

**KATALITYCZNE METODY SYNTEZY
NIESYMETRYCZNYCH SILOKSANÓW**

CATALYTIC METHODS FOR THE SYNTHESIS
OF UNSYMMETRICAL SILOXANES

Krzysztof Kuciński, Grzegorz Hreczycho*

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: g.h@amu.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Katalityczne metody syntezy niesymetrycznych siloksanów na drodze sprzęgania krzyżowego wodorosilanów
2. Katalityczne metody syntezy niesymetrycznych siloksanów na drodze sprzęgania krzyżowego nienasyconych silanów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Krzysztof Kuciński jest adiunktem w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu (Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu). Ukończył studia na tym samym Uniwersytecie, uzyskując tytuł licencjata w 2012 roku, a następnie tytuł magistra w 2014 w specjalności Chemia Materiałowa (promotorem obu prac był prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak). W 2018 roku obronił pracę doktorską, której tematyka dotyczyła reakcji addycji i sprzęgania z udziałem związków siarkoorganicznych (promotor: prof. UAM dr hab. Grzegorz Hreczycho). Aktualnie odbywa staż podoktorski w grupie badawczej prof. Lutza Ackermanna na Uniwersytecie w Getyndze. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na syntezie związków metaloidoorganicznych z uwzględnieniem założeń tzw. „zielonej chemii”.



<https://orcid.org/0000-0002-9339-6395>

Dr hab. nauk chemicznych Grzegorz Hreczycho - profesor nadzwyczajny Zakładu Chemii i Technologii Związków Krzemu, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Doktorat uzyskał w 2007 roku na podstawie pracy „Reaktywność (dwu)winylopodstawionych związków krzemu w procesach cyklizacji i polimeryzacji katalizowanych kompleksami metali przejściowych” realizowanej pod kierunkiem profesora Bogdana Marciniaka. Natomiast w październiku 2015 roku habilitował się na podstawie oceny dorobku naukowego i pracy zatytułowanej „Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom – wodór z nienasyconymi związkami krzemio- i germanoorganicznymi”. Jego zainteresowania naukowe w głównej mierze koncentrują się na syntezie i reaktywności nienasyconych związków metaloidoorganicznych w procesach addycji i sprzęgania katalizowanych kompleksami i solami metali przejściowych.



<https://orcid.org/0000-0002-3606-7114>

ABSTRACT

Silicon-oxygen moiety (Si-O) is one of the most important chemical scaffolds, starting with its role in nature as a major constituent of Earth's crust, and finishing on its usefulness in terms of a broadly understood practicability for the industry. This second issue refers primarily to siloxanes including both short and long-chained derivatives. To date, the classical condensation between different O-nucleophiles (*e.g.*, water, alcohols, silanols, *etc.*) and halosilanes appears to be the most useful, large-scale method for their obtainment. However, the issues related to low chemoselectivity and low sustainability of these processes have caused an extensive exploration of more selective and milder alternatives.

Herein, several methods for the formation of unsymmetrical siloxanes are discussed including these based on the cleavage of silicon-hydrogen or silicon-carbon bonds in the presence of silanols and proper catalysts/mediators.

Keywords: siloxanes, hydrosilanes, vinylsilanes, allylsilanes, ethynylsilanes

Słowa kluczowe: siloksany, wodorosilany, winylosilany, allilosilany, etynylosilany

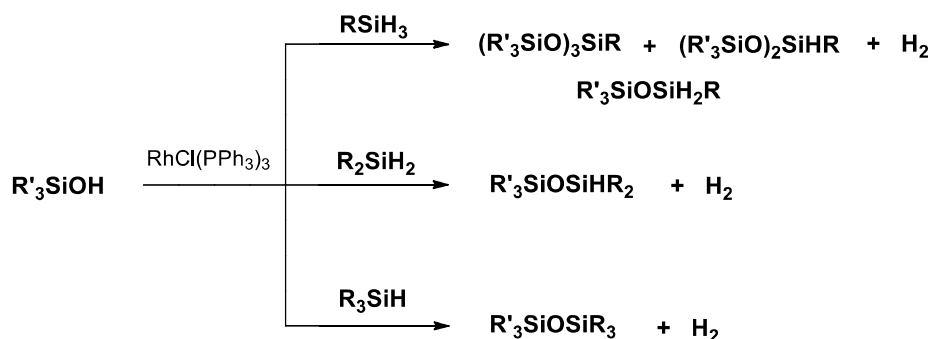
WPROWADZENIE

Siloksany to grupa związków metaloidoorganicznych, w których atomy krzemu połączone są wiązaniami kowalencyjnymi z atomami tlenu. Pierwsze prace naukowe poświęcone syntezie i charakterystyce tych związków pochodzą z XIX wieku, kiedy to F.S. Kipping, C. Friedel oraz J. Crafts otrzymali (prawdopodobnie jako pierwsi) etylopodstawiony polisiloksan [1]. Jednak dopiero opracowane niezależnie od siebie, przez E. Rochowa w Stanach Zjednoczonych oraz przez R. Müllera w Niemczech tzw. „metody bezpośredniej” syntezy metylochlorosilanów zapoczątkowało lawinowy rozwój chemii związków krzemoorganicznych, w tym również siloksanów [2]. Ogromne znaczenie jakie odgrywają te związki we współczesnym świecie wiąże się z ich unikatowymi właściwościami takimi jak: hydrofobowość, stabilność w szerokim zakresie temperatur, przepuszczalność par i gazów, czy też inertyność chemiczna oraz biologiczna, dzięki czemu znalazły one szereg zastosowań w wielu gałęziach przemysłu (farmacja, medycyna, kosmetyka, budownictwo, itd.) [3-8]. Laboratoria naukowe i przemysłowe na całym świecie nieustannie poszukują nowych, selektywnych i wydajnych metod syntezy lub modyfikacji siloksanów oraz ich pochodnych. Związki te ostatecznie stanowią cenne materiały bądź prekursory materiałów hybrydowych o wyjątkowych właściwościach i szerokim spektrum zastosowań.

Konwencjonalne metody syntezy tych związków polegają na kondensacji silanoli z chloro-, amino-, alkoksylsilanami, bądź hydrolizie chloro- i alkoksylsilanów. Procesom tym bardzo często towarzyszy powstawanie reaktywnych produktów ubocznych (HCl, H₂O), które pozwalają na syntezę siloksanów tylko z prostymi grupami funkcyjnymi [4-18]. Z tego powodu, duże znaczenie odgrywać zaczęły katalityczne metody modyfikacji oraz syntezy tych związków, pozwalające nie tylko uniknąć tworzenia się tego rodzaju produktów ubocznych, ale również umożliwiające syntezę funkcjonalizowanych, niesymetrycznych siloksanów.

1. KATALITYCZNE METODY SYNTEZY NIESYMETRYCZNYCH SILOKSANÓW NA DRODZE SPRZĘGANIA KRZYŻOWEGO WODOROSILANÓW

Wodorosilany stanowią jedną z najczęściej wykorzystywanych grup związków krzemoorganicznych, którą wykorzystuje się w selektywnej syntezie niesymetrycznych siloksanów. Jedno z pierwszych doniesień literaturowych dotyczyło zastosowania pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych wodorosilanów w reakcji z silanolami przebiegającej na drodze dehydrogenującego sprzęgania w obecności związku koordynacyjnego rodzaju - chlorotris(trifenylfosfina)rod(I) RhCl(PPh₃)₃, otrzymanego w 1966 roku przez Geoffreya Wilkinsona [19, 20].



Rysunek 1. Reakcja dehydrogenującego sprzężenia silanoli z mono-, di- oraz triwodorosilanami w obecności związków koordynacyjnych rodzaju

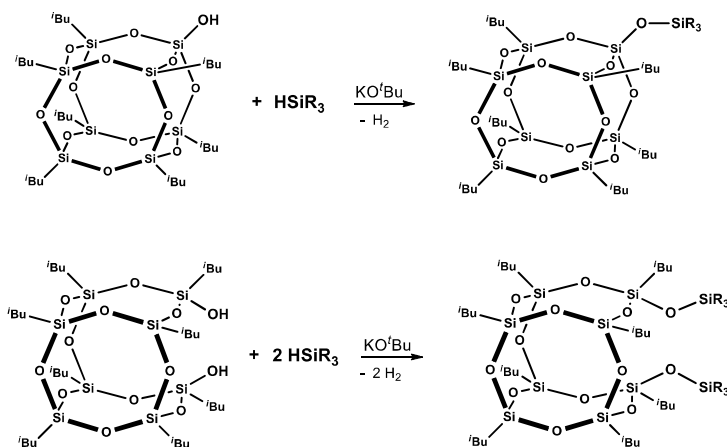
Figure 1. A dehydrogenative coupling of silanols with mono-, di-, and trihydrosilanes in the presence of rhodium coordination compounds

W następstwie kolejnych badań, także związki koordynacyjne innych metali takich jak: złoto [21], żelazo [22] czy kobalt [23], okazały się aktywnymi katalizatorami procesu dehydrogenującego sprzężenia silanoli w wodorosilanami, pozwalając na selektywną i wydajną syntezę niesymetrycznych siloksanów.

W ostatnim czasie udowodniono ponadto, że proces syntezy wiązania siloksanowego na drodze katalitycznej reakcji odwodorniającego sprzężenia realizowany może być z powodzeniem z wykorzystaniem wodorosilanów i silseskwioksanów zawierających w swojej budowie podstawniki silanolowe, tzw. POSS silanoli. Opracowano kilka katalitycznych metod funkcjonalizacji tej ważnej grupy związków krzemoorganicznych, która w ostatnich latach wzbudza ogromne zainteresowanie oraz znajduje coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

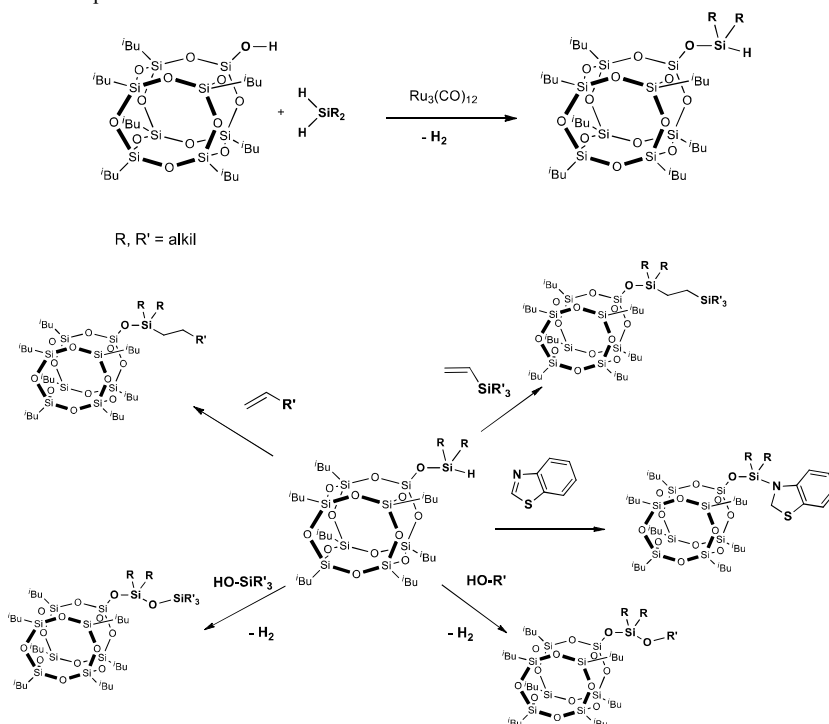
W 2019 roku wykazano aktywność katalityczną *tert*-butanolanu potasu [24] oraz dodekakarboonyltrirutenu(0) ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) [25] w procesie dehydrogenującego sprzężenia POSS silanoli z wodorosilanami.

Opracowane metody (oprócz tolerancji na szeroką gamę grup funkcyjnych, łatwych technik eksperymentalnych i izolacyjnych), pozwalają także otrzymać pożądane produkty z wysokimi wydajnościami. Natomiast w przypadku wykorzystania kompleksu rutenu istnieje również możliwość przeprowadzenia dwuetapowej syntezy bez izolacji produktów pośrednich (*one-pot*) [25].



Rysunek 2. Reakcja dehydrogenującego sprzężenia POSS mono- i disilanoli z wodorosilanami w obecności tert-butanolanu potasu

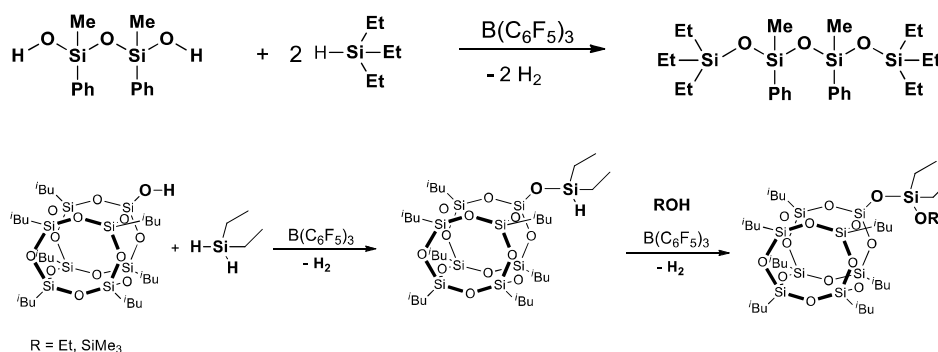
Figure 2. A dehydrogenative coupling of POSS mono- and disilanols with hydrosilanes in the presence of potassium tert-butoxide



Rysunek 3. Reakcja dehydrogenującego sprzężenia POSS monosilanoli z wodorosilanami w obecności $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ i jej dalsze zastosowanie w syntezie typu „one-pot”

Figure 3. A dehydrogenative coupling of POSS monosilanols with hydrosilanes in the presence of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and its further application in the „one-pot” synthesis

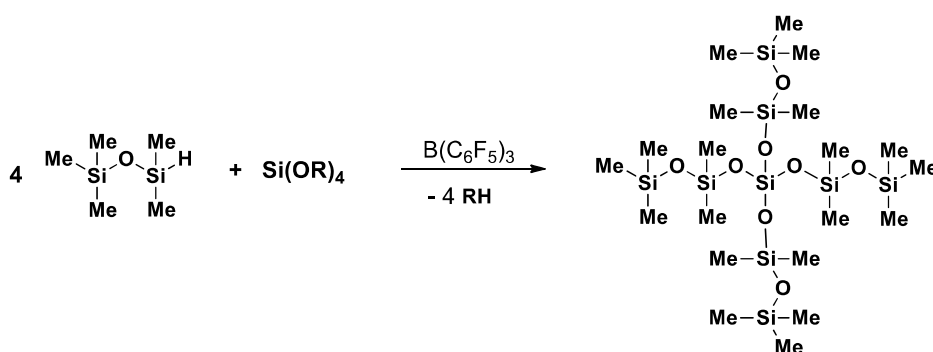
Niesymetryczne siloksany mogą być również otrzymywane na drodze procesu dehydrogenującego sprzęgania silanoli, silanodioli i POSS silanoli z wodorosilanami przebiegającego w obecności katalitycznej ilości tris(pentafluorofenylo)boranu - $B(C_6F_5)_3$. Zarówno synteza produktów molekularnych, jak i makromolekularnych przebiega w łagodnych warunkach, przy niskim stężeniu katalizatora [26, 27].



Rysunek 4. Reakcja dehydrogenującego sprzęgania silanoli oraz POSS monosilanoli z wodorosilanami w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu

Figure 4. A dehydrogenative coupling of POSS monosilanols with hydrosilanes in the presence of tris(pentafluorophenyl)borane

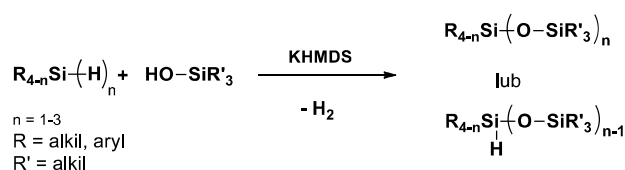
Tris(pentafluorofenylo)boran okazał się również aktywnym katalizatorem reakcji dealkilującej kondensacji alkoksylanów z wodorosilanami, co pozwoliło na opracowanie metody syntezy zarówno prostych siloksanów, jak i dendrymerów opierających się na rdzeniu siloksanowym [28, 29].



Rysunek 5. Reakcja kondensacji wodorosilanów z alkoksylanami w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu

Figure 5. The condensation reaction between hydrosilanes and alkoxy silanes in the presence of tris(pentafluorophenyl)borane

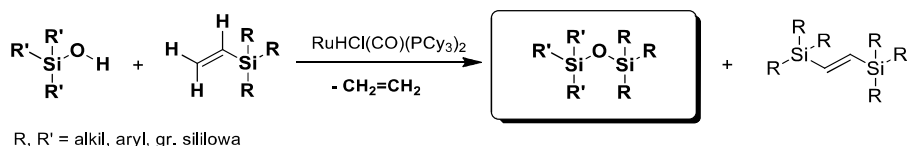
Bis(trimetylosililo)amidek potasu okazał się również aktywnym katalizatorem reakcji dehydrogenującego sprzęgania pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowych wodorosilanów z silanolami pozwalając na syntezę niesymetrycznych siloksanów, w tym również wodorosiloksanów, które można wykorzystać w dalszych procesach katalitycznych. Łagodne warunki reakcji, wysoka chemoselektywność i wydajność izolowanych produktów, niski koszt odczynników, a także ich dostępność handlowa to podstawowe zalety opracowanego procesu [30].



Rysunek 6. Reakcja silanolizy wodorosilanów w obecności bis(trimetylosililo)amidku potasu
Figure 6. Silanolysis of hydrosilanes in the presence of potassium bis(trimethylsilyl)amide

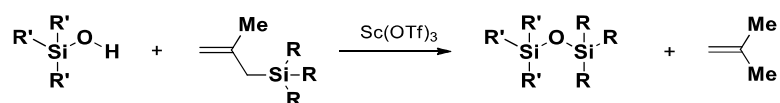
2. KATALITYCZNE METODY SYNTEZY NIESYMETRYCZNYCH SILOKSANÓW NA DRODZE SPRZĘGANIA KRZYŻOWEGO NIENASYCONYCH SILANÓW

Pierwszym przykładem wykorzystania nienasyconych silanów w katalitycznych transformacjach prowadzących do niesymetrycznych siloksanów jest opracowana w grupie Marcińca reakcja *O*-sililowania silanoli winylosilanami, zachodząca w obecności hydrydowego związku koordynacyjnego rutenu – RuHCl(CO)(PCy₃)₂ [31]. Pozwala ona w prosty sposób otrzymać szeroką gamę niesymetrycznych siloksanów, w tym również tych zawierających grupy alkoksylowe, stosując w tym celu handlowo dostępne reagenty. Omawiana reakcja stanowi rozszerzenie odkrytej wcześniej przez Prof. Marcińca reakcji sililującego sprzęgania (tzw. metalacji za pomocą winylometaloidów) [32].



Rysunek 7. Reakcja dealkenującego sprzęgania silanoli z winylosilanami w obecności związku koordynacyjnego rutenu
Figure 7. A dealkenative coupling of silanols and vinylsilanes in the presence of coordination compound of ruthenium

Także badania poświęcone katalitycznym przemianom allilosilanów zaowocowały opracowaniem katalitycznej metody syntezy siloksanów na drodze reakcji *O*-metalacji silanoli i silanodioli z 2-metyloallilosilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu(III) [33, 34]. Łagodne warunki prowadzenia procesu, tolerancja wobec szerokiej gamy podstawników (w tym grup winylowych) oraz tworzący się izobuten jako jedyny produkt uboczny stanowią o atrakcyjności opracowanej metody.

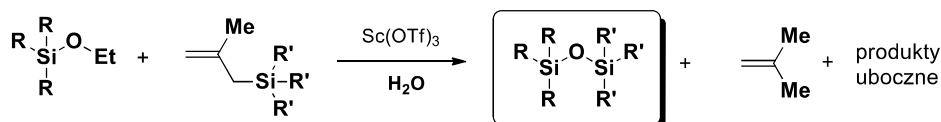


R, R' = alkil, aryl, gr. siliolowa

Rysunek 8. *O*-metalacja silanoli i silanodioli z 2-metyloallilosilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu(III)

Figure 8. *O*-metalation of silanols and silanediols with 2-methylallylsilanes in the presence of scandium(III) triflate

Analogicznie również alkoksypodstawione związki krzemu mogą zostać wykorzystane zamiast silanoli. Sekwencja reakcji hydrolyzy alkoksylsilanów, a następnie *O*-siliłowania powstałych *in-situ* silanoli przebiegających selektywnie w obecności Sc(OTf)₃ była podstawą opracowania nowej, dwuetapowej metody syntezy siloksanów [35].



R, R' = alkil, aryl, gr. siliolowa

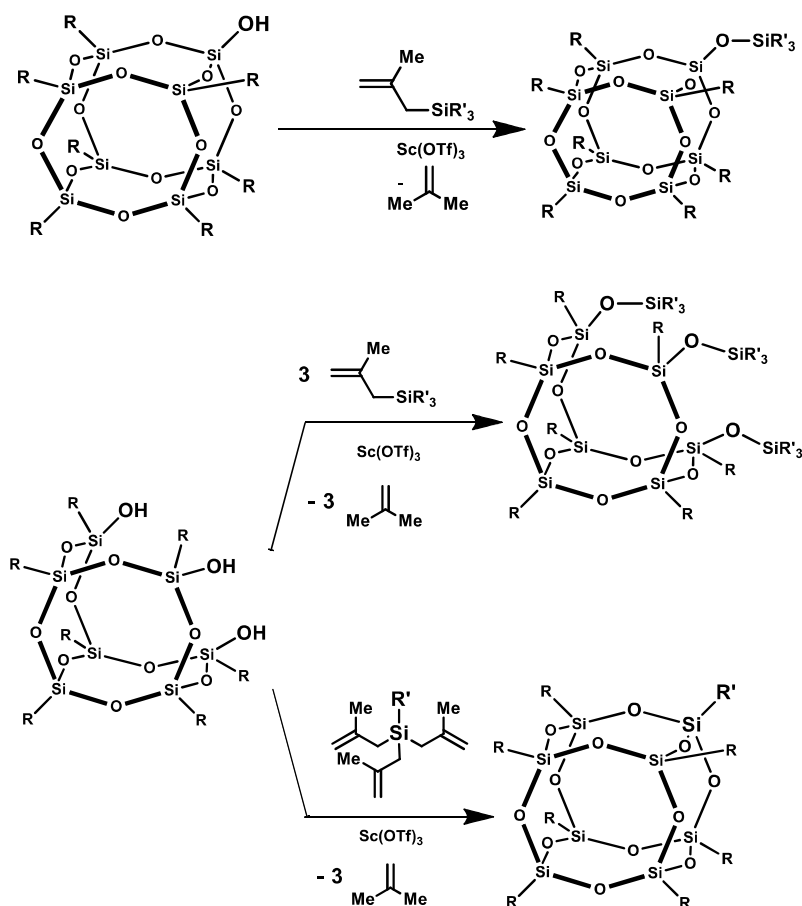
Rysunek 9. *O*-siliłowanie alkoksylsilanów z 2-metyloallilosilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu(III)

Figure 9. *O*-silylation of alkoxysilanes with 2-methylallylsilanes in the presence of scandium(III) triflate

Wysoka aktywność katalityczna trifluorometanosulfonianu skandu(III) w procesie *O*-siliłowania grup hydroksylowych 2-metyloallilosilanami prowadzącym do tworzenia się wiązania Si-O-Si została również wykorzystana w celu opracowania nowej metody modyfikacji POSS silanoli [36].

Wykazano, że trifluorometanosulfonian skandu(III) jest niezwykle aktywnym i selektywnym katalizatorem procesów sprzężania 2-metyloallilo-podstawionych związków krzemu z całkowicie i niecałkowicie skondensowanymi POSS silanolami, pozwalając przy tym na wydajną oraz selektywną syntezę szerokiej

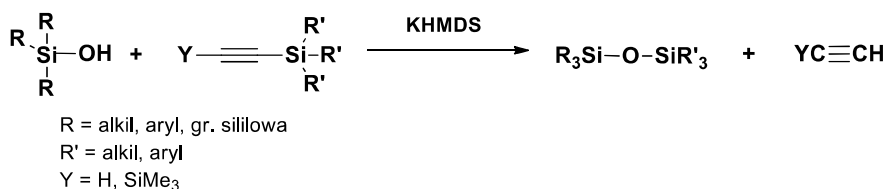
gamy funkcjonalizowanych silseskwioksanów (przy jednoczesnej eliminacji izobutenu jako jedynego produktu ubocznego).



Rysunek 10. O-silylowanie POSS silanoli z 2-metyloallilosilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu(III)

Figure 10. O-silylation of POSS silanols with 2-methylallylsilanes in the presence of scandium(III) triflate

Kolejną interesującą metodą syntezy związków krzemoorganicznych (alkoksylanów oraz niesymetrycznych siloksanów) jest opracowana w moim zespole reakcja dealkinującego sprzęgnięcia sililoacetylenów z silanolami oraz alkoholami, prowadzona w obecności taniego i nietoksycznego (bis(trimetylosililo)amidku potasu (KHMDs)). Na uwagę zasługuje fakt, że opracowany proces zachodzi w łagodnych warunkach, bez udziału rozpuszczalnika (w przypadku syntezy alkoksylanów), z eliminacją acetylenu jako jedynego produktu ubocznego [37].



Rysunek 11. Reakcja dealkinującego sprzęgania silanoli z alkinosilanami w obecności bis(trimetylosilylo)amidku potasu

Figure 11. A dealkynative coupling of silanols and alkinylsilanes in the presence of potassium bis(trimethylsilyl)amide

UWAGI KOŃCOWE

Obecnie w przemyśle, z przyczyn czysto ekonomicznych, dominują konwencjonalne metody syntezy siloksanów oparte na reakcji kondensacji, jednakże liczba badań i publikacji dotyczących katalitycznych reakcji rośnie bardzo szybko. W przypadku tych ostatnich szczególnie nacisk kładzie się na opracowanie metod opierających się na tanich reagentach oraz prostych i nietoksycznych (pre)katalizatorach (takich jak sole bloku s) z pominięciem reaktywnych produktów ubocznych, które zawsze towarzyszą klasycznym metodom. Dodatkowo synteza siloksanów niesymetrycznych na drodze reakcji stechiometrycznych stanowi spore wyzwanie, ze względu na niską chemoselektywność tego procesu. Stało się to powodem poszukiwania nowych metod katalitycznych umożliwiających wysoko selektywną syntezę oraz modyfikacji tych pochodnych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley and Sons, 1989.
- [2] L. Rösche, P. John, R. Reitmeier, *Organic Silicon Compounds Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley and Sons, 2003.
- [3] R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 2000.
- [4] G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [5] P. Gomez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [6] M.A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, 2000.
- [7] J.E. Mark, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 946.
- [8] J. Chruściel, E. Leśniak, M. Fejdys, *Polimery*, 2008, **53**, 817.
- [9] J.F. Hyde, U.S. Patent 2,449,940, 1948.
- [10] J.F. Hyde, U.S. Patent 2,444,555, 1948.
- [11] A. Goldschmidt, J. R. Wright, U.S. Patent 2,758,126, 1956.
- [12] C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 2132
- [13] R.J. Klinger, T.R. Krause, J.W. Rathke, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **81**, 325.
- [14] H. Puff, M. P. Bockmann, T.R. Kok, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **268**, 197.

- [15] A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, M. Noltemeyer, H. W. Z. Roesky, *Anorg. Allg. Chem.*, 1991, **604**, 93.
- [16] H. Schmidbaur, H. Hussek, *J. Organomet. Chem.*, 1964, **1**, 235.
- [17] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 1138.
- [18] R. Murugavel, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2205.
- [19] J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1711.
- [20] Z.M. Michalska, *Transit. Met. Chem.*, 1980, **5**, 125.
- [21] Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1836.
- [22] T. Takeshita, K. Sato, Y. Nakajima, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 17004.
- [23] S. Pattanaik, C. Gunanathan, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 5552.
- [24] J. Kaźmierczak, G. Hreczycho, *J. Catal.*, 2019, **378**, 90.
- [25] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1201.
- [26] D. Zhou, Y. Kawakami, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6902.
- [27] J. Kaźmierczak, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 9206.
- [28] J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J.A. Cella, W. Fortuniak, M. Cypriak, J. Kuriata, K. Kazmierski, *Organometallics*, 2005, **24**, 6077.
- [29] D.B. Thompson, M.A. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 32.
- [30] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 4190.
- [31] B. Marciniec, P. Pawluć, G. Hreczycho, A. Macina, M. Madalska, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 1310.
- [32] B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943.
- [33] G. Hreczycho, P. Pawluć, B. Marciniec, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2743.
- [34] G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, *Organometallics*, 2013, **32**, 5001.
- [35] G. Hreczycho, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 67.
- [36] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 9337.
- [37] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **2020**, 4042.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 grudnia 2020 r.