

Dawid Frąckowiak

**KATALITYCZNA AKTYWACJA WIĄZANIA OH
W HYDROKSYPOCHODNYCH PIERWIASTKÓW BLOKU p
(Si, Ge, B, Sn) PRZEZ WINYLOMETALOIDY**



Promotor: prof. dr hab. Bogdan Marciniec

Praca przedłożona Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Poznań 2015

DZIĘKUJĘ

Rodzicom, Bratu, Babci:

Za miłość i wsparcie

Panu prof. dr hab. Bogdanowi Marcińcowi:

Za wiarę w moje możliwości, cenne rady, krytyczne uwagi oraz rozważania dotyczące pracy

Pani dr Patrycji Żak:

Za świetną współpracę, cenne rady i krytykę, cierpliwość i upór

Panu dr Jędrzejowi Walkowiakowi:

Za świetną współpracę, wsparcie, cierpliwość oraz wyrozumiałość

Panu dr Grzegorzowi Hreczycho:

Za okazaną pomoc, wsparcie merytoryczne oraz wyrozumiałość

Pani dr Monice Ludwiczak:

Za świetną współpracę, nieustanne motywowanie oraz cierpliwość

Dr hab. Piotrowi Pawluciowi

Dr Adrianowi Franczykowi

Dr Ireneuszowi Kownackiemu

Dr Mariuszowi Majchrzakowi

Dr Beacie Dudziec

Dr Krystianowi Posale

Mgr Magdzie Grzelak

Mgr Witoldowi Klimasowi

Mgr Bognie Sztorch

Mgr Monice Rzonowskiej

Mateuszowi Pawlakowi

**oraz pozostałym Koleżankom i Kolegom z Zakładu
Chemii i Katalizy Metalooorganicznej:**

*Za pomoc, cenne rady, dyskusje oraz miłą atmosferę pracy
w zakładzie*

**Koleżankom i kolegom z Naukowego Koła Chemików
Wydziału Chemii UAM:**

Cóż bym bez Was począł?

Wszystkim moimi przyjaciółom i znajomym:

Za to, że jesteście i nigdy nie zawiedliście

Dawid Frąckowiak

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	3
2.1. Reakcja trans-metalacji oraz jej warianty.....	3
2.1.1. Wstęp.....	3
2.1.2. Sililujące sprzęganie olefin z winylosilanami.....	4
2.1.2.1. Mechanizm i specyfika reakcji sililującego sprzęgania.....	4
2.1.2.2. Katalizatory reakcji sililującego sprzęgania.....	7
2.1.2.3. Reakcja sililującego sprzęgania w syntezie nienasyconych związków krzemu.....	8
2.1.2.4. Reakcja sililującego sprzęgania w syntezie pochodnych POSS.....	12
2.1.2.5. Reakcja sililującego sprzęgania olefin podstawionych heteroatomami.....	15
2.1.3. Reakcje sprzęgania winyloboranów z olefinami.....	17
2.1.4. Reakcje sprzęgania winylogermananów z olefinami.....	18
2.1.5. Reakcje sprzęgania winylometaloidów z terminalnymi alkinami.....	19
2.1.6. Sprzęganie jodosilanów z terminalnymi alkinami.....	22
2.1.7. Reakcje katalitycznej O-metalacji.....	24
2.1.7.1. Wstęp.....	24
2.1.7.2. Reakcje O-sililowania.....	24
2.1.7.3. Reakcje O-borylowania.....	25
2.2. Synteza i ogólne właściwości winylometaloidów (B, Si, Ge oraz Sn).....	27
2.2.1. Wstęp.....	27
2.2.2. Winyloborany.....	27

2.2.2.1. Wstęp	27
2.2.2.2. Winylohalo-, winyloalkilo oraz winyloaryloborany	27
2.2.2.2. Kwasy i estry winyloboronowe	31
2.2.2.3. Winylotetrafluoroboran potasu	32
2.2.2.4. MIDA-borany	33
2.2.3. Winylosilany	34
2.2.3.1. Trichlorowinylosilan	34
2.2.3.2. Tripodstawione alkilo- i aryłowinylosilany	34
2.2.3.3. Alkoksy- i siloksywinylosilany oraz winylosilseskwioksany	35
2.2.4. Winylogermanany	35
2.2.4.1. Winylogermanan	36
2.2.4.2. Winylohalogermanany	36
2.2.4.3. Tripodstawione alkilo- i aryłowinylogermanany oraz tetrawinylogermanan	39
2.2.4.4. Alkoksywinylogermanany	42
2.2.5. Winylostannany	43
2.2.5.1. Winylohalostannany	43
2.2.5.2. Tripodstawione alkilo- i arylostannany	43
2.3. Synteza i właściwości bora- i germasiloksanów	44
2.3.1. Wstęp	44
2.3.2. Borasiloksany	44
2.3.2.1. Budowa i właściwości borasiloksanów	44
2.3.2.2. Synteza borasiloksanów	46
2.3.2.2.1. Metody niekatalityczne	46
2.3.2.2.2. Metody katalityczne	48
2.3.3. Germasiloksany	49
2.3.3.1. Budowa i właściwości germasiloksanów	49
2.3.3.2. Synteza germasiloksanów	50
2.3.3.2.1. Metody niekatalityczne	50
2.3.3.2.2. Metody katalityczne z udziałem kompleksów metali przejściowych	51

3. CEL PRACY	53
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	55
4.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki.....	55
4.1.1. Organiczne i nieorganiczne związki boru.....	55
4.1.2. Organiczne i nieorganiczne związki krzemu	55
4.1.3. Organiczne i nieorganiczne związki germanu	58
4.1.4. Związki cynoorganiczne.....	59
4.1.5. Związki fosforoorganiczne	60
4.1.6. Związki magnezoorganiczne	60
4.1.7. Związki organiczne (w tym rozpuszczalniki)	60
4.1.8. Związki nieorganiczne i metale	61
4.1.9. Sole i związki kompleksowe rutenu.....	62
4.1.10. Gazy	62
4.1.11. Inne materiały	62
4.2. Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych	63
4.2.1. Rozpuszczalniki.....	63
4.2.2. Rozpuszczalniki deuterowane.....	63
4.2.3. Trietyloamina	64
4.2.4. Chlorosilany, chlorgermanany i chlorostannany.....	64
4.3. Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych.....	64
4.3.1. Analiza elementarna	64
4.3.2. Analiza spektroskopowa.....	64
4.3.2.1. Spektroskopia NMR	64
4.3.2.2. Spektroskopia FT-IR.....	65
4.3.3. Spektrometria mas	65
4.3.4. Analiza chromatograficzna.....	65

4.3.4.1. Chromatografia gazowa (GC)	65
4.3.4.2. Chromatografia gazowa z detekcją masową (GC/MS)	66
4.3.4.3. Sposób obliczania konwersji substratów i wydajności produktów reakcji	66
4.4. Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego.....	67
4.5. Analiza rentgenograficzna.....	68
4.6. Preparatyka substratów i katalizatorów	69
4.6.1. Preparatyka kompleksów rutenu	69
4.6.1.1. Poli-[dichloro(η^4 -1,5-cyklooktadien)ruten(II)]	69
4.6.1.2. Chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)	69
4.6.1.3. Chlorohydrydokarbonyltris(trifenylofosfina)ruten(II)	70
4.6.1.4. Trikarbonylbis(trifenylofosfina)ruten(0)	71
4.6.1.5. (η^4 -1,5-Cyklooktadien)(η^6 -1,3,5-cyklooktatrien)ruten(0)	72
4.6.2. Germasilseskwioksanowe kompleksy rutenu	72
4.6.2.1. Chloro(heptaizobutylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylofosfina)ruten(II)....	73
4.6.2.2. Chloro(heptaetylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylofosfina)ruten(II)	74
4.6.2.3. Chloro(heptacyklopentylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylofosfina)ruten(II)	75
4.6.2.4. Chloro(heptacykloheksylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylofosfina)ruten(II)	76
4.6.2.5. Chloro(heptafenylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylofosfina)ruten(II)	77
4.6.2.6. Chloro((dimetylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksano)karbonylbis (trifenylofosfina)ruten(II)	78
4.6.3. Preparatyka związków boroorganicznych.....	79
4.6.3.1. Cykliczne estry kwasu winyloboronowego	79
4.6.3.2. Borasiloksany	79
4.6.3.2.1. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)tris(trimetylosiloksy)siloksan.....	79
4.6.3.2.2. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)trietylosiloksan	80
4.6.3.2.3. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)triizopropylosiloksan.....	80
4.6.3.2.4. Diizopropylobis((4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)oksy)silan	81
4.6.3.2.5. Bis((1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)oksy)diizopropylosilan	82
4.6.3.2.6. Bis((1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)oksy)diizopropylosilan	82

4.6.3.2.7. 1,1,3,3-Tetraizopropylo-1,3-bis((4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)oksy)disiloksan	83
4.6.3.2.8. 1,3-Bis((1,3,2-dioksaborinan-2-yl)oksy)-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksan.....	83
4.6.3.2.9. 1,3-Bis((1,3,2-dioksaborolan-2-yl)oksy)-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksan.....	84
4.6.4. Preparatyka związków krzemoorganicznych.....	85
4.6.4.1. Winylosilany	85
4.6.4.1.1. Tributyłowinylosilan	85
4.6.4.1.2. Etylodimetyłowinylosilan	85
4.6.4.1.3. Fenylodimetyłowinylosilan.....	85
4.6.4.1.4. Etoksydimetyłowinylosilan	86
4.6.4.1.5. Dietoksymetyłowinylosilan	86
4.6.4.2. Silanole, silanodiole i disilanole	87
4.6.4.2.1. Dietylosilanodiol	87
4.6.4.2.2. Triizopropylsilanol.....	87
4.6.4.2.3. Diizopropylsilanol.....	88
4.6.4.2.4. 1,1,3,3-Tetraizopropylsiloksano-1,3-diol.....	89
4.6.4.2.5. Tris(trimetylosiloksy)silanol.....	89
4.6.4.2.6. Heptaizobutylomonosilanol POSS.....	90
4.6.5. Preparatyka związków germanoorganicznych.....	91
4.6.5.1. Chlorogermanany	91
4.6.5.1.1. Chlorotrietylogermanan	91
4.6.5.1.2. Trichlorowinylogermanan.....	91
4.6.5.1.3. Chlorodimetyłowinylogermanan.....	92
4.6.5.2. Alkilowinylogermanany	92
4.6.5.2.1. Trimetyłowinylogermanan	92
4.6.5.2.2. Trietyłowinylogermanan.....	93
4.6.5.2.3. Dietylodiwinylogermanan	93
4.6.5.2.4. Tributyłowinylogermanan.....	94
4.6.5.3. Germasiloksany	94
4.6.5.3.1. (Tris(trimetylosiloksy))trimetylogermanan	95
4.6.5.3.2. Trietylo(tris(trimetylosiloksy))germanan	95
4.6.5.3.3. Trietylo(dimetylofenylosiloksy)germanan.....	95
4.6.5.3.4. Trietylo(dimetylo(4-metoksyfenylo)siloksy)germanan.....	96

4.6.5.4. Winylogermasilseskwioksany.....	96
4.6.5.4.1. Heptaizobutyłowinylogermasilseskwioksan	97
4.6.5.4.2. Heptaetyłowinylogermasilseskwioksan	98
4.6.5.4.3. Heptacyklopentyłowinylogermasilseskwioksan	98
4.6.5.4.4. Heptacykloheksyłowinylogermasilseskwioksan	99
4.6.5.4.5. Heptafenyłowinylogermasilseskwioksan.....	100
4.6.5.5. (Dimetyłowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksan	101
4.6.6. Preparatyka związków cynoorganicznych	102
4.6.6.1. Trietyłowinylostannan	102
4.6.6.2. Tributyłowinylostannan.....	102
5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE.....	103
5.1. Reakcje O-sililowania silanoli multiwinylosilanami i siloksanami w obecności kompleksów Ru(0)	103
5.1.1. Sprzęganie dimetylodiwinylosilanu z silanolami	103
5.1.2. Sprzęganie tetrawinylosilanu z silanolami.....	105
5.1.3. Sprzęganie 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu z silanolami	106
5.2. Reakcje O-germylowania silanoli winylogermananami	107
5.3. Synteza i reaktywność silseskwioksanowych winylopo pochodnych germanu.....	109
5.3.1. Synteza winylogermasilseskwioksanów	110
5.3.2. Synteza i charakterystyka germasilseskwioksanowych kompleksów rutenu	112
5.3.3. Aktywność winylogermasilseskwioksanów w reakcji trans-metalacji oraz O-germylowania.....	117
5.3.4. Synteza chlorodimetyłowinylogermananu – prekursora dla (dimetyłowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksanu.....	119
5.3.5. Synteza i aktywność katalityczna (dimetyłowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksanu w reakcji trans-metalacji oraz O-germylowania silanoli	121
5.4. Reakcje O-stannylowania silanoli winylostannanami	125
5.5. Reakcje O-metalacji silanodioli, disilanoli i siloksanodioli.....	127
5.5.1. Reakcje O-sililowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli	127
5.5.2. Reakcje O-borylowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli.....	129

5.5.3. Mechanizm reakcji O-borylowania silanoli	135
5.5.4. Reakcje O-germylowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli	138
5.6. Reakcje O-metalacji hydroksypochodnych boru i cyny	139
5.6.1. O-germylowanie kwasów borinowych i boronowych	139
5.6.2. O-metalacja hydroksystannanów	140
6. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI.....	143
7. LITERATURA.....	145
Rozdział 2.1.	145
Rozdział 2.2.	148
Rozdział 2.3.	152
Rozdział 4.	154
Rozdział 5.	154
8. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE	157
8.1. Publikacje związane z pracą doktorską.....	157
8.2. Zgłoszenia patentowe związane z pracą doktorską	157
8.3. Pozostałe publikacje	157
8.4. Wystąpienia konferencyjne	157
9. WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	159
10. PHD THESIS SUMMARY	160

1. WPROWADZENIE

Dzięki zastosowaniu kompleksów metali kataliza homogeniczna stała się nieocenionym narzędziem w syntezie chemicznej pozwalającym na selektywną i wydajną syntezę szerokiej gamy funkcjonalizowanych związków organicznych i metaloorganicznych. Wprowadzenie homogenicznych układów katalitycznych umożliwiło laboratoryjną oraz przemysłową syntezę leków, polimerów oraz złożonych związków pochodzenia naturalnego.

W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój katalizy homogenicznej z wykorzystaniem organopochodnych pierwiastków bloku p, przede wszystkim krzemu oraz boru, a także germanu, cyny i innych. Wzrastające zapotrzebowanie na te związki wymusza poszukiwanie nowych, wydajnych i selektywnych metod ich syntezy. Obserwuje się również coraz większe zainteresowanie tlenowymi połączeniami metaloidów, m. in. siloksanami, borasiloksanami oraz germasiloksanami. Osobną, bardzo liczną grupę związków stanowią silseskwiksany oraz heterosilseskwiksany. Wspomniane pochodne bardzo często łączą w sobie cechy związków organicznych i nieorganicznych, m. in. dzięki obecności stabilnych szkieletów (rdzeni), które odzwierciedlają niekiedy strukturalnie klasyczne struktury nieorganiczne, a z drugiej strony – obecności całej gamy podstawników organicznych, dzięki którym można modyfikować takie parametry jak rozpuszczalność, właściwości przewodzące oraz optyczne. Z uwagi na fakt, iż wiele z takich układów jest pożądanym jako prekursory nowych materiałów o specjalnych właściwościach, rozwijane są dynamicznie nowe procedury syntetyczne, ze szczególnym naciskiem na wykorzystanie katalizy homogenicznej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

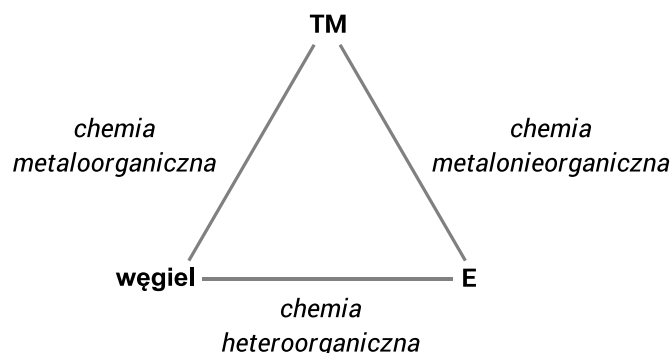
2.1. Reakcja trans-metalacji oraz jej warianty

2.1.1. Wstęp

Nienasycone pochodne metaloidów, w szczególności krzemu, boru, germanu oraz innych pierwiastków bloku p, stanowią niezwykle zróżnicowaną i bogatą grupą związków metaloorganicznych. Wobec względnie łatwej wymiany metaloidów na inne pierwiastki (np. halodemetalacja) bądź ich zamiany na inne reaktywne grupy funkcyjne (aromatyczne, alkenylowe, alkinyłowe, karbonyłowe, halogenowe, aminowe, hydroksylowe) związki te znalazły zastosowanie jako reagenty o nieocenionym znaczeniu w nowoczesnej syntezie organicznej [1]. Głównym ograniczeniem w zakresie stosowania tych związków jest jednak stosunkowo niewielka gama selektywnych oraz względnie tanich metod ich syntezy, a w szczególności – procesów katalitycznych. O ile chemia krzemu (m. in. hydrosililowanie, przemiany metatetyczne, sililujące sprzęganie), boru (sprzęganie Suzukiego) oraz cyny (sprzęganie Stille’a) oferuje bogactwo rozmaitych przemian katalitycznych, nie można tego samego stwierdzić o pozostałych pierwiastkach bloku p [2, 3, 4].

Na specjalną uwagę pośród wymienionych wyżej reakcji zasługuje, odkryte w latach 80-tych XX wieku, sililujące sprzęganie, które okazało się znakomitym narzędziem w syntezie szerokiej gamy nienasyconych związków krzemu o różnorodnych właściwościach. W procesie tym następuje aktywacja wiązania $=C-H$ w olefinie oraz $=C-Si$ w winylosilanie. W ciągu ostatnich trzech dekad wykazano, że reakcje sprzęgania olefin mają charakter ogólny i nie wymagają obecności winylosilanów w układzie reakcyjnym ze względu na możliwość zastąpienia grup sililowych podstawnikami boryłowymi oraz germyłowymi, dzięki czemu pozyskuje się funkcjonalizowane winyloborany i winylogermanany [5].

Reakcje sprzęgania katalizowane są kompleksami metali przejściowych takich jak: ruten, iryd, rod oraz kobalt. Reaktywność kompleksów tych metali polega na wytworzeniu związków pośrednich zawierających wiązanie metal–metaloid (tzw. kompleksów TM-E, gdzie E jest pierwiastkiem bloku p). Związki te stanowią punkt wyjścia do nowego kierunku w chemii wprowadzonego na początku lat 90-tych przez Fehlnera, a szeroko rozwiniętego przez prof. Marcinię, nazwanego chemią metalonieorganiczną [6]. Relację pomiędzy chemią organiczną, metaloorganiczną oraz metalonieorganiczną ilustruje Ryc. 1.

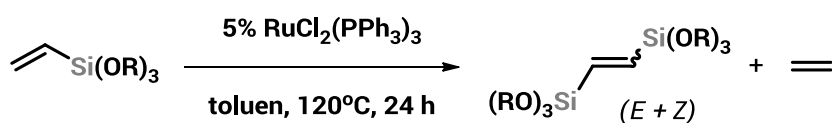


Ryc. 1

2.1.2. Sililujące sprzężenie olefin z winylosilanami

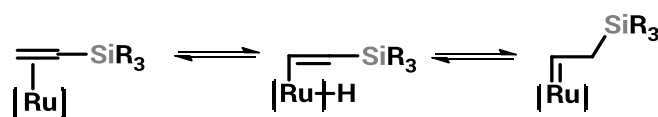
2.1.2.1. Mechanizm i specyfika reakcji sililującego sprzężenia

Pierwsze doniesienie o reakcji sililującego sprzężenia podali Marciniec i Guliński w 1984 roku [7]. W trakcie badań nad aktywnością kompleksów Ru(II) i Ru(III) w reakcji hydrosililowania winylotrialkoksylanów trialkoksylanami zaobserwowano tworzenie się produktów nienasyconych, zidentyfikowanych jako mieszanina diastereoizomerycznych 1,2 - bis(trialkoksylilo)etenów, którym towarzyszył wydzielający się etylen [7, 8, 9].



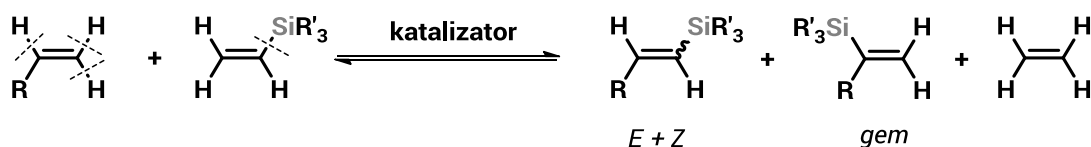
Ryc. 2

Na podstawie tych obserwacji wyciągnięto wówczas wniosek, iż proces ten jest metatezą winylosilanów. W przyjętym początkowo cyklu katalitycznym postulowano generowanie się kompleksu alkilidenowego.



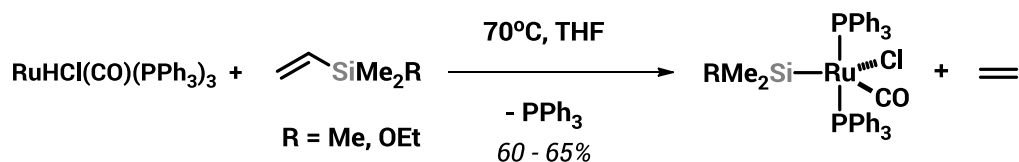
Ryc. 3

W toku dalszych badań nad tą transformacją wykazano jednak, iż zakładany początkowo mechanizm jest zupełnie odmienny i nie przebiega z zerwaniem wiązania C=C, natomiast aktywacji ulegają wiązania C-C w cząsteczce olefiny oraz wiązanie Si-C w cząsteczce winylosilanu [10, 11]. Co więcej, w trakcie badania reakcji homosprzężenia winylotrimetylosilanu w obecności RuCl₂(PPh₃)₃ zauważono tworzenie się produktu *gem*-1,1-bis(trimetylosililo)etenu, który nie mógłby powstać w wyniku procesu metatezy (Ryc. 4) [11, 12].



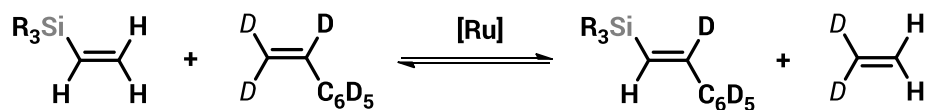
Ryc. 4

Kolejne prace traktujące o silylującym sprzęganiu (w przypadku krzemopochodnych zawierających identyczne podstawniki przy atomie krzemu – zwanym również dysporpcjonowaniem winylosilanów) pozwoliły na uzyskanie pełnego obrazu mechanistycznego tego procesu. W roku 1991 grupa Wakatsuki opublikowała dokładniejsze badania katalityczne (pokazując, iż substratami w reakcji silylującego sprzęgania mogą być również inne olefiny) oraz wyizolowała szereg kompleksów silylowych rutenu, które okazały się produktami przejściowymi w cyklu katalitycznym reakcji sprzęgania [11].



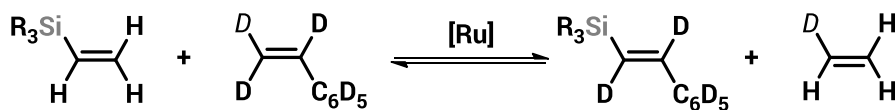
Ryc. 5

Udowodniono wtedy także odwracalność tego procesu, co potwierdzono w wyniku reakcji utworzonych kompleksów zawierających wiązanie Ru-Si z etylenem w obecności równomolowej ilości PPh₃ uzyskując w ten sposób zregenerowany hydrydowy kompleks rutenu oraz winylosilan [13]. Z kolei badania Marcińca i Pietraszuka przedstawione w 1997 roku, wykazały iż insercja winylosilanu do wiązania Ru-Si daje w rezultacie cząsteczkę bis(sililo)etenu oraz pozwala odtworzyć wyjściowy kompleks z wiązaniem Ru-H [14]. Wykorzystano w tym celu spektroskopię ¹H NMR oraz analizy GC/MS za pomocą których monitorowano przebieg reakcji winylosilanu ze styrenem -d₈ w obecności hydrydowego kompleksu rutenu RuHCl(CO)(PPh₃)₃ oraz kompleksu silylowego RuCl(SiMe₃)(CO)(PPh₃)₂. Przy założeniu, że proces sprzęgania przebiega według mechanizmu karbenowego, tj. z rozerwaniem wiązania C=C w obserwowanym produkcie winno znajdować się sześć atomów deuteru (Ryc. 6).



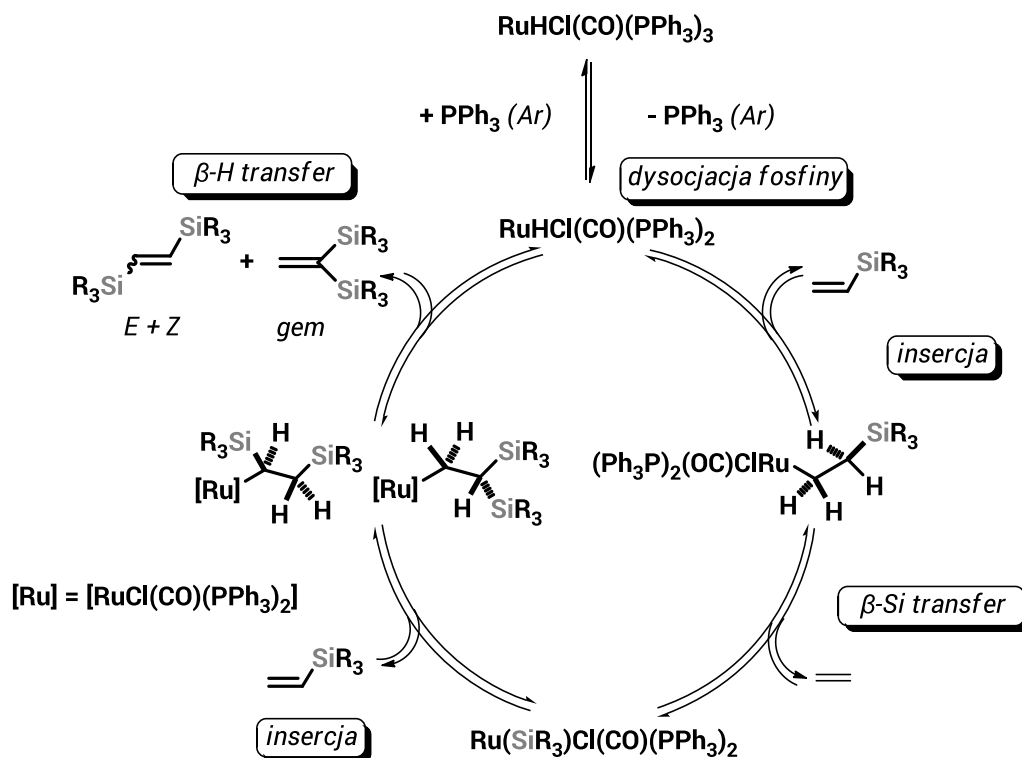
Ryc. 6

Tak się jednak nie dzieje, za to uzyskane rezultaty w sposób jasny pokazują, iż w nowo tworzącej się sililopochodnej podstawionych jest siedem atomów deuteru, co wyklucza pierwotnie przyjmowany mechanizm metatezy winylosilanów [14].



Ryc. 7

Na podstawie opisanych powyżej wyników zaproponowano pełny katalityczny cykl procesu sililującego sprzęgania. Pierwszym etapem jest dysocjacja trifenylfosfiny i utworzenie aktywnego, 16 elektronowego hydrydowego kompleksu rutenu, do którego następuje insercja winylosilanu. Następnie dochodzi do β -Si transferu na atom metalu z eliminacją etylenu i utworzeniem wiązania Ru-Si. Do tak wygenerowanego kompleksu sililowego następuje insercja kolejnej cząsteczki winylosilanu, tym razem do wiązania Ru-Si, po czym wskutek β -H transferu na atom metalu wraz z eliminacją winylosilanu odtwarzany jest wyjściowy kompleks Ru-H (Ryc. 8) [14].



Ryc. 8

Przeprowadzone dla powyższego mechanizmu obliczenia DFT pozwoliły ustalić, że etapem limitującym proces jest insercja olefiny do wiązania Ru-Si. Z kalkulacji wynika również, iż usuwanie gazowego etylenu ze środowiska reakcji sprzyja wzrostowi entropii układu, na skutek czego łatwiejsze jest powstawanie kompleksu sililowego. Z wyliczeń kwantowo-mechanicznych wypływa

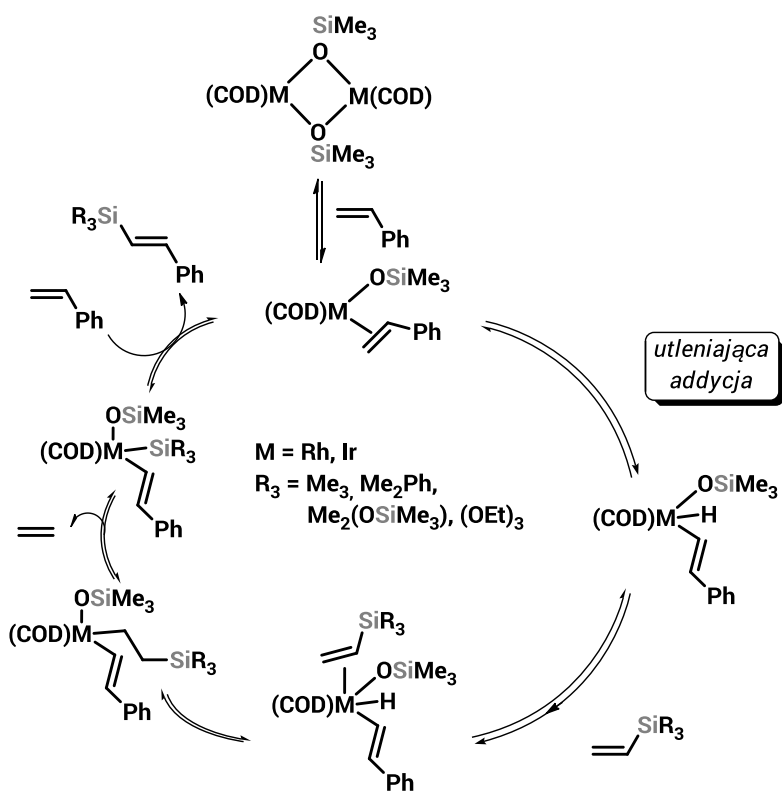
wniosek, iż kompleksy hydrydowe oraz silylowe posiadają zbliżoną energię, co znajduje odzwierciedlenie w katalizie i umożliwia wyjaśnienie ich porównywalnej aktywności [15].

2.1.2.2. Katalizatory reakcji silylującego sprzęgania

Do katalizatorów reakcji silylującego sprzęgania na bazie rutenu należą m. in. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$; $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$; $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$; sole [np. $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$] a także $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ oraz $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [7, 10, 12, 13]. Efektywnym układem katalitycznym jest również połączenie hydrydowych kompleksów fosfinowych [zwłaszcza $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$] z chlorkiem miedzi(I), który pełni funkcję akceptora fosfiny (ang. *phosphine scavenger*) pozwalającego na utworzenie właściwego indywiduum katalitycznego. W przypadku połączeń kompleksowych nie zawierających wiązania Ru-H bądź Ru-Si, ich formowanie następuje *in situ* w warunkach prowadzenia procesu (np. w wyniku zajścia intramolekularnej reakcji ortometalacji pierścienia fenyłowego PPh_3 do atomu metalu) [12]. Dobór katalizatora ma kluczowy wpływ na przebieg procesu sprzęgania. Wiadomo, że kompleksy fosfinowe, w zależności od warunków prowadzenia reakcji, pozwalają na uzyskanie pochodnych 1,1- oraz 1,2-podstawionych (przy układach 1,2 – przeważają pochodne o geometrii (*E*)) [7, 10, 12, 13]. Z kolei dimer $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ umożliwia syntezę wyłącznie *trans* nienasyconych związków krzemu [5].

Aktywność w reakcji *trans*-metalacji wykazują również związki kompleksowe innych metali przejściowych, takich jak Co, Rh, Ir oraz Fe. W przypadku kobaltu przeprowadzono fotoindukowane, stechiometryczne reakcje homosprzęgania winylosilanów oraz kosprzęgania ze styrenem wobec kompleksu silylowego $\text{Co}(\text{CO})_4(\text{SiEt}_3)$, w wyniku których następuje utworzenie wiązania Co-H, jednakże wydajność oraz selektywność tych procesów jest niewielka ze względu na tworzenie się klasterowych indywiduów kobaltu pozbawionych wiązań kobalt-wodór oraz z powodu aktywności układu Co-H w kierunku uwodornienia olefin [16].

Na szczególną uwagę zasługują dimeryczne kompleksy rodu(I) i irydu(I) o ogólnych wzorach $[(\text{COD})\text{MCl}_2]_2$ oraz $[(\text{COD})\text{M}(\text{OSiMe}_3)_2]_2$. Związki te nie posiadają wiązań M-H, jednakże (jak już wcześniej wspomniano) ich generowanie następuje w środowisku reakcyjnym. Odbywa się to jednak w inny sposób, niż ma to miejsce dla kompleksów rutenu (Ryc. 9).

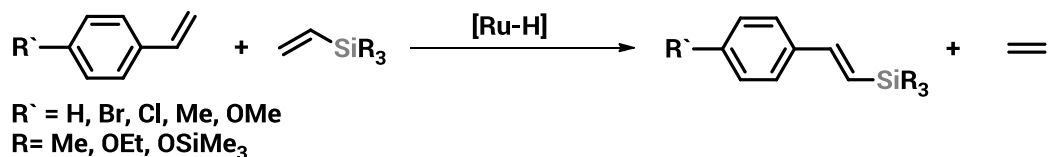


Ryc. 9

Tworzenie wiązania M-H odbywa się na drodze utleniającej addycji wiązania C-H olefiny do atomu metalu M. Następnie winylosilan koordynuje do atomu metalu, po czym w wyniku jego insercji do utworzonego wcześniej wiązania M-H następuje β -Si transfer na atom metalu z wydzielaniem etylenu. W ostatnim etapie cyklu następuje redukująca eliminacja podstawionego winylosilanu i regeneracja katalizatora. Należy podkreślić, iż w procesie dysproporcjonowania winylosilanów, wspomniane wyżej kompleksy promują powstawanie wyłącznie produktu *gem* [17, 18].

2.1.2.3. Reakcja sililującego sprzęgania w syntezie nienasyconych związków krzemu

Reakcja sililującego sprzęgania okazała się wszechstronną i wydajną metodą syntezy funkcjonalizowanych nienasyconych związków krzemoorganicznych. Wykorzystując styren oraz jego *para*-podstawione pochodne jako substraty uzyskano z wysokimi wydajnościami (*E*)-styrylosilany [19].



Ryc. 10

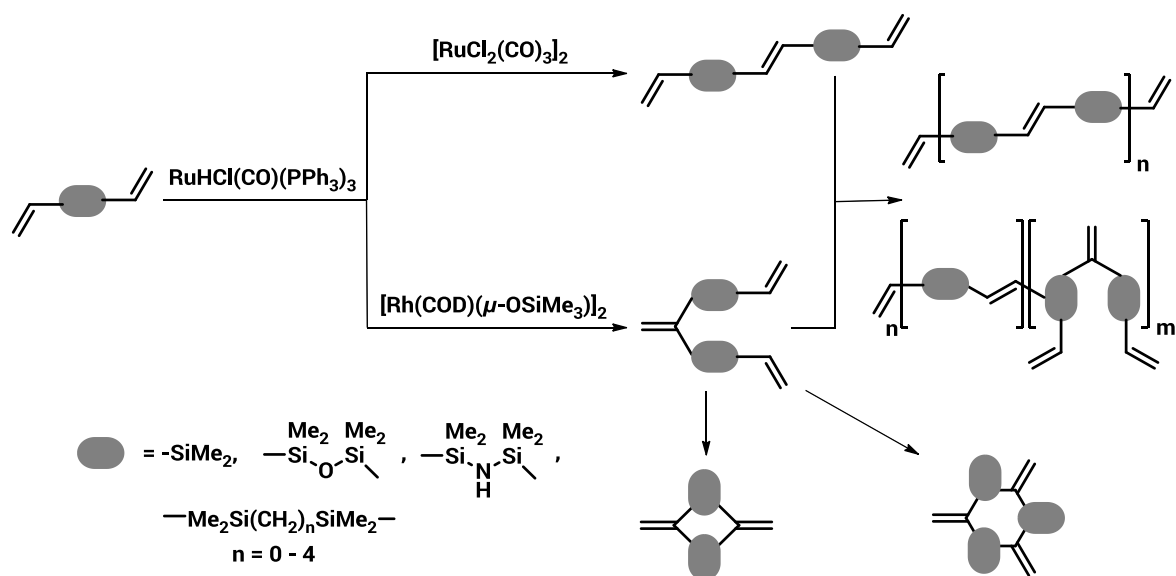
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CH}=\text{SiR}_3 + \text{polymer} \rightleftharpoons \text{polymer}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiR}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$$

R = Me, OEt

Reakcja trans-metalacji jest dogodnym narzędziem do syntezy całej gamy dendrymerycznych i oligomerycznych krzemoorganicznych układów nienasyconych. Na przykład, 1,3,5-tris(dimetylosililowinylo)benzen tworzy rozmaite struktury gwiazdiste z podstawionymi styrenami oraz diwinylobenzenem [22].

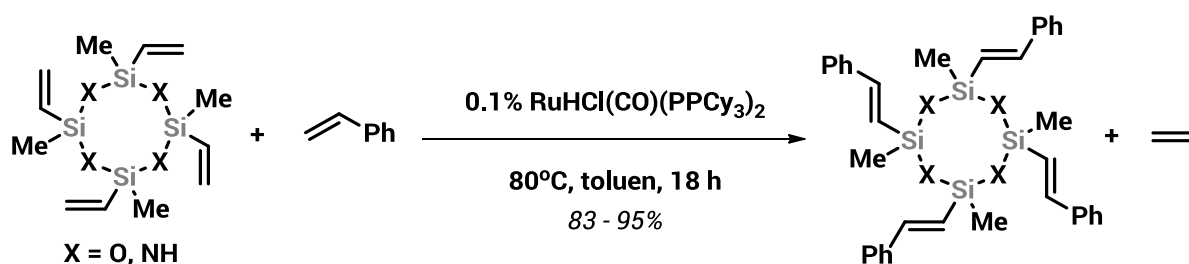


9



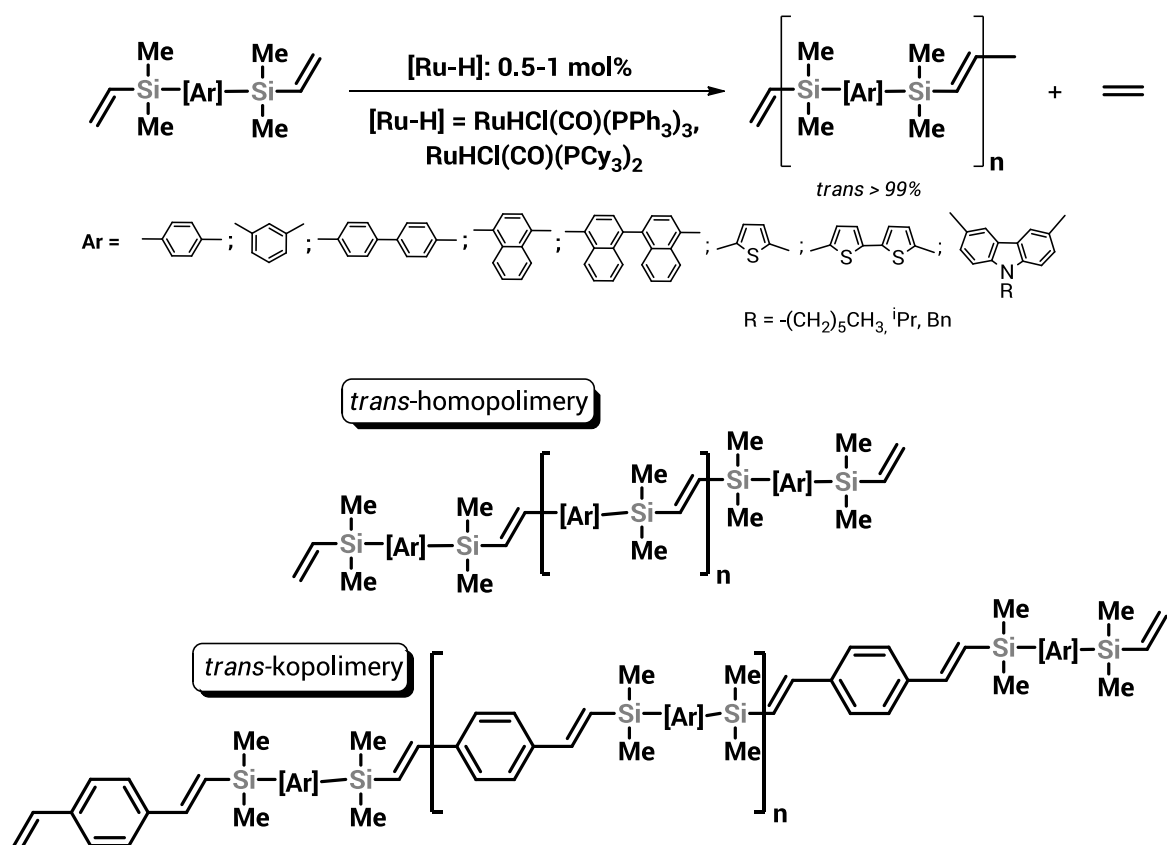
Ryc. 13

Z powodzeniem uzyskuje się również styrylowe wielopodstawione układy krzemowe z polipodstawionych cyklicznych pochodnych winylowych krzemu. Reakcja jest wysoce (*E*)-selektywna dla styrenu, jednakże w przypadku innych olefin powstają mieszaniny produktów (*E*) oraz (*Z*) [23].



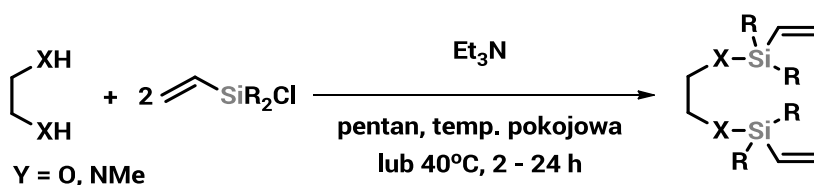
Ryc. 14

Sililujące sprzężenie pozwala również na otrzymywanie stereoregularnych polimerów aryleno-silileno-winylenowych o sprzężonych układach wiązań π . Polimery tego typu są niezwykle interesującymi związkami, dzięki swoim specyficznym właściwościom optoelektronicznym i luminescencyjnym [24].



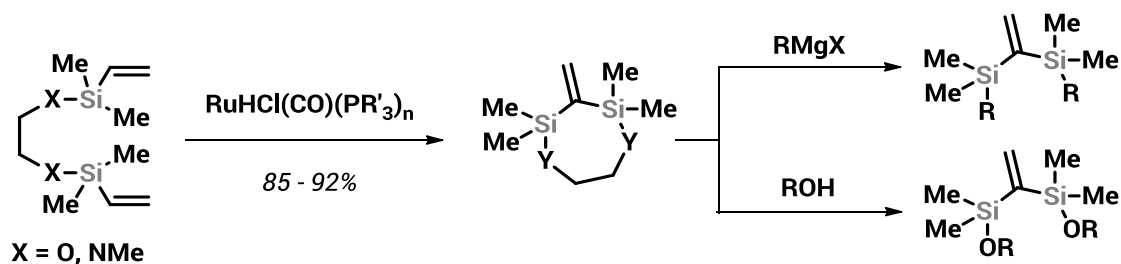
Ryc. 15

Produkty reakcji silującego sprzężenia można zastosować jako bloki budulcowe (lub ich prekursorzy) w syntezie organicznej. Najlepszym tego przykładem jest selektywna synteza oraz funkcjonalizacja 1,1-bis(sililo)etenów. Substraty przygotowuje się niezwykle łatwo na drodze kondensacji etano-1,2-diolu lub *N*, *N'*-dimetyloetano-1,2-diaminy z odpowiednim chlorodiorganowinylosilanem w obecności trietyloaminy uzyskując w ten sposób odpowiednie alkoksy- oraz aminosilany praktycznie z ilościową wydajnością [25].



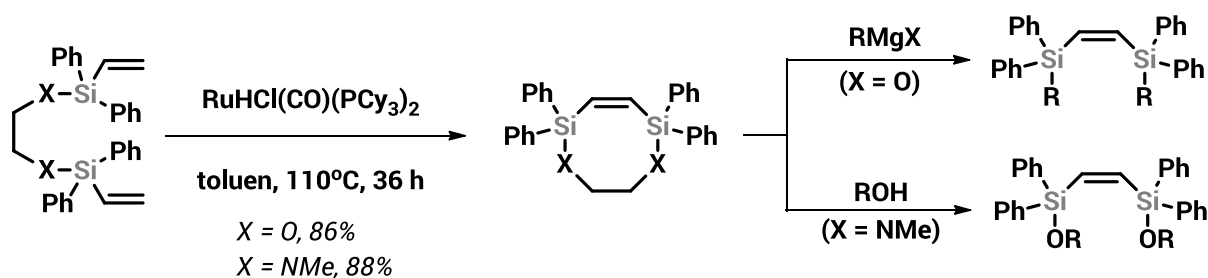
Ryc. 16

W zależności od doboru podstawników znajdujących się przy atomach krzemu można kontrolować przebieg procesu w stronę produktów cyklicznych oraz *gem*. Jeżeli $\text{R} = \text{Me}$, uzyskuje się produkty typu *gem*.



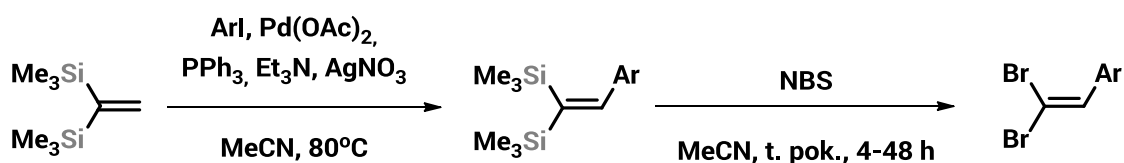
Ryc. 17

Natomiast jeżeli atomy krzemu podstawione są grupami fenyłowymi, powstające produkty posiadają wiązanie podwójne o konfiguracji (Z) w obrębie pierścienia.



Ryc. 18

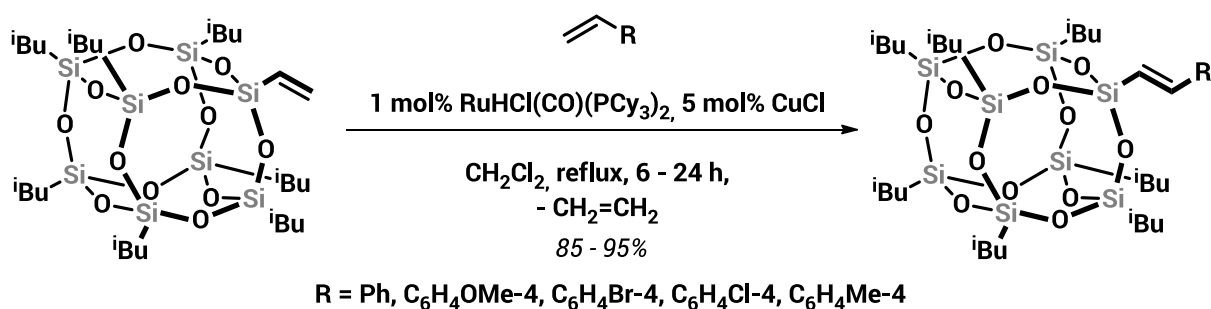
1,1-Bis(trimetylosililo)-2-aryloeteny można poddać sprzęganiu Hecka, a następnie w procesie bromodesililowania uzyskać odpowiednie 1,1-dibromo-2-arylopo pochodne, które są użytecznymi komponentami w szeregu rozmaitych transformacji prowadzących do funkcjonalizowanych związków organicznych [26, 27].



Ryc. 19

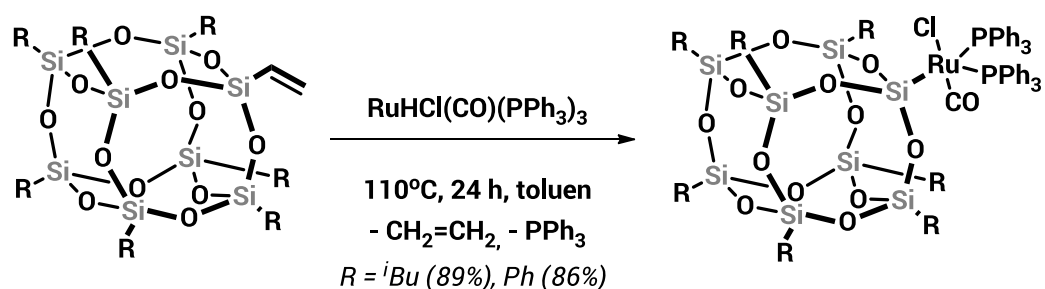
2.1.2.4. Reakcja sililującego sprzęgania w syntezie pochodnych POSS

Odrębną klasą pochodnych krzemoorganicznych, które zawierają aktywną grupę winylową są oktakubiczne silseskwioxany należące do tzw. poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanów (w skrócie – POSS, o ogólnym wzorze $\text{R}_8\text{Si}_4\text{O}_4$), które stanowią klatkowe hybrydowe związki metaloorganiczne łączące w sobie cechy układów organicznych i nieorganicznych [28]. Reakcja *trans*-sililowania okazała się być dogodną metodą w dalszej funkcjonalizacji tego typu molekuł. Sprzęganie monowinyloheptaizobutylosilseskwioxanu z podstawionymi styrenami prowadzi z doskonałą wydajnością i selektywnością do produktów (*E*)-podstawionych (Ryc. 20) [29].



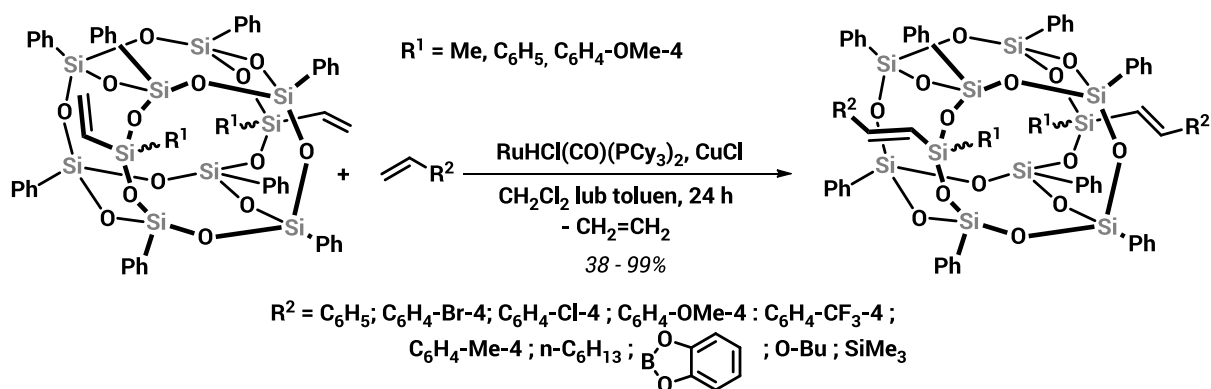
Ryc. 20

W sposób analogiczny można sprzęgać z olefinami (dimetylowinylosiloksy)heptaizobutylosilsekwiksian [30]. Badania stechiometryczne oraz eksperymenty z wykorzystaniem styrenu- d_8 potwierdziły zgodność mechanizmu tych przemian ze wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. Dokładniej został również przeanalizowany wpływ chlorku miedzi(I) na przebieg procesu sprzęgania. Niewątpliwym sukcesem okazało się wyizolowanie oraz pełna charakterystyka (w tym krystalograficzna) pierwszych silsekwiksyłowych kompleksów rutenu, w których atom metalu połączony jest bezpośrednio z atomem krzemu stanowiącym fragment szkieletu POSS [31].



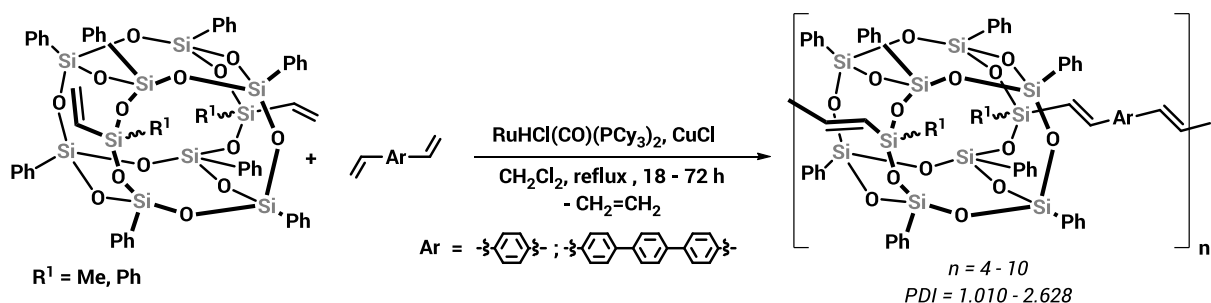
Ryc. 21

Silsekwiksany z większą liczbą grup winylowych są dogodnymi substratami do syntezy multipodstawionych nienasyconych POSS. W przypadku układu typu double-decker z dwiema grupami winylowymi zsyntezowano szereg pochodnych difunkcyjnych (Ryc. 22) [32].



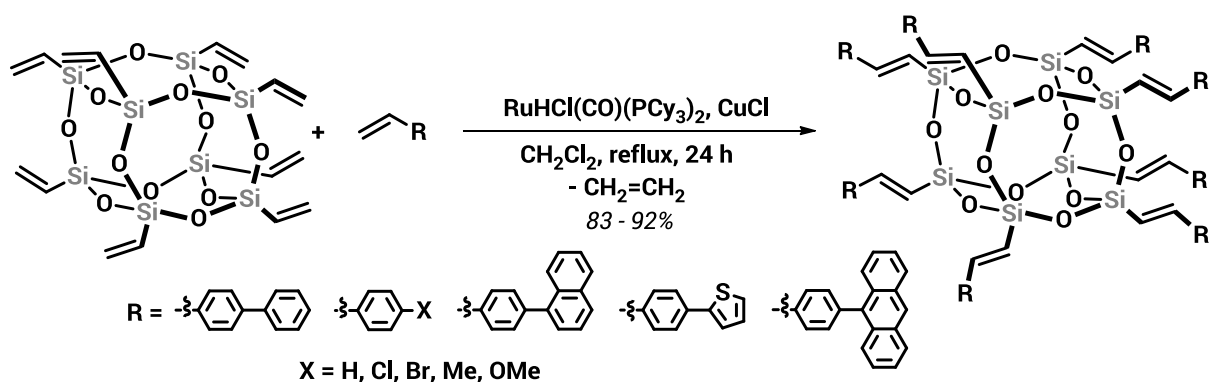
Ryc. 22

Podjęto próby mające na celu otrzymanie materiałów polimerycznych, jednakże proces sprzęgania prowadzi tylko do układów o krótkich łańcuchach [32].



Ryc. 23

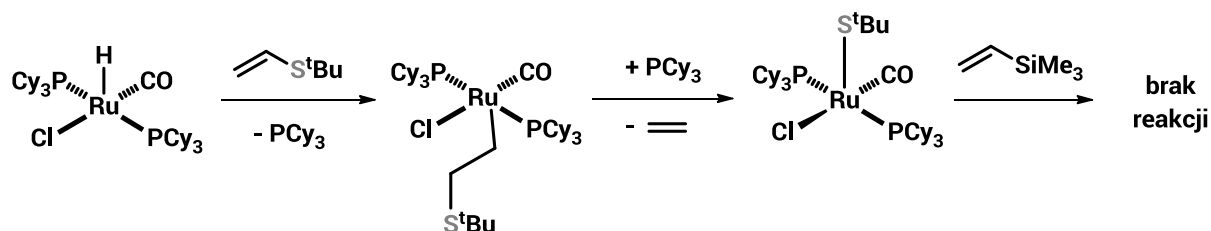
Spektakularnym przykładem zastosowania reakcji trans-sililowania dla POSS jest sprzęganie okta-winylosilsekwoksanu (a także okta-winylosferokrzemianu) z różnymi nienasyconymi chromoforami aromatycznymi. Struktury te mogą potencjalnie stanowić komponenty w materiałach optoelektronicznych [33].



Ryc. 24

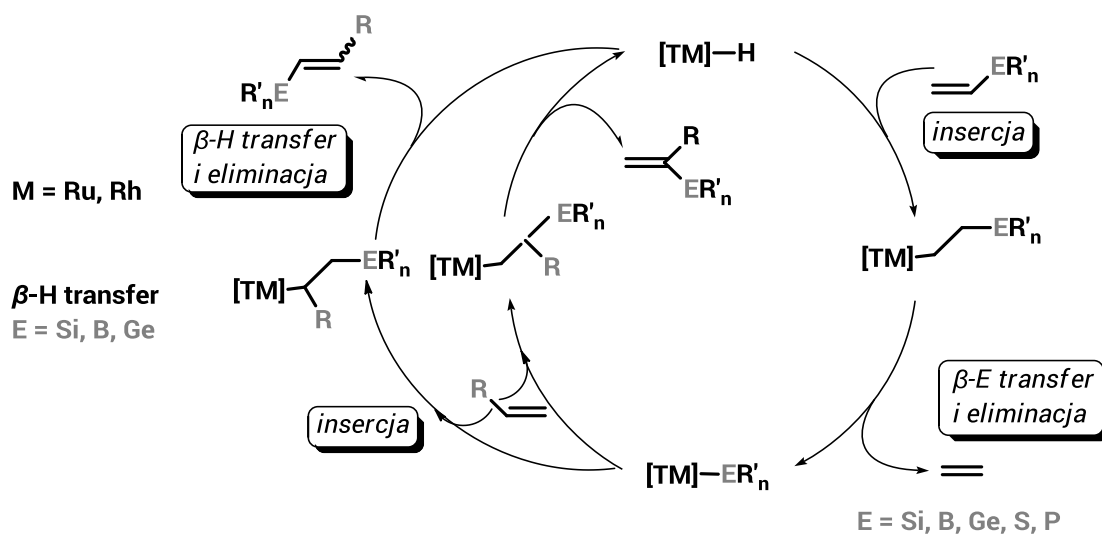
2.1.2.5. Reakcja silylującego sprzężenia olefin podstawionych heteroatomami

Substratami dla reakcji trans-metalacji mogą być również związki posiadające ugrupowanie winylowe połączone bezpośrednio z elektroujemnym heteroatomem, np. tlenem, azotem, siarką, fosforem, a także z innymi metaloidami takimi jak bor oraz german. Jednakże, insercja winylpochodnych siarki [34] oraz fosforu [35] do wiązania Ru-H prowadzi do bardzo trwałych termodynamicznie kompleksów zawierających wiązania Ru-S oraz Ru-P, do których dalsza insercja winylosilanu nie następuje (Ryc. 25). W ten sposób, cykl katalityczny zostaje zatrzymany.



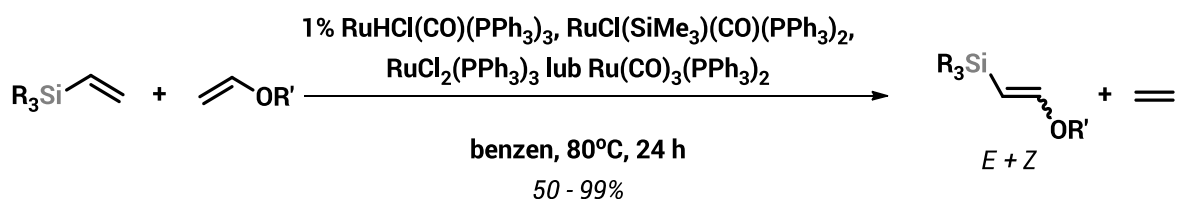
Ryc. 25

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski, zaproponowano ogólny cykl katalityczny dla procesu trans-metalacji winylometaloidów z olefinami (Ryc. 26) [5].



Ryc. 26

Wykorzystując w reakcji trans-silylowania etery alkilowo-winyłowe oraz eter winylowo-trimetylosilyłowy otrzymano szereg 1-silylo-2-alkoksyetenów w postaci mieszanin obu diastereoizomerów. Nie zaobserwowano tworzenia się produktu geminalnego [36].

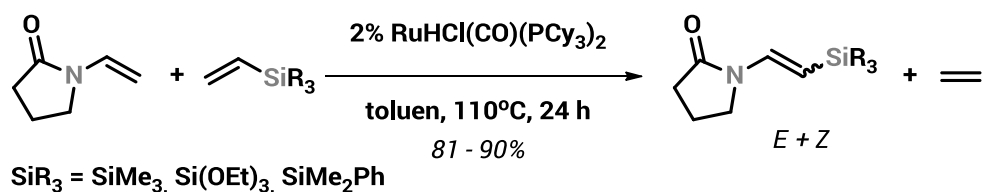


$\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si(OEt)}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}$

$\text{R}' = \text{Et, } ^n\text{Pr, } ^n\text{Bu, } ^t\text{Bu, } ^t\text{Pent, (2-etylo)heksyl, Cy, SiMe}_3$

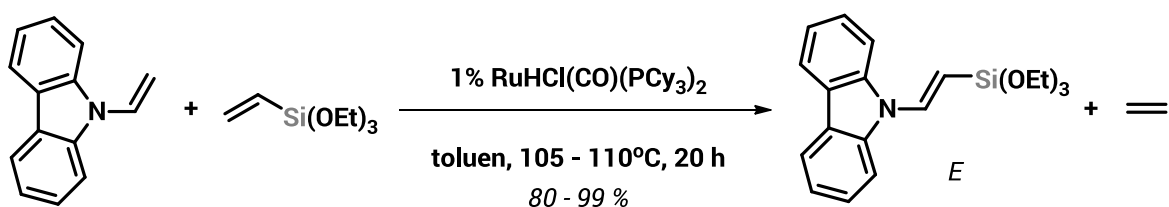
Ryc. 27

N-winyloamidy takie jak *N*-winylopirolidon, *N*-winyloftalimid oraz *N*-winyloformamid ulegają sprzęganiu z winylosilanami dając 1-sililo-2-amidoeteny. W obecności $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3)_2$ oraz przy odpowiednim stosunku molowym substratów powstają ze znakomitymi wydajnościami i wysoką selektywnością izomery (*E*). Największą reaktywnością wykazuje się w tych reakcjach winylotrietoksylan [37].



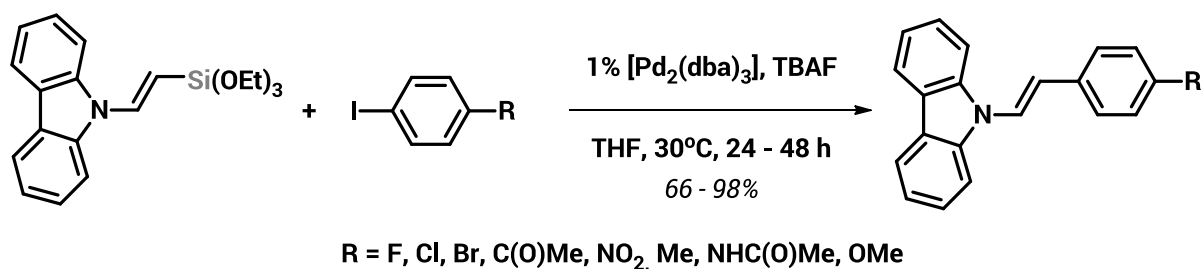
Ryc. 28

Nie przysparza również większych trudności sililowanie *N*-winylokarbazolu, w szczególności wspomnianym wyżej winylotrietoksylanem [38].



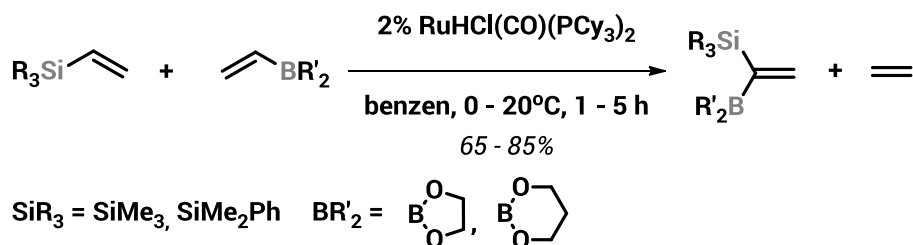
Ryc. 29

Uzyskane w ten sposób nienasycone pochodne sililowe są znakomitymi substratami do reakcji Hiyamy będącej ścieżką syntetyczną prowadzącą do trzeciorzędowych amin na bazie karbazolu [39].



Ryc. 30

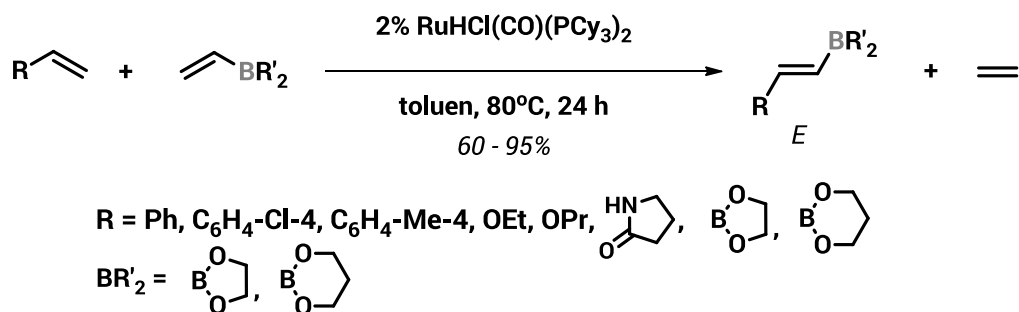
W funkcji olefin mogą występować również winyloborany (a dokładniej estry kwasu winyloboronowego). Modyfikując odpowiednio przebieg procesu (niska temperatura, krótki czas reakcji) jako jedyne produkty uzyskano z dobrymi wydajnościami 1-(silylo)-1-(borylo)eteny (Ryc. 31) [40].



Ryc. 31

2.1.3. Reakcje sprzęgania winyloboranów z olefinami

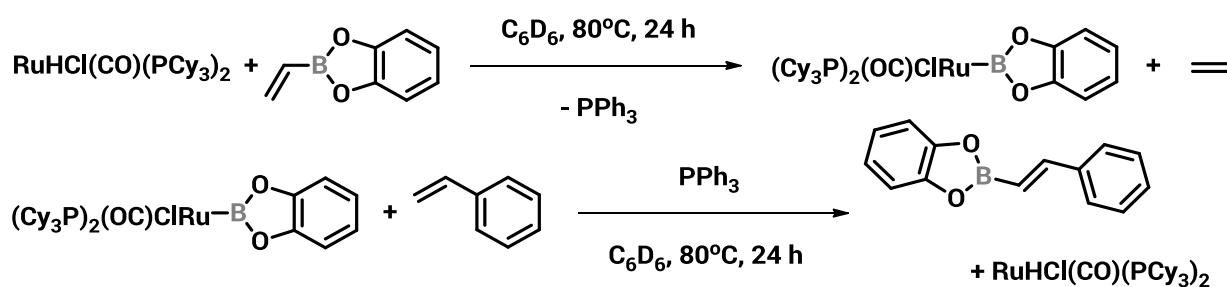
W poprzednim podrozdziale podano ogólny cykl katalityczny dla reakcji *trans*-metalacji, w którym uwzględniono procesy homo- oraz kosprzęgania innych winylometaloidów, takich jak bor i german. Cykliczne estry kwasu winyloboronowego są reaktywnymi substratami w reakcjach sprzęgania, zaś należyty dobór katalizatora pozwala na kontrolę geometrii wiązań podwójnych w otrzymywanych produktach [41].



Ryc. 32

Aby zapobiec tworzeniu się 1,2-bis(borylo)etenów stosuje się pięciokrotny nadmiar olefiny względem winyloboranu. Organopochodne zawierające podstawniki borylowe są nieocenionymi reagentami w reakcji sprzęgania Suzuki-Miaury.

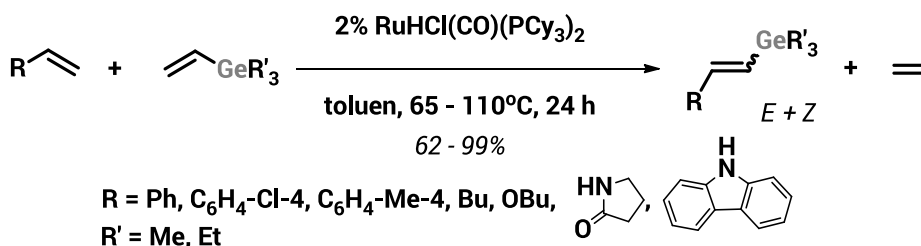
Wnikliwie przeprowadzone rozważania mechanistyczne, wsparte analizą ^1H NMR oraz GC/MS potwierdzają ustanowiony wcześniej mechanizm procesu trans-metalacji dla związków boru. W równomolowej reakcji pomiędzy 2-winylo-1,3,2-benzodioksaborolanem i $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3)_2$ dochodzi do utworzenia wiązania Ru-B wraz z eliminacją etylenu, a następnie do insercji cząsteczki winyloboranu (olefiny) do wiązania Ru-B, po której następuje eliminacja produktu sprzęgania wraz z regeneracją kompleksu hydrydowego (Ryc. 33).



Prace eksperymentalne z wykorzystaniem styrenu- d_8 i analiz GC/MS również potwierdzają szlak katalityczny odpowiadający mechanizmowi trans-borylowania [41]. Według obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych za pomocą metody DFT elektronodeficytowy charakter atomu boru nie wywiera wpływu na zachowanie się podstawników borylowych w kluczowych fazach cyklu katalitycznego. Wiązanie Ru-B cechuje się wysoką nukleofilowością, co w konsekwencji ułatwia migrację grupy borylowej, zaś mniejsza energia wiązania B-C w porównaniu z wiązaniem B-C promuje etap β -borylo eliminacji [42].

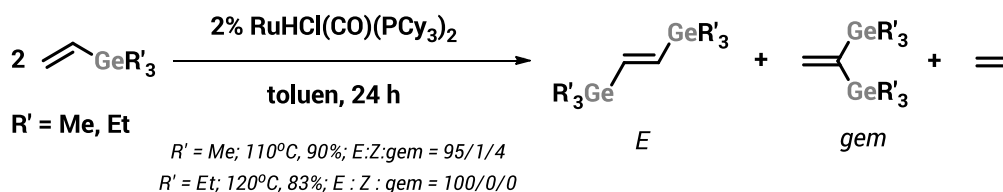
2.1.4. Reakcje sprzęgania winylogermananów z olefinami

Analogicznie do winylosilanów i winyloboranów winylogermanany ulegają procesowi sprzęgania z funkcjonalizowanymi alkenami w obecności hydrydowych kompleksów Ru(II). Aby zapobiec reakcji homosprzęgania do układu reakcyjnego należy wprowadzić trójrotny nadmiar olefiny (w przypadku *N*-winylokarbazolu oraz eteru butyloowo-winylowego – dziesięciokrotny). Germiowanie olefin jest procesem (*E*)-selektywnym [43].



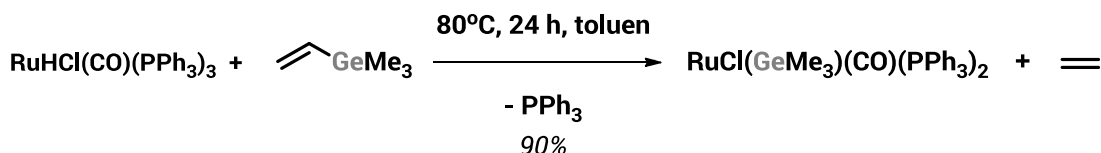
Ryc. 34

Reakcje homosprzęgania winylorganogermańców zachodzą z dużą wydajnością dając mieszaniny izomerów, w których dominującymi produktami są (*E*)-1,2-bis(trialkilogermylo)eteny (Ryc. 35).



Ryc. 35

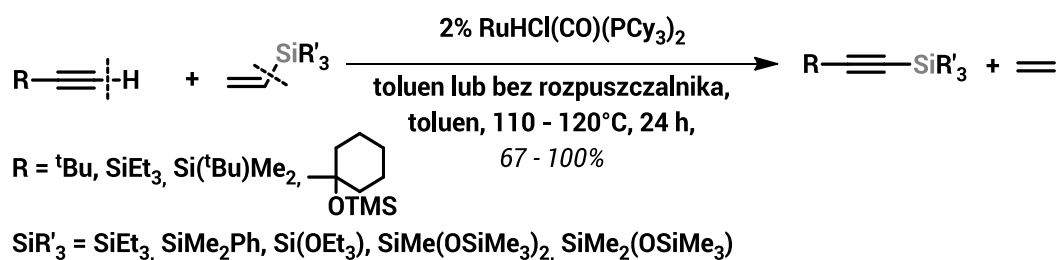
Stechiometryczne oraz izotopowe badania GC/MS oraz ^1H NMR z wykorzystaniem perdeuterowanego styrenu potwierdziły ustalony dla procesu trans-metalacji mechanizm reakcji. Z powodzeniem wyizolowano oraz w pełni scharakteryzowano germylowy kompleks rutenu będący produktem pośrednim w cyklu katalitycznym [43].



Ryc. 36

2.1.5. Reakcje sprzęgania winylometaloidów z terminalnymi alkinami

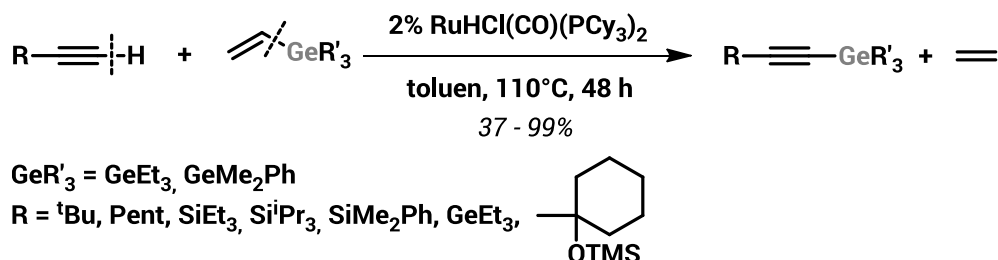
Kontynuacja badań nad reakcją trans-metalacji doprowadziła do znacznie głębszego poznania mechanizmów nią rządzących. Postawiono tezę, iż donorami atomu wodoru w procesie sprzęgania mogą być również związki zawierające wiązania węgiel-wodór o innej naturze niż olefiny. Hipoteza ta okazała się w najwyższym stopniu słuszna, co udowodniono wykazując aktywność wiązań $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ w terminalnych alkinach oraz etynyloometaloidach ($\text{R}_3\text{E-C}\equiv\text{C-H}$, gdzie $\text{E} = \text{Si}$ i Ge).



Ryc. 37

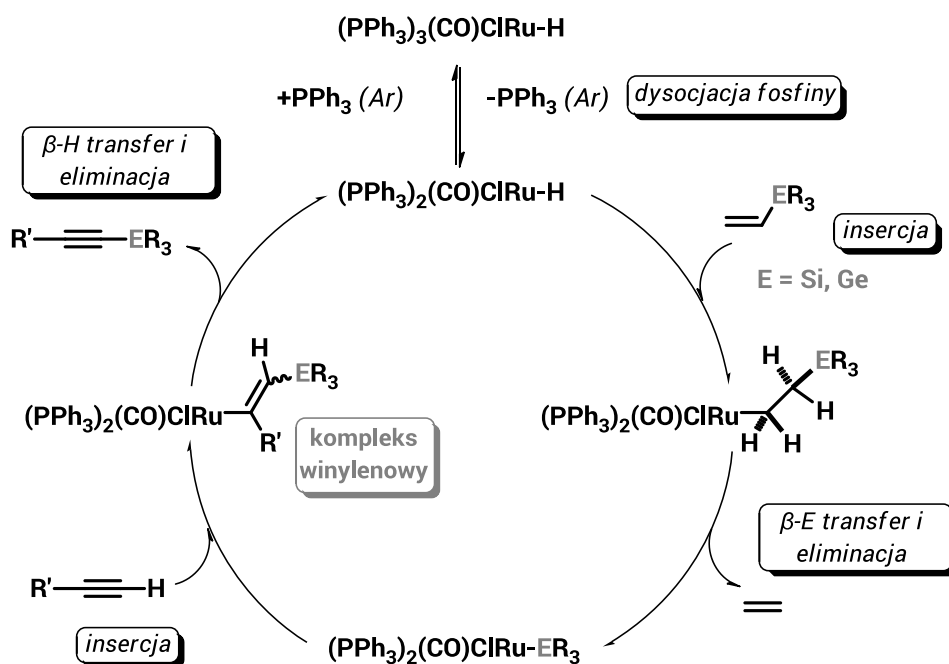
Przetestowano rozmaite katalizatory rutenu, jednakże największą aktywnością katalityczną w tym procesie wykazał się kompleks $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3)_2$. Opracowana metoda okazała się być wydajnym i selektywnym narzędziem do syntezy sililo- oraz bis(sililo)alkinów. Produkty homosprzęgania winylosilanów powstają tylko w nielicznych przypadkach, w ilościach śladowych [44, 45]. Dobrymi substratami są również diwinylopodstawione silany, siloksany oraz silazany, a także trójpodstawione cyklotrisiloksany. Ze względu na konieczność stosowania nadmiaru olefiny, podstawieniu ulega tylko jedna grupa winylowa [45].

Podobnie jak winylosilany, winylogermanany również ulegają reakcji z terminalnymi alkinami dając germylo- i bis(germylo)alkiny z dobrymi wydajnościami i selektywnością. Z uwagi na nieco mniejszą reaktywność winylogermananów w procesach sprzęgania w porównaniu z winylosilanami pełna konwersja alkinu możliwa jest przy wydłużonym czasie reakcji (48 godzin) [46].



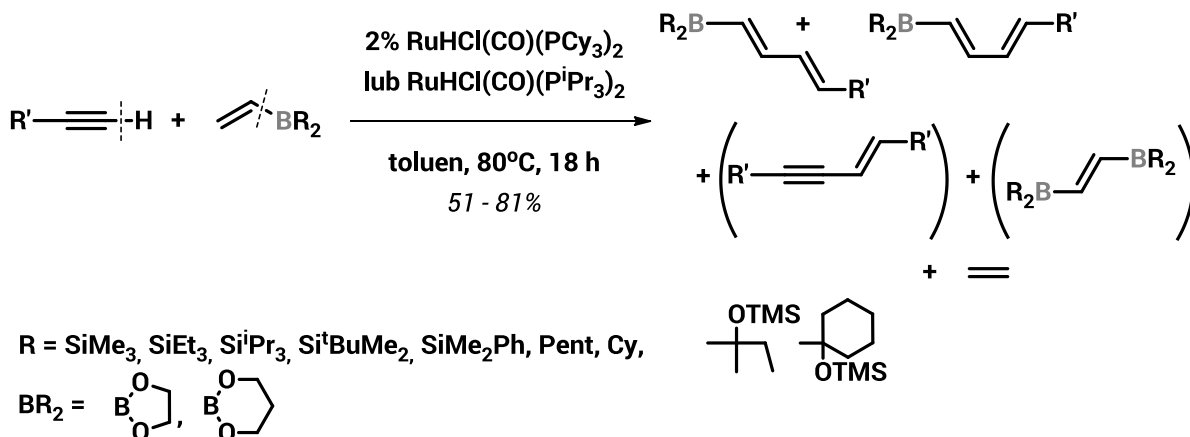
Ryc. 38

Badania stechiometryczne przeprowadzone przy zastosowaniu pomiarów spektroskopowych ^1H NMR w niskich temperaturach, pozwoliły ustalić, że mechanizm reakcji winylometaloidów z terminalnymi alkinami w pierwszej połowie cyklu katalitycznego przebiega analogicznie, jak w procesie trans-metalacji olefin. Druga część cyklu polega na insercji alkinu do wiązania Ru-E z wytworzeniem diastereoizomerycznych winylenowych kompleksów rutenu. W następstwie β -H eliminacji (*E*)-podstawionego alkinu dochodzi do odtworzenia wyjściowego hydrydowego kompleksu [45, 46].



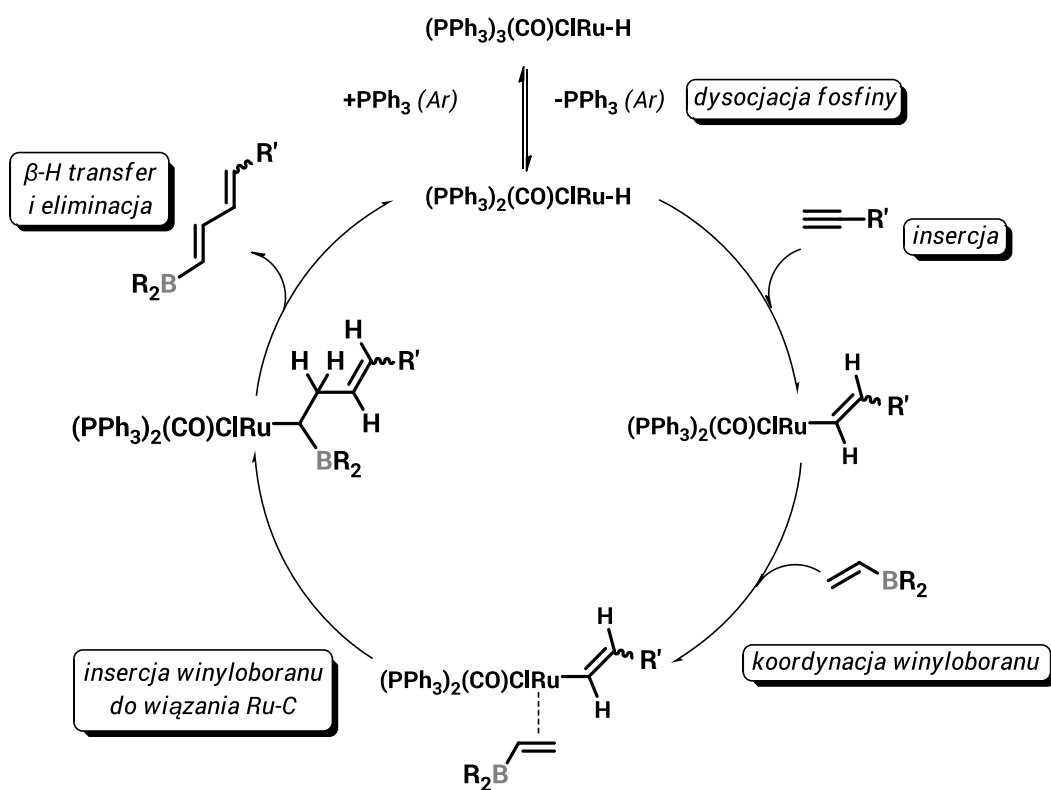
Ryc. 39

W przeciwieństwie do winylopo pochodnych krzemu i germanu, sprzęganie winyloboranów z terminalnymi alkinami przebiega zupełnie odmiennie. Zamiast oczekiwanego alkinyloboranu powstają borylo-podstawione buta-1,3-dieny [47].



Ryc. 40

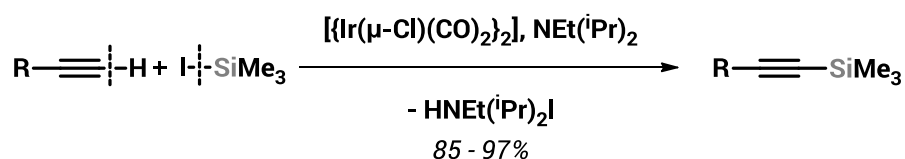
Produkty uboczne, które mogą formować się w trakcie reakcji to 1,2-(bis)boryloeteny powstające na skutek homosprzęgania winyloboranu oraz podstawione enyny będące rezultatem dimeryzacji dwóch czasteczek terminalnego alkinu. Przyczyna takiego stanu rzeczy tkwi w różnicy kolejności etapów w cyklu katalitycznym. W przypadku winyloboranów następuje insercja alkinu do wiązania Ru-H, a następnie koordynacja winyloboranu w następstwie której fragment alkinowy i winyloborylowy ulegają połączeniu; w dalszej kolejności ma miejsce proces eliminacji prowadzący do utworzenia cząsteczki borylodieny (Ryc. 41) [47].



Ryc. 41

2.1.6. Sprzęganie jodosilanów z terminalnymi alkinami

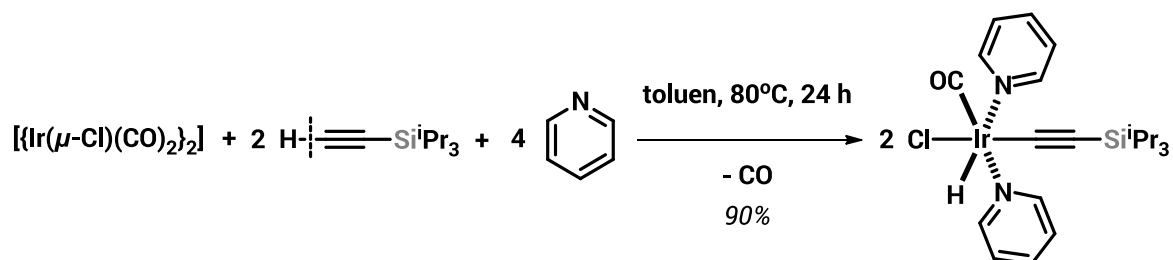
Aktywacja wiązania Si-I w obecności kompleksów Ir(I) w reakcji z terminalnymi acetylenami jest nową, atrakcyjną metodą syntezy sililopodstawionych alkinów będącą rozszerzeniem protokołu trans-metalacji [48]. Reakcja ta została odkryta w zespole prof. Marcińca.



Ryc. 42

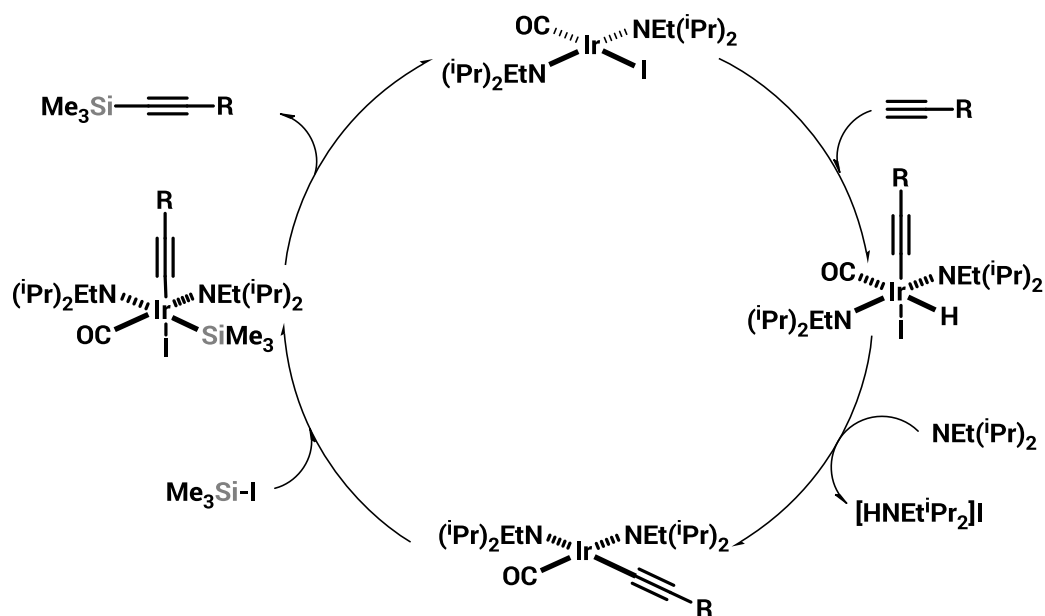
W wyniku aktywacji wiązania Si-I w cząsteczce jodosilanu oraz wiązania C_{sp}-H w cząsteczce alkinu następuje utworzenie nowego wiązania C_{sp}-Si z wydzielaniem jodowodoru w postaci adduktu z N, N-diizopropyletyloaminą. Szereg testów katalitycznych z różnymi połączeniami Ir(I) wykazał, iż najbardziej reaktywnym promotorem reakcji sprzęgania jest dimeryczny kompleks irydu(I) [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2$]. Optymalna temperatura prowadzenia procesu wynosi 80°C; w wyższych temperaturach dochodzi do formowania się produktów ubocznych (m. in. oligomeryzacji acetylenów), wskutek czego aktywność katalizatora ulega zmniejszeniu. Preparatyka

trimetylosililoacetylenów według wyżej opisanej metody jest wysoce selektywna, wydajna oraz tolerancyjna wobec rozmaitych funkcji organicznych, np. takich jak grupy OH, NH₂ czy wiązania C=C. Sprzęganie trimetylojodosilanu z dipodstawionymi etynylosilanami również nie nastręcza większych trudności. W toku badań katalitycznych ustalono, że kluczowym etapem reakcji jest utleniająca addycja alkinu do atomu irydu. Otrzymany w ten sposób oktaedryczny kompleks wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo oraz określono jego strukturę wykorzystując analizę rentgenograficzną [48].



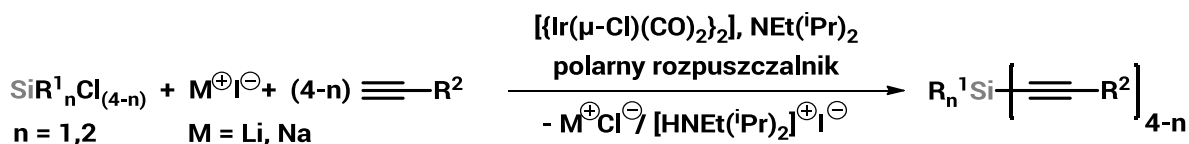
Ryc. 43

Na podstawie dalszych badań stechiometrycznych, monitorowanych za pomocą spektroskopii ¹H i ¹³C NMR zaproponowano pełny cykl katalityczny (Ryc. 44).



Ryc. 44

Poważną niedogodnością jaką niesie ten sposób funkcjonalizacji alkinów jest niewielka dostępność jodosilanów. Aby temu zaradzić, opracowano modyfikację, w której jodosilan generowany jest z chlorosilanu *in situ*, na drodze reakcji substytucji nukleofilowej z wykorzystaniem jodków litowców (zasadniczo, jest to wariant tzw. reakcji Finkelsteina) (Ryc. 45) [49].

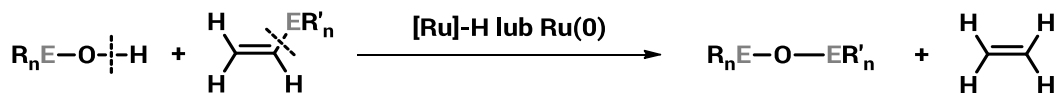


Ryc. 45

2.1.7. Reakcje katalitycznej O-metalacji

2.1.7.1. Wstęp

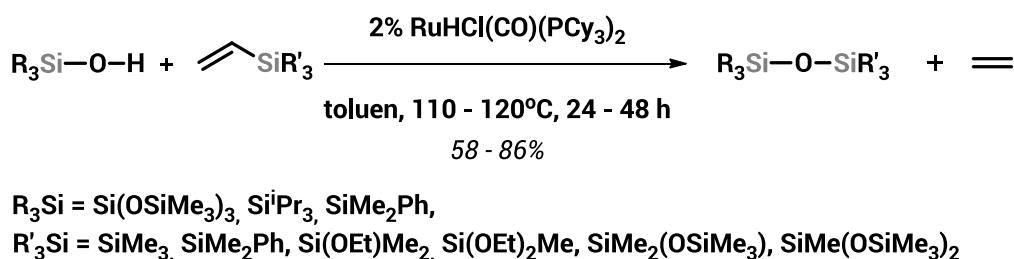
Postęp w badaniach nad reakcją sililującego sprzęgania i jej modyfikacjami oraz jej uniwersalność w stosunku do terminalnych olefin i alkinów stał się bodźcem do rozszerzenia tego katalitycznego procesu o aktywację wiązań heteroatom-wodór, a zwłaszcza aktywacji wiązań O-H w hydroksypochodnych pierwiastków bloku p. Okazuje się, że grupa hydroksylowa jest dobrym akceptorem atomu wodoru w reakcji sprzęgania z winylometaloidami [50-53].



Ryc. 46

2.1.7.2. Reakcje O-sililowania

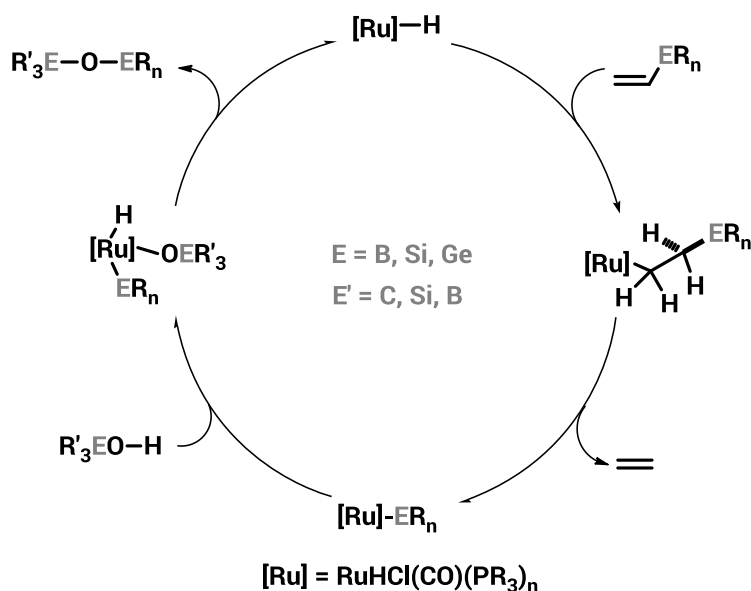
Sprzęganie silanoli z winylosilanami prowadzi do symetrycznych i niesymetrycznych siloksanów z dobrymi wydajnościami, zaś pożądanym produktom tylko w niektórych przypadkach towarzyszą nieznaczne ilości 1,2-bis(sililo)etenów [50]. Istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność oraz selektywność reakcji jest rodzaj podstawników przy atomach krzemu w cząsteczkach silanoli i winylosilanów. Trimetylowinylosilan oraz difenylometylowinylosilan z łatwością ulega przemianie do odpowiednich siloksanów, natomiast winylo(siloksy)silany są mniej reaktywne. Nie obserwuje się produktów homosprzęgania dla winylosilanów zawierających podstawniki etoksyłowe.



Ryc. 47

Przeprowadzone badania stechiometryczne kontrolowane za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz analiz GC/MS pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji O-sililowania.

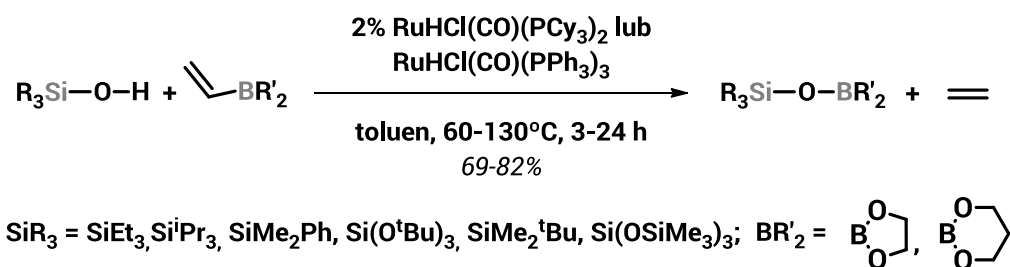
W teście stechiometrycznym pomiędzy $\text{RuCl}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, a tris(trimetylosiloksy)silanołem wykazano regenerację kompleksu hydrydowego. Na podstawie poprzednich doniesień zaproponowano następujący cykl katalityczny: jego pierwsza faza, aż do wytworzenia kompleksu Ru-E ma identyczny przebieg jak w przypadku „tradycyjnej” reakcji trans-sililowania, tj. następuje insercja winylosilanu do wiązania Ru-H, po której dochodzi do β -Si transferu i eliminacji etylenu z utworzeniem kompleksu sililowego. W drugiej fazie cyklu ma miejsce utleniająca addycja silanolu do sililowego kompleksu rutenu, po której zachodzi eliminacja siloksanu i regeneracja katalizatora hydrydowego [50]. Mechanizm ten ma charakter ogólny i jest identyczny dla związków boru oraz germanu (Ryc. 48). Winylosilany w przeciwieństwie do winyloboranów nie reagują w tych warunkach z alkoholami i kwasami boronowymi oraz borinowymi.



Ryc. 48

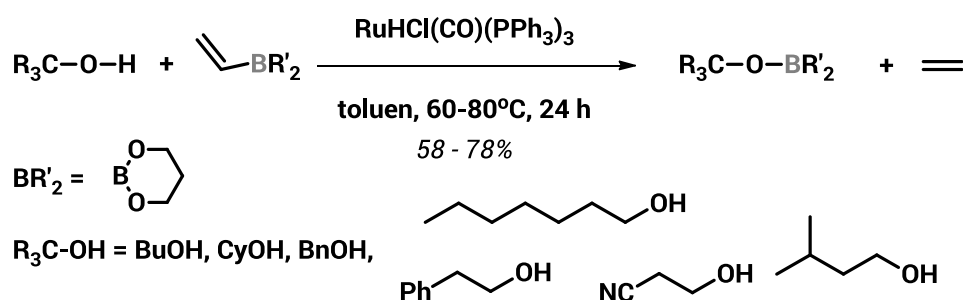
2.1.7.3. Reakcje O-borylowania

Winyloborany są bardzo reaktywnymi reagentami w procesie O-borylowania grup hydroksylowych. Grupy borylowe z powodzeniem zastępują atom wodoru w silanolach, alkoholach oraz kwasach borinowych i boronowych, dając odpowiednio borasiloksany (Ryc. 49) [51], alkoksyborany (Ryc. 50) [52] oraz boroksany (Ryc. 51) [53]. W niektórych przypadkach powstają produkty homosprzęgania winyloboranów, zwłaszcza w obecności najbardziej aktywnego w procesach sprzęgania $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ jako katalizatora. Można temu zapobiec wykorzystując nieco mniej aktywny kompleks $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, wobec którego większość winyloboranów nie tworzy 1,2-bis(boryloetenów).



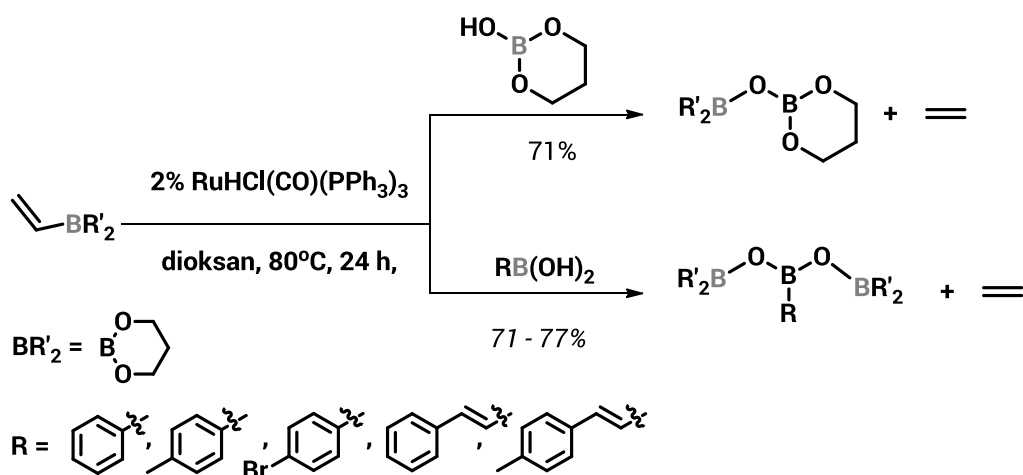
Ryc. 49

Wysoką aktywnością i selektywnością odznacza się kompleks ze skoordynowaną tryfenylofosfiną jako ligandem, w szczególności przy sprzęganiu alkoholi i układów B-OH, gdzie powstają wyłącznie pochodne tlenowe [52, 53].



Ryc. 50

Łączenie winyloboranów z kwasami boronowymi i borinowymi jest niezwykle atrakcyjną metodą syntezy symetrycznych i niesymetrycznych połączeń z ugrupowaniami B-O-B o różnej długości, które mogą być prekursorami do pozyskiwania materiałów ceramicznych oraz polimerów i oligomerów o właściwościach samoregenerujących [53].



Ryc. 51

2.2. Synteza i ogólne właściwości winylometaloidów (B, Si, Ge oraz Sn)

2.2.1. Wstęp

Tematyka niniejszego rozdziału skoncentrowana jest na syntezie i ogólnych właściwościach wybranych winylometaloidów. Opisane zostaną tylko połączenia zawierające ugrupowanie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$); w najszerszym zakresie ujęte zostaną związki boru oraz germanu, natomiast w mniejszym stopniu – pochodne krzemu oraz cyny.

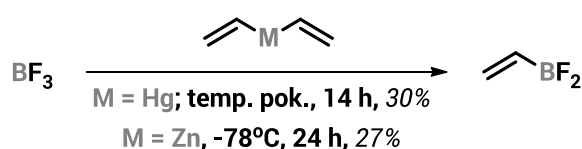
2.2.2. Winyloborany

2.2.2.1. Wstęp

Winyloborany oraz ich pochodne należą do reagentów o nieocenionym znaczeniu w syntezie organicznej [54]. Ze względu na specyfikę atomu boru, który stanowi rdzeń tych związków, wykazują one szereg właściwości w wysokim stopniu zależnych od natury podstawników. Trzy najważniejsze rodzaje przekształceń powiązane z winylowymi związkami boroorganicznymi to reakcje Dielsa-Aldera [54a, 55], reakcja sprzęgania Suzukiego [54, 56] oraz reakcja metatezy [54, 57].

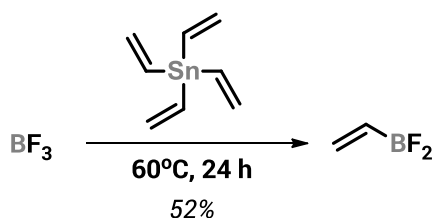
2.2.2.2. Winylohalo-, winyloalkilo oraz winyloaryloborany

Difluorowinyloboran powstaje z niewielką wydajnością w reakcji trifluoroboranu z diwinyloortęcią lub diwinylocynkiem [58].



Ryc. 52

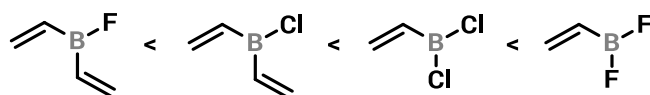
Wymiana grupy winylowej pomiędzy trifluoroboranem a tetravinylostannanem pozwala na otrzymanie difluoroboranu z wyższą wydajnością.



Ryc. 53

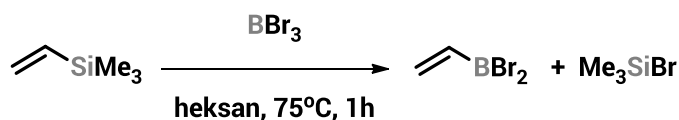
W podobny sposób reaguje di-*n*-butylodiwinyllostannan. Fluorodiwinylboran można otrzymać z 41% wydajnością, działając dobrze wysuszonym trifluorostibaniem na świeżo przygotowany diwinylchloroboran. Dichlorowinyloboran oraz dibromowinyloboran z powodzeniem otrzymuje się analogicznie jak difluorowinyloboran w reakcjach odpowiednich trihaloboranów z tetrawinylostannanem, pod warunkiem jednak, że dobrany zostanie odpowiedni stosunek molowy substratów. Chloro- i bromopochodne, w przeciwieństwie do pochodnej fluorowej, mają tendencję do ulegania wielokrotnemu winylowaniu. Choć zjawisko to bywa niepożądane, możliwe jest dzięki niemu zsyntezowanie odpowiednich diwinylahaloboranów a także triwinyloboranu [58].

Pierwotne procedury syntezy halowinyloboranów cechowały się problematyczną izolacją produktów wynikającą najczęściej z trudności w separacji lotnych i piroforycznych mieszanin boranów oraz produktów ubocznych. Same halowinyloborany są wysoce nietrwałymi wobec powietrza oraz wilgoci gazami lub lotnymi cieczeniami. W atmosferze obojętnej ich stabilność jest zróżnicowana, np. difluorowinyloboran po ogrzaniu do temperatury 200°C pod ciśnieniem 0.2 atm jest praktycznie całkowicie odzyskiwany, za to fluorodiwinylboran ulega znacznemu rozkładowi w fazie gazowej już po 24 godzinach w temperaturze pokojowej, generując monowinylopochodną, triwinyloboran oraz szklistą, polimeryczną masę. Z kolei dichlorowinyloboran jest stosunkowo trwały nawet w przypadku długiego ogrzewania (80 – 100°C), jednakże przechowywany dłużej może w niewielkim stopniu ulegać rozpadowi, któremu towarzyszy wydzielanie się białej, polimerycznej substancji. Stabilność termiczna halowinyloboranów zmienia się w następującym porządku [58]:



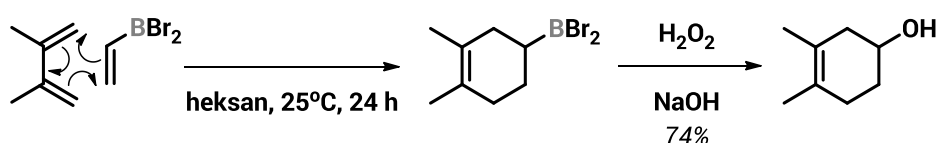
Ryc. 54

Szereg ten dobrze ilustruje wpływ efektów rezonansowych oraz siłę wiązania bor-fluor na właściwości boranów. Przeprowadzono szereg reakcji organofluoroboranów z aminami o różnolitej zasadowości oraz wykonano widma ¹⁹F NMR w celu zbadania zależności pomiędzy zdolnością do tworzenia wiązań o charakterze π przez wybrane podstawniki organiczne [59]. Procedury syntetyczne uległy na przestrzeni lat wielu modyfikacjom. Obecnie wykorzystuje się zwykle tributylowinylostannan jako donor grupy winylowej ze względu na większą preferencję grupy alkenylowej do transferu na atom boru. Dogodnymi substratami w reakcjach transmetalacji okazały się rozmaite winylosilany (m. in. trimetylowinylosilan), które w odróżnieniu od związków cyny są nietoksyczne [60]. Na przykład, dibromowinyloboran można otrzymać praktycznie ilościowo w reakcji tribromoboranu z trimetylowinylosilanem (Ryc. 57) [61].



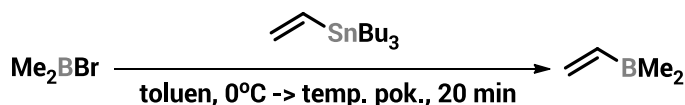
Ryc. 55

Jest to modyfikacja pierwotnej procedury [60a], gdzie stosowanym rozpuszczalnikiem jest chlorek metylenu, w którym proces transmetalacji przebiega szybciej. W tym przypadku jednak dibromowinyloboran jest generowany *in situ* a następnie dalej przekształcany w reakcji Dielsa-Aldera, którą łatwiej prowadzi się w heksanie. Według tej metody otrzymano szereg hydroksypochodnych cykloheksenu [61].



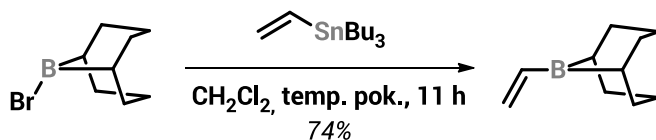
Ryc. 56

Zasadniczo bromopochodne wykazują się większą aktywnością w procesie transmetalacji, co wykorzystuje się w syntezie innych winyloboranów. Dimetylowinyloboran otrzymano po raz pierwszy w reakcji winylosodu z bromodimetyloboranem, jednakże proces ten jest niezwykle skomplikowany, żmudny oraz przebiega z niską wydajnością [62]. W udoskonalonej procedurze wykorzystano dimetylocynk oraz dichlorowinyloboran [63]. W podobny sposób zsyntezowano dietylowinyloboran oraz mieszane halopochodne zawierające grupy metylowe i etylowe [63]. Ponieważ dimetylowinyloboran jest lotnym, piroforycznym reagentem, który jest zbyt niebezpieczny w rutynowej pracy laboratoryjnej, opracowano metodę otrzymywania tego związku *in situ* na drodze wymiany grupy winylowej pochodzącej z tributylowinylostannanu [64].



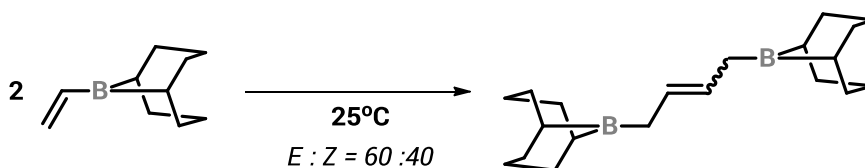
Ryc. 57

9-Winylo-9-borabicyklo[3.3.1]nonan (w skrócie: winylo-9-BBN) otrzymano z *B*-bromo-9-BBN [55, 64].



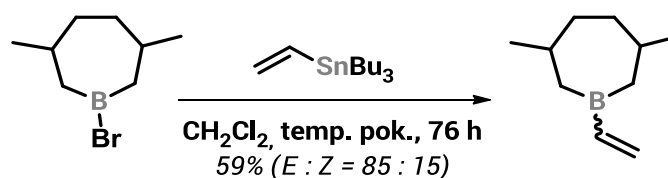
Ryc. 58

Związek ten ulega z czasem dimeryzacji już w temperaturze 25°C. Mechanizm tej przemiany nie jest do końca poznany, jednak wiadomo iż przebiega ona według kinetyki drugiego rzędu. Proces dimeryzacji może zostać spowolniony przez niewielki dodatek trietyloaminy [64a].



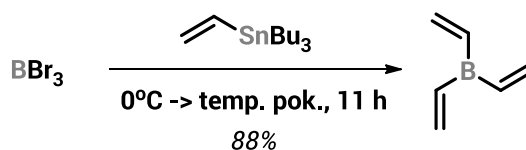
Ryc. 59

1-Winylo-3,6-dimetyloborepan (winylo-DMB) jest związkiem stabilnym w temperaturze pokojowej i może być ogrzewany bez żadnych zmian (z wyjątkiem tworzenia się równowagowej mieszaniny izomerów *E* i *Z*) w temperaturze 65°C. Winylo-DMB nie tworzy struktur dimerycznych analogicznych do produktów dimeryzacji winylo-9-BBN [64a]. Winylo-DMB syntezowany jest w reakcji transmetalacji 1-bromo-3,6-dimetyloborepanu z tributylowinylostannanem [64a].



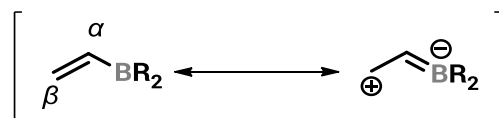
Ryc. 60

Triwinyloboran pierwotnie otrzymywano za pomocą trzech metod - w reakcji wymiany pomiędzy tribromoboranem a tetrawinylostannanem w temperaturze -196°C (wyd. 32%), w wyniku rozkładu fluorodiwinyloboranu [65] oraz z diwinylocynku (wyd. 85%) [63]. Nowszą metodą z wykorzystaniem tributylowinylostannanu, pozwala na prostą syntezę triwinyloboranu z wysoką wydajnością, bez przeprowadzania niskotemperaturowej separacji mieszaniny poreakcyjnej [64a].



Ryc. 61

Wspomniane wcześniej badania nad reakcjami Dielsa-Aldera dowiodły, że dialkilowinyloborany są bardzo reaktywnymi, regioselektywnymi dienofilami o własnościach omnifilowych, wykazującymi wysoką *endo*-selektywność [55]. Odkrycie to bazowało na starej koncepcji, według której grupa dialkiloborylowa jest podstawnikiem elektronoakceptorowym, w związku z czym struktura winyloboranu jest zasadniczo wypadkową dwóch skrajnych form kanonicznych (Ryc. 64).

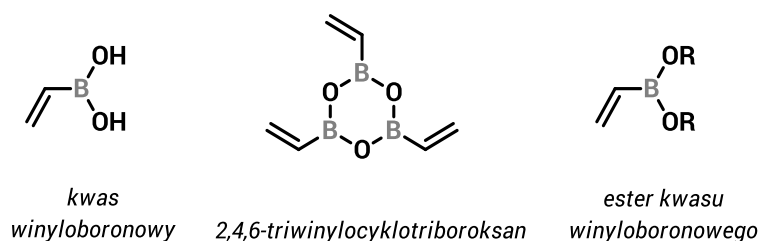


Ryc. 62

Wiele obserwacji doświadczalnych (badania wykonane za pomocą spektroskopii Ramanowskiej, spektroskopii IR oraz NMR) wskazuje jednak na to, iż winyloborany nie są zwyczajnymi, ubogimi w elektrony dienofilami a stopień delokalizacji gęstości π -elektronowej nie jest tak rozległy jak wcześniej uważano [66].

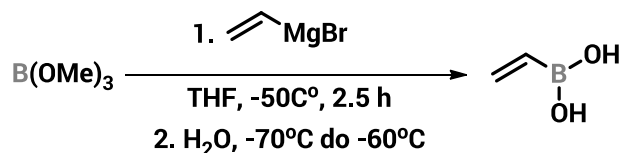
2.2.2.2. Kwasy i estry winyloboronowe

Prekursorem dla tej klasy związków boru jest nietrwały kwas winyloboronowy, którego znacznie bardziej stabilnymi pochodnymi są jego estry oraz bezwodnik (2,4,6-triwinylocyklotriboroksan).



Ryc. 63

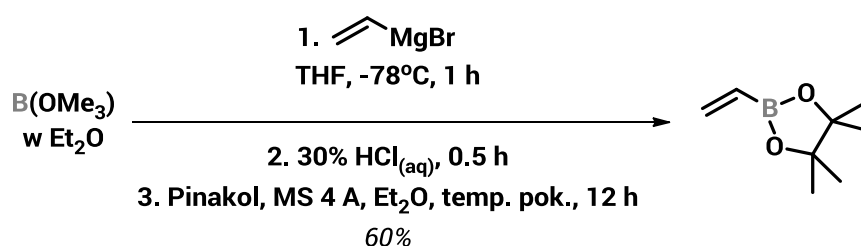
Kwas winyloboronowy otrzymał po raz pierwszy Matteson w 1960 roku, działając na trimetoksyboran bromkiem winylomagnezowym (Ryc. 66) [67]. Wskutek niekontrolowanej reakcji polimeryzacji na ostatnim stadium izolacji nie udało się osiągnąć wysokich wydajności a sama procedura nie gwarantuje powtarzalności rezultatów. Wyizolowany kwas winyloboronowy ulega z czasem samoistnej degradacji i z tego względu nie może pełnić funkcji substratu w przemianach katalitycznych.



Ryc. 64

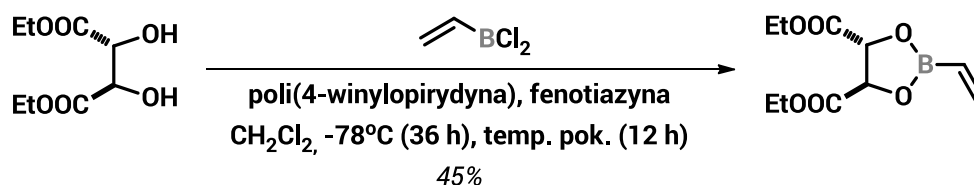
Kwas winyloboronowy można przekształcić w jego bezwodnik (zwykle w postaci adduktu z pirydyną) przez rozkład jego estrów [68] lub bezpośrednio na drodze kontrolowanej hydrolizy [69]. Addukt 2,4,6-triwinylocyklotri-boroksan-pirydyna jest dogodnym reagentem do syntezy funkcjonalizowanych pochodnych styrenu w reakcji sprzęgania Suzukiego [69]. Estry kwasu winyloboronowego mogą być syntezowane na wiele sposobów. Pierwsze doniesienia

z lat 50 XX wieku podają procedury, w których substratami są bromek winylomagnezowy oraz trialkoksyborany. Procesy te są analogiczne do pierwszego etapu syntezy kwasu winylboronowego (Ryc. 66) z wyłączeniem etapu hydrolizy [70]. Możliwe jest prowadzenie reakcji estryfikacji bądź transestryfikacji, jeżeli do roztworu z wytworzonym *in situ* kwasem winylboronowym wprowadza się alkohol, natomiast wydzielającą się w trakcie procesu wodę usuwa się azeotropowo lub wiąże za pomocą sit molekularnych (Ryc. 67) [57, 71]. Estry cykliczne są stabilniejsze od pochodnych acyklicznych.



Ryc. 65

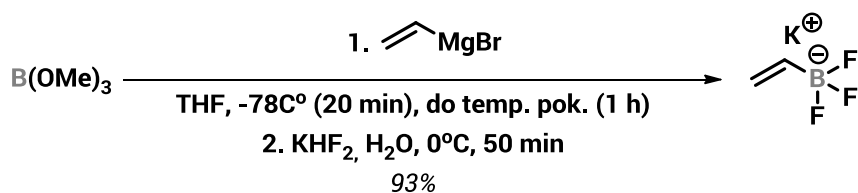
Estry winylowe kwasu boronowego z powodzeniem syntezowane są również na drodze alkoholizy dihalowinyloboranów (np. dichlorowinyloboranu lub adduktu dibromowinyloboranu z dimetylosulfidem) lub ich reakcji z alkoholami litowców [71]. Jako przykład może posłużyć preparatyka optycznie czynnego estru kwasu winylboronowego będącego pochodną (2*R*,3*R*)-winianu dietylu [60a].



Ryc. 66

2.2.2.3. Winylotetrafluoroboran potasu

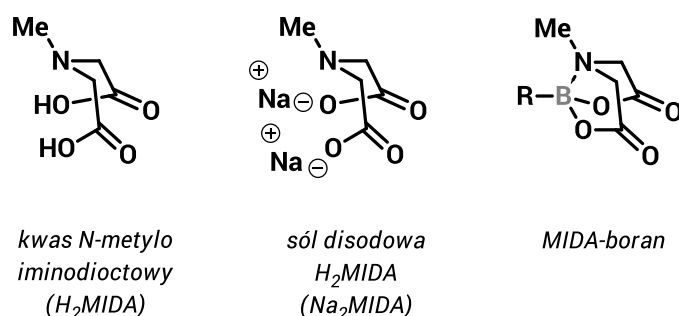
Trifluoroborany potasu (tzw. sole Molandera) należą do specjalnej grupy pochodnych kwasów boronowych. Związki te cechują się wysoką stabilnością (nie reagują z wilgocią ani z powietrzem), odpornością na szereg czynników obecnych w środowisku reakcji (np. utleniaczy) oraz łatwością syntezy, co czyni je doskonałymi partnerami w reakcjach sprzęgania Suzukiego [72]. Trifluorowinyloboran potasu został po raz pierwszy otrzymany przez Stafforda, w reakcji pomiędzy fluorkiem potasu a difluorowinyloboranem prowadzonej w roztworze wodnym, z wydajnością 55% [73]. Obecnie sól tą otrzymuje się, zgodnie z preparatyką podaną przez Molandera wykorzystując jako substrat trimetoksyboran, (Ryc. 67) [74].



Ryc. 67

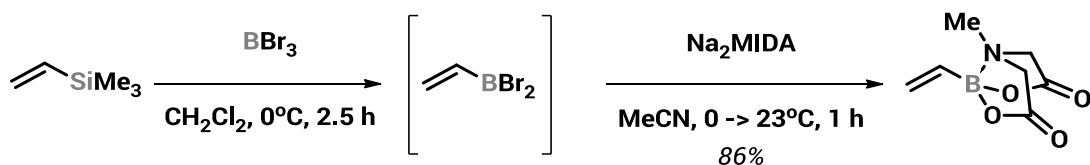
2.2.2.4. MIDA-borany

MIDA-borany należą do nowej generacji pochodnych kwasów boronowych zsyntezowanej po raz pierwszy w latach 80-tych XX wieku [75]. Związki te posiadają ugrupowanie borylowe połączone z dianionem kwasu *N*-metyloiminodioctowego (MIDA lub H_2MIDA).



Ryc. 68

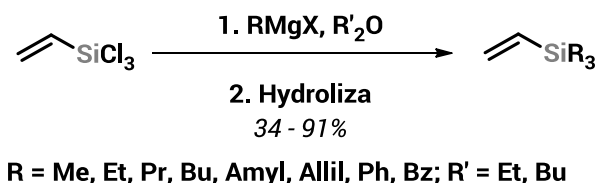
MIDA-borany, podobnie jak trifluoroborany, są związkami o wysokiej stabilności, trwałymi wobec wilgoci i powietrza oraz odpornymi na działanie utleniaczy oraz kwasów. Natomiast w przeciwieństwie do soli Molandera, związki te nie ulegają rozkładowi na żelu krzemionkowym, więc z powodzeniem mogą być oczyszczane z wykorzystaniem technik chromatograficznych. MIDA ester kwasu winyloboronowego jest otrzymywany z generowanego *in situ* dibromowinyloboranu w reakcji soli disodowej MIDA w acetonitrylu [76].



Ryc. 69.

Winyloboran-MIDA jest doskonałym substratem w reakcji cyklopropanowania i epoksydowania wiązania podwójnego oraz w reakcjach katalitycznych: metatezie krzyżowej olefin i sprzęganiu Suzukiego [76].

winylosilanów można uzyskać w wyniku reakcji trichlorowinylosilanu z utworzonymi *in situ* reagentami Grignarda w rozpuszczalnikach eterowych [85].

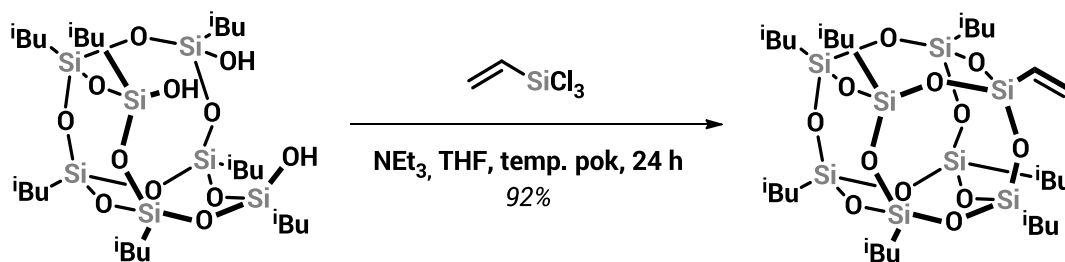


Ryc. 72

2.2.3.3. Alkoksy- i siloksywinylosilany oraz winylosilseskwioksany

Alkoksywinylo- oraz siloksywinylosilany otrzymuje się w wyniku reakcji alkoholi lub silanoli z odpowiednimi halowinylosilanami, najczęściej w obecności amin trzeciorzędowych takich jak trietyloamina bądź pirydyna [86].

Winylopodstawione POSS, zawierające w szkielecie jeden (lub więcej) atom krzemu podstawiony grupą winylową, syntezuje się w reakcjach kondensacji z domknięciem klatki (ang. *corner capping*) silanotrioli POSS odpowiednimi chloro- bądź alkoksywinylosilanami [28, 29, 32]; na przykład, heptaizobutyłowinylosilseskwioksan powstaje w reakcji trichlorowinylosilanu z izobutylotrisilanołem POSS w obecności trietyloaminy (Ryc. 73) [29]. Możliwa jest również synteza oktawinylosilseskwioksanu [87]. Analogicznie przebiega preparatyka POSS posiadających ugrupowania winylosililowe w łańcuchach bocznych [88].



Ryc. 73

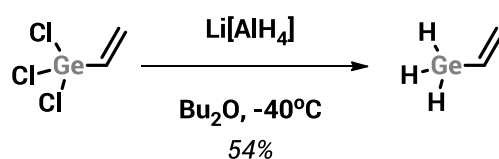
2.2.4. Winylogermanany

Ze względu na fakt, iż german jest pierwiastkiem o niskiej koncentracji w skorupie ziemskiej, co przekłada się również na jego wysoką cenę, związki germanoorganiczne nie znalazły tak szerokiego uznania i zastosowania jak analogiczne pochodne krzemu oraz cyny [89]. Niemniej jednak, chemia organicznych połączeń germanu jest dziedziną burzliwie rozwijającą się, zaś sam german, mimo podobieństw do krzemu, wykazuje wiele interesujących i odmiennych właściwości. Winylogermanany należące do grupy nienasyconych związków germanoorganicznych

są reagentami, które można wykorzystać w syntezie organicznej oraz metaloorganicznej, m. in w reakcjach tworzenia wiązania węgiel-węgiel w obecności kompleksów palladu oraz reakcjach halodegermylowania [1, 89c, 89d].

2.2.4.1. Winylogermanan

Winylogermanan został po raz pierwszy zsyntezowany przez Brinckmana i Stone'a w 1958 roku w reakcji trichlorowinylogermananu z tetrahydroglinianem litu prowadzonej w diglimie [90]. Zmodyfikowaną syntezę opisano w roku 1994 (Ryc. 74) [91].



Ryc. 74

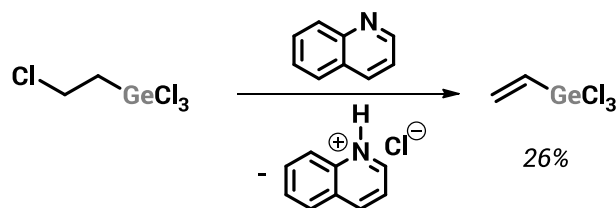
Winylogermanan jest piroforycznym gazem (t. wrz. -3.5°C) wrażliwym na działanie powietrza oraz światła, pod wpływem którego ulega polimeryzacji z utworzeniem trudno rozpuszczalnego, białego ciała stałego o składzie $(\text{C}_2\text{H}_6\text{Ge})_n$. Przechowywany w fazie gazowej w ciemności, nie polimeryzuje [91]. Związek ten był przedmiotem badań w kontekście potencjalnego tworzenia się lotnych wodorków germanu w atmosferze innych planet Układu Słonecznego. Proces fotolizy germananu (GeH_4) zachodzący w obecności acetyleny, prowadzi do mieszaniny nasyconych i nienasyconych wodorogermananów (w tym samego winylogermananu oraz diwinylogermananu) [91]. Dla winylogermananu wykonano również widmo fotoelektronowe i jego pełną analizę oraz wyznaczono eksperymentalną wartość potencjału jonizacyjnego i przedstawiono graficzną reprezentację orbitali molekularnych [92].

2.2.4.2. Winylohalogermanany

Trifluorowinylogermanan jest związkiem nieznanym; opisano tylko obliczenia teoretyczne wykonane za pomocą metody DFT-B3LYP oraz metody *ab initio* MP2, dotyczące struktury oraz bariery rotacji wiązania E-C, dla szeregu pochodnych typu $\text{X}_n\text{E}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (gdzie E = C, Si, Ge, Sn; X = F, Cl) [93].

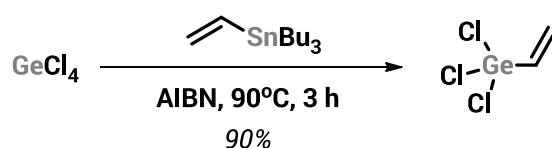
Trichlorowinylogermanan jest dobrze poznaną chloropochodną germanu, otrzymaną po raz pierwszy pod koniec lat 50-tych XX wieku, w reakcji trichloro(2-chloretylo)germananu z chinoliną (Ryc. 75) [94]. Trichlorowinylogermanan można również zsyntezować innymi metodami: z tetrachlorogermananu i diwinyłortęci z 70% wydajnością [90], na drodze ostrożnej destylacji piperydyny z trichloro(2-chloretylo)germananem (wyd. 49%) [95] oraz

w wysokotemperaturowej reakcji tetrachlorogermananu i chlorku winylu z dodatkiem trichlorosilanu [96] (wyd. 20%) lub heksachlorodisilanu [97].



Ryc. 75

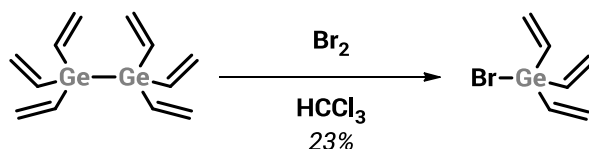
Obecnie najczęściej stosowaną metodą jest transmetalacja ze związkami cynoorganicznymi (m. in. z tributyłowinylostannanem) [91, 98].



Ryc. 76

Chlorotriwinylogermanan oraz dichlorodiwinylogermanan powstają z niewielką wydajnością i selektywnością (jako składniki złożonej mieszaniny winylogermananów o różnym stopniu podstawienia) w wyniku działania na tetrachlorogermanan roztworem bromku winylomagnezowego [99].

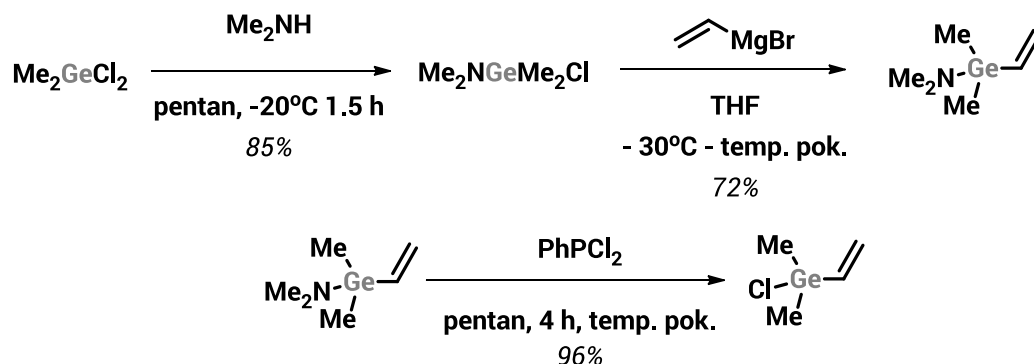
Tribromowinylogermanan tworzy się wskutek przepuszczania chlorku winylu w strumieniu azotu nad sproszkowaną mieszaniną germanu z miedzią w temperaturze 300°C, a następnie reakcji powstającego produktu z gazowym bromowodorem [100]. Związek ten można uzyskać również wykorzystując jako substrat kompleks dibromku germanu z dioksanem [101]. Bromotriwinylogermanan uzyskuje się z niską wydajnością w reakcji heksawinylodigermananu z bromem [102].



Ryc. 77

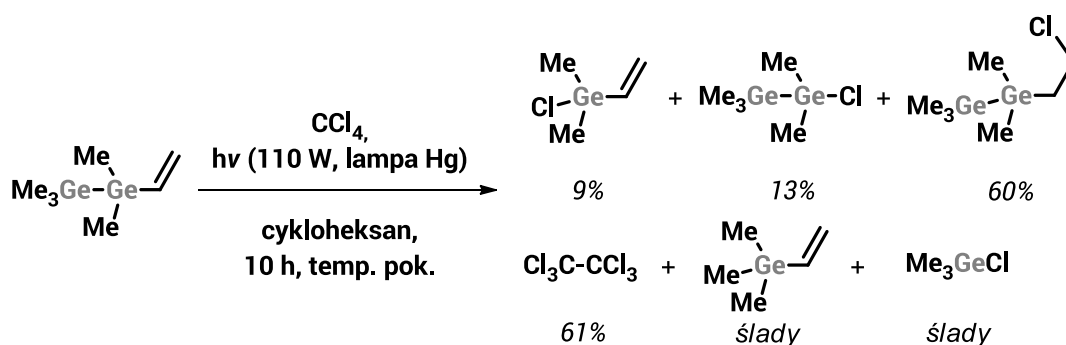
W podobny sposób można otrzymać jodotriwinylogermanan, który jednak w przeciwieństwie do swego bromowego analogu jest bardzo nietrwały i ulega degradacji pod wpływem światła z wydzielaniem wolnego jodu [102]. Trijodowinylogermanan jest generowany w wyniku połączenia jodku winylu z diiodkiem germanu [103].

Preparatyka chlorodimetylowinylogermananu przebiega według sekwencji reakcji przedstawionych na Ryc. 78 [104].



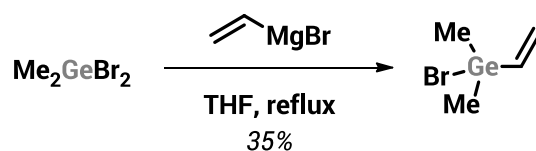
Ryc. 78

Chlorodimetylowinylogermanan wykorzystano jako substrat do syntezy nasyconych ligandów chelatowych zawierających ugrupowania dimetyloaminowe, dimetylofosfinowe oraz dimetyloarsynowe [104]. Chlorodimetylowinylogermanan powstaje również jako produkt fotolitycznego rozkładu pentametylowinylogermananu, jest to jednak proces bez znaczenia preparatywnego [105].



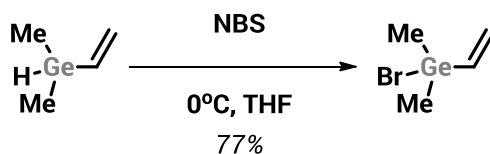
Ryc. 79

Bromodimetylowinylogermanan otrzymuje się w reakcji bromku winylomagnezowego z dibromodimetylogermananem, jednakże wydajność reakcji jest niewielka [106].



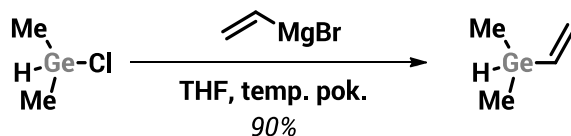
Ryc. 80

Znacznie lepszy rezultat uzyskuje się wykorzystując jako substrat dimetylowinylogermanan, który pod działaniem *N*-bromosukcynimidu ulega przekształceniu w bromopochodną (Ryc. 81) [107].



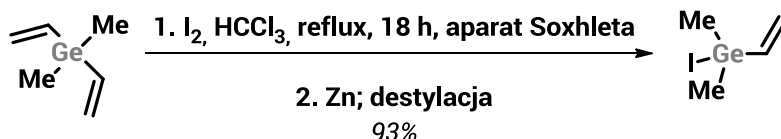
Ryc. 81

Z kolei sam dimetylowinylogermanan otrzymuje się w reakcji dimetylochlorogermananu z bromkiem winylomagnezowym [107]. Preparatyka pochodnej etylowej jest analogiczna [108].



Ryc. 82

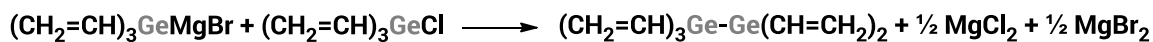
Jododimetylowinylogermanan powstaje wskutek utleniającego rozszczepienia wiązania german-węgiel grupy winylowej pod wpływem jodu [106].



Ryc. 83

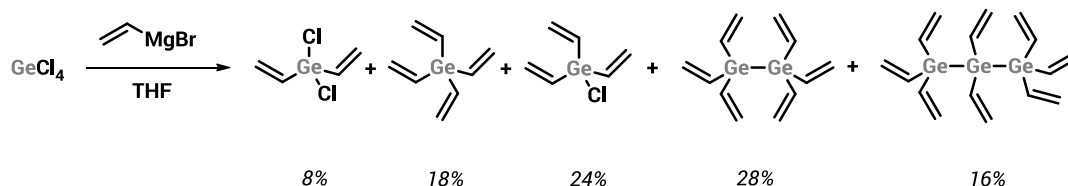
2.2.4.3. Tripodstawione alkilo- i aryłowinylogermanany oraz tetrawinylogermanan

Alkilo- i aryłowinylogermanany syntezowane są najczęściej w reakcjach odpowiednich halopochodnych z halogenkiem winylomagnezowym, względnie winylolitem [89c, 89d, 102]. W przypadku wykorzystania związków Grignarda napotyka się trudności związane z tworzeniem się produktów ubocznych na skutek równolegle biegnących reakcji konkurencyjnych. Postuluje się, iż w układach zawierających tetrachlorogermanan oraz bromek winylomagnezowy dochodzi do redukcji tego pierwszego do dichlorku germanu, który reaguje dalej z kolejną cząsteczką związku Grignarda tworząc reaktywny diwinylogermanan (Ryc. 84).



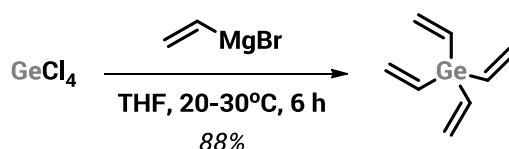
Ryc. 84

Ten niestabilny produkt pośredni może ulegać dalszym reakcjom następczym [102]. Wydaje się również, że na przebieg procesu może mieć wpływ obecność nieprzereagowanego magnezu w mieszaninie reakcyjnej, w której wygenerowano *in situ* związek magnezoorganiczny. Reakcja tetrachlorogermananu ze świeżo przygotowanym roztworem chlorku winylomagnezowego bez oddzielania powstałego osadu, daje złożoną mieszaninę winylochlorogermananów, tetrawinylogermananu, heksawinylodigermananu oraz oktawinylotriggermananu [99].



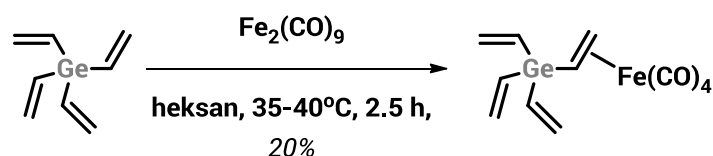
Ryc. 85

Wskutek wkraplania do tak uzyskanej mieszaniny roztworu chlorku winylomagnezowego od którego oddzielono osad następuje utworzenie wyłącznie tetrawinylogermananu. Co więcej, stosując wyjściowo oczyszczony reagent Grignarda można zsyntezować selektywnie tetrawinylogermanan z bardzo wysoką wydajnością [99].



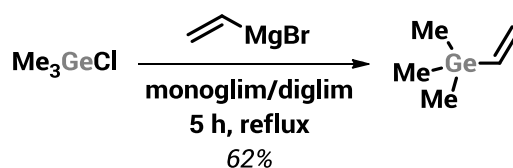
Ryc. 86

Tetrawinylogermanan tworzy się również [jako jeden z wielu jednocześnie powstających związków o ogólnym wzorze $\text{Bu}_n\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$] w reakcji tetrabutylgermananu z tetrawinylosilanem w katalizowanej trichlorkiem glinu redystrybucji prowadzonej w temperaturze 100 – 120°C [109]. Tetrawinylogermanan jest odporny na działanie wysokich temperatur i nie ulega polimeryzacji nawet po 20 dniach ogrzewania w temperaturze 100°C [110]. Tetrawinylogermanan formuje kompleks z $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, będący żółto-pomarańczowym olejem trwałym w temperaturze pokojowej [111].



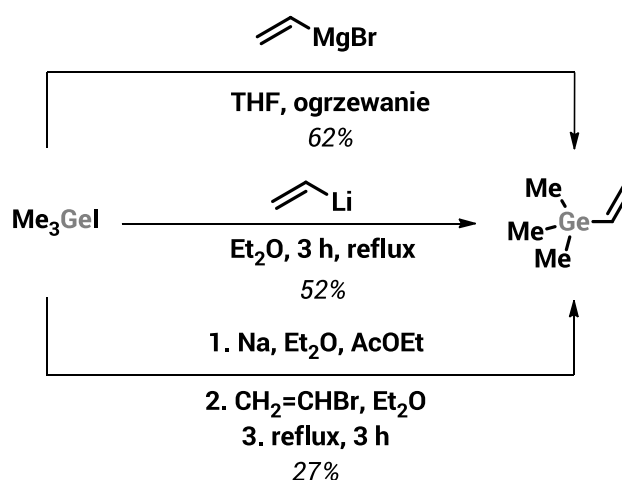
Ryc. 87

Lotny trimetylowinylogermanan można otrzymać wieloma metodami. Wykorzystując chlorotrimetylogermanan jako substrat uzyskuje się produkt z wydajnością 62% (Ryc. 88) [112].



Ryc. 88

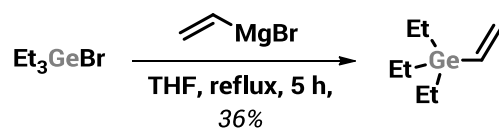
Użycie jodotrimetylogermananu umożliwia syntezę trimetylowinylogermananu na trzy sposoby: z bromku winylomagnezowego [113], z winylolitu [114] oraz w reakcji z sodem a następnie z bromkiem winylu [113].



Ryc. 89

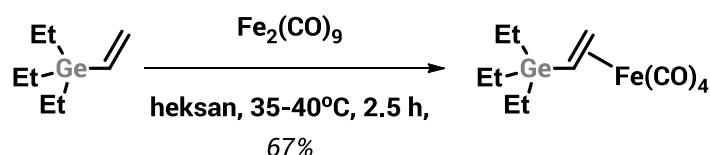
Pary trimetylowinylogermananu (pod ciśnieniem 0.5 torr) tworzą pod wpływem wyladowań jarzeniowych polimeryczne filmy na powierzchni metali o przybliżonym składzie GeC_{2.8}H_{6.9}O_{1.1} [115]. Grupa winylowa może zostać uwodorniona w procesie hydrogenacji katalizowanym niklem, a szybkość uwodorniania dla związków Me₃ECH=CH₂ (gdzie E = C, Si, Ge, Sn) maleje odpowiednio w porządku Si > Ge > C > Sn [116]. Brom ulega gwałtownemu przyłączeniu do grupy winylowej (całkowita konwersja po godzinie) [117]. Trimetylowinylogermanan nie ulega polimeryzacji w obecności inicjatorów rodnikowych bądź anionowych, ani też pod wpływem promieniowania γ, jednakże tworzy oleistą ciecz przy wysokich stężeniach *n*-butylolitu [112].

Trietylowinylogermanan otrzymać można w reakcji bromotrietylogermananu z bromkiem winylomagnezowym (Ryc. 90) [118].



Ryc. 90

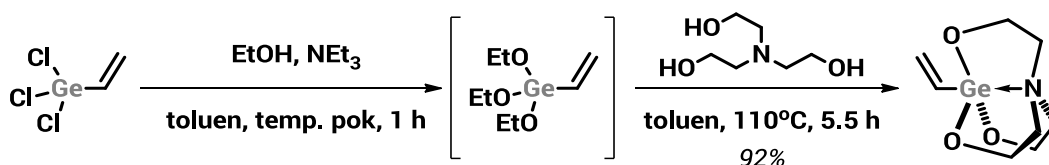
Trietylowinylogermanan powstaje również w wyniku hydrogermylowania acetylenu trietylogermananem (katalizowanego przez H_2PtCl_6) [119] lub hydrogenacji etynylotrietylogermananu w obecności niklu Raney'a [120]. Trietylowinylogermanan polimeryzuje w obecności *n*-butylolitu w temperaturze 20°C, dając biały proszek; w tych samych warunkach ulega kopolimeryzacji ze styrenem [121]. W reakcji z $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (podobnie jak tetrawinylogermanan) tworzy monordzeniowy kompleks [111].



Ryc. 91

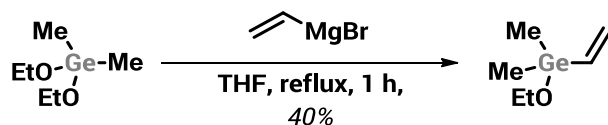
2.2.4.4. Alkoksywinylogermanany

Trietoksywinylogermanan otrzymano *in situ* w procesie etanolizy trichlorowinylogermananu. Uzyskany związek poddano następnie reakcji kondensacji z trietanoloaminą prowadzącej do winylogermatranu [98b].



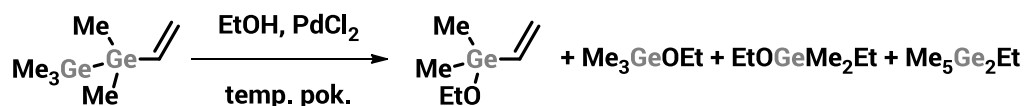
Ryc. 92

Etoksydimetylowinylogermanan zsyntezowano wykorzystując jako substrat dietoksydimetylogermanan [122].



Ryc. 93

Etoksydimetylowinylogermanan jest także produktem katalizowanego chlorkiem palladu(II) procesu etanolizy pentametylowinylogermananu (Ryc. 94) [122].



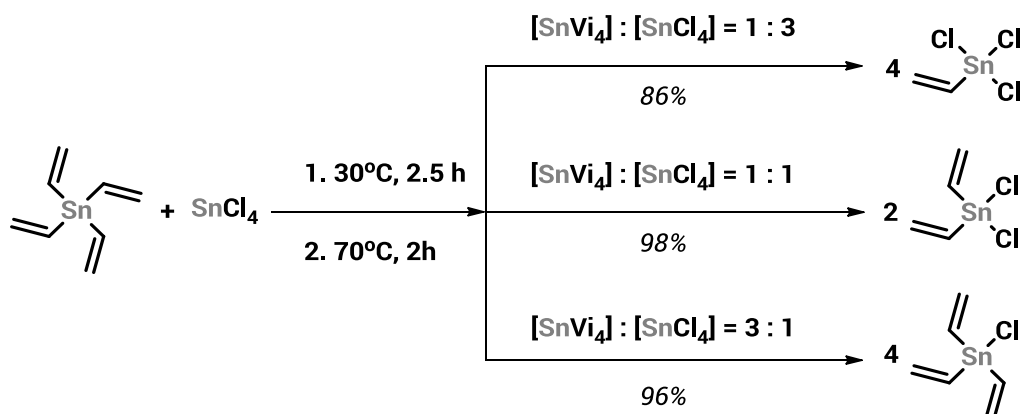
Ryc. 94

2.2.5. Winylostannany

Winylostannany są powszechnie stosowanymi reagentami w syntezie organicznej (m. in. w reakcjach sprzęgania Stille'a) [1, 89c, 89d, 123, 124] oraz metaloorganicznej (reakcje transmetalacji grupy winylowej) [89c, 89d, 124].

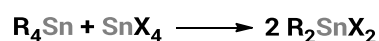
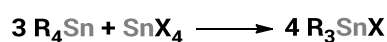
2.2.5.1. Winylohalostannany

Trichlorowinylostannan (a także dichlorowinylo- oraz chlorotriwinylostannan) otrzymać można kilkoma metodami polegającymi na wymianie grup winylowych pomiędzy tetravinyllostannanem a tetrachlorostannanem przy odpowiednio dobranym stosunku stechiometrycznym substratów [125].



Ryc. 95

Zasadniczo, jest to metoda ogólna dla syntezy podstawionych organostannałów zwana redystrybucją Koczczkowską, w której odbywać się może transfer grup funkcyjnych pomiędzy atomami cyny dwóch różnych pochodnych (np. Ryc. 96) [126].



Ryc. 96

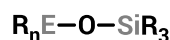
2.2.5.2. Tripodstawione alkilo- i arylostannany

Preparatyka triorganowinylostannanów polega w większości przypadków na reakcji odpowiednich haloorganostannałów ze związkami Grignarda [89c, 89d, 124, 125a].

2.3. Synteza i właściwości bora- i germasiloksanów

2.3.1. Wstęp

Borasiloksany i germasiloksany należą do dużej grupy związków, nazywanych ogólnie heterosiloksanami (Ryc. 97).



E = pierwiastek bloku p

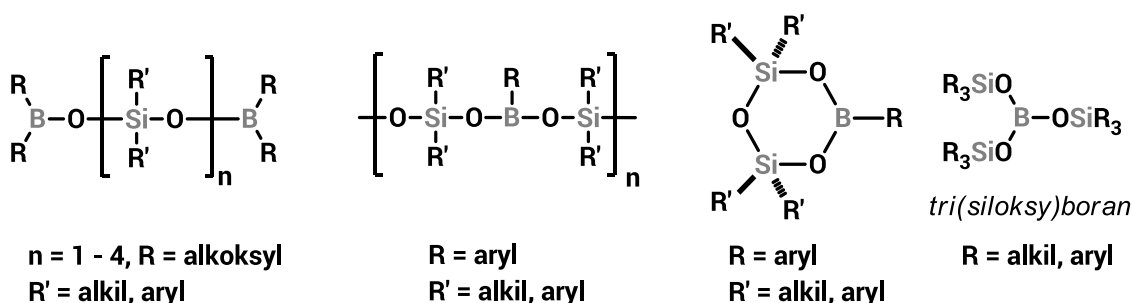
Ryc. 97

Pochodne te wykazują podobne właściwości do siloksanów, jednakże obecność innego heteroatomu w ich strukturze przyczynia się do podkreślenia odrębnej palety właściwości fizykochemicznych.

2.3.2. Borasiloksany

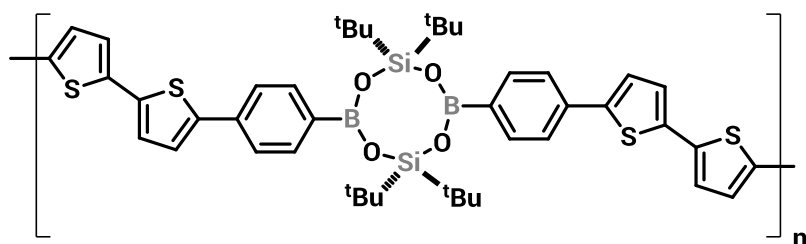
2.3.2.1. Budowa i właściwości borasiloksanów

Borasiloksany są związkami posiadającymi ugrupowanie B-O-Si będące podstawą ich szkieletu, co czyni je formalnie metaloorganicznymi analogami borokrzemianów [127]. Wybrane motywy strukturalne tworzone przez borasiloksany przedstawione są na Ryc. 98.



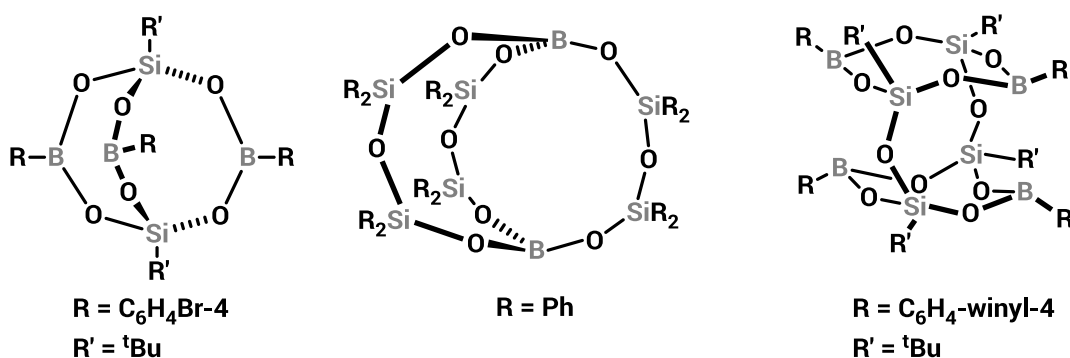
Ryc. 98

Podstawniki znajdujące się przy atomie boru mogą być niezwykle rozbudowanymi, wysoce sprzężonymi układami π -elektronowymi w cyklicznych borasiloksanach będącymi rdzeniem merów stanowiących złożone materiały polimeryczne (Ryc. 99) [128].



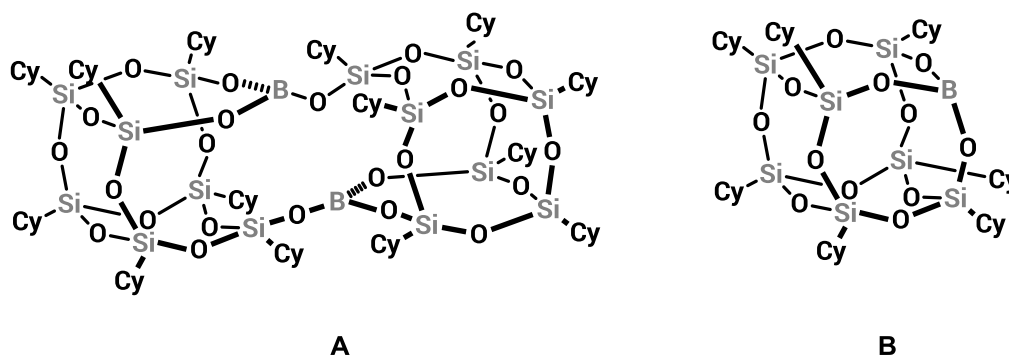
Ryc. 99

Borasiloksany mogą tworzyć również całą gamę struktur przestrzennych, stanowiących najczęściej niekompletnie domknięte wielościany [129].



Ryc. 100

Znane są boropochodne POSS, zawierające w swojej strukturze ugrupowania borasiloksanowe; formują one zazwyczaj labilne dimery (Ryc. 101 A) [130].

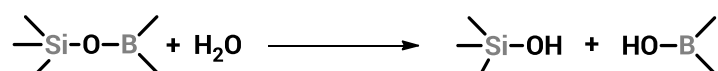


Ryc. 101

Domknięty borasiloksan (Ryc. 101 B) nie jest układem faworyzowanym, ponieważ pojedynczy szkielet siloksanowy nie jest w stanie podtrzymać płaskiej, trygonalnej geometrii ugrupowania BO_3 niezbędnej do maksymalnego wykorzystania oddziaływań $\pi(\text{B-O})$. Gdyby przyjąć, iż atom boru posiada hybrydyzację sp^3 , nieobsadzony orbital zhybrydowany skierowany byłby z daleka od atomów tlenu uniemożliwiając przyjęcie od nich gęstości elektronowej. Z drugiej strony, zakładając że atom boru wykorzystuje tylko orbitale p do tworzenia wiązań σ z atomami

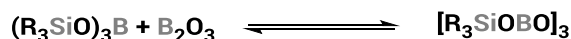
tlenu, pozostały orbital s nie posiada odpowiedniej symetrii aby zaangażować się w tworzenie wiązań π [130a].

Tris(trialkilosililo)borany są bezbarwnymi, oleistymi, wysokowrzącymi cieczami o charakterystycznym zapachu. Większość z nich można destylować bez rozkładu; wykazują się dużą trwałości i nie ulegają rozpadowi nawet w temperaturach 300–350°C [131]. Tris(trialkilosililo)borany oraz inne borasiloksany ulegają hydrolizie w środowisku kwaśnym, zasadowym bądź neutralnym [131a-b, 132]. Hydroliza następuje z rozerwaniem wiązania B-O [131e].



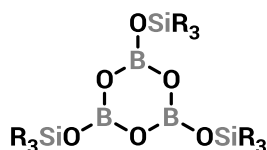
Ryc. 102

Szybkość procesu hydrolizy zależna jest od zawartości boru w borasiloksanie oraz od rodzaju podstawników znajdujących się przy atomach krzemu. Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem ilości boru w cząsteczce borasiloksanu (zwłaszcza polimerycznego) wzrasta jego podatność na rozkład hydrolityczny. Halogenowodory rozszczepiają tris(trialkilosililo)borany i poliorganoborasiloksany z utworzeniem kwasu borowego oraz haloorganosilanów [132, 133]. Pod działaniem tritlenku diboru tris(trialkilosililo)borany przekształcane są odwracalnie w metaborany [132].



Ryc. 103

Rdzeń struktury trialkilosililometaboranów (podobnie jak ich analogów alkilowych) stanowi cykliczny układ boroksanowy [134].



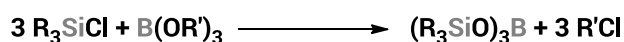
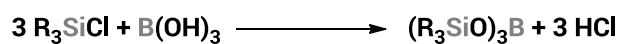
Ryc. 104

2.3.2.2. Synteza borasiloksanów

2.3.2.2.1. Metody niekatalityczne

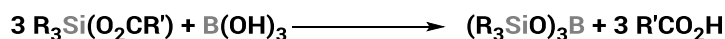
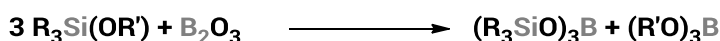
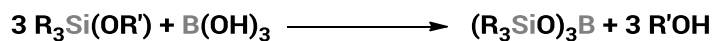
Najważniejsze niekatalityczne metody syntezy borasiloksanów to:

- reakcje halosilanów z kwasem borowym i jego pochodnymi [131a]



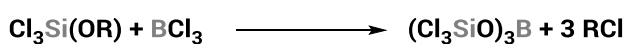
Ryc. 105

- reakcje alkoksylsilanów i acyloksylsilanów z kwasem borowym i jego pochodnymi [135]



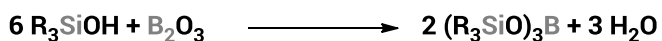
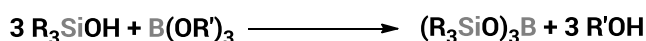
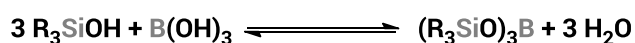
Ryc. 106

- reakcje alkoksylsilanów i acyloksylsilanów z halogenkami boru [136]



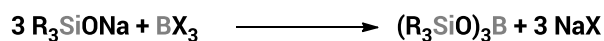
Ryc. 107

- reakcje silanoli z kwasem borowym i jego pochodnymi [131e, 137]



Ryc. 108

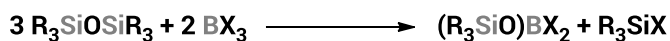
- reakcje silanolanów sodu z halogenkami boru [132, 138]



R = Me, Et; X = Cl, Br

Ryc. 109

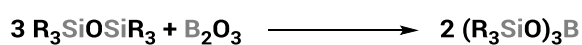
- reakcje rozszczepienia siloksanów halogenkami boru [138, 139]



R = H lub alkil; X = F, Cl, Br

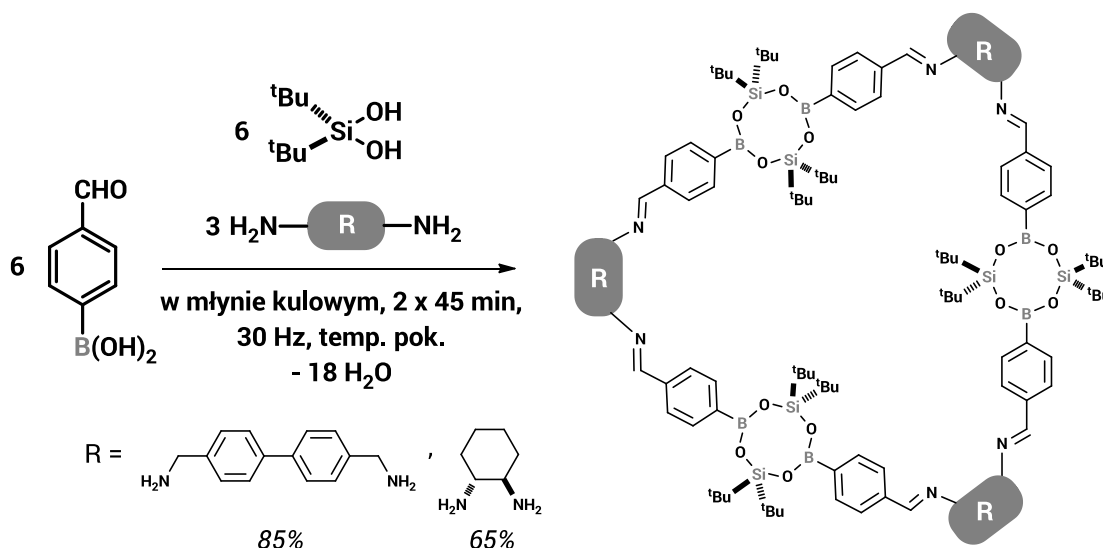
Ryc. 110

- reakcje rozszczepienia siloksanów kwasem borowym i jego pochodnymi [131a, 139]



Ryc. 111

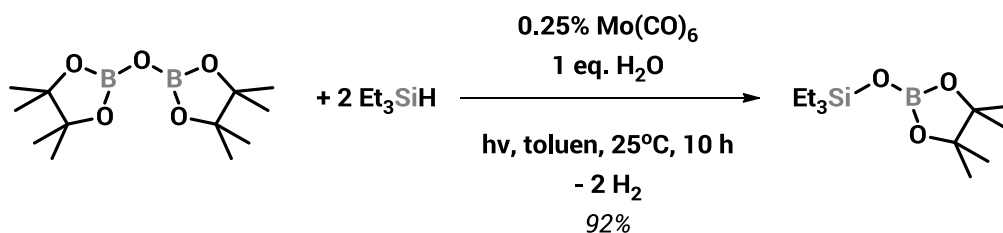
Niezwykle interesującą i nowoczesną metodą syntetyczną jest opisana w 2013 roku mechanochemiczna kondensacja kwasu 4-formylofenyloboronowego z di(*tert*-butylo)silanodiolem oraz diaminami prowadząca do makrocyklicznych borasiloksanów o dużej czystości z wysokimi wydajnościami. Reakcje prowadzone są w młynie kulowym, w temperaturze pokojowej bez udziału rozpuszczalników (Ryc. 112) [140].



Ryc. 112

2.3.2.2.2. Metody katalityczne

Jak dotąd opisano tylko dwie katalityczne transformacje prowadzące do układów borasiloksanowych. Pierwsza metoda to reakcja O-borylowania silanoli katalizowana wodorkowymi kompleksami Ru(II) (opisana w rozdziale 2.1.7.3.) [51]. Z kolei druga opisana przemiana katalityczna to fotochemiczna reakcja wodorosilanów z bezwodnikami boronowymi lub boroksynami w obecności heksakarbonylmolibdenu(0) – Mo(CO)₆ (np. Ryc. 113) [141].

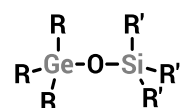


Ryc. 113

2.3.3. Germasiloksany

2.3.3.1. Budowa i właściwości germasiloksanów

Germasiloksany to pochodne siloksanów, w których grupa siloksyłowa połączona jest przez atom tlenu z atomem germanu (Ryc. 114). Najczęściej germasiloksany mają budowę liniową, niemniej jednak znane są również związki o budowie cyklicznej i klatkowej [127].

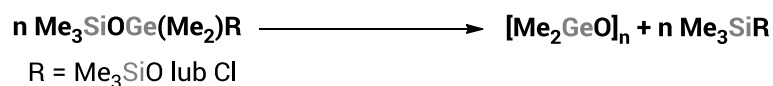


R, R' = alkil, aryl

Ryc. 114

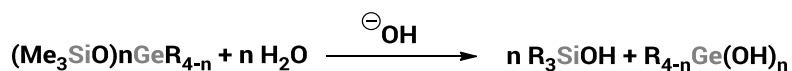
Germasiloksany wykazują właściwości pośrednie między siloksanami a germoksanami. Przy przejściu od $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ do $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{GeMe}_3$, zmianie atomu krzemu na atom germanu towarzyszy wzrost temperatury wrzenia o 18°C , współczynnika załamania o 0.27 oraz gęstości o 0.23. Na uwagę zasługuje fakt, iż temperatura topnienia trimetylosiloksytrimetylogermananu jest niższa niż heksametylodisiloksanu oraz heksametylodigermoksanu. Germasiloksany są zwykle bezbarwnymi, ruchliwymi cieczeniami o nieprzyjemnym, “stęchłym” zapachu. Z wyjątkiem tetrakis(trialkilosiloxy)germananów, ulegają one krystalizacji po silnym ochłodzeniu a także rozpuszczają się w większości rozpuszczalników organicznych. Dane spektroskopowe (IR oraz NMR) wykazują, że zamiana atomu krzemu w cząsteczce disiloksanu na atom germanu prowadzi do przesunięcia gęstości elektronowej atomów tlenu w stronę krzemu (ze zwiększeniem udziału wiązania π) oraz zwiększenia polaryzacji wiązania Ge-O [127a].

Germasiloksany typu $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{GeMe}_2\text{R}$ nie ulegają rozkładowi podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, jednakże ich ogrzewanie pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi do powolnego rozkładu z wydzieleniem jednostek dimetylogermoksanowych [142].



Ryc. 115

Trimetylosiloksymermanany o ogólnym wzorze $(\text{Me}_3\text{SiO})_n\text{GeR}_{4-n}$ ($n = 1$ lub 2) ulegają powoli hydrolizie już pod wpływem ciepłej wody. Szybkość hydrolizy wzrasta znacznie w obecności czynników zasadowych (Ryc. 116)[142]:



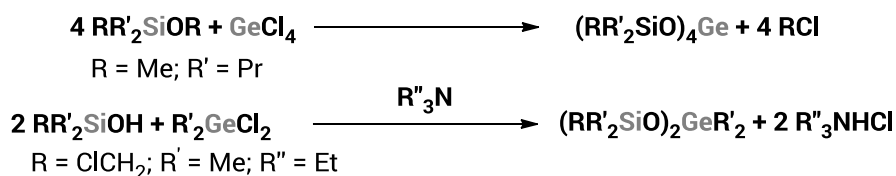
Ryc. 116

2.3.3.2. Synteza germasiloksanów

2.3.3.2.1. Metody niekatalityczne

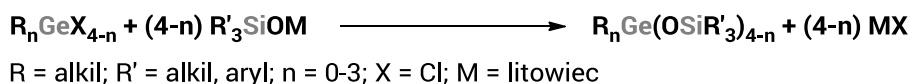
Do najważniejszych niekatalitycznych metod syntezy germasiloksanów, należą:

- kohydroliza halosilanów z halogermananami [143]
- reakcje alkoksylanów i silanoli ze związkami germanu [144]



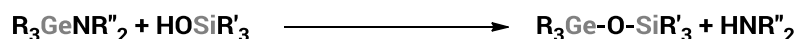
Ryc. 117

- reakcje z wykorzystaniem trialkilosilanolanów litowców [145]



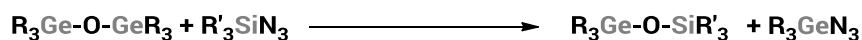
Ryc. 118

- reakcje aminogermananów z silanolami [146]



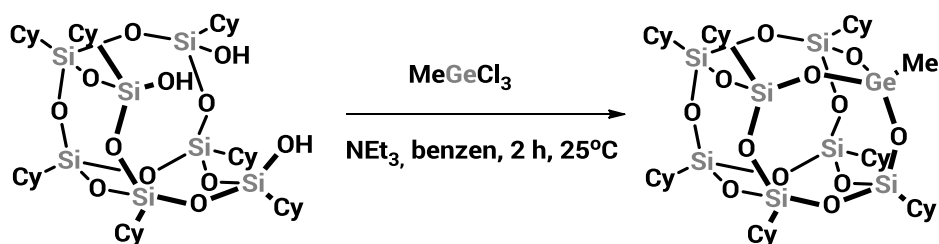
Ryc. 119

- reakcje digermoksanów z azydtrialkilosilanami [147]



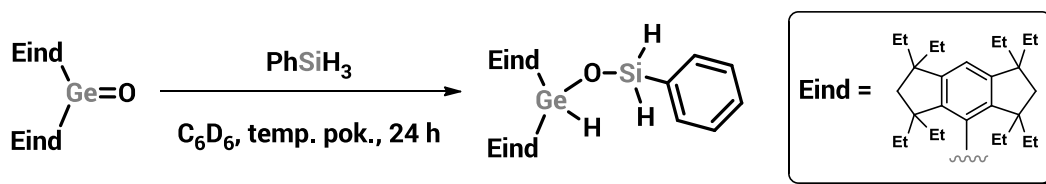
Ryc. 120

Kondensacja trichlorometylogermananu z cykloheksylowym trisilanolem POSS pozwala na uzyskanie z dużą wydajnością metylogermaheksacykloheksylosilseskwioksanu (Ryc. 121) [148].



Ryc. 121

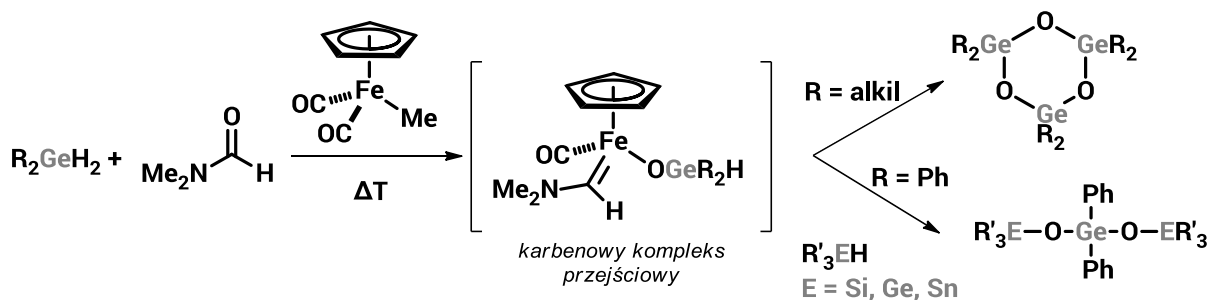
Fascynującym przykładem syntezy germasiloksanu jest reakcja hydrosililowania (podstawionego grupami hydrindanowymi) stabilnego germanonu fenylosilanem [149].



Ryc. 122

2.3.3.2.2. Metody katalityczne z udziałem kompleksów metali przejściowych

Linijowe germasiloksany (a także germoksany i stannagermoksany) oraz cykliczne trigermoksany można syntezować selektywnie z dużymi wydajnościami wykorzystując jako substraty wodorogermanany oraz inne wodorometaloidy w reakcji z *N,N*-dimetyloformamidem, który służy jako źródło atomu tlenu. Katalizatorem tego procesu jest cyklopentadienyłowy kompleks żelaza, który tworzy w cyklu katalitycznym pośredni karbenowy kompleks germylowy [150].



Ryc. 123

3. CEL PRACY

W grupie prof. Marcińca prowadzono badania mające na celu opracowanie wydajnych i selektywnych metod syntezy znanych metaloorganicznych pochodnych tlenowych metaloidów (B, Si) zawierających w swojej strukturze ugrupowania Si-O-Si oraz B-O-Si, a także zaprojektowanie i pozyskanie tymi samymi drogami nowych, nieznanych dotąd związków. Właściwym narzędziem pozwalającym na dokonanie wyżej opisanych transformacji jest opracowana w zespole profesora Marcińca katalityczna reakcja O-metalacji, w której winylometaloid oraz odpowiednia hydroksypochodna E-O-H ulegają przemianie prowadzącej selektywnie do układu E-O-E z wydzieleniem etylenu jako produktu ubocznego. Katalizatorami tych przemian są wodorkowe kompleksy Ru(II) takie jak $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3\text{)}$ oraz $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3\text{)}_2$. W cyklu katalitycznym aktywacji ulega najpierw winylometaloid, generując kompleks z wiązaniem Ru-E, który w dalszym etapie reaguje ze związkiem E-O-H. W ten sposób opracowano metody funkcjonalizacji silanoli monopodstawionymi winylosilanami oraz winyloboranami, a także O-borylowanie kwasów borinowych, boronowych oraz alkoholi winyloboranami.

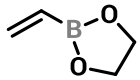
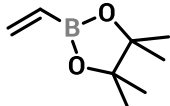
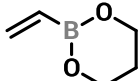
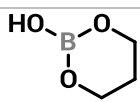
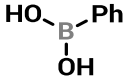
W świetle opisanych powyżej badań za główny cel pracy ustanowiono opracowanie metod funkcjonalizacji nowych winylo- i hydroksypochodnych pierwiastków bloku p w reakcji O-metalacji. Ponieważ wykazano, że kompleksy Ru(0) nie są aktywne w procesie homosprzęgania winylometaloidów, natomiast katalizują one proces O-metalacji, przyjęto jako cel zbadanie ich reaktywności oraz mechanizmu reakcji. Ponadto zaplanowano sprawdzenie reaktywności wielopodstawionych winylosilanów w reakcjach z silanolami. Za kolejny cel pracy doktorskiej przyjęto zbadanie zachowania się winylogermananów w reakcji O-metalacji silanoli, a także syntezę nowych substratów winylogermylowych będących pochodnymi silseskwioksanów. Ponieważ brak jest doniesień literaturowych na temat udziału winylo- i hydroksypochodnych cyny w katalitycznych procesach O-metalacji za kolejny cel pracy obrano dokładne zbadanie ich reaktywności.

Z uwagi na fakt, iż dotychczas badano aktywność hydroksypochodnych krzemu zawierających jedną grupę hydroksylową w reakcji O-metalacji, tematykę pracy poszerzono o zbadanie reaktywności silanodioli, disilanoli i siloksanodioli.

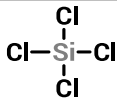
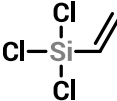
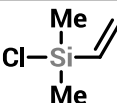
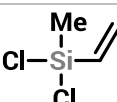
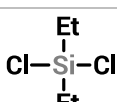
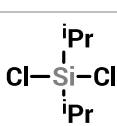
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

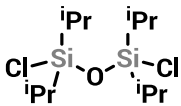
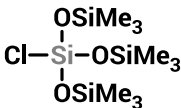
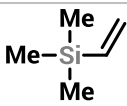
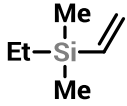
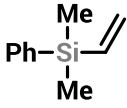
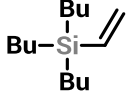
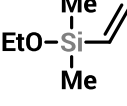
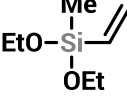
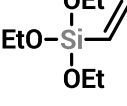
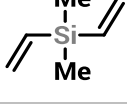
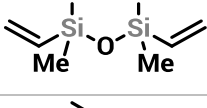
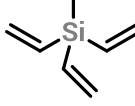
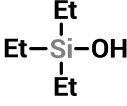
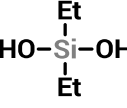
4.1. Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki

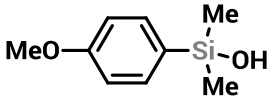
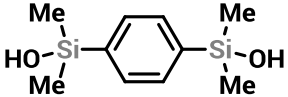
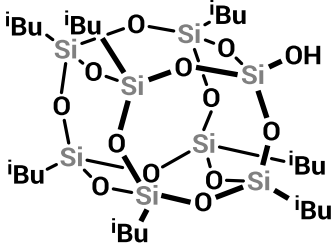
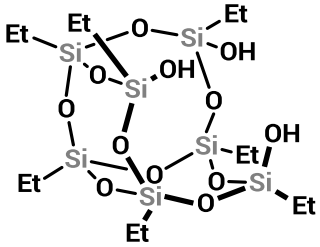
4.1.1. Organiczne i nieorganiczne związki boru

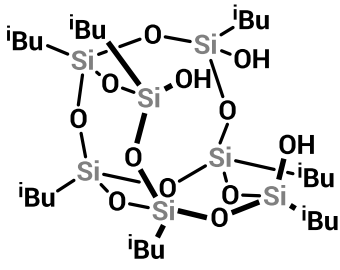
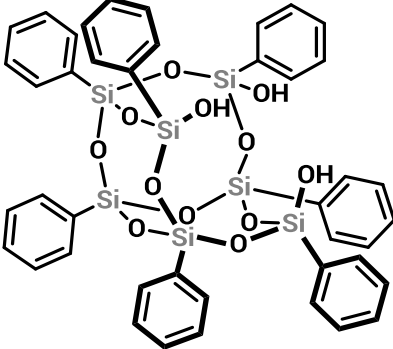
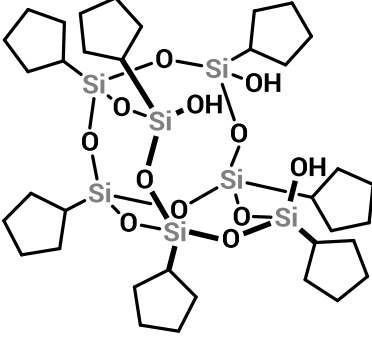
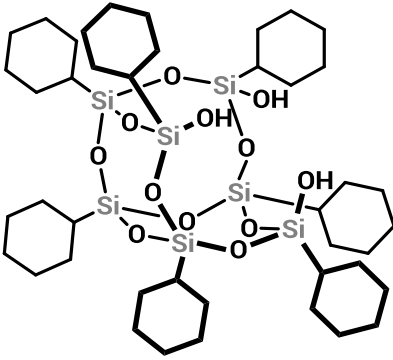
	2-winylo-1,3,2-dioksaborolan	
	4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan	Sigma-Aldrich
	2-winylo-1,3,2-dioksaborinan	
	1,3,2-dioksaborinan-2-ol	
	kwasy fenyloboronowe	Sigma-Aldrich

4.1.2. Organiczne i nieorganiczne związki krzemu

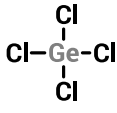
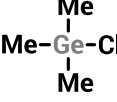
	tetrachlorosilan	Sigma-Aldrich
	trichlorowinylosilan	Sigma-Aldrich
	chlorodimetylowinylosilan	Sigma-Aldrich
	dichlorometylowinylosilan	Sigma-Aldrich
	dichlorodietylosilan	ABCR
	dichlorodiizopropylosilan	Sigma-Aldrich

	1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksan	
	chlorotris(trimetylosiloksy)silan	ABCR
	trimetylowinylosilan	ABCR
	etylodimetylowinylosilan	
	fenylodimetylowinylosilan	
	tributylo-winylosilan	
	etoksydimetylowinylosilan	
	dietoksymetylowinylosilan	
	trietoksywinylosilan	Sigma-Aldrich
	dimetylo-di-winylosilan	Sigma-Aldrich
	1,1,3,3,3,3-heksametylo-1,3-di-winylodisiloksan	ABCR
	tetrawinylosilan	ABCR
	trietylosilanol	Sigma-Aldrich
	dietylosilanodiol	

$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{iPr}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	triizopropylosilanol	
$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	diizopropylosilanodiol	
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	fenyloдимetylosilanol	Sigma-Aldrich
	(4-metoksyfenylo)dimetylosilanol	Sigma-Aldrich
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	difenylosilanodiol	Sigma-Aldrich
	1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzen	ABCR
$\begin{array}{c} \text{iPr} \quad \text{iPr} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{iPr} \quad \text{iPr} \end{array}$	1,1,3,3-tetraizopropylosiloksano-1,3-diol	
$\begin{array}{c} \text{OSiMe}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	tris(trimetylosiloksy)silanol	
$\begin{array}{c} \text{O}^t\text{Bu} \\ \\ {}^t\text{BuO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{O}^t\text{Bu} \end{array}$	tris(tert-butoksy)silanol	Sigma-Aldrich
	heptaizobutylmonosilanol POSS	
	heptaetyltrisilanol POSS	Hybrid Plastics

	heptaizobutyltrisilanol POSS	Hybrid Plastics
	heptafenyltrisilanol POSS	Hybrid Plastics
	heptacyklopentyltrisilanol POSS	Hybrid Plastics
	heptacykloheksyltrisilanol POSS	Hybrid Plastics

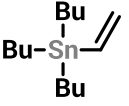
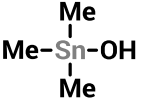
4.1.3. Organiczne i nieorganiczne związki germanu

	tetrachlorogermanan	Merck
	chlorotrimetylogermanan	ABCR

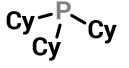
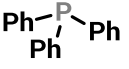
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	dichlorodimetylogermanan	ABCR
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{Ge}-\text{Cl} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	chlorotrietylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	dichlorodietyllogermanan	ABCR
$\begin{array}{c} \text{Bu} \\ \\ \text{Bu}-\text{Ge}-\text{Cl} \\ \\ \text{Bu} \end{array}$	tributylochlorogermanan	ABCR
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Ge}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	trichlorowinylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Cl}-\text{Ge}- \\ \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	chlorodimetylowinylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}-\text{Ge}- \\ \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	trimetylowinylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{Ge}- \\ \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	trietylowinylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \diagup-\text{Ge}-\diagdown \\ \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	dietylodiwinylogermanan	
$\begin{array}{c} \text{Bu} \\ \\ \text{Bu}-\text{Ge}- \\ \\ \text{Bu} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	tributylowinylogermanan	

4.1.4. Związki cynoorganiczne

$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	chlorotrietylostannan	ABCR
$\begin{array}{c} \text{Bu} \\ \\ \text{Bu}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \\ \text{Bu} \end{array}$	tributylochlorostannan	Sigma-Aldrich
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{Sn}- \\ \\ \text{Et} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	trietylowinylostannan	

	tributyłowinylostannan	
	trimetylohydroksystannan	Strem

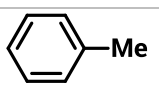
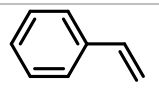
4.1.5. Związki fosforoorganiczne

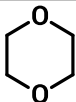
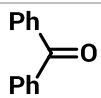
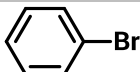
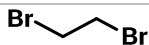
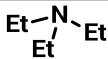
	tricykloheksylofosfina	ABCR
	trifenylofosfina	Merck

4.1.6. Związki magnezoorganiczne

Et—MgBr	bromek etylomagnezowy	
Bu—MgBr	bromek butylomagnezowy	
Ph—MgBr	bromek fenylomagnezowy	
	bromek winylomagnezowy (1 M, w THF)	Sigma-Aldrich

4.1.7. Związki organiczne (w tym rozpuszczalniki)

n-C₅H₁₂	n-pentan	Chempur
n-C₆H₁₂	n-heksan	Chempur
C₆H₁₂	eter naftowy	P.O.Ch Gliwice
n-C₁₀H₂₂	dekan	Sigma-Aldrich
n-C₁₂H₂₆	dodekan	P.O.Ch Gliwice
	toluen	Sigma-Aldrich
	styren	Sigma-Aldrich
	cyklookta-1,5-dien	Sigma-Aldrich
Et—O—Et	eter dietylowy	P.O.Ch Gliwice
	tetrahydrofuran	P.O.Ch Gliwice

	1,4-dioksan	Sigma-Aldrich
MeOH	metanol	P.O.Ch Gliwice
EtOH	etanol	P.O.Ch Gliwice
	2-metoksyetanol	Sigma-Aldrich
	propan-2-ol	P.O.Ch Gliwice
	aceton	P.O.Ch Gliwice
	benzofenon	Merck
EtBr	bromek etylu	Sigma-Aldrich
BuBr	bromek butylu	Sigma-Aldrich
	bromek fenylu	Sigma-Aldrich
	1,2-dibromoetan	Sigma-Aldrich
	trietyloamina	Sigma-Aldrich
C ₆ D ₆	benzen-d ₆	Sigma-Aldrich
C ₆ D ₅ CD ₃	toluen-d ₈	Sigma-Aldrich
DCCl ₃	chloroform-d ₁	Sigma-Aldrich

4.1.8. Związki nieorganiczne i metale

Na	sód	Merck
Mg	magnez	Sigma-Aldrich
Zn	cynk	P.O.Ch Gliwice
	woda	
MgSO ₄	siarczan(VI) magnezu	P.O.Ch Gliwice
NH ₄ Cl	chlorek amonu	Sigma-Aldrich
NaH	wodorek sodu	Sigma-Aldrich
CaH ₂	wodorek wapnia	Sigma-Aldrich
CuCl	chlorek miedzi(i)	Sigma-Aldrich
CuI	jodek miedzi(i)	Sigma-Aldrich
CuCN	cyjanek miedzi(i)	Sigma-Aldrich

HCl_(aq)	kwask solny	P.O.Ch Gliwice
NaOH	wodorotlenek sodu	P.O.Ch Gliwice
KOH	wodorotlenek potasu	P.O.Ch Gliwice

4.1.9. Sole i związki kompleksowe rutenu

RuCl₃·nH₂O	hydrat „chlorku rutenu(III)”	Lancaster
[RuCl₂(COD)]_n	poli-[dichloro(η^4 -1,5-cyklooktadien)ruten(II)]	
Ru₃(CO)₁₂	dodekakarbonyltriruten(0)	Sigma-Aldrich
Ru(CO)₃(PPh₃)₂	trikarbonylbis(trifenylfosfina)ruten(0)	
Ru(COD)(COT)	(η^4 -1,5-Cyklooktadien)(η^6 -1,3,5 cyklooktatrien)ruten(0)	
RuHCl(CO)(PCy₃)₂	chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)	
RuHCl(CO)(PPh₃)₃	chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)ruten(II)	

4.1.10. Gazy

He	hel	Messer
N₂	ciekły azot	Linde Gas
Ar	argon	Messer

4.1.11. Inne materiały

MS 3A, 4A i 5A	sita molekularne	Sigma-Aldrich
SiO₂, 60A, 70-230 mesh	żel krzemionkowy	Sigma-Aldrich

4.2. Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych

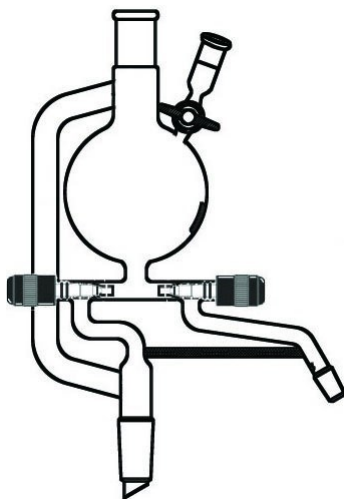
Oczyszczanie, osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników oraz reagentów stosowanych w pracy wykonano wykorzystując standardowe procedury opisane w literaturze [151].

4.2.1. Rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki takie jak pentan, heksan, toluen oraz eter dietylowy i tetrahydrofuran osuszono i odtleniono wykorzystując linię rozpuszczalnikową MB-SPS-800. Do większości syntez rozpuszczalniki eterowe wykorzystywane były bezpośrednio od razu po pobraniu odpowiedniej ilości z aparatury. Rozpuszczalniki węglowodorowe, jeśli nie były użyte od razu po pobraniu, przechowywano nad sitami molekularnymi typu 4A.

1,4-dioksan oczyszczono przez ogrzewanie w temperaturze wrzenia nad drutem sodowym w przepływie argonu z dodatkiem benzofenonu, do uzyskania trwałej niebieskofioletowej barwy rodnika ketylowego. Metanol i etanol przygotowano przez wstępne wysuszenie nad MgSO_4 , sączenie a następnie ogrzewanie nad wodorkiem wapnia i destylację w atmosferze argonu, a następnie umieszczono je w naczyniach Schlenka nad sitami molekularnymi 3A.

Oczyszczane w ten sposób reagenty destylowano przy wykorzystaniu specjalnej nasadki do zbierania rozpuszczalników (*ang.* solvent still) (Ryc. 124).



Ryc. 124

4.2.2. Rozpuszczalniki deuterowane

Benzen- d_6 oraz toluen- d_8 osuszono nad sitami molekularnymi typu 5A i odtleniono przy wykorzystaniu techniki zamrożenie-próżnia-stopienie-argon. Proces ten powtórzono kilkakrotnie.

Deuterowany chloroform (przechowywany nad blaszkami srebra) pobrano z opakowania handlowego i osuszono nad sitami molekularnymi typu 5A i odtleniono przy wykorzystaniu techniki zamrożenie-próżnia-stopienie-argon. Wszystkiego rozpuszczalniki deuterowane przechowywano w naczyniach Schlenka zaopatrzonych w teflonowe krany typu Rotaflo (Ryc. 126).

4.2.3. Trietyloamina

Trietyloaminę (700 mL) umieszczono w litrowej kolbie kulistej zaopatrzonej w nasadkę do destylacji w atmosferze argonu (Ryc. 124). Jako czynnik osuszający użyto około 5 g wodoru wapnia. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 48 godzin w atmosferze gazu obojętnego, a następnie oddestylowano i przechowywano w naczyniu Schlenka.

4.2.4. Chlorosilany, chlorgermanany i chlorostannany

Handlowe chlorosilany oczyszczono na drodze standardowej destylacji w atmosferze argonu pod ciśnieniem atmosferycznym bądź destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem typu „z kolby do kolby”; chlorgermanany i chlorostannany użyto bezpośrednio z opakowań handlowych.

4.3. Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych

4.3.1. Analiza elementarna

Procentową zawartość pierwiastków w syntezowanych związkach chemicznych wyznaczono przy pomocy aparatu Carlo Erba EA 1108. Analizowane próbki umieszczono w szklanych kapilarkach, które po zatopieniu umieszczano w aparacie.

4.3.2. Analiza spektroskopowa

4.3.2.1. Spektroskopia NMR

Widma spektroskopowe ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{31}P NMR rejestrowano stosując spektrometry Varian Mercury XL 300, Varian Gemini 300 oraz Bruker Ultra Shield 600 i 400. Widma spektroskopowe ^{29}Si NMR rejestrowano przy pomocy spektrometru Varian Avance 600 techniką transferu polaryzacji INEPT. Wszystkie pomiary wykonano w próbkach NMR o średnicy 5mm. W badaniach NMR jako rozpuszczalniki stosowano benzen- d_6 , toluen- d_8 oraz chloroform- d_1 . Widma związków wykonywane były w temperaturze pokojowej. Jako wzorce stosowano – w przypadku ^1H , ^{13}C NMR sygnały pochodzące od resztkowych ilości niezdeuterowanego rozpuszczalnika, dla ^{29}Si NMR tetrametylosilan, natomiast dla ^{31}P NMR – 85% H_3PO_4 .

4.3.2.2. Spektroskopia FT-IR

Widma FT-IR rejestrowano stosując spektrometr próżniowy FT-IR Bruker IFS 66v/S; źródło promieniowania – globar (pręt wykonany z SiC); detektor: TDGS; interferometr Michelsona z beamsplitterem KBr lub CaF₂; rozdzielczość: 2 cm⁻¹.

4.3.3. Spektrometria mas

Analiza germasilsekwioxanowych kompleksów rutenu została wykonana za pomocą spektrometru Synapt G2-S (Waters) wyposażonego w źródło jonów electrospray oraz kwadрупulowy detektor masowy TOF. Jako rozpuszczalniki wykorzystano mieszaninę izopropanol/acetonitryl. Analiza winylogermasilsekwioxanów została wykonana za pomocą spektrometru Synapt G2-S (Waters) wyposażonego w źródło jonów ASAP (Atmospheric Solids Analysis Probe) and kwadрупulowy detektor masowy TOF.

Pomiary zostały wykonane przez mgra Grzegorza Spólnika z Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie.

4.3.4. Analiza chromatograficzna

4.3.4.1. Chromatografia gazowa (GC)

Kontrolę czystości reagentów oraz analizę mieszanin poreakcyjnych przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Analizę jakościową wykonano przez porównanie czasów retencji badanych substancji z odpowiednimi wartościami dla wzorców dostępnych w sprzedaży lub specjalnie spreparowanych dla potrzeb pracy. Analizę ilościową prowadzono w oparciu o pomiar pola powierzchni pików. W badaniach ilościowych stosowano wzorzec wewnętrzny – dekan lub dodekan. Analizę wykonano na chromatografie gazowym Varian 3300CX.

Parametry analizy:

- *kolumna*: megabore HP – 130m (Hewlett Packard)
- *detektor*: TCD
- *gaz nośny*: hel

Dla prowadzonych badań ustalono następujące parametry pomiaru:

- *temperatura początkowa*: 50°C
- *temperatura końcowa*: 300°C
- *przyrost temperatury w czasie*: 12°C / min.

- *czas w temperaturze początkowej*: 3 min.
- *temperatura komory nastrzykowej*: 220°C
- *temperatura detektora*: 240°C
- *czas analizy*: 36 min.

4.3.4.2. Chromatografia gazowa z detekcją masową (GC/MS)

Identyfikację produktów, otrzymanych w syntezach i testach katalitycznych przeprowadzono wykorzystując chromatografię gazową z detekcją masową (GC-MS). Analizę GC-MS wykonywano na chromatografie Varian 3300.

Parametry analizy:

- *kolumna*: kolumna kapilarna o długości 30 m, typu DB-1 firmy Resteck
- *spektroskop*: spektroskop Finnigan MAT 800
- *gaz nośny*: hel
- *temperatura*: programowana w zależności od potrzeb analizy

Identyfikacji dokonywano przez porównanie uzyskanego widma masowego z widmami wzorców, posiadanymi w bazie danych lub na podstawie analizy fragmentacji masowej danego związku.

4.3.4.3. Sposób obliczania konwersji substratów i wydajności produktów reakcji

Na podstawie analiz wykonanych przed i po reakcji obliczano konwersję substratów, wydajność i selektywność produktów. Do obliczeń wykorzystywano następujące wzory:

- wzór na obliczanie konwersji substratów (**K**):

$$K = 1 - \frac{P'_A \cdot P_S}{P_A \cdot P'_S}$$

P'_A – pole powierzchni substratu A po reakcji

P_A – pole powierzchni substratu A przed reakcją

P'_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego po reakcji

P_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego przed reakcją

- wzór na obliczanie selektywności produktu (**S**):

$$S = \frac{P_x}{\sum_{i=1}^n P_{xi}}$$

P_x – pole powierzchni produktu

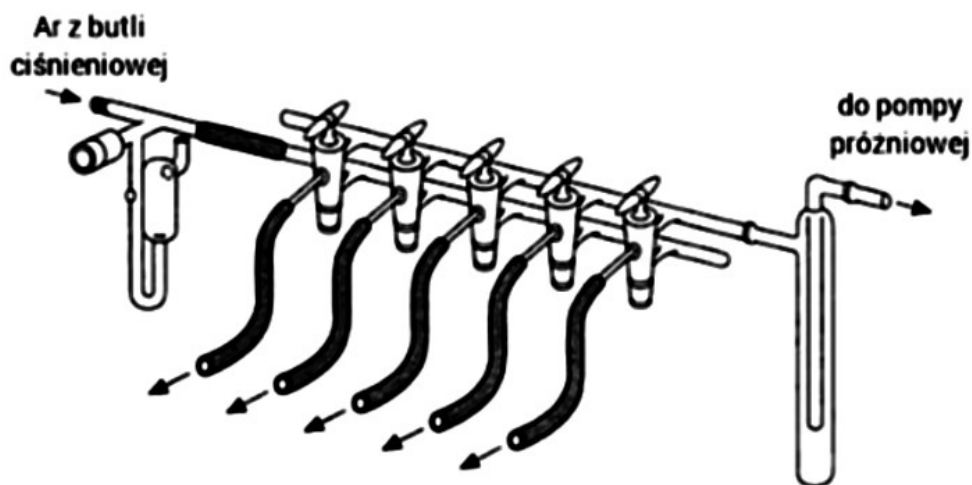
P_{xi} – suma powierzchni pól wszystkich produktów

- wzór na obliczanie wydajności produktu (**W**):

$$W = K \cdot S \cdot 100\%$$

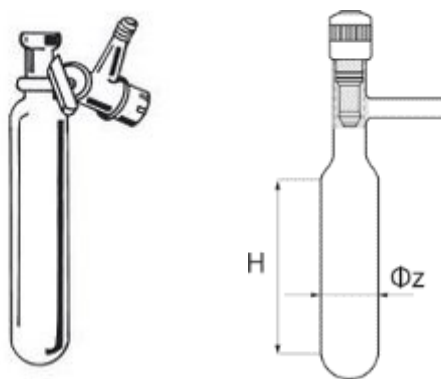
4.4. Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego

Z uwagi na reaktywność wielu stosowanych w trakcie badań związków metaloorganicznych i organicznych względem wilgoci oraz tlenu, wszelkie manipulacje z ich udziałem prowadzono z wykorzystaniem linii próżniowo-gazowej (tzw. linii Schlenka) (Ryc. 125). Jako gaz obojętny stosowano argon klasy 5.0.



Ryc. 125

Oprócz standardowego szkła laboratoryjnego w operacjach z reaktywnymi wobec powietrza i wilgoci związkami stosowano naczynia i reaktory Schlenka (zarówno ze standardowymi szlifami męskimi i żeńskim, jak i ze specjalnym kranami teflonowymi typu Rotaflo) (Ryc. 126, str. 68).



Ryc. 126

W niektórych przypadkach jako naczynia reakcyjne używane były szklane ampuly, które na czas prowadzenia reakcji były zatapiane. W przypadku badań katalitycznych i stechiometrycznych prowadzonych w oparciu o spektroskopię NMR, wykorzystano fiołki NMR z kranami Rotaflo (tzw. probówki NMR Younga) (Ryc. 127).



Ryc. 127

4.5. Analiza rentgenograficzna

Dla kompleksów **1** i **2** (Ryc. 192 i 193) intensywność refleksów mierzono przy użyciu promieniowania MoK_α , ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) w temperaturze 100(1) K za pomocą techniki ω -scan, na czterokołowym dyfraktometrze Agilent Technologies Xcalibur wyposażonym w detektor Eos ze źródłem promieniowania MoK_α . Temperaturę kontrolowano przy pomocy urządzenia Oxford Instruments Cryosystem device. Dla kompleksu **3** (Ryc. 194) intensywność refleksów mierzono przy użyciu promieniowania CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) w temperaturze 295(2) K za pomocą techniki ω -scan, na czterokołowym dyfraktometrze Agilent Technologies Supernova wyposażonym w detektor Atlas ze źródłem promieniowania CuK_α . Dokładne parametry komórek elementarnych za pomocą metody najmniejszych kwadratów dla 17270 (**1**), 7760 (**2**) or 10614 (**3**) refleksów o największej intensywności. Obliczenia wykonano w programie WinGX. Struktury rozwiązano w programach ShelXD (**1**, **2**) oraz SIR92 (**3**) oraz udokładniano pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów przy pomocy programu SHELXS97.

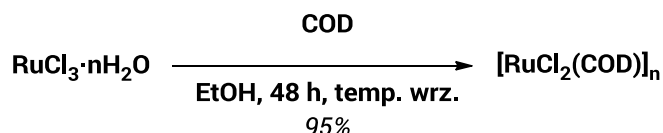
Pomiary oraz obliczenia zostały wykonane przez mgra Mikołaja Pyziaka z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

4.6. Preparatyka substratów i katalizatorów

4.6.1. Preparatyka kompleksów rutenu

4.6.1.1. Poli-[dichloro(η^4 -1,5-cyklooktadien)ruten(II)]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:

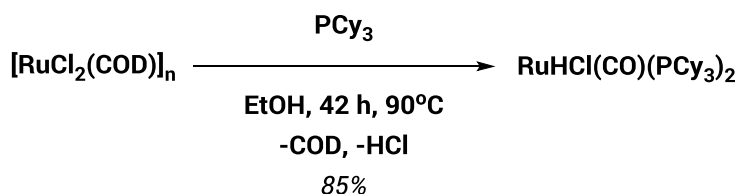


Ryc. 128

W dwuszyjnej kolbie o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zakończoną nasadką do wprowadzania gazu wraz z płuczką Zajcewa, umieszczono 2.4 g (9.2 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 50 mL osuszonego i odtlenionego etanolu oraz wkroplono 2.82 mL (23.0 mmol) świeżo przedestylowanego 1,5-cyklooktadienu. Uzyskaną mieszaninę ogrzewano w przepływie argonu w temperaturze wrzenia przy intensywnym mieszaniu przez 48 godzin. Po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu układu z roztworu wytrącił się brązowy osad, który przesączono na lejku Schotta (spiek G4) podłączonym do pompy membranowej. Otrzymany kompleks przemywano na przemian etanolem (cztery razy po 15-20 mL), wodą (trzy razy po 10 mL) i eterem (dwa razy po 15 mL), a później suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku reakcji uzyskano 2.45 g kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]_n$, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom rutenu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR [153].

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 1.24 (m, 4H, CH_2); 1.94 (m, 4H, CH_2); 4.32 (m, 4H, $=\text{CH}$).

4.6.1.2. Chlorohydrydokarbonylbis(tricykloheksylofosfina)ruten(II)



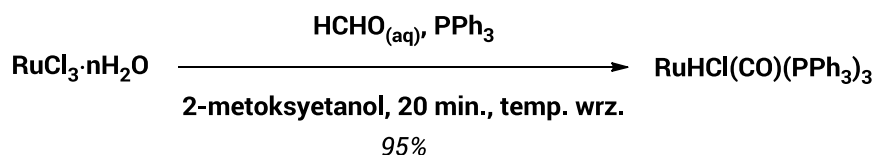
Ryc. 129

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 mL, które wcześniej przez godzinę wygrzewano pod próżnią w temperaturze 200°C , zaopatrzonym w dipol magnetyczny, umieszczono 1.0 g (3.57 mmol) kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 2.05 g (7.32 mmol) tricykloheksylofosfiny oraz 40 mL osuszonego i odtlenionego etanolu (wszystkie operacje wykonano w atmosferze argonu).

Uzyskaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze 90°C przez 42 godziny. Barwa roztworu zmieniała się od brązowej, przez czerwoną, do pomarańczowej. Po zakończeniu reakcji całość schłodzono do temperatury pokojowej - wytrącił się jasnożółty drobnokrystaliczny osad. Nadmiar etanolu wraz z cyklooktadienem zdekantowano, a resztę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Kompleks dwukrotnie przemywano na przemian etanolem (15 mL) i schłodzonym eterem dietylowym (15 mL), po czym lotne pozostałości usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 2.54 g preparatu, co stanowiło 85% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom metalu. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{31}P NMR [154].

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): -24.16 (t, Ru-H); 1.26-1.54, 1.72-2.02 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); 2.32-2.57 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 27.20 (*p*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); 28.35 (*o*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); 30.45 (*m*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); 34.96 (t, $J = 9.6\text{Hz}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$); 202.10 (t, $J_{\text{PC}} = 13.6\text{Hz}$, CO); ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 44.85 (s, 2PCy_3).

4.6.1.3. Chlorohydrydokarbonyltris(trifenylfosfina)ruten(II)



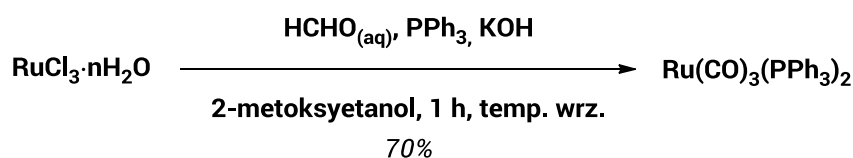
Ryc. 130

W trójszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania gazu i płuczką Zajcewa oraz dipol magnetyczny, umieszczono 150 mL 2-metoksyetanolu, który odtleniono ogrzewając pod stałym przepływem argonu (20 minut). Po obniżeniu temperatury do około 50°C pobrano 25 mL rozpuszczalnika, w którym rozpuszczono 0.52 g (2.0 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Do kolby z pozostałą ilością 2-metoksyetanolu wprowadzono 3.2 g (12.2 mmol) trifenylfosfiny i ogrzano do temperatury wrzenia. Po 10 minutach do wrzącego roztworu fosfiny dodano przygotowany wcześniej roztwór $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w 2-metoksyetanolu oraz 40 mL formaliny ($\text{HCHO}_{(\text{aq})}$, 40%). Mieszaninę następnie ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 20 minut, po czym pozostawiono do ostygnięcia. Wytrącony osad odsączono i przepłukano kolejno: etanolem (dwa razy po 10 mL), wodą (trzy razy po 10 mL), metanolem (dwa razy po 10 mL) i heksanem (20 mL). Po przemyciu otrzymany kremowo-biały osad wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 1.82 g preparatu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na atom metalu.

Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT IR oraz pomiaru temperatury topnienia [155].

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): -6.63 (dt, Ru-H), 6.95-7.80 (2m, 45H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$);
 ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 12.75 (s, PPh_3), 39.43 (d, 2PPh_3); FT IR (Nujol, cm^{-1}): 1912 (n, CO),
 2030 (n, RuH); Temperatura topnienia: 209-211°C.

4.6.1.4. Trikarbonylbis(trifenylfosfina)ruten(0)

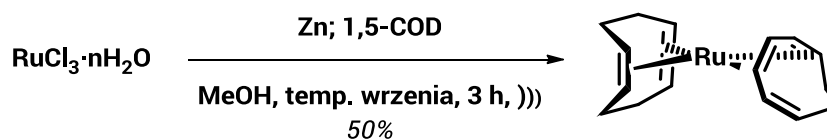


Ryc. 131

Do kolby wprowadzono 150 mL 2-metoksyetanolu i ogrzewano w temperaturze wrzenia w strumieniu argonu przez około 30-40 min. Po ochłodzeniu, pobrano 60 mL 2-metoksyetanolu, a następnie połowę z tej ilości przeniesiono do kolby stożkowej i dodano 0.39 g (1.5 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Drugą połowę umieszczono w kolbie trójszyjnej na 100 mL, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną oraz płuczkę Zajcewa, dodano 0.6 g KOH i ogrzewano w przepływie argonu w temperaturze wrzenia. W pozostałej objętości 2-metoksyetanolu rozpuszczono 2.37 g (9 mmol) PPh_3 i ogrzewano w temperaturze wrzenia. Do wrzącego, intensywnie mieszanego roztworu PPh_3 dodano szybko zimny roztwór $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 30 mL gorącego 40% roztworu HCHO oraz gorący roztwór KOH. Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze wrzenia jeszcze przez jedną godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono na gorąco, a przesącz schłodzono do temperatury ok. 0°C. Wydzielony kremowy osad przesączono na lejku Schotta (spiek G4). Osad przepłukano kolejno 2-metoksyetanolem (trzy razy po 10 mL), etanolem (dwa razy po 10 mL, wodą (trzy razy po 10 mL) i ponownie etanolem (dwa razy po 10 mL). Otrzymany kompleks osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność: ok. 70%. [156a]. Związek zidentyfikowano na podstawie spektroskopii ^{31}P NMR oraz FT IR [156b].

^{31}P NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 55.43 (s), FT IR (Nujol, cm^{-1}): 1895 (n, CO).

4.6.1.5. (η^4 -1,5-Cyklooktadien)(η^6 -1,3,5-cyklooktatrien)ruten(0)



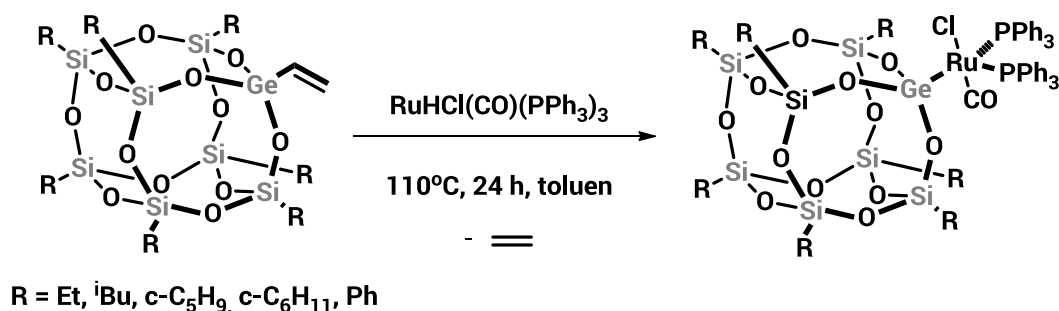
Ryc. 132

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, płuczkę Zajcewa oraz wkraplacz, umieszczono 18 mL absolutnego metanolu, 45 mL COD oraz 17.03 g pyłu cynkowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia w atmosferze argonu. W tym czasie przygotowano 15 mL roztworu $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2 g, 7.6 mmol) w metanolu, który następnie umieszczono we wkraplaczu. Roztwór $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wkraplano powoli do mieszaniny reakcyjnej, przy jednoczesnej sonikacji układu. Mieszaninę ogrzewano przez trzy godziny w temperaturze 70°C intensywnie mieszając i poddając sonikacji. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę pozostawiono na pół godziny, a następnie przeniesiono za pomocą cannuli do naczynia Schlenka o pojemności 500 mL. Pozostały w kolbie szary osad przemyto metanolem (cztery razy po 20 mL). Przesącz połączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Powstały żółtawy osad suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez noc. Surowy produkt przemyto pentanem, a ekstrakt zatężono i oczyszczono na kolumnie załadowanej wyprażonym i odtlenionym Al_2O_3 , stosując pentan i heksan jako eluenty. Z oczyszczonej, żółtej frakcji, odparowano pentan, otrzymując w ten sposób żółty proszek. Wydajność: 50%. Identyfikacja: analiza ^1H NMR [157].

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 0.90 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.22 (m, 8H), 2.92 (m, 4H), 3.79 (m, 2H), 4.78 (m, 2H), 5.22 (dd, 2H).

4.6.2. Germasilseskwioxanowe kompleksy rutenu

Wszystkie germasilseskwioxanowe kompleksy rutenu otrzymano według schematu reakcji podanego na Ryc. 133.

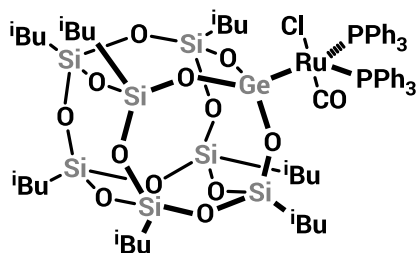


Ryc. 133

4.6.2.1. Chloro(heptaizobutylogermasilseskwioksano)karbonyl

bis(trifenylfosfina)ruten(II)

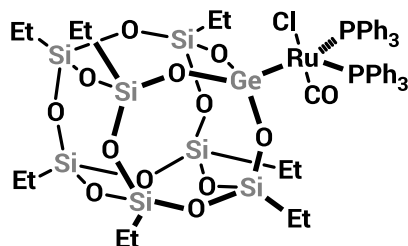
W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL ze szlifem żeńskim 29/32 (uprzednio wygrzanym pod próżnią w temperaturze 200°C), zaopatrzonym w dipol magnetyczny, umieszczono w atmosferze argonu $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz winylogermaheptaizobutylosilseskwioksan (0.186 g, 0.21 mmol); całość rozpuszczono w ok. 20 mL osuszonego i odtlenionego toluenu. Mieszaninę ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 110°C w czasie 24 godzin. W trakcie ogrzewania, mieszanina reakcyjna zmieniła barwę na pomarańczową. Po zakończeniu reakcji układ schłodzono, a następnie całkowicie odparowano toluen pod zmniejszonym ciśnieniem. Do surowego produktu dodano następnie ok. 5 mL heksanu na skutek czego wytrącił się żółty osad kompleksu. Heksan zdekantowano, a czynność tę powtórzono dwukrotnie w celu dokładnego oczyszczenia preparatu. Uzyskany żółty proszek dokładnie osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 0.27 g kompleksu (Wydajność izolacyjna: 85%).



Ryc. 134

$^1\text{H NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm): 0.77-0.97 (m, 14H, CH_2), 0.98-1.37 (m, 42H, CH_3), 1.99-2.26 (m, 7H, CH), 6.69-7.14 (m, 18H, Ph), 7.67-7.85 (m, 12H, Ph); **$^{13}\text{C NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm):** 23.84-24.03 (CH_2), 25.64-25.80 (CH), 25.89-26.08 (CH_3) 128.46, 128.56, 131.95 (d, $J = 2.7$ Hz), 132.07, 132.15, 132.97; **$^{29}\text{Si NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** -67.85, -68.75, -70.32; **$^{31}\text{P NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** 37.47; **IR (ν , cm^{-1}):** 1951.77 (CO); **MS (ESI):** m/z (%): 1551.30 (35), 1552.30 (49), 1553.30 (60), 1554.30 (97), 1555.30 (86), 1556.30 (100), 1557.30 (82), 1558.30 (70), 1559.30 (52), 1560.29 (29); **HRMS (ESI): dla $\text{C}_{65}\text{H}_{94}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** obl. 1556.2997; wyzn.: 1556.2979; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{65}\text{H}_{94}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** C: 50.33, H: 6.11; wyzn.: C: 50.27; H: 6.15.

4.6.2.2. Chloro(heptaetylogermasilseskwioksano)karbonyl bis(trifenylfosfina)ruten(II)

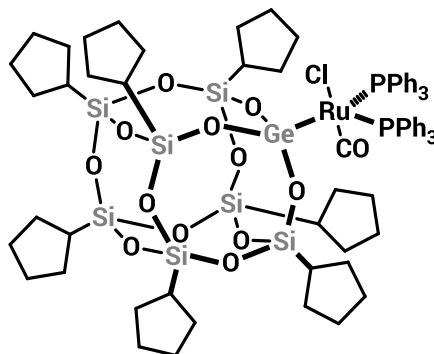


Ryc. 135

Kompleks z podstawnikami etylowymi otrzymano według procedury analogicznej dla kompleksu izobutylowego, wykorzystując następujące ilości reagentów: $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz winyloheptaetylogermasilseskwioksan (0.145 g, 0.21 mmol). Uzyskano 0.25 g kompleksu w postaci żółtego proszku. (Wydajność izolacyjna: 89%).

$^1\text{H NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm): 0.17 (q, 6H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_3CH_2^-), 0.56-0.62 (m, 8H, CH_3CH_2^-), 0.67 (t, 9H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_3CH_2^-), 0.95-1.03 (m, 12H, CH_3CH_2^-), 7.29-7.41 (m, 12H, Ph), 7.50-7.62 (m, 18H, Ph); **$^{13}\text{C NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm):** 4.51, 4.88, 6.79, 6.86, 128.44 (t, $J = 5.0$ Hz), 130.30, 131.95 (d, $J = 1.8$ Hz), 132.07, 132.14, 134.59 (t, $J = 6.0$ Hz); **$^{29}\text{Si NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** -65.64, -66.44, -68.42; **$^{31}\text{P NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** 38.68; **IR (ν , cm^{-1}):** 1941.15 (CO); **MS (ESI):** 1355.08 (25), 1356.08 (49), 1357.08 (63), 1358.07 (94), 1359.07 (86), 1360.07 (100), 1361.08 (72), 1362.08 (61), 1363.08 (35); **HRMS (ESI) dla $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** obl. 1360.0806; wyzn.: 1360.075; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** C: 45.21, H: 4.91; wyzn.: C: 45.21, H: 4.89.

4.6.2.3. Chloro(heptacyklopentylogermasilseskwiksano)karbonyl
bis(trifenylfosfina)ruten(II)

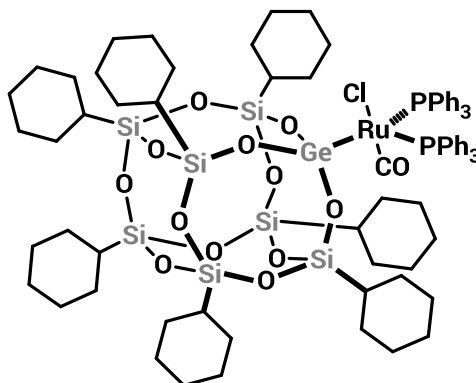


Ryc. 136

Kompleks z podstawnikami cyklopentylowymi otrzymano według procedury analogicznej dla kompleksu izobutyłowego, wykorzystując następujące ilości reagentów: $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz winyloheptacyklopentylogermasilseskwiksano (0.204 g, 0.21 mmol). Uzyskano 0.31 g kompleksu w postaci żółtego proszku. (Wydajność izolacyjna: 90%).

$^1\text{H NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm): 0.98-1.34 (m, 7H, cyclopentyl-CH), 1.39-2.15 (m, 56H, cyclopentyl- CH_2), 6.61-7.13 (m, 18H, Ph), 7.26-7.93 (m, 12H, Ph); **$^{13}\text{C NMR}$ (DCCl_3 , δ , ppm):** 23.17, 23.25, 23.92, 23.93, 23.97, 25.73, 25.80, 25.94, 128.46 (t, $J = 5.0$ Hz), 130.30, 130.75, 130.93, 131.11, 131.95 (d, $J = 2.6$ Hz), 132.08, 132.16, 134.65 (t, $J = 5.9$ Hz); **$^{29}\text{Si NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** -67.86, -68.67, -70.34; **$^{31}\text{P NMR}$: (DCCl_3 , δ , ppm):** 38.48; **IR (ν , cm^{-1}):** 1962.30 (CO); **MS (ESI):** 1419.23 (51), 1636.30 (54), 1637.29 (64), 1638.29 (82), 1639.30 (87), 1640.30 (100), 1641.30 (85), 1642.30 (67); **HRMS (ESI) dla $\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** obl.: 1640.2997; wyzn.: 1640.2972; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** C: 52.88, H: 5.79; wyzn.: C: 52.11, H: 5.87.

4.6.2.4. Chloro(heptacykloheksylogermasilseskwioksano)karbonyl
bis(trifenylfosfina)ruten(II)

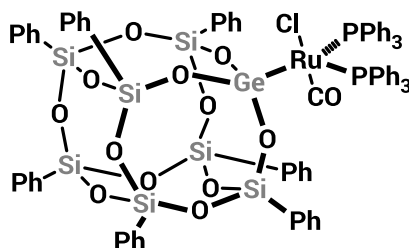


Ryc. 137

Kompleks z podstawnikami cykloheksylowymi otrzymano według procedury analogicznej dla kompleksu izobutyłowego, wykorzystując następujące ilości reagentów: $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz winyloheptacykloheksylogermasilseskwioksan (0.225 g, 0.21 mmol). Uzyskano 0.33 g kompleksu w postaci żółtego proszku. (Wydajność izolacyjna: 87%).

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.7-1.88 (m 77H, C_6H_{11}), 7.27-7.51 (m, 18H, Ph), 7.52-7.73 (m, 12H, Ph);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 23.22-23.92 (cyclohexyl-CH), 26.68-27.76 (cyclohexyl- CH_2), 128.47, 128.56, 130.23, 131.95 (d, $J = 2.7$ Hz), 132.08, 132.15, 132.96, 133.67, 133.82, 134.77 (t, $J = 5.9$ Hz); **^{29}Si NMR: (CDCl_3 , δ , ppm):** -67.00, -69.36, -71.34; **^{31}P NMR: (CDCl_3 , δ , ppm):** 39.48;
IR (ν , cm^{-1}): 1955.48 (CO); **MS (ESI):** 1732.41 (13), 1733.41 (26), 1734.41 (41), 1735.41 (57), 1736.41 (79), 1737.41 (85), 1738.41 (100), 1739.41 (84), 1740.41 (68), 1741.42 (45), 1742.41 (30), 1743.40 (14); **HRMS (ESI) dla $\text{C}_{79}\text{H}_{108}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** obl. 1738.4093; wyzn.: 1738.4131;
Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{79}\text{H}_{108}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$: C: 54.74, H: 6.28; wyzn.: C: 56.51, H: 5.97.

4.6.2.5. Chloro(heptafenylogermasilseskwioksano)karbonyl
bis(trifenylfosfina)ruten(II)

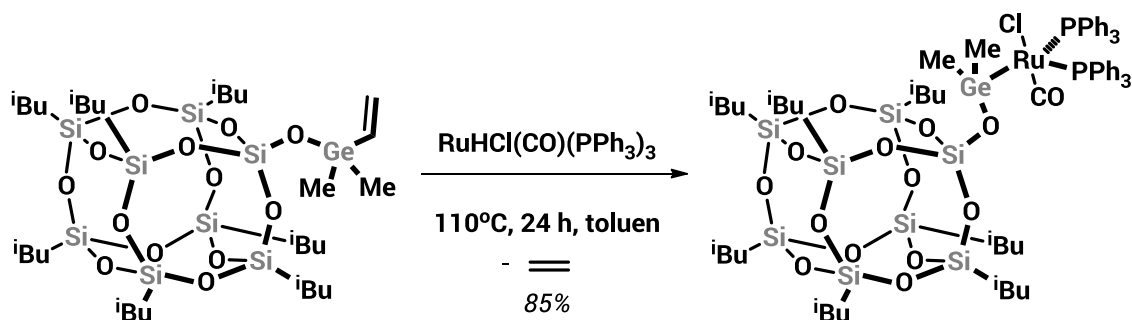


Ryc. 138

Kompleks z podstawnikami fenylowymi otrzymano według procedury analogicznej dla kompleksu izobutyłowego, wykorzystując następujące ilości reagentów: $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz winyloheptafenylogermasilseskwioksan (0.22 g, 0.21 mmol). Uzyskano 0.32 g kompleksu w postaci żółtego proszku. (Wydajność izolacyjna: 90%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6.70-7.99 (m, 65H, Ph); **$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm):** 128.39 (t, $J = 5.0$ Hz), 128.46, 128.72, 130.22, 131.94 (d, $J = 2.7$ Hz), 132.08, 132.16, 133.67, 133.83, 134.76 (t, $J = 6.0$ Hz); **$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm):** -66.21, -67.18, -69.12; **$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm):** 39.50; **IR (ν , cm^{-1}):** 1953.78 (CO); **MS (ESI): m/z (%):** 1693.09 (49), 1694.09 (78), 1695.09 (85), 1696.08 (100), 1697.08 (80), 1698.08 (76), 1699.09 (39); **HRMS (ESI) dla $\text{C}_{79}\text{H}_{66}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** obl. 1696.0806; wyzn.: 1696.0844; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{79}\text{H}_{66}\text{ClGeO}_{13}\text{P}_2\text{RuSi}_7$:** C: 56.11, H: 3.93; wyzn.: C: 55.08, H: 4.47.

4.6.2.6. Chloro((dimetylogermoksy)heptaizobutylosilseskwiksano)karbonylbis
(trifenylfosfina)ruten(II)



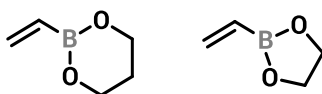
Ryc. 139

Schemat syntezy kompleksu z atomem germanu będącym fragmentem ugrupowania germoksylogowego przedstawiono na Ryc. 139. Preparatyka tego związku jest analogiczna jak dla kompleksów germasilseskwiksanowych rutenu. Wykorzystano następujące ilości reagentów: $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ (0.2 g, 0.21 mmol) oraz (dimetylowinylogermoksy)germasilseskwiksano (0.202 g, 0.21 mmol). Uzyskano 0.29 g kompleksu w postaci żółtego proszku. (Wydajność izolacyjna: 85%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0.50 (s, 6H, $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$), 0.54-0.65 (m, 14H, CH_2), 0.81-1.07 (m, 42H, CH_3), 1.80-1.92 (m, 7H, CH), 7.30-7.97 (m, 30H, Ph); **$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm):** 13.39 ($-\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$), 22.28-22.60 (CH_2), 23.68-23.90 (CH), 25.66-25.77 (CH_3), 128.13 (t, $J = 4.8$ Hz), 128.46, 128.56, 131.94 (d, $J = 2.7$ Hz), 132.08, 132.15, 134.45, 134.60, 134.70 (t, $J = 6.0$ Hz); **$^{29}\text{Si NMR}$: (CDCl_3 , δ , ppm):** -66.73, -67.73, -67.83; **$^{31}\text{P NMR}$: (CDCl_3 , δ , ppm):** 35.33; **IR (ν , cm^{-1}):** 1932.52 (CO); **MS (ESI):** 1624.32 (19), 1625.32 (29), 1626.32 (48), 1627.32 (58), 1628.32 (82), 1629.32 (88), 1630.32 (100), 1631.32 (82), 1632.32 (68), 1633.32 (50), 1634.32 (31), 1635.31 (20); **HRMS (ESI) dla $\text{C}_{67}\text{H}_{100}\text{ClGeO}_{14}\text{P}_2\text{RuSi}_8$:** obl. 1630.3185; wyzn.: 1630.3219; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{67}\text{H}_{100}\text{ClGeO}_{14}\text{P}_2\text{RuSi}_8$:** C: 49.51, H: 6.20; wyzn.: C: 49.33, H: 6.58.

4.6.3. Preparatyka związków boroorganicznych

4.6.3.1. Cykliczne estry kwasu winyloboronowego

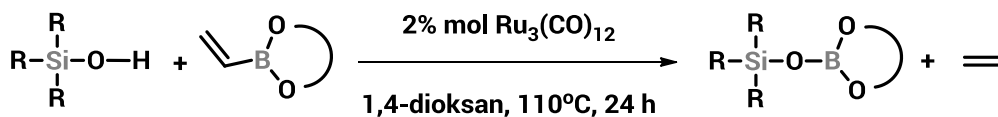


Ryc. 140

2-Winylo-1,3,2-dioksaborinan oraz 2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (Ryc. 140) zsyntezowano na podstawie preparatyki opisaney w literaturze [58, 71].

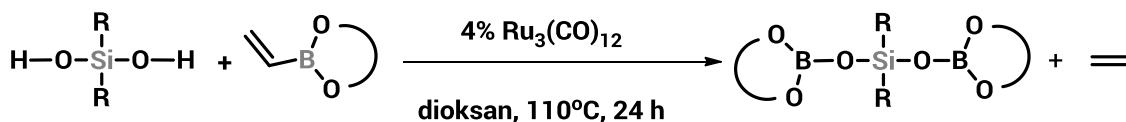
4.6.3.2. Borasiloksany

Katalityczną reakcję O-borylowania silanoli przeprowadzono według schematu podanego na Ryc. 141.



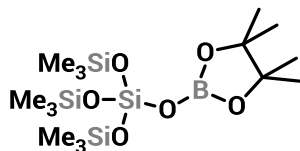
Ryc. 141

W przypadku O-borylowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli reakcję przeprowadzono według schematu podanego na Ryc. 142.



Ryc. 142

4.6.3.2.1. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)tris(trimetylosiloksy)siloksan



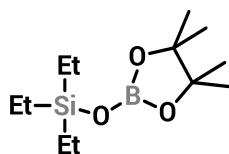
Ryc. 143

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.01 g, 0.016 mmol) oraz dipol magnetyczny umieszczono w reaktorze Schlenka o pojemności 25 mL w atmosferze argonu. Do układu dodano ok. 1 mL 1,4-dioksanu, a następnie wprowadzono 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.2 mL, 1.18 mmol) oraz tris(trimetylosiloksy)silanol (0.2 mL, 0.59 mmol). Do tak utworzonej mieszaniny dodano jeszcze 9 mL 1,4-dioksanu, a następnie układ zmknięto i ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze

110°C przy intensywnym mieszaniu. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość rozpuszczono w niewielkiej ilości heksanu. Produkt (Ryc. 143) oczyszczono i oddzielono od katalizatora na krótkiej kolumnie wypełnionej żel krzemionkowym, jako eluent wykorzystując mieszaninę heksan/octan etylu (1:1). Otrzymano 0.225 g czystego produktu (wydajność izolacyjna: 90%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.11 (s, 27H), δ = 1.22 (s, 12H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 1.4, 24.7, 82.2; **Analiza elementarna:** C 41.07, H 8.96; wyznaczono: C 40.97, H 8.92; **MS (EI): m/z (%)** = 423 (100), 365 (5), 307 (35), 281 (37), 267 (65).

4.6.3.2.2. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)trietylosiloksan

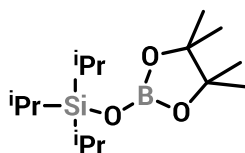


Ryc. 144

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.1., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: Ru₃(CO)₁₂ (0.01 g, 0.016 mmol), 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.26 mL, 1.56 mmol) oraz trietylosilanol (0.12 mL, 0.78 mmol). Otrzymano 0.18 g czystego produktu (wydajność izolacyjna: 90%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.62 (t, 9H), 0.94 (q, 6H), 1.21 (s, 12H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 5.3, 6.4, 24.5, 81.9 ; **Analiza elementarna:** C 55.81, H 10.54; wyznaczono: C 55.76, H 10.49; **MS (EI): m/z (%)** = 243 (20), 229 (5), 187 (45), 147 (90), 83 (100).

4.6.3.2.3. (4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)triizopropylsiloksan



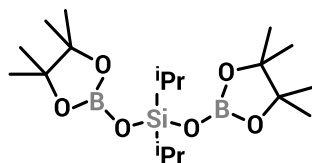
Ryc. 145

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.1., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: Ru₃(CO)₁₂ (0.0037 g, 0.0058 mmol), 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.05 mL, 0.3 mmol) oraz triizopropylsilanol

(0.029 mL, 0.15 mmol). Otrzymano 0.04 g czystego produktu (Ryc. 145) (wydajność izolacyjna: 92%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.06 (br, 21H), 1.22 (s, 12H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 12.3, 17.6, 24.5, 76.5, 77.0, 77.4, 81.9 ; **Analiza elementarna:** C 59.99; H 11.08; wyznaczono: C 59.92; H 10.98; **MS (EI): m/z (%)** = 331 (5), 301 (50), 285 (35), 257 (45), 215 (40).

4.6.3.2.4. Diizopropylobis((4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)oksy)silan

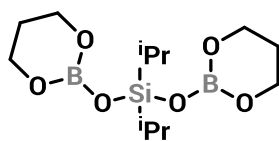


Ryc. 146

Ru₃(CO)₁₂ (0.0022 g, 0.0034 mmol) oraz ⁱPr₂Si(OH)₂ (0.0125 g, 0.084 mmol) umieszczono wraz z małym dipolem magnetycznym w szklanej ampule o pojemności 2 mL w atmosferze argonu. Do układu dodano ok. 0.2 mL 1,4-dioksanu, a następnie wprowadzono 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.057 mL, 0.336 mmol). Do tak utworzonej mieszaniny dodano jeszcze 0.4 mL 1,4-dioksanu, a następnie ampulę wymrożono w ciekłym azocie i zatopiono. Układ ogrzewano przez 24 godziny przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze 110°C. Po zakończeniu reakcji ampulę otwarto, a jej zawartość przeniesiono do kolby kulistej o pojemności 5 mL i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w niewielkiej ilości heksanu. Produkt (Ryc. 146) oczyszczono i oddzielono od katalizatora na krótkiej kolumnie wypełnionej żelalem krzemionkowym, jako eluent wykorzystując mieszaninę heksan/octan etylu (1:1). Otrzymano 0.031 g czystego produktu (Ryc. 146) (wydajność izolacyjna: 90%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.00 (14H), 1.22 (s, 12H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 12.47, 16.55, 24.53, 82.29; **Analiza elementarna:** C 54.02, H 9.57; wyznaczono: C 53.97, H 9.51; **MS (EI): m/z (%)** = 357 (5), 300 (25), 275 (25), 259 (100), 147 (5).

4.6.3.2.5. Bis((1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)oksy)diizopropylosilan

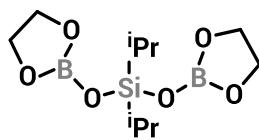


Ryc. 147

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.4., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.0022 g, 0.0034 mmol), 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan (0.042 mL, 0.336 mmol) oraz $^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (0.0125 g, 0.084 mmol). Otrzymano 0.024 g czystego produktu (Ryc. 147) (wydajność izolacyjna: 89%).

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.02 (14H), 1.87 (br, 2H), 4.04 (t, 3H); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** 12.49, 16.58, 27.5, 62.9; **Analiza elementarna:** C 45.60, H 8.29; wyznaczono: C 45.57, H 8.23.

4.6.3.2.6. Bis((1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)oksy)diizopropylosilan

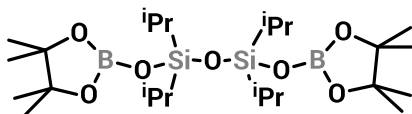


Ryc. 148

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.4., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.0022 g, 0.0034 mmol), 2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.036 mL, 0.336 mmol) oraz $^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (0.0125 g, 0.084 mmol). Otrzymano 0.02 g czystego produktu (Ryc. 148) (wydajność izolacyjna: 85%).

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.06 (14H), 4.19 (s, 4H); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** 12.45, 16.54, 64.70; **Analiza elementarna:** C 41.71, H 7.70; wyznaczono: C 41.68, H 7.65.

4.6.3.2.7. 1,1,3,3-Tetraizopropyl-1,3-bis((4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)oksy)disiloksan

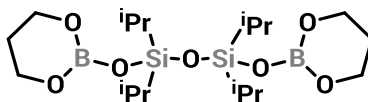


Ryc. 149

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.4., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.0012 g, 0.0019 mmol), 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.03 mL, 0.18 mmol) oraz 1,1,3,3-tetraizopropylsiloksano-1,3-diol (0.0125 g, 0.045 mmol). Otrzymano 0.02 g czystego produktu (Ryc. 149) (wydajność izolacyjna: 85%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.02 (m, 4H), 1.21 (s, 24H), 1.27 (d, 24H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 12.82, 16.72, 24.39, 82.15; **Analiza elementarna:** C 54.34, H 9.88; wyznaczono: C 54.30, H 9.82; **MS (EI): m/z (%) =** 487 (5), 415 (15), 345 (25), 305 (70), 277 (10).

4.6.3.2.8. 1,3-Bis((1,3,2-dioksaborinan-2-yl)oksi)-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksan

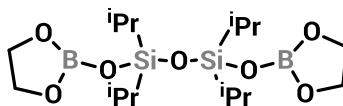


Ryc. 150

Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.4., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.0012 g, 0.0019 mmol), 2-winylo-1,3,2-dioksaborinan (0.022 mL, 0.18 mmol) oraz 1,1,3,3-tetraizopropylsiloksano-1,3-diol (0.0125 g, 0.045 mmol). Otrzymano 0.017 g czystego produktu (Ryc. 150) (wydajność izolacyjna: 80%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.01 (m, 4H), 1.28 (d, 24H), 1.9 (m, 2H), 4.03 (t, 4H); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 12.80, 16.69, 27.1, 62.6; **Analiza elementarna:** C 48.44, H 9.03; wyznaczono: C 48.39, H 8.95.

4.6.3.2.9. 1,3-Bis((1,3,2-dioksaborolan-2-yl)oksi)-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksan



Ryc. 151

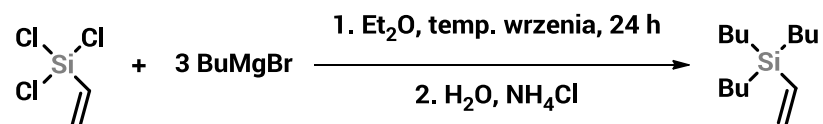
Produkt otrzymano według procedury analogicznej dla borasiloksanu opisanego w punkcie 4.6.3.2.4., przy wykorzystaniu następujących ilości reagentów: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.0012 g, 0.0019 mmol), 2-winylo-1,3,2-dioksaborolan (0.02 mL, 0.18 mmol) oraz 1,1,3,3-tetraizopropylsiloksano-1,3-diol (0.0125 g, 0.045 mmol). Otrzymano 0.015 g czystego produktu (Ryc. 151) (wydajność izolacyjna: 78%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.00 (m, 4H), 1.24 (d, 24H), 4.17 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 12.80, 16.69, 64.4; **Analiza elementarna:** C 45.95, H 8.68; wyznaczono: C 45.90, H 8.62.

4.6.4. Preparatyka związków krzemoorganicznych

4.6.4.1. Winylosilany

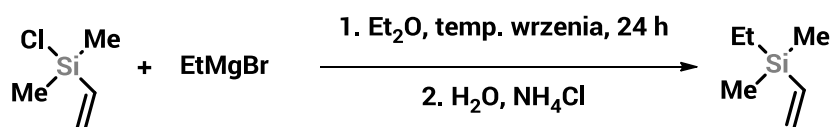
4.6.4.1.1. Tributyłowinylosilan



Ryc. 152

Tributyłowinylosilan zsyntezowano na podstawie preparatyki podanej w literaturze [84], według schematu podanego na Ryc. 152.

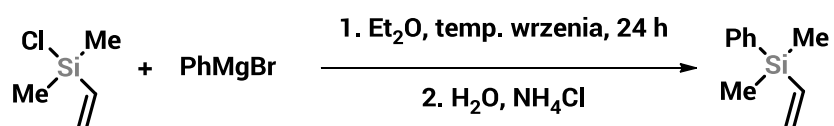
4.6.4.1.2. Etylodimetyłowinylosilan



Ryc. 153

Etylodimetyłowinylosilan zsyntezowano na podstawie preparatyki podanej w literaturze [158b], według schematu podanego na Ryc. 153.

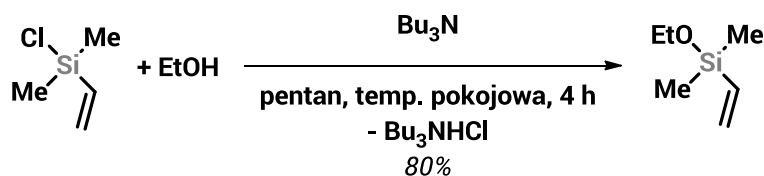
4.6.4.1.3. Fenylodimetyłowinylosilan



Ryc. 154

Etylodimetyłowinylosilan zsyntezowano na podstawie preparatyki podanej w literaturze [158c], według schematu podanego na Ryc. 154.

4.6.4.1.4. Etoksydimetylowinylosilan

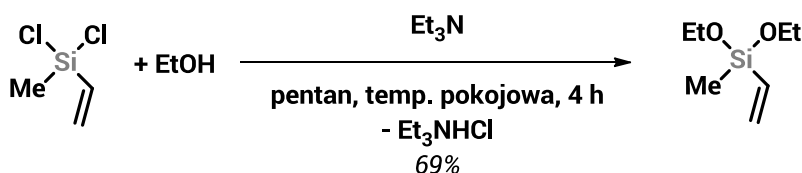


Ryc. 155

W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego oraz płuczkę Zajcewa, umieszczono dipol magnetyczny (tzw. „hantlę”), około 150 cm³ osuszonego i odtlenionego pentanu, 8.8 mL (37.4 mmol) przedestylowanej tributyloaminy, 1.6 mL osuszonego i odtlenionego etanolu (27.4 mmol). Tak przygotowany roztwór intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej, a następnie dodano 3.4 mL (24.9 mmol) przedestylowanego chlorodimetylowinylosilanu. Po czterech godzinach wytrącony osad przesączono na lejku Schotta (spiek G4) i przemyto pentanem. Roztwór zatężono na wyparce obrotowej, a produkt oddestylowano (*t_w* = 98-99°C), otrzymując 3.28 mL czystego produktu (wydajność izolacyjna: 80%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.17 (s, 6H, SiCH₃), 1.22 (t, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.83 (q, 2H, Si-O-CH₂-CH₃), 5.20-5.63 (m, 3H, CH₂=CH); ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): -0.3, 18.5, 65.3, 123.3, 138.3.

4.6.4.1.5. Dietoksymetylowinylosilan



Ryc. 156

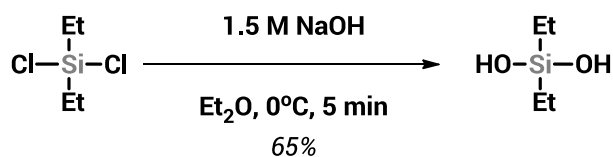
W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1000 mL, zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego i płuczkę Zajcewa, umieszczono umieszczono dipol magnetyczny (tzw. „hantlę”), ok. 500 mL odtlenionego i osuszonego pentanu, 21.7 mL (0.156 mol) osuszonej i odtlenionej trietyloaminy, 9.1 mL (0.156 mol) osuszonego i odtlenionego etanolu. Tak przygotowany roztwór intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 minut, a następnie dodano 9.4 mL (0.071 mol) przedestylowanego dichlorometylowinylosilanu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Powstały osad soli amoniowej przesączono na lejku Schotta (spiek G4) i przemyto pentanem. Roztwór zatężono na wyparce

obrotowej, a produkt oddestylowano. Otrzymano 7.56 mL dietoksymetylowinylosilanu ($T_w = 132-136\text{ }^{\circ}\text{C}$), co stanowi 69% wydajności teoretycznej.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.17 (s, 3H, SiCH_3), 1.20 (t, 6H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.76 (q, 4H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 6.08-5.83 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** -4.8, 18.3, 58.2, 133.7, 135.1.

4.6.4.2. Silanole, silanodiole i disilanole

4.6.4.2.1. Dietylosilanodiol

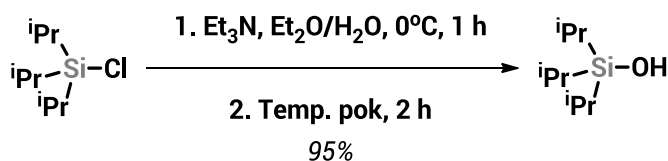


Ryc. 157

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 250 mL, umieszczono dipol magnetyczny oraz 5.71 mL (38.3 mmol) dichlorodietylosilanu w 100 mL osuszonego eteru dietylowego. Mieszaninę ochłodzono do temperatury 0°C w łaźni lodowej, a następnie w ciągu pięciu minut wkropiono do mieszanego roztworu stechiometryczną objętość 1.5 M roztworu NaOH (51.33 mL, 76.6 mmol). Roztwór ogrzano do temperatury pokojowej. Oddzielono warstwę eterową od warstwy wodnej. Oddzieloną warstwę eterową wysuszono nad węglanem wapnia, a następnie zatężono do objętości ok. 50 mL, a następnie dodano 50 mL osuszonego pentanu i schłodzono do temperatury 0°C . Z roztworu wypadł krystaliczny osad dietylosilanodioliu w postaci białych, połyskujących płatków. Osad odsączono na lejku Schotta (spiek G4) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 2.98 g produktu (wydajność izolacyjna 65%) [159a].

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.54 (q, 4H, $J = 7.8\text{ Hz}$), 0.91 (t, 6H, $J = 7.8\text{ Hz}$), 2.83 (s, 2OH); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** 5.6, 6.4; **^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm, 120 MHz):** 18.3.

4.6.4.2.2. Triizopropylosilanol

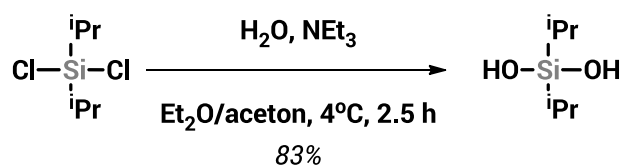


Ryc. 158

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w gumowe septum i dipol magnetyczny, umieszczono 100 mL wody, 3.5 mL trietyloaminy (25.7 mmol) oraz 70 mL eteru dietylowego. Tak przygotowaną mieszaninę schłodzono do temperatury 0°C, a następnie, do intensywnie mieszanego układu, wkraplono 5 mL (23.4 mmol) chlorotriizopropylosilanu. Przebieg reakcji kontrolowano na chromatografie gazowym. Po upływie godziny od zakończenia dozowania reagenta mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i po kolejnych dwóch godzinach rozdzielono fazę organiczną od wodnej. Eter dietylowy odparowano na wyparce obrotowej, a produkt destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (40°C/0.5 mmHg) otrzymując 4.41 mL triizopropylosilanolu (wydajność izolacyjna: 95%). Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR i ^{13}C NMR [159b].

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.9 (d, 21H, $J=2.1$ Hz, CH_3), 1.8(m, 3H, CH), 5.0 (s, 1H, OH);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -4.8, 18.3, 58.2.

4.6.4.2.3. Diizopropylosilanodiol

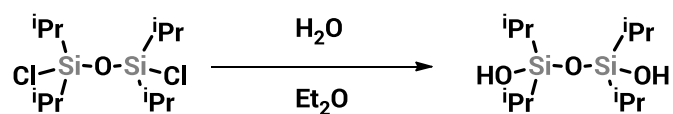


Ryc. 159

W kolbie jednoszyjnej, zaopatrzonej w gumowe septum i dipol magnetyczny, umieszczono mieszaninę o następującym składzie: woda (0.9 mL, 0.05 mol), aceton (70 mL), eter dietylowy (30 mL) oraz trietyloamina (6.52 mL, 0.047 mol). Całość ochłodzono w łaźni lodowej do temperatury 4°C. Do tak przygotowanego roztworu, wkraplano przez półtorej godziny (utrzymując temperaturę 4°C) 4.15 mL (0.02 mol) dichlorodiizopropylosilanu w 70 mL eteru dietylowego. Po zakończeniu wkraplania, całość mieszano przez godzinę w temperaturze 4°C, a po zakończeniu reakcji, wytrącony osad przesączono na lejku Schotta (spiek 4G). Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując surowy produkt, który rekrytalizowano z heksanu, otrzymując 2.47 g czystego diizopropylosilanodioliu w postaci białych, połyskujących igieł (wydajność izolacyjna: 83%). Produkt zidentyfikowano na podstawie analizy ^1H i ^{13}C NMR [159c].

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.85-1.15 (m, 14H, $-\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.20-2.70 (s, 2H, $-\text{Si}(\text{OH})_2$);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 12.7, 17.0.

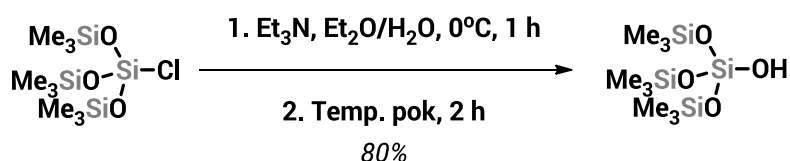
4.6.4.2.4. 1,1,3,3-Tetraizopropylsiloksano-1,3-diol



Ryc. 160

1,1,3,3-Tetraizopropylsiloksano-1,3-diol zsyntezowano według procedury opisanej w literaturze [159d], według schematu na Ryc. 160.

4.6.4.2.5. Tris(trimetylosiloksy)silanol

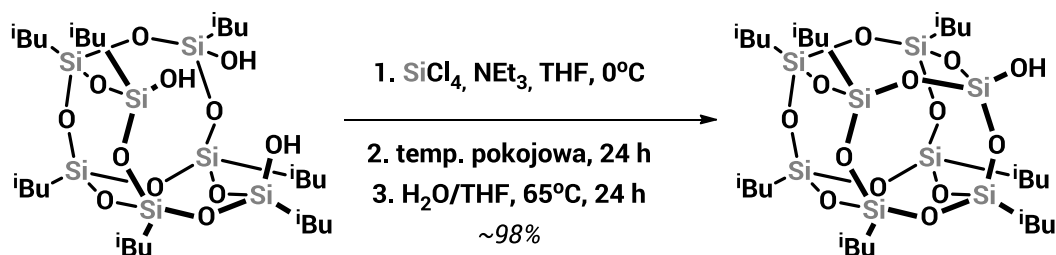


Ryc. 161

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 mL zaopatrzonej w gumowe septum oraz dipol magnetyczny, umieszczono 50 mL eteru dietylowego, około 100 mL H₂O oraz 2.5 mL (17.9 mmol) przedestylowanej trietyloaminy. Całość intensywnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego i ochłodzono do temperatury 0°C w łaźni lodowej. Powoli wkroplono 5 mL (15.9 mmol) chlorotris(trimetylosiloksy)silanu. Po upływie godziny od zakończenia dodawania chlorosilanu mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej. Po dwóch godzinach rozdzielono fazę organiczną od fazy wodnej. Eter dietylowy odparowano na wyparce obrotowej, a produkt destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (78°C/0.5 mmHg), otrzymując 4.83 mL tris(trimetylosiloksy)silanolu (wydajność izolacyjna: 80%) [159b]. Związek zidentyfikowano na podstawie widm ¹H i ¹³C NMR.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.8 (s, 27H, SiCH₃), 5.0 (s, 1H, OH); ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 5.0.

4.6.4.2.6. Heptaizobutylomonosilanol POSS



Ryc. 162

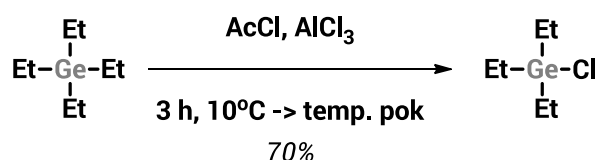
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w gumowe septum oraz nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego i płuczkę Zajcewa, umieszczono duży dipol magnetyczny (tzw. „hantle”), 2.65 g (3.35 mmol) wysuszonego pod próżnią heptaizobutylomonosilanolu POSS, 1.6 mL trietyloaminy (11.72 mmol) oraz 100 mL osuszonego i odtlenionego tetrahydrofuranu. Kolbę umieszczono w łaźni lodowej, a następnie do mieszaniny wkroplono (przy intensywnym mieszaniu) 0.38 mL (3.35 mmol) tetrachlorosilanu. Całość mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji osad soli amoniowej odsączono na lejku Schotta (spiek G4) i przemyto niewielkimi (trzy razy po 5 mL) porcjami tetrahydrofuranu. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczono w mieszaninie składającej się ze 100 mL tetrahydrofuranu oraz 3.01 mL (167 mmol) wody, którą następnie ogrzewano przez 18 godzin w temperaturze 65°C pod chłodnicą zwrotną. Po zakończeniu reakcji oddzielono warstwę organiczną, którą następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahowano heksanem (trzy razy po 15 mL), który następnie oddzielono od fazy wodnej i wysuszono nad siarczanem(VI) magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskano czysty produkt w postaci białego proszku (wydajność izolacyjna: 98%) [159e]. Produkt zidentyfikowano na podstawie widma ^{29}Si NMR.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -68.28, -69.39, -69.41, -102.70 (Si-OH).

4.6.5. Preparatyka związków germanoorganicznych

4.6.5.1. Chlorogermanany

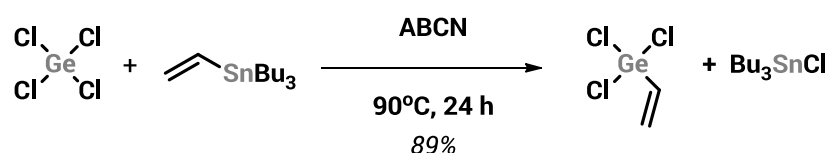
4.6.5.1.1. Chlorotrietylgermanan



Ryc. 163

Chlorotrietylgermanan zsyntezowano na podstawie preparatyki podanej w literaturze [160], według schematu podanego na Ryc. 163.

4.6.5.1.2. Trichlorowinylogermanan

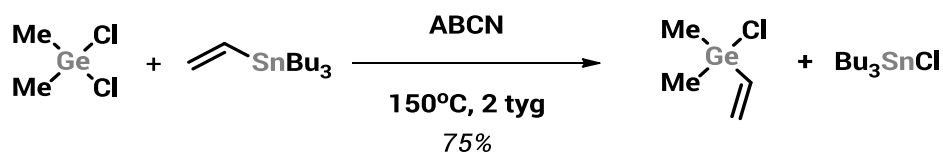


Ryc. 164

Szklany reaktor Schlenka z teflonowym kranem Rotaflor wygrzano w temperaturze 200°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 20 minut, a następnie schłodzono i wypełniono argonem. W naczyniu umieszczono dipol magnetyczny, a następnie dodano AIBN (0.0313 g, mmol), tributylowinylostannan (2.21 g, 6.76 mmol) oraz tetrachlorogermanan (0.77 mL, 6.75 mmol). Całość wymrożono w ciekłym azocie i poddano trzykrotnemu cyklowi „wymrażanie-zagazowanie”, po czym doprowadzono układ do temperatury pokojowej a następnie ogrzewano w temperaturze 90°C przez trzy godziny. W trakcie ogrzewania mieszanina przybrała kolor jasnobrązowy. Mieszaninę reakcyjną poddano destylacji typu „z kolby do kolby”, otrzymując 1.24 g trichlorowinylogermananu (wydajność izolacyjna: 89%). Produkt zidentyfikowano na podstawie analizy ^1H NMR [91].

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 6.21 (dd, 1H, $J_{\text{trans}} = 18.2$ Hz, $J = 1.1$ Hz), 6.33 (dd, 1H, $J_{\text{cis}} = 12.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz), 6.44 (dd, 1H, $J_{\text{trans}} = 18.2$ Hz, $J_{\text{cis}} = 12.0$ Hz).

4.6.5.1.3. Chlorodimetylowinylogermanan



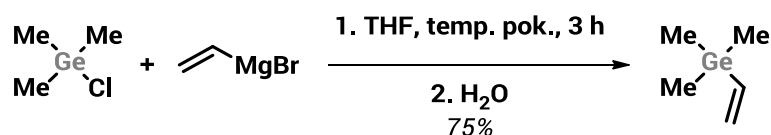
Ryc. 165

Chlorodimetylowinylogermanan zsyntezowano w analogiczny sposób jak trichlorowinylogermanan wykorzystując jako substraty dichlorodimetylogermanan (3.36 mL, 28.8 mmol), tributylwinylostannan (15 mL, 51.32 mmol) oraz ABCN (1.76 g, 7.2 mmol), układ ogrzewano jednak w temperaturze 150°C przez 2 tygodnie. Otrzymano 3.6 g chlorodimetylowinylogermananu (wydajność izolacyjna: 75%). Produkt zidentyfikowano na podstawie spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR oraz spektrometrii mas i analizy elementarnej.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 0.48 (s, 3H, CH_3), 5.98 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** 3.00 (CH_3), 132.50 ($=\text{CH}-\text{Ge}$), 137.00 ($=\text{CH}_2$); **MS (EI):** m/z: 166 (1), 151 (100), 131 (20), 139 (22); **Analiza elementarna:** Dla $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClGe}$ (%): C: 29.08, H: 5.49; wyzn.: C: 29.12, H: 5.55.

4.6.5.2. Alkilowinylogermanany

4.6.5.2.1. Trimetylowinylogermanan

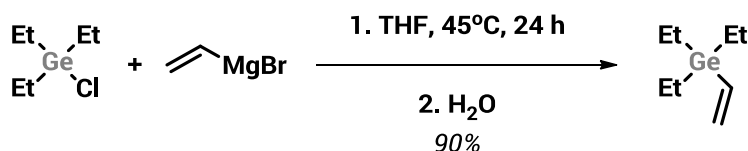


Ryc. 166

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu oraz płuczkę Zajcewa umieszczono 30 mL tetrahydrofuranu oraz 4.03 mL (32.68 mmola) chlorotrimetylogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkroplono 20.50 mL 1.6 M roztworu bromku winylomagnezowego. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. W celu rozłożenia nadmiaru związku Grignarda do układu dodano 2 mL wody, a następnie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i ekstrahowano razem z wodą. Warstwę organiczną (produkt) suszono przez 24 godziny nad siarczanem(VI) magnezu po czym oczyszczono na drodze destylacji „z kolby do kolby” pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 3.51 mL preparatu, co stanowiło 75% wydajności teoretycznej reakcji. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ^1H NMR, ^{13}C NMR.

¹H NMR (DCCl₃, δ, ppm): 0.19 (s, 9H, -CH₃), 5.62 (dd, 1H, -Ge-CH=CH₂), 5.94 (dd, 1H, -Ge-CH=CH₂), 6.34 (dd, 1H, -Ge-CH=CH₂); **¹³C NMR (DCCl₃, δ, ppm):** 1.93 (-CH₃), 129.385 (Ge-HC=CH₂), 141.02 (-Ge-HC=CH₂).

4.6.5.2.2. Trietylowinylogermanan



Ryc. 167

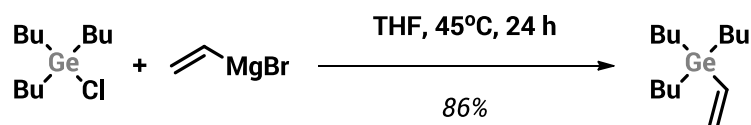
W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 250mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu oraz płuczkę Zajcewa, umieszczono 60 mL osuszonego i odtlenionego tetrahydrofuranu. Następnie do układu wprowadzono 2.89 g (12.06 mmola) chlorotrietylogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkrapłano 29 mL 1 M roztworu bromku winylomagnezowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 45°C i intensywnie mieszając ogrzewano przez 24 godziny. Po tym czasie układ schłodzono do temperatury pokojowej. W celu rozłożenia nadmiaru związku Grignarda do układu dodano 2mL wody, a następnie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza. Produkt ekstrahowano w układzie woda – eter dietylowy. Warstwę organiczną suszono przez 24 godziny nad siarczanem(VI) magnezu, po czym poddano destylacji frakcyjnej. Winylotrietylogermanan stanowił frakcję wrzącą w zakresie temperatur 151-153°C. Uzyskano 2.02 mL preparatu (Ryc. 167) (Wydajność izolacyjna: 90%). Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm: ¹H NMR, ¹³C NMR oraz GC-MS [43].

¹H NMR (DCCl₃, δ, ppm): 0.77 (q, 6H, -CH₂-) 1.03 (t, 9H, -CH₃), 5.64 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.03 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.28 (dd, 1H, -Ge-CH=CH₂); **¹³C NMR (DCCl₃, δ, ppm):** 4.37 (CH₂), 9.110 (CH₃), 130.94 (-Ge-HC=CH₂), 137.49 (-Ge-HC=CH₂); **MS (EI):** m/z (%): 188 (M⁺, 1), 159 (M⁺-CH₂CH₃, 100), 131 (72), 101 (39), 75 (11).

4.6.5.2.3. Dietylodiwinylogermanan

Dietylodiwinylogermanan zsyntezowano analogicznie do trietylowinylogermananu, wykorzystując jako substrat dichlorodietylogermanan. Związek zidentyfikowano na podstawie spektroskopii ¹H i ¹³C NMR [89e].

4.6.5.2.4. Tributylowinylogermanan

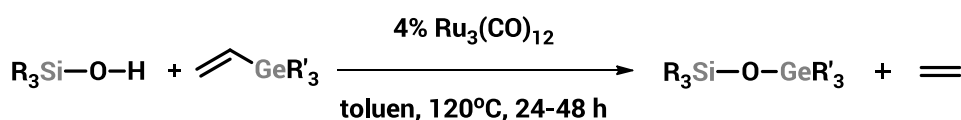


Ryc. 168

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu oraz płuczkę Zajcewa, umieszczono 60 mL osuszonego i odtlenionego tetrahydrofuranu. Następnie do układu wprowadzono 1.42 mL (5.37 mmola) tributylchlorogermananu. Do otrzymanej mieszaniny wkroplono 9 mL 1 M (9 mmol) roztworu bromku winylomagnezowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 45°C intensywnie mieszając przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji układ schłodzono do temperatury pokojowej, następnie odparowano tetrahydrofuran pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zalano 25 mL heksanu, a następnie przefiltrowano na krótkiej kolumnie wypełnionej żelą krzemionkowym, przepłukując dodatkowo 25 mL heksanu. Heksan odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt przedestylowano na drodze destylacji „z kolby do kolby”. Otrzymano 1.32 mL tributylowinylogermananu (Ryc. 168). (Wydajność izolacyjna: 86%) [161].

4.6.5.3. Germasiloksany

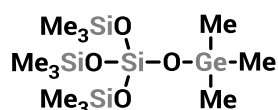
Wybrane germasiloksany otrzymano według schematu reakcji przedstawionego na Ryc. 169.



Ryc. 169

Germasiloksany zsyntezowano według następującej metody oólnej: w szklanej ampule wypełnionej argonem umieszczono odpowiedni silanol (2 mmol), winylogermanan (1 mmol), tolujen (1 mL) oraz Ru₃(CO)₁₂ (0.04 mmol, 25 mg). Następnie ampulę zatopiono i ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 – 48 godzin (w zależności od rodzaju substratów). Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczono na krótkiej kolumnie załadowanej żelą krzemionkowym, wykorzystując heksan jako eluent.

4.6.5.3.1. (Tris(trimetylosiloksy))trimetylogermanan

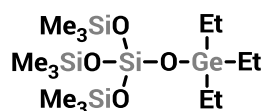


Ryc. 170

Wykorzystano następujące ilości reagentów: trimetylowinylogermanan (0.145 mL, 1 mmol) oraz tris(trimetylosiloksy)silanol (0.69 mL, 2 mmol). Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Otrzymano 0.23 g czystego produktu (Ryc. 170) (wydajność izolacyjna: 53%).

¹H NMR (DCCl₃, δ, ppm): 0.26 (s, 27H, SiCH₃), 0.82 (s, 9H, GeCH₃); **¹³C NMR (DCCl₃, δ, ppm):** 1.9 (SiCH₃), 8.8 (GeCH₃); **Analiza elementarna dla C₁₂H₃₆GeO₄Si₄:** C: 33.57, H: 8.45; wyzn.: C: 33.48, H: 8.49.

4.6.5.3.2. Trietylo(tris(trimetylosiloksy))germanan

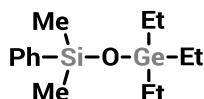


Ryc. 171

Wykorzystano następujące ilości reagentów: trietylowinylogermanan (0.19 mL, 1 mmol) oraz tris(trimetylosiloksy)silanol (0.69 mL, 2 mmol). Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Otrzymano 0.36 g czystego produktu (Ryc. 171) (wydajność izolacyjna: 76%).

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 0.26 (s, 27H, SiCH₃), 0.91-0.97 (q, *J* = 7.8 Hz, 6H, GeCH₂), 1.09-1.15 (t, *J* = 8.9 Hz, 9H, GeCH₂CH₃); **¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm):** 1.9 (SiCH₃), 8.0 (GeCH₂CH₃), 8.5 (GeCH₂CH₃); **Analiza elementarna dla C₁₅H₄₂GeO₄Si₄:** C: 38.21, H: 8.98; wyzn.: C: 33.48, H: 8.49.

4.6.5.3.3. Trietylo(dimetylofenylosiloksy)germanan

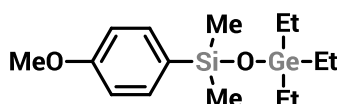


Ryc. 172

Wykorzystano następujące ilości reagentów: trietylowinylogermanan (0.19 mL, 1 mmol) oraz fenylodimetylosilanol (0.31 mL, 2 mmol). Reakcję prowadzono przez 48 godzin. Otrzymano 0.21 g czystego produktu (Ryc. 172) (wydajność izolacyjna: 65%).

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 0.42 (s, 6H, SiCH₃), 0.75-0.80 (q, *J* = 7.5 Hz, 6H, GeCH₂), 0.97-1.02 (t, *J* = 8.3 Hz, 9H, GeCH₂CH₃), 7.23-7.30 (m, 5H, Ph); **¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm):** 1.9 (SiCH₃), 8.0 (GeCH₂CH₃), 8.7 (GeCH₂CH₃), 128.0, 129.2, 129.6, 133.4 (Ph); **Analiza elementarna dla C₁₄H₂₆GeOSi:** C: 54.05, H: 8.42.; wyzn.: C: 53.89, H: 8.47.

4.6.5.3.4. Trietylo(dimetylo(4-metoksyfenylo)siloksy)germanan



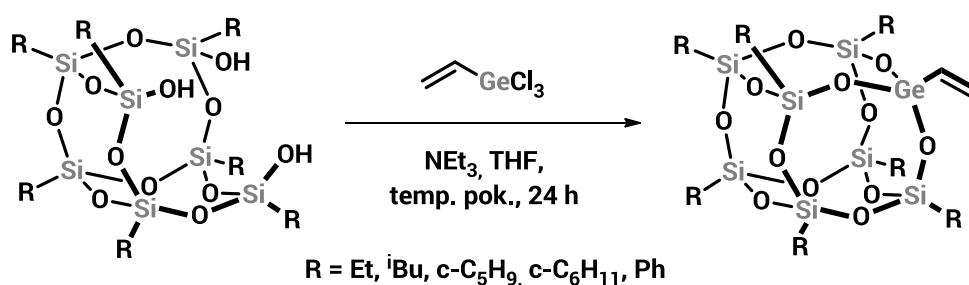
Ryc. 173

Wykorzystano następujące ilości reagentów: trietylowinylogermanan (0.19 mL, 1 mmol) oraz dimetylo(4-metoksyfenylo)silanol (0.33 mL, 2 mmol). Reakcję prowadzono przez 48 godzin. Otrzymano 0.22 g czystego produktu (Ryc. 173) (wydajność izolacyjna: 62%).

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 0.39 (s, 6H, SiCH₃), 0.77-0.80 (q, *J* = 7.6 Hz, 6H, GeCH₂), 0.95-1.00 (t, *J* = 8.5 Hz, 9H, GeCH₂CH₃), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 6.85-6.94 (m, 2H, Ar), 7.54-7.67 (m, 2H, Ar); **¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm):** 2.0 (SiCH₃), 8.1 (GeCH₂CH₃), 8.8 (GeCH₂CH₃), 54.5 (OCH₃), 113.8, 131.0, 135.0, 161.1 (Ar); **Analiza elementarna dla C₁₅H₂₈GeO₂Si:** C: 52.82, H: 8.27; wyzn.: C: 52.76; H: 8.19.

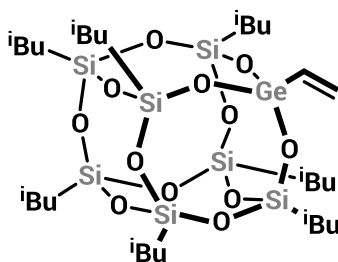
4.6.5.4. Winylogermasilseskwioksany

Wszystkie winylogermasilseskwioksany otrzymano według schematu reakcji podanego na Ryc. 174.



Ryc. 174

4.6.5.4.1. Heptaizobutyłowinylogermasilseskwioksan

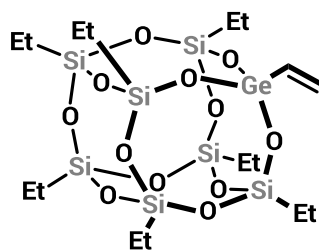


Ryc. 175

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego oraz płuczkę Zajcewa, umieszczono w atmosferze argonu izobutylotrisilanol POSS (5 g, 6.32 mmol), odtleniony i osuszony tetrahydrofuran (200 mL) i trietyloaminę (3.17 mL, 22.75 mmol). Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono w temperaturze pokojowej trichlorowinylogermanan (0.95 mL, 7.58 mmol), co spowodowało wytrącenie się białego osadu soli amoniowej. Zawiesinę mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym przesączono ją na powietrzu na lejku Schotta podłączonym do pompki membranowej. Osad przeplukano tetrahydrofuranem (trzy razy po 10 mL), a otrzymany przesącz odparowano do sucha. Następnie do pozostałości dodano zimny wodny roztwór metanolu, co zaowocowało strąceniem się białego osadu, który przesączono na lejku ze szklanym spiekem. Otrzymano 5 g produktu (Ryc. 175) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 89%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.58-0.64 (m, 14H, CH₂), 0.92-0.97 (m, 42H, CH₃), 1.80-1.91 (m, 7H, CH), 6.01 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 12.6 Hz, CH=CH₂), 6.11 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 3.1 Hz, CH=CH₂), 6.19 (dd, 1H, *J*_{HH} = 12.6, 3.1 Hz, CH=CH₂); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 22.60, 22.92 (CH₂), 23.86, 23.97 (CH), 25.68, 25.72 (CH₃), 126.50 (=CH-Ge), 137.12 (=CH₂); **²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm):** - 65.7, -67.6, -68.15; **MS (ASAP):** *m/z* (%): 885.23 (40), 887.22 (68), 889.22 (100), 890.22 (66), 891.22 (54), 892.22 (28), 893.22 (13); **HRMS (ASAP) dla C₃₀H₆₇GeO₁₂Si₇:** obl.: 889.2229; wyzn.: 1889.2236; **Analiza elementarna (%) dla C₃₀H₆₆GeO₁₂Si₇:** C: 40.57, H: 7.49; wyzn.: C: 40.40, H: 7.42.

4.6.5.4.2. Heptaetylowinylogermasilseskwioksan

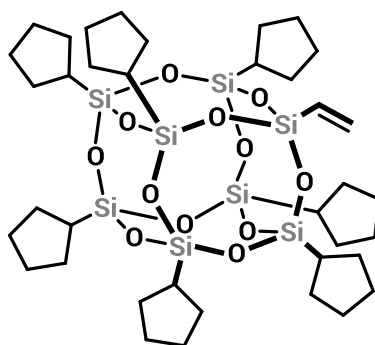


Ryc. 176

Heptaetylowinylogermasilseskwioksan otrzymano według procedury analogicznej dla heptaizobutylowinylogermasilseskwioksanu, wykorzystując następujące ilości reagentów: etylotrisilanol POSS (5 g, 7.22 mmol), trietyloamina (3.62 mL, 25.99 mmol) oraz trichlorowinylogermanan (1.08 mL, 8.66 mmol). Otrzymano 5.34 g produktu (Ryc. 176) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 92%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.56-0.66 (m, 21H, CH₃), 0.96-1.03 (m, 14H, CH₂), 6.03 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 12.6 Hz, CH=CH₂), 6.14 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 3.1 Hz, CH=CH₂), 6.21 (dd, 1H, *J*_{HH} = 12.6, 3.1 Hz, CH=CH₂); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 4.12, 4.49 (CH₂), 6.51, 6.73 (CH₃), 126.39 (=CH-Ge), 137.23 (=CH₂); **²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm):** -63.62, -65.11, -65.68; **MS (ASAP):** m/z (%): 660.96 (12), 662.96 (21), 664.96 (11), 678.97 (28), 682.98 (17), 689 (31), 691 (60), 693 (100), 694 (48), 695 (39), 701.98 (13), 702.98 (11), 703.99 (22), 704.98 (13); **HRMS (ASAP) dla C₁₆H₃₉GeO₁₂Si₇:** obl.: 693.0038; wyzn.: 693.0032; **Analiza elementarna (%) dla C₁₆H₃₈GeO₁₂Si₇:** C: 27.78, H: 5.54; wyzn.: C: 27.71, H: 5.40.

4.6.5.4.3. Heptacyklopentylowinylogermasilseskwioksan



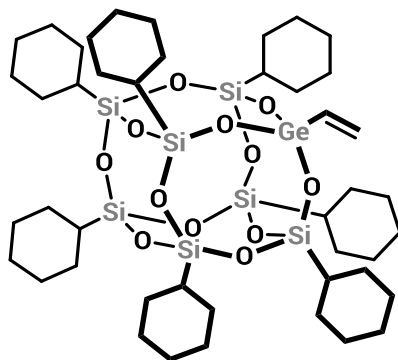
Ryc. 177

Hepta(cyklopentyl)winylogermasilseskwioksan otrzymano według procedury analogicznej dla heptaizobutylowinylogermasilseskwioksanu, wykorzystując następujące ilości reagentów:

cyklopentylotrisilanol POSS (5 g, 5.14 mmol), trietyloamina (2.60 mL, 18.50 mmol) oraz trichlorowinylogermanan (0.77 mL, 6.17 mmol). Otrzymano 5.34 g produktu (Ryc. 177) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 87%).

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 0.88-1.27 (m, 7H, cyklopentyl-CH), 1.36-1.90 (m, 56H, cyklopentyl-CH₂), 6.02 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 19.8, 11.8$ Hz, CH=CH₂), 6.12 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 20.8, 5.0$ Hz, CH=CH₂), 6.20 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4, 3.4$ Hz, CH=CH₂); **^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** 22.34, 22.81 (cyklopentyl-CH), 26.97, 27.02, 27.30, 27.53 (cyklopentyl-CH₂), 126.76 (=CH-Ge), 136.89 (=CH₂); **^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm):** -64.26, -65.76, -66.35; **MS (ASAP):** m/z (%): 835.08 (49), 903.14 (17), 921.15 (100), 944.17 (76), 973.22 (80); **HRMS (ASAP) dla $\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{GeO}_{12}\text{Si}_7$:** obl.: 973.2209; wyzn.: 973.2229; **Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{GeO}_{12}\text{Si}_7$:** C: 45.71, H: 6.84; wyzn. C: 45.12, H: 6.76.

4.6.5.4.4. Heptacykloheksylowinylogermasilseskwioksan

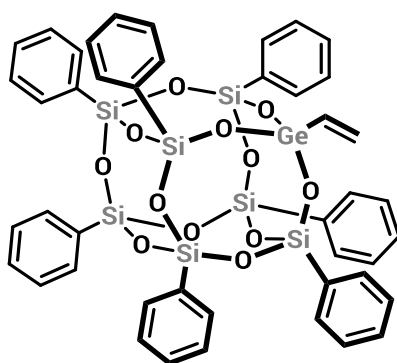


Ryc. 178

Hepta(cykloheksylo)winylogermasilseskwioksan otrzymano według procedury analogicznej dla heptaizobutylowinylogermasilseskwioksanu, wykorzystując następujące ilości reagentów: cykloheksylotrisilanol POSS (5 g, 4.67 mmol), trietyloamina (2.34 mL, 16.82 mmol) oraz trichlorowinylogermanan (0.7 mL, 5.6 mmol). Otrzymano 5.62 g produktu (Ryc. 178) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 84%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.55-0.68 (m, 7H, cykloheksyl-CH), 0.99-1.19 (m, 35H, cykloheksyl-CH₂), 1.47-1.68 (m, 35H, cykloheksyl-CH₂), 5.87 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 12.9 Hz, CH=CH₂), 5.98 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.9, 2.9 Hz, CH=CH₂), 6.06 (dd, 1H, *J*_{HH} = 12.9, 2.8 Hz, CH=CH₂); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 21.77, 22.74 (cykloheksyl-CH), 25.19, 25.42, 25.45, 26.05, 26.10 (cykloheksyl-CH₂), 125.78 (=CH-Ge), 136.29 (=CH₂); **²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm):** -68.56, -70.00, -70.52; **MS (ASAP):** m/z (%): 905.16 (39), 987.24 (15), 1005.25 (100), 1028.27 (72), 1071.33 (49); **HRMS (ASAP) dla C₄₄H₈₁GeO₁₂Si₇:** obl.: 1071.3319; wyzn.: 1071.3325; **Analiza elementarna (%) dla C₄₄H₈₀GeO₁₂Si₇:** C: 49.37, H: 7.53; wyzn.: C: 49.75, H: 7.56.

4.6.5.4.5. Heptafenylowinylogermasilseskwioksan

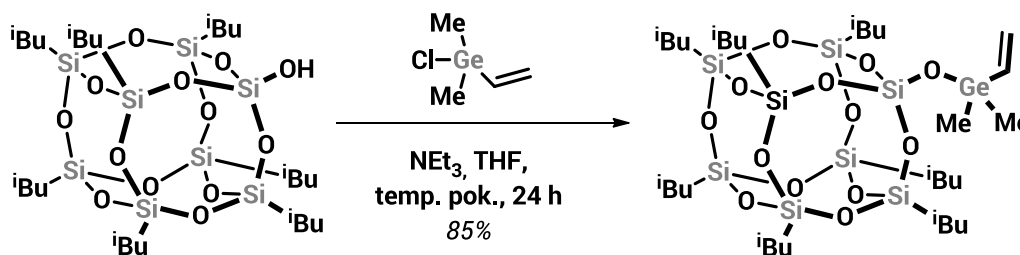


Ryc. 179

Heptafenylowinylogermasilseskwioksan otrzymano według procedury analogicznej dla heptaizobutyłowinylogermasilseskwioksanu, wykorzystując następujące ilości reagentów: fenylotrisilanol POSS (5 g, 4.86 mmol), trietyloamina (2.44 mL, 17.51 mmol) oraz trichlorowinylogermanan (0.73 mL, 5.83 mmol). Otrzymano 4.97 g produktu (Ryc. 179) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 90%).

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 6.16 (dd, 1H, *J*_{HH} = 19.8, 12.3 Hz, CH=CH₂), 6.25 (dd, 1H, *J*_{HH} = 17.1, 2.7 Hz, CH=CH₂), 6.30 (dd, 1H, *J*_{HH} = 9.7, 2.7 Hz, CH=CH₂), 7.30-7.81 (m, 35H, Ph); **¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 127.78 (=CH-Ge), 130.44, 130.52, 130.63, 131.19 (*ipso*-C of C₆H₅), 134.17 (=CH₂); **²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm):** -76.96, -78.12, -78.58; **MS (ASAP):** m/z (%): 889.22 (25), 1025.01 (36), 1027.01 (62), 1029.01 (100), 1030.01 (72), 1031.01 (58), 1032.01 (30); **HRMS (ASAP) dla C₄₄H₃₉GeO₁₂Si₇:** obl.: 1029.0038; wyzn.: 1029.0056; **Analiza elementarna (%) dla C₄₄H₃₈GeO₁₂Si₇:** C: 51.41, H: 3.73; wyzn. C: 51.37, H: 3.76.

4.6.5.5. (Dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksan



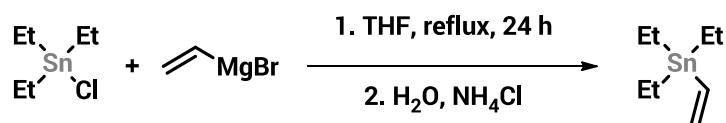
Ryc. 180

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego i płuczkę Zajcewa, umieszczono w atmosferze argonu heptaizobutylomonosilanol POSS (1.5 g, 1.8 mmol), odtleniony i osuszony tetrahydrofuran (50 mL) oraz trietyloaminę (0.33 mL, 2.73 mmol). Następnie do mieszaniny reakcyjnej wdroplono powoli w temperaturze pokojowej chlorodimetylowinylogermanan (0.4 g, 2.42 mmol), co spowodowało wytrącenie się białego osadu soli amoniowej. Zawiesinę mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie odparowano THF pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zalano 20 mL heksanu, po czym przesączono na powietrzu na szklanym spieku podłączonym do pompki membranowej. Osad przepłukano niewielkimi porcjami heksanu (trzy raz po 10 mL), a otrzymany przesącz odparowano do sucha. Następnie do pozostałości dodano zimny wodny roztwór metanolu, co zaowocowało strąceniem się białego osadu, który przesączono na lejku Schotta (spiek G4). Otrzymano 1.47 g produktu (Ryc. 180) w postaci białego proszku. (Wydajność izolacyjna: 85%).

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 0.50 (s, 6H, -Ge(CH₃)₂-), 0.56-0.65 (m, 14H, CH₂), 0.86-1.03 (m, 42H, CH₃), 1.77-1.95 (m, 7H, CH), 5.75 (dd, 1H, *J*_{HH} = 20.1, 2.9 Hz, CH=CH₂), 6.01 (dd, 1H, *J*_{HH} = 13.7, 2.9 Hz, CH=CH₂), 6.32 (dd, 1H, *J*_{HH} = 20.1, 13.7 Hz, CH=CH₂); **¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm):** 0.62 (-Ge(CH₃)₂-), 22.46, 22.53 (CH₂), 23.80, 23.86 (CH), 25.68, 25.73 (CH₃), 131.33 (=CH-Ge), 138.31 (=CH₂); **²⁹Si NMR: (C₆D₆, δ, ppm):** -67.30, -67.90, -105.73; **MS (ASAP):** *m/z* (%): 833.26 (57), 834.26 (40), 835.26 (29), 959.24 (34), 961.24 (68), 963.24 (100), 964.24 (69), 965.24 (57), 966.24 (30); **HRMS (ASAP) dla C₃₂H₇₃GeO₁₃Si₈:** obl. 963.2417; wyzn. 963.2432; **Analiza elementarna (%) dla C₃₂H₇₂GeO₁₃Si₈:** C: 39.94, H: 7.54; wyzn.: 39.83, H: 7.57.

4.6.6. Preparatyka związków cyanoorganicznych

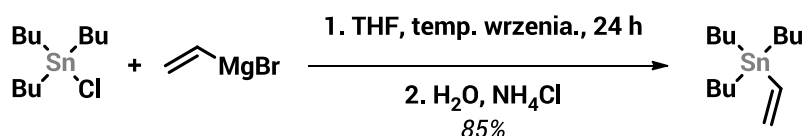
4.6.6.1. Trietylowinylostannan



Ryc. 181

Trietylowinylostannan zsyntezowano na podstawie preparatyki tributylowinylostannanu podanej w punkcie 4.6.6.2. według schematu podanego na Ryc. 181.

4.6.6.2. Tributyłowinylostannan



Ryc. 182

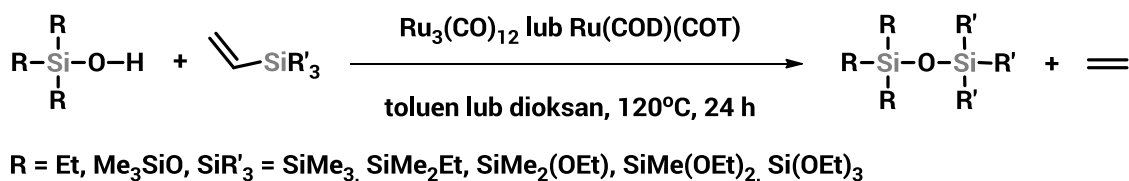
W kolbie kulistej o pojemności 750 mL zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną, nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego oraz płuczkę Zajcewa wprowadzono 300 mL tetrahydrofuranu, a następnie tributylochlorostannan (41.67 mL, 154 mmol). Do tak przygotowanego układu wkroplono 115 mL 1.6M roztworu bromku winylomagnezowego w tetrahydrofuranie, a następnie reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 24 godziny. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej dodano 80 mL wodnego nasyconego roztworu chlorku amonu, nadmiar związku Grignarda został rozłożony a pomarańczowa warstwa organiczna oddzielona od warstwy wodnej. Warstwę wodną przemyto dwoma porcjami eteru dietylowego (dwa razy po 50 mL). Z połączonych warstw organicznych odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt oczyszczono za pomocą destylacji frakcyjnej w próżni (115°C, 2.5 mm Hg). Uzyskano 38.25 mL tributylowinylostannanu (Wydajność izolacyjna: 85%) w postaci bezbarwnej cieczy. Produkt scharakteryzowano na podstawie analiz GC-MS i ¹H NMR [125d].

¹H NMR (DCCl₃, δ, ppm): 0.83 (m, 15H. CH₃, CH₂), 1.32 (m, J (H,H)=7.2 Hz, 6H. CH₂), 1.51 (m, 6 H, CH₂), 5.6 (dd, 1H, J (H,H)=20.5, 3.6 Hz, =CH₂), 6.1 (dd, 1H, J (H,H) =14.0, 3.7 Hz, =CH₂), 6.49 (dd, 1H, J (H,H) =20.8, 14.1 Hz, =CHSn); MS (EI): m/z (%): 292(M⁺-26, 24), 260 (100), 234 (25), 199 (46), 175 (16), 145 (24), 119 (12).

5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

5.1. Reakcje O-sililowania silanoli multiwinylosilanami i siloksanami w obecności kompleksów Ru(0)

Przeprowadzone dotychczas badania w grupie profesora Marcińca wykazały, iż katalizowana kompleksami wodorkowymi Ru(II) reakcja O-sililowania silanoli monopodstawionymi winylosilanami pozwala na otrzymywanie symetrycznych i niesymetrycznych siloksanów z dobrymi wydajnościami i wysoką selektywnością [50]. Ponieważ w przypadku wykorzystania niektórych substratów istnieje możliwość tworzenia się produktów homosprzęgania winylosilanów, dalsze prace skoncentrowano na zbadaniu aktywności katalitycznej kompleksów Ru(0), które w reakcji sililującego sprzęgania olefin cechują się bardzo niską reaktywnością. Spośród przebadanych związków $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$, $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ jedynie dodekakarbyltriruten(0) oraz $(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyklooktadien})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-cyklooktatrien})\text{ruten}(0)$ katalizują reakcję O-metalacji (Ryc. 183). $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ okazał się najdogodniejszym katalizatorem w przypadku wykorzystania trialkilowinylosilanów jako substratów, natomiast $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ odznaczał się największą reaktywnością w sprzęganiu winyloalkoksylsilanów [162]. Z uwagi na wysoką selektywność kompleksów Ru(0), postanowiono zbadać ich aktywność katalityczną w reakcjach sprzęgania multiwinylosilanów z silanolami, w których obecność kompleksów wodorkowych Ru(II) prowadzi do powstawania złożonych mieszanin produktów homosprzęgania winylosilanów oraz wielopodstawionych siloksanów.



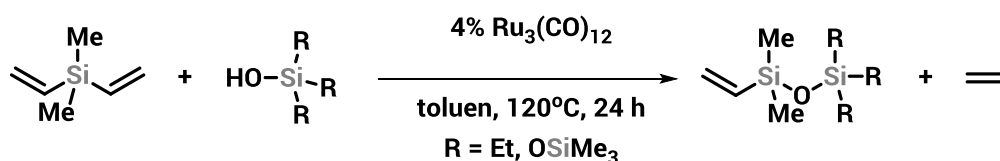
Ryc. 183

5.1.1. Sprzęganie dimetylodiwinylosilanu z silanolami

Najprostszym dialkylodiwinylosilanem jest dimetylodiwinylosilan. Przeprowadzone uprzednio testy katalityczne z wykorzystaniem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wykazały, iż pełna konwersja silanolu do siloksanu następuje w temperaturze 120°C po 24 godzinach, przy stosunku reagentów $[\text{winylosilan}] : [\text{silanol}] = 3 : 1$, stosując 4% mol katalizatora w przeliczeniu na 1 mol grup Si-OH [162]. Wyznaczono dwa cele testów katalitycznych:

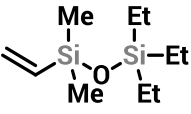
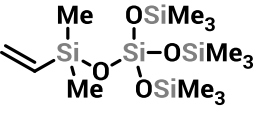
- optymalizacja procesu w kierunku otrzymania produktu monopodstawionego
- optymalizacja procesu w kierunku otrzymania produktu dipodstawionego

W pierwszym przypadku należało zatem prowadzić reakcję z wykorzystaniem nadmiaru dimetylodiwinylsilanu względem silanolu. Byłaby to wygodna katalityczna metoda syntezy monowinyldisiloksanów, jako że nadmiar lotnego dimetylodiwinylsilanu można łatwo usunąć pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyniki testów katalitycznych zestawiono w Tabeli 1, natomiast schemat ogólnej reakcji przedstawiono na Ryc. 184.



Ryc. 184

Tabela 1. O-sililowanie silanoli przy nadmiarze dimetylodiwinylsilanu.

R	(H ₂ C=CH) ₂ SiMe ₂ : R ₃ SiOH	Konwersja silanolu [%]*	Produkt
Et	3 : 1	25	
Et	4 : 1	32	
Et	5 : 1	35	
OSiMe ₃	3 : 1	30	
OSiMe ₃	4 : 1	37	
OSiMe ₃	5 : 1	41	

Warunki: 4% mol Ru₃(CO)₁₂, toluen, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka);
 *na podstawie analizy GC, w przeliczeniu na silanol

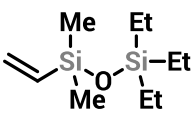
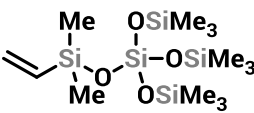
W reakcjach modelowych wykorzystano jako substraty trietylosilanol oraz tris(trimetylosiloksy)silanol; ten ostatni cechuje się największą reaktywnością w procesie O-sililowania. W testach nie uwzględniono triizopropylosilanolu, który ze względu na dużą zawadę steryczną generowaną przez grupy izopropylowe, ulegał reakcji sprzęgania z winylsilanami w znikomym stopniu [50]. Jak już wcześniej wspomniano, dimetylodiwinylsilan jest związkiem o niskiej temperaturze wrzenia, z tego względu reakcje prowadzono w układach zamkniętych.

Niezależnie od rodzaju podstawnika R uzyskane wartości konwersji nie były znaczne, nawet przy zwiększeniu stosunku molowego diwinylodimetylosilanu względem silanolu. Wykonano również próby, w których wydłużono czas reakcji do 48 godzin oraz podniesiono

temperaturę prowadzenia reakcji aż do 140°C, jednakże ten zabieg nie miał większego wpływu na wielkość konwersji substratów. Zastosowanie jako rozpuszczalnika 1,4-dioksanu, który również jest dogodnym medium dla procesu O-sililowania, praktycznie nie wniosło poprawy wydajności. Należy podkreślić, że nie zaobserwowano tworzenia się produktów dipodstawionych.

W związku z powyższymi rezultatami, postanowiono przeprowadzić testy katalityczne, w których na dimetylodiwinilosilan działa się nadmiarem silanolu. Wyniki testów zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. O-sililowanie dimetylodiwinilosilanu nadmiarem silanolu.

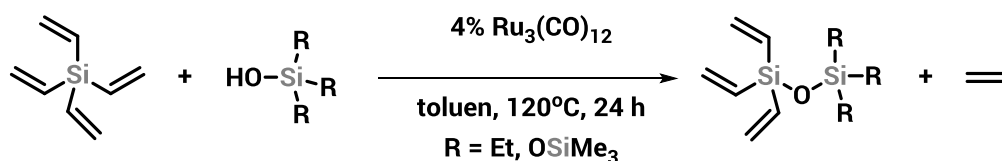
R	(H ₂ C=CH) ₂ SiMe ₂ : R ₃ SiOH	Konwersja silanu [%]*	Produkt
Et	1 : 1	0	
Et	1 : 2	3	
Et	1 : 4	5	
OSiMe ₃	1 : 1	0	
OSiMe ₃	1 : 2	10	
OSiMe ₃	1 : 4	30	
Warunki: 4% mol Ru ₃ (CO) ₁₂ , toluen, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka); * na podstawie analizy GC			

W tak dobranych warunkach powstawały jedynie produkty monopodstawione (co potwierdzono za pomocą analiz GC i GC/MS), nawet przy czterokrotnym nadmiarze silanolu względem dimetylodiwinilosilanu. Wynika to najprawdopodobniej ze znacznego wzrostu zawady sterycznej, następującego po przyłączeniu grupy siloksyłowej do cząsteczki silanu po reakcji sprzęgania. Wydajności reakcji O-sililowania są niższe niż w przypadku zastosowania odwrotnych proporcji substratów. Wydłużenie czasu prowadzenia reakcji do 48 godzin oraz wzrost temperatury (aż do 140°C), podobnie jak zmiana rozpuszczalnika z toluenu na dioksan zwiększenie ilości katalizatora nie przyczyniły się do znacznego polepszenia rezultatów. Przyczyną niskiej aktywności kompleksów Ru₃(CO)₁₂ jest najprawdopodobniej tworzenie się w cyklu katalitycznym kompleksów chelatowych, w których dwie grupy winylowe koordynują do atomu rutenu.

5.1.2. Sprzęganie tetrawinylosilanu z silanolami

Ze względu na fakt, iż w reakcji O-sililowania dimetylodiwinilosilanu w obecności nadmiaru silanolu nie tworzą się produkty dipodstawione, postanowiono wykorzystać jako substrat tetrawinylosilan. Teoretycznie, w reakcji sprzęgania z silanolami powinny tworzyć

się siloksytriwinylosilany (Ryc. 185), które mogłoby znaleźć zastosowanie jako prekursory układów dendrymerycznych, pozyskiwanych np. w reakcji hydrosililowania wiązań podwójnych. Wyniki testów katalitycznych z udziałem tetrawinylosilanu zebrano w Tabeli 3.



Ryc. 185

Tabela 3. O-sililowanie tetrawinylosilanu nadmiarem silanoli.

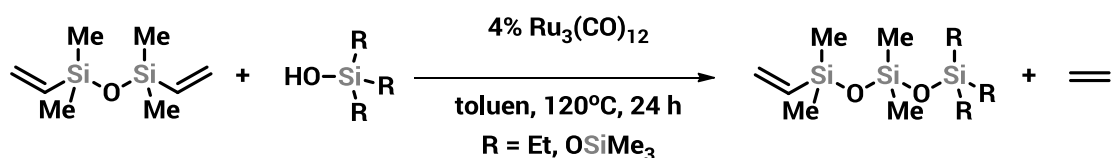
R	(H ₂ C=CH) ₄ Si : R ₃ SiOH	Konwersja silanolu [%]*	Produkt
Et	1 : 1	0	
Et	1 : 2	5	
Et	1 : 4	15	
OSiMe ₃	1 : 1	0	
OSiMe ₃	1 : 2	9	
OSiMe ₃	1 : 4	26	

Warunki: 4% mol Ru₃(CO)₁₂, toluen, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka);
*na podstawie analizy GC

Konwersje tetrawinylosilanu w reakcji sprzęgania z silanolami są niewielkie; zgodnie z przewidywaniami największe wartości osiągnięto dla (Me₃SiO)₃SiOH. Analiza GC/MS mieszanin poreakcyjnych pozwoliła na identyfikację produktów sprzęgania, będących monopodstawionymi pochodnymi siloksyłowymi tetrawinylosilanu; wykluczono także obecność produktów wielopodstawionych. Podobnie jak w przypadku dimetylodiwinylosilanu, niska reaktywność Ru₃(CO)₁₂ w procesie O-sililowania tetrawinylosilanu wynika najprawdopodobniej z tworzenia się kompleksów chelatowych.

5.1.3. Sprzęganie 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu z silanolami

1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksan wybrano do reakcji O-sililowania ze względu na większe oddalenie od siebie grup winylowych przy atomach krzemu, co teoretycznie powinno ułatwić tworzenie się produktów sprzęgania. Testy katalityczne przeprowadzono w kierunku syntezy produktów monopodstawienia (Ryc. 186). Wyniki zebrano w Tabeli 4 na stronie 107.



Ryc. 186

Tabela 4. O-sililowanie 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu nadmiarem silanoli.

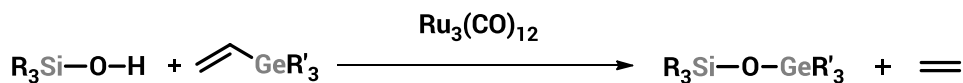
R	1,1,3,3- tetrametylodiwinylosiloksan : R ₃ SiOH	Konwersja winylosilanu [%]	Produkt
Et	1 : 3	0	
Et	1 : 4	5	
Et	1 : 6	15	
OSiMe ₃	1 : 3	0	
OSiMe ₃	1 : 4	12	
OSiMe ₃	1 : 6	28	
Warunki: 4% mol Ru ₃ (CO) ₁₂ , toluen, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka)			

Podobnie jak w przypadku innych diwinylpochodnych, nie udało się niestety uzyskać pełnej konwersji substratów, niezależnie od użytego nadmiaru silanoli. Nie przyczynił się do tego również wzrost ilości katalizatora oraz wydłużenie czasu prowadzenia reakcji.

5.2. Reakcje O-germylowania silanoli winylogermananami

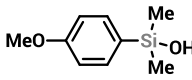
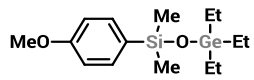
Przeprowadzone wcześniej w grupie prof. Marcińca badania wstępne wykazały, iż winylogermanany są związkami o mniejszej aktywności w procesach O-metalacji niż winylosilany i winyloborany. Istotną niedogodnością jest również tworzenie się wielu produktów ubocznych w reakcjach katalizowanych kompleksami hydrydowymi rutenu. Z uwagi na ten fakt, jako katalizatory wykorzystano katalizatory Ru(0), które są praktycznie nieaktywne w reakcji trans-metalacji. Podobnie jak w przypadku winylosilanów, największą reaktywnością i selektywnością w procesie O-germylowania silanoli wykazał się klasterowy kompleks Ru₃(CO)₁₂. Otrzymuje się wtedy selektywnie gernasiloksany z dobrymi wydajnościami, natomiast nie obserwuje się powstawania produktów homosprzęgania winylogermananów. Ponieważ winylogermanany należą do pochodnych metaloorganicznych niedostępnych komercyjnie (z wyjątkiem trietylogermananu) a substraty germanorganiczne do ich syntezy są związkami o wysokich cenach, reakcje O-germylowania silanoli prowadzi się przy odwróconym stosunku molowym reagentów. Aby osiągnąć optymalne wartości konwersji winylogermananów stosuje się

dwukrotny nadmiar silanolu względem winylogermananu. Ogólny schemat reakcji O-germylowania silanoli przedstawiono na Ryc. 187, a wyniki testów katalitycznych zebrano w Tabeli 5.



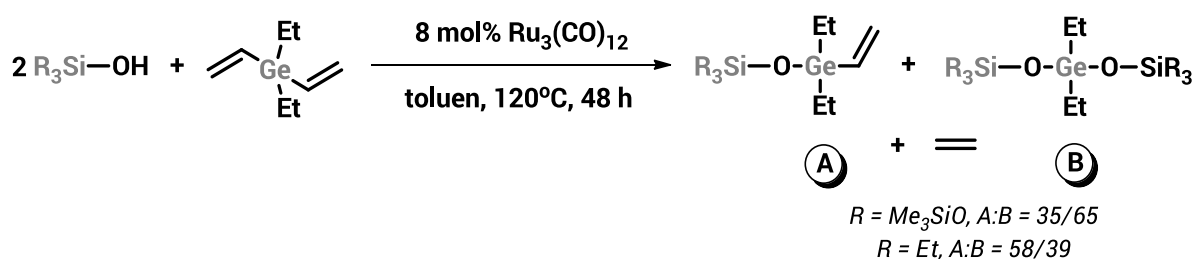
Ryc. 187

Tabela 5. O-germylowanie silanoli katalizowane $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Winylogermanan	Silanol	Konwersja winylogermananu [%]*	Czas [h]	Produkt	Wydajność izolacyjna [%]
1	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	99	24	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Et} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Et} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Et} \end{array}$	76
2	Et_3SiOH	74	48	$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Et} \\ \quad \\ \text{Et}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Et} \\ \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	55
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeEt}_3$					
3	PhMe_2SiOH	89	48	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Et} \\ \quad \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Et} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Et} \end{array}$	65
4		83	48		62
5	$i\text{Pr}_3\text{SiOH}$	0	48	-	-
6	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	78	24	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Me} \end{array}$	53
7	$i\text{Pr}_3\text{SiOH}$	0	48	-	-
8	Et_3SiOH	86	40	$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Bu} \\ \quad \\ \text{Et}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Bu} \\ \quad \\ \text{Et} \quad \text{Bu} \end{array}$	53
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeBu}_3$					
9	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	78	24	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Bu} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}-\text{Bu} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{Bu} \end{array}$	**
Warunki: $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeR}_3] : [\text{R}'_3\text{SiOH}] : [\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}] = 1 : 2 : 0.04$, toluen, 120°C, układ zamknięty (zatopiona ampulka); * konwersja na podstawie analizy GC; **produkt nie wyizolowany					

Najwyższą konwersję osiągnięto w reakcjach z udziałem tris(trimetylosiloksy)silanolu (1 i 6) z wyjątkiem tributyłowinylogermananu (8), co może wynikać z większej zawady sterycznej

generowanej przez grupy butylowe względem sterycznie obciążonego $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$. Czas potrzebny na osiągnięcie największej konwersji w wyżej wymienionych testach wynosił 24 godziny, jednak pozostałe układy wymagały jego wydłużenia do 40-48 godzin. Tributyłowinylogermanan, względnie łatwo ulega sprzęganiu z silanolami (**8 i 9**), co stanowi duży kontrast względem tributyłowinylosilanu, w przypadku którego powstają jedynie śladowe ilości produktów. Najprawdopodobniej dzieje się tak ze względu na większą długość wiązania Ge-C niż Si-C, przez co efektywny dostęp do grupy winylowej germananu jest większy niż dla silanu. Triizopropylosilanol (**5 i 7**) okazał się być, podobnie jak w przypadku winylosilanów, niereaktywny w reakcji O-metalacji. W celu uzyskania związków o większej długości szkieletu germasiloksanowego, przeprowadzono testy katalityczne z wykorzystaniem dietylodiwinylogermananu (Ryc. 188).

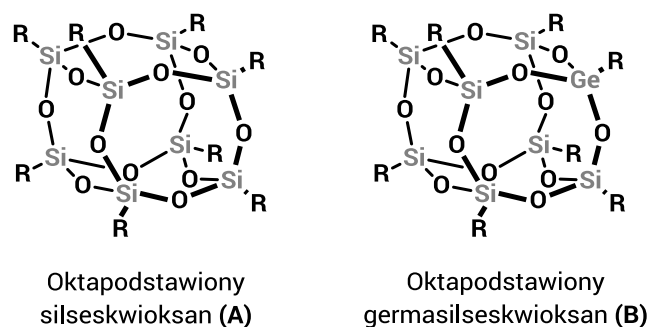


Ryc. 188

Zaobserwowano, iż nawet przy większym nadmiarze silanolu (2.5 mol R_3SiOH względem 1 mola grup winylowych germananu) i wydłużonym czasie prowadzenia reakcji (48 godzin), pomimo pełnej konwersji dietylodiwinylogermananu, nie udaje się selektywnie uzyskać dietylosiloksygermananu [zarówno w przypadku $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{OH}$ jak i Et_3SiOH], co prowadzi do mieszaniny zawierającej produkty mono- i dipodstawione.

5.3. Synteza i reaktywność silseskwioxanowych winylo pochodnych germanu

Wielościennie oligomeryczne silseskwioxany (POSS) reprezentują unikalną klasę pochodnych krzemoorganicznych posiadających cechy zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych. Największe uznanie i zainteresowanie zyskały silseskwioxany oktakubiczne oraz ich pochodne (Ryc. 189 A, str. 110), co zawdzięczają swojej wysokiej stabilności, łatwym metodom syntezy i funkcjonalizacji oraz szerokiej gamie zastosowań (m. in. jako modele molekularne katalizatorów heterogenicznych, dodatki do kompozytów oraz substraty do syntezy materiałów dla medycyny i optoelektroniki [28]).



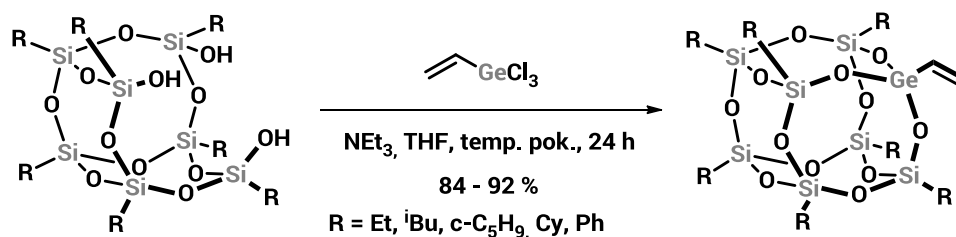
Ryc. 189

Ostatnio coraz większym zainteresowaniem cieszą się tzw. heterosilseskwioxany, czyli silseskwioxany zawierające inne heteroatomy (takie jak np. Ge, Sn, Al, B, P, metale przejściowe, etc.), które badana są jako potencjalne modele molekularne katalizatorów heterogenicznych (np. zeolitów) oraz jako substraty do syntezy nowych materiałów o specyficznych właściwościach [163].

Germasilseskwioxany (Ryc. 189 B) należą do bardzo wąskiej i w niewielkim stopniu zbadanej klasy heterosilseskwioxanów. Jedyny znany przykład wyizolowanego i scharakteryzowanego germasilseskwioxanu stanowi metylogermaheptacykloheksylosilseskwioxan (Rozdział 2.3.3.2., [149]) otrzymany przez Fehera i współpracowników. Pojawiły się również doniesienia literaturowe, w których germasilseskwioxany były obiektem obliczeń teoretycznych [164] i eksperymentów związanych z enkapsulowaniem wodoru oraz deuteru wewnątrz szkieletu germasiloksanowego [165]. Najnowsze badania teoretyczne opisują model tzw. oddziaływań tetrelowych w szkielecie germasiloksanów [166].

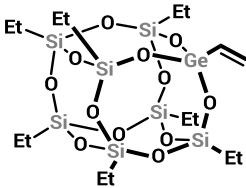
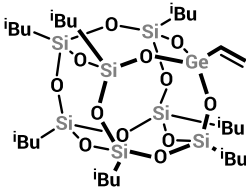
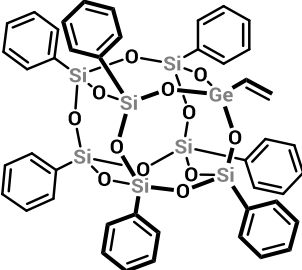
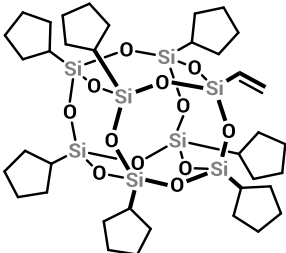
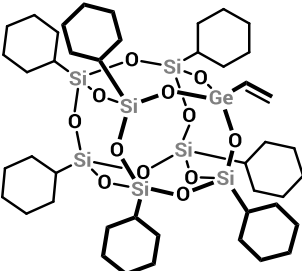
5.3.1. Synteza winylogermasilseskwioxanów

Wszystkie winylogermasilseskwioxany zsyntezowano w reakcji domknięcia niekompletnie skondensowanych trisilanoli POSS (*ang.* „corner capping”) za pomocą niewielkiego nadmiaru trichlorowinylogermananu (1.2 ekwiwalenta względem trisilanolu POSS) w obecności nadmiaru trietyloaminy (3.6 ekwiwalenta względem trisilanolu POSS) (Ryc. 190, Tabela 6).



Ryc. 190

Tabela 6. Synteza winylogermasilseskwioksanów.

	Winylogermasilseskwioksan	Wydajność [%]
1		92
2		89
3		90
4		87
5		84
Warunki: [(H ₂ C=CH)GeCl ₃] : [Trisilanol POSS] : [NEt ₃] = 1.2 : 1 : 3.6; THF, temp. pokojowa, 24 h.		

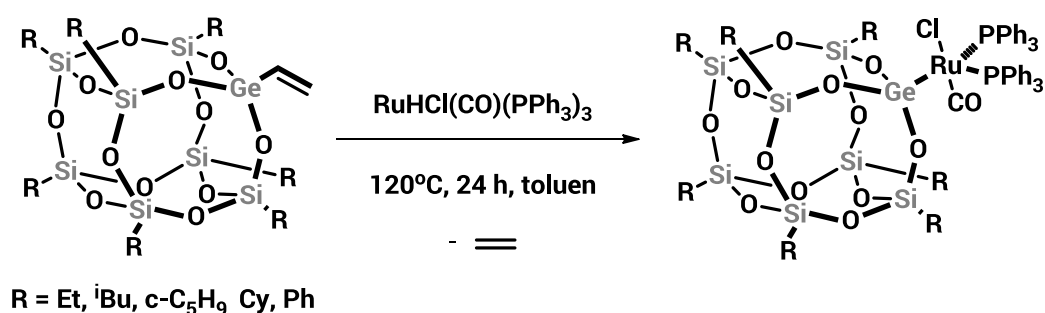
Tetrahydrofuran odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a stałą pozostałość zalano niewielką ilością heksanu i oddzielono od osadu soli amoniowej przez sączenie na lejku Schotta. Surowe produkty oczyszczono przez wytrącenie w mieszaninie woda/metanol i dokładnie wysuszono

na próżni, uzyskując czyste winylogermasilseskwioksany w postaci białych, drobnokrystalicznych proszków. Dokładna preparatyka winylogermasilseskwioksanów wraz z charakterystyką spektroskopową została opisana w rozdziale 4.6.5.5. w części doświadczalnej pracy.

5.3.2. Synteza i charakterystyka germasilseskwioksanowych kompleksów rutenu

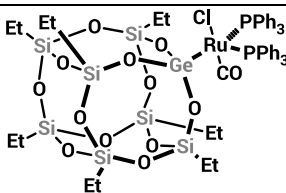
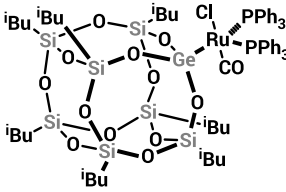
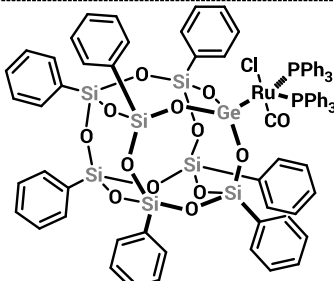
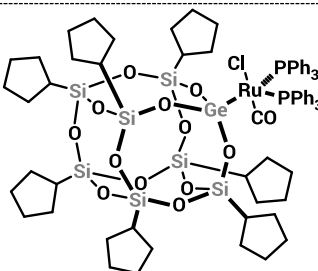
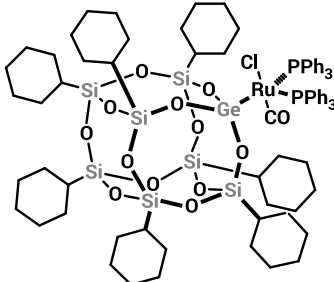
Zanim przystąpiono do badań katalitycznych, postanowiono sprawdzić czy winylogermasilseskwioksany reagują z wodorkowym kompleksem rutenu z wytworzeniem kompleksu zawierającego wiązanie Ru-Ge. W świetle badań nad mechanizmem reakcji transgermylowania takie kompleksy stanowiłyby pośrednie indywiduum w cyklu katalitycznym reakcji sprzęgania [31]. Jako że wyizolowano i scharakteryzowano kompleksy tego typu powstające z winylosileskwioksanów, w przypadku winylogermasilseskwioksanów zastosowano analogiczne warunki syntezy [31].

W wyniku ogrzewania równomolowych ilości $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$ i winyloheptaizobutylogermasilseskwioksanu w perdeuterowanym toluenie w temperaturze 120°C w ciągu 24 godzin utworzona początkowo zawiesina przeszła w homogeniczny roztwór, który stopniowo zmieniał barwę na kolor pomarańczowy. Analiza widma $^1\text{H NMR}$ wykonanego po zakończeniu reakcji wykazała zanik sygnału przy $\delta = -6.60$ (dt) ppm (odpowiadającego wiązaniu Ru-H) oraz pojawienie się singletu przy $\delta = 5.25$ ppm, który odpowiada etylenowi. Z kolei na widmie $^{31}\text{P NMR}$ zaobserwowano nowy sygnał przy $\delta = 37.47$ ppm. Na podstawie tych danych założono, iż nastąpiła pełna konwersja wyjściowego winylogermasilseskwioksanu do kompleksu germylowego, co potwierdziły dalsze badania. Bazując na powyższych rezultatach zsyntezowano z wysokimi wydajnościami kompleksy germylowe pozostałych winylogermasilseskwioksanów. Ogólny schemat reakcji przedstawiono na Ryc. 191, natomiast otrzymane kompleksy zestawiono w Tabeli 7.



Ryc. 191

Tabela 7. Germasilseskwioksanowe kompleksy rutenu.

	Winylogermasilseskwioksan	Wydajność [%]
1		89
2		85
3		87
4		90
5		87
Warunki: [(H ₂ C=CH)GeSi ₇ O ₁₂ R ₇] : [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] = 1 : 1 ; toluen, 120°C, 24 h.		

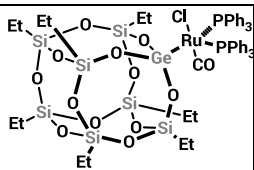
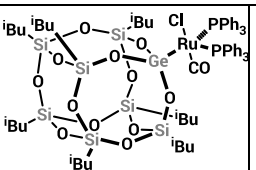
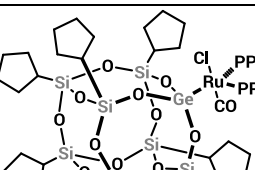
Wszystkie kompleksy okazały się być niezwykle stabilnymi, odpornymi na działanie wilgoci i powietrza ciałami stałymi o intensywnym, żółtym zabarwieniu. Struktury kompleksów **1**, **2** i **4** (Tabela 8) udało się potwierdzić za pomocą analizy rentgenograficznej. Krysztály odpowiednie

do badań uzyskano przez powolne odparowanie roztworów kompleksów w heksanie. W przypadku kompleksu **2** pozyskano bardzo dużą ilość pięknych, pomarańczowych kryształów. Przeprowadzone badania wykazały, iż atom rutenu jest pięciokoordynacyjny a cały układ przyjmuje formę piramidy o podstawie kwadratu, z atomem germanu znajdującym się na jej wierzchołku i dwiema cząsteczkami trifenylfosfiny znajdującymi się na przeciwnych wierzchołkach podstawy. Piramida kwadratowa jest nieznacznie odkształcona; wartości kąta między wiązaniami Ge-Ru-PPh₃ leżą w przedziale od 95 do 100°.

Najogólniej ujmując, rozmiar podstawników połączonych bezpośrednio ze szkieletem GeSi₇O₁₂ nie wpływa na długości wiązań Ru-PPh₃, jednakże obserwowane jest zwiększenie wartości kąta Ge-Ru-PPh₃ wraz ze wzrostem ich wielkości. Długości wiązań Ru-Cl zawierają się w przedziale pomiędzy 2.41 i 2.47 Å, a kąty pomiędzy wiązaniami Ge-Ru-Cl wynoszą od 94° do 105°. Ligandy karbonylowe znajdują się blisko płaszczyzny piramidy, a ich odległości od atomu centralnego zawierają się w przedziale od 1.68 do 1.78 Å. Ligandy karbonylowe i chlorkowe ulegają w wysokim stopniu wymianie, co utrudnia dokładnie określenie ich położenia i skutkuje wyższymi wartościami odchyłeń standardowych przy pomiarach geometrycznych.

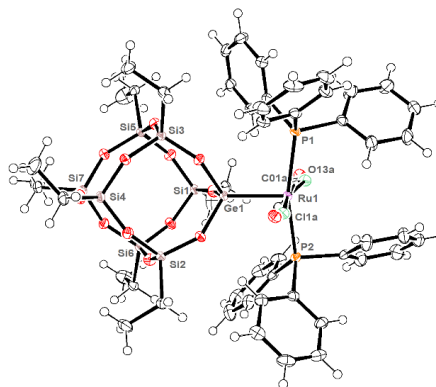
Szkielet GeSi₇O₁₂ jest odkształcony wokół atomu germanu; wiązanie Ge-O jest o 0.15 Å dłuższe niż wiązanie Si-O. Kąty pomiędzy wiązaniami Ge-O-Si mają są znacznie większe w pobliżu pozycji obsadzonych przez ligandy karbonylowe i chlorkowe: ich wartości zmieniają się od standardowego zakresu 141-144° do ok. 165° we wszystkich trzech przypadkach. Jednocześnie karbonylowe wiązanie C-O ulega wydłużeniu o 0.15 Å a wiązanie Ge-O ulega skróceniu o 0.02 Å. Podobna zmiana wartości kątów, aczkolwiek mniej wyraźna, ma również miejsce w przypadku kompleksu silseskwioksanowego (przejście do 160°). W przeciwieństwie do szkieletu Si₈O₁₂, w przypadku germasilseskwioksanów wartości kątów Si-O-Si ulegają znacznym zmianom i zawarte są w przedziale od 138° do 158°. Wybrane długości wiązań oraz wartości kątów zebrane są w Tabeli 8.

Tabla 8. Kąty pomiędzy wiązaniami i długości wiązań dla kompleksów 1, 2 i 4

	Kompleksy		
	 Kompleks 1 Ryc. 192	 Kompleks 2 Ryc. 193	 Kompleks 4; Ryc. 194
Ge-O-Si przy ligandach CO/Cl	164.7(1)	166.6(3)	164.1(2)
Pozostałe wiązania Ge-O-Si i Si-O-Si (śr.)	148.0(3)	146.8(6)	148.0(5)
Ge-Ru-Cl a	94.0(5)	95.3(2)	99.8(1)
Ge-Ru-Cl b	98.0(5)	104.8(1)	105.9(1)
Ge-Ru-C (CO) a	88.7(2)	87.9(6)	88.4(3)
Ge-Ru-C (CO) b	90.8(2)	90.3(9)	91.2(5)
Ge-Ru-P1	98.3(2)	99.9(5)	96.2(3)
Ge-Ru-P2	95.3(2)	98.1(5)	96.4(3)
	Odległości międzyatomowe		
Ge-O przy ligandach CO/Cl	1.753(2)	1.756(4)	1.754(3)
Pozostałe wiązania Ge-O (śr.)	1.773(2)	1.780(3)	1.767(2)
Ru-Cl a	2.413(2)	2.471(8)	2.438(5)
Ru-Cl b	2.428(2)	2.394(5)	2.414(4)
Ru-C (CO) a	1.202(8)	1.720(2)	1.660(8)
Ru-C (CO) b	1.755(7)	1.720(3)	1.730(1)
C-O (CO) a	1.150(1)	1.260(2)	1.290(1)
C-O (CO) b	1.202(8)	1.120(4)	1.090(3)
Ru-P1	2.3865(7)	2.370(2)	2.370(1)
Ru-P2	2.3573(7)	2.247(2)	2.394(1)
Ru-Ge	2.3473(7)	2.3501(9)	2.3486(5)

C₅₁H₆₅ClGeO₁₃P₂RuSi₇:

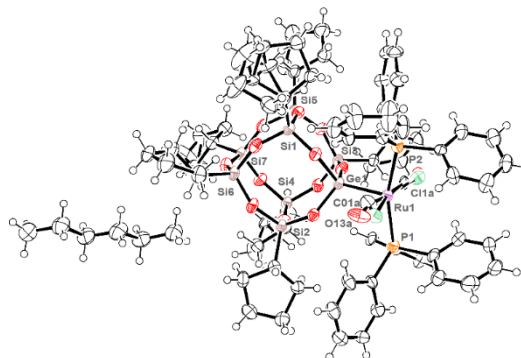
- Układ trójskośny
- Grupa przestrzenna P1⁻
- Parametry komórki elementarnej:
- a = 9.8893(3) Å, b = 12.4426(2) Å, c = 24.2849(6) Å
- V = 2938.74(13) Å³
- Obliczona gęstość: d = 1.53 g/cm³



Ryc. 192

C₇₂H₉₄ClGeO₁₃P₂RuSi₇ · C₆H₁₄:

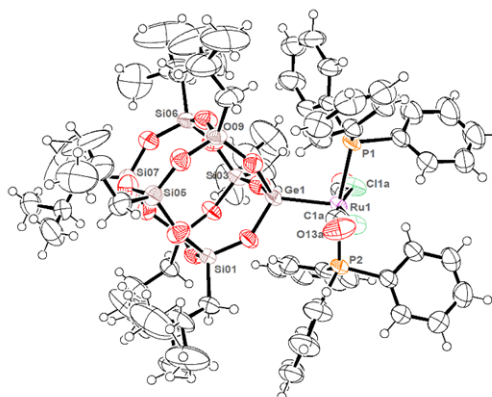
- Układ trójskośny
- Grupa przestrzenna P1⁻
- Parametry komórki elementarnej:
- a = 14.9008(9) Å, b = 15.0843(9) Å, c = 18.8289(10) Å
- V = 2938.74(13) Å³
- Obliczona gęstość = 1.33 g/cm³



Ryc. 193

C₆₅H₉₄ClGeO₁₃P₂RuSi₇:

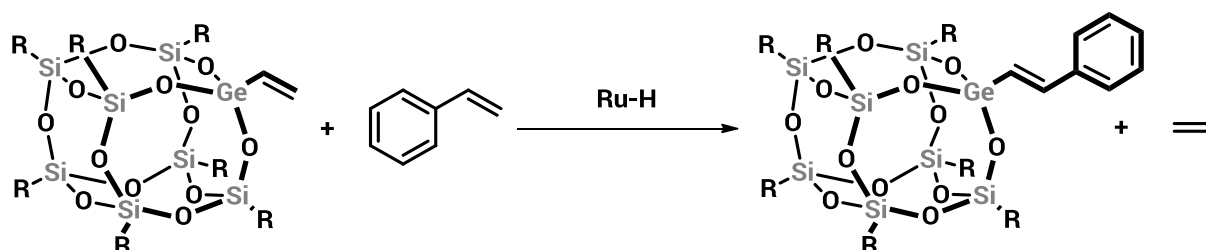
- Układ trójskośny
- Grupa przestrzenna P1⁻
- Parametry komórki elementarnej:
- a = 13.4421(5) Å, b = 15.3485(5) Å, c = 19.2511(7) Å
- V = 3837.7(2) Å³
- Obliczona gęstość = 1.34 g/cm³



Ryc. 194

5.3.3. Aktywność winylogermasilseskwioksanów w reakcji trans-metalacji oraz O-germylowania

Wszystkie otrzymane winylogermasilseskwioksany przebadano pod kątem reaktywności w reakcjach trans-germylowania olefin oraz O-germylowania. W przypadku tego pierwszego procesu prowadzono modelowe reakcje katalityczne z wykorzystaniem styrenu. Ogólny schemat reakcji przedstawiono na Ryc. 195, natomiast wyniki zebrano w Tabeli 9.



Ryc. 195

Tabela 9. Badanie aktywności winylogermasilseskwioksanów w katalitycznej reakcji trans-germylowania ze styrenem.

$[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeSi}_7\text{O}_{12}\text{R}_7] : [\text{styren}] :$ [Ru-H]	Aktywator	Temperatura	Konwersja $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeSi}_7\text{O}_{12}\text{R}_7]^*$
1:3:0.02	-	120°C ^c	0
1:3:0.02	5 mol% CuCl	120°C ^c	0
1:5:0.02	5 mol% CuCl	120 °C ^c	0
1:5:0.04	5 mol% CuCl	120 °C ^c	0

Warunki: R = R = Et, ^tBu, Ph, c-C₅H₉, c-C₆H₁₁; [Ru-H] = RuHCl(CO)(PCy₃)₂, RuHCl(CO)(PPh₃)₃, toluen, 24 – 48 h; *konwersja na podstawie analizy ¹H NMR.

Dane zebrane w Tabeli 9 wyraźnie wskazują na brak reaktywności winylogermasilseskwioksanów w procesie trans-germylowania. Niezależnie od stosunku molowego reagentów, stężenia katalizatora, a także wykorzystania aktywatora w postaci CuCl (sprawdzono również CuI oraz CuCN) nie udało się otrzymać produktu sprzęgania nawet w śladowych ilościach. Wiadomo, że winylogermanany cechują się niższą aktywnością w reakcjach sprzęgania z olefinami, jednakże nawet podniesienie temperatury prowadzenia reakcji do 140°C a także zmiana kolejności dodawania reagentów nie przyniosły pozytywnych rezultatów.

Dalsze badania wykazały również brak reaktywności winylogermasilseskwioksanów w procesie *O*-germylowania (Ryc. 196, Tabela 10). Wykorzystanie kompleksów Ru(0), w przypadku których mechanizm reakcji przebiega inaczej niż w obecności kompleksów wodorkowych również nie pozwoliło zaobserwować tworzenia się oczekiwanych produktów.



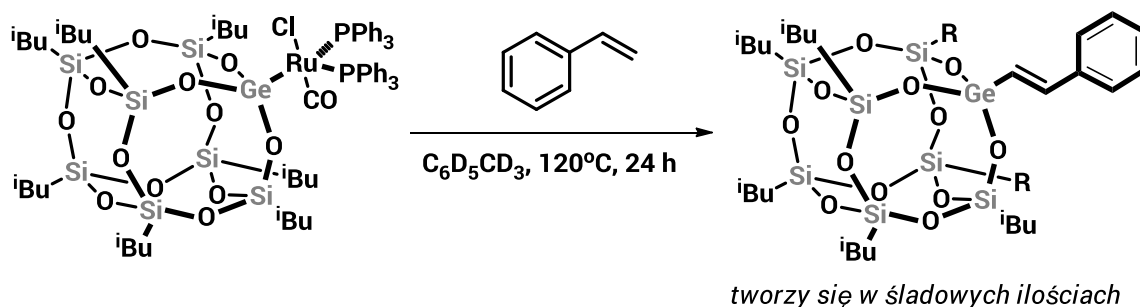
Ryc. 196

Tabela 10. Badanie aktywności winylogermasilseskwioksanów w katalitycznej reakcji *O*-germylowania silanoli.

Silanol	Katalizator	Konwersja winylogermasilseskwioksanu [%]*
Et₃SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
(Me₃SiO)₃SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
Warunki: [(H ₂ C=CH)GeSi ₇ O ₁₂ R ₇] : [R' ₃ SiOH] : [Ru] = od 1 : 2 : 0.02 do 1 : 4 : 0.04 ; R = Et, ⁱ Bu, Ph, c-C ₅ H ₉ , c-C ₆ H ₁₁ ; toluen lub dioksan, 120°C, 24 – 48 h, układ zamknięty (zatopiona ampulka bądź reaktor Schlenka); *konwersja na podstawie analizy ¹ H NMR.		

Ponieważ udowodniono, iż winylogermasilseskwioksany tworzą kompleksy germylowe rutenu brak ich dalszej aktywności w cyklu katalitycznym musi wynikać z ich wysokiej trwałości. W celu udowodnienia tego stwierdzenia przeprowadzono stechiometryczną reakcję kompleksu

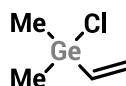
powstałego z winylogermaheptaizobutylosilsekwioksanu ze styrenem w perdeuterowanym toluenie (Ryc. 197). Analiza ^1H NMR wykazała tworzenie się jedynie śladowych ilości produktu sprzęgania, co pozwala stwierdzić iż stabilność germasilsekwioksanowych kompleksów rutenu jest czynnikiem uniemożliwiającym katalizę. Zjawisko to najprawdopodobniej nie wynika z efektów sterycznych i ma swoje podłoże w specyficznych właściwościach elektronowych szkieletu germasilsekwioksanowego, gdyż winylosilsekwioksany ulegają reakcjom sprzęgania już w temperaturze 40°C , w układzie katalitycznym $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2/\text{CuCl}$ [29].



Ryc. 197

5.3.4. Synteza chlorodimetylowinylogermananu – prekursora dla (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilsekwioksanu

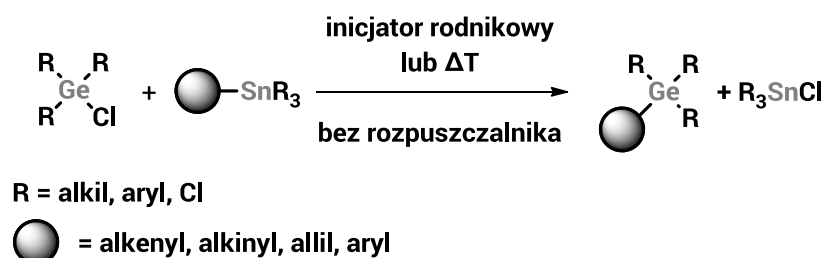
Pomimo iż jego krzemowy analog jest reagentem tanim i powszechnie dostępnym nawet w dużych ilościach (do 16 kg), chlorodimetylowinylogermanan (Ryc. 198) jest związkiem komercyjnie niedostępnym, w dodatku w znikomym stopniu opisanym w literaturze.



Ryc. 198

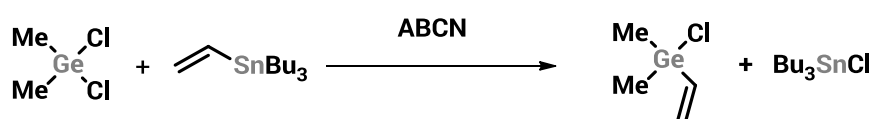
Jedyna znana dotąd metoda preparatywna jest trójetapową syntezą, w której podstawowym substratem jest dimetylodichlorogermanan (Rozdział 2.2.4.2.) [104]. Sama procedura jest stosunkowo złożona a dodatkową niedogodnością jest również skala prowadzenia syntezy (z 200 g Me_2GeCl_2), której przełożenie na mniejszą ilość reagentów byłoby niewątpliwie bardzo kłopotliwe. Ze względu na atrakcyjność chlorodimetylowinylogermananu jako substratu dla całej gamy winylopo pochodnych germanu dla reakcji trans-germylowania oraz O-germylowania, postanowiono opracować jednoetapową metodę preparatyki tego związku.

Liczne doniesienia literaturowe wskazują na prostotę i duże wydajności syntez opartych na transmetalacji z wykorzystaniem organopochodnych cyny [91, 98, 167] (Ryc. 199, Str. 120)).



Ryc. 199

Wobec powyższych faktów, w przypadku chlorodimetylowinylogermananu również wykorzystano taką metodologię. Schemat syntezy przedstawiono na Ryc. 200, natomiast wybrane parametry dotyczące przebiegu reakcji zestawiono w Tabeli 11.



Ryc. 200

Tabela 11. Reakcja syntezy chlorodimetylowinylogermananu.

[Me ₂ GeCl ₂] : [Bu ₃ Sn-CH=CH ₂] : [ABCN]	Czas		Konwersja Me ₂ GeCl ₂ [%]*
	przewodzenia reakcji	Temperatura [°C]	
1 : 1 : 0.1	12 h	100	0
1 : 1 : 0.1	24 h	100	0
1 : 1 : 0.1	24 h	120	5
1 : 1 : 0.2	24 h	120	10
1 : 1 : 0.2	7 dni	120°C	25
1 : 1 : 0.4	7 dni	140°C	40
1 : 1.87 : 0.75	14 dni	150°C	100

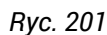
Wszystkie reakcje prowadzone były w szklanych, wysokociśnieniowych reaktorach Schlenka zaopatrzonych w teflonowe krany Rotaflo, a przebieg reakcji kontrolowano za pomocą GC/MS. Wykazano, iż obecność dwóch grup metylowych przy atomie germanu znacząco obniża reaktywność Me₂GeCl₂ w procesie transmetalacji. Podczas gdy GeCl₄ poddany reakcji z jednym ekwiwalentem tributylowinyllostannanu (w obecności ABCN, bez udziału rozpuszczalnika) ulega

pełnej konwersji do trichlorowinylogermananu w czasie krótszym niż 24 godziny, w przypadku Me_2GeCl_2 nie obserwuje się w ogóle transferu grupy winylowej do atomu germanu. Po przeprowadzeniu wielokrotnych testów udało się ustalić, iż pełna konwersja Me_2GeCl_2 do chlorodimetylowinylogermananu następuje dopiero w ciągu dwóch tygodni przy temperaturze prowadzenia procesu wynoszącej 150°C . Co więcej, niezbędne jest wykorzystanie dużego nadmiaru ABCN oraz niemal dwukrotnego nadmiaru winylostannanu. Pełni on zarazem funkcję rozpuszczalnika dla ABCN, gdyż przy zastosowaniu równomolowej ilości tego reagenta znaczna porcja inicjatora rodnikowego nie ulega rozpuszczeniu. Tworzy się wtedy zawiesina o wysokiej lepkości, co nie pozwala na efektywne mieszanie całego układu wskutek czego następuje obniżenie konwersji Me_2GeCl_2 oraz tworzenie się produktów ubocznych. Chlorodimetylowinylogermanan izolowany jest z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą destylacji „z kolby do kolby” z wydajnością ok. 75%.

Podjęto rozmaite próby w celu obniżenia temperatury prowadzenia reakcji. Z uwagi na fakt, iż transmetalacja przebiega przy udziale wolnych rodników postanowiono wykorzystać proces sonifikacji, o którym wiadomo, że katalizuje reakcje przebiegające z ich udziałem pozwalając na osiągnięcie wysokich wydajności w stosunkowo niskich temperaturach i krótkim czasie. Przeprowadzono szereg testów w łaźni ultradźwiękowej (w temperaturach do 80°C), jednakże w takich warunkach nie zaobserwowano tworzenia się nawet śladowych ilości produktu.

5.3.5. Synteza i aktywność katalityczna (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilsekwioksanu w reakcji trans-metalacji oraz *O*-germylowania silanoli

Z uwagi na brak aktywności winylogermasilsekwioksanów w reakcjach trans-germylowania i *O*-germylowania postanowiono zsyntezować germylową winylo pochodną, w której atom germanu nie znajdowałby się w szkieletcie silsekwioksanu. Wykorzystując otrzymany wcześniej chlorodimetylowinylogermanan (Rozdział 5.3.2.) i heptaizobutylomonosilanol POSS, zsyntezowano z wysoką wydajnością (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilsekwioksan (Ryc. 201, str. 122), germanowy analog znanego w literaturze (dimetylowinylosiloksy)heptaizobutylosilsekwioksanu [30].



The reaction scheme shows the conversion of a silsesquioxane-germane precursor to a ruthenium complex. The precursor is a cage-like structure with eight silicon atoms and one germanium atom, all bonded to isobutyl (iBu) groups. The germanium atom is also bonded to a vinyl group (CH=CH₂) and two methyl groups (Me). The reaction conditions are RuHCl(CO)(PPh₃)₃ in toluene at 120°C for 24 hours, yielding the product in 85% yield. The product is a ruthenium complex where the germanium atom is bonded to a chlorine atom (Cl), a carbonyl group (CO), and two triphenylphosphine (PPh₃) ligands, while the rest of the cage structure remains unchanged.

Ryc. 202

Reaction scheme showing the synthesis of a functionalized cyclotrioxasilane:

Starting material: A cyclotrioxasilane cage with eight isobutyl (iBu) groups and one trimethylgermyl (Tf) group.

Reaction conditions:

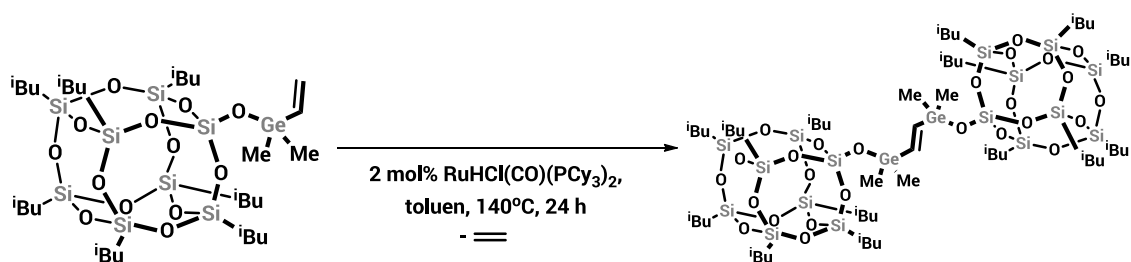
- 2 mol% $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3)_2$
- toluen, 140°C, 24 h

Product: A functionalized cyclotrioxasilane cage where the Tf group has been converted to a styryl group (vinylbenzene derivative).

$[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{GeMe}_2\text{OSi}_8\text{O}_{12}\text{iBu}_7] : [\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}] : [\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2] = 1 : 2 : 0.01$; toluen, 140°C, 24 h, układ zamknięty (reaktor Schlenka)

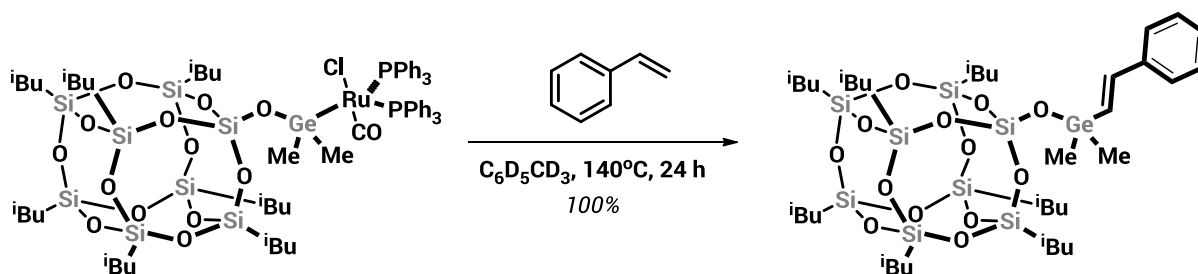
Ryc. 203

Udało się również otrzymać i wyizolować produkt homospzęgania (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksanu (Ryc. 204, str. 123).



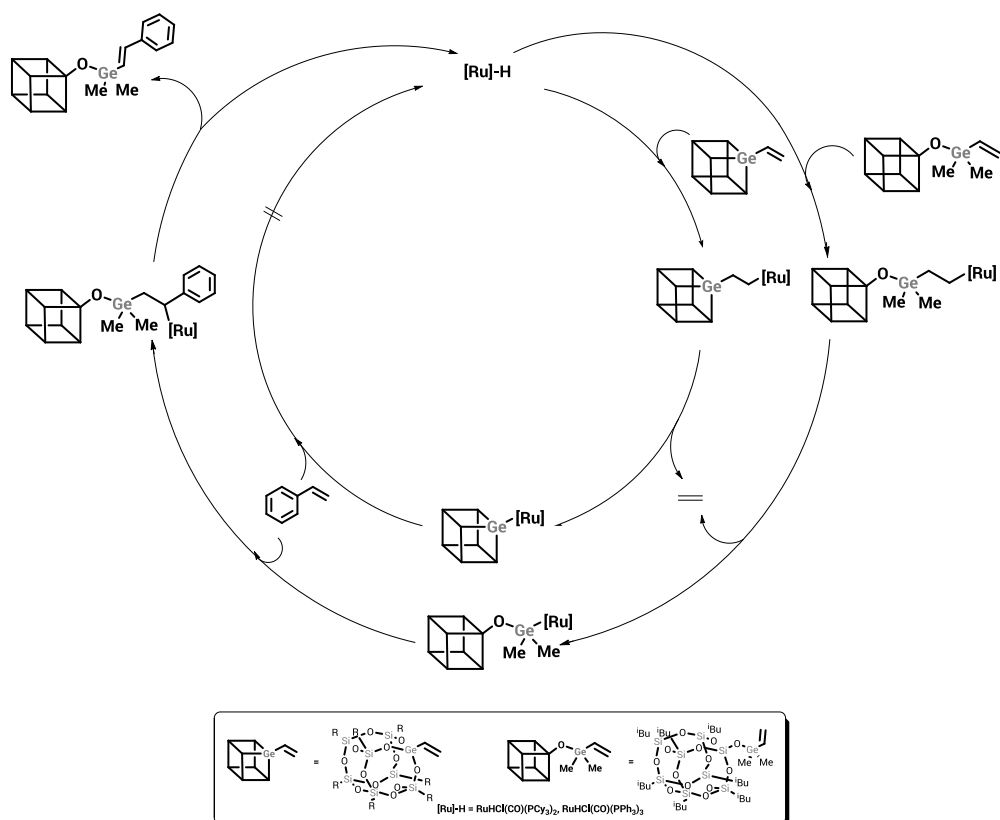
Ryc. 204

Powyższe rezultaty pozwalają stwierdzić, iż tworzący się w cyklu katalitycznym kompleks germylowy jest reaktywny w reakcji ze styrenami, co udowodniono również przeprowadzając reakcję równomolową w perdeuterowanym toluenie (Ryc. 205). Analiza ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej wykazała 100% konwersję do styrylopochodnej.



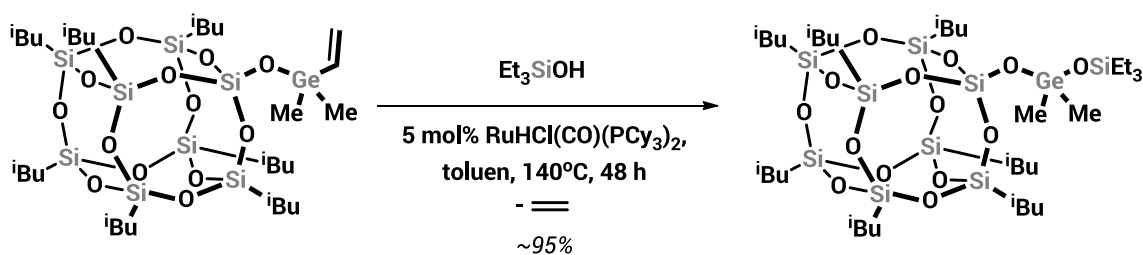
Ryc. 205

Na podstawie testów katalitycznych oraz stechiometrycznych zaproponowano mechanizm reakcji winylogermasilseskwioksanów oraz (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksanu ze styrenem w obecności kompleksów hydrydowych rutenu (Ryc. 206, str. 124). Winylogermasilseskwioksany ulegają insercji do wiązania Ru-H tworząc kompleksy germylowe, które dalej są nieaktywne katalitycznie – nie następuje insercja styrenu do wiązania Ru-Ge. Z kolei w przypadku (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksanu, dochodzi utworzenia kompleksu germylowego, do którego następuje insercja styrenu. W kolejnym etapie cyklu katalitycznego następuje eliminacja styrylopochodnej z odtworzeniem wyjściowego kompleksu hydrydowego.



Ryc. 206

Wstępne testy katalityczne przeprowadzone w probówce NMR Younga wykazały również aktywność (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilsekwioksanu w reakcji O-germylowania silanoli (Ryc. 207).



Ryc. 207

Analiza widma 1H NMR wykazała, że w reakcji z trietylosilanołem w obecności 5% molowych $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$ następuje praktycznie pełna konwersja (95%) substratu do odpowiedniego germasiloksanu POSS. Osiągnięcie tak wysokiej konwersji wymaga wydłużonego czasu ogrzewania układu reakcyjnego (48 godzin) w temperaturze $140^\circ C$. Produktów homosprzęgania (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilsekwioksanu nie zaobserwowano.

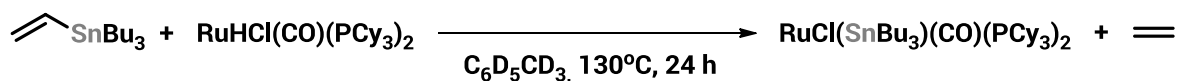
5.4. Reakcje O-stannylowania silanoli winylostannanami

Badania nad reakcjami sprzęgania winylostannanów z olefinami oraz silanolami nie zostały dotychczas przeprowadzone systematycznie. Wstępne rezultaty wskazywały na brak reaktywności związków cyny w tego typu transformacjach. Podjęto się zatem przeprowadzenia dokładnych badań katalitycznych mających na celu sprawdzenie reaktywności winylostannanów w katalizowanej kompleksami Ru(0) i Ru(II) reakcji O-sililowania, wykorzystując tylko te kompleksy rutenu, które wykazały się wysoką aktywnością w przypadku winylopo pochodnych boru, krzemu oraz germanu. Ogólny schemat reakcji przedstawiono na Ryc. 208 a wyniki badań zebrano w Tabeli 12 (str. 126).



Ryc. 208

Wykonane testy katalityczne jednoznacznie wskazują na całkowity brak aktywności wybranych winylostannanów w reakcji O-sililowania trietylosilanolu i tris(trimetylosiloksy)silanolu. Zarówno przy dwu- jak i czterokrotnym nadmiarze stannanu względem silanolu nie obserwuje się nawet śladów tworzenia stannasiloksanów ani formowania się jakichkolwiek produktów ubocznych. Obrazu tego nie zmienia w żaden sposób wydłużenie czasu prowadzenia reakcji (do 48 godzin) oraz zwiększenie stężenia katalizatora (zarówno dla kompleksów Ru(0) jak i Ru(II)). W obecności kompleksów wodorkowych rutenu, w zgodzie z przyjętym mechanizmem reakcji O-sililowania oraz O-borylowania, w pierwszym etapie cyklu katalitycznego należałoby oczekiwać wygenerowania pośredniego kompleksu zawierającego wiązanie Ru-Sn. W celu sprawdzenia czy tak jest istotnie, przeprowadzono równomolową reakcję pomiędzy kompleksem wodorkowym RuHCl(CO)(PCy₃)₂ oraz tributylowinylostannanem (Ryc. 209).

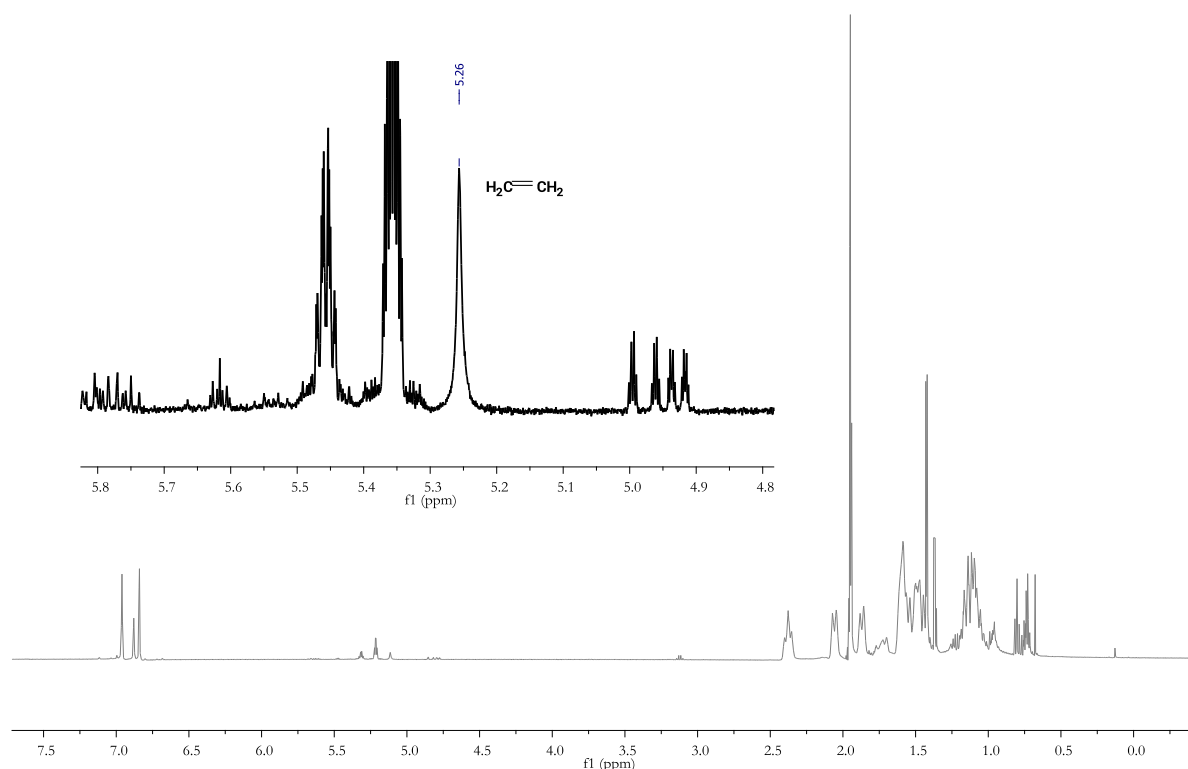


Ryc. 209

Po 24 godzinach ogrzewania układu reakcyjnego w temperaturze 130°C, analiza widma ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowano wydzielanie się etylenu, jednakże przy niskiej konwersji tributylowinylostannanu (Ryc. 210, str. 127).

Tabela 12. Badanie aktywności winylostannaów w katalitycznej reakcji *O*-stannylowania silanoli.

Winylostannan	Silanol	Katalizator	Konwersja silanolu [%]*
(H ₂ C=CH)SnEt ₃	Et ₃ SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
		RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
		Ru ₃ (CO) ₁₂	0
		Ru(COD)(COT)	0
	(Me ₃ SiO) ₃ SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
		RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
		Ru ₃ (CO) ₁₂	0
		Ru(COD)(COT)	0
(H ₂ C=CH)SnBu ₃	Et ₃ SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
		RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
		Ru ₃ (CO) ₁₂	0
		Ru(COD)(COT)	0
	(Me ₃ SiO) ₃ SiOH	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0
		RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0
		Ru ₃ (CO) ₁₂	0
		Ru(COD)(COT)	0
Warunki: [(H ₂ C=CH)SnR ₃] : [R' ₃ SiOH] : [Ru] = od 1 : 2 : 0.02 do 1 : 4 : 0.04, toluen lub dioksan, od 100 - 120°C, układ zamknięty (zatopiona ampułka bądź reaktor Schlenka); *konwersja na podstawie analizy GC.			



Ryc. 210

Kompleksy typu $\text{RuCl}(\text{SnR}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (gdzie $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, 4\text{-tolil}$) są związkami znanymi i dobrze scharakteryzowanymi, jednakże otrzymywane są one w foto-katalizowanej reakcji winylostannanów z $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [168].

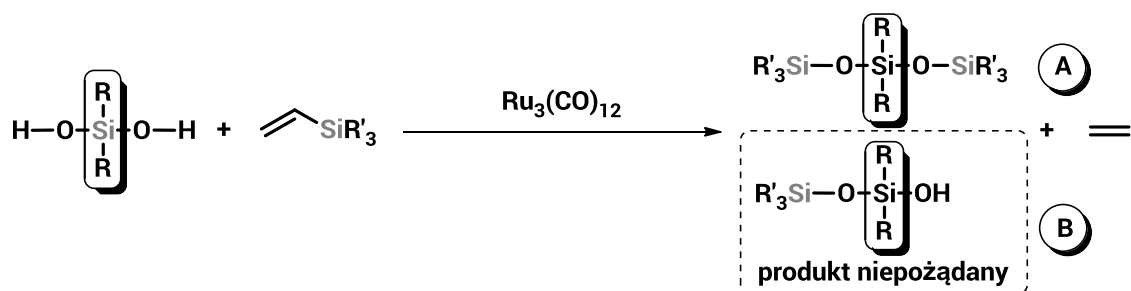
W przypadku kompleksów $\text{Ru}(0)$ gdzie w pierwszym etapie reakcji najpierw dochodzi do utleniającej addycji silanolu do atomu rutenu, nawet odwrócenie kolejności dodawania reagentów (tzn. ogrzanie mieszaniny zawierającej katalizator, silanol oraz rozpuszczalnik do 120°C a następnie dodanie winylostannanu) nie miało żadnego wpływu na wynik reakcji.

5.5. Reakcje O-metalacji silanodioli, disilanoli i siloksanodioli

5.5.1. Reakcje O-sililowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli

Procesy O-sililowania silanoli w obecności kompleksów wodorkowych $\text{Ru}(\text{II})$ zostały bardzo dobrze przebadane w grupie prof. Marcińca [50]. Jak dotąd jednak skupiono się wyłącznie na silanolach zawierających w swojej strukturze tylko jedną grupę hydroksylową. Wstępne badania katalityczne nad reaktywnością silanodioli w reakcjach O-sililowania wykazały, iż stosowanie katalizatorów wodorkowych $\text{Ru}(\text{II})$, takich jak $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ oraz $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, prowadzi przede wszystkim do homosprzęgania winylosilanów oraz niewielkich ilości mono-

i dipodstawionych produktów *O*-silylowania. Ponieważ, jak już uprzednio stwierdzono, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ nie katalizuje procesu homosprzęgania winylosilanów, postanowiono wykorzystać ten kompleks jako modelowy katalizator w testach katalitycznych z udziałem winylosilanów oraz wybranych dihydroksypochodnych krzemu, posiadających dwie grupy hydroksylowe przy jednym atomie krzemu (silanodiele) lub też po dwa atomy krzemu podstawione jedną grupą hydroksylową (disilanole, disiloksanodiele). Jako cel badań wyznaczono selektywną syntezę produktów dipodstawionych (Ryc. 211), ponieważ prosty rozdział mieszaniny krzemopochodnych z terminalnymi grupami hydroksylowymi jest praktycznie niemożliwy. Wyniki testów katalitycznych zestawiono w Tabeli 13.



Ryc. 211

Tabela 13. *O*-silylowanie silanodiolu, disilanoli i siloksanodiolu katalizowane $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

	Winylosilan	HO-[Si]-OH	Konwersja silanolu [%]*
			A/B
1	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiMe}_3$	$\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0/0
2		$^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0/90
3		$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0/0
4		1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzen	0/0
5		$\text{HOSi}(^i\text{Pr})_2\text{OSi}(^i\text{Pr})_2\text{OH}$	0/77
6	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiMe}_2\text{Et}$	$^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0/65
7	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiBu}_3$	$^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0
8	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiMe}_2\text{Ph}$	$^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100 (41/59)
9	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiMePh}_2$	$^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	0

Warunki: $[\text{ViSi}] : [\text{Si}(\text{OH})_2] : [\text{Ru}(0)] = 6 : 1 : 0.08$, 1,4-dioksan, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampulka); *na podstawie GC.

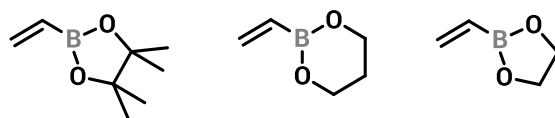
Ze względu na niską rozpuszczalność silanodioli w toluenie jako rozpuszczalnik użyto 1,4-dioksan. Ponieważ O-sililowanie w obecności $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wymaga zastosowania trójkrotnego nadmiaru winylosilanu w stosunku do silanolu (1 mol grup OH) oraz użycia 4% mol katalizatora (również względem 1 mol grup OH) do osiągnięcia pełnej konwersji silanolu dobrano takie same proporcje reagentów w testach katalitycznych. Trimetylowinylosilan nie reaguje w tych warunkach z dietylosilanodiolem, a także z difenylosilanodiolem oraz 1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzenem (Tabela 13, reakcje 1, 3 oraz 4). W reakcji z diizopropylosilanodiolem oraz 1,1,3,3-tetraizopropylosiloksano-1,3-diolem tworzą się wyłącznie pochodne monopodstawione (reakcje 2 oraz 5), a najwyższa konwersja (90%) jest dla pierwszego z wymienionych substratów. Zwiększenie nadmiaru winylosilanu oraz wydłużenie czasu prowadzenia reakcji nie przyczyniło się do zwiększenia konwersji ani do tworzenia się produktu dipodstawionego. Z uwagi na bardzo dużą ilość katalizatora wykorzystywaną w reakcji, postanowiono nie zwiększać jego stężenia w układzie reakcyjnym. Wymiana jednego podstawnika metylowego na grupę etylową w cząsteczce trimetylowinylosilanu prowadzi do spadku wydajności produktu monopodstawionego w reakcji z diizopropylosilanodiolem (reakcja 6). Z kolei tributylowinylosilan oraz difenylometylowinylosilan nie reagują z tym substratem w ogóle (reakcje 7 i 9). Te dwa przykłady potwierdzają brak aktywności winylosilanów z dużą zawadą steryczną w reakcjach O-sililowania. Na tym tle wyróżnia się jednak zachowanie fenylodimetylowinylosilanu, który tworzy mieszaninę produktu mono- i dipodstawionego (z przewagą tego pierwszego; reakcja 8) przy pełnej konwersji silanodioli. Wynika to najprawdopodobniej z wpływu właściwości elektronowych podstawnika fenylowego.

Przeprowadzono również reakcje alkoksywinylosilanów (wykorzystano etoksydimetylowinylosilan, dietoksymetylowinylosilan oraz trietoksywinylosilan) z diizopropylosilanodiolem zarówno w obecności $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ jak i $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$, jednakże w tych testach otrzymywano wyłącznie złożone mieszaniny zawierające produkty autokondensacji alkoksywinylosilanów (liniowe i cykliczne oligosiloksany) oraz niewielkie ilości produktów sprzęgania silanodioli.

5.5.2. Reakcje O-borylowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli

Reakcja O-borylowania silanoli, jest katalityczną metodą otrzymywania borasiloksanów opracowaną w zespole prof. Marcińca [51]. Reakcja prowadzona jest w obecności kompleksów wodorkowych $\text{Ru}(\text{II})$ (podobnie jak O-sililowanie), jednak z uwagi na fakt, że większość winyloboranów jest nieaktywna w procesie homosprzęgania wobec kompleksu $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, jest on stosowany jako selektywny katalizator zapewniający wysoką konwersję silanoli.

Wstępne badania wykazały jednak, że reakcje *O*-borylowania silanodiolu katalizowane tym kompleksem również nie są selektywne i prowadzą głównie do produktów homosprzęgania winyloboranów. W związku z powyższym postanowiono zbadać aktywność kompleksów Ru(0) w sprzęganiu z silanolami. Jako substraty wybrano trzy winyloborany (a właściwie cykliczne estry kwasu winyloboronowego) (Ryc. 212).



Ryc. 212

Testy przeprowadzono z tymi samymi kompleksami Ru(0), które uprzednio przebadano w reakcjach *O*-sililowania, tj. Ru(CO)₃(PPh₃)₂, Ru(CO)₂(PPh₃)₂, Ru₃(CO)₁₂ oraz Ru(COD)(COT), w modelowej reakcji tris(trimetylosiloksy)silanolu z 4,4,5,5-tetrametylo-2-winylo-1,3,2-dioksaborolanem (Ryc. 213). Wyniki zestawiono w Tabeli 14.



Ryc. 213

Tabela 14. Badanie aktywności katalitycznej kompleksów Ru(0) w reakcji *O*-borylowania.

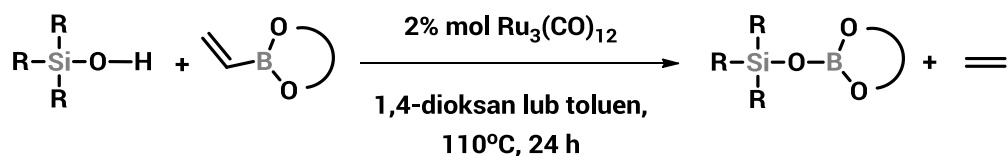
Katalizator Ru(0)	Konwersja silanolu [%]*
Ru ₃ (CO) ₁₂	100
Ru(CO) ₂ (PPh ₃) ₃	0
Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂	0
Ru(COD)(COT)	75

Warunki: [ViB] : [Si-OH] : [Ru(0)] = 2 : 1 : 0.02, toluen lub dioksan, 120°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka); * na podstawie analizy GC

Ponieważ winyloborany są bardziej reaktywnymi substratami w reakcji *O*-metalacji niż winylosilany do testów użyto tylko dwukrotny nadmiar winyloboranu względem silanolu oraz mniejszą ilość katalizatora Ru(0) (2% mol względem silanolu). Przy tak dobranych warunkach pełną konwersję silanolu osiągnięto dla Ru₃(CO)₁₂, z kolei wobec Ru(COD)(COT) wyniosła ona 75%. Dwa pozostałe kompleksy nie wykazały żadnej aktywności katalitycznej, co tylko potwierdziło ich

ogólny brak reaktywności w procesach *O*-metalacji. Dalsza optymalizacja warunków pozwoliła na ustalenie, iż dla $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ *O*-borylowanie może przebiegać z pełną efektywnością w temperaturze 110°C. Nie udało się zwiększyć konwersji silanolu przy zastosowaniu większej ilości katalizatora $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$. Ze względu na większą aktywność oraz stabilność kompleksu karbonylowego został on wybrany jako jedyny katalizator przeznaczony do dalszych testów katalitycznych.

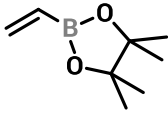
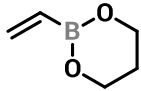
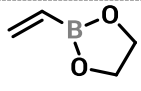
Przed podjęciem testów katalitycznych z wykorzystaniem silanodioli i disilanoli jako substratów przebadano aktywność winyloboranów w reakcjach *O*-borylowania różnych silanoli. Niektóre z testów katalitycznych wykonano wstępnie już uprzednio [162], jednakże powtórzono je oraz rozszerzono dla innych silanoli (Ryc. 214).



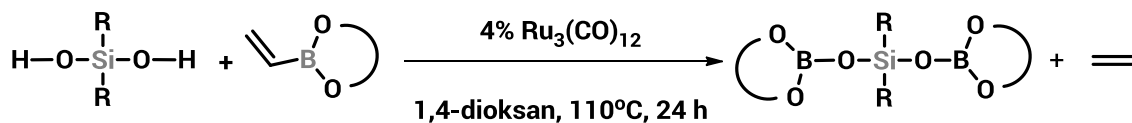
Ryc. 214

Wszystkie badane układy zostały dobrze scharakteryzowane w oparciu o katalizę na kompleksach wodorkowych $\text{Ru}(\text{II})$ [51], dlatego w przypadku osiągnięcia pełnej konwersji silanolu wyizolowano tylko niektóre z nich. Wyniki testów katalitycznych zebrano w Tabeli 15 (str. 132). Dla $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$, Et_3SiOH oraz ${}^i\text{Pr}_3\text{SiOH}$ osiągnięto 100% konwersję silanoli (reakcje **1-3**, **6-8**, **11-13**). Jest to szczególnie istotne dla układów z podstawnikami etylowymi i izopropylowymi, ze względu na ich obecność w silanodiolach i disilanolach wykorzystanych dalej jako substraty. Fenylodimetylosilanol (będący związkiem dostępnym handlowo) jest niestety mieszaniną silanolu i disiloksanu (zawierająca ok. 40% silanolu), która w reakcji sprzęgania ulega dalszej autokondensacji przy wytworzeniu tylko niewielkich ilości borasiloksanu (reakcje **4**, **9**, **14**). $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ ulegał *O*-borylowaniu tylko w niewielkim stopniu (reakcje **5**, **10**, **15**); zwiększenie ilości katalizatora do 4% mol oraz wydłużenie czasu prowadzenia reakcji tylko w nieznacznym stopniu przyczyniły się do wzrostu konwersji.

Tabela 15. O-borylowanie silanoli katalizowane $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

	Winyloboran	Silanol	Konwersja silanolu [%]	Wydajność izolacyjna [%]*
1		$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	100	90
2		Et_3SiOH	100	100*
3		$i\text{Pr}_3\text{SiOH}$	100	100*
4		PhMe_2SiOH	**	**
5		$(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$	10	10*
6		$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	100	90
7		Et_3SiOH	100	100*
8		$i\text{Pr}_3\text{SiOH}$	100	100*
9		PhMe_2SiOH	**	**
10		$(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$	7	7*
11		$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$	100	91
12		Et_3SiOH	100	100*
13		$i\text{Pr}_3\text{SiOH}$	100	100*
14		PhMe_2SiOH	**	**
15		$(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$	5	5*
Warunki: $[\text{ViB}] : [\text{SiOH}] : [\text{Ru}(0)] = 2 : 1 : 0.02$, toluen lub 1,4-dioksan, 110°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka); *wydajność na podstawie analizy GC; **tworzy się mieszanina silanolu, disiloksanu oraz borasiloksanu.				

Testy katalityczne z udziałem silanodiolu, disilanoli oraz siloksanodiolu wykonano według ogólnego schematu przedstawionego na Ryc. 215. Wyniki testów zebrano w Tabeli 16 (str. 134).

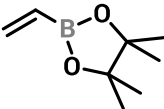
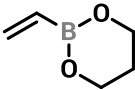
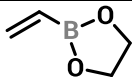


Ryc. 215

Jak wspomniano wcześniej większość substratów silanolowych nie rozpuszcza się w toluenie, zatem wszystkie reakcje prowadzono w 1,4-dioksanie. Dietylosilanodiol (reakcje **1**, **6**, **11**) okazał się niereaktywny w sprzęganiu z winyloboranami; w warunkach reakcji ulega on kondensacji z wytworzeniem liniowych i cyklicznych siloksanów. Z kolei diizopropylosilanodiol ulegał O-borylowaniu bardzo łatwo pozwalając tym samym na uzyskanie łańcuchowych borasiloksanów z dużymi wydajnościami (reakcje **2**, **7**, **12**). W przypadku difenylosilanodiolu konwersja substratu była całkowita, jednakże powstała mieszanina zawierająca produkt mono- i dipodstawiony (reakcje **3**, **8**, **13**). Nie udało się doprowadzić do całkowitego podstawienia difenylosilanodiolu, nawet przy zwiększeniu nadmiaru winyloboranu bądź stężenia katalizatora oraz wydłużeniu czasu prowadzenia reakcji.

1,4-Bis(hydroksydimetylosililo)benzen nie ulega sprzęganiu z winyloboranami (reakcje **4**, **9**, **14**) tworząc, podobnie jak dietylosilanodiol, produkty autokondensacji. Z kolei $\text{HOSi}(\text{Pr})_2\text{OSi}(\text{Pr})_2\text{OH}$ ulegał sprzęganiu bez większych trudności tworząc dipodstawione borasiloksany z dobrymi wydajnościami.

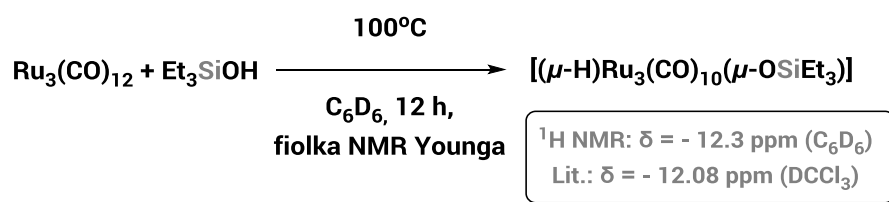
Tabela 16. O-borylowanie silanodioli, disilanoli i siloksanodioli katalizowane $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

	Winyloboran	HO-[Si]-OH	Konwersja silanolu [%]	Wydajność izolacyjna [%]*
1		$\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	**	0
2		$i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	90
3		$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	71 ^{di} /29 ^{mono*}
4		1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzen	**	0
5		$\text{HOSi}(i\text{Pr})_2\text{OSi}(i\text{Pr})_2\text{OH}$	100	85
6		$\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	**	0
7		$i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	89
8		$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	68 ^{di} /32 ^{mono*}
9		1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzen	**	0
10		$\text{HOSi}(i\text{Pr})_2\text{OSi}(i\text{Pr})_2\text{OH}$	100	80
11		$\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	**	0
12		$i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	85
13		$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	100	60 ^{di} /40 ^{mono*}
14		1,4-bis(hydroksydimetylosililo)benzen	**	0
15		$\text{HOSi}(i\text{Pr})_2\text{OSi}(i\text{Pr})_2\text{OH}$	100	78
Warunki: $[\text{ViB}] : [\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2] : [\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}] = 4 : 1 : 0.04$, 1,4-dioksan, 110°C, 24 h, układ zamknięty (zatopiona ampułka); * wydajność na podstawie analizy GC, produkty zidentyfikowane na podstawie analizy GC/MS; ** powstają produkty autokondensacji silanodioli				

5.5.3. Mechanizm reakcji O-borylowania silanoli

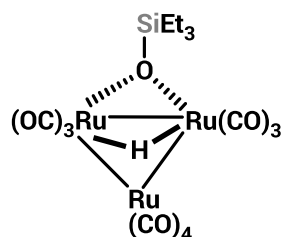
Mechanizm reakcji O-sililowania i O-borylowania katalizowanej kompleksami wodorkowymi Ru(II) jest dobrze poznany [50, 51], jednak badania mechanistyczne dla kompleksów Ru(0) nie zostały jak dotąd przeprowadzone. Przyjęta hipoteza zakłada, iż w pierwszym etapie reakcji powinna nastąpić utleniająca addycja silanolu do atomu rutenu i utworzenie siloksyłowego kompleksu wodorkowego. W przypadku $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ nie wiadomo również, czy klaster karbonylku ulega rozpadowi czy też pozostaje nienaruszony. W literaturze znany jest jeden przykład klasterowego kompleksu siloksyłowego otrzymanego w reakcji trietylosilanolu z $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [169]. Aby wykazać, że taki kompleks może być związkiem pośrednim w cyklu katalitycznym reakcji O-metalacji podjęto się przeprowadzenia serii eksperymentów stechiometrycznych. Ponieważ winyloborany są najbardziej reaktywnymi substratami w tym procesie jako związek modelowy wybrano ester pinakolowy kwasu winyloboronowego.

Równomolową mieszaninę trietylosilanolu i $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ogrzewano w temperaturze 100°C w perdeuterowanym benzenie w zamkniętej probówce NMR Younga (Ryc. 216).



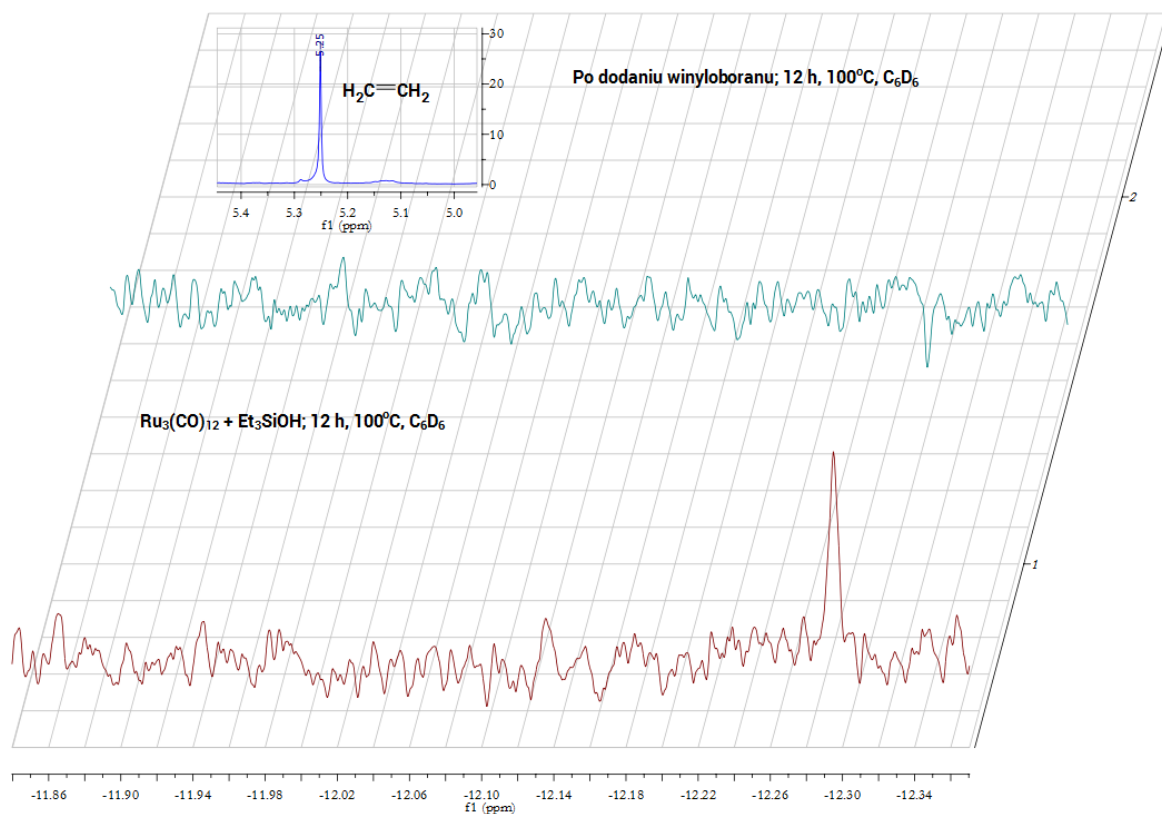
Ryc. 216

Przebieg reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Po upływie 12 godzin stwierdzono pojawienie się sygnału będącego singletem o przesunięciu chemicznym $\delta = -12.3 \text{ ppm}$ (Ryc. 218, widmo na dole, str. 136). Porównanie tej wartości z wartością literaturową ($\delta = -12.08 \text{ ppm}$, w DCCl_3) wykazało, iż są one bardzo zbliżone, co pozwoliło na założenie iż tworzący się w reakcji związek istotnie jest wodorkowym klasterem siloksyłowym $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSiEt}_3)]$ (Ryc. 217) będącym produktem utleniającej addycji trietylosilanolu do $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.



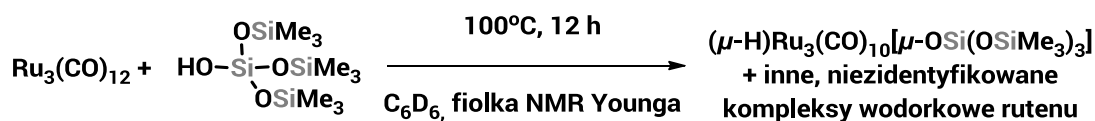
Ryc. 217

Ponieważ nie zaobserwowano sygnałów w widmie ^1H NMR, mogących sugerować obecność innych kompleksów wodorkowych, wykluczono także możliwość rozbicia klasteru i tworzenia się związków mononuklearnych.



Ryc. 218

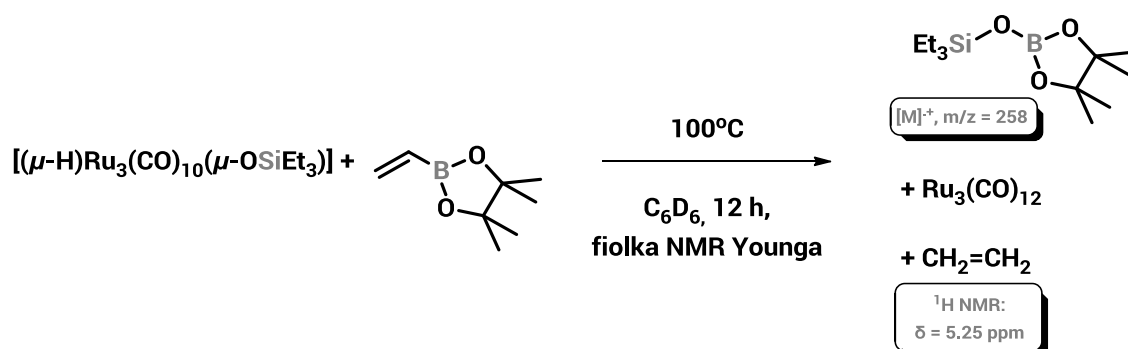
Analogiczną reakcję równomolową przeprowadzono dla tris(trimetylosiloksy)silanolu (Ryc. 219).



Ryc. 219

Po upływie 12 godzin, analiza NMR wykazała pojawienie się trzech sygnałów: dwóch singletów o bardzo niewielkiej intensywności (odpowiednio przy $\delta = -10$ oraz -28.8 ppm) oraz ostrego, wyraźnego singletu przy $\delta = -20.2$ ppm. Najprawdopodobniej, ten ostatni sygnał świadczy o tworzeniu się klasterowego kompleksu $\{(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-OSi}(\text{OSiMe}_3)_3]\}$. Obecność dwóch pozostałych sygnałów tłumaczyć można powstawaniem w niewielkich ilościach innych kompleksów wodorkowych rutenu (np. mogą to być produkty dysproporcjonowania $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zachodzącego pod wpływem silanolu).

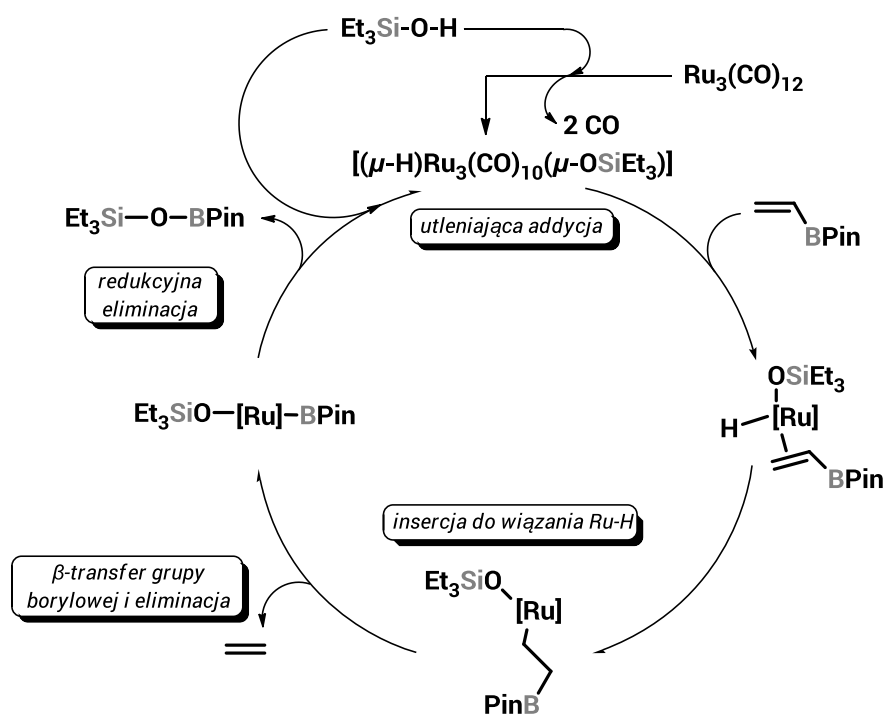
W celu wykazania, iż $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-OSiEt}_3]$ jest istotnie związkiem pośrednim w cyklu katalitycznym, do mieszaniny reakcyjnej dodano równomolową (w przeliczeniu na silanol) ilość winyloboranu, a następnie całość ogrzewano przez kolejne 12 godzin (Ryc. 220).



Ryc. 220

Po zakończeniu reakcji wykonano widmo ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej, w którym wykazano zniknięcie sygnału przy -12.3 ppm oraz pojawienie się ostrego, intensywnego sygnału, będącego singletem przy 5.25 ppm (Ryc. 218, widmo na górze, str. 136), który jest dowodem na wydzielanie się w trakcie reakcji gazowego etylenu. Analiza GC/MS mieszaniny poreakcyjnej wykazała pełną konwersję trietylosilanolu oraz tworzenie się tylko jednego produktu, będącego oczekiwanym borasiloksanem (Ryc. 216). W widmie masowym produktu pojawił się pik o $m/z = 258$, a samo widmo jest identyczne z wykonanym dla czystego, wyizolowanego związku. W przypadku tris(trimetylosiloksy)silanolu, dodatek równomolowej ilości winyloboranu i ogrzewanie przez 12 godzin w temperaturze 100°C skutkują zanikiem sygnału przy -20.2 ppm oraz zmniejszeniem intensywności pozostałych dwóch sygnałów; z kolei przy 5.25 ppm pojawia się ostry singlet, przypisywany etylenowi.

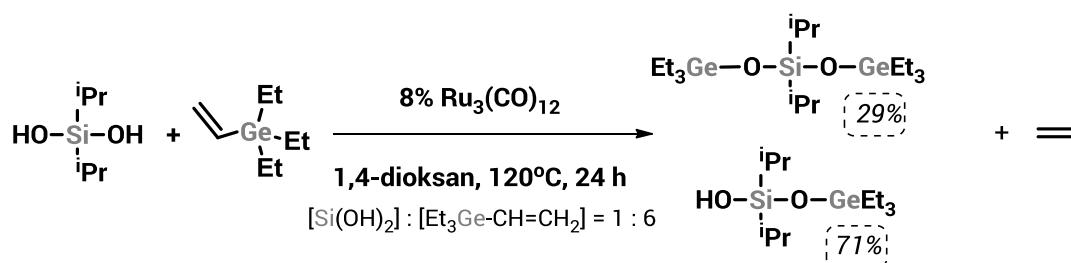
Podsumowanie wyżej zebranych faktów doświadczalnych pozwala na zaproponowanie pełnego cyklu katalitycznego dla reakcji O-borylowania silanoli katalizowanej $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Ryc. 221, str. 138). W pierwszym etapie procesu następuje utleniająca addycja silanolu do $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ i utworzenie mostkowego wodorkowego klasteru siloksyłowego, a następnie tworzy się π -kompleks winyloboranu z kompleksem siloksyłowym, który dalej tworzy kompleks karbylowy. W tak utworzonym kompleksie następuje β -transfer grupy borylowej na atom rutenu z wydzielaniem cząsteczki etylenu. W ostatnim etapie dochodzi do redukującej eliminacji borasiloksanu i odtworzenia kompleksu wodorkowego.



Ryc. 221

5.5.4. Reakcje O-germylowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli

Jak wspomniano w rozdziale 5.2., reakcja O-germylowania silanoli przebiega przy udziale dwukrotnego nadmiaru silanolu względem winylogermananu. Z tego względu, prowadzenie reakcji sprzęgania w przypadku wykorzystania substratów zawierających więcej niż jedną grupę silanolową następuje wiele trudności. Przeprowadzono testy katalityczne z wykorzystaniem $\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ oraz trietylowinylogermananu (Ryc. 222). Analiza GC oraz GC/MS wykazała, że całkowita konwersja silanodioli następuje dopiero przy użyciu trzykrotnego nadmiaru winylogermananu względem jednego mola grup Si-OH oraz w obecności 8% molowych $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ w przeliczeniu na cząsteczkę silanodioli. Wydłużenie czasu prowadzenia reakcji do 48 godzin nie ma zasadniczo wpływu na zwiększenie udziału produktu dipodstawionego w mieszaninie poreakcyjnej.



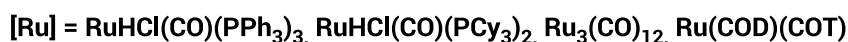
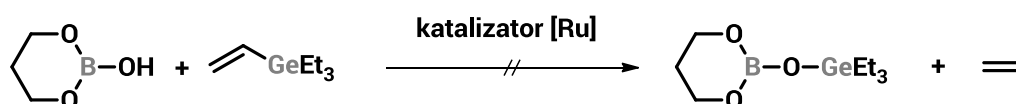
Ryc. 221

5.6. Reakcje O-metalacji hydroksypochodnych boru i cyny

5.6.1. O-germylowanie kwasów borinowych i boronowych

Sprzęganie winyloboranów z silanolami, alkoholami, kwasami boronowymi doprowadziło do odkrycia nowych metod syntezy tzw. O-borylowania związków zawierających wiązanie B-O-E (gdzie E = C, B, Si) [51-53]. Wykazano również, że układy zawierające wiązania B-OH są nieaktywne w reakcjach O-sililowania winylosilanami w obecności kompleksów Ru(0) i Ru(II), jednakże aktywność winylogermananów w tym procesie nie została przebadana.

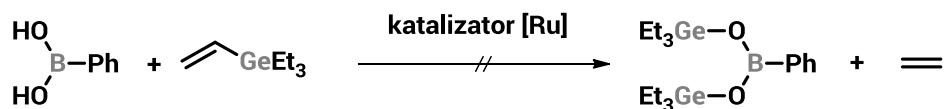
W celu pozyskania układów zawierających szkielet B-O-Ge (boragermoksanów) przeprowadzono szereg badań nad aktywnością winylogermananów w reakcji z kwasami borinowymi oraz boronowymi. Wybór substratów wydawał się w pełni uzasadniony, jako że prekursor boru zawierające grupy OH są związkami powszechnie dostępnymi, w przeciwieństwie do hydroksopochodnych germanu (tj. germanoli, R_3GeOH). Testy katalityczne przeprowadzono w modelowym układzie wykorzystując jako substraty 1,3,2-dioksaborinan-2-ol oraz trietylowinylogermanan w obecności kompleksów Ru(II) i Ru(0) (Ryc. 223). Wykorzystanie kompleksów rutenu na zerowym stopniu utlenienia jest uzasadnione naszymi doświadczeniami z reakcjami O-germylowania silanoli, gdzie związki te (w szczególności $Ru_3(CO)_{12}$) były aktywnymi i selektywnymi katalizatorami, pozwalającymi na otrzymywanie funkcjonalizowanych germasiloksanów z dobrymi wydajnościami. Z uwagi na niewielką rozpuszczalność 1,3,2-dioksaborinan-2-olu w toluenie, testy katalityczne prowadzono w 1,4-dioksanie.



Ryc. 222

Wyniki wszystkich przeprowadzonych testów okazały się negatywne. Reakcje prowadzono w zakresie temperatur od 110 – 140°C, przy wykorzystaniu dwu- i trzykrotnego nadmiaru trietylowinylogermananu względem 1,3,2-dioksaborinan-2-olu, jednakże zarówno w obecności kompleksów hydrydowych Ru(II) jak i kompleksów Ru(0) (od 2 do 4% molowych) analiza GC-MS oraz 1H NMR nie wykazała obecności nawet śladowych ilości produktów. Przy odwróconym stosunku molowym reagentów (dwu- bądź trzykrotny nadmiar kwasu borinowego względem trietylowinylogermananu) również nie stwierdzono powstawania boragermoksanów. W przypadku wykorzystania kompleksów hydrydowych Ru(II) zaobserwowano tworzenie się produktów homosprzęgania trietylowinylogermananu, co podobnie jak w przypadku winylosilanów, wskazuje

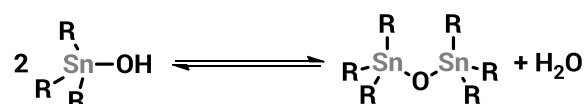
na szybszą insercję winylogermananu do wiązania Ru-Ge niż utleniającą addycję wiązania BO-H do atomu rutenu. Analogiczne testy wykonano dla kwasu fenyloboronowego, jednakże w tym przypadku również nie stwierdzono powstawania boragermoksanów (Ryc. 224).



Ryc. 224

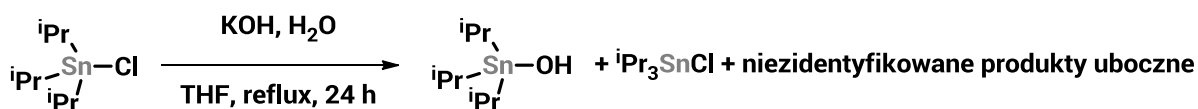
5.6.2. O-metalacja hydroksystannanów

Hydroksystannany (stannole) należą do hydroksyloowych związków cynoorganicznych, których aktywność w reakcji O-metalacji nie została jak dotąd zbadana. Istnieje niewiele związków tej klasy, których stabilność jest dostatecznie duża, aby móc wykorzystać je jako substraty. Większość struktur tego typu istnieje w roztworach w równowadze z distannoksanami (Ryc. 225), której położenie zależy w dużej mierze od podstawników znajdujących się przy atomie cyny, rozpuszczalnika oraz temperatury [125b].



Ryc. 225

Zasadniczo, wraz ze wzrostem zawady sterycznej podstawnika R, wzrasta stabilność układu R_3SnOH . Wyróżniającym się wyjątkiem od tej reguły jest Me_3SnOH , który jest związkiem niezwykle stabilnym oraz którego autokondensacja do $\text{Me}_3\text{Sn-O-SnMe}_3$ jest bardzo trudna (sublimuje w niezmienionej formie w temperaturach do 80°C , a jego odwodnienie następuje dopiero wskutek ogrzewania z sodem w toluenie bądź pod wpływem CaH_2) [170]. Wysoka trwałość Me_3SnOH , obecność niegenerujących stłoczenia sterycznego podstawników oraz komercyjna dostępność tego związku, uczyniły go dogodnym substratem do testów katalitycznych w reakcji sprzęgania z winylometaloidami. Podjęto również próby syntezy analogu izopropylowego (${}^i\text{Pr}_3\text{SnOH}$) z handlowo dostępnego ${}^i\text{Pr}_3\text{SnCl}$, jednakże nie zakończyły się one sukcesem (Ryc. 226).



Ryc. 223

${}^i\text{Pr}_3\text{SnCl}$ zanieczyszczony jest znaczną ilością hydroksystannanu, a jego hydroliza prowadzi do mieszaniny zawierającej m. in. częściowo nieprzereagowany substrat, hydroksystannan oraz inne

produkty uboczne. Z uwagi na brak współczesnych doniesień literaturowych na temat preparatyki tego związku (ostatnie pochodzą z końca XIX wieku [171]), dalsze próby zarzucono.

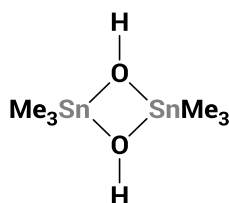
Ogólny schemat reakcji dla testów katalitycznych z udziałem trimetylostannolu przedstawiono na Ryc. 227, natomiast rezultaty testów katalitycznych zebrano w Tabeli 17 (str. 142). Z uwagi na niską rozpuszczalność Me_3SnOH w toluenie, wszystkie reakcje prowadzono w 1,4-dioksanie.



Ryc. 224

Wyniki wszystkich testów katalitycznych okazały się negatywne – żaden z winylometaloidów nie ulegał sprzęganiu z trimetylostannołem, niezależnie od wykorzystanego katalizatora, temperatury ani stosunku molowego reagentów. W reakcjach, w których jako katalizatory zastosowano wodorkowe kompleksy Ru(II) zaobserwowano jedynie tworzenie się bis(metaloido)etenów, natomiast nie wykryto oczekiwanych pochodnych typu $\text{R}_n\text{E}-\text{O}-\text{SnMe}_3$. Istnieją dwie prawdopodobne przyczyny biernego zachowania się trimetylostannolu w procesie sprzęgania:

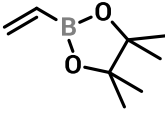
- Me_3SnOH występuje w roztworach w postaci dimeru (Ryc. 228) [125b], być może proces utleniającej addycji grupy $\text{O}-\text{H}$ [do pośredniego kompleksu $\text{Ru}-\text{E}$ w przypadku katalizy kompleksami wodorkowymi bądź do atomu metalu w kompleksach Ru(0)] jest wskutek tego niemożliwy lub znacząco utrudniony;



Ryc. 225

- duża polarność wiązania $\text{Sn}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ przyczynia się do wzrostu kwasowości Lewisa atomu cyny oraz zasadowości Lewisa atomu tlenu. Prawdopodobne jest, że na skutek tego zjawiska mogą być generowane interakcje z katalizatorem Ru(0) , które doprowadzają do jego rozkładu lub dezaktywacji.

Tabela 17. Badanie aktywności trimetylostannolu w katalitycznej reakcji *O*-metalacji.

Wynylometaloid	Katalizator	Konwersja stannolu [%]*
(H ₂ C=CH)SiMe ₃	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0**
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0**
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
(H ₂ C=CH)SiMe ₂ Ph	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0**
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0**
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0**
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0**
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
(H ₂ C=CH)GeEt ₃	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	0**
	RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂	0**
	Ru ₃ (CO) ₁₂	0
	Ru(COD)(COT)	0
Warunki: [(H ₂ C=CH)ER ₃] : [Me ₃ SnOH] : [Ru] = od 2 : 1 : 0.02 do 4 : 1 : 0.04 oraz od 1 : 2 : 0.02 do 1 : 4 : 0.04, od 100 - 120°C, 1,4-dioksan, układ zamknięty (zatopiona ampułka bądź reaktor Schlenka); *konwersja na podstawie analizy GC; **obserwowane jest tworzenie się produktów homosprzęgania		

6. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI

1. W ramach pracy przebadano reaktywność multiwinylosilanów i siloksanów w reakcjach z silanolami katalizowanych $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Wykazano, iż tworzącymi się produktami są jedynie związki monopodstawione, niezależnie od dobranych warunków reakcji. Nie obserwuje się natomiast tworzenia produktów dipodstawionych.
2. Przeprowadzono badania nad aktywnością winylogermananów w katalitycznej reakcji O-metalacji, wykazując że ich reaktywność w tym procesie jest analogiczna jak winylosilanów. Najbardziej selektywnym i wydajnym katalizatorem okazał się być $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Otrzymano i scharakteryzowano szereg znanych oraz nowych germasiloksanów. W reakcji O-germylowania silanoli z wykorzystaniem dietylodiwinylogermananu otrzymywano mieszaniny produktów mono- i dipodstawionych.
3. Poszukiwania nowych substratów dla reakcji O-germylowania silanoli doprowadziły do syntezy nowych, winylowych pochodnych silseskwioxanowych germanu – winylogermasilseskwioxanów oraz (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioxanu. Otrzymano i dokonano pełnej charakterystyki pięciu nowych winylogermasilseskwioxanów (z podstawnikami Et, ^tBu, Ph, *c*-C₅H₉ oraz Cy) oraz jednego winylogermoksylseskwioxanu.
4. Zsyntezowano oraz dokładnie scharakteryzowano sześć nowych kompleksów germylowych rutenu, będących pochodnymi winylogermasilseskwioxanów oraz (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioxanu. Dla trzech kompleksów powstałych z winylogermasilseskwioxanów (zawierających podstawniki Et, ^tBu oraz *c*-C₅H₉) otrzymano monokryształy odpowiednie dla analizy rentgenostrukturalnej, uzyskując dokładne struktury krystaliczne.
5. Wykazano brak aktywności winylogermasilseskwioxanów w procesach trans-metalacji oraz O-germylowania silanoli. Z kolei w przypadku (dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioxanu badania dowiodły reaktywności tego związku w reakcji sprzęgania ze styrenem oraz trietylosilanolem.
6. Szereg testów katalitycznych wykazał brak reaktywności winylostannanów w reakcji O-stannylowania silanoli, zarówno w obecności kompleksów Ru(0) jak i Ru(II). Badania stechiometryczne z wykorzystaniem analizy ¹H NMR wykazały wydzielanie się niewielkich ilości etylenu w reakcji tributyłowinylostannanu z kompleksem hydrydowym rutenu(II), jednakże nie stwierdzono użyteczności katalitycznej tego fenomenu.

7. Zbadano reaktywność winylosilanów, winylogermananów i winyloboranów w reakcji O-sililowania silanodioli, disilanoli i siloksanodioli. Stwierdzono, że w obecności kompleksów hydrydowych powstają głównie produkty homosprzęgania winylometaloidów. Selektywnym katalizatorem procesu okazał się być $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, a największą reaktywnością jako substraty odznaczają się winyloborany. Otrzymano i scharakteryzowano szereg nowych borasiloksanów o dłuższych łańcuchach zawierających ugrupowania B-O-Si.
8. Przeprowadzono szereg badań stechiometrycznych z wykorzystaniem analiz ^1H NMR oraz GC/MS w celu dokładnego zbadania mechanizmu reakcji O-metalacji katalizowanego $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, wykorzystując jako substrat ester pinakolowy kwasu winyloboronowego oraz trietylosilanol i tris(trimetylosiloksy)silanol. Udowodniono, że pierwszym etapem procesu w cyklu katalitycznym jest utleniająca addycja silanolu do atomu rutenu i wytworzenie mostkowych, hydrydowych kompleksów klasterowych rutenu zawierających mostkowe ligandy siloksyłowe. W przypadku trietylosilanolu, potwierdzono iż takim kompleksem pośrednim jest znany w literaturze kompleks $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-OSiEt}_3]$.
9. Wykonane badania katalityczne wykazały brak reaktywności winylogermananów w reakcjach z ugrupowaniami B-OH kwasów borinowych oraz boronowych.
10. Przeprowadzono badania w celu sprawdzenia reaktywności winylometaloidów w reakcjach O-metalacji trimetylohydroksystannanu. Stwierdzono, że zarówno w obecności kompleksów $\text{Ru}(0)$ jak i $\text{Ru}(\text{II})$ nie obserwuje się powstawania pożądaných produktów.

7. LITERATURA

Rozdział 2.1.

- [1] H. Yamamoto, K. Oshima (eds.), *Main Group Elements in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [2] (a) B. Marciniec (ed.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Pergamon Press, Oxford, **1992**, Ch. 2 (b) I. Ojima, Z. Li and J. Zhu, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Chichester: J. Wiley and Sons, **1998**, Ch. 29; (c) B. Marciniec, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (2nd Compl. Revised and Enlarged Edition, B. Cornils & W. Herrman eds) VI, pp. 491-521, **2002**; (d) J. A. Reichl, D. H. Berry, *Recent Progress in Trans. Metal-Catalyzed reaction on Silicon, Germanium and Tin*, Acad. Press, **1999**, p. 197-221; (e) K. A. Horn, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1317; (f) H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1351; (g) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 175; (h) S. Ikeda, N. Chatani, Y. Kajikawa, K. Ohen, S. Murai, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2.
- [3] B. Marciniec, *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (ed), Wiley-VCH, **2003**.
- [4] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2374.
- [5] B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943-952.
- [6] (a) T. Fehner (ed.), *Inorganometallic Chemistry*, Plenum Press, New York, **1992**; (b) B. Marciniec, P. Pawluć, C. Pietraszuk, *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)* ed. I. Bertini EOLSS publ. Oxford, UK. [<http://www.eolss.net>], **2007**.
- [7] B. Marciniec, J. Guliński, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *266*, C19.
- [8] B. Marciniec, J. Guliński, W. Urbaniak, *Polish J. Chem.*, **1982**, *56*, 287.
- [9] B. Marciniec, J. Guliński, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *253*, 349.
- [10] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, M. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 703.
- [11] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2003.
- [12] B. Marciniec, Z. Foltynowicz, C. Pietraszuk, J. Guliński, H. Maciejewski, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *90*, 213.
- [13] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 349.

- [14] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4320.
- [15] M. Hoffmann, B. Marciniak, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 477.
- [16] B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorganic Chemistry Communications*, **1999**, *2* 581.
- [17] B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, C. Pietraszuk, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3423.
- [18] B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3263.
- [19] C. Pietraszuk, B. Marciniak, M. Jankowska, *Pol. Pat.*, P-355875.
- [20] B. Marciniak, C. Pietraszuk, M. Kujawa, *J. Mol. Catal.*, **1998**, *133*, 41.
- [21] (a) B. Marciniak, Z. Foltynowicz, M. Lewandowski, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *90*, 125; (b) F. Kakiuchi, A. Hamada, N. Chatani, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2033.
- [22] Y. Itami, B. Marciniak, M. Majrzech, M. Kubicki, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1835.
- [23] Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3717.
- [24] (a) B. Marciniak, Y. Itami, M. Majchrzak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **2004**, *417*, 115; (b) M. Majchrzak, B. Marciniak, Y. Itami, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1285; (c) M. Majchrzak, M. Różańska, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *Novel J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*
- [25] (a) P. Pawluć, B. Marciniak, G. Hreczycho, B. Gaczewska and Y. Itami, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 370; (b) P. Pawluć, G. Hreczycho and B. Marciniak, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 8676; (c) P. Pawluć, B. Marciniak, B. Dudziec, G. Hreczycho, M. Kubicki, *Synthesis*, **2006**, *8*, 1310.
- [26] P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Walkowiak, B. Marciniak, *Synlett*, **2007**, *13*, 2061.
- [27] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 3769.
- [28] C. Hartmann-Thompson (ed), *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer; **2011**.
- [29] P. Żak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, G. Spólnik, W. Danikiewicz *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 2675.
- [30] J. Waehner, B. Marciniak, P. Pawluć, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *18*, 2975.
- [31] P. Żak, M. Kubicki, B. Marciniak, S. Rogalski, C. Pietraszuk, D. Frąckowiak *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 7911.
- [32] P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9387.

- [33] B. Marciniak, P. Żak, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 887.
- [34] B. Marciniak, D. Chadyniak, S. Krompiec, *J. Mol. Catal.*, **2004**, 224, 111.
- [35] Badania nie publikowane.
- [36] (a) B. Marciniak, C. Pietraszuk, M. Kujawa, *Organometallics*, **2000**, 19, 1677; (b) M. Kujawa-Welten, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *Organometallics*, **2002**, 21, 840.
- [37] B. Marciniak, D. Chadyniak, S. Krompiec, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 21, 4065.
- [38] B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukała, M. Kubicki, D. Chadyniak, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 8550.
- [39] W. Prukała, B. Marciniak, M. Majchrzak, M. Kubicki, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1107.
- [40] M. Jankowska, B. Marciniak, C. Pietraszuk, J. Cytarska, M. Zaidlewicz, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6615.
- [41] B. Marciniak, C. Pietraszuk, M. Jankowska, *Chem. Commun.*, **2005**, 663.
- [42] K. Ch. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics*, **2007**, 26, 3149.
- [43] B. Marciniak, H. Ławicka, M. Majchrzak, M. Kubicki; I. Kownacki, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 244.
- [44] B. Marciniak, B. Dudziec, I. Kownacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8180
- [45] B. Marciniak, B. Dudziec, K. Szubert, *Polish Pat. App. P.*, **2006**, 380, 422.
- [46] B. Marciniak, H. Ławicka, B. Dudziec, *Organometallics* **2007**, 26, 5188.
- [47] J. Walkowiak, M. Jankowska-Wajda, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 6679.
- [48] (a) I. Kownacki, B. Marciniak, B. Dudziec, M. Kubicki *Organometallics*, **2011**, 30, 2539; (b) I. Kownacki, B. Orwat, B. Marciniak, A. Kownacka, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 2, 548.
- [49] I. Kownacki, B. Orwat, B. Marciniak *Organometallics*, **2014**, 33, 3051.
- [50] B. Marciniak, P. Pawluć, G. Hreczycho, A. Macina and M. Madalska, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 8, 1310.
- [51] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 2695.
- [52] B. Marciniak, J. Walkowiak *Synlett*, **2009**, 15, 2433.
- [53] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51, 47, 6177.

Rozdział 2.2.

- [54] (a) D. E. Kaufmann, D. S. Matteson (ed.), *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 6: Boron Compounds*, Thieme; 1 edition, **2014**; (b) Ch. Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH; 3rd, **2006**; D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2011**; (c) F. Meng, K. P. McGrath, A. H. Hoveyda, *Nature*, **2014**, 513, 367; (d) A. Katritzky, R. Taylor, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II: Volume 2 Carbon with One Heteroatom Attached by a Single Bond*, Elsevier, **2004**.
- [55] D. A. Singleton, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (20), 7423.
- [56] (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866; (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457; (c) A. de Meijere, F. Diederich (ed.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH; 2nd, **2004**.
- [57] (a) Ch. Morrill, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68 (15), 6031; (b) Ch. Morrill, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 7733.
- [58] F. E. Brinckman, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82 (24), 6218.
- [59] T. D. Coyle, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82 (24), 6223.
- [60] (a) D. Kaufmann, I. Mikhail, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 398, 53; (b) G. M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2523.
- [61] D. A. Singleton, S. W. Leung, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 544, 157.
- [62] T. D. Parsons, M. B. Silverman, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79 (19), 5091.
- [63] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84 (7), 1162.
- [64] (a) D. A. Singleton, J. P. Martinez, J. V. Watson, G. M. Ndip, *Tetrahedron*, **1992**, 48 (28), 5831; (b) D. A. Singleton, J. P. Martinez, G. M. Ndip, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57 (21), 5768.
- [65] (a) L. W. Hall, D. W. Lowman, P. D. Ellis, J. D. Odom, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 580; (b) J. D. Odom, L. W. Hall, S. Riethmiller, J. R. Durig, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 170.
- [66] (a) J. D. Odom, T. F. Moore, S. A. Johnston, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.*, **1979**, 54, 49; (b) L. W. Hall, J. D. Odom, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4527.
- [67] D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4228.
- [68] D. S. Matteson, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27 (10), 3712.

- [69] F. Kerins, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67 (14), 4968.
- [70] (a) H. Normant, J. Braun, *Compt. Rend.*, **1959**, 248, 828; (b) H. Normant, J. Braun, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1959**, 1397.
- [71] H. C. Brown, N. G. Bhat, V. Somayaji, *Organometallics*, **1983**, 2 (10), 1311.
- [72] (a) G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40 (4), 275; (b) S. Darses, J.P. Genet, *Chem. Rev.*, **2008**, 108 (1), 288.
- [73] S. L. Stafford, *Canadian Journal of Chemistry*, **1963**, 41(3), 807.
- [74] G. A. Molander, M. R. Rivero, *Org. Lett.*, **2002**, 4 (1), 107.
- [75] (a) T. Mancilla, R. Contreras, B. J. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307, 1; (b) T. Mancilla, M. L. Alarcon, L. Carrillo, *Heteroat. Chem.*, **1994**, 5, 455; (c) T. Mancilla, L. Carrillo, R. M. De La Paz, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3777; (d) T. Mancilla, H. Hopfl, G. Bravo, L. Carrillo, *Main Group Met. Chem.*, **1997**, 20, 31; (e) T. Mancilla, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltran, R. Santillan, N. Farfan, *ARKIVOC*, **2005**, 6, 366; (f) T. Mancilla, M. A. C. Romo, L. Delgado, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1023.
- [76] B. E. Uno, E. P. Gillis, M. D. Burke, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 3130.
- [77] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53 (4), 918.
- [78] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski (eds.), *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*, Springer, **2001**.
- [79] S. N. Ushakov, A. M. Itenberg, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **1937**, 7, 2495.
- [80] D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1813.
- [81] D. T. Hurd, *Inorganic Syntheses III*, **1950**, 58.
- [82] M. F. Shostakovskii, D. A. Kochkin, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1954**, 174.
- [83] L. M. Khananashvili, O. V. Mukbaniani, G. E. Zaikov, *Elementorganic Monomers: Technology, Properties, Applications*, CRC Press; 1 edition, **2006**.
- [84] (a) S. Patai, Z. Rappoport (eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd., **1989**; (b) S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, De Gruyter, **1986**; (c) P. L. Fuchs (ed.), *Handbook of Reagents for Organic Synthesis Reagents for Silicon Mediated Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd, **2011**.

- [85] R. Nagel, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, **1952**, 17 (10), 1379.
- [86] R. Nagel, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, **1952**, 17 (10), 1382.
- [87] (a) P. G. Harrison, C. Hall, R. Kannengiesser, *Main Group Met. Chem.*, **1997**, 20, 515;
(b) M. G. Voronkov, T. N. Martynova, R. G. Mirscov, V. I. Beleyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, 49, 1522.
- [88] (a) F. J. Feher, D. Soulivong, A. G. Eklund, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **1997**, 1185;
(b) R. Duchateau, H. C. I. Abbenhuis, R. A. van Santen, S. K. Thiele, M. F. H. van Tol, *Organometallics*, **1998**, 17, 5222; (c) S. E. Yuchs, K. A. Carrado, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 261.
- [89] (a) K. Akerman, *German*, WNT, **1967**; (b) R. B. King (ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley; 2nd edition, **2005**; (c) S. Patai (ed.), *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Volume 1.*, John Wiley & Sons, Ltd., **1995**; (d) Z. Rappoport (ed.), *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Volume 2.*, John Wiley & Sons, Ltd., **2002**;
e) S. Langlea, F. David-Quillotb, A. Ballandb, M. Abarbria, A. Duchêne, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 671, 113.
- [90] F. E. Brinckman, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, 11, 24.
- [91] J.C. Guillemin, L. Lassalle, T. Janati, *Planet. Space Sci.*, **1995**, 43, 75.
- [92] A. Chrostowska, V. Métail, G. Pfister-Guillouzo, J.C. Guillemin, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570 (2), 175.
- [93] H. M. Badawi, Z. S. Seddigi, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2002**, 578, 181.
- [94] D. A. Petrov, V. F. Mironov, I. E. Dolgii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1956**, 1146.
- [95] V. F. Mironov, N. G. Dzhurinskaya, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1963**, 75.
- [96] V. V. Shcherbinin, I. P. Shvedov, K. V. Pavlov, V. F. Mironov, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1993**, 63(8), 1915.
- [97] E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, G. N. Yakovleva, V. G. Bykovchenko, N. N. Khomykh, V. N. Bochkarev, V. V. Shcherbinin, *Russian Journal of General Chemistry*, **1997**, 67(11), 1725.
- [98] (a) V. F. Mironov, A. K. Nuridzhanyan, *Metalloorganicheskaya Khimiya*, **1992**, 5(3), 705;
(b) J. W. Faller, R. G. Kultyshev, *Organometallics*, **2002**, 21(26), 5911.

- [99] V. I. Zhun', I. V. Sbitneva, A. V. Kisin, E. A. Chernyshev, *Russian Journal of General Chemistry*, **2004**, 74 (7), 1130.
- [100] V. F. Mironov, N. G. Dzhurinskaya, A. D. Petrov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1961**, 2095.
- [101] N. A. Viktorov, T. K. Gar, I. S. Nikishina, V. M. Nosova, D. A. Ivashchenko, V. F. Mironov, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1986**, 56 (7), 1535.
- [102] D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2738.
- [103] J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie, P. Lix, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 46 (1), C3.
- [104] K. Betka, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 201, 19.
- [105] K. Mochida, H. Kikkawa, Y. Nakadaira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64 (9), 2772.
- [106] R. C. Job, M. David Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, **1972**, 8, 251.
- [107] J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, J. D. Andriamizaka, *Organometallics*, **1982**, 1 (10), 1261.
- [108] J. Barraua, M. Bouchauta, H. Lavayssiérea, G. D. Satgéa, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **1980**, 10 (5), 515.
- [109] S. A. Estes, C. A. Poirier, P. C. Uden, R. M. Barnes, *J. Chromatog.*, **1980**, 196, 265/77.
- [110] F. Glockling, M. A. Lyle, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 42, 2537.
- [111] I. M. Salimgareeva, N. G. Bogatova, O. Zh. Zhebarov, L. V. Rybin, A. A. Pogrebnyak, M. I. Rybinskaya, V. P. Yur'ev, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1962**, 5, 1161.
- [112] Y. Minoura, Y. Sakanaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1969**, 7, 3287/95.
- [113] N. S. Nametkin, S. G. Durgar'yan, L. I. Tikhonova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1967**, 172, 615/7.
- [114] J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, S. G. Durgar'yan, *Acta Chim. [Budapest]*, **1969**, 60, 357/71.
- [115] B. V. Tkachuk, N. Y. Marusii, E. Laurs, M. Y. Matorin, *Vysokomol. Soedin. A*, **1974**, 16, 1604/11.
- [116] L. Kh. Freidlin, I. E. Zhukova, V. F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1960**, 60, 2258.
- [117] V. F. Mironov, P. Yu. Egorov, A. D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1959**, 7, 1400.
- [118] S. G. Kolesnikov, S. L. Davydova, *Zh. Obshch. Khim.*, **1959**, 29, 2042/5.

- [119] J. Satge, *Ann. Chim. Paris*, **1961**, 13 (6), 519/73.
- [120] P. Mazerolles, M. Lesbre, Dao Huy-Giao, *Compt. Rend.*, **1961**, 253, 673/5.
- [121] N. A. Plate, V. V. Mal'tsev, S. L. Davydova, V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.*, **1966**, 8, 1890/4.
- [122] K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 35 (2), 297.
- [123] (a) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508; (b) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *The Stille Reaction*, Wiley; 1 edition , **1998**.
- [124] (a) P. J. Smith (ed.), *Chemistry of Tin*, Springer; 2nd edition, **1997**; (b) Alwyn G. Davies, *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH; 2nd, **2004**.
- [125] (a) D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 515; (b) S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2138; (c) E. Vincent, L. Verdnick, L. Naessens, G.P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 277 (2), 235; d) A. K. Flatt, S. M. Dirk, J. C. Henderson, D. E. Shen, J. Su, M. A. Reed, J. M. Tour, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 8555.
- [126] S. H. L. Thoonen, B. J. Deelman, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689 (13), 2145.

Rozdział 2.3.

- [127] (a) M.G. Voronkov, E.A Maletina, V.K. Roman, *Heterosiloxanes: Derivatives of Non-Biogenic Elements*, Harwood Academic, **1988**; (b) S. N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Va. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers And Heterocompounds*, Plenum Press New York, **1970**.
- [128] W. Liu, M. Pink, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8703.
- [129] (a) J. G. E. Wright, *US Patent 2,541,841*, **1951**; (b) A. T. O'Dowd, T. R. Spalding, G. Ferguson, J. F. Gallagher, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, 1816; (c) G. Ferguson, B. T. O'Leary, D. M. Murphy, T. R. Spalding, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 526, 195; (d) L. A. Neville, T. R. Spalding, G. Ferguson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3598.
- [130] (a) F. J. Feher , T. A. Budzichowski , J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31 (24), 5100.; (b) G. Gerritsen, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2003**, 22 (1), 100.
- [131] (a) M. G. Voronkov, V. N. Zgonnik, *Zh. Obsch. Khim.*, **1957**, 27, 1476; (b) B. N. Dolgov, Yu. Khudobin, N. P. Kharitonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1958**, 122, 607; (c) N. F. Orlov, B. N. Dolgov, M. G. Voronkov, *Ibid, Izd. Akad. Nauk SSSR.*, **1961**, 6, 123;

- (d) V. Fyurst, A. P. Kreshkov, *Abstracts of Reports to the Scientific and Technical Conference of Graduate Students and Assistant Lecturers of the Moscow Institute of Chemical Technology*, **1960**, 63.,
 (e) E. Wiberg, U. Kriierke, *Angew. Chem.*, **1954**, 66, 339.
- [132] E. W. Abel, A. Singh, *J. Chern. Soc.*, **1959**, 690.
- [133] R. L. Vale, *J. Chern. Soc.*, **1960**, 2252.
- [134] K. A. Andrianov, *Heteroorganic polymeric compounds; Usp. Khim.*, **1958**, 27, 1257.
- [135] *British Patent*, 643298; C. A., 45,7819, **1950**.
- [136] (a) B. R. Currel, M. J. Frazer, W. J. Gerrard, *J. Chern. Soc.*, **1960**, 2776; (b) W. J. Gerrard, I. A. Strickson, *Chem. Ind.*, **1958**, 860.
- [137] (a) N. F. Orlov, B. N. Dolgov, M. G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk, Ord. Tekhn. Nauk*, **1960**, 1607; (b) N. F. Orlov, B. N. Dolgov, M. G. Voronkov, *Proceedings of the Conference "Chemistry and Practical Application of Organosilicon Compounds"*, **1958**, 1, TsBTI LSNKh, 161.
- [138] B. I. Yakovlev, N. V. Vinogradova, *Obsch. Khim.*, **1959**, 29, 695.
- [139] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Angew. Chern.*, **1962**, 74, 328.
- [140] M. Pascu, A. Ruggi, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 45.
- [141] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 (17), 6183.
- [142] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 1138.
- [143] I. K. Stavitskii, S. N. Borisov, V. A. Ponomarenko, N. G. Sviridova, G. Ya. Zueva, *Vysokmolekul. Soedin.*, **1959**, 1, 1502.
- [144] M. Wieber, M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 903.
- [145] (a) V. S. Chugunov, *Otchet IKhS Akad. Nauk SSSR*, **1957**; (b) V. S. Chugunov, *Proceedings of the Conference Chemistry and Practical Application of Organosilicon Compounds*, **1958**, 1, TsBTI LSNKh, 169.
- [146] N. I. Mysyn, Yu. I. Dergunov, V. G. Vodop'yanov, V. F. Gerega, N. N. Yurkova, *Zh. Obshch. Khim.*, **1982**, 52, 1190.
- [147] Q. Zhou, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 342, 291.
- [148] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111 (5), 1741.
- [149] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem.*, **2012**, 4, 361.

- [150] M. Kamitani, K. Fukumoto, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa; *Organometallics*, **2012**, *31* (8), 2957.

Rozdział 4.

- [151] a) A. J. Vogel, *Preparatyka organiczna*, PWN, **1984**; b) W.L.F. Armarego, Ch. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, **2009**.
- [152] D.F. Shriver, M. A. Drezzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Wiley-Interscience; 2nd edition, **1986**.
- [153] M. A. Bennet, G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, **1959**, 1516.
- [154] C. S. Yi; D. W. Lee, Y. Chen, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2043.
- [155] J. Levison, S.D. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1970**, *A*, 2947.
- [156] a) N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, **1974**, *15*, 50;
b) T. R. Gaffney, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21* (7), 2851.
- [157] S. Komiya, *Synthesis of organometallic compounds: A practical guide*, John Wiley & sons Ltd., **1997**.
- [158] W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, **1983**.
- [159] a) P. A. DiGiorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68* (2), 344;
b) I. Kownacki, B. Marciniak, K. Szubert, M. Kubicki, M. Jankowska, H. Steinberger, S. Rubinsztajn, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, *380*, 105; c) US2008/194856 A1, **2008**;
d) F. Schax, Ch. Limberg, C. Mügge, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4661; e) B. Dudziec, M. Rzonowska, B. Marciniak, D. Brzakański, B. Woźniak, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13201.
- [160] H. Sakurai, K. Tominga, T. Wantabe and M. Kumada, *Tetrahedron Letters* **1966**, *45*, 5497.
- [161] P. Mazerolles, M. Lesbre, *Compt. Rend.*, **1959**, *248*, 2018

Rozdział 5.

- [162] Badania niepublikowane.
- [163] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
- [164] T. Kudo, M. Akasaka, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4836.
- [165] M. Päch, R. M. Macrae, I. Carmichael *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6111.
- [166] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12317.

- [167] R. G. Kultyshev, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2004**, 23, 3184.
- [168] a) G. R. Clark, K. R. Flower, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1993**, 12, 259.;
b) P. R. Craig, K. R. Flower, W. R. Roper, L. J. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 385.
- [169] J. Puga, T. P. Fehlner, B. Gates, D. Braga, F. Grepionilc, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2376.
- [170] a) R. Okawara, K. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 356; b) D. A. Armitage, R. N. Robinson, E. W. Abel, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 181.
- [171] a) *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **1879**, 88, 1114;
b) *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1880**, (2) 34, 475.

8. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

8.1. Publikacje związane z pracą dokorską

1. “*A new catalytic approach to germasiloxanes*”; G. Hreczycho, D. Frąckowiak, P. Pawluć, B. Marciniak, *Tetrahedron Letters* **2011**, 52 (1), 74.
2. „*Ru(0) Catalyzed Coupling of Vinylboronates With Silanols, Disilanols and Disiloxanediols– Selective Route to Borasiloxanes*”; D. Frąckowiak, J. Walkowiak, G. Hreczycho, B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 20, 3216.
3. “*New vinylgermanium derivatives of silsesquioxanes and their ruthenium complexes – synthesis, structure and reactivity*”; D. Frąckowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak, (wysłana do druku, *Organometallics*, **2015**)

8.2. Zgłoszenia patentowe związane z pracą dokorską

1. „*Monovinylgermasilseskwioksany*”; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.410690)
2. „*(Dimetylowinylogermoksy)heptapodstawione silseskwioksany oraz sposób ich otrzymywania*”; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.411195)
3. „*Nowe funkcjonalizowane nienasycone pochodne (dimetylowinylogermoksy)heptapodstawionych silseskwioksanów oraz sposób ich otrzymywania*”; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.411196)

8.3. Pozostałe publikacje

1. “*The First Ruthenium-Silsesquioxyl Complexes – Synthesis, Structure and Mechanistic Implications in Silylative Coupling*”; P. Żak, M. Kubicki, B. Marciniak, S. Rogalski, C. Pietraszuk, D. Frąckowiak, *Dalton Trans.*, **2014**, 43,7911.

8.4. Wystąpienia konferencyjne

1. D. Frąckowiak, G. Hreczycho, B. Marciniak, *Activation of O-H bond in silanols in the reaction with vinylmetalloids catalyzed by ruthenium(0) complexes* (referat), **XII Regional Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Szklarska Poręba, 3 – 7 October 2009.**
2. D. Frąckowiak, G. Hreczycho, B. Marciniak, *Activation of O-H bond in silanols In the reaction with vinylmetalloids catalyzed by ruthenium(0) complexes* (poster), **17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznan, 4-9 July 2010.**

3. D. Frąckowiak, G. Hreczycho, B. Marciniec, *New functionalized germasiloxanes and germasilsesquioxanes via coupling with vinylmetalloid derivatives catalyzed by Ru complexes* (poster), **Marie Skłodowska-Curie symposium on the Foundations of Physical Chemistry, Warsaw, 18-19 November 2011.**
4. D. Frąckowiak, B. Marciniec, *Synteza i funkcjonalizacja nowych pochodnych germasilseskwioksanów* (poster), „**Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii - Materiały i Biomateriały**”, Poznań, **28-29 listopada 2011.**
5. D. Frąckowiak, J. Walkowiak, B. Marciniec, *Activation of O-H bonds in p-block elements hydroxoderivatives by vinylmetalloids in the presence of Ru(0) and Ru(II) complexes*, **18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Tolouse, 9-13 July 2012.**
6. D. Frąckowiak, J. Walkowiak, B. Marciniec, *Ru(0) catalyzed coupling of vinylmetalloids with silanols and disilanols – selective route to heterosiloxanes*, **XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Świeradów-Zdrój, 5-9 April 2014.**
7. D. Frąckowiak, J. Walkowiak, G. Hreczycho, B. Marciniec, *Ru(0) catalyzed coupling of vinylmetalloids with silanols, silanediols and disilanols – straightforward route to heterosiloxanes*, **European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, Debrecen, Hungary, 17-20 June 2014.**

9. WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ABCN	1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitryl)
Ac	acetyl
Acac	acetyloacetonian (pentano-2,4-dionian)
Bn	benzyl
Bu	butyl
ⁱBu	izobutyl (2-metylopropyl)
^tBu	tert-butyl (1,1-dimetyloetyl)
Bz	benzoil
COD	cyklookta-1,5-dien
Cy	cykloheksyl
Db	dibenzylidenoaceton ((1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1,5-difenylopenta-1,4-dien-3-on)
DFT	teoria funkcjonałów gęstości (<i>ang.</i> Density Functional Theory)
Diglim	1-metoksy-2-(2-metoksyetoksy)etan
Et	etyl
Me	metyl
Monoglim	1,2-dimetoksyetan
NBS	<i>N</i> -bromosukcynimid (1-bromo-2,5-pyrolidynodion)
Pent	pentyl
^tPent	tert-pentyl (1,1-dimetylopropyl)
Ph	fenyl
Pr	propyl
ⁱPr	izopropyl (2-propyl)
TBAF	fluorek tetrabutylamoniowy (<i>ang.</i> tetrabutylammonium fluoride)
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimetylsilil
Vi	winył (etenyl)

10. PhD THESIS SUMMARY

The basic premise of my dissertation is development of an efficient and selective methods for the synthesis of organometallic oxygen derivatives of metalloids (B, Si, Ge, Sn) containing E-O-E moiety (where E – p-block element) *via* catalytic transformation called O-metalation. Based on recently developed O-metalation of silanols (as well as alcohols and boronic acids) by vinylboranes and vinylsilanes catalyzed by ruthenium hydride complexes, a new set of synthetic protocols was developed for the catalytic synthesis of germasiloxanes and new borasiloxanes (from vinylboranes and dihydroxy silicon derivatives) based on $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ is a selective catalyst, which allows to avoid formation of the products of vinylmetalloids homocoupling. Based on the NMR stoichiometric studies, the mechanism for the O-borylation of silanols was established. The vinyl- and hydroxyderivatives of tin were also subjected to the catalytic test, but proven to be unreactive in the process.

New vinylgermanium derivatives of silsesquioxanes were synthesized, as potential substrates for the O-germylation of silanols. Their reactivity in trans-metalation and Osilylation was studied. These novel compounds formed new ruthenium complexes which were characterized by NMR spectroscopy and X-ray analysis.