

**SILILUJĄCE SPRZĘGANIE – UŻYTECZNE
NARZĘDZIE SELEKTYWNEJ SYNTEZY
ORGANICZNEJ**

**SILYLATIVE COUPLING – A USEFUL TOOL FOR
SELECTIVE ORGANIC SYNTHESIS**

Piotr Pawluć*, Maciej Zaranek

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;
Centrum Zaawansowanych Technologii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
e-mail: piotr.pawluc@amu.edu.pl


Abstract

Wprowadzenie

1. Synteza halogenków (*E*)-alkenylowych
 2. Synteza (*E*)- α,β -nienasyconych ketonów
 3. Synteza pochodnych (*E*)-stilbenów
 4. Zastosowanie 1,1-bis(sililo)alkenów w syntezie organicznej
 5. Zastosowanie reakcji sililującego sprzęgania 1,3-dienów z winylosilanami w syntezie organicznej
- Uwagi końcowe
Podziękowania
Piśmiennictwo cytowane
-


Prof. dr hab. Piotr Pawluć pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jest uczniem profesora Bogdana Marcińca (doktorat 2004 r., habilitacja 2012 r.). W latach 2008 – 2009 odbył podoktorski staż naukowy na Uniwersytecie w Lille, w grupie prof. Andre Mortreux. Tematyka badawcza grupy prof. Pawlucia dotyczy syntezy i reaktywności związków metaloorganicznych w reakcjach addycji i sprzęgania katalizowanych kompleksami metali przejściowych, a ostatnio także w obecności związków pierwiastków bloku *p*. Badania skupiają się również na zastosowaniu związków metaloorganicznych w selektywnej syntezie organicznej. Dorobek naukowy prof. Piotra Pawlucia obejmuje współautorstwo ponad 70 publikacji naukowych, rozdziałów w książkach i patentów.



 <https://orcid.org/0000-0002-0622-6487>

Dr Maciej Zaraneek jest adiunktem w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora otrzymał w roku 2019 za rozprawę przygotowaną pod kierunkiem dr. hab. Piotra Pawlucia. Od początku związany z poznańską szkołą chemii krzemu, zajmował się m.in. zastosowaniem reakcji silylującego sprzęgania w selektywnej funkcjonalizacji związków organicznych. Obecnie realizuje prace badawcze w grupie prof. Piotra Pawlucia, ze szczególnym naciskiem na rozwój metod silylowania wykorzystujących związki pierwiastków bloku *p* jako katalizatory. Zainteresowania naukowe dr. Zaranka obejmują także katalityczne reakcje sprzęgania związków metaloorganicznych oraz aktywacji wiązań C-H przy udziale związków koordynacyjnych metali przejściowych.



 <https://orcid.org/0000-0003-0593-5545>

ABSTRACT

The design and development of highly selective methods for the synthesis of functionalized olefins based on sequential catalytic reactions using organosilicon reagents have been the subject of extensive study because of their versatile application in organic and organometallic synthesis. The ruthenium-catalyzed silylative coupling of olefins with vinyl-substituted organosilicon compounds (discovered by professor Bogdan Marciniec and co-workers in Poznań) represents one of the most efficient methods for the synthesis of stereodefined alkenylsilanes and isomeric bis(silyl)alkenes, which are particularly attractive scaffolds for further transformations including palladium-catalyzed cross-coupling with organic halides (Hiyama coupling) or substitution with organic and inorganic electrophiles. The unique feature of these methodologies is that the stereochemistry of the overall processes can be controlled during the initial step as the subsequent desilylation usually proceeds with retention of the configuration at the carbon atom and allows the formation of stereodefined products.

The sequential silylative coupling - Hiyama coupling has been successfully used for stereoselective synthesis of (E)-stilbenes, bis-(E)-styrylarenes, stilbenoid dendrimers and poly(arylene-vinylene)s. On the other hand, the combination of silylative coupling with electrophilic halodesilylation reaction has been applied for the selective preparation of synthetically useful alkenyl halides (e.g. (E)-styryl halides, (E)-N-2-iodovinylcarbazole, (E)-N-2-iodovinylamides) – versatile coupling partners in palladium-catalyzed Suzuki and Sonogashira couplings, leading to wide variety of stereodefined β -substituted (E)-enimides, (E,E)-dienimides and (E)-enynimides as well as related π -conjugated derivatives of N-substituted carbazole. The discovery of sequential silylative coupling and rhodium- or iridium-catalyzed acylation reactions is of great importance in the synthesis of (E)- α,β -unsaturated ketones.

The article highlights recent developments and covers literature mainly from the last decade in the sequential (also one-pot) synthetic strategies including ruthenium-catalyzed silylative coupling followed by desilylative cross-coupling, acylation and halogenation, leading to stereodefined π -conjugated organic derivatives which are widely applied as fine chemicals, functional materials or building blocks in organic synthesis.

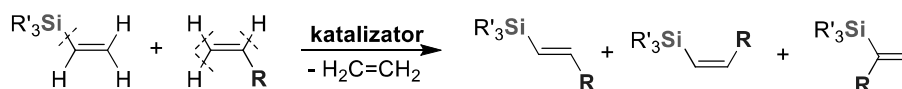
Keywords: silylative coupling

Słowa kluczowe: sililujące sprzężenie

WPROWADZENIE

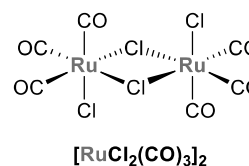
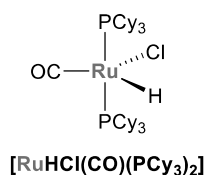
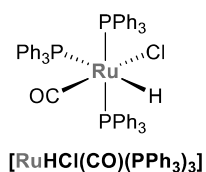
Opracowanie w roku 1984 warunków reakcji sililującego sprzęgania olefin z winylosilanami było spektakularnym sukcesem grupy naukowej pod wodzą profesora Bogdana Marcińca.[1] Stanowiło ono istotny wkład w rozwój poznańskiej szkoły chemii krzemu, z której wywodzą się autorzy niniejszego opracowania. Reakcja sililującego sprzęgania olefin z winylosilanami, czasem nazywana *metatezą* lub *sprzężaniem Marcińca*, od samego początku zyskała uznanie jako jedna z najbardziej perspektywicznych metod syntez związków krzemoorganicznych.[2, 3]

Geneza reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów sięga początku lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, kiedy to w zespole poznańskim podjęto badania reakcji hydrosililowania winylotrialkoksylanów trialkoksylanami w obecności związków koordynacyjnych rutenu. Analiza produktów reakcji dostarczyła dowodów potwierdzających, że oprócz oczekiwanego produktu addycji powstaje również nienasycony produkt uboczny - bis(sililo)eten oraz wydzielą się etylen. Struktura produktów reakcji oraz szereg oryginalnych badań mechanistycznych z użyciem deuterowanych reagentów pozwoliły stwierdzić, że w reakcji tej nie następuje, jak postulowano na wczesnym etapie badań, charakterystyczne dla metatezy rozszczepienie wiązania C=C. Okazało się natomiast, że zaobserwowana przemiana stanowi całkowicie nowy proces katalityczny przebiegający poprzez rozerwanie wiązania węgiel-wodór w cząsteczce olefiny oraz wiązania węgiel-krzem w cząsteczce winylosilanu, co skutkuje wspomnianym wydzieleniem cząsteczki etylenu (Schemat 1).[4]



R' = alkil, aryl, alkoksyl, siloksyl
R = aryl, alkil, N(R'')_{n=0,2}(COR'')_{2-n}, OR'', boryl

Katalizator:

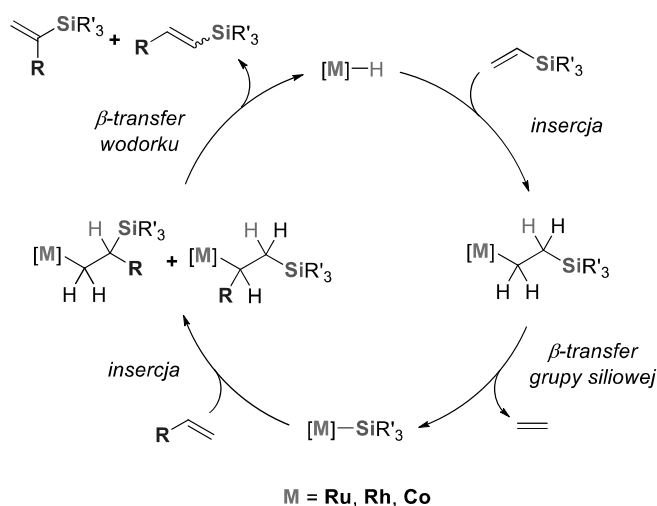


Schemat 1. Sililujące sprzęganie alkenów z winylosilanami

Scheme 1. Silylative coupling of alkenes with vinylsilanes

Katalizatorami procesu sililującego sprzęgania są związki koordynacyjne metali przejściowych (Ru, Rh, Co, Ir), zawierające lub zdolne do generowania w trakcie reakcji wiązania M-H i M-Si.[5] Mechanizm tej reakcji (Schemat 2) zakłada insercję cząsteczki winylosilanu do wiązania M-H, β-transfer grupy sililowej do metalu

z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu - co prowadzi do utworzenia wiązania M-Si, a następnie insercją alkenu i eliminacją produktu na drodze β -przeniesienia wodoru z odtworzeniem wyjściowego kompleksu hydrydowego M-H.[5]



Schemat 2. Mechanizm reakcji sililującego sprzężenia alkenów z winylosilanami

Scheme 2. Mechanism of silylative coupling of alkenes with vinylsilanes

Intensywne badania prowadzone w zespole poznańskim od początku lat 90-tych ubiegłego wieku zaowocowały opracowaniem selektywnych metod syntez wielu nienasyconych związków krzemu na drodze katalitycznych reakcji sililującego sprzężenia winylosilanów, głównie w obecności kompleksów rutenu i rodu, z szeroką gamą funkcjonalizowanych olefin. Efektem prowadzonych badań było odkrycie nowych, wydajnych metod sililowania m.in. podstawionych styrenów, *N*-winyloamidów, *N*-winylokarbazolu oraz eterów winyloowych.[6] Większość z tych reakcji, dzięki zastosowaniu katalizatorów rutenowych, przebiega z wysoką selektywnością w kierunku pochodnych (*E*)-winyloowych. Reakcje sililującego sprzężenia z powodzeniem zastosowano również do funkcjonalizacji multiwinylopodstawionych związków krzemoorganicznych takich jak cyklosiloksany, cyklosilazany, silseskwioxany i sferokrzemiany oraz modyfikacji winylopodstawionych polisiloksanów.[6] Zbadano również reaktywność dwuwinylopodstawionych związków krzemoorganicznych w konkurencyjnych procesach katalitycznej polikondensacji i wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji na drodze sililującego sprzężenia. Molekularne i makromolekularne produkty reakcji sililującego sprzężenia znalazły liczne zastosowania w syntezie nowych materiałów o właściwościach optoelektronicznych i luminescencyjnych.[6] W tym kontekście, na szczególną uwagę zasługują modyfikowane silseskwioxany i sferokrzemiany, stosowane w syntezie

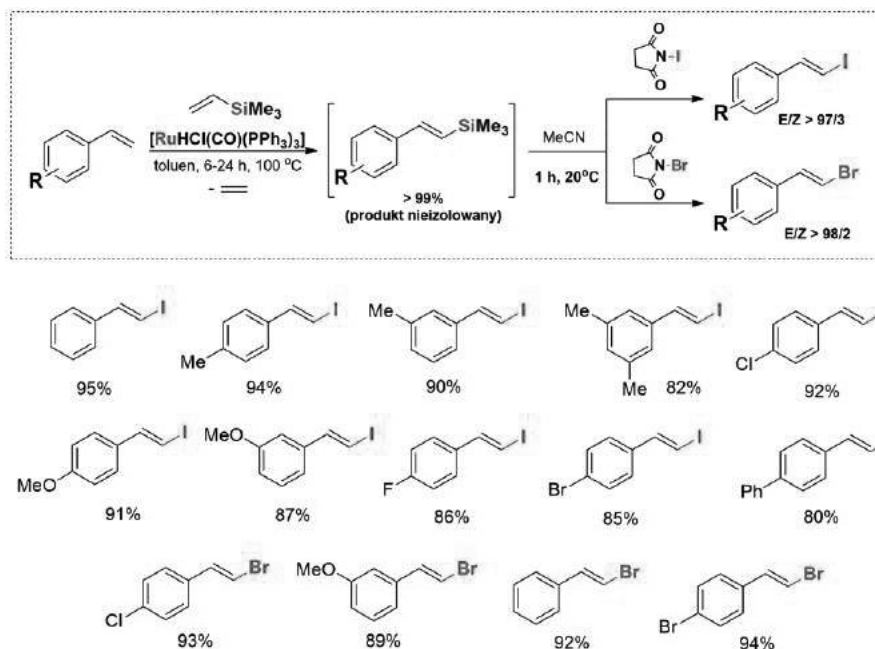
nanokompozytów i nanomateriałów, z uwagi na ich odporność chemiczną i specyficzne właściwości fizykochemiczne.

Produkty reakcji silylującego sprzęgania na przestrzeni lat znalazły także liczne zastosowania w chemii organicznej jako prekursorzy w syntezie π -sprzężonych związków organicznych.[7] Największe zainteresowanie budzi wykorzystanie reakcji silylującego sprzęgania w sekwencyjnych lub tandemowych procesach silylowania/desilylowania olefin i dienów. Kluczowym etapem opracowanych metodologii jest zastosowanie otrzymanywanych w pierwszym etapie produktów krzemoorganicznych, szczególnie (*E*)-styrylosilanów, (*E*)- β -silylowinylo-amidów, 1,1-bis(silylo)etenów i (*E*)-1,2-bis(silylo)etenów, w stereospecyficznych procesach tworzenia wiązań węgiel-węgiel (tj. w katalitycznych reakcjach sprzęgania Hiyamy i acylowania), oraz węgiel-halogen (tj. w reakcjach bromo- i jododesilylowania), prowadzących do produktów organicznych o ściśle przewidywalnej strukturze. Wzbogacenie cząsteczek nienasyconych substratów organicznych w grupy silylowe, jako etap inicjujący proces aktywacji wiązań C-H w olefinach, ukierunkowuje bowiem dalszy proces ich selektywnej funkcjonalizacji, co ma niebagatelne znaczenie w syntezie organicznej.

W niniejszym artykule przeglądowym przedstawiamy najważniejsze zastosowania reakcji silylującego sprzęgania w selektywnej funkcjonalizacji alkenów i dienów, opublikowane w ostatnim piętnastoleciu (lata 2005-2020), ze szczególnym uwzględnieniem procesów sekwencyjnych przebiegających w jednym naczyniu reakcyjnym (tzw. reakcje *one-pot*).

1. SYNTEZA HALOGENKÓW (*E*)-ALKENYLOWYCH

Pierwsze doniesienie na temat zastosowania reakcji silylującego sprzęgania w syntezie jodków i bromków alkenylowych sięga 2009 roku i dotyczy pochodnych (*E*)-styrylowych.[8] Zawierało ono wyniki opracowania warunków umożliwiających efektywne przeprowadzenie zarówno reakcji silylującego sprzęgania styrenów z winylotrimetylosilanem (katalizowanej hydrydowym kompleksem rutenu(II) $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$) jak i halodesilylowania za pomocą *N*-jodoimidu (lub *N*-bromoimidu) kwasu bursztynowego, w jednym naczyniu reakcyjnym, bez konieczności izolacji krzemoorganicznych produktów pośrednich (reakcja *one-pot*). Zaletą obu opisanych procesów jest dostępność i niski koszt reagentów, tolerancja na różnorodne grupy funkcyjne (zarówno elektronodonorowe, jak i elektronoakceptorowe) oraz wysoka wydajność (80-95%) i selektywność (*E/Z* = 97/3 – 99/1) reakcji, obserwowana niezależnie od położenia i rodzaju podstawników w pierścieniu aromatycznym (Schemat 3). Sekwencja wspomnianych reakcji była pierwszym przykładem selektywnej reakcji halogenowania terminalnych alkenów prowadzącej do otrzymania halogenków (*E*)-alkenylowych.

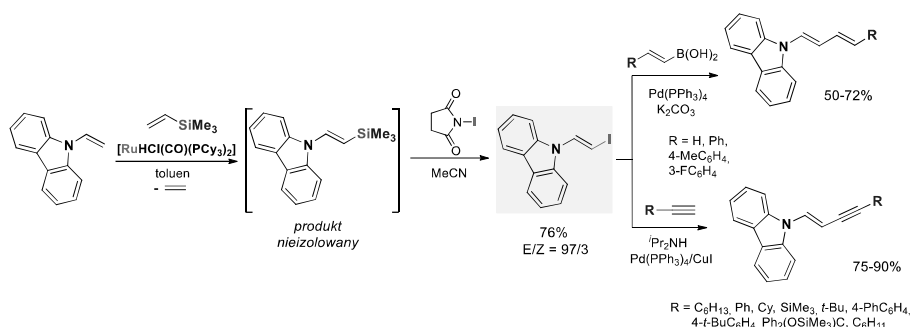


Schemat 3. Synteza bromków i jodków (*E*)-styrylowych ze styrenów w sekwencyjnych reakcjach sililującego sprzęgania i halodesililowania

Scheme 3. Synthesis of (*E*)-styryl bromides and iodides from styrenes in a sequence of silylative coupling and halodesilylation reactions

Odkrycie nowej metody syntezy halogenków (*E*)-styrylowych ze styrenów stanowiło zachętę do poszukiwania innych substratów sekwencyjnych reakcji sililującego sprzęgania i halodesililowania. Kolejnym etapem badań prowadzonych w zespole poznańskim było wykorzystanie reakcji sililującego sprzęgania i jododesililowania w otrzymywaniu jodków alkenylowych zawierających azot: (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)karbazolu[9] i (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)ftalimidu.[10] W tym wypadku bardziej efektywnym katalizatorem reakcji sililującego sprzęgania winylotrimetylosilanu ze związkami *N*-winyłowymi był pięciokoordynacyjny kompleks rutenu(II), $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$. Użycie tego katalizatora zapewniło warunki reakcji umożliwiające efektywne przeprowadzenie obu procesów: reakcji sililującego sprzęgania i jododesililowania w jednym naczyniu reakcyjnym. Zastosowanie (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)karbazolu jako uniwersalnej jednostki budulcowej zilustrowano przez wykorzystanie go w selektywnych reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaura i Sonogashiry prowadzących do powstania szerokiej gamy π -sprzężonych (*E*)-enynów i (*E,E*)-dienów zawierających grupy karbazolowe (Schemat 4).[9] Możliwe zastosowania *N*-podstawionych π -sprzężonych pochodnych karbazolu obejmują elektronikę organiczną, optykę nieliniową oraz

chemię sensorów; wchodzą one także w skład licznej grupy farmaceutyków i alkaloidów.[11]



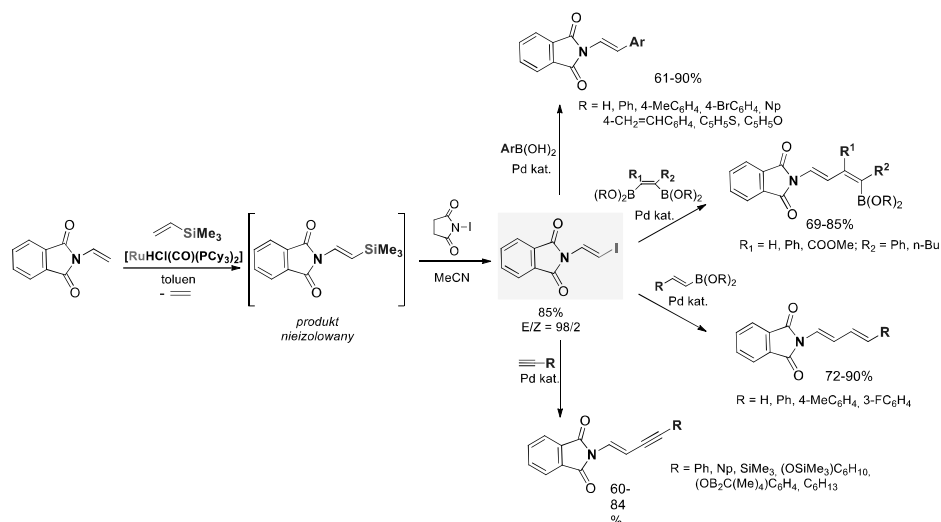
Schemat 4. Synteza i przykładowe zastosowanie (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)karbazolu

Scheme 4. Synthesis and exemplary application of (*E*)-*N*-(2-iodovinyl)carbazole

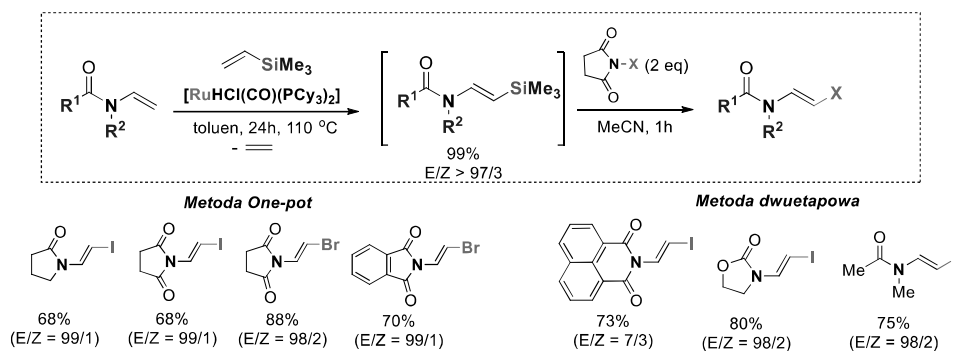
Badania reaktywności (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)ftalimidu w katalitycznych reakcjach tworzenia wiązań węgiel-węgiel katalizowanych kompleksem palladu ($[Pd(PPh_3)_4]/K_2CO_3$) zaowocowały opracowaniem nowych dróg syntez (*E*)-*N*-(2-aryloxyvinyl)ftalimidów w wyniku sprzęgania z kwasami aryloboronowymi oraz (*E,E*)-*N*-(buta-1,3-dienylo)ftalimidów w reakcjach z kwasami lub estrami (*E*)-aryloxyboronowymi (Schemat 5).[10] Sprzęganie Sonogashiry (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)ftalimidu z terminalnymi alkinami zawierającymi podstawniki aryłowe, (cyklo)alkilowe i silylowe, zachodzące w obecności układu katalitycznego $PdCl_2(PPh_3)_2/CuI/Pr_2NH$ prowadziło z kolei do selektywnego uzyskania szeregu (*E*)-*N*-(but-1-en-3-yn-1-yl)ftalimidów z dobrymi wydajnościami (60-84%) i bardzo dobrą selektywnością (*E/Z* = 94/6 – 99/1).[10] Funkcjonalizowane *N*-winyloftalimidy i ich pochodne zawierające π -sprzężone układy wiązań podwójnych są stosowane w syntezie niesteroidowych leków antyestrogenowych i β_2 -adrenergicznych, środków ochrony roślin, fungicydów oraz prekursorów materiałów wykazujących właściwości emisyjne użyteczne w optoelektronice.[12]

Kolejnym etapem badań nad zastosowaniem nienasyconych reagentów krzemorganicznych w syntezie organicznej było użycie reakcji silylującego sprzęgania w syntezie (*E*)- β -jodoenamidów, (*E*)- β -jodoenimidów i (*E*)- β -bromoenimidów.[13] Metody otrzymywania prekursorów krzemorganicznych – szeregu silylowanych (*E*)- β -enamidów opracowano wykorzystując ponownie wysoką aktywność katalityczną kompleksu $[Ru(Cl)(H)(CO)(PCy_3)_2]$ w reakcji silylującego sprzęgania winylowych pochodnych amidów z winylosilanami. Silylowane (*E*)- β -enamidy z powodzeniem wykorzystano jako reagenty w następczych reakcjach jodo- i bromodesilylowania w obecności czynników

halogenujących (*N*-halogenoimidów kwasu bursztynowego). Pozwoliło to na opracowanie wydajnych dróg syntez (*E*)- β -jodoenamidów, (*E*)- β -jodoenimidów i (*E*)- β -bromoenimidów z dostępnych komercyjnie i syntezowanych na potrzeby projektu *N*-winyloamidów metodą “one-pot” (Schemat 6).[13]



Schemat 5. Synteza i przykładowe zastosowanie (*E*)-*N*-(2-jodowinylo)ftalimidu
Scheme 5. Synthesis and exemplary application of (*E*)-*N*-(2-iodovinyl)phthalimide



Schemat 6. Synteza (*E*)- β -jodoenamidów, (*E*)- β -jodoenimidów i (*E*)- β -bromoenimidów
Scheme 6. Synthesis of (*E*)- β -iodoenamides, (*E*)- β -iodoenimides, and (*E*)- β -bromoenimides

2. SYNTEZA (*E*)- α,β -NIENASYCONYCH KETONÓW

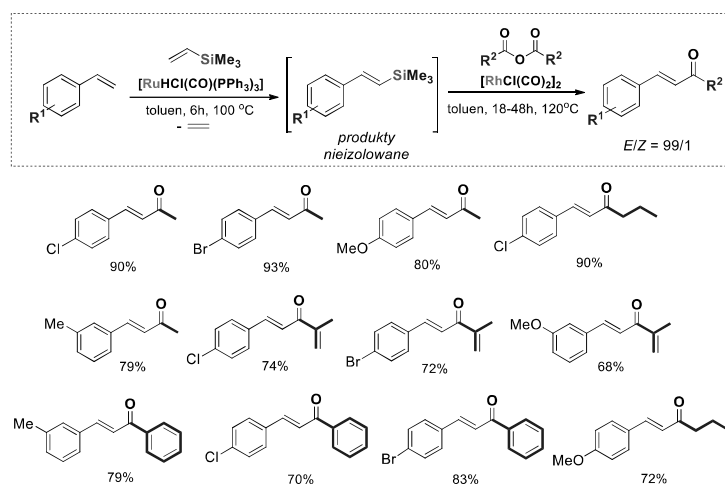
Sekwencyjne procesy *one-pot* silylującego sprzęgania i desilylującego acylowania zastosowano również jako metodę selektywnego otrzymywania α,β -

nienasyconych ketonów z terminalnych alkenów. Reakcje desililującego acylowania winylosilanów zachodzą efektywnie przy użyciu chlorków kwasowych w obecności kwasów Lewisa,[14] jednak atrakcyjną alternatywą dla tej klasycznej reakcji substytucji grup sililowych chlorkami kwasowymi jest katalityczna reakcja acylowania winylosilanów bezwodnikami kwasowymi w obecności prostych związków koordynacyjnych metali grupy platyny, odkryta przez Narasakę i współpracowników, oryginalnie przy wykorzystaniu kompleksu rodu(I), $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$. [15]

W początkowej fazie badań wybrano optymalną katalityczną metodę otrzymywania ketonów (*E*)-styrylowych ze styrenów.[16] Po raz kolejny użyteczna okazała się reakcja sililującego sprzęgania podstawionych styrenów z winylotrimetylosilanem w obecności kompleksu $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, która w sposób wydajny i selektywny prowadzi do (*E*)- β -(trimetylosililo)styrenów. Uzyskane styrylosilany następnie poddano reakcji z bezwodnikami kwasowymi w obecności karbonylkowego kompleksu rodu(I), $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$, co pozwoliło otrzymać szereg ketonów (*E*)-styrylowych z dobrymi wydajnościami (68-93%). Warto podkreślić, że opracowana metoda syntezy pozwoliła na wykorzystanie bezwodników nasyconych, nienasyconych oraz aromatycznych kwasów karboksylowych. Istotnym osiągnięciem prowadzonych badań było określenie warunków reakcji, umożliwiających efektywne przeprowadzenie obu procesów bez izolacji krzemoorganicznych produktów pośrednich (metoda *one-pot*) przy zachowaniu niemal 100% selektywności reakcji (*E/Z* >99/1). Opracowana w ten sposób nowa metoda selektywnej syntezy ketonów (*E*)-styrylowych w oparciu o sekwencyjne procesy sililującego sprzęgania podstawionych styrenów z winylotrimetylosilanem i reakcje acylowania (*E*)- β -(trimetylosililo)styrenów była pierwszym przykładem selektywnego acylowania styrenów w pozycji β - (Schemat 7).

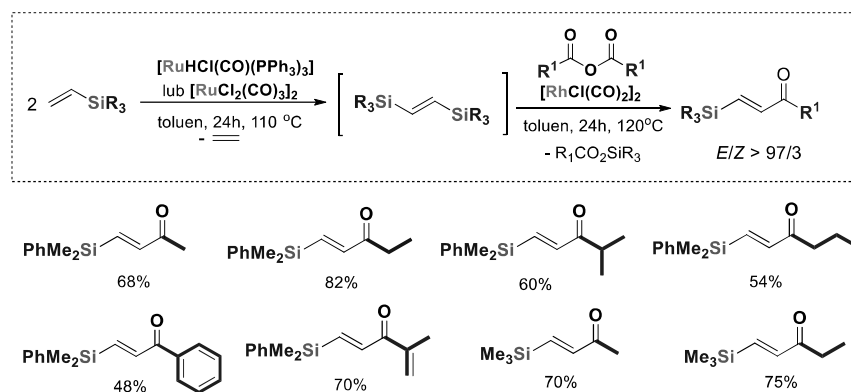
W dalszych badaniach skoncentrowano się na poszukiwaniu warunków efektywnej kombinacji reakcji sililującego *homo*-sprzęgania winylosilanów i desililującego acylowania uzyskanych (*E*)-1,2-bis(sililo)etenów bezwodnikami kwasowymi.[2] Pierwotnym celem było opracowanie nowej metody syntezy α,β -nienasyconych 1,4-diketonów wykorzystując (*E*)-1,2-bis(sililo)eteny jako dwufunkcyjne prekursory krzemoorganiczne. Związki te otrzymano w wyniku reakcji sililującego *homo*-sprzęgania fenyloдимetylowinylosilanu lub trimetylowinylosilanu w obecności kompleksów rutenu: $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ lub $[\{\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CO})_3\}_2]$. Pomimo zastosowania nadmiaru czynnika acylującego, w obecności kompleksu rodu(I), $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$, podstawieniu ulegała jedynie jedna grupa sililowa w cząsteczce (*E*)-1,2-bis(sililo)etenu, co prowadziło do selektywnego utworzenia ketonów (*E*)- β -(sililo)winylowych przy całkowitej

retencji konfiguracji wokół wiązania podwójnego.[2] Optymalizacja warunków prowadzenia procesu doprowadziła do opracowania nowej metody syntezy tych związków bezpośrednio z winylosilanów metodą *one-pot*, tj. bez konieczności izolacji 1,2-bis(sililo)etenu (Schemat 8). Po raz kolejny możliwe było wykorzystanie bezwodników kwasów należących do trzech wspomnianych wcześniej grup: nasyconych, nienasyconych i aromatycznych.



Schemat 7. Synteza α,β -nienasyconych ketonów z wykorzystaniem sekwencji reakcji sililującego sprzęgania i desililującego acylowania

Scheme 7. Synthesis of α,β -unsaturated ketones using the sequence of silylative coupling and desilylative acylation reactions



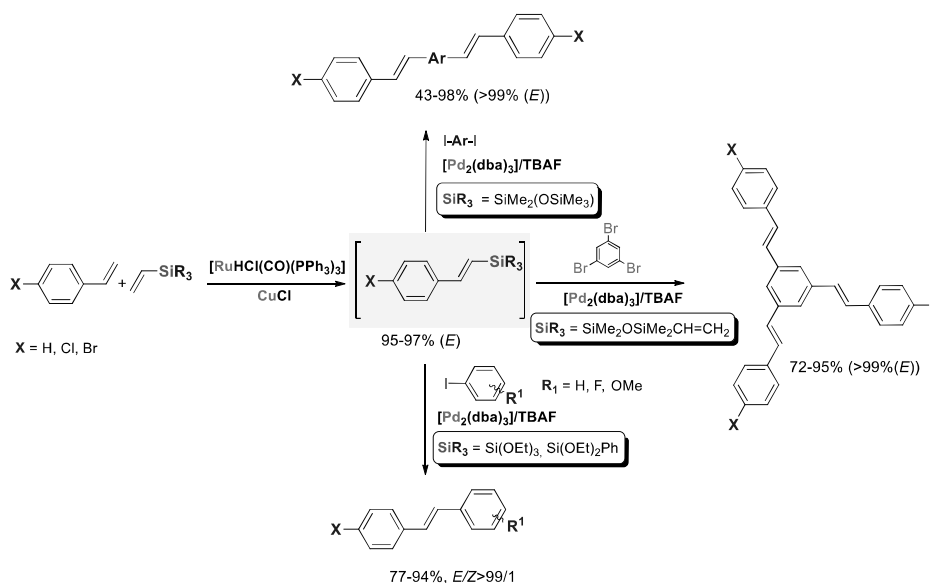
Schemat 8. Synteza ketonów (E) - β -(sililo)winylowych na drodze sililującego sprzęgania i desililującego acylowania

Scheme 8. Synthesis of (E) - β -(silyl)vinyl ketones via silylative coupling and desilylative acylation reactions

Produkty sekwencyjnych reakcji sililującego sprzężenia i acylowania – ketony (*E*)-styrylowe i (*E*)- β -sililowinyłowe są cennymi reagentami w syntezie organicznej, gdzie służą jako substraty m.in. reakcji addycji nukleofilowej, kondensacji Michaela oraz cykloaddycji Dielsa-Aldera.[17]

3. SYNTEZA POCHODNYCH (*E*)-STILBENÓW

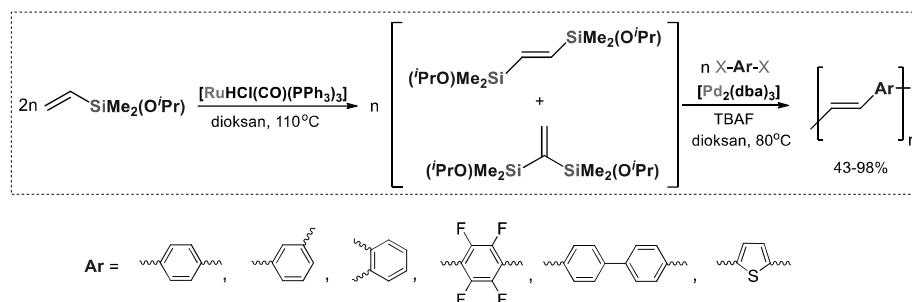
Alkoksy lub siloksy podstawione (*E*)-styrylosilany mogą być doskonałymi reagentami w katalizowanej kompleksami palladu reakcji sprzężenia Hiyamy. Sekwencja reakcji sililującego sprzężenia oraz sprzężenia Hiyamy (także w wersji *one-pot*) została z powodzeniem wykorzystana do selektywnej syntezy wysoce π -sprzężonych związków aryleno-winylenowych. W zależności od rodzaju użytego halogenku aryłowego (mono-, di-, lub trihalogenki) można tę metodę zaadaptować do syntezy (*E*)-stilbenów,[18] bis-[(*E*)-styrylo]arenów[19] oraz tris-[(*E*)-styrylo]arenów lub bardziej rozbudowanych stilbenoidów.[20] Przykładowe produkty sekwencyjnych reakcji sililowania/desililującego aryłowania zebrano na Schemacie 9.



Schemat 9. Zastosowanie reakcji sililującego sprzężenia w syntezie pochodnych (*E*)-stilbenów
Scheme 9. Application of silylative coupling in the synthesis of (*E*)-stilbene derivatives

Reakcję sililującego sprzężenia można z powodzeniem wykorzystać również do syntezy układów makromolekularnych. Doniosłym przykładem takiej strategii jest otrzymywanie polimerów aryleno-winylenowych z wykorzystaniem alkoksypodstawionych bis(sililo)etenów, w szczególności produktów reakcji

sililującego *homo*-sprzęgania izopropoksydimetylowinylosilanu, jako dwufunkcyjnych jednostek budulcowych w reakcji sprzęgania z dihalogenkami aryłowymi (Schemat 10).[21] Na uwagę zasługuje wysoka selektywność reakcji sprzęgania Hiyamy w kierunku układów aryleno-(*E*)-winylenowych (>99%), pomimo powstawania mieszaniny sililowanych prekursorów w pierwszym etapie.



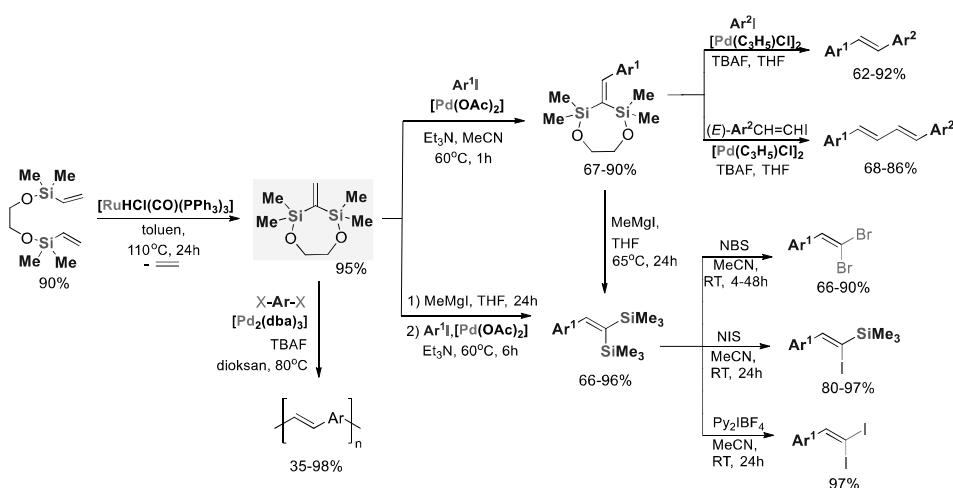
Schemat 10. Synteza aryleno-winylenów
Scheme 10. Synthesis of arylene-vinylenes

4. ZASTOSOWANIE 1,1-BIS(SILO)ALKENÓW W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja związków bis(winylosililowych) w obecności kompleksów rutenu lub rodu prowadzi do selektywnego tworzenia układów z grupami *egzo*-metylenowymi pomiędzy atomami krzemu, tj. 1,1-bis(sililo)etenów, które w warunkach reakcji z udziałem monowinylosilanów powstają jedynie jako produkty uboczne, towarzysząc głównym produktom - 1,2-bis(sililo)etenom.[4] Wyniki badań nad syntezą polimerów aryleno-winylenowych wykazały z kolei, że oba izomery bis(sililo)etenów w reakcji arylowania Hiyamy dają ten sam produkt - będąc syntonem grup (*E*)-winylenowych.[21]

Cykliczne 1,1-bis(sililo)alkeny zawierające podstawniki alkoksyłowe przy atomach krzemu otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania Hecka 2,2,4,4-tetrametylo-1,5-dioksa-3-metyleno-2,4-disilacykloheptanu, będącego produktem reakcji wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji 1,2-bis(dimetylowinylosiloksy)etanu,[22] z jodkami aryłowymi w obecności octanu palladu(II) i azotanu(V) srebra.[23] Związki te okazały się dogodnymi substratami w następczych reakcjach sprzęgania Hiyamy i, co za tym idzie, nowymi prekursorami w syntezie π -sprzężonych związków organicznych. Opracowanie optymalnego układu katalizator – aktywator – zasada wpłynęło na możliwość kontroli selektywności procesów arylowania bis(sililo)etenów, co pozwoliło praktycznie wyeliminować konkurencyjne procesy desililowania czy *homo*-sprzęgania halogenków arylowych, stanowiące poważny

mankament wszystkich reakcji sprzęgania z udziałem nukleofilów krzemoorganicznych. Produktami desililującego arylowania cyklicznych 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów były jednak (*E*)-stilbeny, a nie, jak pierwotnie zakładano, 1,1,2-triaryloeteny.[23] W reakcji z jodkami (*E*)-styryłowymi otrzymano natomiast niesymetrycznie podstawione (*E,E*)-1,4-diarylobuta-1,3-dieny. Dopelnieniem wszechstronnego zastosowania tej grupy związków było użycie 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów zawierających grupy $-\text{SiMe}_3$ jako prekursorów reakcji halodesililowania w selektywnej syntezie 1,1-dibromo-2-aryloetenów,[24] 1,1-dijodo-2-aryloetenów i (*Z*)-1-jodo-1-sililo-2-aryloetenów.[25] Wybrane przykłady otrzymywania i zastosowania 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów w reakcjach sprzęgania Hiyamy i halodesililowania zaprezentowano na Schemacie 11.



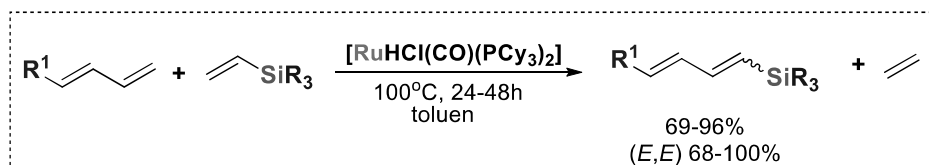
Schemat 11. Synteza i zastosowanie 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów w reakcjach sprzęgania Hiyamy i halodesililowania

Scheme 11. Synthesis and application of 1,1-bis(silyl)-2-arylethenes in Hiyama cross-coupling and halodesilylation reactions

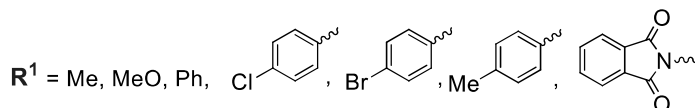
5. ZASTOSOWANIE REAKCJI SILILUJĄCEGO SPRZĘGANIA 1,3-DIENÓW Z WYLOSILANAMI W SYNTYZIE ORGANICZNEJ

Jako logiczną konsekwencję wcześniejszego zainteresowania sililowania π -sprzężonych układów, podjęto także badania nad sililującym sprzęganiem 1,3-dienów. W wyniku przeprowadzonych prac możliwe było rozszerzenie dostępnych metodologii syntetycznych o nową, selektywną reakcję sililowania terminalnych dienów winylosilanami w obecności związku koordynacyjnego rutenu(II), $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ (Schemat 12).[26] Była to pierwsza uniwersalna metoda sililowania podstawionych buta-1,3-dienów w pozycji terminalnej o tak dużej

efektywności atomowej, tj. w której jedynym produktem ubocznym jest etylen. Reakcja ta zachodzi wydajnie dla szerokiego spektrum dienów, obejmującego arylo-, alkilo-, alkoksy-, imido-podstawione buta-1,3-dieny, i winylosilanów z podstawnikami alkilowymi, alkoksyłowymi oraz siloksyłowymi.

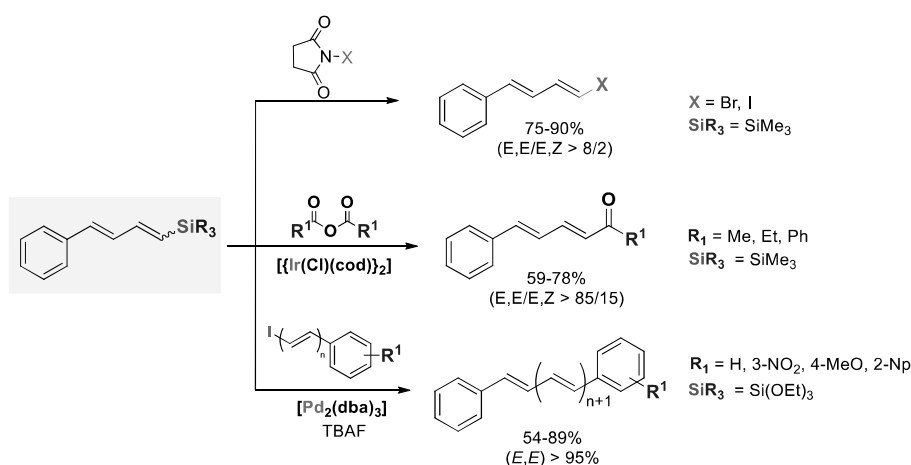


$\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3, \text{SiEt}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{Si}(\text{OEt})_3, \text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}, \text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_3), \text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$



Schemat 12. Sililujące sprzęganie 1,3-dienów
Scheme 12. Silylative coupling of 1,3-dienes

Sililowane buta-1,3-dieny wykorzystano jako reagenty w procesie jodo- i bromodesililowania, w trakcie którego opracowano optymalne warunki syntezy halogenków (*E,E*)-dienylowych w łagodnych warunkach.[26] Sekwencja reakcji sililującego sprzęgania buta-1,3-dienów z trimetylowinylosilanem i acylowania bezwodnikami kwasowymi katalizowana kompleksami rodu(I) i irydu(I), stała się z kolei podstawą metody selektywnej syntezy ketonów (*E,E*)-dienylowych (Schemat 13). Po raz pierwszy w procesie desililującego acylowania winylosilanów wykazano aktywność katalityczną związków koordynacyjnych irydu(I), [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_n$] oraz [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2$], i dowiedziono, że oba procesy mogą być prowadzone bez izolacji krzemoorganicznych produktów pośrednich.[27] Prace nad zastosowaniem sililowanych buta-1,3-dienów w syntezie organicznej dopełniły badania nad wykorzystaniem 1-(trietoksysililo)buta-1,3-dienów jako nowych jednostek budulcowych w reakcji sprzęgania Hiyamy.[28] W ich efekcie opracowano alternatywną metodę selektywnej syntezy 1-arylopodstawionych buta-1,3-dienów i heksa-1,3,5-trienów na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania Hiyamy 1-(trietoksysililo)buta-1,3-dienów z, odpowiednio, jodkami aryłowymi i alkenylowymi. Ustalono, że proces ten najwydajniej zachodzi w obecności układu katalitycznego [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$]/TBAF (Schemat 13).



Schemat 13. Reakcje desililowania sililopodstawionych buta-1,3-dienów
 Scheme 13. Desilylation reactions of silyl-substituted buta-1,3-dienes

UWAGI KOŃCOWE

W artykule przedstawiono wybrane przykłady oryginalnych strategii syntetycznych wykorzystujących zaprojektowane i zdefiniowane nienasycone monomery krzemioorganiczne otrzymywane w reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów z olefinami lub dienami w otrzymywaniu pożądaných produktów organicznych metodą reakcji następczych. Wykorzystanie produktów reakcji sililującego sprzęgania jako nowych platform w selektywnej syntezie podstawionych olefin, znacznie rozszerza możliwości aplikacyjne tej grupy związków oraz umożliwia opracowanie nowych metod selektywnej funkcjonalizacji terminalnych alkenów. Efektem opisanych tu badań było szczególnie opracowanie nowych, alternatywnych metod syntez dwu- i trójpodstawionych alkenów i dienów, mających potencjalne zastosowanie w chemii materiałów (π -sprężone pochodne stilbenów, dienów, karbazoli) i w syntezie organicznej (nowe prekursory reakcji sprzęgania – halogenki alkenylowe zawierające grupy imidowe i karbazolowe, dihalogenki alkenylowe, α,β -nienasycone ketony, izomeryczne bis(sililo)alkeny) oraz zastosowanie wybranych produktów organicznych jako nowych jednostek budulcowych w syntezie szerokiej gamy podstawionych dienów i enynów.

PODZIĘKOWANIE

Maciej Zaranek serdecznie dziękuje Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za wsparcie finansowe w ramach programu START (96.2020).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Marciniak, J. Guliński, *J. Organometal. Chem.*, 1984, **266**, C19.
- [2] P. Pawluć, *Catal. Commun.*, 2012, **23**, 10
- [3] B. Arkles, Future developments in silicon chemistry – an industrial perspective. W: *Progress in organosilicon chemistry*. Red. B. Marciniak, J. Chojnowski, Gordon & Breach, Langhorne, 1995.
- [4] Artykuły przeglądowe dotyczące procesów sililującego sprzęgania: (a) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943; (b) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374; (c) B. Marciniak, „Silylative Coupling and Cross-Metathesis of Alkenes and Dienes with Vinyl-Silicon Derivatives — New Catalytic Routes to Synthesis of Organosilicon Compounds“, *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (eds. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH 2008, 363-374; (d) B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć „Hydrosilylation and Related Reactions of Silicon Compounds“, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, (eds. B. Cornils, W.A Herrmann, M. Beller, R. Paciello), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2018, 569-620.
- [5] (a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 703; (b) B. Marciniak and C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2003; (c) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics*, 1997, **16**, 4320; (d) B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, P. Błażejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal.*, 2000, **160**, 165; (e) B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 581; (f) B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, 2002, **21**, 3263.
- [6] Artykuły przeglądowe dotyczące procesów sililującego sprzęgania: (a) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943; (b) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374; (c) B. Marciniak, „Silylative Coupling and Cross-Metathesis of Alkenes and Dienes with Vinyl-Silicon Derivatives — New Catalytic Routes to Synthesis of Organosilicon Compounds“, *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (eds. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH 2008, 363-374; (d) B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć „Hydrosilylation and Related Reactions of Silicon Compounds“, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, (eds. B. Cornils, W.A Herrmann, M. Beller, R. Paciello), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2018, 569-620.
- [7] (a) P. Pawluć, W. Prukala, B. Marciniak, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 219; (b) J. Szudkowska-Frątczak, G. Hreczycho, P. Pawluć, *Org. Chem. Front.*, 2015, **2**, 730.
- [8] P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Szudkowska, M. Kubicki, B. Marciniak, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3390.
- [9] P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 1976.
- [10] P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 3545.
- [11] (a) K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, J.-H. Lee, Y. Lee, *Macromolecules* 2002, **35**, 6782; (b) J. Lu, Y. Tao, M. D'iorio, Y. Li, J. Ding, M. Day, *Macromolecules* 2004, **37**, 2442; (c) X. Zhang, Z. Chen, C. Yang, Z. Li, K. Zhang, H. Yao, J. Qin, J. Chen, Y. Cao, *Chem. Phys. Lett.* 2006, **422**, 386; (d) H. J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4303.
- [12] (a) A.D. Brown et al., US Pat (2005), 20050215590; (b) H. Uhr et al., German Pat. (2000) DE 19918294; (c) T. Ogawa et al., JP (1996) 08176107; (d) E. Alacid, C. Najera, *Adv. Synth. Catal.* 2008, **350**, 1316.
- [13] J. Szudkowska-Frątczak, M. Zaranek, G. Hreczycho, M. Kubicki, T. Grabarkiewicz, P. Pawluć, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 270.

- [14] (a) I. Fleming, A. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 633; (b) L.A. Paquette, W.E. Fristad, D.S. Dime, T.R. Bailey, *J. Org. Chem.* 1980, **45**, 3017; (c) S. Perrone, P. Knochel, *Org. Lett.* 2007, **9**, 1041.
- [15] (a) M. Yamane, K. Uera, K. Narasaka, *Chem. Lett.* 2004, **33**, 424; (b) J. Feng, X. Bi, X. Xue, N. Li, L. Shi, Z. Gu, *Nat. Commun.* 2020, **11**, 4449.
- [16] P. Pawluć, J. Szudkowska, G. Hreczycho, B. Marciniak, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6438.
- [17] (a) M.P. Sibi, S. Manyem, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 8033; (b) N. Krause, A. Hoffmann-Roder, *Synthesis*, **2001**, 171; (c) D. Almasi, D. A. Alonso, C. Najera, *Tetrahedron Asymmetry*, 2007, **18**, 299; (d) M.S. Taylor, E.N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 1520.
- [18] (a) W. Prukała, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **254**, 58; (b) A. Skarzyńska, M. Majchrzak, A.M. Trzeciak, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2011, **351**, 128.
- [19] W. Prukała, M. Majchrzak, K. Posała, B. Marciniak, *Synthesis*, 2008, **19**, 3047.
- [20] W. Prukała, *Synlett*, 2008, **19**, 3026.
- [21] W. Prukała, P. Pawluć, K. Posała, B. Marciniak, *Synlett*, 2008, **19**, 41.
- [22] P. Pawluć, B. Marciniak, G. Hreczycho, B. Gaczewska, Y. Itami, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 370.
- [23] P. Pawluć, G. Hreczycho, A. Suchecki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 5497.
- [24] P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Walkowiak, B. Marciniak, *Synlett*, 2007, **13**, 2061.
- [25] P. Pawluć, P. Madalska, M. Hreczycho, G. Marciniak, *Synthesis*, 2008, **22**, 3687.
- [26] J. Szudkowska-Frątczak, B. Marciniak, G. Hreczycho, M. Kubicki, P. Pawluć, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 2366.
- [27] M. Zaraneck, M. Skrodzki, J. Szudkowska-Frątczak, M. Dodot, I. Kownacki, B. Orwat, P. Pawluć, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2017, **426**, 75.
- [28] J. Szudkowska-Frątczak, M. Taczała, P. Pawluć, *Materials*, 2015, **8**, 7250.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 grudnia 2020 r.