aktywność w kolejnych cyklach reakcyjnych. Jest kilka przykładów tego typu cieczy jonowych, które zostały zastosowane w hydrosililowaniu olefin. Jednymi z nich są ciecze alkilopirydyniowe [34] lub dialkiloimidazoliowe [35] w układzie z katalizatorem Wilkinsona [ $\text{Rh}(\text{Cl})\text{PPh}_3$ ]. Stwierdzono, że na przebieg reakcji i łatwość izolacji znaczący wpływ ma rodzaj podstawnika alkilowego w obu pochodnych.

Układy dwufazowe, w szczególności ciecz-ciecz, są najbardziej rozpowszechnione. We wszystkich powyższych układach ciecze jonowe były zastosowane jako czynnik immobilizujący kompleks metalu i tak wytworzony układ był z powodzeniem zastosowany jako katalizator. Efektywna ciecz jonowa powinna: (i) być dobrym rozpuszczalnikiem kompleksu metalu, (ii) dobrze immobilizować kompleks metalu w celu uniknięcia jego wymywania, (iii) nie

oddziaływać zbyt silnie z kompleksem metalu, aby mogły zachodzić procesy katalityczne – nie dezaktywować go, (iv) nie mieszać się z substratami i produktami reakcji – tworzyć z nimi układy dwufazowe, (v) umożliwić łatwą izolację z mieszaniny poreakcyjnej oraz (vi) być odporną na działanie reaktywnych substratów i nie reagować z produktami. Oprócz niewątpliwych korzyści w łatwiejszym oddzieleniu katalizatora od mieszaniny reakcyjnej (np. poprzez dekantację lub ekstrakcję) i możliwości jego zawrotu oraz wielokrotnego użycia pojawia się także kilka problemów: (i) ze względu na polarność niektórych reagentów możliwość wymywania katalizatora z cieczy jonowej, (ii) adsorbowanie wilgoci i różnych zanieczyszczeń przez ciecz jonową, co może powodować dezaktywację katalizatora, (iii) wysoka lepkość cieczy jonowych często stanowi przeszkodę do uzyskania maksymalnej wydajności produktu, (iv) potrzebna jest relatywnie duża ilość cieczy jonowych, które są drogie dlatego proces nie jest korzystny ekonomicznie. Ponadto niska prężność par, która jest pozytywnym wyróżnikiem cieczy jonowych w przypadku ich stosowania jako rozpuszczalników, może być problem, gdy konieczna jest separacja cieczy jonowej z mieszaniny poreakcyjnej. Problemy z separacją mogą być także spowodowane dobrą rozpuszczalnością cieczy jonowych w różnych rozpuszczalnikach. Dodatkowo wysoka lepkość większości cieczy jonowych powoduje problem z transportem masy, który może być czynnikiem limitującym przebieg reakcji katalitycznej. Stosowane są różne rozwiązania, które niwelują powyższe problemy. Przykładowo - zbyt dużą lepkość możemy obniżyć poprzez zastosowanie dodatkowego rozpuszczalnika. W ostatnim czasie zainteresowanie wzbudzają mikroemulsje na bazie cieczy jonowych i rozpuszczalników wodnych lub niewodnych [36], które łączą w sobie funkcje ILs, ale ze znacznie niższą lepkością. Wszystkie te działania mają na celu optymalizację warunków prowadzenia procesów w przypadku, gdy cieczy jonowe są w roli rozpuszczalnika. Ale, tak jak wspomniano powyżej, cieczy jonowe są zdecydowanie droższe od rozpuszczalników konwencjonalnych, dlatego dąży się także do ograniczenia ich ilości. Optymalnym układem jest uzyskanie katalizatora, w którym ciecz jonowa będzie pełniła analogiczne funkcje, ale będzie występowała w ilościach niezbędnych do rozpuszczenia katalizatora.

## **2. KATALIZATORY HETEROGENICZNE Z UDZIAŁEM CIECZY JONOWYCH**

Powszechnie dąży się do uzyskania układów heterogenizowanych, które łączą w sobie cechy katalizy homogenicznej i heterogenicznej przez co proces katalityczny jest bardziej opłacalny [37]. Taka integracja opcji katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych jest obecnie realizowana w kilku wariantach: jako katalizator w fazie cieczy jonowej na nośniku stałym (Supported IL Phase Catalysts - SILPCs)

[38-41], katalizator stały z warstwą cieczy jonowej (Solid Catalysts with ILs - SCILs) [42-44], a także porowate ciecze jonowe (Porous Ionic Liquids) [45, 46].

Materiały SILPC składają się z trzech różnych części, z których podstawą jest porowaty nośnik, najczęściej jest to krzemionka, alumina lub węgiel aktywny. Na powierzchnię nośnika nanoszona jest cienka warstwa cieczy jonowej, a trzecim składnikiem jest katalizator, którym może być nanocząstka lub kompleks metalu. Do wytwarzania tego typu materiału stosowane są różne metody [44]. Układy SILP cieszą się dużą popularnością ze względu na prostą metodę otrzymywania. Zmieszanie cieczy jonowej z porowatym nośnikiem o dużej powierzchni oraz z dodatkiem lub bez dodatku katalizatora w obecności niskowrzącego rozpuszczalnika, pozwala na otrzymanie w wyniku adsorpcji fizycznej lub rzadziej adsorpcji chemicznej, materiału SILP [47]. Ich potencjał jest także związany z możliwością uzyskania powierzchni o unikalnych właściwościach poprzez odpowiedni dobór i modyfikację nośnika i cieczy jonowej oraz dodatek katalizatora.

Innym wariantem zastosowania cieczy jonowej w katalizie, w którym ciecz jonowa nie uczestniczy bezpośrednio w reakcji, ale jest stosowana jako warstwa nakładana na katalizatory stałe, są tzw. katalizatory stałe z warstwą cieczy jonowej (SCILL). Katalizatory heterogeniczne, pomimo wielu zalet, niestety często charakteryzują się mniejszą selektywnością niż katalizatory homogeniczne. W tym przypadku rolą cieczy jonowej (IL) jest modyfikacja powierzchni, ujednoczenie jej, ale także zwiększenie selektywności niektórych przemian i ochrona katalizatora przed zatruciami. Poprzez odpowiedni dobór cieczy jonowej można sterować rozpuszczalnością substratów i produktów w IL i tym samym łatwiejszym dostępem właściwych reagentów do centrum katalitycznego, co ogranicza przebieg reakcji niepożądanych. Ponadto dobór cieczy jonowej, w której rozpuszczalność reagentów jest większa niż powstających produktów, pozwala na łatwe wyizolowanie produktów reakcji [38, 48]. Zasadniczą różnicą pomiędzy układami SCILL i SILPC jest to, że w materiałach SCILL wykorzystywane są tylko katalizatory heterogeniczne i to one są pokrywane cienką warstwą cieczy jonowej, a nie jak w przypadku materiałów SILP porowaty nośnik [42]. Niestety doniesień literaturowych na temat zastosowań tego typu układów w procesach hydrosililowania jest bardzo niewiele. Jest to ciągle nowa dziedzina badań.

Nasza grupa badawcza wytworzyła katalizatory SILPC poprzez impregnację krzemionki cieczami tetraalkilofosfoniowymi (o różnej długości łańcuchów alkilowych) z różnymi anionami [(MeSO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> lub [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>], a następnie immobilizację różnych kompleksów rodu ([{Rh(μ-OSiMe<sub>3</sub>)(cod)}<sub>2</sub>], [{Rh(μ-Cl)(cod)}<sub>2</sub>], [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) [49]. Aktywność katalityczna wytworzonych układów została porównana w reakcji hydrosililowania z układami dwufazowymi, otrzymana-

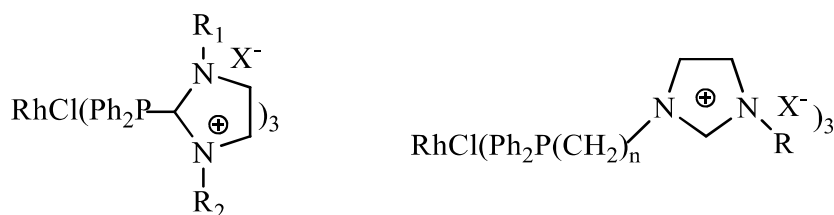


nymi poprzez rozpuszczenie tych samych kompleksów w analogicznych cieczach jonowych. Katalizatory SILPC okazały się znacznie bardziej efektywne niż układy dwufazowe. Najaktywniejszy układ ( $[{\text{Rh}}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\text{]}_2$ ) immobilizowany w  $[\text{P}_{66614}][\text{CF}_3\text{SO}_2\text{]}_2\text{N}$  naniesiony na krzemionkę) pozwolił na 10-krotne zmniejszenie ilości katalizatora (w porównaniu z układem dwufazowym), znaczne skrócenie czasu reakcji (o połowę), zwiększenie ilości cykli katalitycznych z użyciem tej samej porcji katalizatora (min 20 cykli) oraz łatwe oddzielenie katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej (poprzez dekantację). Ten sam katalizator okazał się także bardzo efektywny w reakcji olefin z tetrametylodisiloksanem [50]. W jego obecności zostało przeprowadzone 50 cykli katalitycznych, w których monofuncyjny disiloksan został otrzymany z wydajnością 99% i selektywnością 98%.

Bez wątplenia katalizatory SILPC są jednymi z najbardziej efektywnych i mają ogromny potencjał, a poprzez znaczne zmniejszenie ilości stosowanej cieczy jonowej, eliminują problem transportu masy (występujący w przypadku układów dwufazowych) oraz obniżają koszt wytworzenia takiego układu katalitycznego.

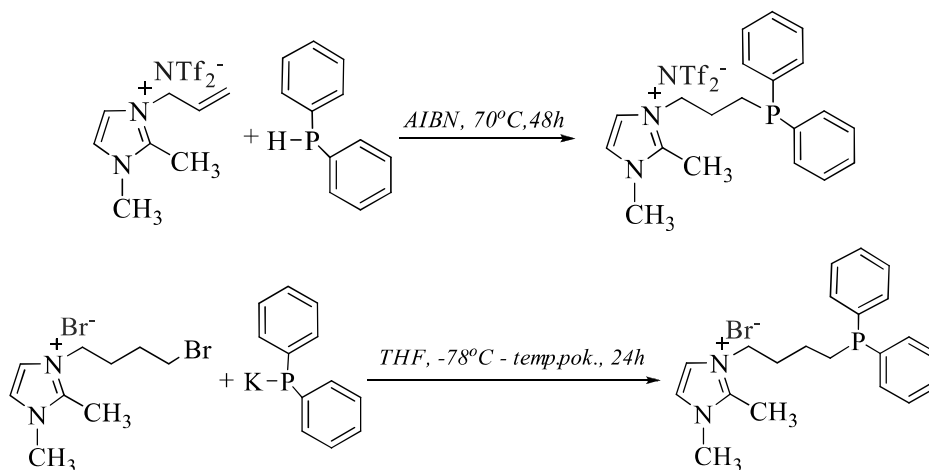
### 3. CIECZE JONOWE JAKO KOMPLEKSY LUB LIGANDY W KOMPLEKSACH METALI

Alternatywnym sposobem uzyskania heterogenizowanych katalizatorów jest zastosowanie kompleksów metali, w których ligandami byłyby same ciecze jonowe. Jednym ze sposobu syntezy tego typu kompleksów jest wytworzenie ligandów fosfinowych funkcjonalizowanych cieczami jonowymi, które następnie zostają przyłączone do metalu. Wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczyły dwóch kompleksów rodzaju o wzorach przedstawionych na Rys.8, w których zastosowano tego typu ligandy [51, 52].



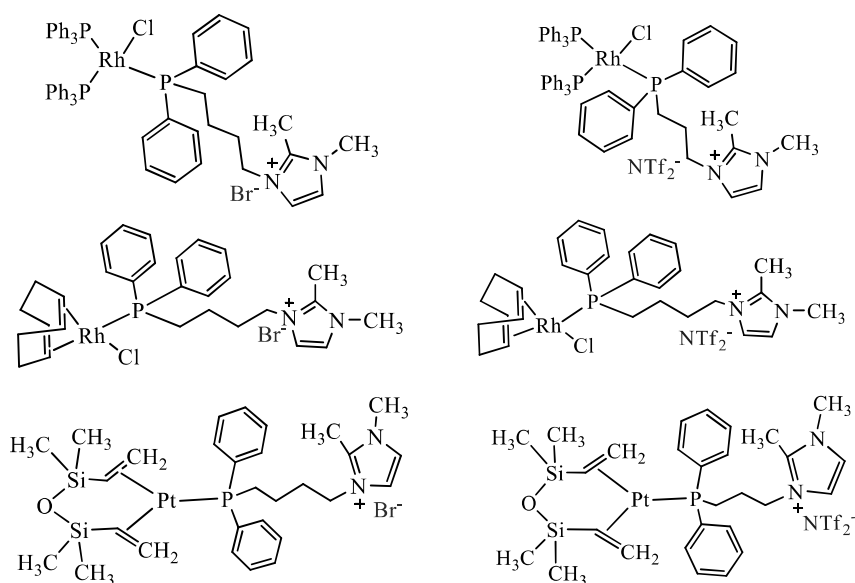
Rysunek 8. Kompleksy rodzaju z ligandem fosfinowym cieczą jonową  
Figure 8. Rhodium complexes with phosphine ligand functionalized by ionic liquid

Nasza grupa badawcza także przeprowadziła syntezę ligandów fosfinowych, stosując hydrofosfinowanie allilowej pochodnej imidazoliowej lub substytucję nukleofilową bromopochodnej imidazoliowej, zgodnie ze Schematem 4:



Schemat 4. Synteza fosfin funkcjonalizowanych cieczami jonowymi  
 Scheme 4. Synthesis of phosphines functionalized by ionic liquids

Tak wytworzone fosfiny zastosowano do syntezy czterech kompleksów rodu i dwóch kompleksów platyny (Rys.9) [53].

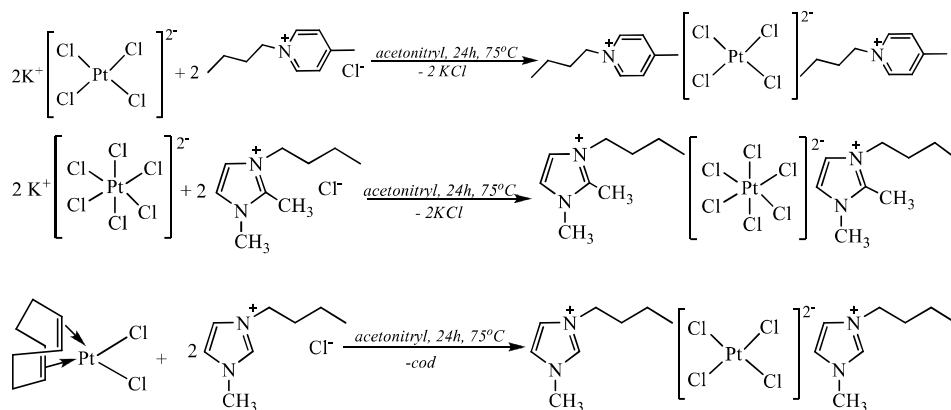


Rysunek 9. Kompleksy rodu i platyny z ligandami zawierającymi ciecz jonową  
 Figure 9. Rhodium and platinum complexes with ligands containing an ionic liquid

Wszystkie kompleksy były stabilne termicznie (temperatury rozkładu  $>200^{\circ}\text{C}$ ), a także niewrażliwe na tlen i wilgoć, dzięki czemu łatwo można się nimi posługiwać. Zastosowano je jako katalizatory w reakcjach hydrosililowania olefin o różnej polarności (okten, eter allilowo-glicydylowy) za pomocą heptametylotrisiloksanu. Kompleksy nie były rozpuszczalne w reagentach dlatego po zakończeniu reakcji łatwo można było je wyizolować i ponownie użyć. Najbardziej aktywne katalizatory nie traciły swojej aktywności nawet po 10-krotnym użyciu. Kolejny raz kompleksy rodzaju wykazały wyższą aktywność w badanych reakcjach, aczkolwiek efektywność poszczególnych katalizatorów była zależna od rodzaju olefiny i tworzących się produktów. Dla produktów niepolarnych aktywność wszystkich kompleksów była zbliżona, natomiast dla produktów niepolarnych nie tylko, że aktywność była zróżnicowana, ale także można było zauważyć znaczne różnice w stabilności kompleksów i podatności na wymywanie. Znacznie bardziej stabilnymi kompleksami były te zawierające anion bromkowy i w ich obecności można było przeprowadzić 10 cykli katalitycznych bez utraty aktywności.

Kompleksy rodzaju z anionami bromkowymi zastosowano także w reakcji hydrosililowania alkinów alifatycznych i aromatycznych za pomocą heptametylotrisiloksanu lub trietylosilanu [54]. We wszystkich reakcjach powyższe kompleksy wykazały wyższą aktywność i selektywność w porównaniu ze swoimi prekursorami. Reakcje zachodziły znacznie szybciej i w przypadku alkinów alifatycznych, bez względu na czynnik hydrosililujący, powstawały głównie  $\beta(Z)$  izomery. Natomiast w reakcji hydrosililowania fenyloacetyleny, w zależności od rodzaju wodorosilanu, powstawały inne produkty. W przypadku reakcji z heptametylotrisiloksanem powstawał w przewodzie izomer  $\beta(Z)$  natomiast w reakcji z trietylosilanem powstawał głównie izomer  $\beta(E)$ , co można tłumaczyć efektami sterycznymi (ze względu na obecność grupy fenyłowej), jak również silnie elektrodonorową naturą trietylosilanu i jej oddziaływaniami z grupą fenyłową.

W powyższych przykładach ciecz jonowa służyła do funkcjonalizacji liganda, który w dalszej kolejności został przyłączony do metalu. Ale ciecz jonowa może być także kompleksem jonowym, jeśli ją odpowiednio zmodyfikujemy i metal stanie się składnikiem cieczy jonowej. Przykładem mogą być metalany lub tzw. halometalowane cieczy jonowe, które powstają w reakcjach halogenków metali z halogenkami organicznymi. Jednymi z pierwszych połączeń tego typu były chloroaluminianowe cieczy jonowe [55]. Obecnie znane są także pochodne zawierające metale przejściowe takie, jak Co, Ni, Ir, Au, Pd i Pt. Relatywnie prosty sposób syntezy zainspirował nas do podjęcia badań z tego typu związkami. Kompleksy platyny otrzymaliśmy dwoma metodami, stosując jako prekursor metali chloroplatyniany potasu lub kompleks cyklooktadienowy, zgodnie ze Schematem 5:

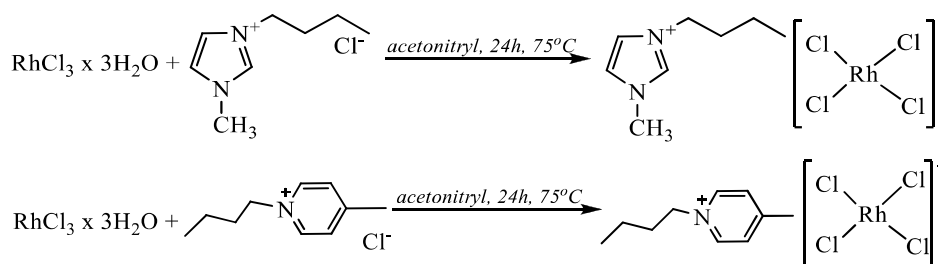


Schemat 5. Metody syntezy przykładowych anionowych kompleksów platyny  
 Scheme 5. Methods for the synthesis of exemplary anionic platinum complexes

W obu przypadkach reakcje zachodziły z wysokimi wydajnościami, jednakże w drugiej metodzie wydajność jest najwyższa ze względu na łatwość usunięcia wydzielającego się cykloheptadienu. Pomimo prostej metody syntezy większość z tych kompleksów zostało otrzymane po raz pierwszy, a dla kilku z nich udało nam się potwierdzić strukturę krystaliczną [56]. Wszystkie otrzymane kompleksy miały temperatury topnienia wyższe od 100°C, dlatego trudno jest je zaklasyfikować do cieczy jonowych, natomiast bez wątpienia są to anionowe kompleksy platyny. Tego typu kompleksy nigdy nie były stosowane jako katalizatory w procesach hydrosililowania pomimo, że proces ten jest głównie katalizowany przez związki platyny. Wszystkie kompleksy wykazały wysoką aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania olefin o różnej polarności, przy czym kompleksy heksachloroplatynianowe były bardziej stabilne w reakcjach z produktami niepolarnymi natomiast kompleksy tetrachloroplatynianowe charakteryzowały się wyższą stabilnością w przypadku produktów polarnych. Dla większości kompleksów możliwe było 10-krotne powtórzenie cyklu katalitycznego, a wartości TON przekraczały 90 000.

Nasze badania rozszerzyliśmy na pochodne piperydyniowe i pirolidyniowe, z którymi zsyntezowaliśmy serię kompleksów tetra- i heksachloroplatynianowych [57]. Również i w tym przypadku kompleksy wykazały wysoką aktywność katalityczną, jednakże zdecydowanie wyższą stabilność i powtarzalność w kolejnych cyklach katalitycznych wykazały kompleksy piperydyniowe, które ze względu na obecność sześciocząłowego pierścienia heterocyklicznego są bardziej trwale od kompleksów pirolidyniowych z pięciocząłowym pierścieniem. Tak, jak wspomniano wcześniej, kompleksy anionowe platyny były już w literaturze opisa-

ne, ale jak dotąd nie były znane kompleksy rodu. Zatem, wykorzystując analogiczną metodę i stosując  $\text{RhCl}_3$  jako prekursor, przeprowadziliśmy syntezę kilku kompleksów rodu, zgodnie ze Schematem 6:



Schemat 6. Metody syntezy anionowych kompleksów rodu  
Scheme 6. Methods for the synthesis of exemplary anionic rhodium complexes

Otrzymane kompleksy okazały się bardzo efektywnymi katalizatorami reakcji hydrosililowania ketonów [58]. W reakcji z acetofenonem wykazywały aktywność przy znacznie niższych stężeniach w porównaniu do stężeń konwencjonalnych katalizatorów, a ponadto reakcje przebiegały szybciej i z bardzo dobrą selektywnością. Badając różne pochodne acetofenonu można stwierdzić, że anionowe kompleksy rodu są efektywnymi katalizatorami hydrosililowania pochodnych z podstawnikami elektrono-donorowymi natomiast nie wykazują aktywności w przypadku pochodnych z podstawnikami elektrono-wyciągającymi. Z całą pewnością anionowe kompleksy rodu są dobrą alternatywą do dotychczas stosowanych katalizatorów tego procesu ze względu na łatwość ich syntezy, stabilność w warunkach atmosferycznych, wysoką efektywność przy niskim stężeniu, a także łatwość izolacji z mieszaniny poreakcyjnej, ze względu na ich nierozpuszczalność.

#### 4. ZASTOSOWANIE UKŁADÓW KATALITYCZNYCH Z UDZIAŁEM CIECZY JONOWYCH W PROCESACH CIĄGŁYCH

Jednym ze sposobów obniżania kosztów wytwarzania produktów jest zastosowanie procesów ciągłych, które umożliwiają nieprzerwane prowadzenie procesu i systematyczne dostarczanie surowców i odbiór produktów. W szczególności ma to znaczenie przy produkcji na skalę przemysłową. Nic więc dziwnego, że pierwsze doniesienia o efektywnej katalizie dwufazowej z udziałem cieczi jonowych wzbudziły zainteresowanie przemysłu w ich zastosowaniu w reaktorach przepływowych. Wacker Chemie AG opracował metodę syntezy 3-chloropropylotrichlorosilanu (jednego z najważniejszych organofunkcyjnych

silanów), otrzymywanego w procesie hydrosililowania chlorku allilu za pomocą trichlorosilanu z użyciem kompleksów platyny, immobilizowanych w imidazoliowych cieczach jonowych [59]. Po wstępnym wyselekcjonowaniu najbardziej efektywnego układu opracowano metodę ciągłą przy zastosowaniu reaktora przepływowego ze zintegrowaną separacją cieczy jonowej z katalizatorem. Taki reaktor mógł pracować w sposób ciągły przez 48 godzin, a wymywanie platyny po tym okresie było niższe od 1 ppm. Ponadto zaobserwowano wzrost selektywności produktu, a także możliwość zastosowania prostej soli platyny ( $\text{PtCl}_4$ ) zamiast drogich i trudnych w syntezie kompleksów platyny.

W skali laboratoryjnej procesy ciągłe mogą być realizowane z użyciem mikroreaktorów. Tego typu reaktory dają wiele korzyści, między innymi znacząco wyższy stosunek powierzchni do objętości, co pozwala na znacznie bardziej efektywny transport masy i wymianę ciepła, lepszą kontrolę czasu przebywania reagentów w określonej temperaturze, co wpływa na poprawę wydajności, a przede wszystkim selektywności. Mikroreaktory mają obecnie coraz szersze zastosowanie w syntezie organicznej i nieorganicznej [60], katalizie [61] i reakcjach bioorganicznych [62].

Nasze wstępne porównanie aktywności katalitycznej kompleksów platyny i rodru, immobilizowanych w cieczach jonowych, pozwoliło wytypować najbardziej efektywne układy katalityczne (które były nierozpuszczalne w reagentach i dobrze się izolowały z mieszanin reakcyjnych) do zastosowania w systemie mikroreaktorów [63, 64]. Jednym z pierwszych układów był katalizator Karstedta, rozpuszczony w cieczach fosfoniowych i imidazoliowych [65]. Najlepszą cieczą okazała się  $[\text{P}_{44414}][\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ . Zastosowanie tego układu w hydrosililowaniu olefin, za pomocą heptametylotrisiloksanu, przy użyciu mikroreaktora umożliwił intensyfikację tego procesu i wytworzenie produktu z wyższą wydajnością i w krótszym czasie niż w konwencjonalnym reaktorze z mieszaniem. Porównanie innych kompleksów rodru i platyny wykazało, że stosując tę samą fosfoniową ciecz jonową (jak powyżej), kompleksy rodru, a w szczególności kompleks siloksyłowy są najbardziej efektywnymi katalizatorami procesu hydrosililowania w systemie mikroreaktorów [66]. Tym samym umożliwiają one syntezę funkcjonalizowanych siloksanów w procesie ciągłym. Możliwość przeniesienia tego układu i zaadaptowania reaktorów przepływowych daje dużą szansę na wykorzystanie tej metody w produkcji przemysłowej.

## UWAGI KOŃCOWE

Zastosowanie cieczy jonowych w różnorodnych dziedzinach, w tym także w katalizie, nie słabnie. Poprzez dobór nowych metod syntezy zastosowanie odnawialnych i biodegradowalnych surowców coraz większa grupa pochodnych jest

uznawana za bezpieczne i przyjazne dla środowiska. W przypadku katalizy, ciecze jonowe pozwalają na prowadzenie reakcji z wyższymi selektywnościami i wydajnościami, ale przede wszystkim na łatwą izolację katalizatora z mieszaniny katalitycznej. Przedstawione przykłady pokazały, że także w przypadku reakcji hydrosililowania udział cieczy jonowych jest coraz szerszy. Obecnie najpopularniejszym zastosowaniem jest użycie cieczy jako rozpuszczalnika i czynnika immobilizującego. Opracowanie efektywnych układów katalitycznych (kompleks metalu – ciecz jonowa) i ich zastosowanie w praktyce do syntezy organofunkcyjnych polisiloksanów jest zasadne i korzystne z następujących względów: (i) ekonomicznych – możliwość zawrotu katalizatora i łatwość w izolacji finalnego produktu, co eliminuje dodatkowe operacje, (ii) ekologicznych – usunięcie z produkcji klasycznych rozpuszczalników, a także odpadotwórczych operacji, co powoduje znaczne zmniejszenie emisji lotnych substancji i wytwarzania odpadów, (iii) poznawczych – uzyskane wyniki pogłębiają naszą wiedzę w zakresie chemii koordynacyjnej, katalizy oraz nowych kierunków zastosowań cieczy jonowych. Ale coraz większego znaczenia nabierają katalizatory heterogeniczne z udziałem cieczy jonowych czyli SILPC lub SCILL, a także kompleksy anionowe metali, w których metal jest wbudowany w strukturę anionu. W tego typu układach zostają wyeliminowane wszelkie problemy obserwowane w przypadku katalizy w układach homogenicznych. Po pierwsze nie ma problemu z izolacją katalizatora, który jest heterogeniczny. Ze względu to, że ciecz jonowa, w przypadku SILPC i SCILL pokrywa nośniki cienką warstewką to potrzebna jest jej niewielka ilość, co powoduje znaczne obniżenie kosztu (pomimo wysokiej ceny cieczy jonowych). Także ze względu na tę cienką warstewkę, lepkość cieczy nie wpływa na przebieg procesu i transport masy nie stanowi problemu. Taką postać katalizatora można wykorzystywać w reaktorach w przepływie ciągłym, co także wpływa na ekonomikę procesu. Zatem w przyszłości należy się spodziewać znacznego rozwoju tego typu katalizatorów heterogenicznych i ich wykorzystania w procesach hydrosililowania.

## PODZIĘKOWANIA

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki w ramach projektu nr UMO-2019/35/N/ST4/00494 (PRELUDIUM)

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, (B. Marciniak ed.), Springer, 2009.
- [2] D. Trogel, J. Strohrer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1440.
- [3] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 20603.
- [4] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (B. Cornils, W.A. Hermann, M. Beller, R. Paciello, eds.), Wiley, 2017, **2**, 569.

- [5] R. J. Hoffmann, M. Vlathovic, F. Wiesbrock, *Polymers*, 2017, **9**, 534.
- [6] B. Marciniak, H. Maciejewski, P. Pawluć, *Organosilicon Compounds*. (V. Y. Lee, ed.), Academic Press, London, 2017, 169.
- [7] R.Y. Lukin, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, G.E. Bekmukhamedov, D.G. Yakhvarov, *Polymers*, 2020, **12**, 2174.
- [8] B. Marciniak (ed.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford 1992.
- [9] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [10] D.J. Adams, P.J. Dyson, S.J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media*; Wiley: Chichester, United Kingdom, 2004.
- [11] S.K. Singh, A.W. Savoy, *J. Mol. Liq.*, 2020, **297**, 112038.
- [12] J.P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508.
- [13] D. Ozokwelu, S. Zhang, O.C. Okafor, W. Cheng, N. Litombe, *Novel Catalytic and Separation Processes based on Ionic Liquids*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands 2017.
- [14] P.J. Dyson, T.J. Geldbach, *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2005
- [15] J. Dupont, L. Kollar, *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2015.
- [16] C. Hardacre, V. Parvulescu, *Catalysis in Ionic Liquids. From Catalysts Synthesis to Applications*. RSC: Cambridge, United Kingdom, 2014.
- [17] R.L.A. Vekariya, *J. Mol. Liq.*, 2017, **227**, 44.
- [18] S. Aubin, F. le Floch, D. Carric, J.P. Guegan, M. Vaultier, W.D. Rogers, K.R. Seddon (eds.), *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS, Washington, 2002.
- [19] J. van den Broeke, F. Winter, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Org. Lett.*, 2002, **22**, 3851.
- [20] B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Green Chem.*, 2005, **7**, 283.
- [21] T.J. Geldbach, D. Zhao, N.C. Castillo, G. Laurency, B. Weyershausen, P.J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9773.
- [22] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dutkiewicz, R. Fiedorow, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2006, **257**, 141.
- [23] B. Marciniak, H. Maciejewski, K. Szubert, M. Kurdykowska, *Monatshefte fur Chem.*, 2006, **137**, 605.
- [24] H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, J. Pernak, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1045.
- [25] R. Kukawka, R. Januszewski, I. Kownacki, M. Smiglak, H. Maciejewski, *Catal. Com.*, 2018, **108**, 59.
- [26] H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, *Catal. Com.*, 2012, **24**, 1.
- [27] J. Pernak, A. Świerczyńska, M. Kot, F. Walkiewicz, H. Maciejewski, *Tetrahedron Letters*, 2011, **52**, 4342.
- [28] M. Jankowska-Wajda, I. Dąbek, R. Fiedorow, H. Maciejewski, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 26922.
- [29] H. Maciejewski, K. Szubert, R. Fiedorow, R. Giszter, M. Niemczak, J. Pernak, W. Klimas, *App. Catal. A: General*, 2013, **451**, 168.
- [30] C. Wu, J. Peng, J. Li, Y. Bai, Y. Hu, G. Lai, *Catal. Com.*, 2008, **10**, 248.
- [31] Y. Xu, Y. Bai, J. Peng, J. Li, W. Xiao, G. Lai, *J. Organometal. Chem.*, 2014, **765**, 59.
- [32] Y. Bai, F. Zhang, J. Li, Y. Xu, J. Peng, W. Xiao, *J. Organometal. Chem.*, 2015, **794**, 65.
- [33] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z. Hou, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6881.
- [34] J.J. Peng, J. Li, Y. Bai, H. Qiu, K. Jiang, J. Jiang, G. Lai, *Catal. Com.*, 2008, **9**, 2236.
- [35] J.J. Peng, J.Y. Li, Y. Bai, W.H. Gao, H.Y. Qiu, H. Wu, Y. Deng, G. Lai, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2007, **278**, 97.
- [36] M. Hejazifar, O. Lanaridi, K. Bica-Schroder, *J. Mol. Liq.*, 2020, **303**, 112264.



- [37] O. Bartlewicz, I. Dąbek, A. Szymańska, H. Maciejewski, *Catalysts*, 2020, **10**, 1227.
- [38] R. Fehrmann, A.M. Riisager, A. Haumann, *Supported Ionic Liquids. Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2014.
- [39] Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Cat.*, 2009, **351**, 817.
- [40] P. Kaur, H. Chopra, *Curr. Org. Chem.*, 2019, **23**, 2881.
- [41] C. Feher, M. Papp, B. Urban, R. Skoda-Foldes, *Catalytic Applications of Supported Ionic Liquid Phases*, in *Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics*, Academic Press, chap. 17, 2017.
- [42] T. Itoh, Y-M. Koo, *Application of Ionic Liquids in Biotechnology*, Springer, Switzerland, 2019.
- [43] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **79**, 807.
- [44] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Chem Eng. Technol.*, 2012, **11**, 1962.
- [45] N. O'Reilly, N. Giri, S.L. James, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3020.
- [46] S. Zhang, K. Dokko; M. Watanabe, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3684.
- [47] E. Kuhmann, M. Haumann, A. Jess, A. Seeberger, P. Wasserscheid, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 969.
- [48] H.P. Steinruck, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.*, 2015, **145**, 380.
- [49] R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, J. Działkowska, M. Pietrowski, H. Maciejewski, K. Bica, M. Śmiglak, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 4699.
- [50] R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, R. Januszewski, J. Działkowska, M. Pietrowski, M. Zieliński, H. Maciejewski, M. Śmiglak, *Catalysts*, 2020, **10**, 1414
- [51] J. Li, J. Peng, Y. Bai, G. Zhang, G. Lai, X. Li, *J. Org. Chem.*, 2010, **695**, 431.
- [52] J. Li, J. Peng, D. Wang, Y. Bai, J. Jiang, G. Lai, *J. Org. Chem.*, 2011, **696**, 263.
- [53] M. Jankowska-Wajda, O. Bartlewicz, A. Szpecht, A. Zając, M. Śmiglak, H. Maciejewski, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 29396.
- [54] O. Bartlewicz, M. Jankowska-Wajda, H. Maciejewski, *Catalysts*, 2020, **10**, 608.
- [55] J.S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002, **4**, 73.
- [56] M. Jankowska-Wajda, O. Bartlewicz, A. Walczak, A.R. Stefankiewicz, *J. Cat.*, 2019, **374**, 266.
- [57] M. Jankowska-Wajda, O. Bartlewicz, P. Pietras, H. Maciejewski, *Catalysts*, 2020, **10**, 919.
- [58] O. Bartlewicz, M. Jankowska-Wajda, H. Maciejewski, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 711.
- [59] N. Hofmann, A. Bauer, T. Frey, M. Auer, V. Stanjek, P.S. Schulz, N. Taccardi, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 2599.
- [60] P. Watts, C. Wiles, *Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products*, Willey-VCH, Weinheim, 2013, vol. 1.
- [61] K. Takasu, *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, (T. Wirth, ed.) Willey-VCH, Weiheim, 2013, str. 151-196.
- [62] M. Miyazaki, M.P. Briones-Nagata, T. Honda, H. Yamaguchi, *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, (T. Wirth, ed.) Willey-VCH, Weiheim, 2013, str.181-193.
- [63] W. Zieliński, R. Kukawka, H. Maciejewski, M. Śmiglak, *Molecules*, 2016, **21**, 1115.
- [64] W. Zieliński, R. Kukawka, H. Maciejewski, M. Śmiglak, *Molecules*, 2017, **22**, 1203.
- [65] R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Śmiglak, *RSC Adv.* 2016, **6**, 61860.
- [66] M. Jankowska-Wajda, R. Kukawka, M. Śmiglak, H. Maciejewski, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 5229.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 grudnia 2020 r.