Rozprawa doktorska

Katalityczne hydrosililowanie alkinów, 1,3-diynów i związków karbonylowych.

Catalytic Hydrosilylation of Alkynes, 1,3-Diynes, and Carbonyl Compounds.

Konrad Stęsik

Promotor: dr hab. inż. Jędrzej Walkowiak, prof. UAM

Promotor pomocniczy: dr hab. Adrian Franczyk, prof. UAM

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

Rozprawa doktorska w formie monografii, przygotowana
w dziedzinie nauk ścisłych, w dyscyplinie nauk chemicznych

Poznań, 2026

Serdecznie dziękuję Promotorom: **Panu dr. hab. inż. Jędrzejowi Walkowiakowi, prof. UAM** oraz **Panu dr. hab. Adrianowi Franczykowi, prof. UAM** za opiekę merytoryczną, cenne wskazówki i wsparcie, a także za stworzenie możliwości rozwoju naukowego w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Serdecznie dziękuję dr Kindze Stefanowskiej, dr. inż. Tomaszowi Sokolnickiemu, dr. Jakubowi Szylingowi, Barbarze Krupie, Pawłowi Huninikowi, Aleksandrze Szymańskiej oraz pozostałym członkom **Laboratorium Stosowanej i Zrównoważonej Katalizy** za wszelką pomoc, wsparcie oraz niezliczone wskazówki i rady, jak również stworzenie niezwykle przyjaznej atmosfery. Dziękuję Wam za to „piękne wykonanie".

Z całego serca dziękuję mojej żonie **Ani** za nieustanną cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie w mojej naukowej wędrówce, szczególnie w jej najtrudniejszych momentach.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej pt. „Katalityczne hydrosililowanie alkinów, 1,3-diynów i związków karbonylowych.” zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu BEETHOVEN CLASSIC 3 (UMO-2018/31/G/ST4/04012).

NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania w ramach niniejszej rozprawy prowadzone były z wykorzystaniem infrastruktury Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Centrum Zaawansowanych Technologii

A&SC APPLIED & SUSTAINABLE CATALYSIS

Spis treści

1. Wprowadzenie ... 12

2. Część literaturowa ... 14

2.1. Wstęp do procesu hydrosililowania ... 14

2.2. Omówienie mechanizmów reakcji hydrosililowania związków organicznych ... 15

2.3. Selektywność procesu hydrosililowania związków organicznych ... 16

2.4. Charakterystyka silanów stosowanych w hydrosililowaniu związków organicznych ... 17

2.4.1. Alkoksysilany ... 18

2.4.2. Siloksysilany ... 19

2.4.3. Halogenosilany ... 20

2.4.4. Silany z podstawnikami alkilowymi i/lub arylowymi ... 21

2.5. Hydrosililowanie związków karbonylowych ... 22

2.5.1. Hydrosililowanie ketonów ... 25

2.5.1.1. Hydrosililowanie ketonów katalizowane kompleksami rodu i irydu ... 26

2.5.2. Hydrosililowanie aldehydów ... 36

2.5.3. Hydrosililowanie estrów ... 38

2.6. Hydrosililowanie wiązań C≡C – ogólne omówienie ... 40

2.6.1. Hydrosililowanie alkinów ... 42

2.6.1.1. Syn-hydrosililowanie alkinów ... 43

2.6.1.2. Anty-hydrosililowanie alkinów ... 43

2.6.2. Hydrosililowanie 1,3-diynów ... 46

2.6.2.1. Syn-hydrosililowanie 1,3-diynów ... 46

2.6.2.2. Anty-hydrosililowanie 1,3-diynów ... 50

3. Cel pracy ... 52

4. Część doświadczalna ... 54

4.1. Wykaz stosowanych w pracy doświadczalnej substancji oraz materiałów zużywalnych ... 54

4.1.1. Wykaz stosowanych kompleksów metali przejściowych, ligandów oraz odczynników do ich syntezy ... 54

4.1.2. Wykaz stosowanych reagentów organicznych ... 55

4.1.2.1. Wykaz stosowanych silanów ... 55

4.1.2.2. Wykaz stosowanych związków karbonylowych ... 55

4.1.2.3. Wykaz stosowanych alkinów i 1,3-diynów 57
4.1.3. Wykaz stosowanych rozpuszczalników organicznych 58
4.1.4. Wykaz stosowanych deuterowanych rozpuszczalników organicznych 58
4.1.5. Wykaz pozostałych stosowanych związków organicznych i nieorganicznych 58
4.1.6. Wykaz stosowanych gazów technicznych 58
4.1.7. Wykaz pozostałych stosowanych materiałów 59
4.2. Przygotowanie rozpuszczalników i odczynników 59
4.2.1. Przygotowanie reagentów 59
4.2.2. Przygotowanie kompleksów metali przejściowych 59
4.2.3. Przygotowanie rozpuszczalników 59
4.2.4. Przygotowanie rozpuszczalników deuterowanych 60
4.3. Metody analityczne oraz techniki wykorzystywane do identyfikacji związków 60
4.3.1. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) 60
4.3.2. Chromatografia gazowa ze sprzężoną spektrometrią mas (GC-MS) 60
4.3.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) 60
4.3.4. Analiza elementarna 61
4.3.5. Rentgenowska analiza strukturalna (XRD) 61
4.4. Metodyka pracy z użyciem linii próżniowo-argonowej 61
4.5. Prowadzenie eksperymentów w niskich i wysokich temperaturach 61
4.6. Metody izolacji otrzymanych związków 62
4.6.1. Chromatografia kolumnowa 62
4.7. Synteza i charakterystyka otrzymanych związków 62
4.7.1. Ogólna procedura syntezy ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (L1–3) 62
4.7.1.1. P(OMenth)$_3$ – Fosforyn tris((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu) (L1) 63
4.7.1.2. PPh(OMenth)$_2$ – Fenylobis[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina (L2) 63
4.7.1.3. PPh$_2$(OMenth) – Difenylo[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina (L3) 64
4.7.2. Preparatyka [{Ir(*μ*-Cl)(COD)}$_2$] – [di(*μ*-chloro)di(1,5-cyklooktadien)diirydu(I)] 64
4.7.3. Ogólna procedura syntezy kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (K1–3). 65
4.7.3.1. [IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu)}iryd(I)] - (K1) 65
4.7.3.2. [IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (K2) 66

4.7.3.3. [IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (K3) 68

4.7.4. Preparatyka [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosfina)irydu(I)] - [IrCl(COD){PPh$_3$}] - (K4) 69

4.7.5. Preparatyka [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosforyn)irydu(I)] - [IrCl(COD){P(OPh)$_3$}] - (K5) 69

4.7.6. Preparatyka 1,6-diacetoksyheksa-2,4-diynu 70

4.7.7. Ogólna procedura hydrosililowania aldehydów i ketonów 70

4.7.7.1. 1-Fenyloetanol (5a) 71

4.7.7.2. 1-(2-Metylofenylo)etanol (5b) 71

4.7.7.3. 1-(3-Metylofenylo)etanol (5c) 72

4.7.7.4. 1-(4-Metoksyfenylo)etanol (5d) 72

4.7.7.5. 1-(1,1'-Bifenylo)etanol (5e) 73

4.7.7.6. 1-(2-Chlorofenylo)etanol (5f) 73

4.7.7.7. 1-(2-Fluorofenylo)etanol (5g) 74

4.7.7.8. 1-(4-Fluorofenylo)etanol (5h) 74

4.7.7.9. 1-(4-Bromofenylo)etanol (5i) 75

4.7.7.10. 1-(2-Naftylo)etanol (5j) 75

4.7.7.11. (2-Fluorofenylo)fenylometanol (5k) 76

4.7.7.12. 4-(1-Hydroksyetylo)benzonitryl (5l) 76

4.7.7.13. 4-(1-Hydroksyetylo)benzoesan metylu (5m) 77

4.7.7.14. [(Heksan-2-yl)oksy]difenylosilan (4n) 77

4.7.7.15. 2-Oktanol (5o) 77

4.7.7.16. [(Nonan-5-yl)oksy]difenylosilan (4p) 78

4.7.7.17. Fenylometanol (5q) 79

4.7.7.18. (4-Metylofenylo)metanol (5r) 79

4.7.7.19. 1-Oktanol (5s) 79

4.7.7.20. Furan-2-ylometanol (5t) 80

4.7.7.21. [2-(4,5-Dibromotiofenylo)]metanol (5u) 80

4.7.7.22. (*E*)-3-Fenyloprop-2-enol (5v) 81

4.7.8. Ogólna procedura hydrosililowania estrów 81

4.7.8.1. (1-Fenoksyetoksy)dietylosilan (4x) 82

4.7.8.2. Fenyloacetaldehyd (5y) 82

4.7.8.3. 10-Undecenal (5z) 83

4.7.9. Hydrosililowanie 3-fenylo-prop-2-ynalu dietylosilanem ... 83
4.7.10. Ogólna procedura hydrosililowania alkinów i 1,3-diynów. ... 84
4.7.10.1. (*Z*)-4-(Trietoksysililo)okt-4-en (6aa) ... 84
4.7.10.2. (*Z*)-4-(Dietoksymetylosililo)okt-4-en (6ab) ... 85
4.7.10.3. (*Z*)-4-(Etoksydimetylosililo)okt-4-en (6ac) ... 85
4.7.10.4. (*Z*)-4-(Trimetoksysililo)okt-4-en (6ad) ... 86
4.7.10.5. (*Z*)-4-(Benzylodimetylosililo)okt-4-en (6ae) ... 86
4.7.10.6. (*Z*)-4-(Difenylosililo)okt-4-en (6af) ... 87
4.7.10.7. (*Z*)-4-(Fenylosililo)okt-4-en (6ag) ... 87
4.7.10.8. (*Z*)-4-(Dietylosililo)okt-4-en (6ah) ... 88
4.7.10.9. (*Z*)-4-[Tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6ak) ... 88
4.7.10.10. (*Z*)-4-[Metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6al) ... 89
4.7.10.11. (*Z*)-4-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6am) ... 90
4.7.10.12. (*Z*)-1-(Trietoksysililo)-1,2-difenyloeten (6ba) ... 90
4.7.10.13. (*Z*)-1-(Dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloeten (6bb) ... 91
4.7.10.14. (*Z*)-1-(Etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloeten (6bc) ... 91
4.7.10.15. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-(trimetoksysililo)eten (6bd) ... 92
4.7.10.16. (*Z*)-1-(Benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloeten (6be) ... 92
4.7.10.17. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-(fenylosililo)eten (6bg) ... 93
4.7.10.18. (*Z*)-1-(Dietylosililo)-1,2-difenyloeten (6bh) ... 93
4.7.10.19. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]eten (6bm) ... 94
4.7.10.20. (*Z*)-5-(Dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-yn (6cb) ... 94
4.7.10.21. (*Z*)-5-(Etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-yn (6cc) ... 95
4.7.10.22. (*Z*)-5-(Benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-yn (6ce) ... 96
4.7.10.23. (*Z*)-5-(Difenylosililo)dek-4-en-6-yn (6cf) ... 96
4.7.10.24. (*Z*)-5-(Dietylosililo)dek-4-en-6-yn (6ch) ... 97
4.7.10.25. (*Z*)-5-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-yn (6cm) ... 97
4.7.10.26. (*Z*)-1,4-Difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-yn (6dm) ... 98
4.7.10.27. (*Z*)-3-(Benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol (6ee) ... 99
4.7.10.28. (*Z*)-3-(Fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol (6en) ... 99
4.7.10.29. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-yn (6fa) ... 100
4.7.10.30. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn (6fk) ... 101

4.7.10.31. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn (6fm) 101

4.7.10.32. (*Z,Z*)-1,6-Diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dien (6faa) 102

5. Wyniki badań i ich omówienie 103

5.1. Hydrosililowanie wiązania C=O 103

5.2. Anty-hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel w symetrycznych wewnętrznych alkinach oraz 1,3-diynach 121

6. Podsumowanie i wnioski 137

7. Wykaz skrótów i oznaczeń 140

8. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim 142

9. Bibliografia 144

10. Dorobek naukowy 163

10.1. Publikacje naukowe 163

10.2. Patenty 163

10.3. Wystąpienia konferencyjne 163

Załącznik 166

1. Wprowadzenie

Związki krzemoorganiczne są ważną grupą bloków budulcowych wykorzystywanych w syntezie organicznej oraz chemii materiałowej. Ich syntetyczne i aplikacyjne znaczenie wynika z obecności atomu krzemu i jego wpływu na właściwości fizykochemiczne cząsteczki. Jedną z najważniejszych katalitycznych metod otrzymywania związków krzemoorganicznych jest hydrosililowanie, umożliwiające bezpośrednią addycję grupy sililowej oraz atomu wodoru do wiązań wielokrotnych w związkach organicznych, m.in. do wiązań węgiel–węgiel oraz węgiel–heteroatom. Prowadzi to nie tylko do uzyskania krzemoorganicznego bloku budulcowego, np. na drodze addycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel, ale umożliwia również redukcję m.in. grupy karbonylowej –C=O poprzez przyłączenie ugrupowania Si–H do wiązania węgiel–heteroatom.

Pomimo znacznego rozwoju reakcji hydrosililowania, obserwowanego w licznych doniesieniach literaturowych, w dalszym ciągu szczególne wyzwanie stanowi kontrola selektywności procesu. W przypadku związków zawierających w swojej strukturze wiązanie potrójne węgiel–węgiel, takich jak alkiny czy 1,3-diyny, kluczowym aspektem jest uzyskanie produktu o odpowiedniej regio- oraz stereoselektywności. Dla reakcji hydrosililowania związków zawierających grupy karbonylowe, z uwagi na zastosowanie tej metody w celu ich redukcji, ważny jest chemoselektywny charakter procesu, w szczególności ze względu na obecność innych potencjalnie reaktywnych grup funkcyjnych w strukturze stosowanego substratu.

Do najważniejszych czynników mających wpływ na regio-, stereo- oraz chemoselektywność procesu hydrosililowania należą rodzaj zastosowanego katalizatora, a także struktura silanu pełniącego funkcję źródła Si–H w reakcji. Istotną rolę odgrywają również warunki prowadzenia procesu, w tym rodzaj rozpuszczalnika stanowiącego środowisko reakcyjne czy temperatura.

Mając na uwadze powyższe wyzwania, w ramach przygotowanej rozprawy doktorskiej podjęto badania dotyczące chemoselektywnej redukcji związków karbonylowych oraz regio- i stereoselektywnej funkcjonalizacji związków zawierających w swojej strukturze wiązania potrójne węgiel–węgiel na drodze hydrosililowania. Badania te obejmowały opracowanie selektywnych metod otrzymywania związków krzemoorganicznych o ściśle zdefiniowanej strukturze, przy zachowaniu wysokiej aktywności stosowanych katalizatorów oraz tolerancji wobec innych ugrupowań funkcyjnych obecnych w strukturze reagentów.

Wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie stanowią istotny wkład w rozwój katalitycznego hydrosililowania związków karbonylowych, wewnętrznych alkinów oraz 1,3-diynów.

2. Część literaturowa

2.1. Wstęp do procesu hydrosililowania

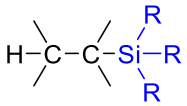
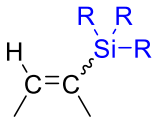
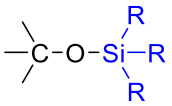
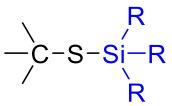
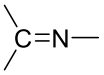
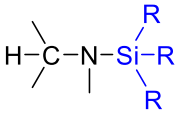
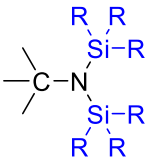
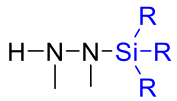
Hydrosililowanie to jeden z najważniejszych i najbardziej rozwiniętych procesów chemii krzemu, stosowany do bezpośredniej syntezy związków krzemoorganicznych, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i wielkoskalowej produkcji przemysłowej [1,2]. Reakcja ta, poprzez addycję wiązania Si–H do wiązań nienasyconych w związkach organicznych, pozwala na ich katalityczną redukcję [1,3]. Przełomowe znaczenie dla procesu miało odkrycie w 1957 r. przez Johna L. Speiera, w jego pracy zatytułowanej *„The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts”*, wysoce efektywnego katalizatora reakcji hydrosililowania olefin – kwasu heksachloroplatynowego(IV), obecnie nazywanego katalizatorem Speiera [4]. Historycznie dalszy rozwój reakcji był ściśle związany z rozwojem katalizy metalami przejściowymi, a w szczególności katalizatorów platynowych dla hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel–węgiel, np. w procesach utwardzania silikonów [5–7].

Znacząca pozycja procesu hydrosililowania w przemyśle chemicznym wynika z jego kluczowej roli w syntezie produktów silikonowych, znajdujących zastosowanie w chemii materiałowej i polimerów. Są to m.in. organofunkcyjne silany, w tym silanowe środki sprzęgające [8,9], układy polimerowe, takie jak elastomery [10,11], kauczuki [12,13], surfaktanty [14,15], powłoki [16,17], funkcjonalizowane oleje silikonowe [18–20], a także uszczelniacze [21,22], kleje [23,24] i inne materiały specjalnego przeznaczenia [25].

W zakresie syntezy organicznej, reakcja hydrosililowania stanowi bezpośrednią metodę wprowadzania grupy sililowej do struktury nienasyconego związku organicznego. Prowadzi ona do otrzymania związków krzemoorganicznych będących cennymi blokami budulcowymi w dalszej syntezie [26–28]. Wiele doniesień literaturowych wskazuje na wysoką stabilność na powietrzu oraz łatwość izolacyjną otrzymywanych na drodze hydrosililowania organicznych krzemopochodnych [27,29–32]. Ponadto wysoka wartość syntetyczna związków krzemoorganicznych wynika z szerokiego zakresu metod funkcjonalizacji obecnej w ich strukturze grupy sililowej poprzez m.in. jej substytucję protonem (protodesililacja) [33,34] lub atomem halogenu (halogenodesililacja) [35–37], utlenianie Tamao–Fleminga [38,39] oraz desililujące acylowanie [40,41], jak również różne typy reakcji sprzęgania, takie jak sprzęganie Hiyamy–Denmarka [42–44], sprzęganie allilowe [45] czy z solami diazoniowymi [46].

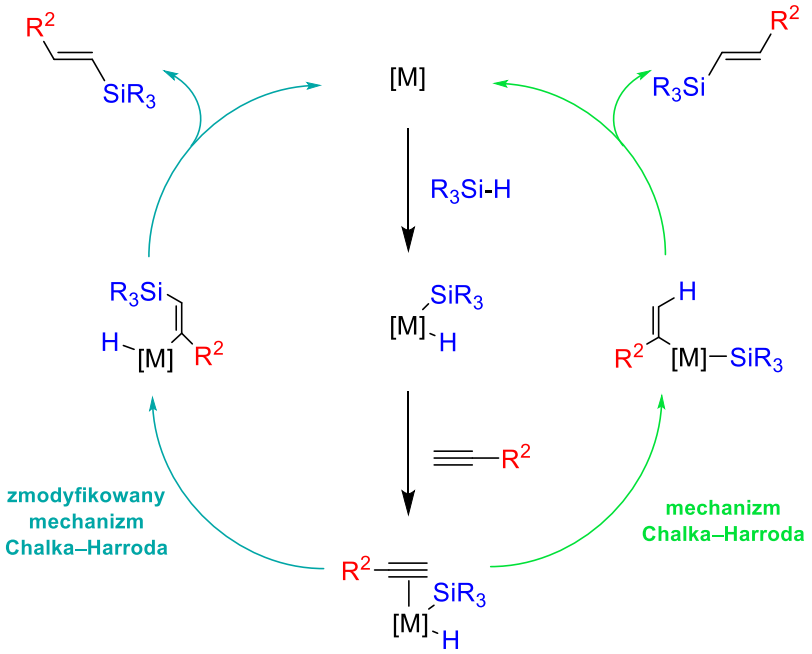
Potencjał aplikacyjny produktów hydrosililowania związany jest z rodzajem wiązania nienasyconego obecnego w strukturze produktu krzemoorganicznego. W szczególności hydrosililowanie przeprowadza się dla związków organicznych zawierających wiązania nienasycone węgiel–węgiel i węgiel–heteroatom (tlen lub azot) oraz rzadziej wiązania wielokrotne węgiel–siarka oraz azot–azot. Hydrosililowanie, z uwagi na całkowite wbudowanie substratów w strukturę produktu, charakteryzuje się 100% ekonomią atomową. Podział związków z uwagi na rodzaj występującego w nich wiązania wielokrotnego oraz struktury produktów otrzymywanych na drodze ich hydrosililowania przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Ugrupowania nienasycone podlegające katalitycznej redukcji na drodze reakcji hydrosililowania.

Wiązanie wielokrotne	**Przykładowe grupy związków**	**Przykładowa struktura produktu**	**Źródła**
	alkeny, 1,3-dieny		[47–49]
—C≡C—	alkiny, 1,3-diyny, ynony		[47,50,51]
	aldehydy, ketony, estry, ynony, enony		[52,53]
	tioketony		[54]
	iminy		[55,56]
—C≡N	nitryle		[57,58]
—N=N—	związki azowe		[59]

2.2. Omówienie mechanizmów reakcji hydrosililowania związków organicznych

Podstawy mechanistyczne reakcji hydrosililowania obejmują trzy kluczowe etapy: utleniającą addycję, insercję oraz redukującą eliminację. Na Schemacie 1 przedstawiono cykl katalityczny procesu hydrosililowania terminalnego alkinu przebiegający zgodnie z klasycznym oraz zmodyfikowanym mechanizmem Chalka–Harroda.



Schemat 1. Cykl katalityczny procesu hydrosililowania terminalnych alkinów według klasycznego oraz zmodyfikowanego mechanizmu Chalka–Harroda.

Przyjmuje się, iż w większości opisywanych w literaturze naukowej układów katalitycznych opartych na platynie etapem determinującym szybkość reakcji jest proces insercji [6,60]. Zaproponowany w 1965 r. przez A.J. Chalka i J.F. Harroda mechanizm hydrosililowania w obecności kompleksu metalu przejściowego jako katalizatora opiera się na następujących etapach: (1) utleniającej addycji wiązania Si–H do centrum metalicznego, następnie (2) insercji substratu zawierającego nienasycone wiązanie do wiązania metal–wodór i finalnie (3) redukującej eliminacji z utworzeniem wiązania Si–C [61]. Rozwinięcie pierwotnego mechanizmu stanowi tzw. zmodyfikowany mechanizm Chalka–Harroda, w którym insercja substratu z wiązaniem nienasyconym odbywa się do wiązania metal–krzem [62]. Klasyczny mechanizm Chalka–Harroda uznawany jest często za preferowany model do opisu reakcji hydrosililowania katalizowanych kompleksami Pt(0), co znajduje potwierdzenie w badaniach kinetycznego efektu izotopowego oraz w danych spektroskopowych [60]. W przypadku zmodyfikowanego mechanizmu Chalka–Harroda przyjmuje się go częściej dla hydrosililowania katalizatorami opartymi m.in. na rodzie i kobalcie [63,64]. Należy podkreślić, iż preferowany mechanizm jest ściśle zależny od centrum metalicznego kompleksu, rodzaju ligandów, a także substratu poddawanego reakcji hydrosililowania [65].

2.3. Selektywność procesu hydrosililowania związków organicznych

Ważny aspekt procesu hydrosililowania organicznych związków nienasyconych stanowi kontrola selektywności, na którą wpływają: zastosowany układ katalityczny, źródło

wiązania Si–H, jak również warunki prowadzenia reakcji, takie jak temperatura czy obecność i rodzaj medium reakcyjnego [1,66,67].

Dla reakcji hydrosililowania związków zawierających w swojej strukturze potrójne wiązanie węgiel–węgiel, kluczowe znaczenie ma kontrola regio- oraz stereoselektywności. Dla związków karbonylowych natomiast znacznie ważniejsza jest chemoselektywna redukcja ugrupowania C=O w obecności innych grup funkcyjnych [28,68].

Regioselektywność odgrywa kluczową rolę dla niesymetrycznych alkinów wewnętrznych, w których w zależności od atomu węgla, do którego w wyniku procesu przyłączona zostanie grupa SiR_3 oraz atom wodoru, wyróżnia się produkty alfa- (α-) oraz beta-addycji (β-). W przypadku hydrosililowania 1,3-diynów w warunkach monoaddycji możliwe do uzyskania są α- lub β-monoaddukty. Addycja do kolejnego wiązania potrójnego węgiel–węgiel (bisaddycja) może powodować przyłączenie grupy sililowej również w pozycjach γ oraz δ. Prowadzi to do znacznie trudniejszej kontroli selektywności z uwagi na większą liczbę możliwych do uzyskania regioizomerów [27,69].

Stereoselektywność w przypadku hydrosililowania wewnętrznych alkinów oraz 1,3-diynów zależy od kierunku addycji (syn lub anty). W przypadku syn-addycji zarówno grupa sililowa, jak i atom wodoru znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny wiązania podwójnego węgiel–węgiel, natomiast w anty-addycji po przeciwnej stronie płaszczyzny tego wiązania. W konsekwencji możliwe jest uzyskanie produktu krzemoorganicznego o izomerii geometrycznej *cis*-/*Z* oraz *trans*-/*E*. Regioselektywność procesu hydrosililowania terminalnych alkinów i 1,3-diynów może dodatkowo prowadzić do powstania izomeru gem- w wyniku addycji zgodnie z regułą Markownikowa. Addycja przebiegająca niezgodnie z regułą Markownikowa prowadzi natomiast do izomeru *E*/*Z* (β-syn- lub β-anty-addycji) [1,70].

Dla substratów organicznych posiadających więcej niż jedno ugrupowanie funkcyjne istotnym aspektem w procesie hydrosililowania jest chemoselektywność. Dotyczy to m.in. ynonów jako alkinylowych pochodnych karbonylowych, posiadających w swojej strukturze zarówno grupę karbonylową, jak i wiązanie potrójne węgiel–węgiel. Odpowiednia selekcja rodzaju katalizatora oraz silanu umożliwia addycję do wybranej grupy funkcyjnej przy zachowaniu w niezmienionej formie pozostałych nienasyconych wiązań w strukturze produktu hydrosililowania [53,71].

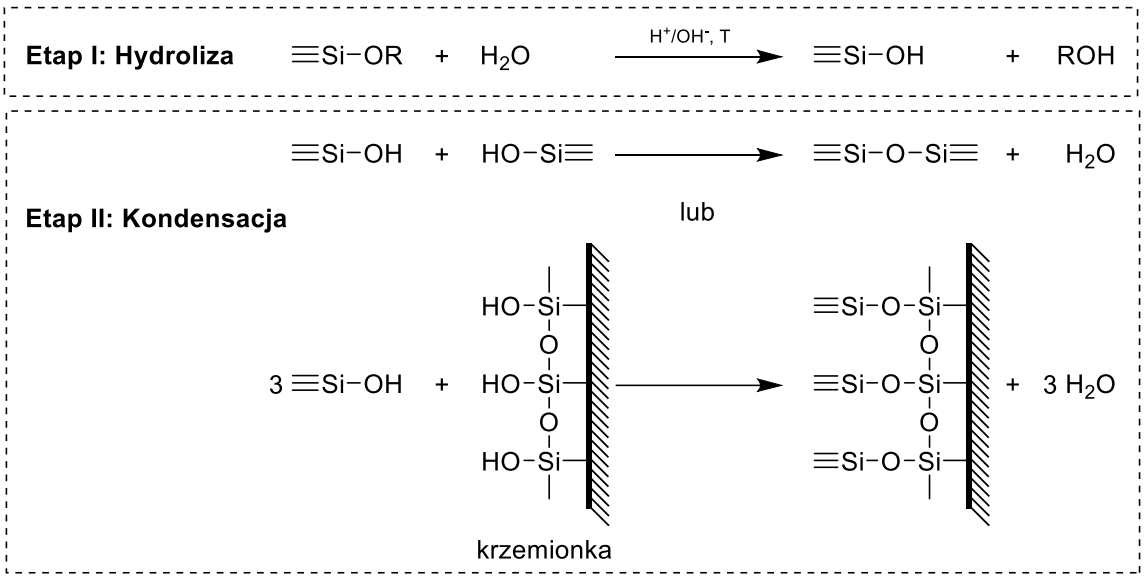
2.4. Charakterystyka silanów stosowanych w hydrosililowaniu związków organicznych

Odpowiedni dobór związku zawierającego wiązania Si–H w procesie hydrosililowania wpływa zarówno na przebieg procesu, jego selektywność i wydajność produktów, jak również

na jego użyteczność w kontekście zastosowań w syntezie organicznej. Jedną z najważniejszych cech decydujących o kompatybilności ze stosowanym w reakcji katalizatorem i charakterze chemicznym wprowadzanej do produktu grupy sililowej jest rodzaj podstawników przy atomie krzemu [5]. Wyróżnić możemy cztery najważniejsze grupy: alkoksy-, siloksy-, halogeno- oraz alkilo- i arylosilany.

2.4.1. Alkoksysilany

Alkoksysilany to grupa silanów posiadających przy atomie krzemu co najmniej jeden podstawnik o ogólnym wzorze –OR, gdzie R oznacza dowolną grupę alkilową [72]. Komercyjnie dostępnymi przykładami alkoksysilanów są trietoksysilan – $HSi(OEt)_3$, trimetoksysilan – $HSi(OMe)_3$, dietoksymetylosilan – $HSi(OEt)_2Me$ oraz etoksydimetylosilan – $HSi(OEt)Me_2$. Obecność grupy alkoksylowej w strukturze związku krzemoorganicznego znacząco zwiększa możliwości jego dalszego zastosowania w roli silanowego środka sprzęgającego w matrycach polimerowych [73], składnika powłok ograniczających korozję [74], zwiększających hydrofobowość [75] oraz poprawiających właściwości adhezyjne [76], jak również prekursora w syntezie nanomateriałów metodą sol–żel [74,77] czy substratu do otrzymywania hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych [78]. Tak szerokie zastosowanie wynika ze zdolności tego ugrupowania do tworzenia wiązań Si–O–Si na drodze kondensacji ugrupowań silanolowych Si–OH, powstających w wyniku hydrolizy grup –Si–OR (Schemat 2) [79].



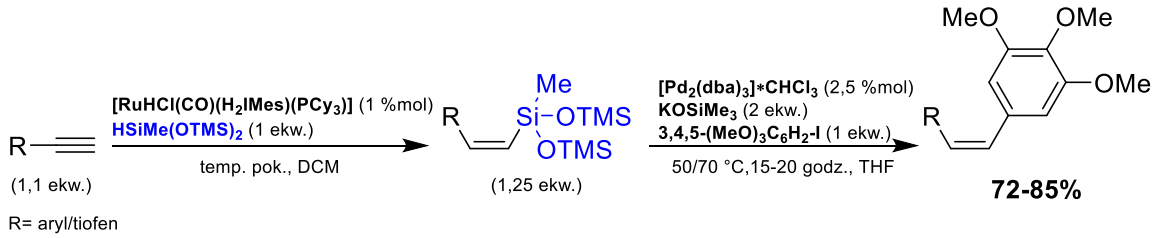
Schemat 2. Reakcje hydrolizy i kondensacji związków krzemoorganicznych z ugrupowaniami alkoksylowymi.

Właściwości te należy uwzględnić na etapie planowania reakcji hydrosililowania i kontroli warunków, takich jak zawartość wody w medium reakcyjnym oraz temperatura procesu, w celu uniknięcia ubocznych procesów kondensacji zarówno samego alkoksysilanu, jak i produktu

hydrosililowania [72]. Dotyczy to również warunków przechowywania alkoksysilanów. Zdolność do hydrolizy i kondensacji jest ściśle związana z liczbą podstawników alkoksylowych. Wraz ze wzrostem ich liczby podatność na te procesy rośnie [72,80].

2.4.2. Siloksysilany

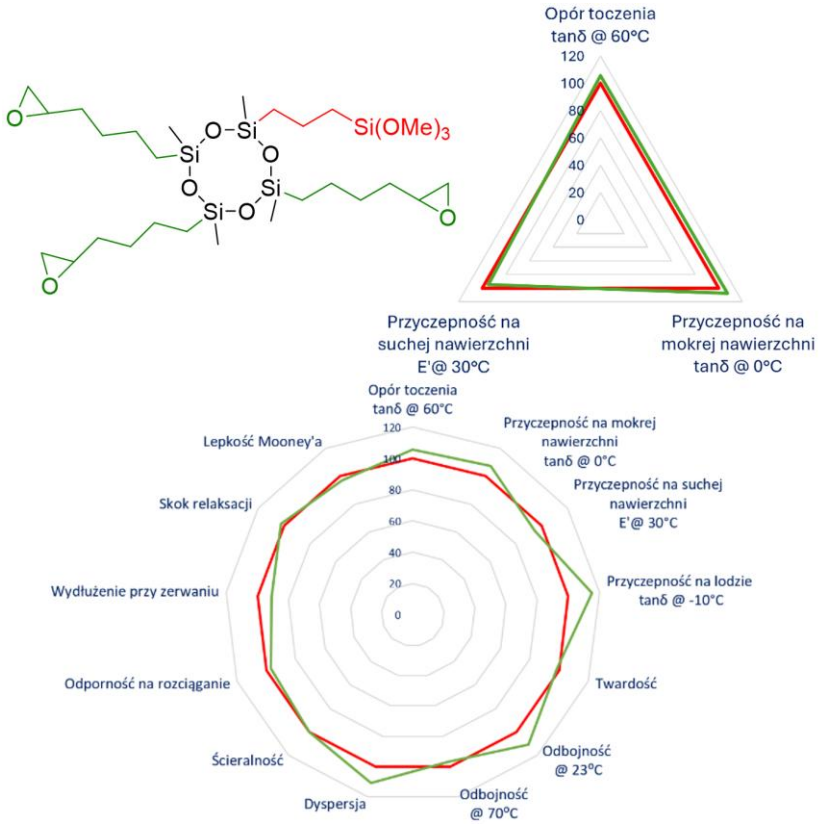
Kolejną grupę silanów, wyodrębnioną ze względu na rodzaj podstawnika przy atomie krzemu, stanowią siloksysilany. Wyróżniają się one obecnością co najmniej jednego atomu krzemu połączonego przez atom tlenu z grupą Si–H [81]. Najczęstszym podstawnikiem w komercyjnie dostępnych siloksysilanach jest grupa trimetylosiloksylowa (–OTMS), występująca w tris(trimetylosiloksy)silanie – $HSi(OTMS)_3$, metylobis(trimetylosiloksy)silanie – $HSiMe(OTMS)_2$ oraz dimetylo(trimetylosiloksy)silanie – $HSiMe_2(OTMS)$. Interesującą podgrupę stanowią również siloksysilany posiadające więcej niż jedno wiązanie Si–H, m.in. 1,1,3,3-tetrametylodisiloksan – $[(CH_3)_2SiH]_2O$ oraz 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksan – $(HSiCH_3O)_4$, dla których możliwe jest zastosowanie sekwencyjnego procesu hydrosililowania, polegającego na addycji kolejnych wiązań Si–H do różnych nienasyconych reagentów organicznych [82,83]. W literaturze naukowej zaobserwowano również, iż podstawniki siloksylowe o dużej zawadzie sterycznej znacząco wpływają na dostępność wiązania Si–H, a w ten sposób na regioselektywność reakcji, określając preferowaną ścieżkę addycji [81,84]. Krzemoorganiczne produkty hydrosililowania siloksysilanami są atrakcyjnymi blokami budulcowymi w dalszej syntezie np. związków aktywnych biologicznie z potencjalnym zastosowaniem jako leki przeciwnowotworowe i inhibitory indukowalnej syntazy tlenku azotu (NOS) [85]. Na Schemacie 3 przedstawiono przykład syntezy pochodnych (*Z*)-stilbenu oraz (*Z*)-styryltiofenu, związków aktywnych biologicznie, w której użyto produktów krzemoorganicznych pochodzących z reakcji hydrosililowania alkinów metylobis(trimetylosiloksy)silanem.



Schemat 3. Zastosowanie produktów hydrosililowania alkinów siloksysilanem $HSiMe(OTMS)_2$ w syntezie związków aktywnych biologicznie.

Inny istotny kierunek zastosowań związków chemicznych ze strukturalnym motywem siloksylowym stanowią środki sprzęgające do wulkanizatów – kauczuków butadienowo-styrenowych (SBR). Zostały one opisane jako potencjalne materiały do produkcji

„zielonych opon”. Na Schemacie 4 przedstawiono produkt sekwencyjnego hydrosililowania alkenów 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanem oraz parametry nowej opony otrzymanej przy aplikacji tego związku jako środka sprzęgającego w anionowej polimeryzacji SBR [83]. Otrzymana mieszanka gumowa charakteryzowała się niższym oporem toczenia, jak również znacznie lepszą przyczepnością na mokrej oraz oblodzonej nawierzchni w porównaniu do niezmodyfikowanej, komercyjnie dostępnej gumy Syntion 2150®, co pozytywnie wpływa m.in. na bezpieczeństwo jazdy czy zredukowanie ilości emitowanego CO_2 [83].

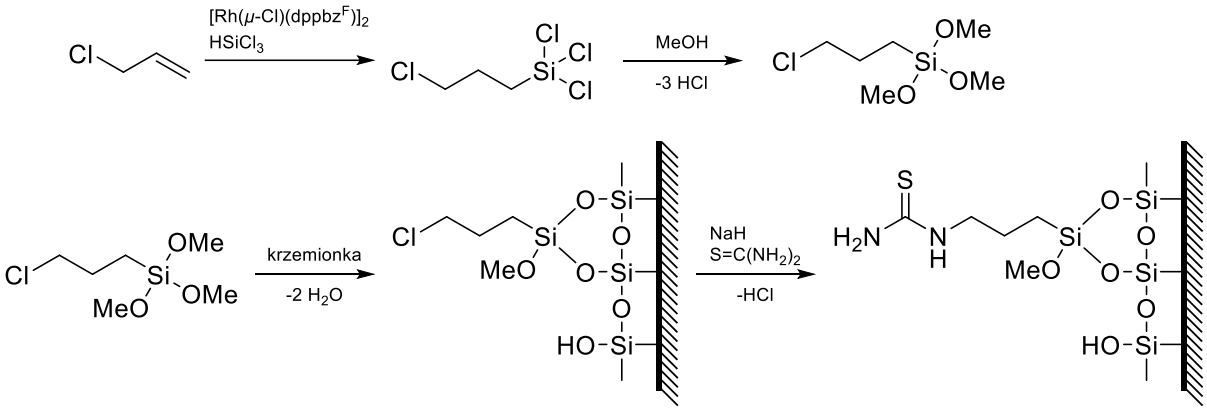


Schemat 4. Zastosowanie produktu sekwencyjnego hydrosililowania 2,4,6,8-tetrametylocyklotetrasiloksanem jako środka sprzęgającego w polimerach do produkcji „zielonych opon”.

2.4.3. Halogenosilany

Jedną z najwcześniej badanych i jednocześnie przemysłowo istotnych grup silanów są halogenosilany. Grupa ta obejmuje związki z co najmniej jednym atomem halogenu (-X) bezpośrednio połączonym z atomem krzemu. Wśród dostępnych na rynku odczynników dominują chlorosilany z jednym, dwoma lub trzema atomami chloru w strukturze: trichlorosilan – $HSiCl_3$, dichlorometylosilan – $HSiMeCl_2$ oraz chlorodimetylosilan – $HSiMe_2Cl$. W przypadku halogenosilanów z atomami bromu, jodu lub fluoru, związki te występują w ofertach handlowych dostawców odczynników chemicznych w bardzo ograniczonym zakresie lub syntezowane są na zamówienie. W przemyśle chemicznym organochlorosilany uzyskane w reakcji hydrosililowania związków zawierających w strukturze

podwójne lub potrójne wiązanie węgiel–węgiel są ważnymi półproduktami do dalszych modyfikacji. Przykładem może być trichloro(3-chloropropylo)silan, otrzymywany w reakcji hydrosililowania chlorku allilu trichlorosilanem w ilości kilku tysięcy ton rocznie [86]. Duża syntetyczna wartość tego produktu wynika z zachowania wiązania Si–Cl w strukturze, możliwego do przekształcenia w alkoksysilan na drodze alkoholizy. Otrzymane w ten sposób grupy alkoksylowe mogą następnie ulegać hydrolizie i kondensacji z wolnymi grupami silanolowymi na powierzchni krzemionki [87]. Związki te stosuje się jako silanowe środki sprzęgające w produkcji farb, powłok, klejów czy uszczelniaczy półprzewodnikowych oraz opon [76,88]. Dodatkowa wartość syntetyczna opisywanego trichloro(3-chloropropylo)silanu wynika z możliwości substytucji nukleofilowej atomu chloru znajdującego się przy terminalnym atomie węgla w łańcuchu alkilowym np. tiomocznikiem [89]. Na Schemacie 5 przedstawiono reakcję hydrosililowania chlorku allilu trichlorosilanem oraz propozycję dalszego zastosowania uzyskanego w ten sposób produktu krzemoorganicznego.



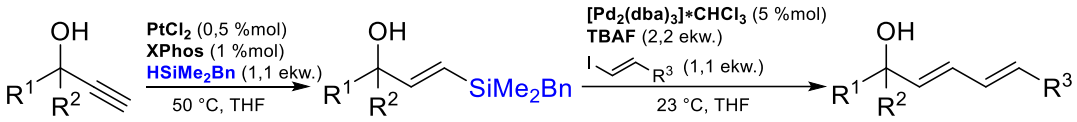
Schemat 5. Otrzymywanie trichloro(3-chloropropylo)silanu na drodze hydrosililowania chlorku allilu oraz jego użycie w procesie modyfikacji krzemionki

W porównaniu do alkoksysilanów, w pracy laboratoryjnej z chlorosilanami należy w jeszcze większym stopniu zwrócić uwagę na bezwodne warunki przechowywania reagentów oraz prowadzenia reakcji. Większość chlorosilanów to lotne ciecze, które w kontakcie z wodą ulegają gwałtownej hydrolizie, podczas której powstają opary HCl o korozyjnych właściwościach, przyspieszające dalszy rozkład halogenosilanu. Jednym ze sposobów na ograniczenie tego ryzyka jest przechowywanie ich w atmosferze gazu obojętnego. Należy jednak pamiętać, przy stosowaniu ich jako reagentów w procesie hydrosililowania, o zapewnieniu odpowiednich warunków wentylacji oraz ścisłej kontroli bezpieczeństwa.

2.4.4. Silany z podstawnikami alkilowymi i/lub arylowymi

Ostatnią omawianą grupę, wyodrębnioną ze względu na rodzaj podstawnika, stanowią silany posiadające jedynie podstawniki alkilowe lub arylowe. W przeciwieństwie do opisywanych wcześniej alkoksy-, siloksy- oraz halogenosilanów, grupa ta obejmuje silany

posiadające od 1 do 3 wiązań Si–H przy tym samym atomie krzemu. W ten sposób można wyróżnić dodatkowy podział na silany pierwszorzędowe (trzy wiązania Si–H) o wzorze ogólnym H_3SiR, drugorzędowe (dwa wiązania Si–H) o wzorze H_2SiR_2 oraz trzeciorzędowe (jedno wiązanie Si–H) o wzorze $HSiR_3$ (R oznacza podstawnik alkilowy lub arylowy). Wśród komercyjnie dostępnych reagentów warto wymienić pierwszorzędowy fenylosilan – H_3SiPh, drugorzędowe, m.in. difenylosilan – H_2SiPh_2 oraz dietylosilan – H_2SiEt_2, a także silany trzeciorzędowe, takie jak trietylosilan – $HSiEt_3$, trifenylosilan – $HSiPh_3$, fenylodimetylosilan – $HSiMe_2Ph$ oraz benzylodimetylosilan – $HSiMe_2Bn$. Dla silanów pierwszo- i drugorzędowych możliwa jest zatem aktywacja wszystkich wiązań Si–H w procesie hydrosililowania i przeprowadzenie więcej niż jednej addycji do wiązań nienasyconych w związkach organicznych. Z punktu widzenia syntezy przemysłowej silany pierwszo- oraz drugorzędowe stanowią mniejsze wyzwanie w hydrosililowaniu alkenów oraz winylosilanów w porównaniu do trzeciorzędowych alkoksy- oraz siloksysilanów [90]. Produkty krzemoorganiczne zawierające grupy alkilo-/arylosililowe znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej jako substraty reakcji sprzęgania, np. w syntezie (*E*,*E*)-1,3-dienów poprzez sprzęganie Hiyamy–Denmarka z odpowiednim jodkiem alkenylowym [44], co przedstawiono na Schemacie 6.



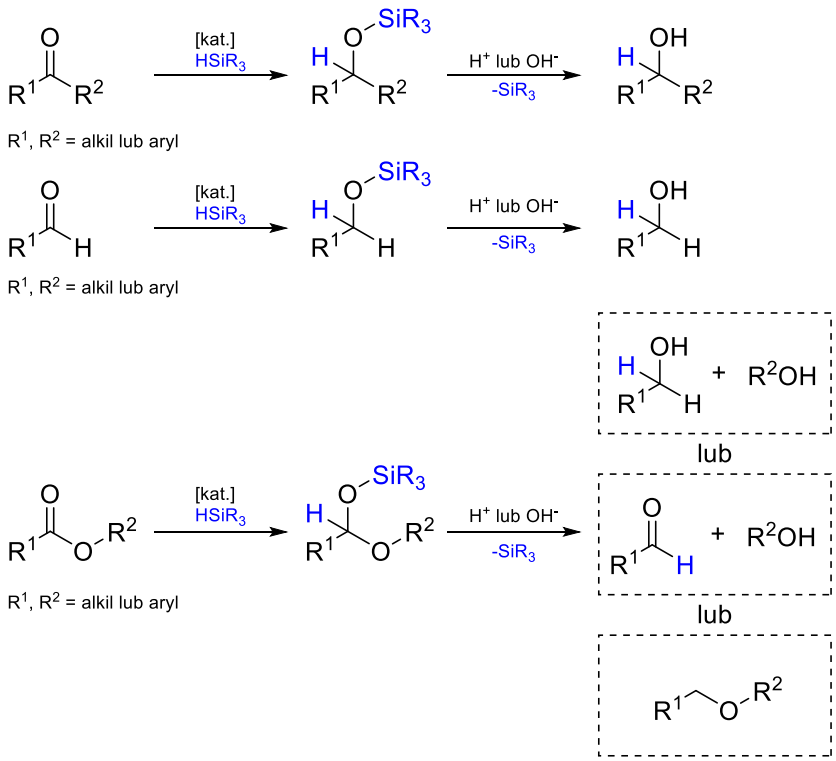
Schemat 6. Otrzymywanie (E,E)-1,3-dienów na drodze hydrosililowania-sprzęgania Hiyamy–Denmarka.

W porównaniu do alkoksy- oraz halogenosilanów, arylo- i alkilosilany cechują się znacznie wyższą stabilnością w obecności wody. Badania reaktywności 10 wybranych pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych arylo-/alkilosilanów w wodnych roztworach wskazały na wysoką stabilność drugo- i trzeciorzędowych silanów. Dla tych związków nie zaobserwowano różnic między podstawnikami alkilowymi i arylowymi w strukturze silanu. W przypadku pierwszorzędowych silanów badany fenylosilan okazał się niestabilny w wodzie, w przeciwieństwie do alkilosilanu o podstawniku dodecylowym. Zmiany w strukturze silanów oraz powstające produkty ich reakcji z wodą śledzono za pomocą ^{1}H NMR oraz chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) [91].

2.5. Hydrosililowanie związków karbonylowych

Hydrosililowanie związków karbonylowych to jedna z najistotniejszych metod katalitycznej redukcji grupy C=O w związkach organicznych. Otrzymane w procesie etery sililowe mogą zostać poddane następnie reakcji hydrolizy i docelowej funkcjonalizacji w kolejnych procesach. Rodzaj produktu końcowego po przekształceniu z eteru sililowego

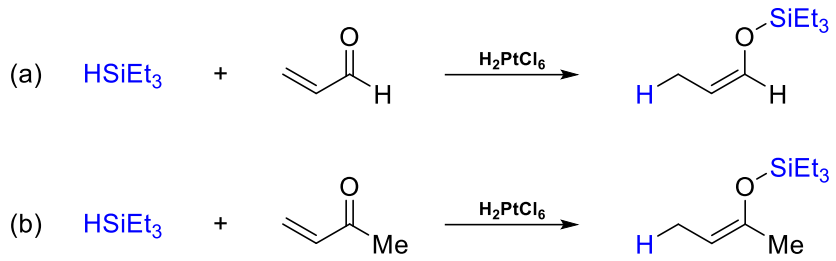
zależy od zastosowanego w procesie hydrosililowania związku karbonylowego, co przedstawiono na Schemacie 7.



Schemat 7. Hydrosililowanie wiązania C=O w ketonach, aldehydach i estrach oraz proces hydrolizy uzyskanych w rezultacie eterów sililowych.

Dla aldehydów są to alkohole pierwszorzędowe [53,68], w przypadku ketonów uzyskuje się finalnie alkohole drugorzędowe [53,68], natomiast gdy reagentem jest ester, produktami hydrolizy uzyskanego na drodze hydrosililowania eteru sililowego mogą być aldehyd i alkohol pierwszorzędowy [53,92], dwa alkohole pierwszorzędowe [93] lub w najrzadszych przypadkach eter [94]. Grupa sililowa przyłączona do tlenu z ugrupowania karbonylowego może również pełnić rolę grupy ochronnej poprzez maskowanie otrzymanej na drodze hydrosililowania grupy hydroksylowej i pozwolić na przekształcenie innych grup funkcyjnych obecnych w tej samej cząsteczce [95].

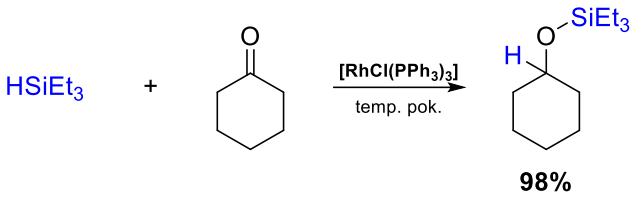
Za jedno z najwcześniejszych doniesień literaturowych dotyczących hydrosililowania związków karbonylowych przyjmuje się pracę autorstwa A. D. Petrova i S. I. Sadykh–Zadego z 1958 r. [96]. Publikacja ta dotyczyła 1,4-addycji trialkilosilanów (głównie trietylosilanu) do α,β-nienasyconych związków karbonylowych: akroleiny (prop-2-enalu), aldehydu cynamonowego (3-fenyloprop-2-enalu), ketonu metylowo-winylowego (but-3-en-2-onu) oraz 2- i 3-metylocykloheksenonu. W badaniach tych w roli katalizatora zastosowano kwas heksachloroplatynowy(IV) (katalizator Speiera). Na Schemacie 8 przedstawiono reakcję addycji silanu do akroleiny oraz ketonu metylowo-winylowego [96].



Schemat 8. Addycja-1,4 monowodorosilanu do akroleiny (a) oraz ketonu metylowo-winylowego (b) w obecności katalizatora Speiera.

Otrzymano w ten sposób szereg eterów sililowo-enolowych w wyniku addycji protonu do węgla β i wynikającego z tego formalnego przesunięcia wiązania podwójnego węgiel–węgiel z położenia α,β do położenia między węglem karbonylowym a węglem α. Autorzy podjęli również próbę syntezy etylodichloro(propenyloksy)silanu w reakcji akroleiny z dichloroetylosilanem. Produkt ten ulegał jednak natychmiastowej polimeryzacji, tworząc lepką ciecz o konsystencji gliceryny.

Kolejną ważną pracą jest publikacja współautorstwa I. Ojimy z 1972 r. dotycząca hydrosililowania związków karbonylowych (w tym cykloheksanonu) trietylosilanem w obecności katalizatora [RhCl(PPh$_3$)$_3$] (Schemat 9) [97]. Opisywana przez Ojimę addycja typu 1,2 polegała na przyłączeniu atomu wodoru do węgla karbonylowego, a grupy sililowej do atomu tlenu. Taki przebieg reakcji odpowiada współczesnemu rozumieniu hydrosililowania ugrupowania karbonylowego.



Schemat 9. Hydrosililowanie cykloheksanonu trietylosilanem katalizowane przez [RhCl(PPh$_3$)$_3$].

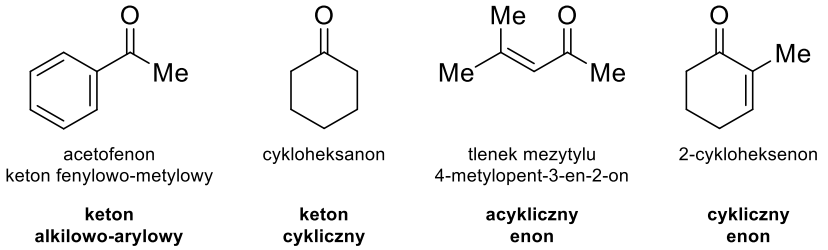
W literaturze naukowej dotyczącej hydrosililowania związków karbonylowych można wyróżnić trzy główne nurty rozwoju [68,98]. Pierwszy i najszerzej zbadany z nich stanowi opracowywanie asymetrycznego procesu dla ketonów oraz α,β-nienasyconych związków karbonylowych [98]. Drugi dotyczy prac nad opracowaniem katalizatorów oraz badaniem ich efektywności w procesie hydrosililowania wiązania C=O dla jak najszerszej palety związków karbonylowych [53,71,99]. Trzeci nurt to prace nad chemoselektywnym hydrosililowaniem w obecności innych grup funkcyjnych, a w przypadku estrów nad kontrolą stopnia redukcji ugrupowania karbonylowego [100–102].

W porównaniu do innych metod redukcji związków karbonylowych, istotną zaletę hydrosililowania stanowi możliwość selektywnej redukcji grupy karbonylowej poprzez dobór

odpowiedniego katalizatora oraz warunków reakcji, jak również szerokie spektrum możliwych do zastosowania i łatwych w pracy laboratoryjnej związków zawierających Si–H [103,104]. Metody konkurencyjne, takie jak uwodornienie za pomocą H_2 lub bezpośrednia reakcja z wodorkami metali, oprócz redukcji ugrupowania karbonylowego mogą prowadzić do redukcji innych grup funkcyjnych w strukturze związku organicznego [103,105]. Ponadto w przypadku uwodornienia występują dodatkowe ograniczenia, obejmujące konieczność pracy w warunkach podwyższonego ciśnienia oraz związaną z tym droższą aparaturę. Również z uwagi na łatwopalny i wybuchowy charakter H_2, prowadzenie procesu uwodornienia jest obarczone większym ryzykiem w kwestii bezpieczeństwa [106,107].

2.5.1. Hydrosililowanie ketonów

Ketony to najważniejsza i najczęściej badana grupa związków karbonylowych w procesie hydrosililowania. Dotyczy to zarówno klasycznego procesu, jak i rozwoju asymetrycznego hydrosililowania. Redukcja prochiralnych ketonów na drodze hydrosililowania pozwala na uzyskanie optycznie czynnych alkoholi drugorzędowych o znaczącej wartości w syntezie związków pochodzenia naturalnego wykazujących aktywność biologiczną. Na Schemacie 10 przedstawiono struktury modelowych przykładów ketonów stosowanych w badaniach procesu hydrosililowania.

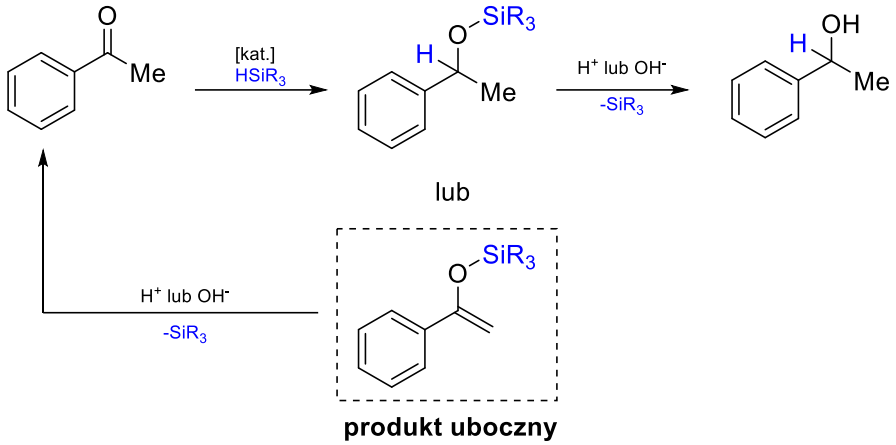


Schemat 10. Reprezentatywne przykłady modelowych ketonów stosowanych w badaniach procesu hydrosililowania.

Najczęściej stosowanymi substratami modelowymi są ketony arylowo-alkilowe, w szczególności acetofenon i jego pochodne posiadające dodatkowe podstawniki w pierścieniu aromatycznym. Wczesna literatura obejmuje również przykłady ketonów cyklicznych (cykloheksanonu) oraz ketonów zawierających dodatkowe, sprzężone z ugrupowaniem karbonylowym, nienasycone wiązanie podwójne węgiel–węgiel (enonów) – tlenku mezytylu oraz 2-metylocykloheksenonu [97,100,108]. Badania nad hydrosililowaniem ketonów obejmują również przykłady ketonów dialkilowych i heterocyklicznych oraz rzadziej ynonów – α,β-nienasyconych związków karbonylowych posiadających dodatkowe, sprzężone z grupą karbonylową, wiązanie potrójne węgiel–węgiel.

Ważnym zagadnieniem dotyczącym selektywności hydrosililowania ketonów jest możliwość powstawania produktu ubocznego – eteru sililowo-enolowego [109,110]. Produkt

ten w wyniku hydrolizy prowadzi do odtworzenia wyjściowego ketonu, powodując obniżenie wydajności reakcji oraz utrudniając izolację głównego produktu. Zjawisko to dotyczy w szczególności ketonów arylowo-metylowych, co przedstawiono na Schemacie 11 dla hydrosililowania acetofenonu – najprostszego arylometyloketonu.



Schemat 11. Możliwe kierunki hydrosililowania acetofenonu.

W kontekście reaktywności w procesie hydrosililowania, ketony charakteryzują się niższą reaktywnością od aldehydów, ale wyższą od estrów [111]. Niższa reaktywność względem aldehydów uzasadniana jest niższą elektrofilowością grupy karbonylowej w ketonach oraz większym wpływem efektu sterycznego [95,111–113]. Różnica ta widoczna jest w warunkach reakcji. Dla procesu, w którym uczestniczą ketony, niezbędne jest z reguły zastosowanie wyższych stężeń katalizatora, wyższej temperatury oraz dłuższego czasu prowadzenia reakcji w stosunku do procesu, w którym substratem jest aldehyd. Wskazują na to również eksperymenty dla obecnych jednocześnie w układzie grup aldehydowych i ketonowych, w których chemoselektywnemu hydrosililowaniu ulegał aldehyd [114,115].

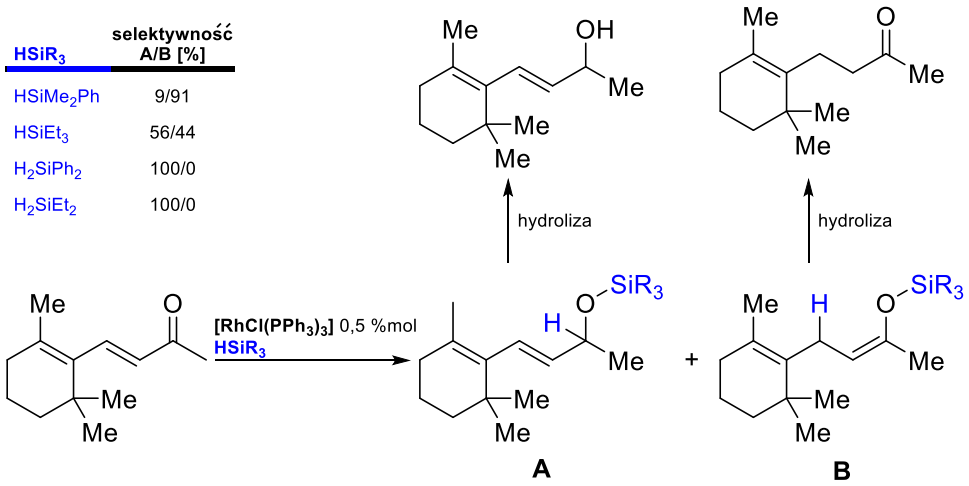
Rozwój hydrosililowania ketonów historycznie był silnie związany z katalizą kompleksami metali przejściowych, w tym szczególnie kompleksami rodu, na co wskazują pierwsze prace z tego obszaru [97].

2.5.1.1. Hydrosililowanie ketonów katalizowane kompleksami rodu i irydu

Pierwsze użycie kompleksów rodu w hydrosililowaniu ketonów dotyczy wspomnianej wcześniej pracy Ojimy i współpracowników [97]. Autorzy zastosowali katalizator Wilkinsona – $[RhCl(PPh_3)_3]$ w reakcji cykloheksanonu z trietylosilanem. Proces prowadzony w temperaturze pokojowej pozwolił na uzyskanie cykloheksyloksytrietylosilanu z wydajnością 98% w ciągu kilku minut. Autorzy zaobserwowali również, iż w przypadku aromatycznych ketonów reakcja zachodziła wolniej i wymagała zastosowania wyższej temperatury. W ten sposób w reakcji acetofenonu z trietylosilanem przeprowadzonej w 60 °C po 15 minutach otrzymano eter

sililowy z wydajnością 97%. Autorzy przeprowadzili również eksperymenty dla α,β-nienasyconych ketonów i aldehydów, obserwując dla katalizatora rodu(I) z ligandami trifenylofosfinowymi produkty 1,4-addycji z wysokimi wydajnościami.

W kolejnej pracy z tego samego roku Ojima i Kogure zaobserwowali zmienną selektywność względem produktu 1,2- oraz 1,4-addycji dla hydrosililowania α,β-nienasyconych ketonów: β-jononu zaliczanego do grupy terpenoidów oraz pulegonu należącego do grupy monoterpenów [116]. Różnica w selektywności wynikała z rodzaju zastosowanego w reakcji silanu, co zobrazowano na Schemacie 12.

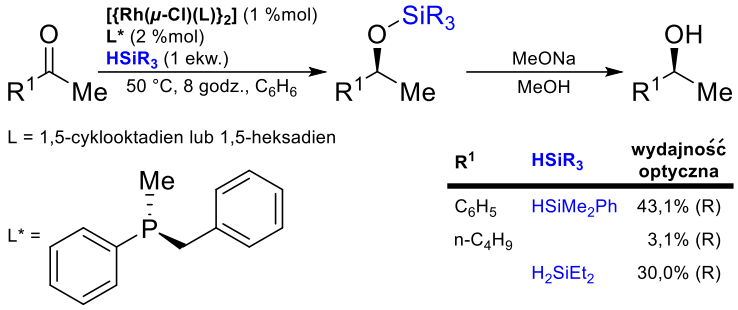


Schemat 12. Wpływ zastosowanego silanu na hydrosililowanie β-jononu.

Stosując fenylodimetylosilan, otrzymano produkt 1,4-addycji z selektywnością 91%, który po hydrolizie prowadził do dihydro-β-jononu. Zmiana silanu na drugorzędowy difenylosilan lub dietylosilan umożliwiła uzyskanie eteru sililowego na drodze 1,2-addycji, który po hydrolizie skutkował powstaniem β-jonolu. W przypadku trietylosilanu zaobserwowano mieszaninę obu produktów hydrosililowania. Podobne wyniki otrzymano dla pulegonu. Dla fenylodimetylosilanu dominujący był mechanizm 1,4-addycji (75%), prowadzący po hydrolizie uzyskanego eteru do produktu uwodornienia wiązania podwójnego węgiel–węgiel, sprzężonego z grupą karbonylową. Dla dihydrosilanów z podstawnikami arylowymi lub etylowymi uzyskano wyłącznie produkt 1,2-addycji oraz odpowiedni dla użytego ketonu alkohol w wyniku dalszej hydrolizy eteru sililowego.

Następny ważny przykład stanowi publikacja Ojimy, Kogure i Nagai z 1973 r. Jest ona jedną z pierwszych prac dotyczących asymetrycznego hydrosililowania prochiralnych ketonów, w tym pierwszą stosującą kompleksy rodu(I) z chiralnymi ligandami fosfinowymi [117]. Katalizatory przygotowano poprzez reakcję [di(*μ*-chloro)bis(1,5-heksadieno)dirodu(I)] z (–)-(*S*)-benzylofenylometylofosfiną w stosunku molowym 1:2. Reakcje hydrosililowania

acetofenonu i 2-heksanonu w obecności kompleksów rodu(I) z chiralnymi ligandami fosfinowymi przedstawiono na Schemacie 13.

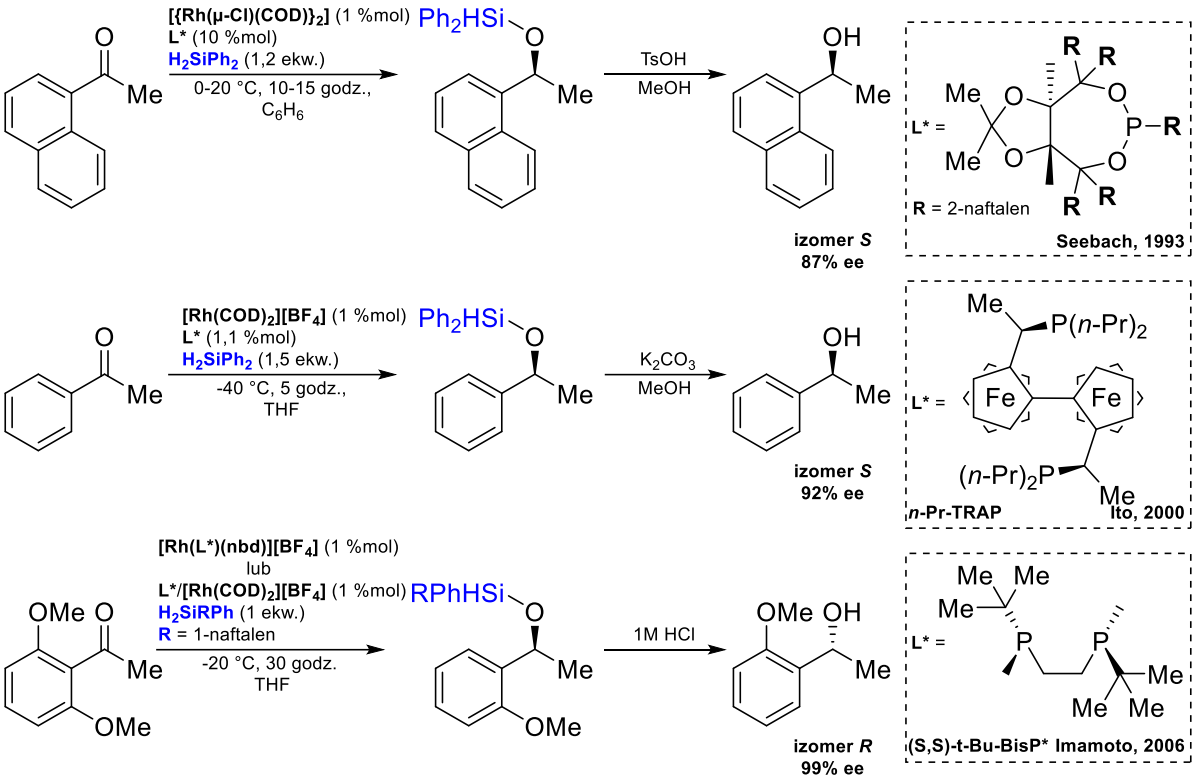


Schemat 13. Asymetryczne hydrosililowanie acetofenonu oraz 2-heksanonu kompleksami rodu(I) z chiralnym ligandem fosfinowym.

Eter sililowy otrzymany w reakcji hydrosililowania acetofenonu fenylodimetylosilanem poddano hydrolizie z użyciem roztworu metanolanu sodu w metanolu, uzyskując po separacji metodą chromatografii cieczowej (*R*)-1-fenyloetanol z wydajnością optyczną wynoszącą 43,1%. W przypadku reakcji 2-heksanonu z fenylodimetylosilanem, po hydrolizie produktu otrzymano (*R*)-2-heksanol z wydajnością optyczną 3,1%. Dla dialkilowego ketonu autorzy zbadali również wpływ rodzaju silanu na wydajność optyczną uzyskiwanego chiralnego alkoholu. Przy zastosowaniu dietylosilanu wydajność optyczna (*R*)-2-heksanolu wzrosła do 30%. Wydajność optyczną wyznaczano w odniesieniu do liganda fosfinowego, którego czystość optyczna wynosiła 62%.

W swojej pracy z 1976 r., Hayashi wraz ze współpracownikami ponownie podjęli próby uzyskania indukcji asymetrycznej, stosując izomer o konfiguracji absolutnej *R* liganda benzylofenylometylofosfinowego w układzie katalitycznym opartym na kationowym kompleksie rodu – $[Rh\{(R)\text{-}(PhCH_2)MePhP\}_2(nbd)][ClO_4]$ [118]. Podobnie jak w pracy Ojimy z 1973 r., otrzymany finalnie alkohol posiadał przeciwną konfigurację absolutną *S* w stosunku do konfiguracji liganda fosfinowego (konfiguracja *R*). Autorzy uzyskali maksymalnie 61,8% wydajności optycznej.

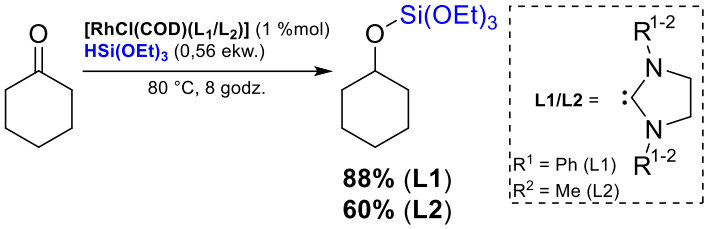
Pionierskie prace zespołów Ojimy i Hayashiego wyznaczyły dalszy kierunek rozwoju hydrosililowania ketonów, pokazując, iż układy katalityczne oparte na kompleksach rodu z chiralnymi ligandami fosforowymi wpływają na indukcję asymetryczną. W kolejnych latach prace w tym zakresie skupiały się na projektowaniu coraz bardziej zaawansowanych ligandów fosforowych, które umożliwiły uzyskanie znacznie wyższych nadmiarów enancjomerycznych w procesie hydrosililowania ketonów. Na Schemacie 14 podsumowano wybrane przykłady układów katalitycznych z takimi ligandami, dla których uzyskano najlepsze wyniki w zakresie indukcji asymetrycznego hydrosililowania ketonów [119–121].



Schemat 14. Rozwój asymetrycznego hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksami rodu z ligandami fosforowymi.

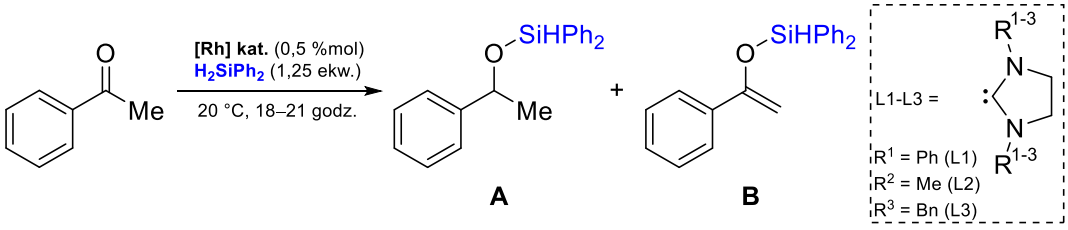
Omawiane prace wyraźnie wskazują kierunek rozwoju ligandów fosforowych od prostych układów monodentnych do bidentnych oraz związany z tym zdecydowany wzrost stereoselektywności procesu w asymetrycznym hydrosililowaniu ketonów kompleksami rodu [119–121].

Równolegle odrębną klasę układów katalitycznych, rozwijaną w procesie hydrosililowania ketonów, stanowią kompleksy rodu z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi (NHC – N-heterocyclic carbenes). W 1977 r. Hill i Nile opublikowali pracę będącą jednym z pierwszych przykładów zastosowania ligandów NHC w kompleksach rodu w procesie hydrosililowania związków karbonylowych [122]. Wyniki przedstawiono na Schemacie 15. Stosowane przez autorów układy katalityczne otrzymano w reakcji [di(μ-chloro)bis(1,5-cyklooktadieno)dirodu(I)] z bis(1,3-difenyloimidazolidyn-2-ylidenem) lub bis(1,3-dimetyloimidazolidyn-2-ylidenem). Zaobserwowano znacznie niższą aktywność układu katalitycznego przy zmianie podstawników fenylowych na metylowe w strukturze liganda NHC i wynikający z tego spadek wydajności z 88 do 60% dla otrzymywanego eteru sililowego.



Schemat 15. Hydrosililowanie cykloheksanonu trietoksysilanem w obecności kompleksów rodu(I) z cyklicznymi ligandami diaminokarbenowymi (wczesnymi przykładami ligandów typu NHC).

Kontynuację i rozwinięcie badań Hilla i Nile'a dotyczących hydrosililowania ketonów stanowi praca z 1984 r. autorstwa Lapperta i Maskella [123]. Autorzy rozszerzyli bibliotekę stosowanych układów NHC o warianty z podstawnikami benzylowymi lub etylowymi w strukturze liganda. Na Schemacie 16 podsumowano wyniki reakcji hydrosililowania acetofenonu difenylosilanem w obecności kompleksów rodu z 1,3-podstawionymi ligandami diaminokarbenowymi. Dla opisywanych układów zaobserwowano powstawanie eteru sililowo-enolowego jako produktu ubocznego w konkurencyjnej reakcji dehydrogenującego sililowania w zróżnicowanych ilościach (2–24%), w zależności od rodzaju podstawnika w strukturze liganda. Zamiana podstawnika alkilowego z grupy metylowej na izopropylową w strukturze ketonu zahamowała reakcję uboczną. Autorzy przeprowadzili również reakcje hydrosililowania acetofenonu oraz 2-butanonu, używając trietylosilanu. Konieczne było zastosowanie znacznie wyższej temperatury reakcji (100–120 °C), aby uzyskać wydajności >90% odpowiedniego eteru sililowego. Dla tych reakcji również nie wykryto powstawania eteru sililowo-enolowego, co wskazuje, iż wpływ na przebieg reakcji ubocznej dehydrogenującego sililowania mają struktura ketonu, silan oraz rodzaj stosowanego katalizatora.

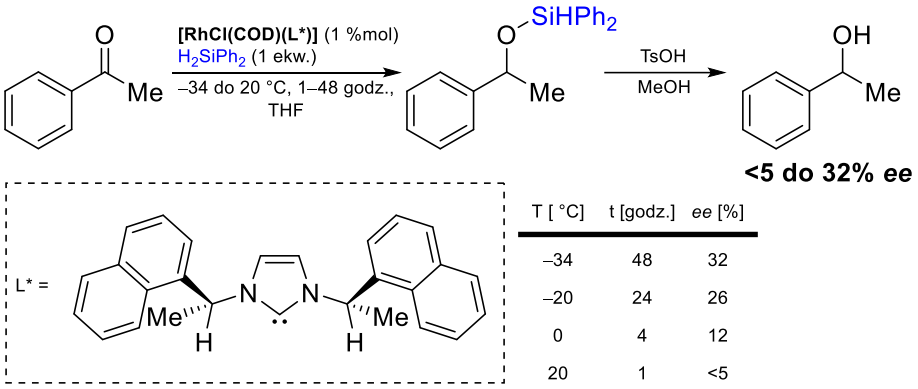


[Rh] kat.	t [godz.]	A/B [%]
cis-[RhCl(COD)(L_1)]	18	76/24
cis-[RhCl(COD)(L_2)]	24	98/2
trans-[RhCl(PPh_3)(L_3)]	24	86/14

Schemat 16. Hydrosililowanie acetofenonu difenylosilanem w obecności kompleksów rodu(I) z cyklicznymi ligandami diaminokarbenowymi – wczesnymi przykładami ligandów typu NHC.

Kolejna ważna praca w tym zakresie dotyczyła indukcji asymetrycznej w procesie hydrosililowania prochiralnych ketonów z wykorzystaniem chiralnych ligandów NHC

w strukturze kompleksu rodu [124]. Herrmann i współpracownicy w 1996 r. zastosowali chiralne imidazolo-2-ylideny z podstawnikami (*R*)-1-(1-naftylo)etylowymi lub (*R*)-1-fenyloetylowymi przy obu atomach azotu. Wyniki nadmiaru enancjomerycznego dla produktów hydrosililowania acetofenonu difenylosilanem katalizowanego kompleksem rodu z ligandem 1,3-bis[(R)-1-(1-naftylo)etylo]imidazolo-2-ylidenowym przedstawiono na Schemacie 17.

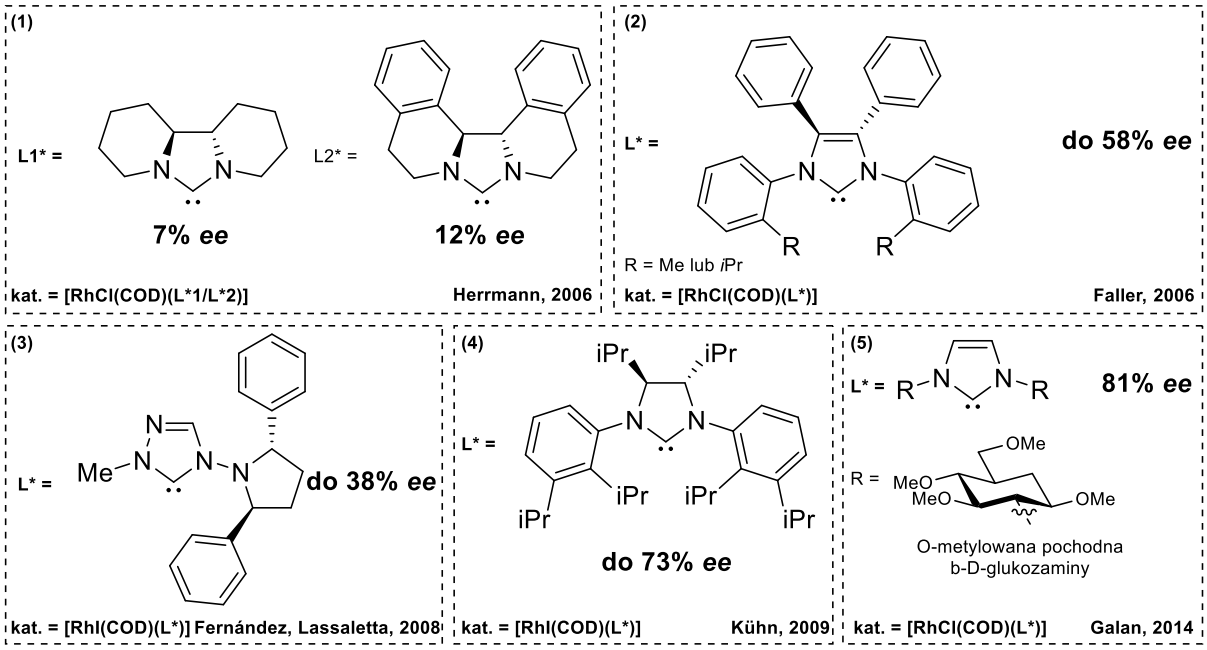


Schemat 17. Pierwszy przykład asymetrycznego hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksem rodu z chiralnym ligandem NHC.

W badaniach autorzy zaobserwowali zależność uzyskiwanego nadmiaru enancjomerycznego od temperatury prowadzenia reakcji, który obniżał się wraz z jej wzrostem, od maksymalnej wartości 32% *ee* dla –34 °C do mniej niż 5% dla 20 °C. We wszystkich opisywanych przypadkach konwersja acetofenonu wyniosła 90%. Przeprowadzono również eksperyment dla ketonu metylowo-naftylowego. Zamiana podstawnika fenylowego na naftylowy wpłynęła na poprawę uzyskanych nadmiarów enancjomerycznych (27% *ee* w –20 °C), jednak uzyskano niższą konwersję ketonu – 60%.

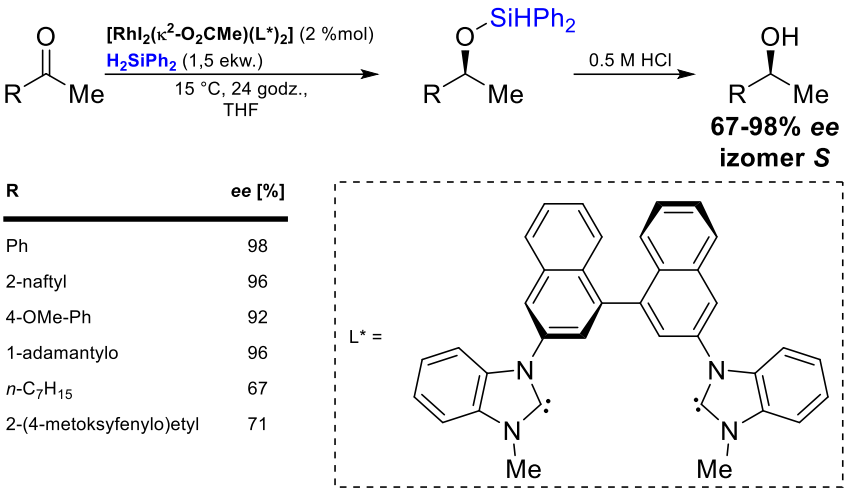
Wybrane przykłady obrazujące dalszy rozwój układów katalitycznych opartych na rodzie z monodentnymi ligandami NHC, stosowanych w asymetrycznym procesie hydrosililowania ketonów, zostały przedstawione na Schemacie 18 [125–129]. Uwzględniono najlepsze wyniki nadmiaru enancjomerycznego uzyskane przez autorów w konkretnych publikacjach. We wszystkich przykładach zastosowano difenylosilan. Oprócz acetofenonu, Kühn i współpracownicy w swojej pracy rozszerzyli zakres reagentów o pochodne acetofenonu z grupami trifluorometylową (–CF_3) lub chlorową (–Cl) w pozycji para podstawnika arylowego oraz o keton metylowo-naftylowy. Najlepszy wynik uzyskano dla hydrosililowania pochodnej acetofenonu z podstawnikiem trifluorometylowym (73% *ee*) [128]. W pozostałych prezentowanych pracach, w przeprowadzonych przez autorów eksperymentach, używano jedynie acetofenonu jako modelowego ketonu. Faller i współpracownicy [126] oraz Fernández

i Lassaletta [127] obserwowali powstający w przewadze produkt o konfiguracji *S*, natomiast w pracy Galan i współpracowników [129] otrzymano głównie enancjomer o konfiguracji *R*.



Schemat 18. Wybrane przykłady asymetrycznego hydrosililowania ketonów kompleksami rodu z monodentnymi ligandami NHC.

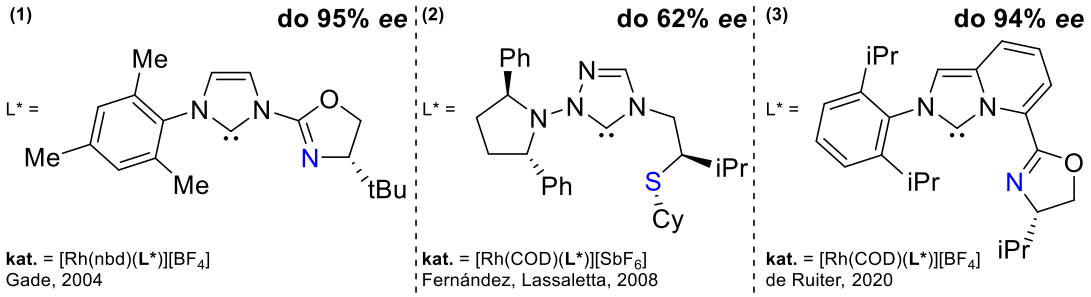
Istotną klasę układów katalitycznych dla asymetrycznego hydrosililowania ketonów stanowią kompleksy rodu zawierające w strukturze bidentne ligandy NHC. Jednym z najważniejszych przykładów jest praca Shi i współpracowników [130]. Otrzymany przez autorów kompleks rodu(III) z bidentnym ligandem NHC opartym na szkielecie 1,1'-binaftylo-2,2'-diaminy (BINAM) to osiowo chiralny układ katalityczny. Badania krystalograficzne wykazały, iż centrum metaliczne jest bezpośrednio osadzone w osiowo chiralnym otoczeniu liganda. Zastosowany układ katalityczny umożliwił uzyskanie nadmiaru enancjomerycznego ≥92% dla produktów hydrosililowania acetofenonu i jego pochodnych, jak również 1-acetonaftonu czy ketonu metylowo-1-adamantylowego. Niższe wartości nadmiaru enancjomerycznego zaobserwowano dla dwóch dialkilowych ketonów: 4-(4-metoksyfenylo)butan-2-onu (71% *ee*) oraz 2-heptanonu (67% *ee*). W zakresie aktywności, dla wszystkich zastosowanych ketonów, zarówno alkilowo-arylowych, jak i dialkilowych, uzyskano wysokie wartości wydajności reakcji, przekraczające 82%. Na Schemacie 19 przedstawiono wybrane wyniki uzyskanego nadmiaru enancjomerycznego dla hydrosililowania katalizowanego kompleksem $[RhI_2(\kappa^2\text{-}O_2CMe)(L^*)_2]$.



R	ee [%]
Ph	98
2-naftyl	96
4-OMe-Ph	92
1-adamantylo	96
n-C_7H_{15}	67
2-(4-metoksyfenylo)etyl	71

Schemat 19. Wybrane przykłady asymetrycznego hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksem rodu(III) z bidentnym ligandem NHC o budowie opartej na szkielecie BINAM.

Rozwój stosowanych układów katalitycznych Rh z bidentnymi ligandami NHC obejmował również heterobidentne ligandy, w których oprócz wiązania Rh–C występuje również wiązanie Rh–heteroatom, np. Rh–N czy Rh–S. Jednym z najważniejszych przykładów są ligandy NHC-oksazolinowe zastosowane m.in. w pracach Gadego [131] czy de Ruitera [132]. Na Schemacie 20 przedstawiono heterobidentne ligandy NHC obecne w strukturach kompleksów rodu, które z powodzeniem zostały zastosowane w hydrosililowaniu ketonów. Kolorem zaznaczono heteroatomy tworzące wiązanie z centrum metalicznym kompleksu.



Schemat 20. Wybrane układy katalityczne Rh z heterobidentnymi ligandami NHC stosowane w hydrosililowaniu ketonów

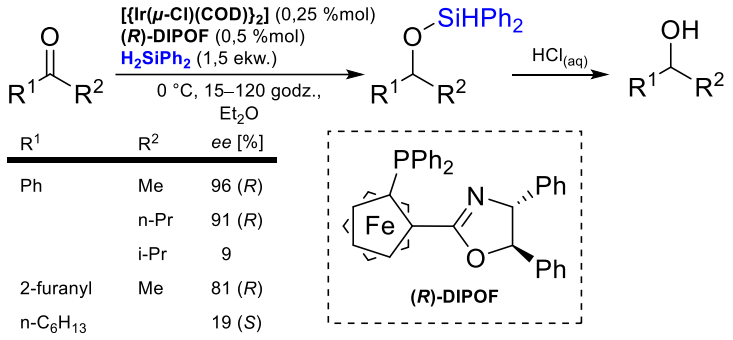
Wszystkie wybrane przykłady układów katalitycznych obejmują kationowe kompleksy rodu. W pracy Fernández i Lassaletty stosowano bezpośrednio kationowy kompleks Rh z anionem heksafluoroantymonowym, natomiast w publikacjach Gadego oraz de Ruitera był on generowany in situ z udziałem tetrafluoroboranu srebra(I).

W pracy Fernández i Lassaletty [127], zastosowanie heterobidentnego liganda NHC z fragmentem tioeterowym umożliwiło poprawę uzyskiwanego nadmiaru enancjomerycznego (62% *ee*) w reakcji acetofenonu z difenylosilanem, w porównaniu do wcześniej opisywanego monodentnego liganda NHC (38% *ee*). W pracy Gade, eksperymenty obejmowały szeroki zakres ketonów arylowo-metylowych, jak również dialkilowych. Natomiast praca de Ruitera rozszerzyła spektrum reagentów o układy z podstawnikami heterocyklicznymi

(z heteroatomami tlenu, siarki oraz azotu) [131,132]. We wszystkich pracach konsekwentnie stosowano difenylosilan jako źródło Si–H w reakcji hydrosililowania ketonów [127,131,132].

W porównaniu do kompleksów rodu literatura dotycząca hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksami irydu jest znacznie mniej zbadana. Podobnie jednak i dla układów opartych na tym pierwiastku dostępne przykłady koncentrowały się na uzyskaniu indukcji asymetrycznej.

Pierwszym przykładem wysoce enancjoselektywnego hydrosililowania ketonów w obecności kompleksów irydu była praca Nishibayashiego i współpracowników z 1996 r. [133]. Autorzy zastosowali chiralne hybrydowe ligandy fosfinowo-oksazolinowe oparte na szkielecie ferrocenowym – (*R*)-DIPOF w generowanym in situ kompleksie irydu(I). Reakcji hydrosililowania poddano szeroki zbiór ketonów arylowo-alkilowych z podstawnikami heterocyklicznymi, α,β-nienasycony keton 1-cykloheksenylowo-metylowy oraz prosty dialkiloketon – 2-oktanon. Jako czynnik redukujący zastosowano difenylosilan. Na Schemacie 21 przedstawiono wybrane przykłady asymetrycznego hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksem [{Ir(*μ*-Cl)(COD)}$_2$]/(*R*)-DIPOF.



R^1	R^2	*ee* [%]
Ph	Me	96 (*R*)
	n-Pr	91 (*R*)
	i-Pr	9
2-furanyl	Me	81 (*R*)
n-C_6H_{13}		19 (*S*)

Schemat 21. Zastosowanie układu katalitycznego opartego na irydzie z ligandem (R)-DIPOF w asymetrycznym hydrosililowaniu ketonów.

W większości przypadków układ katalityczny umożliwił efektywną katalityczną redukcję na drodze hydrosililowania. Dla ketonów arylowo-alkilowych autorzy zaobserwowali wysokie wartości nadmiaru enancjomerycznego od 88 do 96% (stereoizomer *R*). Wyjątek stanowił keton fenylowo-izopropylowy, w którego przypadku uzyskano niższą wydajność reakcji na poziomie 78% oraz 9% nadmiar enancjomeryczny, a także dialkiloketon, dla którego zaobserwowano nadmiar stereoizomeru *S* na poziomie 19%. Dominującą konfiguracją uzyskiwanego alkoholu drugorzędowego, po hydrolizie eteru sililowego, była konfiguracja *R*. Wyjątek stanowił produkt hydrosililowania 2-oktanonu, dla którego uzyskano alkohol o konfiguracji *S*. Autorzy przeprowadzili również eksperymenty hydrosililowania acetofenonu katalizatorem opartym na irydzie lub rodzie z izomerem (*R*)- oraz (*S*)-DIPOF. W przypadku kompleksu irydu produkt

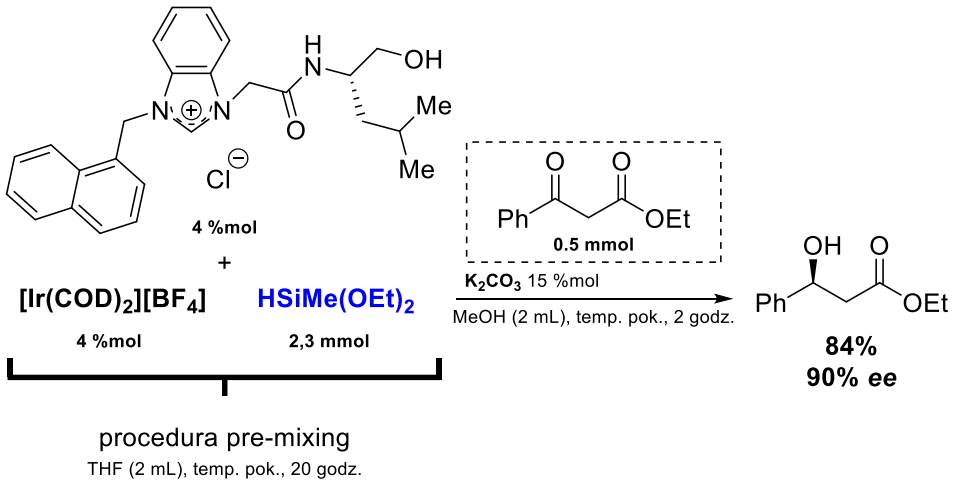
hydrosililowania zachowywał retencję konfiguracji absolutnej w stosunku do liganda, natomiast dla układów opartych na rodzie dochodziło do inwersji konfiguracji.

Dalszy rozwój asymetrycznego hydrosililowania ketonów katalizowanego kompleksami irydu widoczny jest w serii prac Sakaguchiego i współpracowników [134–138]. Prace te dotyczyły rozwoju irydowych układów katalitycznych z ligandami NHC funkcjonalizowanymi grupą hydroksyamidową. Wprowadzenie N-podstawionego bocznego łańcucha hydroksyamidowego, będącego pochodną chiralnych α-aminokwasów, umożliwiło zainstalowanie drugiego ugrupowania koordynującego w strukturze liganda. Autorzy w swojej pracy z 2014 r. postulowali, iż rozwiązanie to miało prowadzić do powstania silnie koordynującego liganda polidentnego, a w konsekwencji do ograniczenia swobody konformacyjnej i ustalenia orientacji grup stereokierujących podczas reakcji [135]. Pierwsza praca z 2012 r. [134] demonstruje efektywność kompleksu [IrCl(COD)(NHC)] w asymetrycznym procesie hydrosililowania ketonów w temperaturze pokojowej, prowadząc do wysokich wartości nadmiaru enancjomerycznego. Autorzy przeprowadzili także szereg eksperymentów w celu doboru odpowiedniego rozpuszczalnika oraz silanu, uzyskując najlepsze wyniki dla 2-metylotetrahydrofuranu oraz dietoksymetylosilanu. Ponadto wykazano, iż dodatek $AgBF_4$ w ilości równomolowej do stosowanego kompleksu irydu(I) znacząco poprawiał wartości uzyskiwanego nadmiaru enancjomerycznego. Autorzy sugerują, iż efekt ten może wynikać z usunięcia liganda chlorkowego przez dodatek soli. Prowadzi to do powstania kationowej formy kompleksu i umożliwia dodatkową chelatację przez atom tlenu grupy amidowej, co może sprzyjać usztywnieniu konformacji fragmentu stereokierującego oraz poprawie indukcji asymetrycznej.

Następna praca z 2014 r. [135] rozszerzyła paletę substratów o β-ketoestry. Zwiększono również zakres reagentów z podstawnikami w łańcuchu hydroksyamidowym oraz dokonano szczegółowej analizy wpływu jego budowy na przebieg reakcji. Ponadto autorzy wykazali eksperymentalnie, iż obecność grupy hydroksylowej w bocznym łańcuchu liganda NHC ma istotne znaczenie dla stereoselektywności oraz zwiększenia szybkości prowadzonej reakcji hydrosililowania. Modyfikacja grupy OH wpływała negatywnie na oba wymienione parametry.

Kolejne prace z lat 2016–2022 [136–138] obejmowały zastosowanie układów katalitycznych generowanych in situ, a następnie opracowanie prostego układu składającego się z kompleksu irydu – $[Ir(COD)_2][BF_4]$ oraz chlorku azoliowego, będącego źródłem liganda NHC. W pracy z 2022 r. [138] zamieszczono procedurę wstępnego wymieszania reagentów (tzw. *pre-mixingu*). Procedura ta polega na zmieszaniu stosowanego kompleksu irydu(I) z solą benzimidazolową oraz silanem dla uzyskania aktywnej formy katalizatora, a następnie dodaniu

ketonu, zasady oraz metanolu (Schemat 22). Obecność zasady nie służy jedynie hydrolizie powstającego w reakcji eteru sililowego, ale jest niezbędna dla efektywnego przebiegu redukcji grupy karbonylowej. Autorzy zaproponowali, iż proces może zachodzić równolegle ścieżką hydrosililowanie–protonoliza oraz protonoliza–uwodornienie, przy czym dokładny mechanizm nie został jednoznacznie określony.



Schemat 22. Zastosowanie procedury wstępnego wymieszania reagentów w asymetrycznym hydrosililowaniu ketonów oraz β-ketoestrów generowanym in situ układem katalitycznym irydu z ligandem NHC.

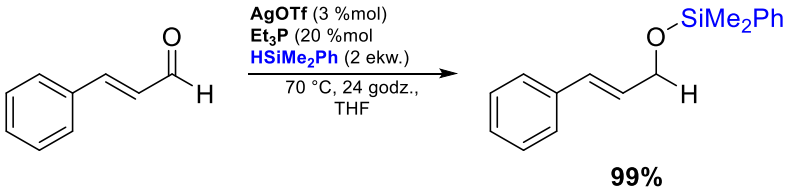
2.5.2. Hydrosililowanie aldehydów

Liczba prac poświęconych procesowi hydrosililowania aldehydów jest znacznie mniejsza w porównaniu do rozbudowanego obszaru badań nad redukcją ketonów. W przeciwieństwie do chiralnych alkoholi drugorzędowych uzyskiwanych po hydrolizie eterów sililowych otrzymanych na drodze asymetrycznego hydrosililowania ketonów, w przypadku produktów redukcji aldehydów związkami zawierającymi wiązania Si–H, ich hydroliza prowadzi do achiralnych pierwszorzędowych alkoholi. Ponadto, z uwagi na większą reaktywność grupy aldehydowej w porównaniu do grupy ketonowej, w literaturze naukowej obecnych jest wiele prac, które obejmują hydrosililowanie obu tych grup związków tym samym układem katalitycznym [71,139–142].

Ważnym polem w zakresie hydrosililowania aldehydów pozostają α,β-nienasycone aldehydy, takie jak enale oraz ynale, posiadające odpowiednio w swojej strukturze sprzężone z grupą aldehydową wiązanie podwójne lub potrójne węgiel–węgiel. Dla tych związków badania skupiają się na poszukiwaniu chemoselektywnych katalizatorów redukcji poszczególnych nienasyconych wiązań węgiel–tlen, albo węgiel–węgiel.

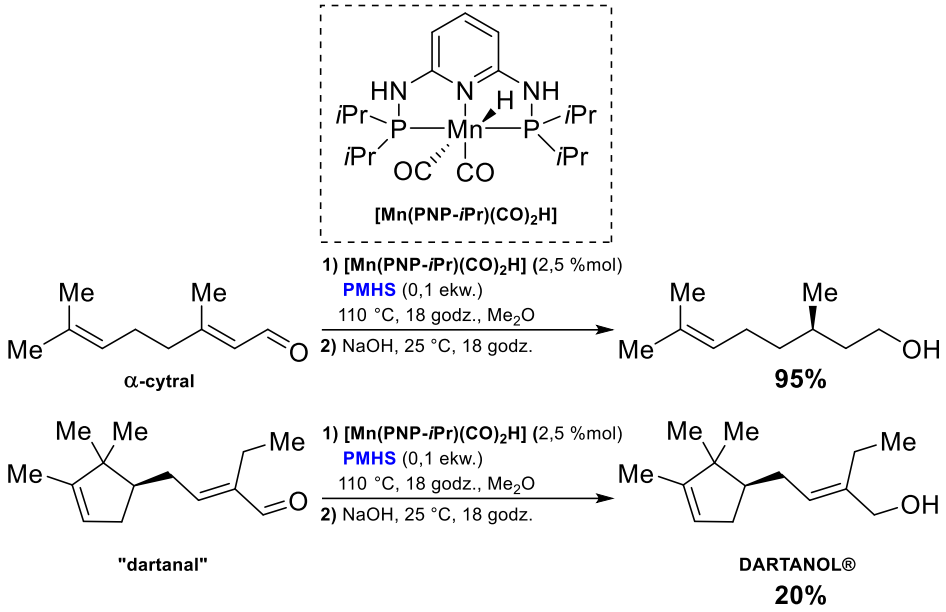
Ciekawym przykładem hydrosililowania aldehydów obejmującym zarówno aldehydy aromatyczne, alifatyczne, jak i α,β-nienasycone jest praca Stradiotto i Wile'a [143]. Autorzy po raz pierwszy przeprowadzili systematyczne badania nad zastosowaniem związków srebra jako

katalizatorów hydrosililowania aldehydów. Spośród czterech testowanych soli srebra z anionami: chlorkowym, trifluorometanosulfonianowym (OTf^-), tetrafluoroboranowym (BF_4^-) oraz heksafluoroantymonowym (SbF_6^-), najlepsze wyniki hydrosililowania grupy aldehydowej otrzymano, stosując trifluorometanosulfonian srebra (AgOTf). Ponadto zastosowanie trietylofosfiny jako liganda w układzie katalitycznym znacznie poprawiło wydajność powstającego eteru sililowego, jak również ograniczyło powstawanie produktu ubocznego reakcji trimeryzacji aldehydu. W przypadku hydrosililowania α,β-nienasyconego aldehydu cynamonowego zastosowanie układu katalitycznego AgOTf/Et_3P umożliwiło otrzymanie wyłącznie produktu 1,2-addycji do grupy aldehydowej z wydajnością 99%, podczas gdy przy braku liganda fosfinowego obserwowano jedynie 48% wydajności eteru sililowego. Jako źródło Si–H zastosowano fenylodimetylosilan, dla którego uzyskiwano lepsze wyniki w porównaniu do trietylo- oraz difenylosilanu. Na Schemacie 22 przedstawiono reakcję hydrosililowania aldehydu cynamonowego katalizowaną układem AgOTf/Et_3P.



Schemat 23. Hydrosililowanie aldehydu cynamonowego katalizowane AgOTf/Et_3P.

Znacznie szerszy zakres hydrosililowania α,β-nienasyconych aldehydów podjęli w swojej pracy Kirchner i współpracownicy, stosując pincerowe kompleksy manganu(I) z ligandami typu PNP [71]. Oprócz aldehydu cynamonowego, katalitycznej redukcji na drodze hydrosililowania poddano m.in. α-cytral, będący substancją zapachową dla przemysłu perfumeryjnego, czy (2*E*)-2-etylo-4-[(1*R*)-2,2,3-trimetylo-3-cyklopenten-1-ylo]but-2-enal określany przez autorów jako dartanal z uwagi na handlową nazwę odpowiadającego mu alkoholu – DARTANOL® [144]. Ponadto jako źródło Si–H zastosowano poli(metylowodorosiloksan) (PMHS), tani reagent będący produktem ubocznym chemii przemysłowej krzemu. Reakcje hydrosililowania α-cytralu oraz „dartanalu" katalizowane pincerowym kompleksem manganu(I) z ligandem PNP przedstawiono na Schemacie 24.



Schemat 24. Hydrosililowanie α,β-nienasyconych aldehydów katalizowane pincerowym kompleksem manganu(I) z ligandem typu PNP.

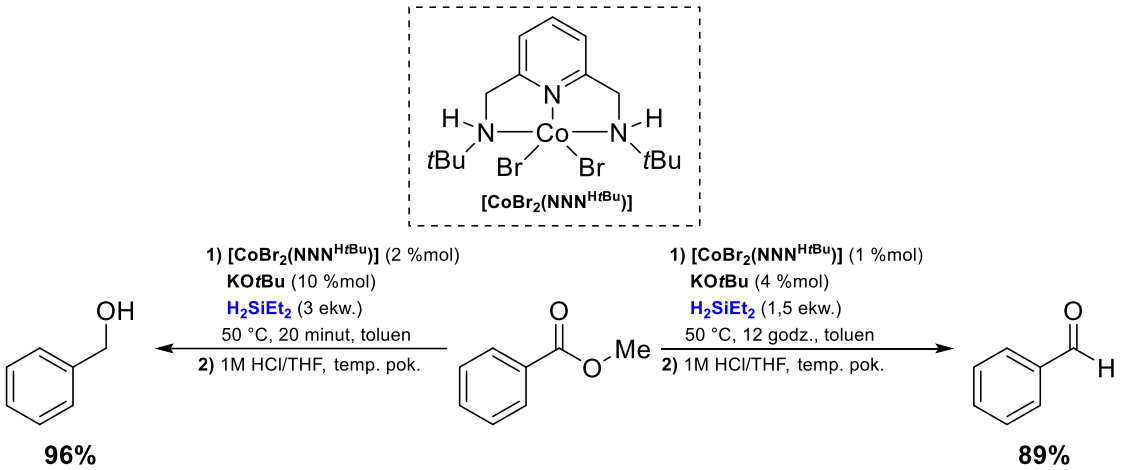
Dla większości zastosowanych przez autorów aldehydów uzyskano wysokie wydajności wynoszące od 74% do >98%, stosując [Mn(PNP-*i*Pr)(CO)$_2$H] jako katalizator. Wyjątek stanowił „dartanal", dla którego uzyskano 20% produktu. Autorzy zaobserwowali również niższe wydajności dla aldehydów alifatycznych w porównaniu z aromatycznymi. Wszystkie α,β-nienasycone związki karbonylowe w obecności katalizatora manganowego ulegały chemoselektywnemu hydrosililowaniu grupy karbonylowej. Nie obserwowano redukcji sprzężonego z nią wiązania podwójnego węgiel–węgiel.

2.5.3. Hydrosililowanie estrów

W hierarchii reaktywności związków karbonylowych w procesie hydrosililowania estry zajmują miejsce jako związki na ogół mniej reaktywne od ketonów i aldehydów, co wynika z niższej elektrofilowości atomu węgla grupy karbonylowej w tych reagentach [111]. Przekłada się to na chronologicznie późniejszy rozwój katalitycznego hydrosililowania estrów oraz mniejszą liczbę prac w tym obszarze. Przykłady współczesnej literatury naukowej wskazują, iż efektywna aktywacja ugrupowania karbonylowego w estrach stanowi istotne wyzwanie dla projektowanych układów katalitycznych [93,99]. Ważnym aspektem jest również kontrola stopnia redukcji grupy karbonylowej estru na drodze hydrosililowania. W zależności od stosowanego układu katalitycznego, jak również warunków reakcji, na drodze hydrosililowania możliwe jest uzyskanie aldehydu lub alkoholu pierwszorzędowego, a w bardzo rzadkich przypadkach eteru [92–94].

Ciekawy przykład dotyczący hydrosililowania estrów oraz kontroli stopnia katalitycznej redukcji przedstawia praca Pattanaika i Gunanathana [102]. Jako układ

katalityczny autorzy zastosowali pincerowy kompleks kobaltu(II) - [$CoBr_2(NNN^{HtBu})$], który wykorzystano do redukcji benzoesanu metylu dietylosilanem. Wyniki dla najlepszych warunków reakcji przedstawiono na Schemacie 25.

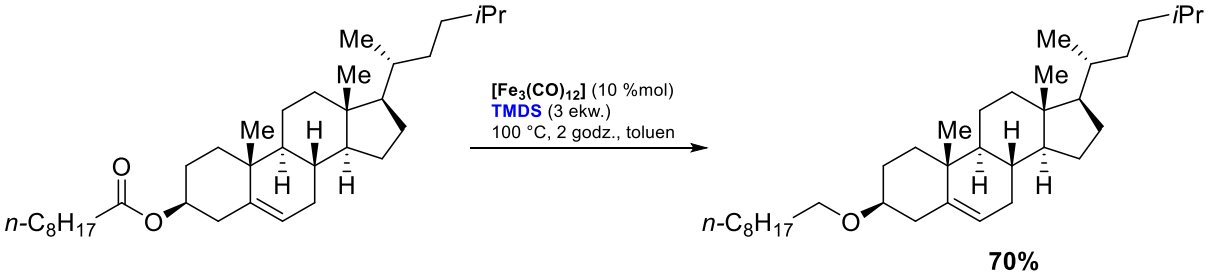


Schemat 25. Selektywna redukcja estru na drodze hydrosililowania katalizowanego pincerowym kompleksem kobaltu(II).

Do aktywacji kompleksu kobaltu niezbędne było zastosowanie dodatku zasady – *tert*-butanolanu potasu, a ilość stosowanego silanu decydowała o selektywności procesu hydrosililowania. W przypadku reakcji benzoesanu metylu z 1,5 ekwiwalentem dietylosilanu w obecności 1 %mol pincerowego kompleksu Co(II) z 4 %mol KO*t*Bu powstawał eter sililowy, który po hydrolizie kwasowej przekształcał się w benzaldehyd z wydajnością 89%. Zwiększenie ilości silanu z 1,5 do 3 ekwiwalentów w stosunku do estru, a także użycie większej ilości kompleksu kobaltu (2 %mol) i zasady (10 %mol) prowadziło do zmiany selektywności. W tych warunkach zaobserwowano powstawanie alkoholu benzylowego z wydajnością 96% po hydrolizie uzyskanego w reakcji hydrosililowania produktu krzemoorganicznego. W opisywanej pracy zastosowano szereg estrów pochodnych kwasu benzoesowego i alkoholu metylowego lub *n*-butylowego, a także alifatycznych kwasów karboksylowych i metanolu. Ponadto, w procedurze umożliwiającej redukcję estru do aldehydu, jako substrat zastosowano α,β-nienasycony związek karbonylowy, z którego po hydrolizie otrzymano aldehyd cynamonowy z wydajnością 76%. Sprzężone wiązanie podwójne węgiel–węgiel nie uległo redukcji podczas reakcji hydrosililowania.

W obszarze syntezy eterów z estrów na drodze procesu hydrosililowania interesującą pracą jest artykuł Bellera i współpracowników z 2012 r. Autorzy jako katalizatora użyli komercyjnie dostępnego dodekakarbonylku triżelaza(0) – [$Fe_3(CO)_{12}$] [94]. Praca obejmowała m.in. dobór katalizatora spośród różnych kompleksów oraz soli żelaza, miedzi i cynku, a także źródeł Si–H, takich jak poli(metylowodorosiloksan) (PMHS), difenylo-, metylodietoksy-, trietylo-, difenylometylosilan, czy tetrametylodisiloksan (TMDS). Najlepsze wyniki dla

katalitycznej redukcji modelowego substratu – octanu 2-fenyloetylu, uzyskano stosując TMDS w toluenie przy zastosowaniu 10 %mol katalizatora. Autorzy poddali hydrosililowaniu m.in. ester kwasu pelargonowego (nonanowego) i cholesterolu, otrzymując eter cholesterylowo-nonylowy, co przedstawiono na Schemacie 26.



Schemat 26. Otrzymywanie eteru cholesterylowego na drodze hydrosililowania estru katalizowanego kompleksem żelaza.

Warto zaznaczyć, iż znakowane izotopowo etery cholesterylowe znajdują szerokie zastosowanie jako radioznaczniki lipoprotein i emulsji tłuszczowych w badaniach in vitro oraz in vivo [145]. W pracy Bellera zakres stosowanych substratów karbonylowych obejmował estry alifatyczne kwasów karboksylowych i alkoholi. Odpowiadające im etery uzyskiwano z wydajnością od 50 do 85%. Autorzy podkreślili, iż było to pierwsze zastosowanie katalizatora opartego na żelazie w procesie hydrosililowania estrów prowadzące do eterów.

2.6. Hydrosililowanie wiązań C≡C – ogólne omówienie

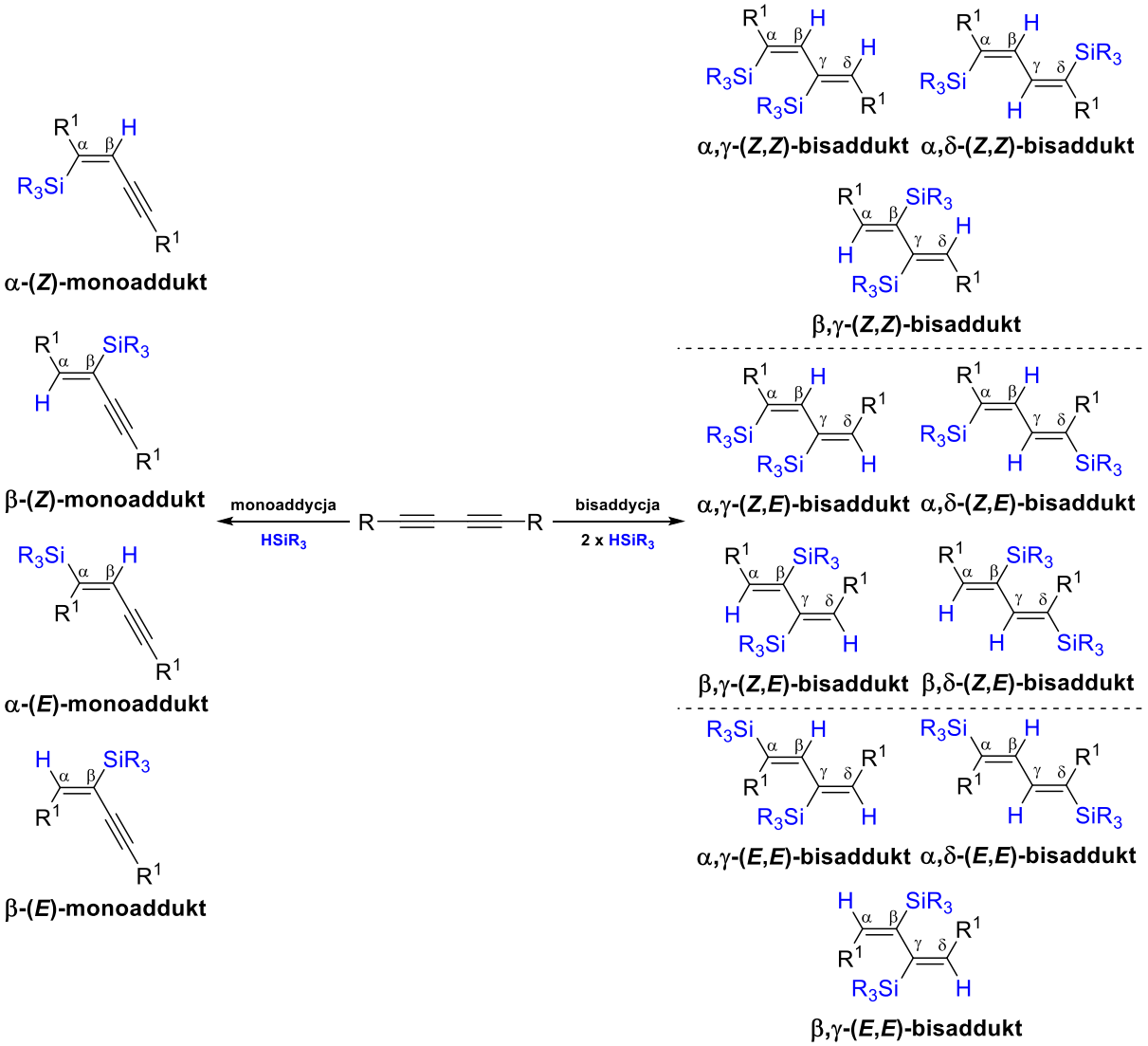
Addycja Si–H do potrójnych wiązań nienasyconych węgiel–węgiel w alkinach oraz 1,3-diynach na drodze hydrosililowania to wysoce efektywna pod względem ekonomii atomów metoda syntezy związków krzemoorganicznych [1,3,27]. Otrzymane w rezultacie związki chemiczne mają duże znaczenie w licznych obszarach zastosowań, m.in. w chemii materiałowej oraz w syntezie organicznej [8–25].

Kluczowym wyzwaniem w badaniach nad hydrosililowaniem alkinów oraz 1,3-diynów jest kontrola regio- i stereoselektywności, prowadząca do otrzymania produktów krzemoorganicznych o określonej pozycji przyłączenia grupy sililowej oraz geometrii powstającego w wyniku addycji wiązania podwójnego węgiel–węgiel [27,66]. W hydrosililowaniu alkinów wyróżnić możemy dwie główne grupy substratów: alkiny terminalne i wewnętrzne [6,66]. Dla hydrosililowania alkinów terminalnych możliwe jest uzyskanie trzech izomerów winylosilanów: α-winylosilanu – produktu addycji zgodnie z regułą Markownikowa z terminalnym wiązaniem C=C oraz β-winylosilanów uzyskanych na drodze syn- lub anty-addycji niezgodnie z regułą Markownikowa. W przypadku alkinów wewnętrznych dla symetrycznie podstawionego wiązania C≡C możliwa jest synteza dwóch izomerów z uwagi na różną stereochemię powstałego wiązania podwójnego, wynikającą z syn-

lub anty-addycji. Dla niesymetrycznie podstawionych alkinów liczba możliwych produktów wzrasta do czterech, co wynika z dodatkowej możliwości regioselektywnego przyłączenia grupy sililowej do atomu węgla α lub β [146]. Położenie wiązania potrójnego węgiel–węgiel wewnątrz struktury powoduje, iż alkiny wewnętrzne są na ogół mniej reaktywnymi substratami w porównaniu do alkinów terminalnych. Wynika to z większej zawady sterycznej wokół wiązania potrójnego węgiel–węgiel, co utrudnia jego oddziaływanie z centrum aktywnym katalizatora [32,66,147].

Znacznie bardziej złożonymi substratami w obszarze stereo- i regioselektywności procesu hydrosililowania są symetryczne 1,3-diyny [27,148]. W porównaniu do alkinów liczba możliwych produktów ich hydrosililowania wzrasta do czternastu z uwagi na drugie sprzężone wiązanie w strukturze substratu. Tak wysoka liczba izomerów wynika z możliwej monoaddycji Si–H do jednego z dwóch atomów węgla przy wiązaniu potrójnym (α lub β) oraz dwóch izomerów geometrycznych (*Z* lub *E*), co sumarycznie daje 4 różne produkty. Pozostałe dziesięć izomerów to produkty bisaddycji dla wariantów o różnej stereo- i regioselektywności. Na Schemacie 27 przedstawiono struktury produktów możliwych do otrzymania na drodze hydrosililowania symetrycznych 1,3-diynów. Oprócz produktów mono- i bisaddycji, kolejno 1,3-enynów oraz 1,3-dienów, proces hydrosililowania 1,3-diynów może prowadzić do złożonej mieszaniny poreakcyjnej z uwagi na powstawanie innych produktów reakcji, takich jak alleny, związki cykliczne (np. silole) czy polimery [27,148].

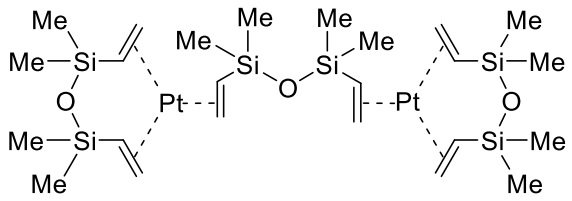
Stopień skomplikowania możliwych ścieżek reakcji procesu hydrosililowania koreluje z nieustannym rozwojem badań nad układami katalitycznymi oraz warunkami prowadzenia procesu: rodzajem stosowanego silanu, temperaturą czy medium reakcyjnym. Czynniki te wpływają na selektywność addycji Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel w alkinach oraz 1,3-diynach [27,147,148]. W literaturze naukowej dotyczącej hydrosililowania alkinów oraz 1,3-diynów zaobserwować można wyraźną przewagę w liczbie prac dotyczących syn-addycji, podczas gdy obszar badań nad układami katalitycznymi prowadzącymi do anty-addycji Si–H do wiązań nienasyconych węgiel–węgiel pozostaje znacznie słabiej rozpoznany [63,66,149].



Schemat 27. Hydrosililowanie symetrycznych 1,3-diynów.

2.6.1. Hydrosililowanie alkinów

Stosowane w procesach przemysłowych katalizatory hydrosililowania alkinów oparte są głównie na platynie. Historycznie przełomowym przykładem homogenicznego katalizatora platynowego był katalizator Speiera (H_2PtCl_6), opisany w 1957 r. [4]. W wielu przemysłowych zastosowaniach został on później zastąpiony przez opracowany w 1973 r. przez Bruce'a D. Karstedta kompleks platyny(0) z ligandami 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylosiloksanowymi [150], nazwany później katalizatorem Karstedta, którego strukturę przedstawiono na Schemacie 28 [1,2].



Schemat 28. Struktura katalizatora Karstedta (kompleksu Pt(0) z ligandami 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanowymi) szeroko stosowanego w przemyśle związków krzemu.

W obszarze hydrosililowania alkinów można wyróżnić dwa główne nurty związane ze stereoselektywnością addycji wiązania Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel. Pierwszym i bardziej rozpowszechnionym, co widoczne jest w liczbie opublikowanych prac, jest syn-hydrosililowanie alkinów, drugim natomiast i znacznie słabiej rozpoznanym nurtem jest anty-addycja wiązania Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel [6,151].

2.6.1.1. Syn-hydrosililowanie alkinów

Syn-hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel w alkinach prowadzi do powstania β-(*E*)-winylosilanu w przypadku hydrosililowania terminalnego wiązania oraz (*E*)-winylosilanu dla wewnętrznych alkinów [6].

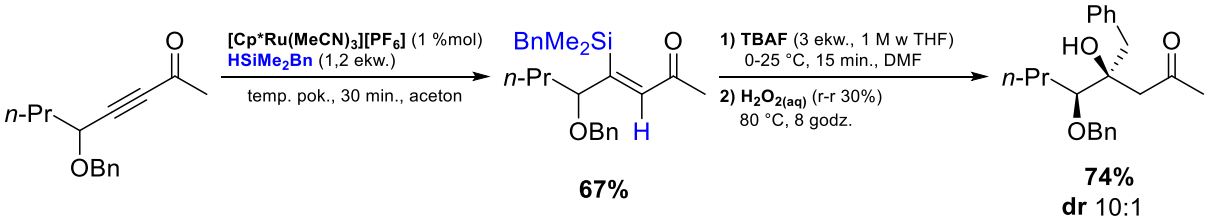
Interesującym przykładem kontroli regio- oraz stereoselektywności w hydrosililowaniu wewnętrznych alkinów jest praca Rooke'a i Ferreiry [51] z 2012 r. Autorzy zastosowali w niej układy katalityczne oparte na platynie w hydrosililowaniu pochodnych alkoholu propargilowego (prop-2-yn-1-olu) i homopropargilowego (but-3-yn-1-olu) oraz α,β-nienasyconych związków karbonylowych, takich jak ynony, ynale, estry, amidy czy kwasy karboksylowe. W przypadku bezpośredniej obecności elektronoakceptorowych grup karbonylowych lub hydroksylowych w otoczeniu wiązania potrójnego węgiel–węgiel powstawał produkt α-syn-addycji. Stereoselektywny charakter syn-addycji obserwowany przez autorów był zgodny z klasycznym nurtem katalizy związkami platyny. Regioselektywny charakter wynikał z preferowanego przyłączania się grupy sililowej do bardziej elektrofilowego atomu węgla przy wiązaniu potrójnym. Dla pochodnych alkoholu propargilowego i homopropargilowego zaobserwowano, iż wpływ efektu indukcyjnego obecnych grup –OH lub –OR malał wraz ze wzrostem ich odległości od wiązania potrójnego węgiel–węgiel.

2.6.1.2. Anty-hydrosililowanie alkinów

Jedną z pierwszych prac opisujących anty-addycję w hydrosililowaniu wewnętrznych alkinów jest artykuł Trosta i Balla [152] z 2001 r. W pracy tej autorzy zaobserwowali, iż zastosowanie kationowego kompleksu rutenu(II) z ligandem pentametylocyklopentadienylowym - $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ umożliwia selektywne hydrosililowanie nie tylko terminalnych alkinów, dla których otrzymywano α-winylosilany, ale

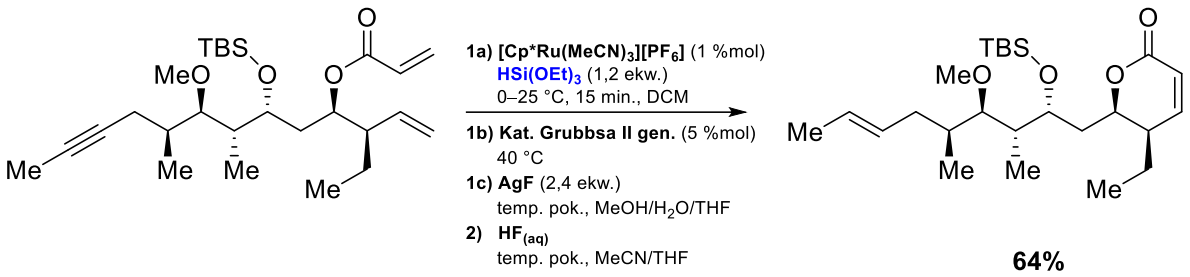
również wewnętrznych alkinów dialifatycznych do (*Z*)-winylosilanu. Autorzy przetestowali w tym procesie również kationowy kompleks rutenu z cyklopentadienylowym ligandem – [CpRu(MeCN)$_3$][PF$_6$]. Dla kompleksu z niemetylowanym ligandem uzyskano znacznie niższą selektywność do produktu addycji grupy sililowej do węgla α w porównaniu do kompleksu Ru z metylowanym ligandem cyklopentadienylowym. Ponadto dla niesymetrycznego alkinu wewnętrznego, będącego pochodną alkoholu propargilowego, autorzy zauważyli addycję grupy sililowej do węgla wiązania C≡C w bezpośrednim sąsiedztwie grupy elektronoakceptorowej.

Kolejne prace Trosta i współpracowników [151,153–156] obejmowały rozszerzenie zakresu stosowanych w procesie hydrosililowania alkinów, katalizowanym [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$], o alkohole homopropargilowe i propargilowe oraz α,β-nienasycone związki karbonylowe – ynony oraz estry. Przykładem jest zastosowanie otrzymanych w procesie hydrosililowania (*Z*)-β-sililoenonów w procedurze one-pot, łączącej reakcje alkilowania i hydroksylowania, prowadzącej do uzyskania β-hydroksy-: ketonów, kwasów karboksylowych oraz estrów [156]. Na Schemacie 29 przedstawiono anty-hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel w α,β-nienasyconym ketonie oraz dalszą funkcjonalizację uzyskanego (*Z*)-winylosilanu do β-hydroksyketonu.



Schemat 29. Otrzymywanie (Z)-winylosilanów na drodze hydrosililowania wewnętrznych alkinów katalizowanego kompleksem rutenu z ligandem pentametylocyklopentadienylowym oraz dalsza funkcjonalizacja do β-hydroksyketonu.

Istotny wkład w prace nad rozwojem selektywnej anty-addycji w procesie hydrosililowania wewnętrznych alkinów podsumowuje praca przeglądowa Fürstnera i Friheda [149]. W pracy tej zebrano prawie 30 przykładów hydrosililowania wewnętrznego wiązania potrójnego węgiel–węgiel w tzw. późnej funkcjonalizacji (*ang. Late Stage Functionalization*) w syntezie produktów pochodzenia naturalnego. Dotyczyło to m.in. syntezy (–)-pironetyny, związku o zdolności do kowalencyjnego wiązania się z podjednostką α-tubuliny, co powoduje hamowanie tworzenia mikrotubul i w konsekwencji zatrzymanie cyklu komórkowego w komórkach nowotworowych [157]. Hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel trietoksysilanem w obecności [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] przeprowadzono w procedurze one-pot z sekwencją reakcji metatezy zamknięcia pierścienia oraz protodesililacji, otrzymując (–)-pironetynę, co przedstawiono na Schemacie 30 [158].



Schemat 30. Zastosowanie hydrosililowania wiązania potrójnego węgiel–węgiel w tzw. późnej funkcjonalizacji w syntezie totalnej (–)-pironetyny.

Zarówno Trost, jak i Fürstner niezależnie od siebie prowadzili badania mechanistyczne dla kompleksów rutenu jako katalizatorów anty-addycji w hydrosililowaniu wewnętrznych alkinów. Prace Trosta skupiały się na kompleksie $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$, natomiast Fürstner w swoich badaniach omawiał chlorkowy tetrameryczny kompleks rutenu(II) z ligandem pentametylocyklopentadienylowym – $[Cp^*RuCl]_4$. W artykule Trosta i Balla z 2003 r. [153] autorzy wskazali, iż obserwowana izomeria produktów otrzymywanych w reakcjach wewnątrzcząsteczkowego hydrosililowania alkoholi homopropargilowych nie może zostać wyjaśniona klasycznym mechanizmem syn-sililometalacji alkinu, po którym następuje *cis*/*trans*-izomeryzacja i finalnie redukująca eliminacja. Jako możliwe wyjaśnienie zaproponowali bezpośrednią anty-addycję wiązania krzem–ruten do wiązania potrójnego węgiel–węgiel. W pracy z 2005 r. Trost i Ball, w oparciu o eksperymenty NMR ze znakowaniem deuterem, zaproponowali mechanizm anty-addycji, w którym istotną rolę odgrywa pośredni układ o charakterze rutenocyklopropenowym [151]. Analogicznie w swojej pracy z 2017 r. Fürstner i współpracownicy na podstawie danych eksperymentalnych i obliczeniowych wskazali na udział pośredniego układu rutenocyklopropenowego w mechanizmie anty-hydrometalacji wiązania potrójnego węgiel–węgiel katalizowanej przez $[Cp^*RuCl]_4$ [159].

Poza dominującymi w literaturze układami katalitycznymi opartymi na rutenie dla anty-addycji, ciekawym przykładem jest anty-hydrosililowanie wewnętrznych alkinów opracowane przez Wanga i Yanga w 2017 r. [160]. Po raz pierwszy zastosowano kompleksy manganu jako katalizatory hydrosililowania alkinów. Zastosowanie układu opartego na dekakarbonylku dimanganu(0) – $[Mn_2(CO)_{10}]$ oraz nadtlenku dilauroilu – $(n\text{-}C_{11}H_{23}COO)_2$ powodowało przebieg reakcji hydrosililowania wiązania potrójnego węgiel–węgiel difenylometylosilanem według mechanizmu rodnikowego, prowadząc do anty-addycji i powstania (*Z*)-winylosilanu z selektywnością 10:1 w stosunku do izomeru *E*. Ponadto praca Wanga i Yanga jest również przykładem kontroli stereoselektywności procesu w zależności od stosowanego katalizatora. Przy zmianie układu na bromopentakarbonylek manganu(I) – $[MnBr(CO)_5]$ i trifenyloarsynę –

$AsPh_3$ autorzy obserwowali powstawanie (*E*)-winylosilanu poprzez syn-addycję Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel, zachodzącą zgodnie z klasycznym mechanizmem. Jako źródło Si–H zastosowano w tym przypadku fenylosilan, dla którego uzyskano stosunek izomerów *E*/*Z* równy 25:1.

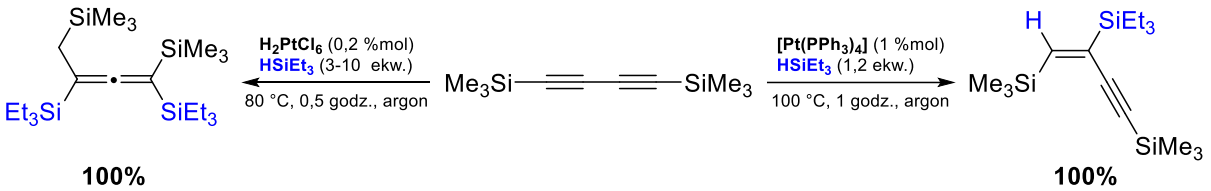
2.6.2. Hydrosililowanie 1,3-diynów

Hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel w 1,3-diynach jest obszarem znacznie mniej rozpoznanym w literaturze naukowej w porównaniu do alkinów [27]. Trudność badań nad tą klasą związków wynika z obecności dodatkowego sprzężonego wiązania C≡C, co stanowi nie tylko wyzwanie dla regio- oraz stereoselektywności procesu, ale również dla kontroli monoaddycji do jednego wiązania lub bisaddycji do obu wiązań [27]. Wysoka liczba możliwych do uzyskania regio- oraz stereoizomerów dla mono- i bisadduktów, jak również ryzyko powstawania produktów ubocznych, takich jak np. alleny czy cykliczne silole, stanowią istotny problem w zakresie izolacji docelowego produktu z mieszaniny poreakcyjnej [161,162]. Z tego względu prace nad rozwojem układów katalitycznych oraz odpowiednich warunków reakcji, umożliwiających selektywne formowanie określonych produktów hydrosililowania 1,3-diynów, pozostają kluczowym aspektem badań [27]. Podobnie jak dla alkinów wewnętrznych, prace te skupiają się głównie na selektywnej syn- lub anty-addycji, prowadzącej do monoadduktów oraz bisadduktów o wybranej regio- i stereoizomerii [27].

2.6.2.1. Syn-hydrosililowanie 1,3-diynów

Do jednych z najwcześniejszych przykładów syn-hydrosililowania 1,3-diynów należy praca Hiyamy i współpracowników z 1985 r. [163]. W hydrosililowaniu symetrycznego 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiynu zastosowano układy katalityczne oparte na platynie: katalizator Speiera lub [tetrakis(trifenylofosfina)platynę(0)] – $[Pt(PPh_3)_4]$, rodzie – $[RhCl(PPh_3)_3]$ i palladzie – $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ lub $[Pd(PPh_3)_4]$. W badaniach zastosowano szeroką paletę silanów: trietylo-, trimetylo-, triizopropylo-, fenylodimetylo-, fenylometylo- oraz difenylosilan. Autorzy zaobserwowali powstawanie monoadduktu β-syn-addycji, a przy dłuższym czasie prowadzenia reakcji utworzony wcześniej monoaddukt ulegał kolejnej addycji i przekształceniu do odpowiedniego allenu. Ponadto selektywność w kierunku β-syn-monoadduktu lub allenu zależała od zastosowanego katalizatora, silanu oraz warunków reakcji. Najbardziej selektywnym układem katalitycznym dla mono-β-syn-addycji okazał się katalizator Speiera, gdzie stosując triizopropylosilan w temperaturze 90 °C, po 8 godzinach zaobserwowano produkt z wydajnością 92%. Zmiana selektywności w zależności od stosowanego silanu była najbardziej widoczna dla $[Pt(PPh_3)_4]$. Użycie trietylosilanu prowadziło do monoadduktu β-syn-addycji z wydajnością 81%, natomiast zmiana na trimetylosilan

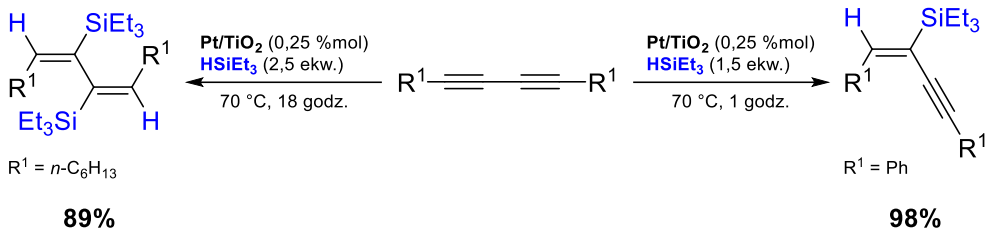
skutkowała powstawaniem allenu z wydajnością 94%. Autorzy pracy wskazali, że powstawanie allenu zachodzi etapowo poprzez dalsze hydrosililowanie początkowo tworzącego się monoadduktu. W późniejszej pracy Hiyamy i współpracowników z 1992 r. rozszerzono zakres stosowanych substratów o pochodne 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiynu oraz silany, badając wpływ elektronowy i steryczny stosowanego silanu na selektywność procesu. Badania te pozwoliły na uzyskanie większej kontroli w syntezie poszczególnych produktów [164]. Na Schemacie 31 przedstawiono zmianę selektywności dla procesu hydrosililowania 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiynu w zależności od zastosowanego katalizatora oraz warunków reakcji.



Schemat 31. Wpływ rodzaju układu katalitycznego oraz warunków reakcji na selektywność hydrosililowania 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiynu

Kolejną ważną pracą dotyczącą syn-hydrosililowania 1,3-diynów katalizowanego układami opartymi na platynie jest artykuł Perry'ego i współpracowników [161]. Autorzy po raz pierwszy zademonstrowali otrzymywanie polimerów jako produktów reakcji hydrosililowania 1,3-diynów, stosując silany posiadające dwa ugrupowania Si–H połączone mostkiem. Przeprowadzono badania nad hydrosililowaniem symetrycznych diarylowych oraz dialkilowych 1,3-diynów w obecności katalizatora Karstedta. Zaobserwowano, że w przewadze zachodzi proces β-syn-addycji Si–H do wiązań potrójnych węgiel–węgiel. Dla silanów i 1,3-diynów o dużej zawadzie sterycznej zachodziła jedynie addycja do jednego wiązania potrójnego i nie obserwowano powstawania polimerów.

Antonio Sepúlveda-Escribano i współpracownicy w 2012 r. opisali hydrosililowanie 1,3-diynów w obecności heterogenicznego katalizatora platynowego osadzonego na tlenku tytanu(IV) – Pt/TiO_2 [165]. Reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika, a jako substraty zastosowano dialkilowe i diarylowe symetryczne 1,3-diyny, które poddano hydrosililowaniu trietylo-, trifenylo- lub trimetoksysilanem. Dla diarylowych symetrycznych 1,3-diynów autorzy zaobserwowali powstawanie monoadduktów – (*E*)-2-sililo-1,4-diarylobut-1-en-3-ynów w sposób selektywny, natomiast w przypadku dialkilowych 1,3-diynów otrzymywano bisaddukty – (*E*,*E*)-2,3-bis(sililo)-1,4-dialkilobuta-1,3-dieny. Proces charakteryzował się selektywną β-syn-addycją do wiązań potrójnych węgiel–węgiel, co zobrazowano na Schemacie 32.



Schemat 32. Otrzymywanie mono- i bisadduktów na drodze syn-*hydrosililowania 1,3-diynów katalizowanego Pt/TiO₂*

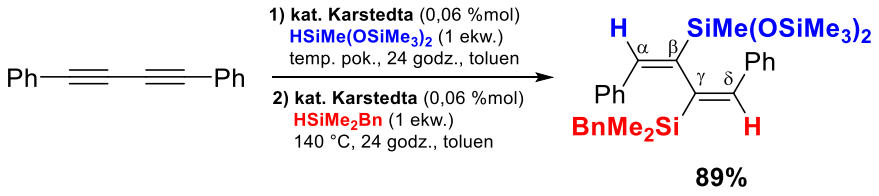
Przeprowadzono również eksperyment dla niesymetrycznego 1,3-diynolu, uzyskując produkt syn-hydrosililowania, dla którego odnotowano monoaddycję grupy sililowej do węgla β w wiązaniu potrójnym względem grupy hydroksylowej [165].

Znaczący rozwój w obszarze syn-hydrosililowania 1,3-diynów stanowią prace Walkowiaka, Franczyka i współpracowników z lat 2019–2024, obejmujące opracowanie metod selektywnej syntezy sililowych pochodnych 1,3-enynów oraz 1,3-dienów [50,69,166–169]. W pracy z 2019 r. [166] autorzy dokonali kompleksowego doboru warunków reakcji, takich jak stosunek molowy stosowanych reagentów, temperatura czy czas prowadzenia procesu. Umożliwiło to uzyskanie kontroli nad selektywną mono- lub bisaddycją do wiązań potrójnych węgiel–węgiel w 1,3-diynach. Jako katalizatory procesu hydrosililowania zastosowano komercyjnie dostępne kompleksy platyny, takie jak katalizator Karstedta, tlenek platyny(IV) – PtO_2 oraz [tetrakis(trifenylofosfina)platynę(0)] – $[Pt(PPh_3)_4]$. Zaobserwowano, iż zastosowanie bardziej aktywnego w procesie hydrosililowania symetrycznych 1,3-diynów katalizatora Karstedta sprzyjało otrzymaniu bisadduktów – (*E*,*E*)-2,3-disililobuta-1,3-dienów, natomiast użycie mniej aktywnych PtO_2 lub $[Pt(PPh_3)_4]$ prowadziło do produktów monoaddycji – (*E*)-2-sililobut-1-en-3-ynów. Jako czynnik redukujący zastosowano trietylo- lub trifenylosilan, obserwując powstawanie produktów β-syn-addycji z wysokimi wydajnościami (82–92%). Ponadto odpowiedni dobór warunków procesu umożliwił w wielu przypadkach, po raz pierwszy w literaturze naukowej, zastosowanie stechiometrycznej ilości substratów, co pozytywnie wpływa na ekonomię atomową procesu oraz upraszcza etapy separacji otrzymanych produktów. Podobnie jak w pracach Perry'ego [161] oraz Alonso i Sepúlvedy-Escribano [165], autorzy zaobserwowali wpływ zawady sterycznej wynikającej ze struktury reagentów na zatrzymanie hydrosililowania 1,3-diynów na etapie monoaddycji [166].

W kolejnej pracy z 2019 r. Franczyk, Walkowiak i współpracownicy rozszerzyli opracowaną metodologię, opisując po raz pierwszy zastosowanie poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu (POSS) w procesie hydrosililowania 1,3-diynów [167]. W pracy tej autorzy zastosowali ponownie układy katalityczne oparte na platynie, w tym m.in. katalizator Karstedta oraz $[Pt(PPh_3)_4]$. Stosując równomolowe ilości substratów, obserwowano

powstawanie w przewadze produktów β-syn-monoaddycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel w 1,3-diynach, natomiast zwiększenie stężenia Si–H do 2 ekwiwalentów prowadziło do bisadduktów o takiej samej regio- i stereoselektywności dla obu addycji. W przypadku 1,3-diynów z terminalnymi podstawnikami *tert*-butylowymi lub 1-metylo-1-(trimetylosiloksy)etylowymi, z uwagi na zawadę steryczną, w reakcji hydrosililowania POSS możliwe było przeprowadzenie jedynie monoaddycji do wiązania C≡C. Dalsze badania w zakresie hydrosililowania 1,3-diynów silseskwioksanami przedstawione zostały w kolejnych pracach z 2021 i 2023 r., w których zastosowano niecałkowicie skondensowane silseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki (IC-POSS) [168] oraz oktasferokrzemian [169], zawierające odpowiednio trzy lub osiem wiązań Si–H. Autorzy zastosowali w badaniach m.in. symetrycznie oraz niesymetrycznie podstawione 1,3-diyny oraz katalizatory oparte na platynie. Dla niesymetrycznych 1,3-diynów z podstawnikami sililowymi zaobserwowano wpływ kierujący tych grup na addycję Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel niezawierającego wspomnianej grupy sililowej w swoim otoczeniu, co zwiększyło selektywność i wydajność powstających produktów syn-hydrosililowania.

Kolejne prace Franczyka, Walkowiaka i współpracowników koncentrowały się m.in. na otrzymywaniu na drodze syn-hydrosililowania 1,3-diynów produktów krzemoorganicznych zawierających w strukturze więcej niż jedną grupę sililową [50,69]. Praca z 2024 roku [69] obejmowała hydrosililowanie 1,4-bis(trimetylosililo)buta-1,3-diynu z terminalnymi grupami trimetylosililowymi w obecności katalizatorów platynowych, przy zastosowaniu szerokiej palety silanów. Użyteczność otrzymanych (*E*)-1,2,4-trisililobut-1-en-3-ynów zademonstrowano m.in. poprzez selektywną funkcjonalizację grup trimetylosililowych w procesie sprzęgania Suzuki-Miyaury, a następnie protodesililację grupy sililowej wprowadzonej wcześniej w reakcji hydrosililowania [69]. Inne podejście stanowiła praca z tego samego roku, w której reakcję hydrosililowania 1,4-difenylobuta-1,3-diynu w procedurze jednonaczyniowej (one-pot) przedstawiono na Schemacie 33.



Schemat 33. Zastosowanie dwóch różnych silanów w hydrosililowaniu 1,4-difenylobuta-1,3-diynu.

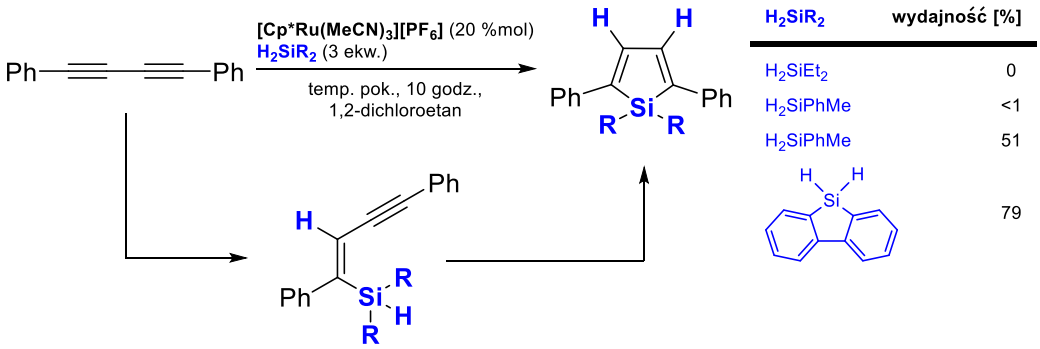
Autorzy opracowali niezależne metody hydrosililowania 1,3-diynów, pozwalające na wprowadzenie dwóch różnych grup sililowych do struktury otrzymywanych bissililowanych 1,3-dienów, stosując w reakcji dwa różne silany. Pierwsza z nich obejmowała przeprowadzenie

odrębnych reakcji hydrosililowania wiązania C≡C. Otrzymany w pierwszym etapie monoaddukt – (*E*)-2-sililobut-1-en-3-yn poddawano kolejnej addycji Si–H, uzyskując bissililowany 1,3-dien. Kolejna procedura umożliwiała natomiast bisaddycję dwóch różnych cząsteczek silanu w procedurze one-pot [50].

2.6.2.2. Anty-hydrosililowanie 1,3-diynów

Obszar anty-addycji silanów do wiązania potrójnego węgiel–węgiel w 1,3-diynach, według przeprowadzonego przeglądu literatury, ogranicza się wyłącznie do trzech prac [162,170,171], w których jako układ katalityczny zastosowano komercyjnie dostępny kompleks rutenu – $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$.

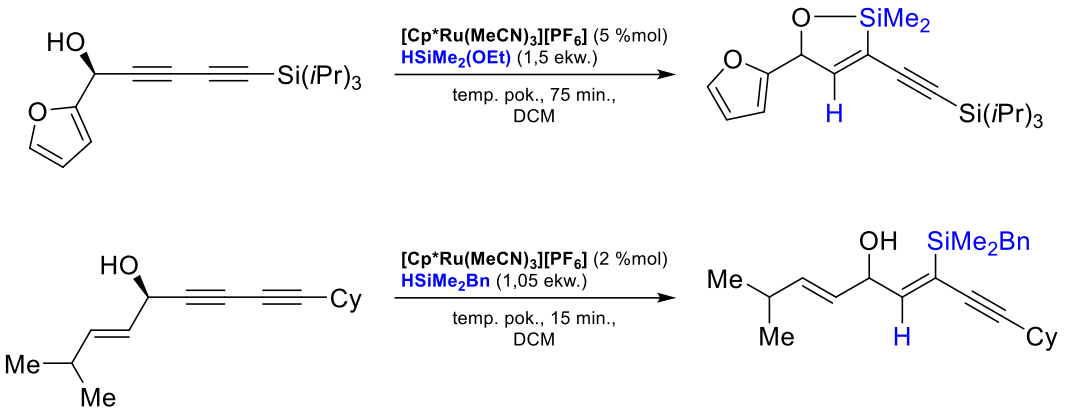
Pierwsza chronologicznie praca Murakamiego i współpracowników z 2007 r. dotyczyła podwójnego anty-hydrosililowania 1,4-diarylobuta-1,3-diynów. W publikacji zastosowano różne silany drugorzędowe (H_2SiR_2) w syntezie cyklicznych 2,5-diarylosiloli [162]. Autorzy postulowali dwuetapową aktywację wiązań Si–H oraz sekwencyjną α-anty-addycję do obu wiązań potrójnych węgiel–węgiel w strukturze symetrycznego 1,3-diynu. Pierwszy etap obejmował trans-hydrosililowanie wiązania C≡C oraz następujące po nim w ramach drugiego etapu wewnątrzcząsteczkowe anty-hydrosililowanie drugą grupą zawierającą wiązanie Si–H. Na Schemacie 34 przedstawiono hydrosililowanie 1,4-difenylobuta-1,3-diynu z zastosowaniem różnych silanów drugorzędowych w syntezie 2,5-diarylosiloli.



Schemat 34. Otrzymywanie cyklicznych 2,5-diarylosiloli na drodze anty-hydrosililowania 1,3-diynów.

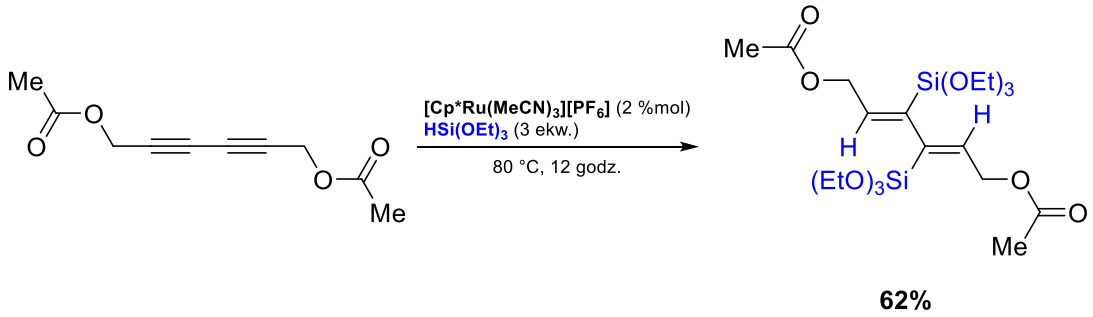
Najwyższą wydajność – 79% uzyskano dla cyklicznego drugorzędowego silanu, w którym atom krzemu wbudowany jest w szkielet fluorenu [162].

Kolejna praca, w której zademonstrowano anty-addycję w hydrosililowaniu 1,3-diynów, to artykuł Trosta i współpracowników z 2010 r. [170]. Autorzy przedstawili dwa przykłady hydrosililowania chiralnych diynoli katalizowanego $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$, stosując benzylodimetylo- oraz etoksydimetylosilan (Schemat 35).



Schemat 35. Anty-hydrosililowanie chiralnych diynoli katalizowane kompleksem rutenu z ligandem pentametylocyklopentadienylowym.

W przeciwieństwie do pracy Matsudy, zaobserwowano β-anty-addycję do jednego wiązania potrójnego węgiel–węgiel znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy hydroksylowej. Ponadto w reakcji z etoksydimetylosilanem, równocześnie z addycją Si–H do wiązania potrójnego węgiel–węgiel, zachodziła reakcja O-sililowania grupy hydroksylowej [170].



Schemat 36. Anty-hydrosililowanie 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu trietoksysilanem.

Ostatnim obecnym w literaturze naukowej przykładem anty-hydrosililowania 1,3-diynów katalizowanego [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] jest praca Tsuru, Ohshity i współpracowników z 2017 r., dotycząca syntezy prekursorów silanowych do otrzymywania membran osmotycznych. Autorzy przeprowadzili hydrosililowanie symetrycznego 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu, stosując 3 ekwiwalenty trietoksysilanu. Otrzymali w ten sposób produkt bisaddycji – (*Z*,*Z*)-1,6-diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heksa-2,4-dien, co zobrazowano na Schemacie 36.

3. Cel pracy

Przedstawiony przegląd literatury wskazuje, że katalityczne hydrosililowanie jest ważną i szeroko stosowaną metodą syntezy związków krzemoorganicznych oraz redukcji związków karbonylowych.

W obszarze hydrosililowania związków karbonylowych znaczna część badań koncentrowała się na asymetrycznej redukcji prochiralnych ketonów. Jednocześnie w wielu przypadkach problematyczne okazały się ketony dialkilowe, dla których obserwowano obniżenie wydajności otrzymywanych produktów. Istotnym wyzwaniem pozostaje również chemoselektywna redukcja grupy karbonylowej i możliwość zastosowania jednego katalizatora dla wielu grup związków karbonylowych zawierających różne grupy funkcyjne oraz wiązania wielokrotne.

W przypadku hydrosililowania wiązań potrójnych węgiel–węgiel istotną lukę badawczą stanowi anty-hydrosililowanie. W tym obszarze opisano nieliczne przykłady zastosowania różnych katalizatorów w anty-hydrosililowaniu alkinów. Jednocześnie podczas analizy literatury zauważono brak uniwersalnej metody syntezy związków krzemoorganicznych zawierających różne grupy sililowe podatne na dalszą funkcjonalizację. Dla 1,3-diynów w literaturze obecnych jest zaledwie kilka prac dotyczących anty-hydrosililowania.

Mając to na uwadze, przyjęto dwa główne cele niniejszej rozprawy doktorskiej. Pierwszym z nich było zaprojektowanie i synteza nowych katalizatorów ukierunkowanych na zastosowanie w chemoselektywnym hydrosililowaniu ketonów, aldehydów, estrów oraz α,β-nienasyconych ynali i enali. Dodatkowo założeniem tej części badań było obniżenie kosztu katalizatora poprzez zastosowanie relatywnie tanich, naturalnie występujących i dostępnych handlowo związków jako prekursorów ligandów.

Drugim celem przeprowadzonych badań było opracowanie wydajnych metod syntezy związków krzemoorganicznych na drodze anty-hydrosililowania wewnętrznych alkinów oraz 1,3-diynów. W tym celu zastosowano komercyjnie dostępny katalizator rutenowy, dla którego w literaturze naukowej opisano przykłady regio- i stereoselektywnego anty-hydrosililowania. Prace obejmowały określenie wpływu struktury substratu, rodzaju zastosowanego silanu, medium reakcyjnego oraz temperatury reakcji na konwersję i selektywność otrzymywanych związków krzemoorganicznych.

Hipoteza badawcza niniejszej pracy zakładała, iż odpowiedni wybór katalizatora i rodzaju zastosowanego źródła Si–H, jak również właściwie określone parametry procesu

umożliwią zaobserwowanie wysokiej aktywności katalitycznej oraz przeprowadzenie wydajnego i selektywnego procesu hydrosililowania związków karbonylowych, alkinów oraz 1,3-diynów, prowadzącego do otrzymania szerokiej palety związków krzemoorganicznych.

4. Część doświadczalna

4.1. Wykaz stosowanych w pracy doświadczalnej substancji oraz materiałów zużywalnych

4.1.1. Wykaz stosowanych kompleksów metali przejściowych, ligandów oraz odczynników do ich syntezy

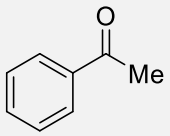
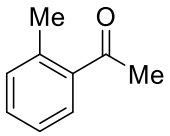
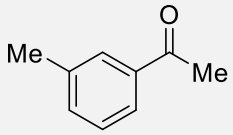
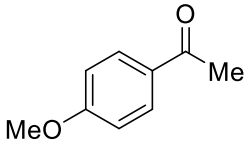
Wzór i nazwa	Symbol	Producent
[{Ir(*μ*-Cl)(COD)}$_2$] [Di(*μ*-chloro)di(1,5-cyklooktadien)diiryd(I)]		Zsyntezowano
C_8H_{12} 1,5-Cyklooktadien, 99%		Sigma-Aldrich
$IrCl_3$*3H_2O Trihydrat chlorku irydu(III), 98%		Fluorochem
[IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] [Chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tri((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu)}iryd(I)]	**K1**	Zsyntezowano
[IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] [Chloro(1,5-cyklooktadien){fenylodi((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)	**K2**	Zsyntezowano
[IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] [Chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)]	**K3**	Zsyntezowano
[IrCl(COD){PPh$_3$}] [Chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosfina)iryd(I)]	**K4**	Zsyntezowano
[IrCl(COD){P(OPh)$_3$}] [Chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosforyn)iryd(I)]	**K5**	Zsyntezowano
P(OMenth)$_3$ Fosforyn tri((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu)	**L1**	Zsyntezowano
PPh(OMenth)$_2$ Fenylodi[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina	**L2**	Zsyntezowano
PPh$_2$(OMenth) Difenylo[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina	**L3**	Zsyntezowano
PPh$_3$ Trifenylofosfina, 99%	**L4**	Sigma-Aldrich
P(OPh)$_3$ Trifenylofosforyn, 97%	**L5**	Sigma-Aldrich
$C_{10}H_{20}O$ (–)-Mentol, 99%		AmBeed
PCl_3 Chlorek fosforu(III), 99%		Sigma-Aldrich
PCl_2Ph Dichlorofenylofosfina, 97%		Sigma-Aldrich
$PClPh_2$ Chlorodifenylofosfina, 96%		Sigma-Aldrich
[Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF_6] [Heksafluorofosforan tris(acetonitrylo)(pentametylocyklopentadienylo)ruten(II)], 97%	**K6**	Angene

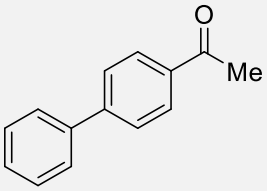
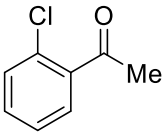
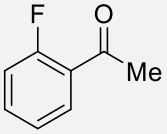
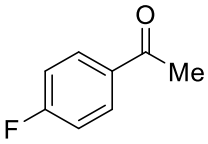
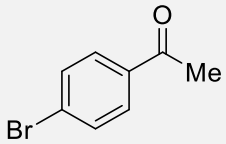
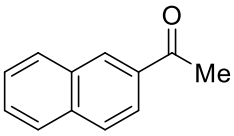
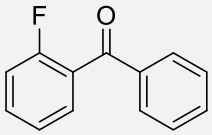
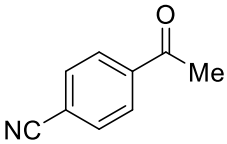
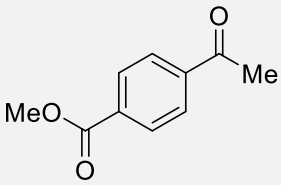
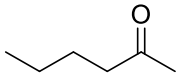
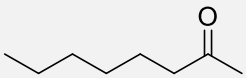
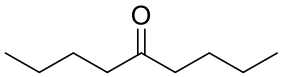
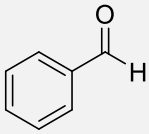
4.1.2. Wykaz stosowanych reagentów organicznych

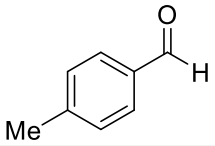
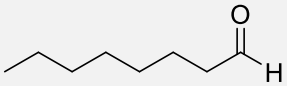
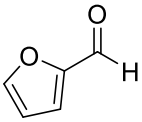
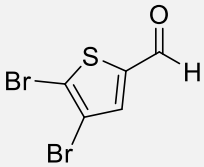
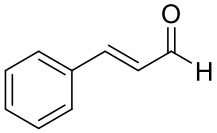
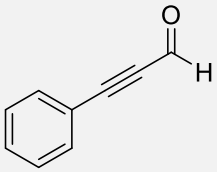
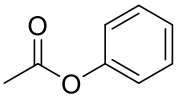
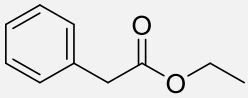
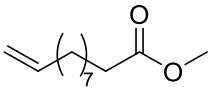
4.1.2.1. Wykaz stosowanych silanów

Wzór		Nazwa		Producent
$HSi(OEt)_3$	**1a**	Trietoksysilan	96%	Thermo Scientific
$HSi(OEt)_2Me$	**1b**	Dietoksymetylosilan	97%	Fluorochem
$HSi(OEt)Me_2$	**1c**	Etoksydimetylosilan	94%	Thermo Scientific
$HSi(OMe)_3$	**1d**	Trimetoksysilan	95%	Thermo Scientific
$HSiMe_2Bn$	**1e**	Benzylodimetylosilan	96%	AmBeed
H_2SiPh_2	**1f**	Difenylosilan	98%	Angene
H_3SiPh	**1g**	Fenylosilan	97%	Sigma-Aldrich
H_2SiEt_2	**1h**	Dietylosilan	99%	Sigma-Aldrich
$HSiEt_3$	**1i**	Trietylosilan	99%	Angene
$HSiPh_3$	**1j**	Trifenylosilan	97%	Sigma-Aldrich
$HSi(OTMS)_3$	**1k**	Tris(trimetylosiloksy)silan	98%	Sigma-Aldrich
$HSiMe(OTMS)_2$	**1l**	Metylobis(trimetylosiloksy)silan	97%	Sigma-Aldrich
$HSiMe_2(OTMS)$	**1m**	Dimetylo(trimetylosiloksy)silan	95%	Angene
$HSiMe_2Ph$	**1n**	Fenylodimetylosilan	98%	AmBeed

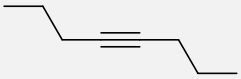
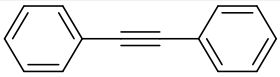
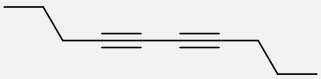
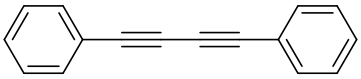
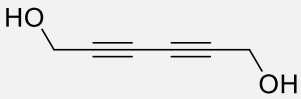
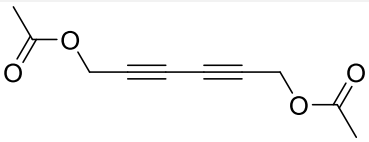
4.1.2.2. Wykaz stosowanych związków karbonylowych

Wzór		Nazwa		Producent
	**2a**	1-Fenyloetanon (Acetofenon)	99%	Carlo Erba Reagents
	**2b**	1-(2-Metylofenylo)etanon (2'-Metyloacetofenon)	98%	AmBeed
	**2c**	1-(3-Metylofenylo)etanon (3'-Metyloacetofenon)	97%	Alfa Aesar
	**2d**	1-(4-Metoksyfenylo)etanon (4'-Metoksyacetofenon)	95%	AmBeed

	**2e**	4-Acetylobifenyl (4'-Fenyloacetofenon)	97%	AmBeed
	**2f**	1-(2-Chlorofenylo)etanon (2'-Chloroacetofenon)	95%	AmBeed
	**2g**	1-(2-Fluorofenylo)etanon (2'-Fluoroacetofenon)	97%	Sigma-Aldrich
	**2h**	1-(4-Fluorofenylo)etanon (4'-Fluoroacetofenon)	98%	AmBeed
	**2i**	1-(4-Bromofenylo)etanon (4'-Bromoacetofenon)	98%	Sigma-Aldrich
	**2j**	2-Acetylonaftalen	99%	ABCR
	**2k**	(2-Fluorofenylo)fenylometanon (*orto*-Fluorobenzofenon)	98%	AmBeed
	**2l**	4-Acetylobenzonitryl	97%	AmBeed
	**2m**	4-Acetylobenzoesan metylu	98%	AmBeed
	**2n**	2-Heksanon	99%	Fluorochem
	**2o**	2-Oktanon	98%	TCI Chemicals
	**2p**	5-Nonanon	98%	Acros Organics
	**2q**	Benzaldehyd	99%	Alfa Aesar

	**2r**	4-Metylobenzaldehyd	97%	Sigma-Aldrich
	**2s**	Oktanal	98%	Thermo Scientific
	**2t**	Furfural	99%	Sigma-Aldrich
	**2u**	4,5-Dibromotiofen-2-karbaldehyd	98%	ABCR
	**2v**	(2*E*)-3-Fenyloprop-2-enal (Aldehyd cynamonowy)	99%	Sigma-Aldrich
	**2w**	3-Fenylo-prop-2-ynal (Aldehyd fenylopropargilowy)	96%	Sigma-Aldrich
	**2x**	Etanian fenylu (Octan fenylu)	99%	Sigma-Aldrich
	**2y**	2-Fenyloetanian etylu (Fenylooctan etylu)	99%	Acros Organics
	**2z**	10-Undecenian metylu	96%	Sigma-Aldrich

4.1.2.3. Wykaz stosowanych alkinów i 1,3-diynów

Wzór		Nazwa		Producent
	**3a**	4-Oktyn	99%	Sigma-Aldrich
	**3b**	Difenyloacetylen	98%	Sigma-Aldrich
	**3c**	Deka-4,6-diyn	97%	Thermo Scientific
	**3d**	1,4-Difenylobuta-1,3-diyn	98%	Fluorochem
	**3e**	Heksa-2,4-diyn-1,6-diol	97%	Thermo Scientific
	**3f**	1,6-Diacetoksyheksa-2,4-diyn		Zsyntezowano

4.1.3. Wykaz stosowanych rozpuszczalników organicznych

Wzór	Nazwa		Producent
$(CH_3)_2CO$	Aceton	czda	P.P.H. STANLAB
CH_3CN	Acetonitryl (bezwodny)	99,8%	Sigma-Aldrich
CH_2Cl_2	Dichlorometan (bezwodny)	99,8%	Sigma-Aldrich
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Eter dietylowy	99%	POCH Basic
CH_3OH	Metanol	99,8%	POCH Basic
C_6H_{14}	*n*-Heksan	99%	POCH Basic
C_5H_{12}	*n*-Pentan	99%	Sigma-Aldrich
$CH_3COOC_2H_5$	Octan etylu	99%	POCH Basic
C_4H_8O	Tetrahydrofuran	czda	POCH Basic
$C_6H_5CH_3$	Toluen	99,9%	Sigma-Aldrich

4.1.4. Wykaz stosowanych deuterowanych rozpuszczalników organicznych

Wzór	Nazwa		Producent
$(CD_3)_2CO$	Aceton-d6	99,9%	Sigma-Aldrich
CD_3CN	Acetonitryl-d3	99,8%	Sigma-Aldrich
C_6D_6	Benzen-d6	99,6%	Sigma-Aldrich
$CDCl_3$	Chloroform-d3	99,8%	Sigma-Aldrich
CD_2Cl_2	Dichlorometan-d2	99,5%	Thermo Scientific

4.1.5. Wykaz pozostałych stosowanych związków organicznych i nieorganicznych

Wzór	Nazwa		Producent
$(CH_3CO)_2O$	Bezwodnik kwasu octowego	czda	Chempur
C_5H_5N	Pirydyna	czda	Eurochem
H_2O	Woda dejonizowana (przewodność <1 μS/cm)		
Na	Sód metaliczny	99,9%	Sigma-Aldrich
K	Potas metaliczny	98%	Sigma-Aldrich
CaH_2	Wodorek wapnia	95%	Sigma-Aldrich
Na_2SO_4	Siarczan(VI) sodu	99%	Sigma-Aldrich
HCl	Kwas solny, roztwór 35-38%	czda	P.P.H. STANLAB
NaOH	Wodorotlenek sodu	czda	P.P.H. STANLAB

4.1.6. Wykaz stosowanych gazów technicznych

Wzór	Nazwa		Producent
Ar	Argon	99,999%	Linde
He	Hel	99,999%	Linde

4.1.7. Wykaz pozostałych stosowanych materiałów

Nazwa	Producent
Celite® 545	Sigma-Aldrich
Sita molekularne 3Å	Grace Davison
Sita molekularne 4Å	Grace Davison
Żel krzemionkowy MN-Kieselgel 60, 0,04-0,063 mm (230-400 mesh ASTM)	Sigma-Aldrich
Sączki filtracyjne z włókna szklanego	Milipore

4.2. Przygotowanie rozpuszczalników i odczynników

W niniejszym rozdziale przedstawiono sposoby przygotowywania stosowanych w pracy odczynników oraz rozpuszczalników, zgodnie z metodyką opisaną w literaturze naukowej. Odczynniki i rozpuszczalniki, dla których nie podano osobnych procedur przygotowania lub oczyszczania, stosowano w postaci handlowej otrzymanej od producenta lub dystrybutora.

4.2.1. Przygotowanie reagentów

Acetofenon (**2a**), benzaldehyd (**2q**) oraz aldehyd cynamonowy (**2y**) poddano destylacji. Osuszone i odtlenione odczynniki przechowywano w naczyniach Schlenka wyposażonych w krany Rotaflo® w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Difenylosilan (**1f**), fenylosilan (**1g**) oraz dietylosilan (**1h**) odtleniono metodą polegającą na cyklicznym zamrażaniu, odgazowywaniu i rozmrażaniu odczynnika (metoda Freeze-Pump-Thaw). Tak przygotowane odczynniki przechowywano w naczyniach Schlenka z kranami Rotaflo® w atmosferze gazu obojętnego (argonu).

4.2.2. Przygotowanie kompleksów metali przejściowych

Kompleks rutenu – $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ (**K6**) przeniesiono do naczynia Schlenka ze szlifem żeńskim, którego zamknięcie zabezpieczono smarem silikonowym, przechowując odczynnik w atmosferze gazu obojętnego (argonu).

4.2.3. Przygotowanie rozpuszczalników

Eter dietylowy oraz tetrahydrofuran destylowano przez 72 godziny w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w obecności metalicznego sodu oraz benzofenonu. Toluen, *n*-heksan oraz *n*-pentan osuszano i odtleniano na drodze destylacji w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w obecności wodorku wapnia lub wodorku sodu przez 72 godziny. W ten sposób osuszone i odtlenione rozpuszczalniki przechowywano w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w naczyniach Schlenka z kranami Rotaflo®. Eter dietylowy, *n*-heksan i *n*-pentan dodatkowo umieszczono nad sitami molekularnymi 3 Å, a toluen nad sitami molekularnymi 4 Å.

4.2.4. Przygotowanie rozpuszczalników deuterowanych

Deuterowany chloroform-d1 oraz benzen-d6 przeniesiono do naczyń Schlenka z kranami Rotaflo® i odtleniono metodą cyklicznego zamrażania-odgazowywania-rozmrażania (Freeze-Pump-Thaw). Oba rozpuszczalniki przechowywano w atmosferze argonu: chloroform-d1 nad sitami molekularnymi 4 Å, a benzen-d6 nad lustrem potasowym.

4.3. Metody analityczne oraz techniki wykorzystywane do identyfikacji związków

4.3.1. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^{1}H i ^{13}C NMR zostały zarejestrowane na spektrometrach Ultrashield™ 300 MHz lub Bruker Ascend™ 400 MHz, natomiast widma ^{29}Si i ^{31}P NMR na spektrometrach Bruker Ascend™ 400 MHz lub 600 MHz. Jako wzorce stosowano: dla widm ^{1}H NMR i ^{13}C NMR – resztkowy sygnał pochodzący od niezdeuterowanych rozpuszczalników, dla widm ^{29}Si NMR – tetrametylosilan (TMS), a dla widm ^{31}P NMR – kwas ortofosforowy(V) (H_3PO_4). Analizy wykonywano w probówkach wykonanych ze szkła borokrzemowego o średnicy 5 mm. Związki niestabilne na powietrzu analizowano w probówkach Younga wyposażonych w teflonowe zamknięcie. Próbki przygotowywano w deuterowanych rozpuszczalnikach, takich jak aceton-d6, acetonitryl-d3, benzen-d6 oraz chloroform-d1.

4.3.2. Chromatografia gazowa ze sprzężoną spektrometrią mas (GC-MS)

Monitorowanie przebiegu reakcji hydrosililowania związków organicznych prowadzono na chromatografie gazowym Bruker 450-GC wyposażonym w 30-metrową kolumnę kapilarną Varian DB-5 o średnicy wewnętrznej 0,25 mm oraz detektor masowy Scion SQ-MS. Analizę oraz identyfikację wyników prowadzono poprzez porównanie uzyskanych widm z widmami wzorców dostępnych w bazie danych oprogramowania Bruker GC/MS System Control 7.0 oraz na podstawie fragmentacji masowej uzyskanej dla danego związku. Jako gaz nośny stosowano hel o czystości 5,0 (zawartość helu 99,999%). Rejestrację widm GC-MS prowadzono dla dwóch programów temperaturowych: I. 80 °C (3 min), 10 °C/min, 250 °C (30 min), II. 150 °C (3 min), 10 °C/min, 280 °C (44,5 min).

4.3.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Widma FT-IR rejestrowano na aparacie Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) wyposażonym w diamentową przystawkę ATR o pojedynczym odbiciu, umożliwiającą rejestrację widm techniką osłabionego całkowitego odbicia. Pomiary prowadzono w zakresie 400-4000 cm^{-1}, wykonując 16 skanów w rozdzielczości 2 cm^{-1}.

4.3.4. Analiza elementarna

Pomiary procentowej zawartości wodoru i węgla w otrzymanych związkach przeprowadzano na analizatorze elementarnym Vario EL III. Do analiz stosowano szklane kapilary, w których umieszczano próbki związków.

4.3.5. Rentgenowska analiza strukturalna (XRD)

Analizę XRD dla uzyskanych monokryształów kompleksów [IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] (**K1**), [IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] (**K2**) oraz [IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] (**K3**) prowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru monokrystalicznego SuperNova (Oxford Diffraction), rejestrując dane dyfrakcyjne w niskiej temperaturze (130 K) przy użyciu promieniowania Cu Kα (λ = 1,54184 Å). Zebrane dane opracowywano w programie CrysAlis PRO. Modele strukturalne rozwiązywano metodami bezpośrednimi przy użyciu programu SHELXT 2018/2, a następnie udokładniano pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów względem F^2 w programie SHELXL 2018/3. Poprawność konfiguracji absolutnej w przypadku związków chiralnych weryfikowano na podstawie parametru Flacka, a reprezentacje graficzne struktur przygotowywano za pomocą oprogramowania Olex2 i Mercury 2022.2.0. Badania rentgenowskiej analizy strukturalnej wykonała dr Agnieszka Czapik z Wydziału Chemii UAM.

4.4. Metodyka pracy z użyciem linii próżniowo-argonowej

W ramach badań operacje wymagające bezwodnego oraz beztlenowego środowiska prowadzono na tzw. linii Schlenka połączonej z pompą Vacuubrand® o poziomie próżni wynoszącym 4 * 10^{-4} mbar oraz ze stałym źródłem gazu obojętnego – argonu o czystości 5,0 (zawartość argonu 99,999%). Podczas pracy w warunkach gazu obojętnego stosowano naczynia Schlenka ze szlifami żeńskimi, jak również naczynia wyposażone w kran Rotaflo® oraz probówki Younga z teflonowymi zamknięciami.

4.5. Prowadzenie eksperymentów w niskich i wysokich temperaturach

Eksperymenty w temperaturach wyższych od pokojowej prowadzono przy użyciu mieszadeł magnetycznych z funkcją grzania MR Heidolph oraz łaźni olejowych. Temperaturę oleju w łaźni mierzono za pomocą termopary podłączonej do mieszadła magnetycznego. Eksperymenty w temperaturach niższych od pokojowej wykonywano, używając agregatu chłodniczego z sondą zanurzeniową Julabo® FT903 wyposażonego w termoparę do kontroli temperatury chłodzonego medium, którym był alkohol izopropylowy.

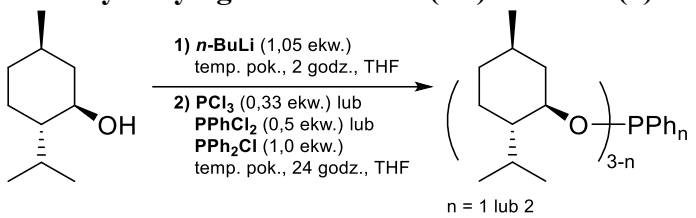
4.6. Metody izolacji otrzymanych związków

4.6.1. Chromatografia kolumnowa

Izolację związków otrzymanych w procesie hydrosililowania wiązań C=O oraz C≡C przeprowadzono techniką chromatografii kolumnowej. W ramach techniki izolacji stosowano kolumny chromatograficzne ze szkła Duran ze spiekiem, wyposażone w zawór z PTFE oraz szklany szlif żeński. W zależności od naważki izolowanego związku używano kolumn o różnej średnicy. Jako fazę stacjonarną stosowano żel krzemionkowy, który umieszczano w kolumnie chromatograficznej w postaci zawiesiny w *n*-heksanie, a następnie usuwano pęcherzyki powietrza. Fazę ruchomą stanowiła najczęściej mieszanina *n*-heksanu:octanu etylu lub *n*-heksanu:eteru dietylowego w zmiennych proporcjach objętościowych od 100:0 do 80:20, którą dobierano przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Związki do izolacji nanoszono na kolumnę metodą tzw. *dry loading*, polegającą na dodaniu Celite® 545 do stężonego roztworu zawierającego mieszaninę związków, a następnie powolnym odparowaniu i suszeniu, co pozwalało uzyskać naniesiony stały preparat. Postęp izolacji dla frakcji zbieranych z kolumny chromatograficznej do fiolek monitorowano techniką TLC. Rozwinięte na płytkach TLC frakcje obserwowano pod lampą UV (λ = 254 nm).

4.7. Synteza i charakterystyka otrzymanych związków

4.7.1. Ogólna procedura syntezy ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (L1–3)

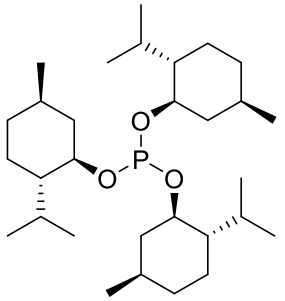


Schemat 37. Synteza ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu

Ligandy fosforu(III) na bazie (–)-mentolu przygotowano na podstawie zmodyfikowanej procedury opublikowanej przez Mukaiyamę i Ikegai [172]. Do naczynia Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, dodano 2,5 g (16,0 mmol, 1,0 ekw.) (–)-mentolu. Zawartość naczynia odgazowano z użyciem linii próżniowej i wprowadzono do niego gaz obojętny – argon. Następnie dodano 20 mL bezwodnego i odtlenionego tetrahydrofuranu (THF) w celu rozpuszczenia stałego (–)-mentolu. Kolejno do naczynia wkraplano 10,5 mL 1,6-molowego roztworu n-butylolitu w heksanie (16,8 mmol, 1,05 ekw.) z jednoczesnym energicznym mieszaniem w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po upływie tego czasu do naczynia wkraplano 0,33–1,00 ekw. odpowiedniego związku fosforu(III) (PCl_3 lub PCl_2Ph, lub $PClPh_2$). Układ szczelnie zamknięto, a zawartość naczynia mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odparowano

rozpuszczalnik i dodano 15 mL odtlenionego i bezwodnego *n*-heksanu w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznych. Następnie powstałą zawiesinę przefiltrowano do innego naczynia Schlenka w atmosferze argonu, stosując metalową kaniulę z sączkiem z włókna szklanego. W przypadku ligandów **L1** i **L2** z filtratu odparowano rozpuszczalnik, natomiast w przypadku liganda **L3** przeprowadzono dodatkową filtrację przez Celite® 545, otrzymując odpowiedni ligand fosforu(III) na bazie (–)-mentolu.

4.7.1.1. P(OMenth)$_3$ – Fosforyn tris((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu) (L1)



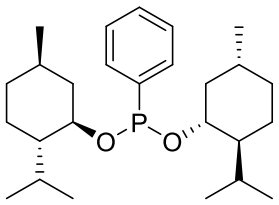
Wzór sumaryczny: $C_{30}H_{57}O_3P$
Masa molowa: 496,76 g/mol

Ligand **L1** zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną powyżej, stosując 0,74 g chlorku fosforu(III) – PCl_3 (5,33 mmol, 0,33 ekw.). Otrzymano 2,30 g produktu w postaci lepkiego oleju, co odpowiada wydajności teoretycznej na poziomie 87%. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{31}P NMR.

^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 144,04 ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [173].

4.7.1.2. PPh(OMenth)$_2$ – Fenylobis[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina (L2)



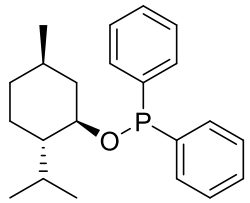
Wzór sumaryczny: $C_{26}H_{43}O_2P$
Masa molowa: 418,60 g/mol

Ligand **L2** zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną powyżej, stosując 1,45 g dichlorofenylofosfiny – PCl_2Ph (8 mmol, 0,5 ekw.). Otrzymano 2,98 g produktu w postaci lepkiego oleju, co odpowiada wydajności teoretycznej na poziomie 89%. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{31}P NMR.

^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 159,52 ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [174].

4.7.1.3. PPh_2(OMenth) – Difenylo[(1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy]fosfina (L3)



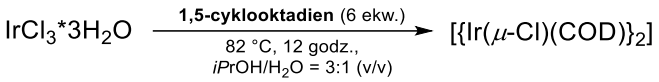
Wzór sumaryczny: $C_{22}H_{29}OP$
Masa molowa: 340,45 g/mol

Ligand **L3** zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną powyżej, stosując 3,57 g chlorodifenylofosfiny – $PClPh_2$ (16 mmol, 1,0 ekw.). Otrzymano 3,76 g produktu w postaci lepkiego oleju, co odpowiada wydajności teoretycznej na poziomie 69%. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{31}P NMR.

^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 107,24 ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [175].

4.7.2. Preparatyka [{Ir(*μ*-Cl)(COD)}$_2$] – [di(*μ*-chloro)di(1,5-cyklooktadien)diirydu(I)]



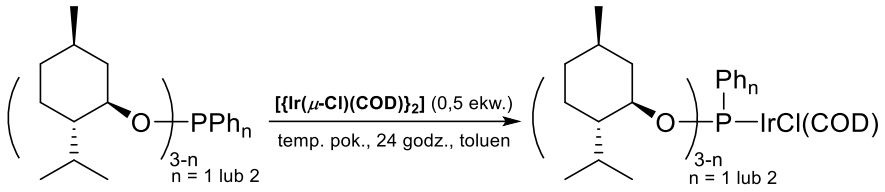
Schemat 38. Synteza [di(μ-chloro)di(1,5-cyklooktadien)diirydu(I)]

Kompleks przygotowano zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą opisaną przez Farnetti i współpracowników [176]. W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 mL, wyposażonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania gazów zaopatrzoną w zawór olejowy, umieszczono 5,41 g 1,5-cyklooktadienu (49,5 mmol, 6 ekw.) oraz 30 mL mieszaniny izopropanolu i wody dejonizowanej w stosunku objętościowym 3:1. Roztwór mieszano intensywnie w przepływie argonu przez 30 minut, a następnie dodano 2,91 g trójwodnego chlorku irydu(III) – $IrCl_3$*$3H_2O$ (8,25 mmol, 1 ekw.). Zawartość mieszano przez 12 godzin w temperaturze 82 °C pod chłodnicą zwrotną w przepływie argonu. Po upływie tego czasu mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany osad z mieszaniny reakcyjnej odsączono na lejku Büchnera z filtrem z włókna szklanego, przemywając go pięcioma porcjami wody destylowanej (5 × 10 mL), a następnie trzema porcjami metanolu o temperaturze –30 °C (3 × 10 mL) oraz jedną porcją eteru dietylowego o temperaturze –30 °C (1 × 10 mL). Otrzymane kryształy przeniesiono do naczynia Schlenka o pojemności 25 mL i suszono na linii próżniowo-argonowej. Otrzymano w ten sposób 2,13 g kompleksu w postaci czerwonych kryształów, co odpowiada 77% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H NMR.

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ_H: 4,28 (s, 8H), 2,03–1,87 (m, 8H), 1,19 (q, J = 7,5 Hz, 8H) ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [176].

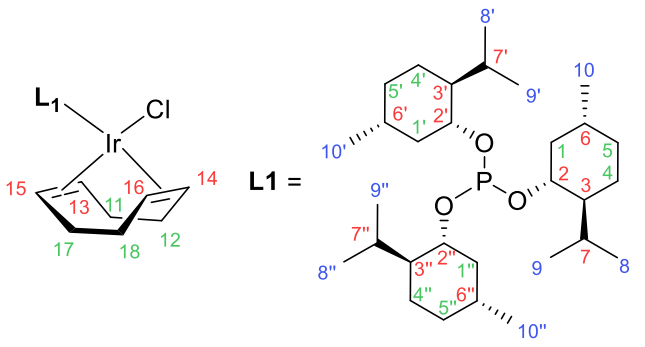
4.7.3. Ogólna procedura syntezy kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (K1–3).



*Schemat 39. Synteza kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**K1–3**).*

W atmosferze gazu obojętnego (argon), w naczyniu Schlenka o pojemności 50 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono 1 ekw. odpowiedniego liganda fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**L1–3**) oraz 0,5 ekw. [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$]. Następnie dodano 10 mL odtlenionego i bezwodnego toluenu. Układ szczelnie zamknięto, a zawartość mieszano energicznie przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, a następnie dodano 10 mL odpowiedniego odtlenionego i bezwodnego rozpuszczalnika organicznego w celu wytrącenia zanieczyszczeń powstałych w reakcji. Następnie zawiesinę przefiltrowano w atmosferze argonu za pomocą metalowej kaniuli z sączkiem z włókna szklanego do innego naczynia Schlenka o pojemności 25 mL. Otrzymany filtrat zatężono, a następnie szczelnie zamknięte naczynie Schlenka umieszczono w zamrażarce w –30 °C w celu krystalizacji produktu **K1–3**.

4.7.3.1. [IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu)}iryd(I)] - (K1)



Wzór sumaryczny: $C_{38}H_{69}ClIrO_3P$
Masa molowa: 832,61 g/mol

Kompleks **K1** zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną powyżej, stosując 596,6 mg liganda **L1** (1,2 mmol) oraz 403,4 mg [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] (0,6 mmol). Do usunięcia zanieczyszczeń powstałych w reakcji oraz krystalizacji użyto odtlenionego i bezwodnego *n*-heksanu. Otrzymano 712,4 mg produktu w postaci pomarańczowych kryształów,

co odpowiada 71% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P oraz HSQC NMR, FT-IR, analizy elementarnej oraz metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej XRD.

^{1}H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ_H: 5,59 – 5,50 (m, 1H, **14**), 5,42–5,32 (m, 1H, **13**), 4,91 (s, 3H, **2**, **2'**, **2"**), 3,58 (s, 2H, **15**, **16**), 2,90 (s, 2H, **1**, **1'**, **1"**), 2,51 (p, *J* = 7,1 Hz, 3H, **7**, **7'**, **7"**), 2,35–2,27 (m, 1H, **12**), 2,25–2,18 (m, 1H, **11**), 2,15–2,07 (m, 1H, **18**), 2,06–2,00 (m, 1H, **17**), 1,80–1,72 (m, 2H, **12**, **18**), 1,66–1,59 (m, 2H, **11**, **17**), 1,59–1,42 (m, 9H, **4**, **4'**, **4"**, **5**, **5'**, **5"**), 1,40 (d, *J* = 16,6 Hz, 3H, **6**, **6'**, **6"**), 1,35 (d, *J* = 11,5 Hz, 3H, **3**, **3'**, **3"**), 1,24 (q, *J* = 11,6 Hz, 4H, **1**, **1'**, **1"**), 1,14 (d, *J* = 6,9 Hz, 9H, **10**, **10'**, **10"**), 1,01 (d, *J* = 6,9 Hz, 9H, **9**, **9'**, **9"**), 0,95 (d, *J* = 6,6 Hz, 9H, **8**, **8'**, **8"**), 0,78–0,71 (m, 3H, **4**, **4'**, **4"**, **5**, **5'**, **5"**) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) δ_C: 100,85 (**14**), 100,73 (**14**), 99,85 (**13**), 99,71 (**13**), 77,44 (**2**, **2'**, **2"**), 53,79 (**15**), 53,79 (**15**), 52,44 (**16**), 49,72 (**16**), 49,67 (**3**, **3'**, **3"**), 44,49 (**1**, **1'**, **1"**), 34,89 (**12**), 34,86 (**12**), 34,59 (**5**, **5'**, **5"**), 33,40 (**11**), 33,38 (**11**), 31,73 (**6**, **6'**, **6"**), 29,93 (**18**), 29,91 (**18**), 28,43 (**17**), 28,41 (**17**), 25,88 (**7**, **7'**, **7"**), 23,20 (**4**, **4'**, **4"**), 22,62 (**8**, **8'**, **8"**), 21,79 (**9**, **9'**, **9"**), 17,05 (**10**, **10'**, **10"**) ppm.

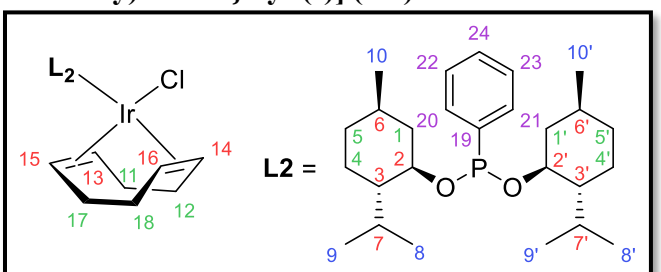
^{31}P NMR (243 MHz, C_6D_6) δ_P: 97,99 ppm.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2948, 2929, 2867, 1454, 1386, 1369, 1332, 1238, 1179, 1154, 1078, 1001, 973, 962, 934, 924, 877, 861, 825, 796, 602, 584, 534, 501, 464, 442.

Analiza elementarna dla $C_{38}H_{69}ClIrO_3P$ (%): obliczono – C, 54,82; H, 8,35; wyznaczono – C, 54,68; H, 8,47.

[Chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1*R*,2*S*,5*R*)-mentylu)}iryd(I)] (**K1**) został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.3.2. [IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (K2)



Wzór sumaryczny: $C_{34}H_{55}ClIrO_2P$
Masa molowa: 754,45 g/mol

Kompleks **K2** zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną powyżej, stosując 554,8 mg liganda **L2** (1,33 mmol) oraz 445,2 mg [{Ir(*μ*-Cl)(COD)}$_2$] (0,66 mmol). Do usunięcia zanieczyszczeń powstałych w reakcji oraz krystalizacji użyto odtlenionego i bezwodnego *n*-

pentanu. Otrzymano 853,9 mg produktu w postaci czerwono-pomarańczowych kryształów, co odpowiada 85% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P oraz HSQC NMR, FT-IR, analizy elementarnej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej XRD.

^{1}H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ_H: 8,16 (ddd, *J* = 11,3; 8,2; 1,3 Hz, 2H **20**, **21**), 7,21 (td, *J* = 7,8; 2,5 Hz, 2H, **22**, **23**), 7,08 (td, *J* = 7,5; 1,3 Hz, 1H, **24**), 5,56–5,49 (m, 1H, **13**), 5,47–5,40 (m, 1H, **14**), 4,85 (s, 1H, **2**), 4,22 (s, 1H, **2'**), 3,69–3,63 (m, 1H, **16**), 3,62–3,55 (m, 1H, **15**), 2,69–2,62 (m, 2H, **1**, **7**), 2,34–2,26 (m, 2H, **11**, **12**), 2,24 (dtd, *J* = 13,4; 6,8; 6,1; 1,8 Hz, 1H, **7'**), 2,14–2,03 (m, 2H, **18**), 1,79–1,69 (m, 4H, **11**, **12**, **17**), 1,60–1,53 (m, 1H, **4**), 1,54–1,48 (m, 2H, **3**, **5**), 1,44–1,36 (m, 3H, **4'**, **5'**, **6**), 1,30–1,26 (m, 1H, **3'**), 1,26–1,21 (m, 2H, **1'**), 1,19 (d, *J* = 10,5 Hz, 1H, **1**), 1,17 (t, *J* = 4,2 Hz, 1H, **6'**), 1,08 (d, *J* = 6,9 Hz, 3H, **10**), 1,00 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H, **8**), 0,92 (dd, *J* = 6,8; 3,2 Hz, 3H, **9'**), 0,89 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H, **8'**), 0,85–0,84 (m, 3H, **9**), 0,80–0,63 (m, 4H, **4**, **4'**, **5**, **5'**), 0,54 (d, *J* = 6,5 Hz, 3H, **10'**) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) δ_C: 137,42 (**19**), 136,95 (**19**), 132,29 (**20**), 132,19 (**21**), 131,09 (**24**), 131,08 (**24**), 128,35 (**23**), 128,01 (**13**), 100,34 (**13**), 100,22 (**13**), 100,08 (**14**), 99,97 (**14**), 80,46 (**2**), 80,43 (**2**), 78,63 (**2'**), 78,56 (**2'**), 53,26 (**15**), 52,40 (**16**), 50,06 (**3**), 50,01 (**3**), 49,58 (**3'**), 49,54 (**3'**), 44,91 (**1**), 44,18 (**1'**), 44,15 (**1'**), 34,67 (**5**), 34,23 (**5'**), 34,08 (**11**, **12**), 34,06 (**11**, **12**), 31,89 (**6**), 31,86 (**6**), 31,62 (**6'**), 29,63 (**18**), 29,62 (**18**), 29,22 (**17**), 29,21 (**17**), 26,17 (**7**), 25,54 (**7'**), 23,21 (**4**), 22,89 (**4'**), 22,63 (**9**), 22,48 (**9'**), 21,77 (**8**), 21,63 (**8'**), 16,78 (**10**), 16,24 (**10'**) ppm.

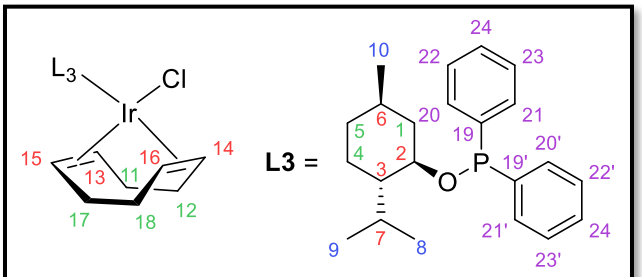
^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 113,60 ppm.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3419, 2952, 2919, 2868, 1448, 1436, 1387, 1369, 1330, 1259, 1179, 1112, 1011, 975, 962, 925, 873, 862, 822, 805, 793, 747, 711, 694, 579, 527, 513, 446.

Analiza elementarna dla $C_{34}H_{55}ClIrO_2P$ (%): obliczono – C, 54,13; H, 7,35; wyznaczono – C, 54,32; H, 7,12.

[Chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (**K2**) został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.3.3. [IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] – [Chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (K3)



Wzór sumaryczny: $C_{30}H_{41}ClIrOP$
Masa molowa: 676,30 g/mol

Kompleks **K3** zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną powyżej, stosując 503,4 mg liganda **L3** (1,48 mmol) oraz 496,6 mg [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] (0,74 mmol). Do usunięcia zanieczyszczeń powstałych w reakcji oraz krystalizacji użyto odtlenionego i bezwodnego eteru dietylowego. Otrzymano 821,7 mg produktu w postaci czerwono-pomarańczowych kryształów, co odpowiada 82% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P oraz HSQC NMR, FT-IR, analizy elementarnej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej XRD.

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,67 (ddd, *J* = 10,8; 8,0; 1,6 Hz, 2H, **20**, **20'**), 7,53 (ddd, *J* = 10,6; 7,5; 2,0 Hz, 2H, **21**, **21'**), 7,38–7,33 (m, 6H, **22**, **22'**, **23**, **23'**, **24**, **24'**), 5,36–5,31 (m, 2H, **13**, **14**), 4,74 (dtt, *J* = 10,7; 7,5; 4,3 Hz, 1H, **2**), 2,80 (d, *J* = 11,5 Hz, 1H, **1**), 2,54 (dtq, *J* = 20,1; 6,4; 3,1 Hz, 2H, **15**, **16**), 2,33 (pd, *J* = 7,0; 2,8 Hz, 1H, **7**), 2,30–2,21 (m, 2H, **17**), 2,21–2,14 (m, 2H, **11**), 1,99–1,89 (m, 2H, **18**), 1,68–1,66 (m, 1H, **4**), 1,66–1,62 (m, 2H, **12**), 1,62–1,57 (m, 1H, **5**), 1,53–1,48 (m, 1H, **3**), 1,48–1,43 (m, 1H, **6**), 1,09 (td, *J* = 11,9; 10,7 Hz, 1H, **1**), 1,03 (td, *J* = 12,6; 2,9 Hz, 1H, **4**), 0,94 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H, **9**), 0,91 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H **8**), 0,88–0,81 (m, 1H, **5**), 0,71 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H, **10**) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 136,71 (**19**), 136,61 (**19**), 136,32 (**19'**), 136,21 (**19'**), 133,14 (**20**), 133,06 (**20'**), 132,67 (**21**), 132,59 (**21'**), 130,63 (**24**), 130,62 (**24**), 130,43 (**24'**), 130,42 (**24'**), 127,59 (**22**), 127,54 (**22'**), 127,52 (**23**), 127,47 (**23'**), 99,48 (**13**), 99,38 (**13**), 99,17 (**14**), 99,07 (**14**), 79,84 (**2**), 52,94 (**15**), 52,77 (**16**), 49,37 (**3**), 49,33 (**3**), 44,58 (**1**), 34,45 (**5**), 33,79 (**11**), 33,77 (**11**), 33,60 (**12**), 33,58 (**12**), 31,27 (**6**), 29,32 (**17**), 29,31 (**17**), 29,22 (**18**), 29,21 (**18**), 26,01 (**7**), 22,84 (**4**), 22,47 (**9**), 21,42 (**8**), 16,20 (**10**) ppm.

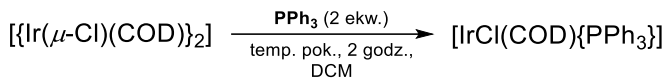
^{31}P NMR (243 MHz, $CDCl_3$) δ_P: 94,69 ppm.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3055, 2946, 2931, 2868, 2843, 2323, 1481, 1451, 1436, 1385, 1369, 1330, 1309, 1180, 1102, 1009, 983, 929, 866, 880, 816, 799, 745, 708, 695, 556, 507, 465, 440.

Analiza elementarna dla $C_{30}H_{41}ClIrOP$: obliczono – C, 53,28; H, 6,11; wyznaczono – C, 53,12; H, 6,30.

[Chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksy)fosfina}iryd(I)] (**K3**) został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.4. Preparatyka [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosfina)irydu(I)] - [IrCl(COD){PPh3}] - (K4)



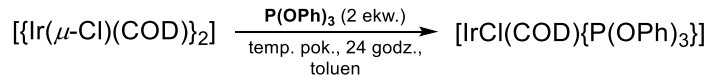
Schemat 40. Synteza [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosfina)irydu(I)]

Kompleks przygotowano zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą opisaną przez Poli i współpracowników [177]. W atmosferze gazu obojętnego (argon), w naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 159,0 mg trifenylofosfiny (0,6 mmol, 2 ekw.) oraz 201,5 mg [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] (0,3 mmol, 1 ekw.). Następnie dodano 3 mL odtlenionego i bezwodnego dichlorometanu. Układ szczelnie zamknięto, a zawartość mieszano energicznie przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodano 20 mL bezwodnego *n*-pentanu w celu wytrącenia otrzymanego kompleksu. Zawiesinę przefiltrowano na lejku Büchnera z sączkiem z włókna szklanego, przemywając osad dwukrotnie 10 mL *n*-pentanu, a następnie osad przeniesiono do naczynia Schlenka i suszono na linii próżniowo-argonowej. Otrzymano 265,5 mg produktu w postaci żółtego ciała stałego, co odpowiada 74% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{31}P NMR.

^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 21,85 ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [177].

4.7.5. Preparatyka [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosforyn)irydu(I)] - [IrCl(COD){P(OPh)3}] - (K5)



Schemat 41. Synteza [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosforyn)irydu(I)].

Kompleks przygotowano zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą opisaną przez Ruiz i współpracowników [178]. W atmosferze gazu obojętnego (argon) w naczyniu Schlenka o pojemności 25 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono 191,9 mg trifenylofosforynu (0,6 mmol, 2 ekw.) oraz 201,5 mg [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] (0,3 mmol, 1 ekw.). Następnie dodano 5 mL odtlenionego i bezwodnego toluenu. Układ szczelnie zamknięto, a zawartość mieszano energicznie przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, a następnie dodano 10 mL odtlenionego i bezwodnego *n*-heksanu

w celu wytrącenia zanieczyszczeń powstałych w reakcji. Następnie zawiesinę przefiltrowano w atmosferze argonu za pomocą metalowej kaniuli z sączkiem z włókna szklanego do innego naczynia Schlenka o pojemności 25 mL. Z otrzymanego filtratu odparowano rozpuszczalnik, a powstały osad suszono na linii próżniowo-argonowej. Otrzymano 251,8 mg produktu w postaci pomarańczowego ciała stałego, co odpowiada 65% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{31}P NMR.

^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6) δ_P: 86,33 ppm.

Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [178].

4.7.6. Preparatyka 1,6-diacetoksyheksa-2,4-diynu

Związek przygotowano zgodnie z procedurą opisaną przez Gin i Deaton [179]. W kolbie dwuszyjnej o pojemności 200 mL, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 1,46 g heksa-2,4-diyn-1,6-diolu (12,87 mmol, 1 ekw.), 50,86 g pirydyny (643 mmol, 50 ekw.) oraz 65,64 g bezwodnika octowego (643 mmol, 50 ekw.), które mieszano przez 5 godzin w temperaturze 100 °C. Po upływie tego czasu zawartość kolby schłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano dwukrotnie 200 mL toluenu w celu usunięcia pozostałości pirydyny podczas odparowywania rozpuszczalnika przy użyciu wyparki próżniowej. Produkt izolowano techniką chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę *n*-heksan/octan etylu w stosunku objętościowym 85:15. Otrzymano 2,05 g 1,6-diacetoksyheksa-2,4-diynu w postaci żółtego ciała stałego, co odpowiada 65% wydajności teoretycznej. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H NMR.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 4,72 (s, 4H), 2,09 (s, 6H) ppm.

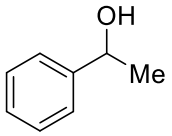
Wynik analizy był zgodny z danymi literaturowymi [179].

4.7.7. Ogólna procedura hydrosililowania aldehydów i ketonów

W naczyniu Schlenka o pojemności 10 mL, wyposażonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego umieszczono kompleks **K1–3** (0,003 mmol), który rozpuszczono w 2 mL bezwodnego i odtlenionego toluenu. Następnie dodano difenylosilan (**1f**, 1,1 mmol), mieszając otrzymany roztwór przez 5 minut. Po tym czasie wprowadzono odpowiedni aldehyd lub keton (**2a–2u**, 1,0 mmol). Reakcję prowadzono w 70 °C z ciągłym mieszaniem przez 0,5–24 godziny, monitorując jej przebieg za pomocą techniki GC-MS. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano 1 mL 2M roztworu NaOH w metanolu, mieszając roztwór przez kolejnych 6 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalniki oraz przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie DCM/H_2O (3 × 10 mL DCM). Zebrane frakcje organiczne suszono nad Na_2SO_4, a następnie przefiltrowano przez Celite® 545 na lejku

ze szklanym spiekiem. Z otrzymanego filtratu odparowano rozpuszczalnik, a uzyskany produkt izolowano techniką chromatografii kolumnowej lub destylowano (produkty **5o** i **5s**). Otrzymane produkty scharakteryzowano za pomocą analizy ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, GC-MS, FTIR oraz analizy elementarnej.

4.7.7.1. 1-Fenyloetanol (5a)



Wzór sumaryczny: $C_8H_{10}O$
Masa molowa: 122,17 g/mol

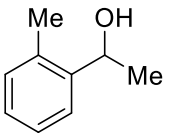
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując acetofenon (**2a**). Wydajność izolacyjna: 82% (reakcja katalizowana **K1**), 83% (reakcja katalizowana **K2**), 88% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 100,1–107,6 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,29–7,21 (m, 4H), 7,19–7,14 (m, 1H), 4,79 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 1,72 (s, 1H), 1,39 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 122 (21), 107 (80), 105 (12), 80 (7), 79 (100), 78 (27), 77 (63), 64 (3), 52 (6), 50 (24).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.2. 1-(2-Metylofenylo)etanol (5b)



Wzór sumaryczny: $C_9H_{12}O$
Masa molowa: 136,19 g/mol

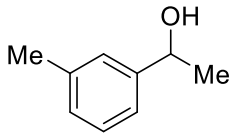
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując metyloacetofenon (**2b**). Wydajność izolacyjna: 90% (reakcja katalizowana kompleksem **K1**), 91% (reakcja katalizowana kompleksem **K2**), 84% (reakcja katalizowana kompleksem **K3**). Otrzymano 114,4–123,9 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,40 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,16–7,10 (m, 1H), 7,10–7,01 (m, 2H), 5,02 (q, J = 6,4 Hz, 1H), 2,24 (s, 3H), 1,75 (s, 1H), 1,36 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 136 (5), 121 (74), 118 (64), 93 (100), 91 (91), 77 (47), 65 (28), 63 (9), 51 (14).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.3. 1-(3-Metylofenylo)etanol (5c)



Wzór sumaryczny: $C_9H_{12}O$
Masa molowa: 136,19 g/mol

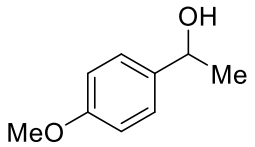
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 3'-metyloacetofenon (**2c**). Wydajność izolacyjna: 85% (reakcja katalizowana **K1**), 82% (reakcja katalizowana **K2**), 91% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 111,7–123,9 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_H: 7,30–7,12 (m, 4H), 4,82 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 2,82 (s, 1H), 2,41 (s, 3H), 1,47 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 136 (27), 121 (58), 93 (100), 92 (25), 91 (75), 78 (7), 65 (22), 60 (11), 51(11).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.4. 1-(4-Metoksyfenylo)etanol (5d)



Wzór sumaryczny: $C_9H_{12}O_2$
Masa molowa: 152,19 g/mol

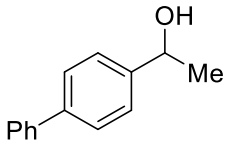
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4'-metoksyacetofenon (**2d**). Wydajność izolacyjna: 87% (reakcja katalizowana **K1**), 85% (reakcja katalizowana **K2**), 90% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 129,3–137,1 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,25–7,21 (m, 2H), 6,85–6,80 (m, 2H), 4,78 (q, J = 6,4 Hz, 1H), 3,74 (s, 3H), 1,96 (s, 1H), 1,41 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 152 (24), 137 (100), 134 (13), 119 (9), 109 (66), 94 (39), 91 (17), 77 (38), 65 (17), 51 (9).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.5. 1-(1,1'-Bifenylo)etanol (5e)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{14}O$
Masa molowa: 198,27 g/mol

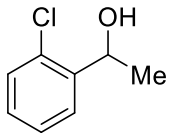
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4'-fenyloacetofenon (**2e**). Wydajność izolacyjna: 89% (reakcja katalizowana **K1**), 90% (reakcja katalizowana **K2**), 94% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 176,6–186,0 mg produktu w postaci białego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,64–7,60 (m, 4H), 7,53–7,42 (m, 4H), 7,38 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 4,95 (q, J = 6,4 Hz, 1H), 2,31 (s, 1H), 1,56 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 198 (69), 183 (100), 180 (12), 155 (99), 152 (32), 115 (9), 92 (12), 77 (31), 51 (12).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.6. 1-(2-Chlorofenylo)etanol (5f)



Wzór sumaryczny: C_8H_9ClO
Masa molowa: 156,61 g/mol

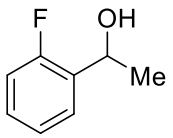
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 2'-chloroacetofenon (**2f**). Wydajność izolacyjna: 82% (reakcja katalizowana **K1**), 80% (reakcja katalizowana **K2**), 69% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 108,6–128,1 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,60 (dd, J = 7,6; 1,7 Hz, 1H), 7,34–7,27 (m, 2H), 7,20 (td, J = 7,6; 1,8 Hz, 1H), 5,30 (q, J = 6,4 Hz, 1H), 1,85 (bs, 1H), 1,50 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 155 (15), 141 (86), 113 (33), 77 (100), 75 (12), 70 (6), 51 (25).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [181].

4.7.7.7. 1-(2-Fluorofenylo)etanol (5g)



Wzór sumaryczny: C_8H_9FO
Masa molowa: 140,16 g/mol

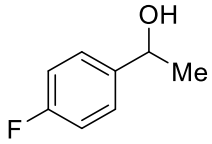
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 2'-fluoroacetofenon (**2g**). Wydajność izolacyjna: 85% (reakcja katalizowana **K1**), 88% (reakcja katalizowana **K2**), 80% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 117,7–123,9 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,49 (td, J = 7,6; 1,8 Hz, 1H), 7,29–7,21 (m, 1H), 7,15 (td, J = 7,5; 1,3 Hz, 1H), 7,02 (ddd, J = 10,7; 8,1; 1,3 Hz, 1H), 5,21 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 1,76 (s, 1H), 1,52 (dd, J = 6,5; 0,4 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 140 (19), 125 (100), 97 (65), 95 (9), 77 (33), 51 (11).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [182].

4.7.7.8. 1-(4-Fluorofenylo)etanol (5h)



Wzór sumaryczny: C_8H_9FO
Masa molowa: 140,16 g/mol

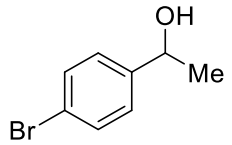
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4'-fluoroacetofenon (**2h**). Wydajność izolacyjna: 85% (reakcja katalizowana **K1**), 86% (reakcja katalizowana **K2**), 88% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 119,5–123,0 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,25–7,14 (m, 4H), 4,78 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 1,75 (s, 1H), 1,39 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 140 (14), 125 (100), 98 (91), 96 (44), 95 (27), 83 (7), 77 (44), 71 (9), 57 (13), 51 (18).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.9. 1-(4-Bromofenylo)etanol (5i)



Wzór sumaryczny: C_8H_9BrO
Masa molowa: 201,06 g/mol

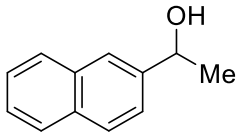
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4'-bromoacetofenon (**2i**). Wydajność izolacyjna: 83% (reakcja katalizowana **K1**), 80% (reakcja katalizowana **K2**), 81% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 161,8–167,2 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,46 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,23 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 4,84 (q, J = 6,4 Hz, 1H), 2,04 (s, 1H), 1,46 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 202 (M^{+1} 25), 201 (4), 200 (25), 187 (76), 185 (85), 159 (21), 157 (25), 121 (18), 104 (6), 78 (47), 77 (100), 63 (6), 51 (34).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.10. 1-(2-Naftylo)etanol (5j)



Wzór sumaryczny: $C_{12}H_{12}O$
Masa molowa: 172,23 g/mol

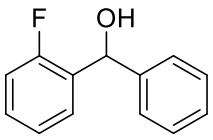
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 2-acetylonafton (**2j**). Wydajność izolacyjna: 78% (reakcja katalizowana **K1**), 75% (reakcja katalizowana **K2**), 77% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 129,0–134,7 mg produktu w postaci białego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,85–7,81 (m, 3H), 7,81–7,79 (m, 1H), 7,49 (ddd, J = 9,3; 5,1; 1,4 Hz, 3H), 5,05 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 2,13 (s, 1H), 1,58 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 170 (43), 155 (84), 127 (100), 126 (19), 101 (8), 77 (19), 63 (15), 51 (10).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [180].

4.7.7.11. (2-Fluorofenylo)fenylometanol (5k)



Wzór sumaryczny: $C_{13}H_{11}FO$
Masa molowa: 202,23 g/mol

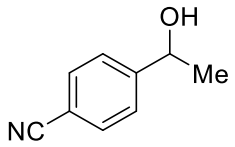
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując (2-fluorofenylo)fenylometanon (**2k**). Wydajność izolacyjna: 90% (reakcja katalizowana **K1**), 86% (reakcja katalizowana **K2**), 90% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 172,6–181,1 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju. Identyfikacji otrzymanego związku dokonano za pomocą analizy spektroskopowej ^{1}H NMR oraz analizy GC-MS.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,37 (td, J = 7,6, 1,7 Hz, 1H), 7,27 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 7,21 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 7,16–7,09 (m, 2H), 7,02 (td, J = 7,5, 1,1 Hz, 1H), 6,89 (ddd, J = 10,3; 8,2; 1,1 Hz, 1H), 5,99 (s, 1H), 2,27 (s, 1H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 200 (47), 180 (7), 123 (62), 105 (100), 95 (30), 77 (58), 75 (22), 51 (23).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [183].

4.7.7.12. 4-(1-Hydroksyetylo)benzonitryl (5l)



Wzór sumaryczny: C_9H_9NO
Masa molowa: 147,18 g/mol

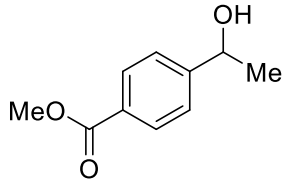
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4-acetylobenzonitryl (**2l**). Wydajność izolacyjna: 55% (reakcja katalizowana **K1**), 51% (reakcja katalizowana **K2**), 63% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 75,5–92,9 mg produktu w postaci białego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ_H: 7,63 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,48 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 4,96 (q, *J* = 6,5 Hz, 1H), 1,95 (s, 1H), 1,49 (d, *J* = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 147 (11), 132 (100), 104 (69), 77 (21), 76 (12), 51 (14).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [184].

4.7.7.13. 4-(1-Hydroksyetylo)benzoesan metylu (5m)



Wzór sumaryczny: $C_{10}H_{12}O_3$
Masa molowa: 180,20 g/mol

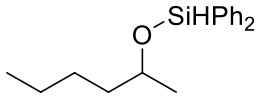
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4-acetylobenzoesan metylu (**2m**). Wydajność izolacyjna: 80% (reakcja katalizowana **K1**), 82% (reakcja katalizowana **K2**), 87% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 144,4–156,8 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ_H: 8,01–7,95 (m, 2H), 7,43–7,39 (m, 2H), 4,93 (q, J = 6,5 Hz, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,25 (s, 1H), 1,48 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 181 (M^{+1}, 0,3), 180 (3), 165 (58), 149 (14), 138 (11), 137 (100), 121 (22), 105 (28), 93 (20), 91 (29), 77 (40), 59 (30), 51 (9).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [184].

4.7.7.14. [(Heksan-2-yl)oksy]difenylosilan (4n)

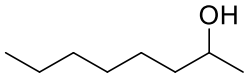


Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{24}OSi$
Masa molowa: 284,47 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 2-heksanon (**2n**). Wydajność: 91% (reakcja katalizowana **K1**), 88% (reakcja katalizowana **K2**), 91% (reakcja katalizowana **K3**).

MS (EI) [m/z (%)]: 285 (M^{+1}, 0,1), 284 (0,5), 228 (10), 227 (52), 209 (12), 206 (34), 199 (26), 184 (17), 183 (100), 181 (22), 151 (9), 128 (37), 124 (9), 123 (76), 105 (25), 78 (12).

4.7.7.15. 2-Oktanol (5o)



Wzór sumaryczny: $C_8H_{18}O$
Masa molowa: 130,23 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 2-oktanon (**2o**). Wydajność izolacyjna: 50% (reakcja katalizowana **K1**), 44% (reakcja

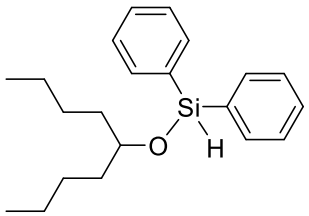
katalizowana **K2**), 61% (reakcja katalizowana **K3**). Produkt uzyskano na drodze destylacji. Otrzymano 57,5–80,0 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 3,78 (h, J = 6,2 Hz, 1H), 2,00 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 1,45–1,26 (m, 10H), 1,17 (d, J = 6,2 Hz, 3H), 0,89–0,85 (m, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 130 (1), 115 (11), 112 (9), 97 (33), 84 (28), 83 (17), 70 (30), 69 (29), 57 (31), 56 (33), 55 (100).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [185].

4.7.7.16. [(Nonan-5-yl)oksy]difenylosilan (4p)



Wzór sumaryczny: $C_{21}H_{30}OSi$
Masa molowa: 326,56 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, z pominięciem etapu hydrolizy zasadowej, stosując 5-nonanon (**2p**). Wydajność izolacyjna: 86% (reakcja katalizowana **K1**), 80% (reakcja katalizowana **K2**), 85% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 260,4–281,2 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,69–7,66 (m, 4H), 7,49–7,38 (m, 6H), 5,51 (s, 1H), 3,85 (ddd, J = 11,8; 6,5; 5,2 Hz, 1H), 1,60–1,46 (m, 4H), 1,44–1,24 (m, 8H), 0,88 (t, J = 7,1 Hz, 6H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 135,02; 134,89; 130,26; 128,03; 74,97; 36,79; 27,80; 22,85; 14,18 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –13,82 ppm.

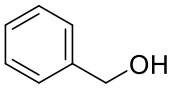
MS (EI) [m/z (%)]: 326 (2), 270 (22), 269 (98), 248 (9), 199 (27), 191 (18), 184 (16), 183 (93), 181 (22),124 (12), 123 (100), 105 (19).

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3357, 3070, 3050, 3002, 2956, 2929, 2859, 2135, 1590, 1466, 1428, 1378, 1114, 1050, 1025, 997, 816, 731, 695, 512, 492, 439.

Analiza elementarna dla $C_{21}H_{30}OSi$: obliczono – C, 77,24; H, 9,26; wyznaczono – C, 77,15; H, 9,19.

[(Nonan-5-yl)oksy]difenylosilan został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.7.17. Fenylometanol (5q)



Wzór sumaryczny: C_7H_8O
Masa molowa: 108,14 g/mol

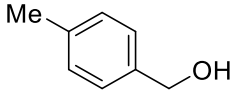
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując benzaldehyd (**2q**). Wydajność izolacyjna: 89% (reakcja katalizowana **K1**), 86% (reakcja katalizowana **K2**), 91% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 93,4–98,6 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,31–7,24 (m, 4H), 7,23–7,16 (m, 1H), 4,58 (s, 2H), 1,90 (bs, 1H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 108 (79), 107 (45), 91 (11), 79 (100), 77 (53), 51 (20).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [186].

4.7.7.18. (4-Metylofenylo)metanol (5r)



Wzór sumaryczny: $C_8H_{10}O$
Masa molowa: 122,17 g/mol

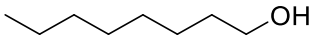
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4-metylobenzaldehyd (**2r**). Wydajność izolacyjna: 90% (reakcja katalizowana **K1**), 88% (reakcja katalizowana **K2**), 86% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 105,6–110,3 mg produktu w postaci białego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,26 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 4,64 (s, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,96 (s, 1H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 122 (77), 121 (12), 107 (100), 104 (13), 105 (13), 93 (47), 91 (65), 79 (84), 77 (64), 65 (28), 51 (17).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [186].

4.7.7.19. 1-Oktanol (5s)



Wzór sumaryczny: $C_8H_{18}O$
Masa molowa: 130,23 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując oktanal (**2s**). Wydajność izolacyjna: 62% (reakcja katalizowana **K1**), 59% (reakcja

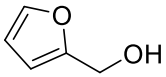
katalizowana **K2**), 57% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 74,7–80,4 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 3,64 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 1,57 (p, J = 6,7 Hz, 2H), 1,38 (s, 1H), 1,36–1,28 (m, 10H), 0,90–0,86 (m, 3H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 130 (2), 84 (37), 83 (29), 70 (59), 69 (59), 68 (17), 57 (33), 56 (100), 55 (81).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [187].

4.7.7.20. Furan-2-ylometanol (5t)



Wzór sumaryczny: $C_5H_6O_2$
Masa molowa: 98,10 g/mol

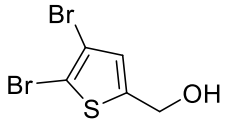
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując furfural (**2t**). Wydajność izolacyjna: 84% (reakcja katalizowana **K1**), 86% (reakcja katalizowana **K2**), 86% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 81,9–84,8 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,38 (dd, J = 1,8; 0,8 Hz, 1H), 6,33 (dd, J = 3,0; 1,9 Hz, 1H), 6,27 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 4,57 (s, 2H), 2,38 (bs, 1H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 98 (20), 86 (58), 84 (100), 70 (12), 51 (52).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [186].

4.7.7.21. [2-(4,5-Dibromotiofenylo)]metanol (5u)



Wzór sumaryczny: $C_5H_4Br_2OS$
Masa molowa: 271,95 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując 4,5-dibromotiofen-2-karbaldehyd (**2u**). Wydajność izolacyjna: 77% (reakcja katalizowana **K1**), 80% (reakcja katalizowana **K2**), 85% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 209,6–231,9 mg produktu w postaci beżowego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,82 (t, J = 0,9 Hz, 1H), 4,74 (d, J = 0,9 Hz, 2H), 1,80 (s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 145,59; 127,78; 113,40; 110,99; 60,23 ppm.

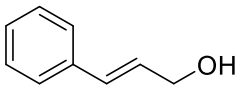
MS (EI) [m/z (%)]: 274 (46), 273 (9), 272 (87), 271 (10), 270 (46), 257 (11), 256 (21), 253 (10), 193 (99), 191 (100), 176 (12), 174 (12), 165 (29), 164 (16), 63 (33), 162 (33), 125 (25), 123 (23), 112 (39), 95 (10), 93 (11), 84 (72), 83 (15), 82 (25), 81 (32), 69 (25).

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3950, 3214, 3093, 2921, 2861, 2409, 2208, 1670, 1591, 1531, 1428, 1364, 1349, 1296, 1235, 1170, 1118, 1025, 991, 974, 811, 718, 697, 621, 577, 524, 475, 442.

Analiza elementarna dla $C_5H_4Br_2OS$: obliczono – C, 22,08; H, 1,48; wyznaczono – C, 22,27; H, 1,33.

[2-(4,5-Dibromotiofenylo)]metanol został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.7.22. (*E*)-3-Fenyloprop-2-enol (5v)



Wzór sumaryczny: $C_9H_{10}O$
Masa molowa: 134,18 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.7**, stosując aldehyd cynamonowy (**2v**). Wydajność izolacyjna: 74% (reakcja katalizowana **K3**). Otrzymano 99,5 mg produktu w postaci białego ciała stałego.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,44–7,28 (m, 5H), 6,65 (d, J = 15,9 Hz, 1H), 6,40 (dt, J = 15,9; 5,7 Hz, 1H), 4,35 (dd, J = 5,7; 1,5 Hz, 2H), 2,09 (s, 1H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 134 (61), 133 (13), 116 (12), 115 (33), 105 (38), 92 (100), 91 (66), 79 (25), 78 (47), 77 (40), 65 (8), 63 (10), 55 (16), 51 (20).

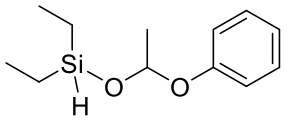
Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [188].

4.7.8. Ogólna procedura hydrosililowania estrów

W naczyniu Schlenka o pojemności 10 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego umieszczono kompleks **K3** (0,003 mmol), który rozpuszczono w 2 mL bezwodnego i odtlenionego toluenu. Następnie dodano dietylosilan (**1h**, 1,1 mmol), mieszając otrzymany roztwór przez 5 minut. Po tym czasie dodano odpowiedni ester (**2x–z**, 1,0 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej z ciągłym mieszaniem przez 24 godziny, monitorując jej przebieg za pomocą techniki GC-MS. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano 1 mL 2M wodnego roztworu HCl, mieszając roztwór przez 6 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalniki oraz przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie eter dietylowy/H_2O (3 × 10 mL Et_2O). Zebrane frakcje organiczne suszono nad Na_2SO_4, a następnie przefiltrowano przez Celite® 545 na lejku ze szklanym spiekiem. Z otrzymanego filtratu odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt izolowano techniką chromatografii

kolumnowej. Otrzymane produkty scharakteryzowano za pomocą analiz ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, GC-MS, FTIR oraz analizy elementarnej.

4.7.8.1. (1-Fenoksyetoksy)dietylosilan (4x)



Wzór sumaryczny: $C_{12}H_{20}O_2Si$
Masa molowa: 224,38 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.8**, z pominięciem etapu hydrolizy kwasowej, stosując octan fenylu (**2x**). Otrzymano 185,9 mg produktu w postaci żółtawego oleju, co odpowiada 83% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,26–7,18 (m, 2H), 6,98–6,90 (m, 3H), 5,64 (q, J = 5,1 Hz, 1H), 4,46 (p, J = 2,4 Hz, 1H), 1,52 (d, J = 5,1 Hz, 3H), 0,93–0,85 (m, 6H), 0,64–0,55 (m, 4H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 157,01; 129,47; 121,90; 117,11; 95,48; 23,75; 6,67; 6,61; 5,85; 5,63 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 6,97 ppm.

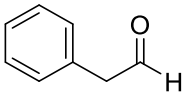
MS (EI) [m/z (%)]: 224 (1), 195 (11), 181 (13), 180 (100), 167 (9), 151 (59), 131 (46), 123 (34), 121 (21), 104 (9), 103 (89), 87 (40), 77 (22), 75 (18), 59 (51).

FT-IR (ATR\ cm^{-1}): 3040, 2957, 2937, 2913, 2877, 2118, 1597, 1492, 1458, 1412, 1388, 1257, 1237, 1145, 1126, 1089, 1004, 967, 949, 914, 823, 752, 729, 690, 508.

Analiza elementarna dla $C_{12}H_{20}O_2Si$: obliczono – C, 64,24; H, 8,98; wyznaczono – C, 64,46; H, 9,13.

(1-Fenoksyetoksy)dietylosilan został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.8.2. Fenyloacetaldehyd (5y)



Wzór sumaryczny: C_9H_8O
Masa molowa: 120,15 g/mol

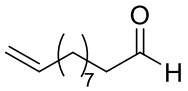
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.8**, stosując fenylooctan etylu (**2y**). Otrzymano 104,8 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 87% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 9,68 (t, *J* = 2,3 Hz, 1H), 7,34–7,24 (m, 3H), 7,18–7,15 (m, 2H), 3,62 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 120 (21), 92 (31), 91 (100), 65 (26), 63 (7).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [189].

4.7.8.3. 10-Undecenal (5z)



Wzór sumaryczny: $C_{11}H_{20}O$
Masa molowa: 168,28 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.8**, stosując 10-undecenian metylu (**2z**). Otrzymano 134,1 mg produktu w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 80% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 9,74 (t, *J* = 1,9 Hz, 1H), 5,79 (ddt, *J* = 16,9; 10,2; 6,7 Hz, 1H), 5,01–4,88 (m, 2H), 2,40 (td, *J* = 7,3; 1,9 Hz, 2H), 2,05–1,98 (m, 2H), 1,66–1,56 (m, 2H), 1,40–1,28 (m, 10H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 168 (0,1), 121 (15), 98 (21), 93 (17), 83 (30), 82 (38), 81 (30), 80 (16), 79 (22), 69 (21), 68 (39), 67 (63), 57 (23), 55 (100), 54 (35).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [190].

4.7.9. Hydrosililowanie 3-fenylo-prop-2-ynalu dietylosilanem

W naczyniu Schlenka o pojemności 10 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego umieszczono kompleks **K3** (0,003 mmol), który rozpuszczono w 2 mL bezwodnego i odtlenionego toluenu. Następnie dodano dietylosilan (**1h**, 1,1 mmol), mieszając otrzymany roztwór przez 5 minut. Po tym czasie dodano 135,6 mg 3-fenyloprop-2-ynalu (**2w**, 1,0 mmol, 1 ekw.). Reakcję prowadzono w 70 °C z ciągłym mieszaniem przez 6 godzin, monitorując jej przebieg za pomocą techniki GC-MS. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano 1 mL 2M roztworu NaOH w metanolu, mieszając roztwór przez 6 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalniki oraz przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie DCM/H_2O (3 × 10 mL DCM). Zebrane frakcje organiczne suszono nad Na_2SO_4, a następnie przefiltrowano przez Celite® 545 na lejku ze szklanym spiekiem. Z otrzymanego filtratu odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt izolowano techniką chromatografii kolumnowej. Uzyskano 110,2 mg 3-fenyloprop-2-ynolu (**5w**) w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada 83% wydajności izolacyjnej. Produkt scharakteryzowano za pomocą analizy ^{1}H NMR oraz GC-MS.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,47–7,41 (m, 2H), 7,34–7,29 (m, 3H), 4,50 (s, 2H), 1,88–1,78 (m, 1H) ppm.

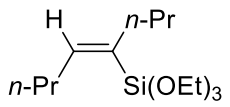
MS (EI) [m/z (%)]: 132(60), 131(100), 115(18), 104(26), 103(52), 102(10), 78(35), 77(46), 75(9), 63(11), 51(23).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [188].

4.7.10. Ogólna procedura hydrosililowania alkinów i 1,3-diynów.

W naczyniu Schlenka o pojemności 10 mL wyposażonym w mieszadło magnetyczne w atmosferze gazu obojętnego umieszczono odpowiedni alkin lub 1,3-diyn (**3a–f**, 0,25 mmol). Następnie dodano 1 ekw. silanu (**1a–n**, 0,25 mmol) oraz 0,5 mL bezwodnego i odtlenionego rozpuszczalnika (acetonitrylu, DCM lub THF). Kolejno wprowadzono odpowiednią ilość kompleksu **K6**. Zawartość naczynia mieszano przez 1–24 godziny, monitorując przebieg reakcji za pomocą techniki GC-MS oraz ^{1}H NMR. W przypadku reakcji w 4 lub –30 °C, kompleks **K6** dodawano po schłodzeniu roztworu silanu i alkinu/1,3-diynu w łaźni wodnej z lodem. Produkt izolowano z mieszaniny poreakcyjnej techniką chromatografii kolumnowej. Otrzymane produkty scharakteryzowano za pomocą analiz ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR oraz GC-MS. W reakcji hydrosililowania heksa-2,4-diyn-1,6-diolu (**3e**) użyto 2 ekwiwalentów silanu.

4.7.10.1. (*Z*)-4-(Trietoksysililo)okt-4-en (6aa)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{30}O_3Si$
Masa molowa: 274,48 g/mol

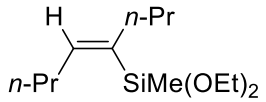
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i trietoksysilan (**1a**). Otrzymano 64,5 mg produktu (**6aa**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 94% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,10 (tt, J = 7,5; 1,2 Hz, 1H), 3,78 (q, J = 7,0 Hz, 6H), 2,21 (q, J = 7,5 Hz, 2H), 2,07–2,01 (m, 2H), 1,39 (ddt, J = 14,8; 7,3; 3,6 Hz, 4H), 1,21 (t, J = 7,0 Hz, 9H), 0,88 (dt, J = 14,4; 7,3 Hz, 6H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 275,2 (M^{+1}, 3), 274,0 (1), 228,0 (9), 162,9 (100), 134,9 (18), 118,8 (57), 106,8 (12), 90,8 (16), 78,8 (29), 62,8 (16).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [152].

4.7.10.2. (*Z*)-4-(Dietoksymetylosililo)okt-4-en (6ab)



Wzór sumaryczny: $C_{13}H_{28}O_2Si$
Masa molowa: 244,45 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i dietoksymetylosilan (**1b**). Otrzymano 53,8 mg związku (**6ab**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 88% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,04 (tt, *J* = 7,6; 1,3 Hz, 1H), 3,74 (qd, *J* = 7,0; 1,2 Hz, 4H), 2,19 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,06–2,02 (m, 2H), 1,39 (p, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,21 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H), 0,88 (dt, *J* = 19,2; 7,4 Hz, 6H), 0,18 (s, 3H) ppm.

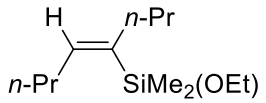
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 146,18; 135,70; 58,08; 39,93; 33,95; 23,85; 23,29; 18,43; 14,01; –2,53 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –17,05 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 245,1 (M^{+1}, 1), 244,1 (3), 229,1 (23), 198,0 (12), 132,9 (100), 118,9 (19), 104,9 (29), 76,9 (37), 88,9 (32), 60,9 (21).

(*Z*)-4-(Dietoksymetylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.3. (*Z*)-4-(Etoksydimetylosililo)okt-4-en (6ac)



Wzór sumaryczny: $C_{12}H_{26}OSi$
Masa molowa: 214,42 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i etoksydimetylosilan (**1c**). Otrzymano 50,2 mg produktu (**6ac**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 95% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 6,00 (tt, *J* = 7,6; 1,3 Hz, 1H), 3,63 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H), 2,17 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,04–1,99 (m, 2H), 1,44–1,29 (m, 4H), 1,18 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,89 (dt, *J* = 17,3; 7,3 Hz, 6H), 0,21 (s, 6H) ppm.

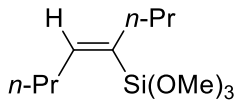
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 145,01; 137,68; 58,33; 40,15; 33,89; 24,03; 23,36; 18,55; 13,99; –0,05 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 6,28 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 215,1 (M^{+1}, 1), 214,1 (4), 200,1 (9), 199,0 (55), 138,0 (10), 102,9 (100), 88,9 (53), 74,9 (62), 61,0 (23), 59,0 (35).

(*Z*)-4-(Etoksydimetylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.4. (*Z*)-4-(Trimetoksysililo)okt-4-en (6ad)



Wzór sumaryczny: $C_{11}H_{24}O_3Si$
Masa molowa: 232,40 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i trimetoksysilan (**1d**). Otrzymano 54,1 mg produktu (**6ad**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 93% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,14 (tt, *J* = 7,5; 1,3 Hz, 1H), 3,54 (s, 9H), 2,19 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,08–2,02 (m, 2H), 1,40 (qd, *J* = 7,4; 1,6 Hz, 4H), 0,89 (dt, *J* = 17,7; 7,4 Hz, 6H) ppm.

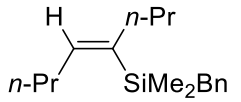
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 148,60; 131,09; 50,28; 39,82; 34,19; 23,68; 23,19; 13,94 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –52,74 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 233,1 (M^{+1}, 1), 232,0 (4), 200,0 (5), 122,0 (8), 120,9 (100), 110,0 (35), 90,9 (56), 68,0 (9), 61,0 (11), 58,9 (11).

(*Z*)-4-(Trimetoksysililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.5. (*Z*)-4-(Benzylodimetylosililo)okt-4-en (6ae)



Wzór sumaryczny: $C_{17}H_{28}Si$
Masa molowa: 260,50 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i benzylodimetylosilan (**1e**). Otrzymano 55,9 mg produktu (**6ae**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 86% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,21 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,07 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,02 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H), 6,00 (tt, *J* = 7,4; 1,3 Hz, 1H), 2,22 (s, 2H), 2,06 (q, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,98 (m, 2H), 1,39 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,28 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 0,89 (dt, *J* = 25,4; 7,3 Hz, 6H), 0,10 (s, 6H) ppm.

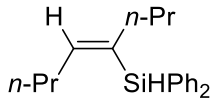
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 144,18; 140,43; 137,55; 128,42; 128,18; 124,07; 40,76; 34,42; 26,86; 24,00; 23,39; 14,00; 13,99; –1,60 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –6,84 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 261,1 (M^{+1}, 3), 260,0 (7), 169,0 (97), 127,0 (33), 120,9 (24), 113,0 (37), 109,0 (22), 98,9 (39), 73,0 (46), 58,9 (100).

(*Z*)-4-(Benzylodimetylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.6. (*Z*)-4-(Difenylosililo)okt-4-en (6af)



Wzór sumaryczny: $C_{20}H_{26}Si$
Masa molowa: 294,51 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i difenylosilan (**1f**). Otrzymano 66,3 mg produktu (**6af**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 90% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,61 (dd, *J* = 7,7; 1,6 Hz, 4H), 7,46–7,37 (m, 6H), 6,31 (tt, *J* = 7,4; 1,3 Hz, 1H), 5,26 (s, 1H), 2,12 (p, *J* = 7,9; 7,5 Hz, 4H), 1,32 (dq, *J* = 14,6; 7,5 Hz, 4H), 0,81 (dt, *J* = 13,1; 7,3 Hz, 6H) ppm.

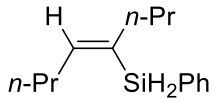
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 146,55; 135,81; 134,19; 133,79; 129,55; 128,01; 40,89; 34,73; 23,54; 22,97; 13,94; 13,77 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –25,65 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 295,2 (M^{+1}, 1), 294,0 (4), 251,0 (30), 184,1 (18), 182,9 (100), 180,8 (19), 172,9 (20), 106,9 (14), 104,8 (51), 78,8 (8).

(*Z*)-4-(Difenylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.7. (*Z*)-4-(Fenylosililo)okt-4-en (6ag)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{22}Si$
Masa molowa: 218,42 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i fenylosilan (**1g**). Otrzymano 48,1 mg produktu (**6ag**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 88% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,63–7,56 (m, 2H), 7,44–7,32 (m, 3H), 6,22 (tt, *J* = 7,7; 1,5 Hz, 1H), 4,61 (s, 2H), 2,18 (q, *J* = 6,9 Hz, 4H), 1,41 (ddt, *J* = 14,7; 12,3; 7,4 Hz, 4H), 0,88 (td, *J* = 7,3; 5,1 Hz, 6H) ppm.

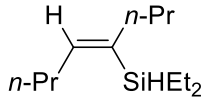
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 145,08; 134,32; 131,48; 131,39; 128,35; 126,92; 40,31; 33,55; 22,00; 21,87; 12,71; 12,62 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –45,09 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 219,1 (M^{+1}, 1), 218,0 (4), 140,0 (35), 132,9 (36), 106,9 (100), 104,9 (68), 96,9 (29), 80,9 (44), 69,0 (43), 55,0 (34).

(*Z*)-4-(Fenylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.8. (*Z*)-4-(Dietylosililo)okt-4-en (6ah)



Wzór sumaryczny: $C_{12}H_{26}Si$
Masa molowa: 198,43 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i dietylosilan (**1h**). Otrzymano 46,1 mg produktu (**6ah**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 93% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,02 (tt, *J* = 7,5; 1,3 Hz, 1H), 3,95 (p, *J* = 3,8 Hz, 1H), 2,10 (q, *J* = 7,4 Hz, 2H), 2,05–2,01 (m, 2H), 1,37 (dp, *J* = 14,6; 7,4 Hz, 4H), 0,99 (t, *J* = 7,9 Hz, 6H), 0,89 (dt, *J* = 14,5; 7,3 Hz, 6H), 0,68 (dqt, *J* = 11,9; 8,0; 3,8 Hz, 4H) ppm.

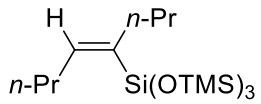
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 144,23; 135,74; 40,97; 34,18; 23,47; 23,37; 14,02; 13,93; 8,86; 4,18 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –11,49 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 199,2 (M^{+1}, 1), 198,1 (3), 169,0 (36), 127,0 (99), 113,0 (42), 110,0 (37), 98,9 (80), 87,0 (52), 84,9 (50), 58,9 (100).

(*Z*)-4-(Dietylosililo)okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.9. (*Z*)-4-[Tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6ak)



Wzór sumaryczny: $C_{17}H_{42}O_3Si_4$
Masa molowa: 406,86 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i tris(trimetylosiloksy)silan (**1k**). Otrzymano 80,3 mg produktu (**6ak**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 79% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 5,92 (tt, *J* = 7,3; 1,2 Hz, 1H), 2,16 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,04–1,95 (m, 2H), 1,36 (ddt, *J* = 14,8; 9,2; 7,5 Hz, 4H), 0,89 (dt, *J* = 22,9; 7,3 Hz, 6H), 0,12 (s, 27H) ppm.

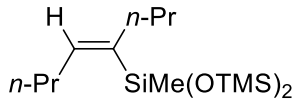
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 144,78; 135,60; 40,44; 34,50; 23,87; 23,27; 14,06; 14,00; 2,02 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 7,01, –79,23 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 408,2 (M^{+1}, 2), 407,1 (1), 296,1 (21), 295,2 (64), 209,1 (21), 208,3 (22), 207,3 (100), 169,3 (30), 73,2 (72), 45,0 (16).

(*Z*)-4-[Tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.10. (*Z*)-4-[Metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6al)



Wzór sumaryczny: $C_{15}H_{36}O_2Si_3$
Masa molowa: 332,71 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i metylobis(trimetylosiloksy)silan (**1l**). Otrzymano 70,7 mg produktu (**6al**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 85% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 5,91 (tt, *J* = 7,5; 1,2 Hz, 1H), 2,15 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,02–1,97 (m, 2H), 1,43–1,30 (m, 4H), 0,89 (dt, *J* = 20,7; 7,3 Hz, 6H), 0,11 (s, 18H) ppm.

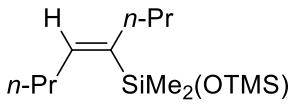
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 143,98; 138,66; 40,11; 34,22; 23,97; 23,34; 2,05 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 6,88, –34,70 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 333,2 (M^{+1}, 3), 332,1 (1), 318,1 (26), 317,2 (100), 222,3 (24), 221,3 (54), 207,3 (44), 206,4 (30), 205,5 (21), 73,7 (16).

(*Z*)-4-[Metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.11. (*Z*)-4-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en (6am)



Wzór sumaryczny: $C_{13}H_{30}OSi_2$
Masa molowa: 258,55 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 4-oktyn (**3a**) i dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**). Otrzymano 59,5 mg produktu (**6am**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 92% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 5,92 (tt, *J* = 7,5; 1,2 Hz, 1H), 2,11 (q, *J* = 7,4 Hz, 2H), 2,04–1,99 (m, 2H), 1,36 (tq, *J* = 14,8; 7,4 Hz, 4H), 0,89 (dt, *J* = 17,9; 7,3 Hz, 6H), 0,18 (s, 6H), 0,08 (s, 9H) ppm.

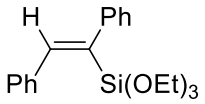
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 143,20; 139,85; 40,19; 34,08; 24,02; 23,41; 14,01; 13,97; 2,71; 2,09 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 7,16, –3,44 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 259,2 (M^{+1}, 1), 258,1 (2), 244,2 (20), 245,1 (8), 243,3 (100), 242,3 (6), 201,3 (6), 147,2 (13), 133,1 (16), 132,2 (8).

(*Z*)-4-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-en został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.12. (*Z*)-1-(Trietoksysililo)-1,2-difenyloeten (6ba)



Wzór sumaryczny: $C_{20}H_{26}O_3Si$
Masa molowa: 342,51 g/mol

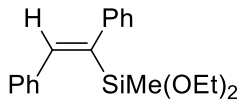
Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i trietoksysilan (**1a**). Otrzymano 80,2 mg produktu (**6ba**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 94% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,51–7,47 (m, 2H), 7,32–7,14 (m, 9H), 3,56 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H), 0,95 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H) ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 343,2 (M^{+1}, 28), 342,3 (100), 299,3 (14), 298,5 (39), 297,7 (19), 254,5 (14), 253,3 (19), 252,4 (37), 251,5 (23), 45,2 (9).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [191].

4.7.10.13. (*Z*)-1-(Dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloeten (6bb)



Wzór sumaryczny: $C_{19}H_{24}O_2Si$
Masa molowa: 312,48 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i dietoksymetylosilan (**1b**). Otrzymano 57,8 mg produktu (**6bb**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 74% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,57 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,43–7,27 (m, 9H), 3,64 (qd, *J* = 7,0; 4,2 Hz, 4H), 1,10 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H), 0,10 (s, 3H) ppm.

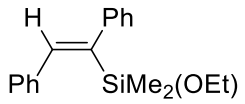
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 147,84; 145,89; 142,02; 138,92; 128,99; 128,05; 128,00; 127,94; 127,69; 126,17; 58,39; 18,09, –2,53 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –20,50 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 313,0 (M^{+1}, 13), 312,0 (46), 297,2 (32), 269,2 (24), 268,2 (100), 267,3 (44), 253,2 (20), 133,2 (25), 105,2 (20), 77,2 (20).

(*Z*)-1-(Dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloeten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.14. (*Z*)-1-(Etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloeten (6bc)



Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{22}OSi$
Masa molowa: 282,46 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i etoksydimetylosilan (**1c**). Otrzymano 65,0 mg produktu (**6bc**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 92% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,45 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,38–7,19 (m, 9H), 3,47 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,01 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,05 (s, 6H) ppm.

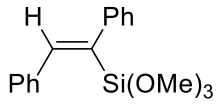
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 146,58; 146,54; 145,06; 139,31; 128,88; 128,17; 128,00; 127,61; 127,57; 126,05; 58,42; 18,19; 0,29 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 4,25 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 283,0 (M^{+1}, 13), 282,0 (47), 268,0 (23), 267,1 (100), 264,2 (37), 239,2 (30), 238,2 (64), 237,3 (79), 103,1 (36), 75,2 (37).

(*Z*)-1-(Etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloeten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.15. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-(trimetoksysililo)eten (6bd)



Wzór sumaryczny: $C_{17}H_{20}O_3Si$
Masa molowa: 300,43 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i trimetoksysilan (**1d**). Otrzymano 63,1 mg produktu (**6bd**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 84% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,41 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 7,29–7,10 (m, 9H), 3,23 (s, 9H) ppm.

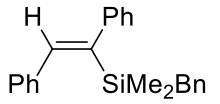
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 149,71; 145,08; 138,35; 136,26; 128,76; 128,19; 127,96; 127,94; 126,46; 50,52 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –57,64 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 300,9 (M^{+1}, 21), 300,1 (100), 270,3 (8), 269,3 (9), 179,2 (6), 178,2 (9), 121,1 (15), 91,2 (12), 61,2 (7), 59,2 (5).

(*Z*)-1,2-Difenylo-1-(trimetoksysililo)eten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.16. (*Z*)-1-(Benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloeten (6be)



Wzór sumaryczny: $C_{23}H_{24}Si$
Masa molowa: 328,53 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i benzylodimetylosilan (**1e**). Otrzymano 65,9 mg produktu (**6be**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 80% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,49–7,41 (m, 6H), 7,40–7,34 (m, 3H), 7,33–7,27 (m, 4H), 7,22–7,17 (m, 1H), 7,04 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 2,20 (s, 2H), –0,02 (s, 6H) ppm.

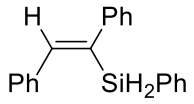
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 147,06; 146,29; 145,83; 140,00; 139,90; 128,66; 128,52; 128,27; 128,19; 128,09; 127,49; 127,46; 125,99; 124,24; 26,65; –1,15 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –11,49 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 329,2 (M^{+1}, 1), 328,2 (1), 239,3 (6), 238,3 (20), 237,5 (100), 236,5 (8), 159,2 (3), 135,2 (7), 134,2 (4), 43,3 (4).

(*Z*)-1-(Benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloeten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.17. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-(fenylosililo)eten (6bg)



Wzór sumaryczny: $C_{20}H_{18}Si$
Masa molowa: 286,45 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i fenylosilan (**1g**). Otrzymano 61,8 mg produktu (**6bg**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 86% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,53 (s, 1H), 7,43 (dd, *J* = 7,9; 1,5 Hz, 2H), 7,33–7,13 (m, 13H), 4,73 (s, 2H) ppm.

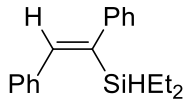
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 147,80; 145,55; 138,79; 137,54; 135,55; 131,79; 129,77; 128,93; 128,57; 128,22; 128,19; 127,94; 127,58; 126,88 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –41,99 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 287,1 (M^{+1}, 25), 286,0 (100), 284,5 (14), 209,2 (32), 208,3 (36), 207,3 (28), 206,7 (24), 205,5 (15), 204,2 (12), 105,2 (12).

Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [192].

4.7.10.18. (*Z*)-1-(Dietylosililo)-1,2-difenyloeten (6bh)



Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{22}Si$
Masa molowa: 266,46 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i dietylosilan (**1h**). Otrzymano 60,2 mg produktu (**6bh**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 90% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,30–7,21 (m, 7H), 7,21 (dd, *J* = 5,7; 2,9 Hz, 1H), 7,21–7,12 (m, 3H), 4,02 (pd, *J* = 3,8; 0,9 Hz, 1H), 0,83 (t, *J* = 7,8 Hz, 6H), 0,57–0,50 (m, 4H) ppm.

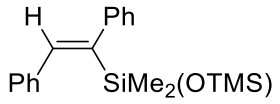
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 146,25; 146,13; 142,50; 138,99; 131,44; 128,58; 127,98; 127,69; 127,15; 125,94; 8,39; 4,20 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –10,00 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 267,1 (M^{+1}, 2), 266,0 (9), 237,0 (86), 209,0 (35), 207,0 (25), 159,0 (44), 130,9 (100), 106,9 (57), 104,8 (36), 59,0 (21).

(*Z*)-1-(Dietylosililo)-1,2-difenyloeten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.19. (*Z*)-1,2-Difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]eten (6bm)



Wzór sumaryczny: $C_{19}H_{26}OSi_2$
Masa molowa: 326,59 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując difenyloacetylen (**3b**) i dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**). Otrzymano 66,4 mg produktu (**6bm**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 81% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,48 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 7,43–7,28 (m, 9H), 0,08 (s, 6H), 0,02 (s, 9H) ppm.

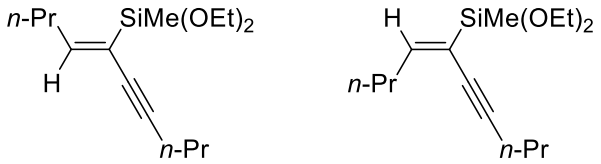
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 146,80; 145,30; 139,70; 128,95; 128,08; 127,99; 127,65; 127,42; 125,92; 2,88; 1,83 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 7,89, –5,37 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 327,1 (M^{+1}, 11), 326,2 (36), 313,2 (10), 312,2 (29), 311,5 (100), 295,5 (4), 233,3 (7), 148,2 (4), 147,2 (11), 73,2 (7).

(*Z*)-1,2-Difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]eten został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.20. (*Z*)-5-(Dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-yn (6cb)



6cb **7cb**

Wzór sumaryczny: $C_{15}H_{28}O_2Si$
Masa molowa: 268,47 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i dietoksymetylosilan (**1b**). Otrzymano mieszaninę produktów **6cb** oraz **7cb** (izomer *E*) w stosunku 83:17 (**6cb**/**7cb**).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,63 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 3,80 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 2,35– 2,25 (m, 4H), 1,52 (sext, J = 7,2 Hz, 2H), 1,45–1,34 (m, 2H), 1,21 (td, J = 7,0; 1,7 Hz, 6H), 0,99–0,88 (m, 6H), 0,05 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 156,40; 119,21; 89,96; 83,01; 58,62; 34,06; 22,82; 22,56; 21,76; 18,36; 13,94; 13,66; –3,39 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –21,03 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 269,2 (M^{+1}, 1), 268,2 (1), 134,7 (15), 133,6 (14), 133,0 (100), 106,8 (7), 104,9 (51), 88,9 (29), 76,9 (47), 60,9 (12).

Sygnały na widmach ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR pochodzące od związku **7cb**:

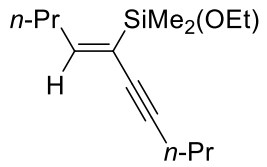
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 3,75–3,71 (m), 0,21 (s) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 153,62; 120,06; 97,89; 83,01; 79,05; 58,74; 34,14; 22,61; 22,05; 21,99; 18,41; 13,57; –4,83 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –21,26 ppm.

(*Z*)-5-(Dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-yn został otrzymany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.21. (*Z*)-5-(Etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-yn (6cc)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{26}OSi$
Masa molowa: 238,45 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i etoksydimetylosilan (**1c**). Otrzymano 45,3 mg produktu (**6cc**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 76% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 3,68 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H), 2,32–2,21 (m, 4H), 1,53 (sext, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,41 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,19 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,98 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,29 (s, 6H) ppm.

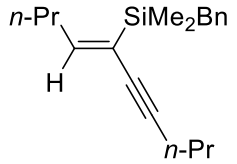
^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 154,99; 121,92; 90,35; 83,57; 58,76; 34,12; 22,86; 22,63; 21,77; 18,45; 13,98; 13,74; –0,54 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 4,15 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 239,7 (M^{+1}, 1), 238,7 (1), 155,7 (30), 154,8 (34), 153,7 (27), 103,5 (36), 102,9 (100), 102,3 (35), 74,9 (86), 58,9 (17).

(*Z*)-5-(Etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-yn został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.22. (*Z*)-5-(Benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-yn (6ce)



Wzór sumaryczny: $C_{19}H_{28}Si$
Masa molowa: 284,52 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i benzylodimetylosilan (**1e**). Otrzymano 57,1 mg produktu (**6ce**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 80% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,21 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,10–7,03 (m, 3H), 6,60 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 2,33–2,28 (m, 4H), 2,05 (q, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,56 (sext, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,36 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,00 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H), 0,88 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,17 (s, 6H) ppm.

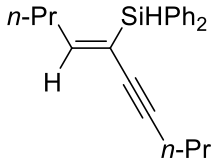
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 154,11; 139,95; 128,47; 128,26; 124,22; 122,16; 90,56; 83,74; 34,44; 26,02; 22,86; 22,72; 21,78; 13,93; 13,80 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –6,15 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 285,7 (M^{+1}, 2), 284,6 (3), 193,1 (21), 126,8 (12), 125,0 (100), 124,3 (9), 121,6 (10), 120,6 (12), 82,9 (11), 58,9 (11).

(*Z*)-5-(Benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-yn został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.23. (*Z*)-5-(Difenylosililo)dek-4-en-6-yn (6cf)



Wzór sumaryczny: $C_{22}H_{26}Si$
Masa molowa: 318,54 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i difenylosilan (**1f**). Otrzymano 66,1 mg produktu (**6cf**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 83% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,68 (dd, *J* = 7,8; 1,5 Hz, 4H), 7,45–7,36 (m, 6H), 6,85 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 5,39 (s, 1H), 2,29 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,18 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,39 (dq, *J* = 12,5; 7,3 Hz, 4H), 0,84 (dt, *J* = 18,1; 7,4 Hz, 6H) ppm.

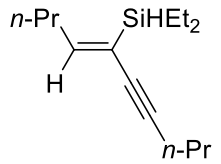
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 156,13; 135,83; 133,21; 129,83; 127,96; 118,19; 92,13; 83,09; 34,49; 22,71; 22,31; 21,68; 13,82; 13,55; –1,80 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –28,99 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 319,5 (M^{+1}, 2), 318,4 (6), 233,7 (24), 184,7 (30), 183,6 (100), 183,1 (34), 181,6 (69), 180,4 (49), 106,7 (24), 105,6 (55).

(*Z*)-5-(Difenylosililo)dek-4-en-6-yn został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.24. (*Z*)-5-(Dietylosililo)dek-4-en-6-yn (6ch)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{26}Si$
Masa molowa: 222,45 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i dietylosilan (**1h**). Otrzymano 41,8 mg produktu (**6ch**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 75% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,62 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 4,11 (p, *J* = 3,4 Hz, 1H), 2,28 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 2,24–2,18 (m, 2H), 1,54 (ddt, *J* = 10,4; 7,2; 3,2 Hz, 2H), 1,41 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,00 (dt, *J* = 10,9; 7,6 Hz, 9H), 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,78–0,69 (m, 4H) ppm.

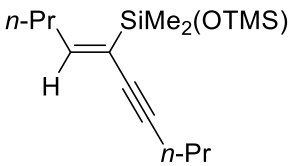
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 154,34; 119,70; 90,45; 82,88; 34,31; 22,87; 22,69; 21,76; 13,89; 13,69; 8,28; 3,36 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –14,68 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 223,8 (M^{+1}, 9), 222,8 (31), 123,7 (63), 122,6 (57), 109,6 (81), 108,5 (68), 97,5 (100), 96,6 (87), 94,6 (58), 59,5 (59).

(*Z*)-5-(Dietylosililo)dek-4-en-6-yn został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.25. (*Z*)-5-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-yn (6cm)



Wzór sumaryczny: $C_{15}H_{30}OSi_2$
Masa molowa: 282,57 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując deka-4,6-diyn (**3c**) i dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**). Otrzymano 59,3 mg produktu (**6cm**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 84% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,55 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 2,26 (dt, *J* = 15,7; 7,5 Hz, 4H), 1,53 (p, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,41 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H), 0,98 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,25 (s, 6H), 0,09 (s, 9H) ppm.

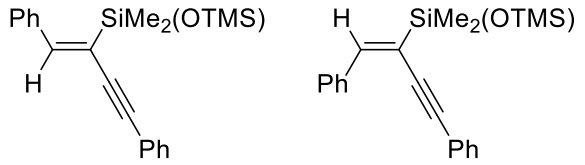
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 153,84; 123,71; 90,29; 83,55; 34,07; 22,88; 22,66; 21,81; 13,99; 13,75; 2,00; 1,80 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 8,60, –5,43 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 283,7 (M^{+1}, 1), 282,6 (1), 148,8 (25), 147,7 (100), 146,7 (95), 134,7 (23), 133,7 (50), 132,8 (22), 131,9 (8), 72,9 (21).

(*Z*)-5-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-yn został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.26. (*Z*)-1,4-Difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-yn (6dm)



6dm **7dm**

Wzór sumaryczny: $C_{21}H_{26}OSi_2$

Masa molowa: 350,61 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 1,4-difenylobuta-1,3-diyn (**3d**) i dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**). Otrzymano mieszaninę produktów **6dm** oraz **7dm** (odpowiadający izomer *E*) w stosunku 86:14 (**6dm**/**7dm**).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 7,87 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,35–7,30 (m, 2H), 7,25–7,13 (m, 6H), 6,83 (s, 1H), 0,22 (s, 6H), 0,02 (s, 9H) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 152,03; 144,65; 137,82; 131,41; 129,05; 128,74; 128,51; 128,42; 128,10; 124,53; 123,32; 100,98; 90,32; 2,13; 1,89; 1,86; 0,06 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 9,39, –3,29 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 351,5 (M^{+1}, 18), 350,5 (13), 349,9 (47), 245,6 (29), 245,1 (48), 148,8 (25), 147,7 (54), 147,0 (100), 132,7 (16), 73,0 (47).

Sygnały na widmach ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR pochodzące od związku **7dm**:

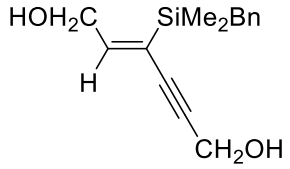
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 7,58 (s), 7,12–7,10 (m), 0,12 (s), –0,08 (s) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 138,32; 132,64; 131,46; 128,25; 127,86; 125,69; 124,44; 94,22; 92,65; 68,11; 25,75; 2,42; –0,26 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 9,48, –5,80 ppm.

(*Z*)-1,4-Difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-yn został otrzymany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.27. (*Z*)-3-(Benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol (6ee)



Wzór sumaryczny: $C_{15}H_{20}O_2Si$
Masa molowa: 260,41 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując heksa-2,4-diyn-1,6-diol (**3e**) i benzylodimetylosilan (**1e,** 2 ekw.). Otrzymano 54,7 mg produktu (**6ee**) w postaci żółtego oleju, co odpowiada 84% wydajności izolacyjnej.

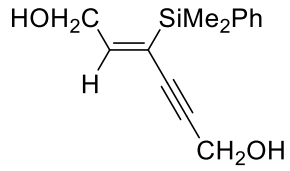
^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_H: 7,24–7,16 (m, 2H), 7,11–7,02 (m, 3H), 6,68 (t, J = 6,5 Hz, 1H), 4,33 (s, 2H), 4,14 (bs, 1H), 4,10 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 3,90 (bs, 1H), 2,32 (s, 2H), 0,17 (s, 6H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_C: 154,61; 140,37; 129,21; 128,97; 125,05; 123,52; 91,79; 87,44; 61,77; 51,21; 30,45; 30,26; 30,07; 29,87; 29,68; 29,49; 29,30; 26,1 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_{Si}: –5,53 ppm.

(*Z*)-3-(Benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.28. (*Z*)-3-(Fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol (6en)



Wzór sumaryczny: $C_{14}H_{18}O_2Si$
Masa molowa: 246,38 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując heksa-2,4-diyn-1,6-diol (**3e**) i fenylodimetylosilan (**1n**, 2 ekw.). Otrzymano 55,4 mg produktu (**6en**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 90% wydajności izolacyjnej.

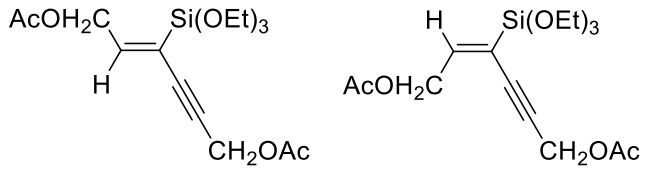
^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_H: 7,59–7,56 (m, 2H), 7,39–7,34 (m, 3H), 6,72 (t, J = 6,4 Hz, 1H), 4,31 (s, 2H), 4,11 (s, 1H), 4,00 (d, J = 6,4 Hz, 2H), 3,81 (s, 1H), 0,46 (s, 6H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_C: 155,10; 138,65; 134,57; 130,15; 128,81; 122,92; 91,90; 87,50; 62,02; 51,21; 30,46; 30,27; 30,07; 29,88; 29,69; 29,50; 29,30; –1,11 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ_{Si}: –11,16 ppm.

(*Z*)-3-(Fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diol został otrzymany, wyizolowany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.29. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-yn (6fa)



6fa **7fa**

Wzór sumaryczny: $C_{16}H_{26}O_7Si$

Masa molowa: 358,46 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiyn (**3f**) i trietoksysilan (**1a**). Otrzymano mieszaninę produktów **6fa** oraz **7fa** (odpowiadający izomer *E*) w stosunku 84:16 (**6fa**/**7fa**).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,67 (t, *J* = 6,6 Hz, 1H), 4,81 (d, *J* = 6,6 Hz, 2H), 4,73 (s, 2H), 3,81 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H), 2,00 (d, *J* = 7,0 Hz, 6H), 1,17 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,64; 170,25; 151,79; 118,91; 87,26; 85,38; 63,42; 59,25; 52,96; 20,88; 20,76; 18,12 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –65,07 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 359,4 (M^{+1}, 1), 358,4 (1), 211,7 (32), 210,7 (100), 209,6 (88), 177,5 (52), 176,6 (45), 135,6 (40), 134,6 (36), 78,8 (55).

Sygnały na widmach ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR pochodzące od związku **7fa**:

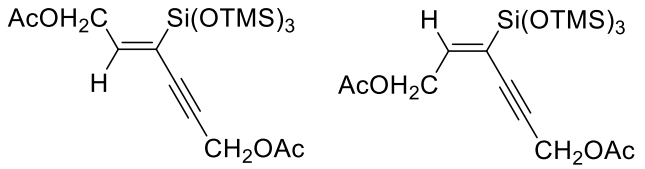
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 6,03 (t, *J* = 6,8 Hz), 4,66 (s), 3,63 (q, *J* = 7,0 Hz), 2,02 (d, *J* = 4,5 Hz), 1,15–1,12 (m) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,73; 170,22; 149,84; 141,44; 139,99; 118,16; 92,96; 83,19; 63,95; 63,72; 58,58; 52,91; 20,99; 20,62; 18,18 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –64,60 ppm.

(*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-yn został otrzymany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.30. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn (6fk)



6fk **7fk**

Wzór sumaryczny: $C_{19}H_{38}O_7Si_4$

Masa molowa: 490,85 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 1,6-diacetoksyheksa-2,4-diyn (**3f**) i tris(trimetylosiloksy)silan (**1k**). Otrzymano mieszaninę produktów **6fk** oraz **7fk** (odpowiadający izomer *E*) w stosunku 85:15 (**6fk**/**7fk**).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,61 (t, *J* = 6,7 Hz, 1H), 4,78 (t, *J* = 3,3 Hz, 4H), 2,04 (d, *J* = 5,7 Hz, 6H), 0,12 (s, 27H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,65; 170,33; 149,13; 122,65; 88,43; 84,77; 63,56; 53,13; 20,89; 20,78; 1,79; 1,69 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 10,16, –85,70 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 492,1 (M^{+1}, 1), 491,2 (1), 338,9 (43), 298,0 (50), 282,6 (26), 280,9 (77), 265,0 (23), 207,6 (60), 207,0 (38), 73,0 (100).

Sygnały na widmach ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR pochodzące od związku **7fk**:

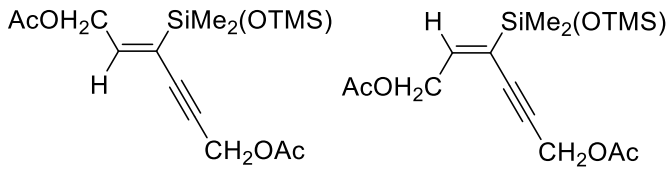
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 6,33 (t, *J* = 5,9 Hz), 2,06 (d, *J* = 1,5 Hz), 0,10 (d, *J* = 1,6 Hz) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,81; 170,28; 146,78; 122,33; 92,60; 84,02; 63,84; 52,98; 20,75; 1,66; 1,59 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 9,36; –84,03 ppm.

(*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn został otrzymany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.31. (*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn (6fm)



6fm **7fm**

Wzór sumaryczny: $C_{15}H_{26}O_5Si_2$

Masa molowa: 342,54 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 1,6-diacetoksyheksa-2,4-diyn (**3f**) i dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**). Otrzymano mieszaninę produktów **6fm** oraz **7fm** (odpowiadający izomer *E*) w stosunku 85:15 (**6fm**/**7fm**).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,60 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H), 4,78 (t, *J* = 3,3 Hz, 4H), 2,07 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 0,26 (s, 6H), 0,09 (s, 9H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,70; 170,37; 147,53; 127,58; 88,25; 86,44; 63,10; 53,08; 20,95; 20,84; 1,84; 1,25 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 10,47, –4,78 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 343,4 (M^{+1}, 1), 342,3 (1), 150,7 (41), 149,2 (59), 148,7 (36), 147,7 (66), 147,0 (37), 133,6 (39), 93,9 (100), 72,9 (36).

Sygnały na widmach ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR pochodzące od związku **7fm**:

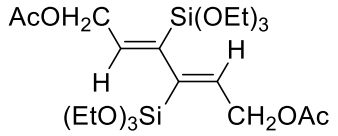
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δH: 6,23 (t, *J* = 5,9 Hz), 4,71 (s), 2,08 (d, *J* = 1,4 Hz), 0,19 (s, 1H), 0,09 (s), 0,07 (s) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,87; 170,04; 144,56; 127,49; 93,73; 84,05; 64,03; 52,28; 20,68; 1,92; 1,55 ppm.

^{29}Si NMR (79 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: 9,68, –4,45 ppm.

(*Z*)-1,6-Diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-yn został otrzymany i scharakteryzowany po raz pierwszy.

4.7.10.32. (*Z,Z*)-1,6-Diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dien (6faa)



Wzór sumaryczny: $C_{22}H_{42}O_{10}Si_2$
Masa molowa: 522,74 g/mol

Związek zsyntezowano zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie **4.7.10,** stosując 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiyn (**3f**) i trietoksysilan (**1a**, 4 ekw.). Otrzymano 116,3 mg produktu (**6faa**) w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada 89% wydajności izolacyjnej.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 6,04 (td, *J* = 6,7; 1,9 Hz, 2H), 4,76 (d, *J* = 6,6 Hz, 4H), 3,77 (qd, *J* = 7,0; 2,0 Hz, 12H), 1,99 (s, 6H), 1,15 (td, *J* = 7,0; 2,1 Hz, 18H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 170,70; 141,37; 139,95; 63,88; 58,51; 20,89; 18,04 ppm.

^{29}Si NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_{Si}: –62,32 ppm.

MS (EI) [m/z (%)]: 523,2 (M^{+1}, 1), 522,2 (2), 372,8 (24), 301,5 (23), 212,6 (54), 177,6 (93), 163,7 (59), 135,6 (59), 134,5 (54), 78,5 (100).

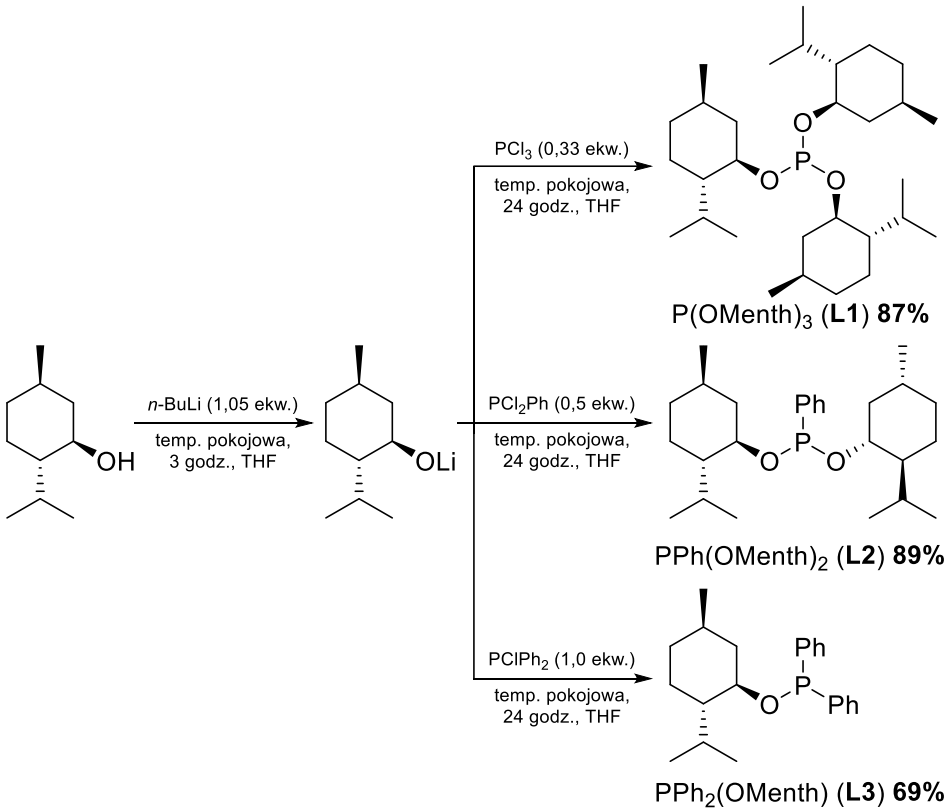
Wyniki analiz były zgodne z danymi literaturowymi [171].

5. Wyniki badań i ich omówienie

5.1. Hydrosililowanie wiązania C=O

Kompleksy metali przejściowych znajdują szerokie zastosowanie jako katalizatory procesu hydrosililowania wiązania C=O. Jednakże niewiele z opisanych w literaturze naukowej układów umożliwia efektywną redukcję zarówno aldehydów, ketonów, jak i mniej reaktywnych estrów. Mając na uwadze powyższe, w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad opracowaniem nowych kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu jako efektywnych katalizatorów procesu hydrosililowania ugrupowania C=O w szerokiej gamie związków karbonylowych (ketonów, aldehydów, estrów, enali, ynali). Wybór ligandów fosforu(III) wynikał z ich dobrze udokumentowanej roli w układach katalitycznych dla wielu przemian w chemii organicznej i metaloorganicznej [193–198]. W przypadku katalizy homogenicznej koszt liganda może stanowić istotną, a w niektórych przypadkach dominującą część całkowitego kosztu układu katalitycznego i przewyższać znacznie cenę metalu [90,199]. Wybór (–)-mentolu jako elementu strukturalnego ligandów wynikał jednocześnie z wysokiej dostępności handlowej oraz relatywnie niskiego kosztu tego naturalnie występującego związku w rozmaitych gatunkach mięt, jak również z udokumentowanych w literaturze naukowej przypadków zastosowania fragmentu mentylowego w ligandach stosowanych w katalizatorach m.in. dla reakcji Buchwalda–Hartwiga, hydroformylowania czy reakcji Suzukiego [200,201].

Prace badawcze rozpoczęto od syntezy monodentnych ligandów fosforu(III) zawierających od 1 do 3 pochodnych mentolu w strukturze. W tym celu zmodyfikowano opisaną w literaturze przez Mukaiyamę i Ikegai procedurę ich syntezy w układzie one-pot [172]. Pierwszy etap, wspólny dla syntezy wszystkich otrzymanych ligandów, stanowiła reakcja (–)-mentolu z *n*-butylolitem, w wyniku której uzyskano odpowiedni alkoholan litu. Następnie otrzymany alkoholan poddawano reakcji z trichlorkiem fosforu(III) – PCl_3, dichlorofenylofosfiną – PCl_2Ph lub chlorodifenylofosfiną – $PClPh_2$, w rezultacie wprowadzając kolejno trzy, dwie lub jedną grupę (–)-mentolową do struktury liganda. Syntezę ligandów na bazie (–)-mentolu przedstawiono na Schemacie 42.



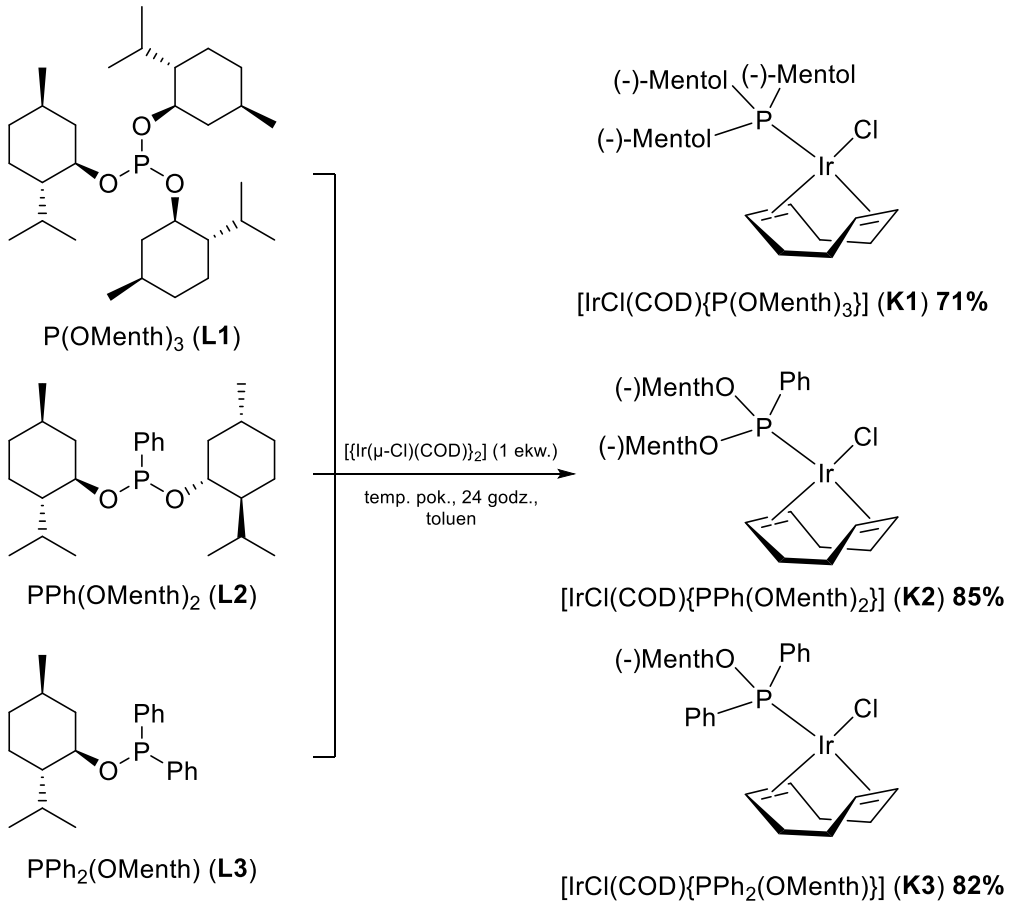
Schemat 42. Synteza ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu.

Ligandy **L1–3** z jedną, dwiema lub trzema cząsteczkami (–)-mentolu otrzymano z wydajnościami od 69% do 89% i scharakteryzowano za pomocą ^{31}P NMR. Ligand **L3** z jednym podstawnikiem –OMenth okazał się stabilny podczas filtracji przez ziemię okrzemkową (Celite® 545), umożliwiając otrzymanie produktu o wyższej czystości, podczas gdy dla ligandów **L1** i **L2** zachodziło utlenianie atomu fosforu (z +3 na +5 stopień utlenienia).

Otrzymane ligandy **L1–3** zastosowano w reakcji z dwurdzeniowym kompleksem irydu(I) – [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$], co zobrazowano na Schemacie 43. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano trzy nieopisane dotąd w literaturze kompleksy irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**K1–3**).

[IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] (**K1**) z ligandem zawierającym trzy podstawniki mentolowe okazał się dobrze rozpuszczalny w *n*-heksanie. Biorąc to pod uwagę, rozpuszczalnik ten zastosowano w izolacji **K1** poprzez krystalizację, otrzymując pomarańczowe kryształy kompleksu. Zmniejszenie liczby podstawników mentolowych do dwóch w kompleksie [IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] (**K2**) spowodowało obniżenie rozpuszczalności w *n*-heksanie. Zamiana rozpuszczalnika na *n*-pentan spowodowała poprawę rozpuszczalności kompleksu, co pozwoliło uzyskać pomarańczowo-czerwone kryształy tego związku. Kompleks z jednym podstawnikiem mentolowym w strukturze liganda (**K3**) okazał się bardzo słabo rozpuszczalny

w obu testowanych węglowodorach. Rozpuszczał się on natomiast w eterze dietylowym, z którego wykrystalizowano czerwone kryształy [IrCl(COD){PPh_2(OMenth)}].



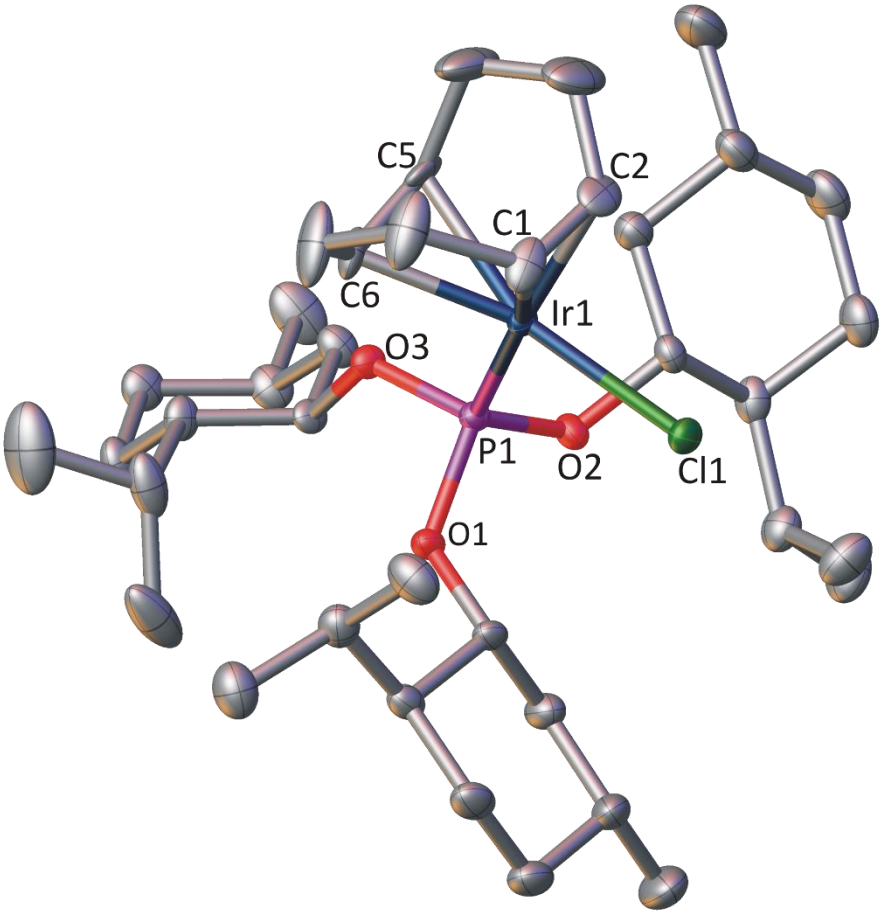
Schemat 43. Synteza kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu.

Wyizolowane w ten sposób związki **K1–3** scharakteryzowano za pomocą analizy ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P i heterojądrowej spektroskopii HSQC NMR, jak również FT-IR i analizy elementarnej. Na widmach ^{31}P NMR wszystkich kompleksów zaobserwowano przesunięcie sygnałów w stronę niższych wartości pola w porównaniu do wartości dla wolnych ligandów fosforu(III) (**L1–3**). Ponadto struktury otrzymanych kompleksów potwierdzono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej XRD (Rysunki 1–3).

Wykonane analizy rentgenostrukturalne kompleksów **K1–3** wykazały, iż centrum metaliczne w postaci atomu irydu(I) przyjmuje we wszystkich przypadkach zniekształconą geometrię płasko-kwadratową, w której ligand (Z,Z)-1,5-cyklooktadienowy (COD) zajmuje dwa miejsca koordynacyjne jako ligand chelatujący. Pozostałe dwa miejsca koordynacyjne obsadzone są przez atom chloru oraz atom fosforu liganda na bazie (–)-mentolu.

W czasie przeszukania bazy danych Cambridge Structural Database (CSD) znaleziono około 100 struktur krystalicznych podobnych kompleksów irydu z ligandem COD. Jednakże dla kompleksu **K1** z trzema podstawnikami w strukturze liganda zaobserwowano wyraźną

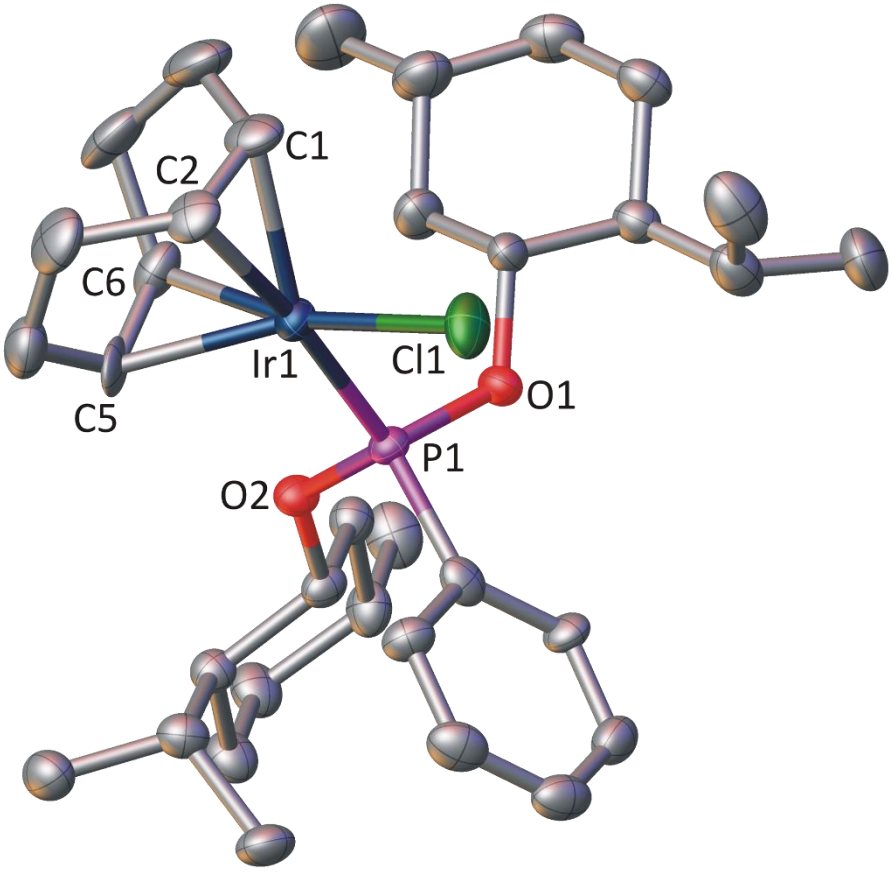
różnicę w długości wiązań podwójnych w ligandzie cyklooktadienowym, wynoszącą odpowiednio 1,376 Å (C1–C2) oraz 1,413 Å (C5–C6). W kompleksach z dwoma (**K2**) oraz jednym podstawnikiem mentolowym (**K3**) w strukturze liganda P(III) wartości długości wiązań podwójnych w ligandzie COD były zbliżone. Na podstawie uzyskanych danych strukturalnych zauważono asymetrię długości wiązań węgiel–iryd. Dla wiązań C1–Ir oraz C2–Ir obserwowano odległości w zakresie 2,198–2,246 Å, natomiast długości wiązań C5–Ir i C6–Ir były krótsze i wynosiły 2,090–2,158 Å. Wartości te są zgodne z dostępnymi w bazie danych CSD danymi strukturalnymi dla tego typu kompleksów.



*Rysunek 1. Struktura cząsteczkowa kompleksu [IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] (**K1**). Atomy wodoru pominięto dla zachowania przejrzystości. Elipsoidy przemieszczeń atomowych przedstawiono na poziomie prawdopodobieństwa 50%.*

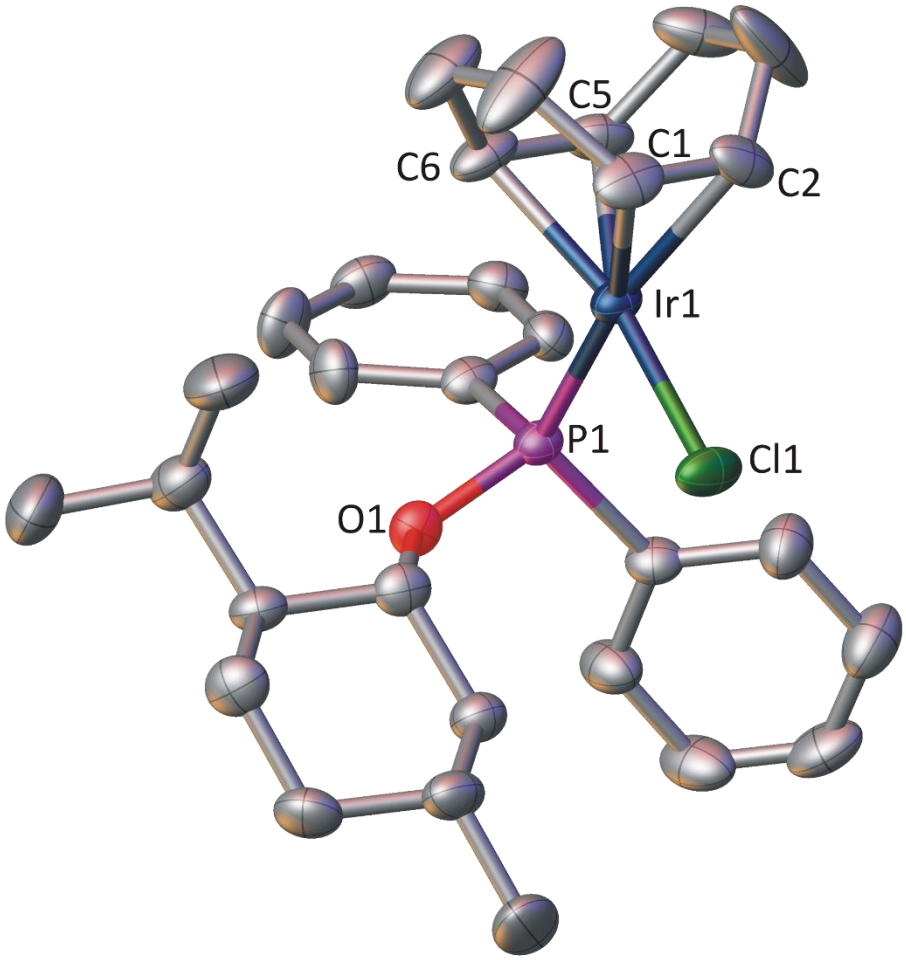
Szczególne znaczenie w kontekście przeprowadzonych badań miała długość wiązania fosfor–iryd w otrzymanych kompleksach **K1–3**, która wynosiła od 2,249 do 2,283 Å, mieszcząc się w zakresie 2,215–2,476 Å, zgodnie z danymi w bazie CSD dla innych kompleksów tego typu. Największą długość wiązania Ir–P stwierdzono dla kompleksu **K3**. W przypadku kompleksu irydu(I) z trzema podstawnikami mentolowymi w strukturze liganda fosforu(III) (**K1**) stwierdzono obecność jednej cząsteczki kompleksu w asymetrycznej części komórki

elementarnej. Struktura cząsteczki tego kompleksu stabilizowana jest przez oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe C-H···Cl. Podobnie dla kompleksu z dwoma podstawnikami mentolowymi (**K2**), w asymetrycznej części komórki elementarnej zaobserwowano jedną cząsteczkę kompleksu (Z' = 1).



*Rysunek 2. Struktura cząsteczkowa kompleksu [IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] (**K2**). Atomy wodoru pominięto dla zachowania przejrzystości. Elipsoidy przemieszczeń atomowych przedstawiono na poziomie prawdopodobieństwa 50%.*

Jedynie w monokrysztale kompleksu irydu(I) z ligandem fosforu(III) z jedną jednostką (–)-mentolu (**K3**) zaobserwowano zwiększoną liczbę cząsteczek w jednostce asymetrycznej, wynoszącą 4 (Z' = 4), co może być związane z pewną labilnością konformacyjną cząsteczki. W przypadku trzech symetrycznie niezależnych cząsteczek stwierdzono bardzo podobną konformację, jednakże czwarta cząsteczka charakteryzowała się rotacją podstawnika przy fosforze(III) wokół wiązania fosfor–iryd o około 120°. Otrzymane dane rentgenostrukturalne dla monokryształów kompleksów irydu(I) **K1–3** stanowią pierwszą w literaturze naukowej charakterystykę strukturalną tych związków.



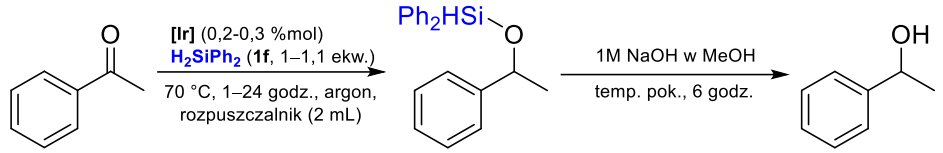
*Rysunek 3. Struktura cząsteczkowa kompleksu [IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] (**K3**). Atomy wodoru pominięto dla zachowania przejrzystości. Elipsoidy przemieszczeń atomowych przedstawiono na poziomie prawdopodobieństwa 50%.*

Następnie przeprowadzono badania katalityczne z udziałem otrzymanych kompleksów irydu(I). Na bazie doniesień literatury naukowej dotyczącej procesu hydrosililowania związków karbonylowych, reakcje hydrosililowania prowadzono dla ketonów, aldehydów oraz estrów. Jako substraty modelowe dla procesu hydrosililowania ketonów wybrano acetofenon (najprostszy keton arylowo-alkilowy) (**2a**) oraz difenylosilan (**1f**). Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Pierwsze eksperymenty przeprowadzono w 70 °C, stosując 0,2 %mol kompleksów **K1–3** przy równomolowym stosunku ketonu do silanu. Jako rozpuszczalnik zastosowano toluen, którego używano również do syntezy kompleksów irydu(I). Po 24 godzinach prowadzenia reakcji dla wszystkich trzech kompleksów zaobserwowano konwersję acetofenonu na poziomie 96–99% oraz 89–92% wydajności uzyskanego eteru sililowego (**4a**). Zaobserwowano również powstawanie produktu ubocznego – eteru sililowo-enolowego w ilości 7–9%. Najlepszy wynik (Tabela 2, Lp. 3) odnotowano przy zastosowaniu kompleksu

irydu(I) **K3** z jednym podstawnikiem mentolowym w strukturze liganda, stąd dalsze prace nad doborem parametrów reakcji kontynuowano z użyciem tego katalizatora.

*Tabela 2. Badania aktywności katalizatorów Ir(I) (**K1–3**) w reakcji hydrosililowania acetofenonu (**2a**) difenylosilanem (**1f**).*



2a **4a** **5a**

Lp.	[Ir]	[2a]:[1f] [mol]	Rozp.	Czas [godz.]	Konwersja 2a [%]	Wydajność 4a (5a) [%]
1	0,2 %mol **K1**	1:1	toluen	24	96	89
2	0,2 %mol **K2**	1:1	toluen	24	97	88
3	0,2 %mol **K3**	1:1	toluen	24	99	92
4[a]	0,2 %mol **K3**	1:1	toluen	24	85	83
5[b]	0,2 %mol **K3**	1:1	toluen	24	86	82
6[c]	0,2 %mol **K3**	1:1	toluen	24	100	83
7	0,2 %mol **K3**	1:1	bez rozp.	24	100	80
8	0,2 %mol **K3**	1:1	THF	24	97	91
9	0,2 %mol **K3**	1:1	*n*-heksan	4	99	90
10	0,2 %mol **K3**	1:1	toluen	4	99	94
11	0,3 %mol **K3**	1:1,1	toluen	2	100	99 (88)
12	0,3 %mol **K1**	1:1,1	toluen	1	100	94 (82)
13	0,3 %mol **K2**	1:1,1	toluen	1	100	95 (83)

Wszystkie reakcje prowadzono przy użyciu 1 mmol acetofenonu (**2a**). Konwersję ketonu **2a** oraz wydajność powstającego eteru sililowego **4a** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. Wydajności izolacyjne powstającego 1-fenyloetanolu (**5a**) podano w nawiasach.

[a]Reakcja w temperaturze pokojowej. [b]Reakcja w 50 °C. [c]1 mL toluenu.

Pierwszym testowanym parametrem była temperatura prowadzenia procesu. Jej obniżenie z 70 do 50 °C lub do temperatury pokojowej skutkowało niższą konwersją acetofenonu oraz wydajnością produktu **4a** (Tabela 2, Lp. 4 i 5). Niższa temperatura wpływała na mniejszy udział produktu ubocznego (2–5%) w mieszaninie poreakcyjnej.

Przeprowadzono również testy katalityczne z zastosowaniem innych mediów reakcyjnych: tetrahydrofuranu oraz *n*-heksanu. Otrzymane wyniki były bardzo zbliżone do reakcji w toluenie, zarówno pod względem konwersji ketonu **2a**, jak i wydajności powstającego eteru sililowego (Tabela 2, Lp. 8 i 9). Podjęto również próbę hydrosililowania bez użycia rozpuszczalnika, co pozwoliło uzyskać pełną konwersję acetofenonu (**2a**), jednak znacznie

niższą wydajność eteru sililowego (**4a**, 80%) wynikającą z tworzenia się konkurencyjnego produktu – eteru sililowo-enolowego (20%) (Tabela 2, Lp. 7). Podobną tendencję zauważono przy zmianie stężenia reagentów w rozpuszczalniku (stosując 1 mL toluenu zamiast standardowych 2 mL) (Tabela 2, Lp. 6). Do dalszych eksperymentów wybrano toluen (2 mL), także ze względu na wysoką temperaturę wrzenia przekraczającą temperaturę prowadzenia procesu.

Kolejnymi testowanymi parametrami reakcji były stosunek molowy difenylosilanu (**1f**) do acetofenonu (**2a**) oraz stężenie katalizatora. Zastosowanie 10% nadmiaru silanu w stosunku do ketonu pozwoliło na skrócenie czasu reakcji z 24 do 2 godzin, przy niemalże pełnej konwersji ketonu **2a** oraz wydajności 94% (Tabela 2, Lp. 10). Zachowanie 10% nadmiaru silanu do ketonu, przy jednoczesnym zwiększeniu stężenia stosowanego katalizatora **K3** z 0,2 do 0,3 %mol, skróciło czas reakcji do 1 godziny i jednocześnie pozwoliło uzyskać pełną konwersję acetofenonu (**2a**), a także praktycznie ilościową wydajność 99% produktu **4a** (Tabela 2, Lp. 11). Te same warunki procesu zastosowano dla reakcji katalizowanych kompleksami **K1** i **K2**. Podobnie i w tym przypadku zaobserwowano pełną konwersję ketonu **2a** oraz produkt **4a** odpowiednio z wydajnością 94 i 95% po 1 godzinie prowadzenia procesu (Tabela 2, Lp. 12 i 13). Dla eksperymentów w tych warunkach z użyciem kompleksów **K1–3** (Tabela 2, Lp. 11–13) przeprowadzono hydrolizę zasadową otrzymanego eteru sililowego **4a**. Następnie, metodą chromatografii kolumnowej, wyizolowano otrzymany alkohol drugorzędowy – 1-fenyloetanol (**5a**) z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi 82–88% (Tabela 2, Lp. 11–13).

Przeprowadzone badania wstępne na modelowej reakcji hydrosililowania acetofenonu (**2a**) przy użyciu difenylosilanu (**1f**), stosując kompleksy irydu(I) z ligandami na bazie (–)-mentolu **K1–3**, doprowadziły do określenia warunków reakcji umożliwiających znaczne skrócenie czasu jej prowadzenia przy zachowaniu wysokiej wydajności i selektywności finalnego produktu. Do dalszych eksperymentów dla hydrosililowania szerokiej palety ketonów (**2b–p**) przyjęto następujące parametry:

- Temperatura prowadzenia reakcji: 70 °C;
- Stosunek molowy keton:silan = 1:1,1;
- 0,3 %mol katalizatora **K1–3**;
- Medium reakcyjne: toluen (2 mL).

Zbadano następujące ketony: keton 2-naftylowo-metylowy (**2j**), fluorowcopochodną diarylowego ketonu – benzofenonu (**2k**), symetryczne i niesymetryczne ketony dialkilowe (**2n–p**), jak również pochodne acetofenonu (**2b–i**) z podstawnikami w pierścieniu

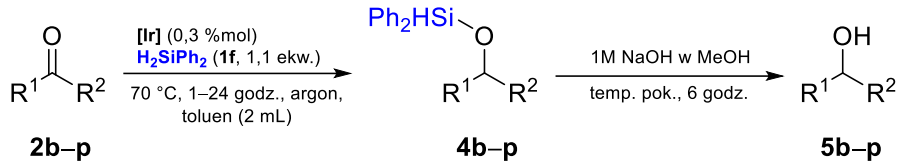
aromatycznym w różnych pozycjach: metylowymi (**2b–c**), metoksylowym (**2d**), fenylowym (**2e**), atomami halogenów (**2f–i**) oraz innymi grupami funkcyjnymi, tj. grupą nitrylową (**2l**) oraz estrową (**2m**). Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 3.

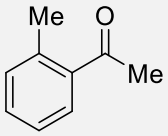
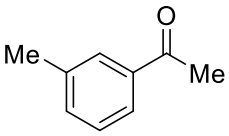
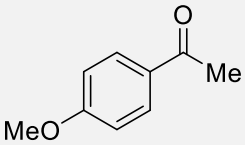
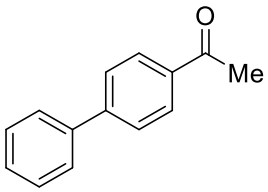
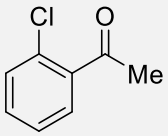
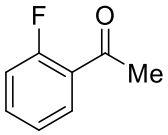
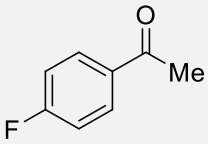
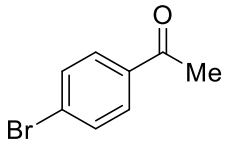
Dla pochodnych acetofenonu z podstawnikiem metylowym w pozycji *orto*- lub *meta*- (**2b–c**, Tabela 3, Lp. 1–6) oraz z grupą fenylową (**2e**, Tabela 3, Lp. 10–12), metoksylową (**2d**, Tabela 3, Lp. 7–9) lub estrową (**2m**, Tabela 3, Lp. 34–36) w pozycji *para*- zaobserwowano wysoką wydajność i selektywność powstającego eteru sililowego **4**, jak również bardzo dobre wydajności izolacyjne odpowiednich drugorzędowych alkoholi **5**.

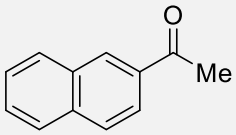
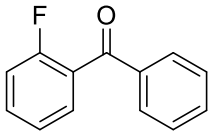
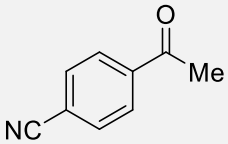
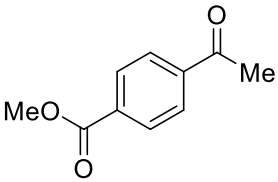
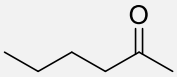
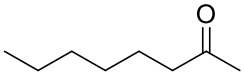
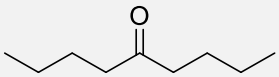
Wysokie wartości konwersji ketonu **2** oraz wydajności powstającego eteru sililowego **4** zauważono również dla niesymetrycznych ketonów dialifatycznych – 2-heksanonu (**2n**) i 2-oktanonu (**2o**) oraz symetrycznego 5-nonanonu (**2p**) (Tabela 3, Lp. 37–45). W przypadku kompleksów **K1** i **K2** zaobserwowano znaczne obniżenie selektywności (Tabela 3, Lp. 37–38 i 40–41), natomiast dla symetrycznego ketonu zdecydowanie niższą aktywność katalityczną wykazał kompleks **K2** (Tabela 3, Lp. 43–45). Również w przypadku hydrosililowania 5-nonanonu (**2**p) do uzyskania wysokich wartości konwersji ketonu niezbędne było prowadzenie reakcji znacznie dłużej w porównaniu do niesymetrycznych ketonów dialifatycznych **2n** i **2o** (Tabela 3, Lp. 37–45).

Wszystkie przetestowane katalizatory wykazały wysoką tolerancję wobec atomów halogenów obecnych w pierścieniu aromatycznym pochodnych acetofenonu: fluoru (**2g–h**), chloru (**2f**) oraz bromu (**2i**) (Tabela 3, Lp. 13–24). Dla *para*-podstawionych ketonów **2h–i** nie zaobserwowano wpływu podstawników halogenowych o umiarkowanym charakterze elektronoakceptorowym na proces hydrosililowania. W przypadku reagentów mających podstawniki w pozycji *orto*-, tj. dla 2'-chloroacetofenonu (**2f**) i 2'-fluoroacetofenonu (**2g**), odnotowano spadek aktywności katalitycznej dla kompleksu **K3** (Tabela 3, Lp. 15, 18). Otrzymane rezultaty mogą wynikać z większej zawady sterycznej atomu chloru lub fluoru w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karbonylowej, przy możliwym dodatkowym udziale efektów indukcyjnego i mezomerycznego tych podstawników w pierścieniu aromatycznym.

*Tabela 3. Hydrosililowanie ketonów (**2b–2p**) katalizowane kompleksami irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**K1–3**)*



Lp.	Keton (2b–p)		Kat.	Czas [godz.]	Konwersja 2 [%]	Wydajność 4 (5) [%]
1		2b	K1	2	100	98 (90)
2			K2	2	100	99 (91)
3			K3	1,5	100	95 (84)
4		2c	K1	2	98	95 (85)
5			K2	2	100	94 (82)
6			K3	2	100	98 (91)
7		2d	K1	3	100	94 (87)
8			K2	3	100	95 (85)
9			K3	2	99	97 (90)
10		2e	K1	8	100	96 (89)
11			K2	6	100	97 (90)
12			K3	6	99	98 (94)
13		2f	K1	24	100	90 (82)
14			K2	24	100	92 (80)
15			K3	18	90	77 (69)
16		2g	K1	2	100	92 (85)
17			K2	2	100	94 (88)
18			K3	1,5	98	89 (80)
19		2h	K1	3	100	94 (85)
20			K2	3	100	96 (86)
21			K3	2	100	96 (88)
22		2i	K1	1,5	98	92 (83)
23			K2	1,5	100	89 (80)
24			K3	1,5	100	90 (81)

Lp.	Keton (2b–p)		Kat.	Czas [godz.]	Konwersja 2 [%]	Wydajność 4 (5) [%]
25		**2j**	**K1**	24	99	84 (78)
26			**K2**	24	99	81 (75)
27			**K3**	24	99	82 (77)
28		**2k**	**K1**	24	99	96 (90)
29			**K2**	24	96	90 (86)
30			**K3**	24	99	98 (90)
31		**2l**	**K1**	24	70	64 (55)
32			**K2**	24	67	59 (51)
33			**K3**	24	74	70 (63)
34		**2m**	**K1**	8	95	86 (80)
35			**K2**	8	97	87 (82)
36			**K3**	8	100	93 (87)
37		**2n**	**K1**	6	100	91
38			**K2**	6	100	88
39			**K3**	3	100	91
40		**2o**	**K1**	6	98	75 (50)
41			**K2**	6	98	79 (44)
42			**K3**	4	99	88 (61)
43		**2p**	**K1**	18	100	97 (86)[a]
44			**K2**	24	90	84 (80)[a]
45			**K3**	18	100	94 (85)[a]

Reakcje prowadzono przy użyciu 1 mmol ketonu **2b–p** oraz 1,1 mmol difenylosilanu **1f.** Konwersję ketonów **2b–p** oraz wydajność powstającego eteru sililowego **4** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. Wydajności izolacyjne alkoholi drugorzędowych **5** podano w nawiasach. [a]Wydajności izolacyjne eterów sililowych **4**.

Podobny wpływ czynnika sterycznego zauważono również dla bardziej zatłoczonej fluoropochodnej benzofenonu **2k**. Wysoka zawada steryczna wynikająca z obecności dwóch pierścieni fenylowych oraz obecności atomu halogenu w pozycji *orto*- w stosunku do grupy

C=O wiązała się z koniecznością wydłużenia czasu reakcji do 24 godzin w celu uzyskania wysokich wydajności eteru sililowego **4k** (Tabela 3, Lp. 28–30). Obserwacja ta wskazuje na znacznie wolniejszy przebieg reakcji hydrosililowania dla bardziej zatłoczonych *orto*-podstawionych ketonów diarylowych.

W przeprowadzonych badaniach zauważono również wpływ bardziej rozbudowanego podstawnika aromatycznego w strukturze ketonu 2-naftylowo-metylowego (**2j**) na aktywność katalityczną kompleksów **K1–3**. Dla uzyskania porównywalnych do reakcji hydrosililowania acetofenonu (**2a**) wartości konwersji ketonu o większym zatłoczeniu wokół grupy karbonylowej **2j** wymagane było prowadzenie reakcji przez 24 godziny, niezależnie od zastosowanego kompleksu (Tabela 3, Lp. 25–27). Jednocześnie uzyskano znacznie niższe wydajności eteru sililowego **4j**, obserwując powstawanie prawie 20% produktu ubocznego (eteru enolowo-sililowego). Wyniki te mogą wskazywać, iż większa zawada steryczna podstawnika naftylowego w porównaniu z fenylowym może spowalniać pożądaną redukcję ugrupowania C=O, zwiększając udział konkurencyjnej reakcji.

Najniższą aktywność katalityczną kompleksów **K1–3** zaobserwowano w reakcji hydrosililowania 4-acetylobenzonitrylu (**2l**). Obecność silnie elektronoakceptorowej grupy nitrylowej w pozycji *para*- w pierścieniu aromatycznym pochodnej acetofenonu wyraźnie wpłynęła na obniżenie konwersji **2l**. Obserwacja ta może wynikać zarówno z właściwości elektronowych grupy –CN, jak również z możliwości koordynacji obecnego w niej atomu azotu do centrum metalicznego w kompleksach **K1–3**. We wszystkich przypadkach zaobserwowano jednak wysoką selektywność pożądanego eteru sililowego **4l** (Tabela 3, Lp. 31–33). Najlepszy wynik odnotowano dla kompleksu z jednym (–)-mentolem w strukturze liganda fosforu(III) kompleksu irydu(I) (**K3**) (Tabela 3, Lp. 33).

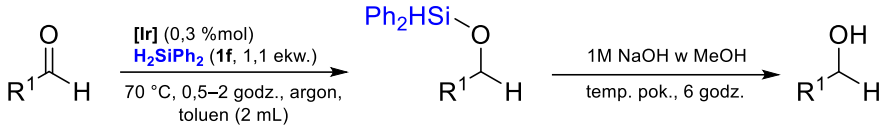
Ponadto, z uwagi na obecność centrów chiralności w grupie mentolowej, sprawdzono możliwość indukcji asymetrycznej procesu hydrosililowania dla prochiralnych ketonów (**2a–m**, **o**). W tym celu wyizolowane alkohole drugorzędowe (**5a**–**m**, **o**) poddano analizie, przy użyciu chromatografu gazowego wyposażonego w kolumnę *EnantioSELECT*® z chiralnym wypełnieniem, dedykowaną do rozdziału chiralnych alkoholi i amin, w celu określenia nadmiaru enancjomerycznego. Maksymalny nadmiar enancjomeryczny (ee) zaobserwowano dla produktu hydrosililowania 4'-metoksyacetofenonu (**2d**) w obecności kompleksu **K3** z jednym podstawnikiem mentolowym w strukturze liganda, wynoszący 12%**.** W większości przypadków obserwowano mieszaninę racemiczną obu enancjomerów. Z uwagi na doniesienia literaturowe dotyczące pozytywnego wpływu obniżenia temperatury na indukcję asymetryczną w procesie hydrosililowania ketonów, przeprowadzono również eksperymenty

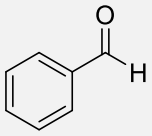
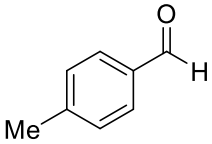
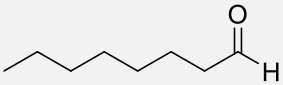
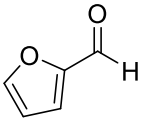
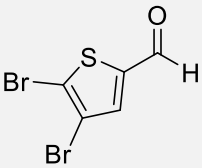
w 0 oraz –30 °C. Nie zaobserwowano jednak poprawy nadmiaru enancjomerycznego, co może wynikać ze zbyt dużej odległości centrów stereogenicznych obecnych w strukturze (–)-mentolu od atomu irydu oraz swobody konformacyjnej tych podstawników. Innym elementem, który może wpływać na niskie wartości nadmiarów enancjomerycznych, jest monodentna struktura ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu, która w badanych układach mogła sprzyjać tworzeniu się mniej sztywnego i słabiej zdefiniowanego otoczenia wokół centrum metalicznego kompleksów **K1–3**. Jednoznaczne określenie przyczyny obserwowanych niskich nadmiarów enancjomerycznych otrzymanych produktów hydrosililowania prochiralnych ketonów wymagałoby jednak przeprowadzenia dodatkowych badań mechanistycznych.

Równolegle do prac w zakresie hydrosililowania ketonów przeprowadzono badania nad redukcją aldehydów (benzaldehydu (**2q**), 4-metylobenzaldehydu (**2r**), oktanalu (**2s**) oraz dwóch heterocyklicznych aldehydów – furfuralu (**2t**) oraz 4,5-dibromotiofen-2-karbaldehydu (**2u**)). Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 4.

Wszystkie eksperymenty hydrosililowania aldehydów w obecności kompleksów **K1–3** prowadzono w warunkach wcześniej wyznaczonych dla redukcji acetofenonu (**2a**). W przypadku benzaldehydu (**2q**), jego *para*-metylowej pochodnej (**2r**) oraz alifatycznego oktanalu (**2s**) zaobserwowano pełną konwersję aldehydu w większości przypadków po jednej godzinie, otrzymując bardzo wysokie wydajności odpowiedniego eteru sililowego **4**. Dla aldehydów zawierających w strukturze heterocykliczny furan (**2t**) lub 4,5-dibromotiofen (**2u**) do osiągnięcia pełnej konwersji substratu niezbędne było wydłużenie czasu prowadzenia reakcji do 2 godzin. Ponadto dla hydrosililowania 4,5-dibromotiofen-2-karbaldehydu zaobserwowano znaczny spadek wydajności powstającego eteru sililowego **4u** dla kompleksów irydu(I) z trzema lub dwoma podstawnikami mentolowymi (**K1**–**2**).

*Tabela 4. Hydrosililowanie aldehydów **2q–2u** katalizowane kompleksami irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**K1–3**)*



Lp.	Aldehyd (2q–u)		Kat.	Czas [godz.]	Konwersja 2 [%]	Wydajność 4 (5) [%]
1		2q	K1	1	100	98 (89)
2			K2	1	100	96 (86)
3			K3	0,5	100	98 (91)
4		2r	K1	1	100	98 (90)
5			K2	1	100	98 (88)
6			K3	1	100	99 (86)
7		2s	K1	1	100	95 (62)
8			K2	1	100	98 (65)
9			K3	1	100	93 (57)
10		2t	K1	2	100	91 (84)
11			K2	2	100	94 (83)
12			K3	2	100	99 (86)
13		2u	K1	2	98	85 (77)
14			K2	2	99	88 (80)
15			K3	2	100	94 (85)

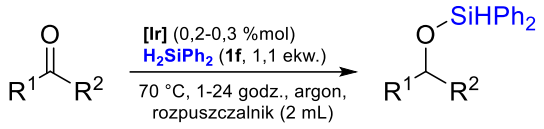
Reakcje prowadzono przy użyciu 1 mmol aldehydu **2q–u** oraz 1,1 mmol difenylosilanu **1f.** Konwersję aldehydu (**2q–u**) oraz wydajność powstającego eteru sililowego (**4**) wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. Wydajności izolacyjne alkoholu pierwszorzędowego **5** podano w nawiasach.

Przeprowadzono również eksperymenty mające na celu ocenę wpływu podstawników (–)-mentolowych w ligandach kompleksów **K1–3** na efektywność hydrosililowania aldehydów i ketonów. W tym celu jako katalizatory reakcji hydrosililowania aldehydów i ketonów zastosowano prekursor otrzymywanych w pracy kompleksów – $[\{Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)\}_2]$, jak również analogi kompleksów **K1–3** z ligandem trifenylofosfinowym – $[IrCl(COD)\{PPh_3\}]$ (**K4**) oraz trifenylofosforynowym – $[IrCl(COD)\{P(OPh)_3\}]$ (**K5**). We wszystkich reakcjach zastosowano parametry wyznaczone dla kompleksów **K1–3**.

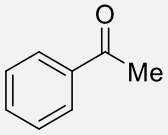
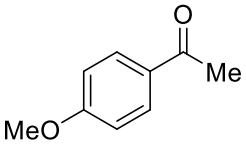
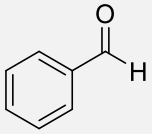
Testy katalityczne dla dwurdzeniowego kompleksu irydu(I) – [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] przeprowadzono dla acetofenonu (**2a**), 2'-metyloacetofenonu (**2b**) oraz 2'-fluoroacetofenonu (**2g**). Zarówno pod względem konwersji ketonu **2**, jak również selektywności do odpowiedniego eteru sililowego **4**, aktywność katalityczna dwurdzeniowego kompleksu irydu(I) była znacznie niższa w porównaniu do kompleksów irydu(I) z ligandami fosforu(III) na bazie (–)-mentolu (**K1–3**). W przypadku hydrosililowania pochodnych acetofenonu (**2b**, **g**) nie zaobserwowano pełnej konwersji związku karbonylowego po 24 godzinach, nawet przy podwojeniu ilości zastosowanego katalizatora (0,6 %mol).

Aktywność kompleksu irydu(I) z ligandem trifenylofosfinowym (**K4**) sprawdzono w reakcji hydrosililowania acetofenonu (**2a**) oraz benzaldehydu (**2q**), natomiast kompleksu irydu(I) z ligandem trifenylofosforynowym (**K5**) w reakcji hydrosililowania acetofenonu (**2a**) oraz 4'-metoksyacetofenonu (**2d**). Wyniki przedstawiono w Tabeli 5. W przypadku hydrosililowania acetofenonu (**2a**), w obecności kompleksu z ligandem trifenylofosfinowym **K4**, po 4 godzinach reakcji zaobserwowano niższą konwersję ketonu w porównaniu do reakcji katalizowanej kompleksami **K1–3** (Tabela 5, Lp. 1). Ponadto zaobserwowano znaczący wzrost ilości powstającego w reakcji produktu ubocznego – eteru sililowo-enolowego (ok. 20%). W przypadku zastosowania kompleksu **K5** uzyskano wysoką wydajność konwersji acetofenonu (**2a**), przy jednoczesnym wzroście ilości produktu ubocznego w porównaniu do reakcji w obecności **K4** (41% eteru enolowo-sililowego) (Tabela 5, Lp. 2). Podobne obserwacje dotyczyły reakcji hydrosililowania 4'-metoksyacetofenonu (**2d**), dla którego otrzymano niższe wartości konwersji ketonu oraz wydajności powstającego eteru sililowego **4d** w porównaniu do reakcji katalizowanych kompleksami **K1–3** (Tabela 5, Lp. 3). Dla reakcji hydrosililowania benzaldehydu katalizowanej kompleksem **K4** odnotowano znacznie niższą wydajność przy dłuższym czasie prowadzenia reakcji (Tabela 5, Lp. 4). Rezultaty uzyskane dla reakcji hydrosililowania aldehydów i ketonów w obecności dwurdzeniowego kompleksu irydu(I) – [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] oraz kompleksów [IrCl(COD){PPh$_3$}] (**K4**) i [IrCl(COD){P(OPh)$_3$}] (**K5**) potwierdziły, iż obecność podstawników (–)-mentolowych w strukturze ligandów fosforu(III) ma istotny wpływ na wysoką aktywność katalityczną kompleksów **K1–3** w katalitycznej redukcji związków karbonylowych silanami.

*Tabela 5. Hydrosililowanie aldehydów i ketonów katalizowane kompleksami irydu(I) z ligandem trifenylofosfinowym (**K4**) lub trifenylofosforynowym (**K5**).*



2a, d, q → **4a, d, q**

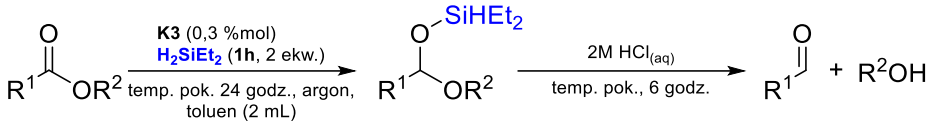
Lp.			Kat.	Czas [godz.]	Konwersja 2 [%]	Wydajność 4 [%]
1		**2a**	**K4**	1	88	72
2			**K5**	1	95	58
3		**2d**	**K5**	8	88	71
4		**2q**	**K4**	4	70	70

Reakcje prowadzono przy użyciu 1 mmol związku **2a**, **d**, **q** oraz 1,1 mmol difenylosilanu **1f.** Konwersję związków karbonylowych (**2a**, **d**, **q**) oraz wydajność powstających eterów sililowych **4** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS.

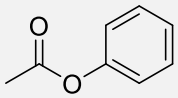
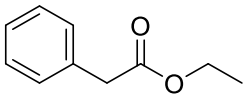
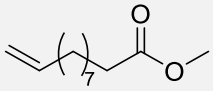
Kolejny etap badań stanowiło przejście do bardziej wymagających pod względem redukcji związków – estrów oraz α,β-nienasyconych związków karbonylowych, posiadających dodatkowe, sprzężone z grupą karbonylową wiązanie podwójne lub potrójne węgiel–węgiel. Do dalszych badań nad procesem hydrosililowania wymienionych grup substratów jako katalizator wytypowano kompleks irydu(I) **K3** z jednym podstawnikiem (–)-mentolowym. Wybór ten wynikał z zaobserwowanej najwyższej aktywności katalitycznej tego kompleksu w procesie hydrosililowania aldehydów i ketonów.

W Tabeli 6 przedstawiono wyniki hydrosililowania estrów: octanu fenylu (**1x**), fenyloctanu etylu (**1y**) oraz 10-undecenianu metylu (**1z**).

*Tabela 6. Hydrosililowanie estrów **2x–z** katalizowane kompleksem irydu(I) **K3***



2x–z **4x–z** **5x–z**

Lp.	Ester (2x–z)		Konwersja 2 [%]	Wydajność 4 (5) [%]
1		**2x**	99	97 (83)[a]
2		**2y**	98	96 (87)
3		**2z**	98	92 (80)

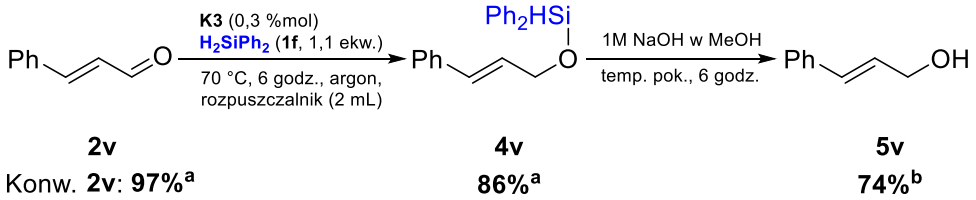
Reakcje prowadzono przy użyciu 1 mmol związków **2x–z** oraz 2 mmol dietylosilanu **1h.** Konwersję estrów **2x–z** oraz wydajność powstającego eterów sililowych **4x–z** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. Wydajności izolacyjne aldehydów **5** podano w nawiasach. [a]Wydajność izolacyjna eteru sililowego **4x**.

Wstępne wyniki testów katalitycznych potwierdziły, iż hydrosililowanie estrów stanowi większe wyzwanie z uwagi na obecność dodatkowego atomu tlenu związanego z grupą karbonylową. W konsekwencji atom węgla grupy karbonylowej cechuje się niższą elektrofilowością w porównaniu do analogicznego atomu C w aldehydach i ketonach. Stosując difenylosilan (**1f**) jako źródło Si–H , nie zaobserwowano powstawania odpowiedniego eteru sililowego **4** w reakcjach hydrosililowania octanu fenylu (**1x**), fenyloctanu etylu (**1y**) oraz 10-undecenianu metylu (**1z**). Mając to na uwadze, postanowiono zmienić silan na mniej sterycznie zatłoczony dietylosilan (**1h**). Zabieg ten umożliwił uzyskanie bardzo wysokich konwersji estrów **2x**–**z** (Tabela 6, Lp. 1–3), a także obniżenie temperatury prowadzenia reakcji z 70 °C do temperatury pokojowej bez zmian w wydajności produktu **4**. W wyniku hydrolizy kwasowej w 2-molowym wodnym roztworze HCl jako produkt redukcji katalitycznej estrów na drodze hydrosililowania zaobserwowano aldehyd **5**, odpowiadający fragmentowi cząsteczki estru pochodzącemu od kwasu karboksylowego. Ponadto w reakcji hydrosililowania 10-undecenianu metylu (**2z**) nie zaobserwowano powstawania produktów hydrosililowania terminalnego wiązania podwójnego węgiel–węgiel (Tabela 6, Lp. 3), co wskazuje na wysoką chemoselektywność procesu katalizowanego kompleksem **K3**.

W celu potwierdzenia tej hipotezy w ramach realizowanych badań przeprowadzono dodatkowe eksperymenty hydrosililowania α,β-nienasyconych aldehydów ze sprzężonym

z grupą karbonylową wiązaniem podwójnym węgiel–węgiel – aldehydem cynamonowym (**2v**, enal) oraz potrójnym węgiel–węgiel – aldehydem fenylopropargilowym (**2w**, ynal).

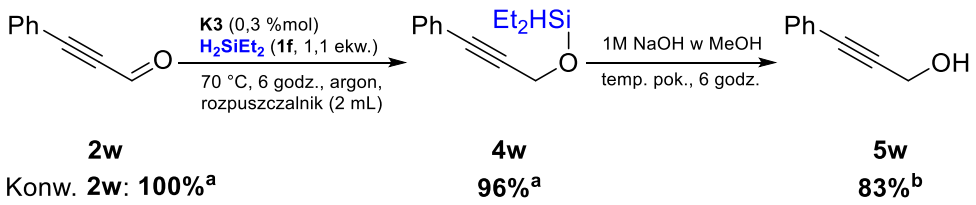
W przypadku aldehydu cynamonowego (**1v**) możliwe było zastosowanie warunków reakcji dobranych dla procesów hydrosililowania aldehydów i ketonów, w tym difenylosilanu (**1f**) jako źródła Si–H (Schemat 44). Badania ^{1}H oraz ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej nie potwierdziły redukcji obecnego w strukturze wiązania podwójnego węgiel–węgiel.



*Schemat 44. Reakcja chemoselektywnego hydrosililowania aldehydu cynamonowego (**2v**) w obecności kompleksu irydu(I) z ligandem na bazie (–)-mentolu **K3***

*[a]Wyznaczono na podstawie analizy GC-MS. [b]Wydajność izolacyjna alkoholu pierwszorzędowego **5v**.*

Hydrosililowanie aldehydu fenylopropargilowego (**2w**), podobnie jak w przypadku estrów, wymagało zastosowania bardziej aktywnego dietylosilanu (**1h**), a reakcję prowadzono w podwyższonej temperaturze 70 °C. Otrzymano pełną konwersję ynalu, jak również bardzo wysoką wydajność eteru sililowego (**4w**), co przedstawiono na Schemacie 45.



*Schemat 45. Reakcja chemoselektywnego hydrosililowania aldehydu fenylopropargilowego (**2w**) w obecności kompleksu irydu(I) z ligandem na bazie (–)-mentolu **K3***

*[a]Wyznaczono na podstawie analizy GC-MS. [b]Wydajność izolacyjna alkoholu pierwszorzędowego **5w**.*

Ponownie analiza widm ^{1}H oraz ^{13}C NMR potwierdziła, iż w czasie reakcji hydrosililowania nie zaobserwowano addycji silanu do wiązania wielokrotnego węgiel–węgiel.

Na podstawie wyników uzyskanych dla 10-undecenianu metylu (**2z**), aldehydu cynamonowego (**1v**) oraz aldehydu fenylopropargilowego (**2w**), stwierdzono, iż kompleks irydu(I) z jednym podstawnikiem mentolowym w strukturze liganda fosforu(III) (**K3**) katalizuje w sposób chemoselektywny proces hydrosililowania, prowadząc do redukcji ugrupowania karbonylowego, przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych wiązań wielokrotnych węgiel–węgiel w strukturze.

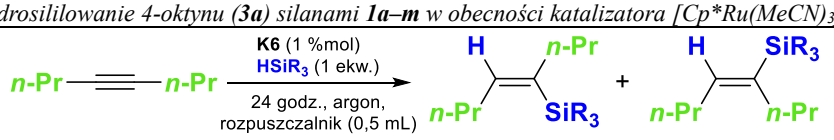
5.2. Anty-hydrosililowanie wiązania potrójnego węgiel–węgiel w symetrycznych wewnętrznych alkinach oraz 1,3-diynach

Druga część badań przeprowadzonych w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczyła katalitycznego anty-hydrosililowania wewnętrznych wiązań potrójnych węgiel–węgiel w alkinach oraz 1,3-diynach. Bazując na doniesieniach literaturowych, w niniejszych badaniach postanowiono zastosować katalizator [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**). Uwagę skupiono na syntezie zdecydowanie mniej typowych oraz trudniejszych do uzyskania produktów anty-addycji silanów do wiązań potrójnych węgiel–węgiel. W ramach analizy literatury naukowej z zakresu anty-hydrosililowania zauważono brak uniwersalnej metody syntezy związków krzemoorganicznych zawierających różne grupy sililowe podatne na dalszą funkcjonalizację, jak również ograniczony zakres stosowanych wewnętrznych alkinów. Dla 1,3-diynów w literaturze obecnych jest zaledwie kilka prac dotyczących anty-hydrosililowania.

W pierwszej kolejności przeprowadzono szereg eksperymentów dla symetrycznych wewnętrznych alkinów – dialkilowego 4-oktynu (**3a**) oraz diarylowego difenyloacetylenu (**3b**), w celu opracowania spójnej strategii przewidywania oraz kontroli selektywności pomiędzy syn- a anty-addycją. Zrozumienie tego procesu było kluczowe w perspektywie rozszerzenia badań o bardziej wymagające 1,3-diyny, posiadające dwa sprzężone wiązania potrójne węgiel–węgiel w strukturze.

Eksperymenty przeprowadzone dla hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) w obecności [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) potwierdziły, iż w wyniku szczegółowego doboru warunków reakcji kompleks ten można skutecznie zastosować jako katalizator anty-addycji szerokiego spektrum silanów (**1a**–**m**), co przedstawiono w Tabeli 7.

*Tabela 7. Hydrosililowanie 4-oktynu (**3a**) silanami **1a–m** w obecności katalizatora [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**).*



3a — anty-addycja **6aa–am** — syn-addycja **7aa–am**

HSiR$_3$		MeCN		DCM		THF	
		Temperatura (°C)					
		20	100	20	100	20	100
HSi(OEt)$_3$	1a	**6aa**, 78%[a]	**6aa**, 50%[a]	**6aa**, 96%[a]	**6aa**, 88%	**6aa**, 93%	**6aa**, 89%
HSi(OEt)$_2$Me	1b	**6ab**, 83%	**6ab**, 54%	**6ab**, 96%	**6ab**, 95%	**6ab**, 97%	**6ab**, 98%
HSi(OEt)Me$_2$	1c	**6ac**, 81%	**6ac**, 89%	**6ac**, 97%	**6ac**, 95%	**6ac**, 100%	**6ac**, 95%
HSi(OMe)$_3$	1d	**6ad**, 60%	**7ad**, 53%	**6ad**, 96%	**6ad**, 96%	**6ad**, 98%	**6ad**, 95%
HSiMe$_2$Bn	1e	**6ae**, 60%	**6ae**, 42%	**6ae**, 64%	**6ae**, 40%	**6ae**, 94%	**6ae**, 65%
H$_2$SiPh$_2$	1f	**6af**, 98%[a]	**6af**, 98%[a]	0%	0%	0%	0%
H$_3$SiPh	1g	**6ag**, 97%	**6ag**, 86%	0%	0%	0%	0%
H$_2$SiEt$_2$	1h	**6ah**, 99%[b]	**6ah**, 94%	0%	0%	0%	0%
HSiEt$_3$	1i	**7ai**, 36%[d]	**7ai**, 1,5%	**6ai**, 97%	**6ai**, 57%	**6ai**, 70%	**6ai**, 72%
HSiPh$_3$	1j	**7aj**, 20%[c]	**7aj**, 6%[c]	0%[c]	0%[c]	**7aj**, 55%[c]	**7aj**, 27%[c]
HSi(OTMS)$_3$	1k	0%	**7ak**, 50%[c]	**7ak**, 51%[c]	**7ak**, 51%[c]	**6ak**, 86%[c]	**6ak**, 55%[c]
HSiMe(OTMS)$_2$	1l	**6al**, 29%	**7al**, 51%	**6al**, 74%	**6al**, 76%	**6al**, 93%	**6al**, 80%
HSiMe$_2$(OTMS)	1m	**6am**, 90%	**6am**, 51%	**6am**, 91%	**6am**, 86%	**6am**, 99%	**6am**, 95%

Wszystkie reakcje prowadzono przy użyciu 0,25 mmol 4-oktynu (**3a**). Wydajność powstającego produktu **6** lub **7** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. [a]t = 1 godz., [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) = [b]2, [c]5, [d]10 %mol.

	≥80% wydajności produktu anty-addycji **6**		≥80% wydajności produktu syn-addycji **7**
	<80% wydajności produktu anty-addycji **6**		<80% wydajności produktu syn-addycji **7**

Przeprowadzone badania pozwoliły zaobserwować, iż w przypadku alkoksysilanów: trietoksysilanu (**1a**), dietoksymetylosilanu (**1b**), etoksydimetylosilanu (**1c**) oraz trimetoksysilanu (**1d**) w reakcji hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) w temperaturze pokojowej (20 °C), zastosowanie tetrahydrofuranu (THF) lub dichlorometanu (DCM) jako medium

reakcyjnego pozwoliło otrzymać docelowe produkty anty-addycji (**6aa**–**ad**) z wysokimi wydajnościami (Tabela 7, wiersze 1–4). Podwyższenie temperatury reakcji do 100 °C miało niewielki wpływ na selektywność powstającego produktu anty-addycji w obu rozpuszczalnikach. Możliwe jest zatem zastosowanie kompleksu **K6** jako katalizatora addycji alkoksysilanów **1a**–**d** w szerokim zakresie temperatur, a wysoka temperatura znacząco przyspiesza reakcję, prowadząc do uzyskania produktu w krótszym czasie bez utraty selektywności. Dzięki prowadzeniu eksperymentów w układzie zamkniętym w atmosferze argonu, możliwe było zastosowanie wysokiej temperatury, nawet znacznie przewyższającej temperaturę wrzenia rozpuszczalników takich jak MeCN, DCM, THF.

W przypadku acetonitrylu (MeCN) w temperaturze pokojowej zaobserwowano znacznie niższą selektywność do produktów anty-addycji **6**, w szczególności dla alkoksysilanów bez podstawników metylowych w strukturze (**1a**, **d**) (Tabela 7, wiersze 1–4). Podwyższenie temperatury do 100 °C w większości przypadków spowodowało znaczny spadek wydajności powstających (*Z*)-4-sililookt-4-enów **6aa**–**ab**, w tym dla reakcji z trimetoksysilanem (**1d**) odnotowano zmianę selektywności w kierunku tworzenia się w przewadze (*E*)-4-(trimetoksysililo)okt-4-enu (**7ad**). Wykonane badania wskazały, iż etoksydimetylosilan (**1c**) jest najbardziej uniwersalnym źródłem Si–H w reakcji hydrosililowania dialkilowego alkinu wewnętrznego **3a**, z uwagi na najmniejszą wrażliwość na rodzaj rozpuszczalnika oraz temperaturę procesu, co pozwoliło uzyskać produkt anty-addycji **6ac** z wydajnościami >80%.

Znacznie większy wpływ stosowanego medium reakcyjnego oraz temperatury na selektywność anty- i syn-addycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel zaobserwowano dla reakcji hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) z zastosowaniem silanów: $HSiMe_2Bn$ (**1e**), H_2SiPh_2 (**1f**), H_3SiPh (**1g**), H_2SiEt_2 (**1h**), $HSiEt_3$ (**1i**), $HSi(OSiMe_3)_3$ (**1k**) oraz $HSiMe(OSiMe_3)_2$ (**1m**).

W przypadku benzylodimetylosilanu (**1e**) jedynie dla reakcji w temperaturze pokojowej w THF otrzymano z bardzo wysoką wydajnością produkt anty-addycji **6ae** (94%) (Tabela 7, wiersz 5). Podwyższenie temperatury reakcji do 100 °C, jak również zmiana rozpuszczalnika na MeCN lub DCM, niezależnie od temperatury, powodowały spadek wydajności (*Z*)-4-(benzyldimetylosililo)okt-4-enu (**6ae**). Otrzymane wyniki wskazują, iż aktywność katalityczna kompleksu **K6** w procesie hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) benzylodimetylosilanem (**1e**) jest wysoce zależna od zastosowanych warunków reakcji.

Dla reakcji hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) pierwszorzędowym fenylosilanem (**1g**) oraz drugorzędowymi silanami: difenylo- (**1f**) oraz dietylosilanem (**1h**) w obecności kompleksu rutenu(II) **K6**, znacznie ważniejszy okazał się wybór odpowiedniego medium reakcyjnego

w porównaniu do temperatury prowadzenia procesu. Zastosowanie acetonitrylu w temperaturze pokojowej prowadziło do otrzymania produktów anty-addycji **6af**–**ah** z niemalże 100% wydajnością, natomiast podwyższenie temperatury do 100 °C nie miało znaczącego wpływu na ilość powstającego produktu **6**. Zmiana medium reakcyjnego na DCM lub THF skutkowała zatrzymaniem reakcji i obserwacją jedynie śladowych ilości (*Z)*-winylosilanów **6af**–**ah**, niezależnie od temperatury.

Znacznie odmienną reaktywność w porównaniu do pierwszo- i drugorzędowych silanów (**1f**–**1h**) zaobserwowano dla trzeciorzędowego trietylosilanu (**1i**) oraz trifenylosilanu (**1j**). Hydrosililowanie 4-oktynu (**3a**) trietylosilanem (**1i**) prowadziło do powstania (Z)-4-(trietylosililo)okt-4-enu (**6ai**) z bardzo wysoką wydajnością jedynie w temperaturze pokojowej, w dichlorometanie. Dla procesu w 100 °C odnotowano obniżenie wydajności o ok. 40%. Stosując THF jako rozpuszczalnik, produkt anty-addycji **6ai** otrzymano z wydajnością ok. 70%, natomiast w MeCN w przewadze uzyskano konkurencyjny produkt syn-addycji **7ai**. W przypadku reakcji 4-oktynu (**3a**) z trifenylosilanem (**1j**), dla reakcji w MeCN oraz THF uzyskano w przewadze (*E*)-4-(trifenylosililo)okt-4-en (**6aj**) maksymalnie z 55% wydajnością, odnotowując jej obniżenie przy wzroście temperatury reakcji. W dichlorometanie zaobserwowano jedynie śladowe ilości pożądanego produktu **6aj**.

Ostatnią grupę testowanych w reakcji hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) silanów stanowiły $HSi(OTMS)_3$ (**1k**), $HSiMe(OTMS)_2$ (**1l**), $HSiMe_2(OTMS)$ (**1m**), posiadające w strukturze od 1 do 3 grup trimetylosiloksylowych (–OTMS). Zaobserwowano wyraźny wpływ liczby grup trimetylosiloksylowych oraz metylowych w strukturze silanu na stereoselektywność reakcji. Wraz ze zmniejszeniem liczby grup –OTMS i jednoczesnym wzrostem liczby podstawników metylowych przy atomie krzemu silanu, we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach zauważono przesunięcie selektywności w kierunku anty-addycji. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem umożliwiającym selektywną anty-addycję do wiązania potrójnego węgiel–węgiel dla 4-oktynu (**3a**) był THF, prowadzący do otrzymania produktów **6ak**–**am** z wysokimi wydajnościami.

W reakcjach z tris(trimetylosiloksy)silanem (**1k**) zastosowanie DCM jako medium reakcyjnego prowadziło do powstawania produktu syn-addycji **7ak** w przewadze, niezależnie od temperatury reakcji. Produkt ten zaobserwowano również dla reakcji w MeCN, jednak efekt ten widoczny był jedynie w temperaturze 100 °C. W temperaturze pokojowej reakcja hydrosililowania nie zachodziła. Produkt anty-addycji **6ak** otrzymano z wysoką wydajnością jedynie w THF w temperaturze pokojowej, odnotowując jej obniżenie wraz z podwyższeniem

temperatury reakcji do 100 °C. Reakcje z silanem **1k** wymagały również zastosowania wyższego stężenia katalizatora [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) wynoszącego 5 %mol.

Zamiana jednej grupy –OTMS na podstawnik metylowy dla metylobis(trimetylosiloksy)silanu **1l** prowadziła do zwiększenia udziału (*Z)*-4-[metylobis(trimetylosiloksy)]okt-4-enu **6al** jako przeważającego produktu we wszystkich testowanych mediach reakcyjnych dla reakcji w temperaturze pokojowej. Najwyższe wydajności uzyskano, stosując THF. Ponadto dla hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) w MeCN podgrzanie mieszaniny reakcyjnej do 100 °C prowadziło do zmiany selektywności w kierunku produktu syn-addycji **7al**.

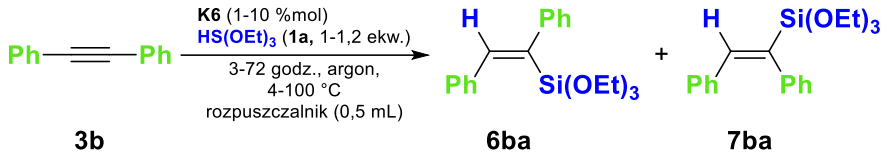
Zastosowanie silanu z jednym podstawnikiem trimetylosiloksylowym – HSiMe$_2$(OTMS) (**1m**) umożliwiło otrzymanie produktu anty-addycji **6am** niezależnie od zastosowanego medium oraz temperatury reakcji. Najwyższe wydajności zaobserwowano dla THF jako rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej, otrzymując 99% (*Z)*-4-[dimetylo(trimetylosiloksy)]okt-4-enu **6am**. Podwyższenie temperatury reakcji do 100 °C spowodowało niewielki spadek wydajności w przypadku reakcji w THF i DCM, podczas gdy w MeCN zaobserwowano niemalże dwukrotne obniżenie wydajności produktu w porównaniu z procesem realizowanym w temperaturze pokojowej.

Równolegle do badań nad hydrosililowaniem 4-oktynu (**3a**) katalizowanym kompleksem rutenu(II) **K6**, prowadzono eksperymenty z zastosowaniem difenyloacetylenu (**3b**) jako najprostszego symetrycznego diarylowego alkinu wewnętrznego. Wstępne badania dla hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**) w obecności [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) jako katalizatora z zastosowaniem trietoksysilanu (**1a**) wykazały znaczące różnice w konwersji alkinu, selektywności procesu i wydajności produktów w porównaniu do wyników uzyskanych dla 4-oktynu (**3a**). Szczegółowy dobór warunków reakcji prowadzących do selektywnego anty-hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**) przedstawiono w Tabeli 8.

Pierwsze eksperymenty przeprowadzono w acetonitrylu oraz dichlorometanie w temperaturze pokojowej (20 °C) z zastosowaniem 20% nadmiaru molowego silanu wobec difenyloacetylenu (**3b**) (Tabela 8, Lp. 1, 4). W przypadku reakcji w MeCN zaobserwowano niemal 100% konwersję alkinu **3b**, jednak uzyskano mieszaninę produktów anty- i syn-addycji w stosunku 59:41, natomiast przy zastosowaniu DCM konwersja difenyloacetylenu (**3b**) wyniosła jedynie 10% przy jednocześnie wysokiej selektywności do produktu **6ba**. Z uwagi na brak znaczącego wpływu nadmiaru trietoksysilanu (**1a**) na konwersję alkinu **3b**, kolejną reakcję w THF w 20 °C przeprowadzono z użyciem 1 ekwiwalentu silanu (Tabela 8, Lp. 9).

Odnotowano niemal 80% konwersję alkinu **3b** oraz selektywność do produktu anty-addycji **6ba** na poziomie 82%.

*Tabela 8. Hydrosililowanie difenyloacetylenu (**3b**) trietoksysilanem (**1a**) katalizowane [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**).*



3b **6ba** **7ba**

Lp.	[3b]:[1a]:[K6]	Rozp.	Temp. [°C]	Czas [godz.]	Konwersja 3b [%]	Selektywność 6ba/7ba [%]
1	1:1.2:0,01	MeCN	20	24	99	59/41
2	1:1:0,01	MeCN	100	3	93	19/81
3	1:1:0,01	MeCN	4	72	72	76/24
4	1:1,2:0,01	DCM	20	24	20	92/8
5	1:1:0,1	DCM	20	24	80	71/2
6	1:1:0,01	DCM	100	24	44	42/58
7	1:1:0,1	DCM	100	24	93	60/40
8	1:1:0,05	DCM	4	72	46	91/9
9	1:1:0,01	THF	20	24	79	82/18
10	1:1:0,01	THF	100	24	87	61/39
11	1:1:0,01	THF	4	72	75	95/5
12	1:1:0,02	THF	4	72	98	98/2

Reakcje prowadzono przy użyciu 0,25 mmol difenyloacetylenu (**3b**). Konwersję **3b** oraz selektywność produktów **6ba**/**7ba** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS oraz ^{1}H NMR.

Podwyższenie temperatury do 100 °C we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach spowodowało spadek selektywności produktu anty-addycji **6ba**, a dla MeCN zaobserwowano w przewadze produkt syn-addycji **7ba**.

Z racji niskich wartości konwersji alkinu **3b** dla reakcji w DCM postanowiono przeprowadzić dodatkowe testy ze zwiększoną ilością kompleksu **K6**. Zaobserwowano wzrost konwersji difenyloacetylenu (**3b**) przy jednoczesnym obniżeniu selektywności do produktu **6ba** dla reakcji z 10 %mol **K6** w temperaturze pokojowej (Tabela 8, Lp. 5). W podwyższonej temperaturze wzrost stężenia katalizatora [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) w nieznacznym stopniu doprowadził do zmiany selektywności na rzecz produktu anty-addycji **6ba** (Tabela 8, Lp. 7).

Ponieważ eksperymenty prowadzone dotychczas w 20 oraz 100 °C nie pozwoliły na wyznaczenie warunków selektywnej syntezy produktu anty-addycji **6ba**, zdecydowano o przeprowadzeniu dodatkowych badań w obniżonej temperaturze. Eksperymenty w 4 °C

w THF umożliwiły uzyskanie w sposób selektywny produktu **6ba** w porównaniu do znacznie mniej wydajnych analogicznych reakcji w MeCN oraz DCM.

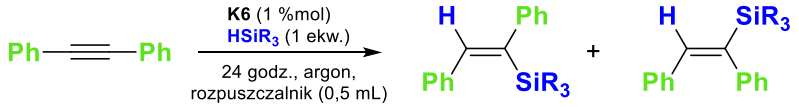
Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki, dalsze badania nad hydrosililowaniem difenyloacetylenu (**3b**) prowadzono dla trzech wartości temperatury: 4, 20 oraz 100 °C. Otrzymane wyniki dla wszystkich stosowanych silanów (**1a**–**m**) w reakcji hydrosililowania alkinu **3b** w obecności kompleksu **K6** przedstawiono w Tabeli 9.

Podobnie jak w przypadku trietoksysilanu (**1a**), dla reakcji difenyloacetylenu (**3b**) z pozostałymi alkoksysilanami **1b–d** zastosowanie THF oraz niskiej temperatury (4 °C) prowadziło do selektywnego otrzymywania produktów anty-addycji **6bb**–**bd** z wysokimi wydajnościami (Tabela 9). Niemalże we wszystkich zastosowanych rozpuszczalnikach zaobserwowano znaczne zmniejszenie udziału produktów anty-hydrosililowania **6bb**–**bd** w mieszaninie poreakcyjnej wraz ze wzrostem temperatury, w szczególności dla reakcji w MeCN w 100 °C, gdzie dominujący produkt stanowił izomer syn-addycji **7bb**–**7bd.** Wyjątek stanowiło hydrosililowanie z użyciem etoksydimetylosilanu (**1c**) w THF, dla którego przy wzroście temperatury reakcji obserwowano nieznaczną zmianę selektywności. W konsekwencji wzrost wydajności (*Z*)-1-(etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bc**) w wysokiej temperaturze procesu (100 °C) wynikał ze znacznie wyższej konwersji difenyloacetylenu (**3b**) przy zachowaniu selektywnego anty-hydrosililowania.

Największą różnicę w stereoselektywności procesu hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**) w zależności od użytego medium reakcyjnego odnotowano dla benzylodimetylosilanu (**1e**). Niezależnie od temperatury reakcji w MeCN i DCM otrzymywano produkt syn-hydrosililowania **7be** w przeważającej ilości. Zmiana rozpuszczalnika na THF powodowała natomiast odwrócenie selektywności w stronę produktu anty-hydrosililowania **6be**. Najwyższą wydajność tego produktu uzyskano w temperaturze 4 °C.

Wyraźną różnicę w selektywności zauważono również dla reakcji alkinu **3b** z drugorzędowymi silanami **1f** oraz **1h**. Reakcje w MeCN z **1f** w niskiej oraz pokojowej temperaturze prowadziły do powstawania (*Z*)-1-(difenylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bf**). W mieszaninie poreakcyjnej zaobserwowano jednak znaczący udział produktu syn-addycji **7bf**. Wzrost temperatury procesu do 100 °C skutkował odwróceniem selektywności w stronę syn-hydrosililowania. Zmiana podstawników fenylowych na etylowe w strukturze silanu **1h** spowodowała istotną poprawę selektywności. Uzyskano niemalże 100% wydajność produktu **6bh** dla reakcji w MeCN, w temperaturze pokojowej.

*Tabela 9. Hydrosililowanie difenyloacetylenu (**3b**) silanami **1a**–m w obecności katalizatora [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**).*



3b anty-addycja **6ba–bm** syn-addycja **7ba–bm**

HSiR$_3$		MeCN			DCM			THF		
		Temperatura (°C)								
		4	20	100	4	20	100	4	20	100
HSi(OEt)$_3$	1a	**6ba**, 55%^{c}	**6ba**, 63%^{e}	**7ba**, 75%^{b}	**6ba**, 42%^{c,e}	**6ba**, 57%^{f}	**6ba**, 56%^{f}	**6ba**, 96%^{c,d}	**6ba**, 65%	**6ba**, 53%
HSi(OEt)$_2$Me	1b	**6bb**, 33%^{c}	**6bb**, 68%	**7bb**, 52%	**6bb**, 20%^{c}	**6bb**, 29%	**6bb**, 24%	**6bb**, 83%^{c}	**6bb**, 66%	**6bb**, 65%
HSi(OEt)Me$_2$	1c	**6bc**, 24%^{c}	**6bc**, 66%	**7bc**, 41%	**6bc**, 23%^{c}	**6bc**, 26%	**6bc**, 29%	**6bc**, 99%^{c}	**6bc**, 76%	**6bc**, 87%
HSi(OMe)$_3$	1d	**6bd**, 39%^{c}	**6bd**, 55%	**7bd**, 62%	**6bd**, 15%^{c}	**6bd**, 19%	**6bd**, 23%	**6bd**, 93%^{c}	**6bd**, 86%	**6bd**, 58%
HSiMe$_2$Bn	1e	**7be**, 69%^{f}	**7be**, 77%^{f}	**7be**, 32%	**7be**, 52%^{f}	**7be**, 70%^{f}	**7be**, 44%^{f}	**6be**, 86%	**6be**, 70%	**6be**, 32%
H$_2$SiPh$_2$	1f	**6bf**, 56^{d,g}	**6bf**, 52^{d,g}	**7bf**, 39	0%	0%	0%	0%	0%	0%
H$_3$SiPh	1g	**6bg**, 87%^{d}	**6bg**, 99%^{a,d}	**6bg**, 44%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
H$_2$SiEt$_2$	1h	**6bh**, 80%^{d}	**6bh**, 99%^{d}	**6bh**, 54%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
HSiEt$_3$	1i	**6bi**, 10%^{c,f}	**6bi**, 31%^{f}	**6bi**, 4%	0%^{c}	0%	**6bi**, 27%	0%^{c}	0%	**6bi**, 25%
HSiPh$_3$	1j	0%^{c,e}	**7bj**, 9%^{e}	**7bj**, 5%^{e}	0%^{c,e}	0%^{e}	**7bj**, 6%^{e}	**7bj**, 22%^{c,e}	**7bj**, 92%^{e}	**7bj**, 38%^{e}
HSi(OTMS)$_3$	1k	0%^{c,e}	**7bk**, 19%^{e}	**7bk**, 4%^{e}	0%^{c,e}	0%^{e}	**7bk**, 9%^{e}	0%^{c,e}	**7bk**, 77%^{e}	**7bk**, 86%^{e}
HSiMe(OTMS)$_2$	1l	**7bl**, 6%^{c}	**7bl**, 52%	**7bl**, 63%	**7bl**, 11%^{c}	**7bl**, 8%	**7bl**, 51%	**7bl**, 32%^{c}	**7bl**, 77%	**7bl**, 95%
HSiMe$_2$(OTMS)	1m	**6bm**, 29%^{c}	**7bm**, 26%	**7bm**, 39%	**6bm**, 32%^{c}	**6bm**, 18%	**7bm**, 34%	**6bm**, 89%^{c}	**6bm**, 87%	**6bm**, 70%

Wszystkie reakcje prowadzono przy użyciu 0,25 mmol difenyloacetylenu (**3b**). Wydajność powstającego produktu **6** lub **7** wyznaczono na podstawie analiz GC-MS. t = ^{a}1, ^{b}3, ^{c}72h, [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) = ^{d}2, ^{e}5, ^{f}10 %mol, ^{g}[C≡C]:[SiH] = 1:1,6.

	≥80% wydajności produktu anty-addycji **6**		≥80% wydajności produktu syn-addycji **7**
	<80% wydajności produktu anty-addycji **6**		<80% wydajności produktu syn-addycji **7**

Równie selektywny proces anty-hydrosililowania zaobserwowano dla pierwszorzędowego fenylosilanu (**1g**) w temperaturze pokojowej. Zarówno dla dietylo- (**1h**), jak i fenylosilanu (**1g**) skutkiem obniżenia lub podwyższenia temperatury reakcji było obniżenie wydajności powstających produktów anty-addycji **6bg**–**bh** w porównaniu do eksperymentów w 20 °C. Dla

testów katalitycznych w 4 °C wynikało to z niższej konwersji alkinu **3b**, natomiast w wysokiej temperaturze (100 °C) z obniżenia selektywności do produktu anty-addycji **6bg**–**6bh** na rzecz syn-addycji **7bg**–**bh**. Zmiana rozpuszczalnika na DCM oraz THF dla reakcji z pierwszo- lub drugorzędowymi silanami **1f**–**h** prowadziła do zatrzymania reakcji hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**). Podobna sytuacja miała miejsce dla hydrosililowania 4-oktynu (**3a**).

Wpływ zmiany podstawników w strukturze silanu na stereoselektywność procesu hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**) zaobserwowano również dla trzeciorzędowego trietylo- (**1i**) oraz trifenylosilanu (**1j**). W testach katalitycznych z użyciem alkilowego $HSiEt_3$ (**1i**) otrzymano w większości produkt anty-addycji **6bi**, podczas gdy dla arylowego $HSiPh_3$ (**1j**) w przewadze powstawał produkt syn-addycji **7bj**.

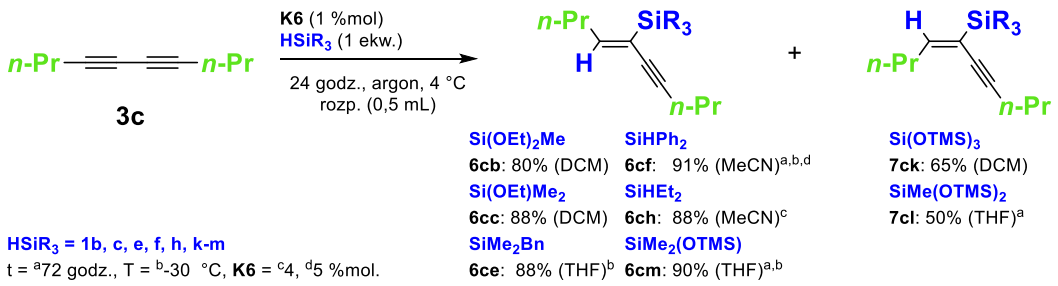
Dla silanów **1k**–**m** z podstawnikami trimetylosiloksylowymi zauważono wpływ struktury na stereoselektywność procesu hydrosililowania difenyloacetylenu (**3b**). Reakcje we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach dla silanów z trzema (**1k**) oraz dwiema grupami trimetylosiloksylowymi (**1l**) w strukturze skutkowały otrzymywaniem produktu syn-addycji **7bk**–**bl**. Z użyciem THF uzyskano bardzo wysokie wydajności tych produktów. W przypadku dimetylo(trimetylosiloksy)silanu (**1m**) odnotowano powstanie produktu anty-addycji **6bm** w przewadze, obserwując i w tym przypadku wpływ rozpuszczalnika oraz temperatury reakcji na przebieg procesu hydrosililowania. Dla acetonitrylu w temperaturze 4 °C otrzymano z niską wydajnością produkt **6bm**. Wzrost temperatury reakcji do 20 lub 100 °C doprowadził do zmiany selektywności w stronę syn-hydrosililowania. Produkt anty-addycji **6bm** z niską wydajnością uzyskano dla testów katalitycznych w dichlorometanie w 4 oraz 20 °C, natomiast syn-addycji **7bm** w 100 °C. Niezależnie od temperatury reakcji produkt **6bm** powstawał w przewadze w THF, z najwyższą wydajnością wynoszącą 89% dla reakcji w niskiej temperaturze.

Podsumowując, kompleks **K6** okazał się wyjątkowo skutecznym katalizatorem anty-addycji w przypadku zastosowania 4-oktynu (**3a**) jako modelowego alkinu dialifatycznego. Dzięki optymalizacji wyboru rozpuszczalnika i temperatury uzyskano produkty anty-addycji w reakcjach z dwunastoma na trzynaście testowanych silanów (**1a**–**i**, **k**–**m**), w dużej mierze niezależnie od ich struktury. W przypadku reakcji z diaryloalkinem **3b** zauważono znacznie niższą stereoselektywność anty-hydrosililowania silanami **1a**–**m**, co wymuszało szczegółowy dobór temperatury, rozpuszczalnika oraz stężenia katalizatora **K6**. Dla reakcji z ośmioma silanami (**1a**–**h**, **m**) otrzymano produkty anty-addycji, przy czym sześć z nich zostało zsyntezowanych, wyizolowanych oraz scharakteryzowanych po raz pierwszy. Ostatecznie, w wyniku przeprowadzonych badań w obszarze selektywnego

anty-hydrosililowania 4-oktynu (**3a**) oraz difenyloacetylenu (**3b**) z zastosowaniem szerokiej palety silanów **1a**–**m**, zsyntezowano szesnaście nowych, nieopisanych dotąd w literaturze związków krzemoorganicznych. Otrzymane produkty anty-addycji wyizolowano z wysokimi wydajnościami metodą chromatografii kolumnowej. Dla nowych związków wykonano pełną charakterystykę za pomocą spektroskopii NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si) oraz GC-MS.

Otrzymane wyniki dotyczące wpływu medium reakcyjnego, temperatury reakcji oraz struktury stosowanych reagentów zostały wykorzystane w dalszych badaniach dotyczących hydrosililowania symetrycznego dialkilowego deka-4,6-diynu (**3c**) oraz diarylowego 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**). Ponadto przeprowadzono testy katalityczne dla 1,3-diynów posiadających w strukturze grupę hydroksylową – heksa-2,4-diyn-1,6-diol (**3e**) lub acetylową – 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiyn (**3f**), w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań potrójnych węgiel–węgiel.

Optymalizacja warunków reakcji miała na celu uzyskanie selektywnej anty-addycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel w strukturze 1,3-diynów **3c**–**d**. Element ten stanowił jednocześnie największe wyzwanie z uwagi na liczbę możliwych do powstania aż czternastu produktów mono- oraz bis-addycji. Ponadto w przypadku reakcji z drugorzędowymi silanami H_2SiPh_2 (**1f**) oraz H_2SiEt_2 (**1h**) dodatkowo przebiegać może reakcja międzycząsteczkowa sililowanego enynu z drugą cząsteczką 1,3-diynu lub wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja do silolu. Na Schemacie 46 przedstawiono najlepsze wyniki β-anty- oraz β-syn-hydrosililowania deka-4,6-diynu (**3c**).



*Schemat 46. Hydrosililowanie deka-4,6-diynu (**3c**) w obecności kompleksu [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**).*

Do wstępnych testów hydrosililowania deka-4,6-diynu (**3c**) użyto etoksydimetylosilanu (**1c**). Podyktowane to było wcześniejszymi ustaleniami dotyczącymi hydrosililowania 4-oktynu **3a**, dla którego, stosując katalizator **K6**, we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach oraz w szerokim zakresie temperatur obserwowano powstawanie produktu anty-addycji. Dla 1,3-diynu **3c** reakcja w temperaturze pokojowej w THF umożliwiła uzyskanie zaledwie 60% β-anty-monoadduktu **6cc**, a obniżenie temperatury do 4 °C nieznacznie poprawiło wydajność do 63%. Równoległy eksperyment przeprowadzony w DCM w 4 °C pozwolił na otrzymanie

produktu **6cc** z wydajnością 88%, co stanowiło najlepszy wynik dla reakcji z silanem **1c** (Schemat 46). Przeprowadzono również eksperyment z użyciem dietoksymetylosilanu (**1b**) w tych samych warunkach, otrzymując (*Z*)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-yn (**6cb**) z maksymalną wydajnością 80%.

Następnie zbadano benzylodimetylosilan (**1e**). Przeprowadzono reakcje w dwóch różnych temperaturach: pokojowej oraz 4 °C w THF, otrzymując maksymalnie 78% (*Z*)-5-(benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ce**) dla niższej temperatury. Natomiast reakcja dialkilowego 1,3-diynu **3c** z benzylodimetylosilanem (**1e**) w temperaturze –30 °C w THF umożliwiła uzyskanie produktu **6ce** z wydajnością 88%. Test przeprowadzono również dla reakcji w DCM w –30 °C, otrzymując podobną wydajność β-anty-monoadduktu **6ce** (86%).

Reakcje hydrosililowania deka-4,6-diynu (**3c**) z zastosowaniem pierwszorzędowych (**1g**) oraz drugorzędowych silanów (**1f**, **h**) przeprowadzono w MeCN, opierając się na wynikach uzyskanych dla symetrycznych alkinów **3a** i **3b**. W porównaniu z wynikami dla 4-oktynu (**3a**), wszystkie eksperymenty prowadzone w temperaturze pokojowej z fenylosilanem (**1g**) umożliwiły uzyskanie niewielkich ilości monoadduktu β-anty-addycji **6cg**, z uwagi na niskie wartości konwersji 1,3-diynu **3c**. Zwiększenie ilości stosowanego katalizatora **K6** do 10 %mol lub przeprowadzenie reakcji w podwyższonej temperaturze (100 °C) skutkowało maksymalnie 20% konwersją deka-4,6-diynu (**3c**). W odróżnieniu od pierwszorzędowego silanu **1g**, reakcja z dietylosilanem (**1h**) w temperaturze pokojowej w obecności 4 %mol katalizatora $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ (**K6**) prowadziła do pełnej konwersji 1,3-diynu **3c** oraz wysokiej selektywności (>80%) do powstającego (*Z*)-5-(dietylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ch**). Obniżenie temperatury reakcji do 4 °C spowodowało powstawanie wyłącznie produktu **6ch** przy 88% konwersji deka-4,6-diynu (**3c**). Mając to na uwadze, reakcję 1,3-diynu **3c** z difenylosilanem (**1f**) w obecności kompleksu **K6** przeprowadzono w temperaturze –30 °C, wydłużając czas reakcji do 72 godzin oraz zwiększając stężenie katalizatora **K6** do 5 %mol. Warunki te pozwoliły na uzyskanie w selektywny sposób monoadduktu β-anty-addycji **6cf**. Dla silanu **1f** sprawdzono również wpływ podwyższonej temperatury reakcji (100 °C) na wydajność otrzymywania produktu **6cf**. Zaobserwowano spadek selektywności do powstającego izomeru β-anty-addycji **6cf**, wynoszący 80% przy pełnej konwersji 1,3-diynu **3c**.

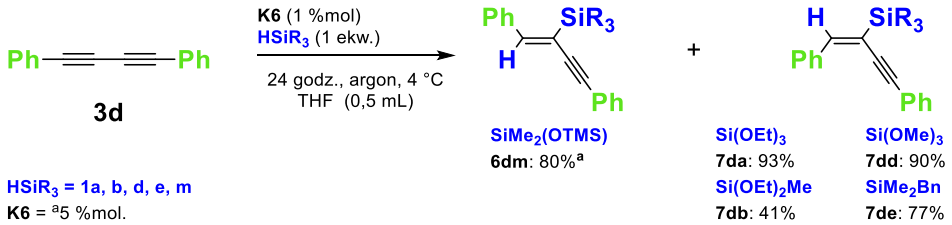
Ostatnią grupą badanych silanów stosowanych w selektywnym hydrosililowaniu deka-4,6-diynu (**3c**) były silany **1k**–**m**, dla których odnotowano znacznie odmienną reaktywność w porównaniu do eksperymentów z 4-oktynem (**3a**). Hydrosililowanie **3c** z użyciem $HSi(OTMS)_3$ (**1k**), zarówno w THF, jak i DCM, niezależnie od temperatury, prowadziło do powstawania produktu β-syn-monoaddycji **7ck**. Zaobserwowano wyższą

aktywność kompleksu **K6** w DCM, co doprowadziło do otrzymania produktu **7ck** z wydajnością 65% (Schemat 46).

W przypadku zastosowania silanu **1l** uzyskano niemal identyczne wyniki w THF i DCM, otrzymując złożoną mieszaninę produktów, w której zidentyfikowano około 50% produktu **7cl**. Jedynie dla reakcji deka-4,6-diynu (**3c**) z monopodstawionym grupą trimetylosiloksylową silanem **1m** zaobserwowano powstawanie (*Z*)-5-[Dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-ynu (**6cm**), uzyskując najwyższą wydajność w THF w –30 °C (90%) (Schemat 46). Podobny wynik otrzymano dla reakcji w DCM w 4 °C, otrzymując produkt **6cm** z wydajnością 86%.

W wyniku przeprowadzonych badań nad selektywnym procesem anty-hydrosililowania deka-4,6-diynu (**3c**) otrzymano z wysokimi wydajnościami sześć nowych, nieopisanych dotąd w literaturze naukowej monoadduktów β-anty-addycji. Związki te wyizolowano techniką chromatografii kolumnowej oraz w pełni scharakteryzowano, używając w tym celu spektroskopii mas oraz ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR. W porównaniu do eksperymentów z symetrycznym dialkilowym alkinem wewnętrznym **3a**, eksperymenty dla deka-4,6-diynu (**3c**) wymagały zastosowania znacznie niższych temperatur (4 oraz –30 °C) w celu uzyskania selektywnej mono-β-anty-addycji.

Kolejny etap prac nad opracowaniem warunków selektywnego anty-hydrosililowania symetrycznych 1,3-diynów stanowiły testy katalityczne z użyciem kompleksu **K6** i symetrycznego 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**). Wybrane wyniki zestawiono na Schemacie 47.



*Schemat 47. Hydrosililowanie 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**) w obecności kompleksu [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**) – wybrane wyniki.*

Z uwagi na niską rozpuszczalność 1,3-diynu **3d** w temperaturach niższych niż 4 °C we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach (MeCN, DCM, THF), niemożliwym okazało się prowadzenie reakcji w bardzo niskich temperaturach, tak jak dla deka-4,6-diynu (**3c**).

Eksperymenty rozpoczęto od reakcji z alkoksysilanami **1a**–**d** oraz benzylodimetylosilanem (**1e**). Przeprowadzone badania wykazały, iż pomimo zmiany silanu, rozpuszczalnika oraz temperatury reakcji, głównymi produktami hydrosililowania 1,3-diynu **3d**

silanami **1a**–**e** były monoaddukty β-syn-addycji **7da**–**de**. Najwyższe wydajności produktów **7** otrzymano, stosując THF jako medium reakcyjne (Schemat 47).

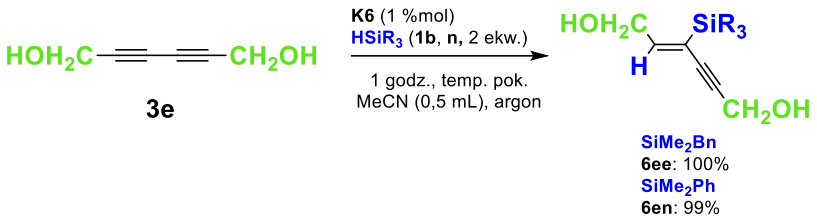
W przypadku reakcji 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**) z drugorzędowymi silanami H_2SiPh_2 (**1f**), H_2SiEt_2 (**1h**) oraz pierwszorzędowym H_3SiPh (**1g**), jedynie hydrosililowanie z użyciem silanu **1h** doprowadziło do selektywnej syntezy monoadduktu β-anty-addycji **6dh** z wydajnością 71% dla reakcji w temperaturze pokojowej w MeCN. Pomimo zastosowania zróżnicowanych technik izolacyjnych (chromatografia kolumnowa, krystalizacja, sublimacja), niemożliwe okazało się wyizolowanie produktu **6dh** z mieszaniny poreakcyjnej. Wynikało to z podobieństwa strukturalnego obecnych w mieszaninie izomerów monoaddycji oraz innych produktów ubocznych. Eksperymenty z użyciem difenylosilanu (**1f**) prowadziły do bardzo złożonej mieszaniny produktów, wliczając w to wszystkie możliwe monoaddukty syn- oraz anty-addycji, jak również obecność 2,5-difenylosilolu. Ponadto przy próbach powtórzenia eksperymentów opisanych w literaturze naukowej [162] dla reakcji hydrosililowania 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**) difenylosilanem (**1f**) w obecności katalizatora **K6** (20 %mol, temperatura pokojowa, 10 godzin), przeprowadzone badania NMR wykazały, że uzyskanie pełnej konwersji silanu **1f** jest niemożliwe z uwagi na rozkład silanu w chlorowanych rozpuszczalnikach (DCM, DCE). Analizy widm ^{29}Si NMR poreakcyjnych mieszanin silanu **1f** z katalizatorem **K6** w tych rozpuszczalnikach pozwoliły na zaobserwowanie zaniku sygnału przy przesunięciu chemicznym –33,40 ppm, pochodzącego od atomu krzemu difenylosilanu (**1f**) oraz pojawienie się nowego o wartości –19,31 ppm dla produktu rozkładu silanu.

Wyniki uzyskane dla reakcji hydrosililowania 1,3-diynu **3d** silanami **1k**–**m** wykazały podobieństwo do badań prowadzonych dla difenyloacetylenu (**3b**). Zastosowanie tris(trimetylosiloksy)silanu (**1k**) oraz metylobis(trimetylosiloksy)silanu (**1l**) prowadziło do otrzymywania niemal wyłącznie monoadduktów β-syn-addycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel w strukturze 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**), pomimo zastosowania niskiej temperatury procesu (4 °C). Obserwowano bardzo niską konwersję 1,3-diynu **3d**, wynoszącą maksymalnie 42% dla reakcji z silanem **1k** w THF w 4 °C. Po raz kolejny zauważono zmianę selektywności reakcji w przypadku, gdy w strukturze silanu **1m** występował jeden podstawnik –OTMS, otrzymując (*Z*)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-yn (**6dm**) z wydajnością 80% (Schemat 47). Z uwagi na podobieństwo strukturalne z powstającym monoadduktem β-syn-addycji **7dm**, nie udało się wyizolować produktu **6dm** metodą

chromatografii kolumnowej. Bez powodzenia podjęto również próby krystalizacji oraz sublimacji mieszaniny produktów **6dm** i **7dm** występującej w postaci bezbarwnego oleju.

Badania przeprowadzone dla 1,4-difenylobuta-1,3-diynu (**3d**) wykazały znaczne ograniczenia jonowego kompleksu rutenu(II) – $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ (**K6**) jako efektywnego katalizatora anty-hydrosililowania wiązania potrójnego węgiel–węgiel. Jedynie w dwóch testowanych przypadkach zaobserwowano produkt β-anty-addycji: **6dh** dla reakcji z dietylosilanem (**1h**) oraz **6dm**, stosując dimetylo(trimetylosiloksy)silan (**1m**).

Prace nad procesem hydrosililowania symetrycznych 1,3-diynów katalizowanego kompleksem **K6** zostały rozszerzone o badania wpływu obecności grupy hydroksylowej w bezpośrednim otoczeniu wiązania potrójnego węgiel–węgiel w heksa-2,4-diyn-1,6-diolu (**3e**) (Schemat 48). Przeprowadzono reakcje z silanami: trietoksy- (**1a**), benzylodimetylo- (**1e**), fenylo- (**1g**), dietylo- (**1h**), tris(trimetylosiloksy)- (**1k**) oraz dimetylo(trimetylosiloksy)silanem (**1m**).



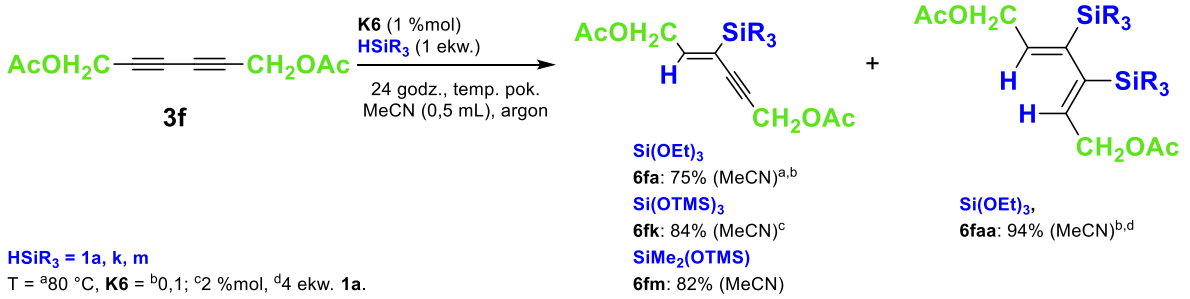
*Schemat 48. Hydrosililowanie heksa-2,4-diyn-1,6-diolu (**3e**) w obecności kompleksu $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ (**K6**).*

W przypadku reakcji 1,3-diynu **3e** z trietoksysilanem (**1a**) we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach (MeCN, DCM, THF), zamiast hydrosililowania wiązania potrójnego węgiel–węgiel, odnotowano powstawanie złożonych mieszanin poreakcyjnych. Wśród powstałych związków zidentyfikowano produkty O-sililowania grupy hydroksylowej, co potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR oraz IR. Dla reakcji z silanami **1g**, **h**, **k** oraz **m** nie zaobserwowano śladów pożądanych produktów hydrosililowania wiązań nienasyconych węgiel–węgiel, niezależnie od zastosowanego medium reakcyjnego oraz temperatury.

Zastosowanie 2 ekwiwalentów benzylodimetylosilanu (**1e**) w reakcji hydrosililowania 1,3-diynu **3e** w MeCN w temperaturze pokojowej umożliwiło otrzymanie ilościowo monoadduktu (*Z*)-3-(benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6ee**) w ciągu 1 godziny (Schemat 48). Przy próbach zmniejszenia nadmiaru stosowanego silanu **1e** zaobserwowano znaczne obniżenie wydajności reakcji. Na podstawie wyniku uzyskanego dla silanu **1e** postanowiono również przeprowadzić eksperyment ze strukturalnie podobnym fenylodimetylosilanem (**1n**). Stosując 2 ekwiwalenty silanu **1n** w reakcji z heksa-2,4-diyn-1,6-diolem (**3e**) w identycznych warunkach reakcji jak dla silanu **1e**,

otrzymano ilościowo produkt mono-β-anty-addycji do wiązania potrójnego węgiel–węgiel **6en** (Schemat 48). Próby zmiany medium reakcyjnego z MeCN na DCM lub THF spowodowały zatrzymanie reakcji heksa-2,4-diyn-1,6-diolu (**3e**) z benzylodimetylo- (**1e**) oraz fenylodimetylosilanem (**1n**). W eksperymentach z silanami **1e** i **1n** nie zauważono powstawania produktu ubocznego reakcji O-sililowania wolnych grup hydroksylowych w strukturze 1,3-diynu **3e**.

Ostatni etap prac stanowiły badania dotyczące hydrosililowania 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**). Zablokowanie grup hydroksylowych pozwoliło na przeprowadzenie reakcji hydrosililowania 1,3-diynu **3f** silanami: $HSi(OEt)_3$ (**1a**), $HSi(OTMS)_3$ (**1k**) i $HSiMe_2(OTMS)$ (**1m**) (Schemat 49). Analogiczne eksperymenty z tymi silanami dla 1,3-diynu **3e** z wolnymi grupami OH w strukturze prowadziły do otrzymywania produktów O-sililowania (z silanem **1a**) lub całkowitego braku reakcji (z silanami **1k**, **m**). Podobnie jak dla 1,3-diynu **3e**, najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem dla procesu hydrosililowania 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**) był acetonitryl.



*Schemat 49. Hydrosililowanie 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**) silanami **1a**, **k**, **m** w obecności kompleksu [Cp*Ru(MeCN)₃][PF₆] (**K6**).*

W wyniku reakcji 1,3-diynu **3f** z trietoksysilanem (**1a**) w MeCN w temperaturze 80 °C uzyskano z wydajnością 75% monoaddukt β-anty-addycji **6fa** (Schemat 49). Proces prowadzono przy niższym stężeniu katalizatora **K6** (0,1 %mol) w celu zminimalizowania powstawania bisadduktu (*Z,Z*)-1,6-diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dienu (**6faa**), które odnotowano przy dziesięciokrotnie wyższym stężeniu kompleksu **K6**.

Zaobserwowanie bisadduktu **6faa** w reakcji 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**) z silanem **1a** skłoniło do przeprowadzenia dalszych eksperymentów ukierunkowanych na opracowanie wydajnej metody jego syntezy. Zastosowanie 4 ekwiwalentów trietoksysilanu (**1a**) w reakcji w 80 °C w MeCN umożliwiło uzyskanie produktu β-syn-bisaddycji do obu wiązań potrójnych węgiel–węgiel **6faa** z wydajnością 94% (Schemat 49). Ponadto produkt **6faa** otrzymano ze znacznie wyższą wydajnością w porównaniu z dotychczas opublikowaną w literaturze naukowej metodyką [171]. W testach katalitycznych w DCM oraz THF

nie zaobserwowano reakcji między 1,3-diynem **3f** oraz silanem **1a**. Ponadto podczas procesu izolacji metodą chromatografii kolumnowej zauważono różnice w stabilności monoadduktu **6fa**, który ulegał dekompozycji na żelu krzemionkowym, czego nie zaobserwowano dla bisadduktu **6faa**.

Dla reakcji 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**) z tris(trimetylosiloksy)- (**1k**) oraz dimetylo(trimetylosiloksy)silanem (**1m**) zaobserwowano różnice w tolerancji na stosowany w procesie rozpuszczalnik. W reakcji 1,3-diynu **3f** z silanem **1k** we wszystkich badanych mediach reakcyjnych: MeCN, DCM, THF otrzymano monoaddukt β-anty-addycji **6fk** z wysokimi wydajnościami, w tym najwyższą, stosując acetonitryl (Schemat 49). W przeciwieństwie do silanu **1k**, reakcja hydrosililowania 1,6-diacetoksy-2,4-heksadiynu (**3f**) silanem **1m** wykazała zależne od rozpuszczalnika różnice w selektywności do produktu β-anty-monoaddycji **6fm** oraz konwersji 1,3-diynu **3f**. Najwyższą wydajność (*Z*)-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]-1,6-diacetoksyheks-2-en-4-ynu (**6fm**) otrzymano w MeCN jako medium reakcyjnym (Schemat 49), natomiast dla reakcji w DCM lub THF obserwowano znaczące obniżenie wydajności. Próby izolacji obu produktów **6fk** oraz **6fm**, występujących pod postacią bezbarwnych olejów, zakończyły się niepowodzeniem. W przypadku chromatografii kolumnowej nie udało się dobrać fazy ruchomej, która umożliwiałaby rozdzielenie powstających produktów β-anty oraz β-syn-addycji (**6fk/7fk** oraz **6fm/7fm**), odnotowując ten sam czas retencji dla obu izomerów. Również w przypadku sublimacji oraz krystalizacji nie otrzymano czystego produktu **6fk** lub **6fm**.

Badania hydrosililowania symetrycznych 1,3-diynów **3e** oraz **3f**, posiadających w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania potrójnego węgiel–węgiel grupę hydroksylową (**3e**) lub acetylową (**3f**), umożliwiły otrzymanie sześciu produktów β-anty-addycji, w tym pięciu nieopisanych dotąd w literaturze monoadduktów oraz jednego bisadduktu, dla którego zaobserwowano znaczącą poprawę wydajności w porównaniu do dotychczas opublikowanej procedury. Dla produktów **6ee**, **6en** oraz **6faa** uzyskano wysokie wydajności izolacyjne, a otrzymane w ten sposób czyste związki scharakteryzowano technikami NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si) oraz GC-MS.

6. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono kompleksowe badania dotyczące hydrosililowania związków karbonylowych (ketonów, aldehydów, estrów) oraz alkinów i 1,3-diynów. Badania te ukierunkowane były z jednej strony na uzyskanie wysokiej efektywności procesu, z drugiej zaś na uzyskanie jak najwyższej selektywności. Oba te zagadnienia wpisują się w aktualne trendy dotyczące wykorzystania procesu hydrosililowania jako wyspecjalizowanego narzędzia w syntezie ważnych bloków budulcowych w chemii organicznej i materiałowej. Pomimo licznych prac opublikowanych w tym obszarze kluczowymi wyzwaniami pozostają kontrola selektywności procesu, zwłaszcza w kontekście otrzymywania określonych produktów (np. produktów anty-addycji silanów do wiązań wielokrotnych węgiel–węgiel) oraz opracowanie prostych układów katalitycznych możliwych do zastosowania zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. Poniżej przedstawiono główne wnioski z przeprowadzonych badań. Część uzyskanych wyników została dotychczas opublikowana w czasopiśmie *ChemCatChem*, a kolejna publikacja jest obecnie w trakcie recenzji.

1. Opracowano skuteczną metodę syntezy ligandów fosforu(III) na bazie (–)-mentolu oraz odpowiadających im nowych kompleksów irydu(I) **K1**–**3**, stosując dwurdzeniowy kompleks [{Ir(μ-Cl)(COD)}$_2$] jako prekursor. Otrzymane związki scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P oraz HSQC NMR, FT-IR) i rentgenostrukturalnymi, uzyskując pierwsze dane strukturalne dla tej klasy kompleksów. Zastosowanie związków pochodzenia naturalnego wpisuje się w obszar zrównoważonej syntezy.
2. Kompleksy **K1**–**3** wykazały wysoką aktywność katalityczną w hydrosililowaniu aldehydów i ketonów, umożliwiając efektywną redukcję szerokiej grupy związków karbonylowych zawierających różnorodne grupy funkcyjne. Stwierdzono, że na przebieg procesu istotnie wpływają zarówno właściwości elektronowe, jak i steryczne podstawników obecnych w substratach. Najwyższą aktywność katalityczną spośród badanych układów wykazał kompleks **K3** zawierający ligand z jedną grupą (–)-mentolową. Katalizator ten umożliwił również rozszerzenie zakresu hydrosililowania na bardziej wymagające syntetycznie estry. Otrzymane kompleksy stanowią zatem uniwersalne katalizatory procesu hydrosililowania związków zawierających w strukturze grupę karbonylową.
3. Wykazano wysoką chemoselektywność kompleksu **K3** w reakcjach hydrosililowania związków karbonylowych zawierających inne nienasycone wiązania. Proces przebiegał

selektywnie względem grupy karbonylowej, a wiązania C=C i C≡C obecne w cząsteczkach substratów nie ulegały redukcji.

4. Badania porównawcze z wykorzystaniem prekursora $[\{Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)\}_2]$ oraz kompleksów zawierających klasyczne ligandy trifenylofosfinowe i trifenylofosforynowe wykazały, że zastosowanie ligandów fosforu(III) opartych na (–)-mentolu prowadzi do wyraźnego zwiększenia aktywności i selektywności w hydrosililowaniu związków karbonylowych. Pomimo obecności centrów stereogenicznych w strukturze (–)-mentolu, otrzymane kompleksy wykazywały jedynie niewielką indukcję asymetryczną w hydrosililowaniu prochiralnych ketonów, co wskazuje na potrzebę dalszej optymalizacji struktury ligandów.

5. W drugiej części pracy przeprowadzono systematyczne i kompleksowe badania nad katalitycznym hydrosililowaniem symetrycznych alkinów wewnętrznych oraz 1,3-diynów w obecności kompleksu rutenu $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$. Wykazano, że regio- i stereoselektywność procesu zależą przede wszystkim od budowy nienasyconego związku, rodzaju silanu, medium reakcyjnego oraz temperatury prowadzenia reakcji.
6. Opracowano wydajne metody selektywnego anty-hydrosililowania dialkilowego i diarylowego alkinu wewnętrznego, odpowiednio 4-oktynu i difenyloacetylenu, umożliwiające syntezę odpowiednio 12 i 8 związków krzemoorganicznych (10 oraz 6 nowych, nieopisanych wcześniej w literaturze). Stwierdzono, że kluczową rolę w uzyskaniu wysokiej selektywności anty-addycji odgrywają odpowiedni dobór silanu i rozpuszczalnika, natomiast wzrost temperatury prowadzi zazwyczaj do przesunięcia selektywności w kierunku produktów syn-hydrosililowania.
7. Wykazano, że przeniesienie opracowanych metod na strukturalnie bardziej złożone 1,3-diyny jest znacznie bardziej wymagające ze względu na możliwość powstawania produktów mono- i bisaddycji oraz reakcji ubocznych. Szczególnie wysoką selektywność β-anty-hydrosililowania uzyskano dla dialkilowego 1,3-diynu, dla którego opracowano warunki prowadzące do otrzymania sześciu nowych monoadduktów β-anty-addycji. Jednocześnie stwierdzono istotne ograniczenia katalizatora $[Cp^*Ru(MeCN)_3][PF_6]$ w przypadku diarylowych 1,3-diynów, dla których dominowały produkty β-syn-addycji.
8. W badaniach nad wpływem budowy silanu wykazano, że zarówno charakter podstawników przy atomie krzemu, jak i liczba grup trimetylosiloksylowych determinują kierunek addycji do wiązania C≡C. Zmniejszenie liczby grup –OTMS sprzyjało powstawaniu produktów anty-addycji, podczas gdy silany zawierające dwie lub trzy grupy trimetylosiloksylowe najczęściej prowadziły do produktów syn-hydrosililowania lub mieszanin reakcyjnych.

9. Wykazano istotny wpływ grup funkcyjnych obecnych w substracie na przebieg hydrosililowania 1,3-diynów. Wolne grupy hydroksylowe ograniczały zakres stosowanych silanów oraz sprzyjały procesom O-sililowania, natomiast ich zabezpieczenie grupami acetylowymi umożliwiło skuteczne β-anty-hydrosililowanie z wykorzystaniem szerszej gamy reagentów krzemoorganicznych. Opracowano również wydajną metodę syntezy produktu bisaddycji do obu wiązań potrójnych, przewyższającą pod względem wydajności wcześniejsze doniesienia literaturowe.

10. Uzyskane wyniki wykazały, że odpowiedni dobór katalizatora, silanu oraz parametrów prowadzenia reakcji umożliwia kontrolowanie regio- i stereoselektywności hydrosililowania związków nienasyconych. Pozwoliło to na opracowanie nowych metod syntezy szeregu nieopisanych dotąd związków krzemoorganicznych oraz zbudowanie palety nowych produktów o szerokim potencjale aplikacyjnym w syntezie organicznej i chemii materiałowej.

7. Wykaz skrótów i oznaczeń

[M]	Centrum metaliczne kompleksu
BINAM	1,1'-Binaftylo-2,2'-diamina
Bn	Grupa benzylowa
COD	1,5-Cyklooktadien
Cp	Ligand cyklopentadienylowy
Cp*	Ligand pentametylocyklopentadienylowy
CSD	Cambridge Structural Database
dba	Dibenzylidenoaceton
DCE	1,2-Dichloroetan
DCM	Dichlorometan
DIPOF	[2-(3',4'-Difenylooksazolin-2'-ylo)ferrocenylo]difenylofosfina
ee	Nadmiar enancjomeryczny (*enantiomeric excess*)
EI	Jonizacja strumieniem elektronów
ekw.	Ekwiwalent
Et	Grupa etylowa
FT-IR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GC-MS	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
HSQC	*Heteronuclear single quantum coherence*
IC-POSS	Niecałkowicie skondensowane silseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki
***i*Pr**	Grupa izopropylowa
***i*PrOH**	Izopropanol
konw.	Konwersja
KOtBu	*Tert*-butanolan potasu
Me	Grupa metylowa
MeCN	Acetonitryl
MeOH	Metanol
nbd	Norbornadien
***n*-BuLi**	*N*-butylolit
NHC	N-heterocykliczne karbeny
NMR	Magnetyczny rezonans jądrowy
NOS	Syntaza tlenku azotu
***n*-Pr**	Grupa *n*-propylowa
OBn	Grupa benzoksylowa
OEt	Grupa etoksylowa
OMe	Grupa metoksylowa
OMenth	Grupa mentoksylowa
OTf^-	Anion triflatowy
OTMS	Grupa trimetylosiloksylowa
Ph	Grupa fenylowa
PMHS	Poli(metylowodorosiloksan)
POSS	Poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan
PTFE	Poli(tetrafluoroetylen)
rozp.	Rozpuszczalnik
SBR	Kauczuk butadienowo-styrenowy
t	Czas

TBAF	Fluorek tetrabutyloamoniowy
TBS	Grupa *tert*-butylodimetylosililowa
***t*Bu**	Grupa terbutylowa
temp. pok.	Temperatura pokojowa
temp.; T	Temperatura
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Chromatografia cienkowarstwowa
TMDS	Tetrametylodisiloksan
TsOH	Kwas *para*-toluenosulfonowy
X	Atom halogenu
XPhos	2-Dicykloheksylofosfino-2′,4′,6′-triizopropylobifenyl
XRD	Rentgenowska analiza strukturalna

8. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim

Hydrosilylation is one of the most important methods for the synthesis of organosilicon compounds and for the catalytic reduction of specific functional groups in organic molecules. The products obtained through this transformation serve as valuable building blocks in organic synthesis and materials chemistry. Despite extensive research in this area, achieving precise control over reaction selectivity and developing simple, efficient catalytic systems remain significant challenges. This doctoral thesis focuses on the chemoselective hydrosilylation of carbonyl compounds and the regio- and stereoselective functionalization of carbon–carbon triple bonds in internal alkynes and 1,3-diynes. The primary aim of the study was to develop catalytic methods for the synthesis of structurally well-defined organosilicon compounds, combining high catalytic efficiency with excellent tolerance of a wide range of functional groups.

The first part of this study focused on the synthesis of novel iridium(I) complexes bearing phosphorus(III) ligands derived from (–)-menthol, namely [IrCl(COD){PPhn(OMenth)$_{3-n}$}], n = 0, 1, 2 (**K1**–**3**). The newly synthesized iridium(I) complexes were comprehensively characterized using spectroscopic techniques and single-crystal X-ray diffraction analysis, providing the first structural data for this class of compounds. The use of (–)-menthol as a ligand precursor was motivated by the goal of developing simple, readily accessible catalytic systems in accordance with the principles of sustainable chemistry. The obtained iridium(I) complexes exhibited high catalytic activity in the hydrosilylation of aldehydes and ketones. Moreover, a complex containing a single menthol-derived substituent (**K3**) enabled the extension of the methodology to more challenging substrates, including esters and α,β-unsaturated carbonyl compounds. The process proceeded with high chemoselectivity toward the carbonyl functionality, while leaving C=C and C≡C bonds unaffected. Comparative studies further demonstrated that phosphorus(III) ligands derived from (–)-menthol enhance both the activity and selectivity of iridium catalysts in the hydrosilylation of carbonyl compounds.

The second part of the thesis focused on the hydrosilylation of symmetric internal alkynes and 1,3-diynes using the commercially available ruthenium catalyst [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] (**K6**). The studies investigated the effects of substrate structure, silane type, reaction medium, and temperature on the reagent conversion and selectivity of the process. Selective anti-hydrosilylation protocols were developed for a range of

internal alkynes, enabling the synthesis of numerous organosilicon compounds, including products that have not previously been reported in the literature. In the case of 1,3-diynes, controlling the reaction selectivity proved to be more challenging because of the possible formation of mono- and bis-hydrosilylation products as well as competing side reactions. Nevertheless, reaction conditions enabling the selective β-anti-hydrosilylation of selected substrates were successfully established. It was further demonstrated that the regioselectivity of Si–H addition across the C≡C bond is strongly influenced by both the structure of the silane and the nature of the functional groups present in the 1,3-diyne substrate.

The results obtained in this work demonstrate that the careful selection of the catalyst, hydrosilane, and reaction conditions allows precise control over the activity, chemoselectivity, regioselectivity, and stereoselectivity of hydrosilylation processes. The research has led to the development of new synthetic methodologies for the preparation of organosilicon compounds and has expanded current knowledge of the factors governing the hydrosilylation of carbonyl compounds, internal alkynes, and 1,3-diynes.

9. Bibliografia

[1] B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, Hydrosilylation and Related Reactions of Silicon Compounds, in: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Wiley, (2017): pp. 569–620. https://doi.org/10.1002/9783527651733.ch8.

[2] D. Troegel, J. Stohrer, Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view, Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 1440–1459. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.025.

[3] M. Zaranek, P. Pawluć, Hydrosilylation of Carbon–Carbon Multiple Bonds in Organic Synthesis, in: Perspectives of Hydrosilylation Reactions, Springer Cham, (2023): pp. 305–328. https://doi.org/10.1007/3418_2023_105.

[4] J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts, Journal of the American Chemical Society 79 (1957) 974–979. https://doi.org/10.1021/ja01561a054.

[5] Y. Nakajima, S. Shimada, Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives, RSC Advances 5 (2015) 20603–20616. https://doi.org/10.1039/C4RA17281G.

[6] S. Shimada, Recent Advances of Group 10 Transition Metal Hydrosilylation Catalysts, in: Perspectives of Hydrosilylation Reactions, Springer Cham, (2023): pp. 13–93. https://doi.org/10.1007/3418_2023_99.

[7] R. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock, Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications, Polymers 9 (2017) 534. https://doi.org/10.3390/polym9100534.

[8] T. Sokolnicki, K. Stefanowska-Kątna, A. Franczyk, B. Janowski, J. Walkowiak, The hydrosilylation of allyl-modified terpenoids and malonates – New biogenic silane coupling agents for “Green Tire” production, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 143 (2025) 717–728. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.09.018.

[9] J.G. Marsden, Organofunctional Silane Coupling Agents, in: Handbook of Adhesives, Springer US, Boston, MA, (1990): pp. 536–548. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0671-9_31.

[10] J. Beier, B. Hahn, D. Troegel, D. Söthje, Selectively Cleavable Silicone Elastomers Based on Acetal Cross-Linkers: Synthesis, Properties, and Study of Chemical Degradation, Journal of Polymer Science 64 (2026) 890–903. https://doi.org/10.1002/pol.20251046.

[11] M.E. Noman, M.K. Bayo, Y. Chen, M.A. Brook, Selective oxidative devulcanization of hydrosilylation-cured silicone elastomers: enhanced circularity, Polymer Chemistry 15 (2024) 1310–1317. https://doi.org/10.1039/D3PY01431B.

[12] Y. Qian, F. Dong, L. Guo, J. Guo, H. Shaghaleh, Y. Wang, X. Xu, S. Wang, S. Liu, Preparation and properties of room temperature vulcanized silicone rubber using triethoxy(2-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)propyl)silane as a novel cross-linking agent, Polymer Degradation and Stability 173 (2020) 109068. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109068.

[13] Y. Xing, H. Kang, D. Li, F. Yang, Q. Fang, An understanding of component-properties relationship of high-temperature resistant addition-cure liquid silicone rubber: A review, Polymer Degradation and Stability 230 (2024) 111034. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111034.

[14] Y. Cheng, S. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, Z. Zhang, Research progress in the synthesis and application of surfactants based on trisiloxane, Journal of Molecular Liquids 362 (2022) 119770. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119770.

[15] L.J. Petroff, S.A. Snow, Silicone Surfactants, in: Silicone Surface Science, Springer, Dordrecht, (2012): pp. 243–280. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3876-8_9.

[16] Z. Li, P.M. Chevalier, Z. Niu, Investigation of β-alkynol inhibition mechanism and Ru/Pt dual catalysis in Karstedt catalyzed hydrosilylation cure systems, Journal of Organometallic Chemistry 928 (2020) 121541. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121541.

[17] M. Michailidis, J. Leman, P.J. Bonitatibus, Novel Strategy to Evaluate Platinum Photocatalysts for Hydrosilation-Curable Silicones, Inorganics 12 (2024) 197. https://doi.org/10.3390/inorganics12070197.

[18] D. He, X. Gui, S. Lin, Y. Tu, J. Hu, S. Li, J. Zhao, Synthesis of Functionized Polymethylhydrosiloxane via Pt-Catalyzed Hydrosilylation and the Effect of Substituents at the Olefin on the Reaction, Silicon 15 (2023) 1691–1700. https://doi.org/10.1007/s12633-022-02095-7.

[19] J.J. Chruściel, Hydrosilyl-Functional Polysiloxanes: Synthesis, Reactions and Applications, in: Reactive and Functional Polymers Volume One, Springer Cham, (2020): pp. 329–414. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43403-8_14.

[20] M.A. Brook, Functional silicone oils and elastomers: new routes lead to new properties, Chemical Communications 59 (2023) 12813–12829. https://doi.org/10.1039/D3CC03531J.

[21] M. Norouznezhad, H. Janani, Cross-linking network topology and durability in silicone rubber sealants for PEMFCs: the impact of curing systems and nanosilica interactions, Journal of Polymer Research 31 (2024) 59. https://doi.org/10.1007/s10965-024-03898-5.

[22] F. Gubbels, An overview of the chemistry of condensation curing silicone sealants and adhesives, International Journal of Adhesion and Adhesives 132 (2024) 103728. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103728.

[23] S.B. Lin, New silicone pressure-sensitive adhesive technology, International Journal of Adhesion and Adhesives 14 (1994) 185–191. https://doi.org/10.1016/0143-7496(94)90029-9.

[24] A.K. Antosik, K. Gziut, M. Weisbrodt, M. Bartkowiak, A. Kowalczyk, The Effect of Pt-type Catalysts on Self-adhesive Properties of Silicone Pressure-sensitive Adhesives, Silicon 16 (2024) 1611–1618. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02782-z.

[25] T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejía, Industrial synthesis of reactive silicones: reaction mechanisms and processes, Organic Chemistry Frontiers 7 (2020) 4108–4120. https://doi.org/10.1039/D0QO01075H.

[26] J. Szudkowska-Frątczak, G. Hreczycho, P. Pawluć, Silylative coupling of olefins with vinylsilanes in the synthesis of functionalized alkenes, Organic Chemistry Frontiers 2 (2015) 730–738. https://doi.org/10.1039/C5QO00018A.

[27] J. Walkowiak, J. Szyling, A. Franczyk, R.L. Melen, Hydroelementation of diynes, Chemical Society Reviews 51 (2022) 869–994. https://doi.org/10.1039/D1CS00485A.

[28] B. Marciniec, C. Pietraszuk, P. Pawluć, H. Maciejewski, Inorganometallics (Transition Metal–Metalloid Complexes) and Catalysis, Chemical Reviews 122 (2022) 3996–4090. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00417.

[29] S. Asako, S. Ishikawa, K. Takai, Synthesis of Linear Allylsilanes via Molybdenum-Catalyzed Regioselective Hydrosilylation of Allenes, ACS Catalysis 6 (2016) 3387–3395. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00627.

[30] M.W. Gribble, M.T. Pirnot, J.S. Bandar, R.Y. Liu, S.L. Buchwald, Asymmetric Copper Hydride-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Vinylarenes and Vinyl Heterocycles, Journal of the American Chemical Society 139 (2017) 2192–2195. https://doi.org/10.1021/jacs.6b13029.

[31] P. Żak, M. Bołt, C. Pietraszuk, Selective synthesis of *E*-vinylsilanes and *E*,*E*-divinylsilanes *via* platinum-catalyzed hydrosilylation of alkynes with secondary silanes, RSC Advances 8 (2018) 40016–40021. https://doi.org/10.1039/C8RA08640K.

[32] W. Dai, X. Wu, C. Li, R. Zhang, J. Wang, H. Liu, Regio-selective and stereo-selective hydrosilylation of internal alkynes catalyzed by ruthenium complexes, RSC Advances 8 (2018) 28261–28265. https://doi.org/10.1039/C8RA04083D.

[33] A. Giraud, O. Provot, A. Hamzé, J.-D. Brion, M. Alami, One-pot hydrosilylation–protodesilylation of functionalized diarylalkynes: a highly selective access to Z-stilbenes. Application to the synthesis of combretastatin A-4, Tetrahedron Letters 49 (2008) 1107–1110. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.12.057.

[34] T.T.-L. Kwan, O. Boutureira, E.C. Frye, S.J. Walsh, M.K. Gupta, S. Wallace, Y. Wu, F. Zhang, H.F. Sore, W.R.J.D. Galloway, J.W. Chin, M. Welch, G.J.L. Bernardes, D.R. Spring, Protein modification via alkyne hydrosilylation using a substoichiometric amount of ruthenium(II) catalyst, Chemical Science 8 (2017) 3871–3878. https://doi.org/10.1039/C6SC05313K.

[35] Y. Sumida, T. Kato, S. Yoshida, T. Hosoya, Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Electron-Deficient Alkynes, Organic Letters 14 (2012) 1552–1555. https://doi.org/10.1021/ol300279c.

[36] M. Nagao, K. Asano, K. Umeda, H. Katayama, F. Ozawa, Highly (*Z*)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by a Diphosphinidenecyclobutene-Coordinated Ruthenium Complex: Application to the Synthesis of (*Z*,*Z*)-Bis(2-bromoethenyl)arenes, The Journal of Organic Chemistry 70 (2005) 10511–10514. https://doi.org/10.1021/jo051908g.

[37] H.L. Sang, Y. Hu, S. Ge, Cobalt-Catalyzed Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of 1,3-Diynes To Access Silyl-Functionalized 1,3-Enynes, Organic Letters 21 (2019) 5234–5237. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b01836.

[38] Bogdan Marciniec, ed., Asymmetric Hydrosilylation of Prochiral Alkenes and Their Derivatives, in: Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances, Springer Dordrecht, (2009): pp. 125–156. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8172-9_4.

[39] C. Wang, W.J. Teo, S. Ge, Access to stereodefined (Z)-allylsilanes and (Z)-allylic alcohols via cobalt-catalyzed regioselective hydrosilylation of allenes, Nature Communications 8 (2017) 2258. https://doi.org/10.1038/s41467-017-02382-7.

[40] C. Thiot, C. Mioskowski, A. Wagner, Sequential Hiyama Coupling/Narasaka Acylation Reaction of (*E*)-1,2-Disilylethene: Rapid Assembly of α,β-Unsaturated Carbonyl Motifs, European Journal of Organic Chemistry 2009 (2009) 3219–3227. https://doi.org/10.1002/ejoc.200900288.

[41] J. Feng, X. Bi, X. Xue, N. Li, L. Shi, Z. Gu, Catalytic asymmetric C–Si bond activation via torsional strain-promoted Rh-catalyzed aryl-Narasaka acylation, Nature Communications 11 (2020) 4449. https://doi.org/10.1038/s41467-020-18273-3.

[42] K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, Nickel(0)-catalyzed cyclization of 1,7-diynes via hydrosilation: one-step synthesis of 1,2-dialkylidenecyclohexanes with a (Z)-vinylsilane moiety, Journal of the American Chemical Society 111 (1989) 6478–6480. https://doi.org/10.1021/ja00198a100.

[43] S.E. Denmark, J.H.-C. Liu, Silicon-Based Cross-Coupling Reactions in the Total Synthesis of Natural Products, Angewandte Chemie International Edition 49 (2010) 2978–2986. https://doi.org/10.1002/anie.200905657.

[44] C.A. McAdam, M.G. McLaughlin, M.J. Cook, An alkyne hydrosilylation–Hiyama coupling approach to highly functionalised 1,3-dienes, Organic Chemistry Frontiers 2 (2015) 510–514. https://doi.org/10.1039/C5QO00002E.

[45] J.Y. Hamilton, N. Hauser, D. Sarlah, E.M. Carreira, Iridium-Catalyzed Enantioselective Allyl–Allylsilane Cross-Coupling, Angewandte Chemie International Edition 53 (2014) 10759–10762. https://doi.org/10.1002/anie.201406077.

[46] I. Chakrabarty, M.O. Akram, S. Biswas, N.T. Patil, Visible light mediated desilylative $C(sp^2)$–$C(sp^2)$ cross-coupling reactions of arylsilanes with aryldiazonium salts under Au(I)/Au(III) catalysis, Chemical Communications 54 (2018) 7223–7226. https://doi.org/10.1039/C8CC03925A.

[47] K. Stefanowska, J. Szyling, A. Wawrzyńczak, M. Balschun, D. Ramermann, L. Pielsticker, W. Hetaba, A. Franczyk, G. Franciò, W. Leitner, J. Walkowiak, Synthesis of Silsesquioxane Derivatives via Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Catalyzed by Pt/XAD-4 in Supercritical CO_2, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 14 (2026) 7109–7123. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5c09304.

[48] M. Zaranek, P. Pawluc, Markovnikov Hydrosilylation of Alkenes: How an Oddity Becomes the Goal, ACS Catalysis 8 (2018) 9865–9876. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03104.

[49] L. Wang, W. Lu, J. Zhang, Q. Chong, F. Meng, Cobalt-Catalyzed Regio-, Diastereo- and Enantioselective Intermolecular Hydrosilylation of 1,3-Dienes with Prochiral Silanes, Angewandte Chemie International Edition 61 (2022) e202205624. https://doi.org/10.1002/anie.202205624.

[50] K. Stefanowska-Kątna, M. Szymkowiak, J. Nagórny, A. Czapik, J. Walkowiak, A. Franczyk, Catalytic hydrosilylation of 1,3-diynes towards (*E*)-2-silylbut-1-en-3-ynes, (*E*,*E*)-2,3-disilylbuta-1,3-dienes and (*E*,*E*)-2-silyl$_1$-3-silyl$_2$buta-1,3-dienes, Journal of Catalysis 434 (2024) 115519. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115519.

[51] D.A. Rooke, E.M. Ferreira, Platinum-Catalyzed Hydrosilylations of Internal Alkynes: Harnessing Substituent Effects to Achieve High Regioselectivity, Angewandte Chemie International Edition 51 (2012) 3225–3230. https://doi.org/10.1002/anie.201108714.

[52] Y. Ding, J. Ke, W. Zhang, B. Li, C. He, Rhodium-catalyzed synthesis of Si-stereogenic alkoxysilanes and silyl enol ethers *via* hydrosilylation of carbonyl compounds, Chemical Communications 60 (2024) 13734–13737. https://doi.org/10.1039/D4CC05360E.

[53] K. Stęsik, A. Franczyk, A. Czapik, I. Kownacki, J. Walkowiak, Hydrosilylation of Carbonyl Compounds Catalyzed by Iridium(I) Complexes with (−)-Menthol-Based Phosphorus(III) Ligands, ChemCatChem 15 (2023) e202201510. https://doi.org/10.1002/cctc.202201510.

[54] D.J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, Borane-Catalyzed Hydrosilylation of Thiobenzophenone: A New Route to Silicon−Sulfur Bond Formation, Organometallics 24 (2005) 1398–1400. https://doi.org/10.1021/om048993n.

[55] C.C. Bories, M. Barbazanges, E. Derat, M. Petit, Implication of a Silyl Cobalt Dihydride Complex as a Useful Catalyst for the Hydrosilylation of Imines, ACS Catalysis 11 (2021) 14262–14273. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03886.

[56] B. Li, S. Zhang, W. Wu, L. Liang, S. Jiang, L. Chen, Y. Li, Imidazolium-based ionic liquid-catalyzed hydrosilylation of imines and reductive amination of aldehydes using hydrosilane as the reductant, RSC Advances 7 (2017) 31795–31799. https://doi.org/10.1039/C7RA04245K.

[57] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, Selective Double Hydrosilylation of Nitriles Catalyzed by an Iron Complex Containing Indium Trihalide, ChemCatChem 8 (2016) 3323–3325. https://doi.org/10.1002/cctc.201600940.

[58] T. Murai, T. Sakane, S. Kato, Cobalt carbonyl catalyzed hydrosilylation of nitriles: a new preparation of N,N-disilylamines, The Journal of Organic Chemistry 55 (1990) 449–453. https://doi.org/10.1021/jo00289a014.

[59] J. Yang, Y. Han, Q. Dong, H. Xu, W. Ma, H. Zhou, Photocatalytic Hydrosilylation of Azobenzenes with Hydrosilanes for Radical N–Si Bond Construction, Organic Letters 27 (2025) 8316–8320. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c02522.

[60] T.K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Platinum Catalysis Revisited—Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation, ACS Catalysis 6 (2016) 1274–1284. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02624.

[61] A.J. Chalk, J.F. Harrod, Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes[1], Journal of the American Chemical Society 87 (1965) 16–21. https://doi.org/10.1021/ja01079a004.

[62] S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, M. Sugimoto, Platinum-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study on the reaction mechanism involving cis–trans isomerization of PtH(SiH3)(PH3)2, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 461–462 (1999) 533–546. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00432-1.

[63] J.-W. Park, Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons, Chemical Communications 58 (2022) 491–504. https://doi.org/10.1039/D1CC06214J.

[64] S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, S. Matsuzaki, Why Does the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes Take Place through a Modified Chalk−Harrod Mechanism? A Theoretical Study, Organometallics 21 (2002) 3788–3802. https://doi.org/10.1021/om020239j.

[65] B. Marciniec, Catalysis by transition metal complexes of alkene silylation–recent progress and mechanistic implications, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 2374–2390. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.025.

[66] D. Wang, L. Deng, Recent Development of Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation Reactions: New Catalysts, Mechanistic Understandings, and Future Trends, in: Perspectives of Hydrosilylation Reactions, Springer Cham, (2023): pp. 141–223. https://doi.org/10.1007/3418_2023_101.

[67] P.K.R. Panyam, M.R. Buchmeiser, Effect of liquid confinement on regioselectivity in the hydrosilylation of alkynes with cationic Rh(I) N-heterocyclic carbene catalysts, Faraday Discussions 244 (2023) 39–50. https://doi.org/10.1039/D2FD00152G.

[68] K. Kuciński, G. Hreczycho, Hydrosilylation and hydroboration in a sustainable manner: from Earth-abundant catalysts to catalyst-free solutions, Green Chemistry 22 (2020) 5210–5224. https://doi.org/10.1039/D0GC01430C.

[69] K. Stefanowska-Kątna, J. Walkowiak, A. Franczyk, Synthesis of silylbut-1-en-3-ynes and buta-1,3-dienes as building blocks via hydrosilylation of 1,4-bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diyne, Scientific Reports 14 (2024) 30499. https://doi.org/10.1038/s41598-024-82198-w.

[70] M. Reboli, M. Durandetti, A Comprehensive Review of Intramolecular Hydrosilylation of Alkynes and Alkenes, ChemCatChem 17 (2025). https://doi.org/10.1002/cctc.202402136.

[71] S. Weber, D. Iebed, M. Glatz, K. Kirchner, Reduction of carbonyl compounds via hydrosilylation catalyzed by well-defined PNP-Mn(I) hydride complexes, Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly 152 (2021) 635–639. https://doi.org/10.1007/s00706-021-02774-y.

[72] A. Issa, A. Luyt, Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review, Polymers 11 (2019) 537. https://doi.org/10.3390/polym11030537.

[73] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 41 (2010) 806–819. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005.

[74] R.B. Figueira, Hybrid Sol–gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review, Polymers 12 (2020) 689. https://doi.org/10.3390/polym12030689.

[75] H. Li, L. Sun, W. Li, Application of organosilanes in titanium-containing organic–inorganic hybrid coatings, Journal of Materials Science 57 (2022) 13845–13870. https://doi.org/10.1007/s10853-022-07488-y.

[76] T. Aziz, A. Ullah, H. Fan, M.I. Jamil, F.U. Khan, R. Ullah, M. Iqbal, A. Ali, B. Ullah, Recent Progress in Silane Coupling Agent with Its Emerging Applications, Journal of Polymers and the Environment 29 (2021) 3427–3443. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02142-1.

[77] D. Zhu, N. Hu, D.W. Schaefer, Water-based sol–gel coatings for military coating applications, in: Handbook of Waterborne Coatings, Elsevier, (2020): pp. 1–27. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814201-1.00001-9.

[78] B.S.D. Onishi, B.H. Costa, L. Marchiori, B.D. de Freitas, R.S. Pugina, J.R. Bartlett, L.D. Carlos, E.P. Ferreira-Neto, S.J.L. Ribeiro, Organic–inorganic hybrid silica systems: synthesis strategies and optical applications, Journal of Sol-Gel Science and Technology 113 (2025) 86–108. https://doi.org/10.1007/s10971-024-06406-9.

[79] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes, Journal of Non-Crystalline Solids 63 (1984) 1–11. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90381-8.

[80] B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 193–206. https://doi.org/10.1163/156856192X00133.

[81] N. Swann, K. Tang, J. Nam, J. Lee, M. Domin, T.E. Shaw, S.A. Kozimor, S. Som, K.L. Lee, Intermolecular C–H silylations of arenes and heteroarenes with mono-, bis-, and tris(trimethylsiloxy)hydrosilanes: control of silane redistribution under operationally diverse approaches, Chemical Science 15 (2024) 11912–11918. https://doi.org/10.1039/D4SC03394A.

[82] J. Szyling, R. Januszewski, K. Jankowska, J. Walkowiak, I. Kownacki, A. Franczyk, Synthesis of bifunctional disiloxanes *via* subsequent hydrosilylation of alkenes and alkynes, Chemical Communications 57 (2021) 4504–4507. https://doi.org/10.1039/D1CC01253C.

[83] T. Sokolnicki, A. Franczyk, R. Kozak, J. Walkowiak, Coupling agents with 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane core – synthesis and application in styrene–butadiene rubber production, Inorganic Chemistry Frontiers 10 (2023) 5897–5907. https://doi.org/10.1039/D3QI00619K.

[84] X. Xie, X. Zhang, W. Gao, C. Meng, X. Wang, S. Ding, Iridium-catalyzed Markovnikov hydrosilylation of terminal alkynes achieved by using a trimethylsilyl-protected trihydroxysilane, Communications Chemistry 2 (2019) 101. https://doi.org/10.1038/s42004-019-0206-4.

[85] Y. Mutoh, Y. Mohara, S. Saito, (*Z*)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes with $HSiMe(OSiMe_3)_2$ Catalyzed by a Ruthenium Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene, Organic Letters 19 (2017) 5204–5207. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02477.

[86] K. Inomata, Y. Naganawa, Z.A. Wang, K. Sakamoto, K. Matsumoto, K. Sato, Y. Nakajima, Selective hydrosilylation of allyl chloride with trichlorosilane, Communications Chemistry 4 (2021) 63. https://doi.org/10.1038/s42004-021-00502-5.

[87] Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima, Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes, Tetrahedron Letters 61 (2020) 151513. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151513.

[88] P.G. Pape, Adhesion Promoters, in: Applied Plastics Engineering Handbook, Elsevier, (2011): pp. 503–517. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10029-7.

[89] E.G. Vieira, I.V. Soares, N.C. da Silva, S.D. Perujo, D.R. do Carmo, N.L. Dias Filho, Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis, New Journal of Chemistry 37 (2013) 1933. https://doi.org/10.1039/c3nj00083d.

[90] L.D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller, Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts, Angewandte Chemie International Edition 60 (2021) 550–565. https://doi.org/10.1002/anie.202008729.

[91] F. Azam, M.J. Adler, Evaluating the Aqueous Stability of Alkyl-/Aryl-Hydrosilanes by NMR Spectroscopy and GC-MS, ChemPlusChem 90 (2025). https://doi.org/10.1002/cplu.202500310.

[92] Á. Dudás, Á. Gyömöre, B.B. Mészáros, S. Gondár, R. Adamik, D. Fegyverneki, D. Papp, K.B. Otte, S. Ayala, J. Daru, J. Répási, T. Soós, Selective Reduction of Esters to Access Aldehydes Using Fiddler Crab-Type Boranes, Journal of the American Chemical Society 147 (2025) 1112–1122. https://doi.org/10.1021/jacs.4c14596.

[93] M. Kobylarski, L.J. Donnelly, J.-C. Berthet, T. Cantat, Zirconium-catalysed hydrosilylation of esters and depolymerisation of polyester plastic waste, Green Chemistry 24 (2022) 6810–6815. https://doi.org/10.1039/D2GC02186B.

[94] S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, Synthesis of ethers from esters via Fe-catalyzed hydrosilylation, Chemical Communications 48 (2012) 10742. https://doi.org/10.1039/c2cc32142d.

[95] J. Antonio Fernández, J. Manuel García, P. Ríos, A. Rodríguez, Hydrosilylation of Carbonyl Compounds Catalyzed by a Nickel Complex Bearing a PBP Ligand, European Journal of Inorganic Chemistry 2021 (2021) 2993–2998. https://doi.org/10.1002/ejic.202100425.

[96] A.D. Petrov, S.I. Sadykh-zade, The synthesis of silicon containing simple vinyl ethers, Doklady Akademii Nauk SSSR 121 (1958) 119–122.

[97] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Rhodium complex catalysed hydrosilylation of carbonyl compounds, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1972) 938a. https://doi.org/10.1039/c3972000938a.

[98] V.M. Uvarov, D.A. de Vekki, Recent progress in the development of catalytic systems for homogenous asymmetric hydrosilylation of ketones, Journal of Organometallic Chemistry 923 (2020) 121415. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121415.

[99] O. Martínez-Ferraté, B. Chatterjee, C. Werlé, W. Leitner, Hydrosilylation of carbonyl and carboxyl groups catalysed by Mn(I) complexes bearing triazole ligands, Catalysis Science & Technology 9 (2019) 6370–6378. https://doi.org/10.1039/C9CY01738K.

[100] I. Ojima, T. Kogure, Reduction of carbonyl compounds via hydrosilylation. 4. Highly regioselective reductions of α,β-unsaturated carbonyl compounds, Organometallics 1 (1982) 1390–1399. https://doi.org/10.1021/om00070a024.

[101] D. Wei, R. Buhaibeh, Y. Canac, J.-B. Sortais, Manganese and rhenium-catalyzed selective reduction of esters to aldehydes with hydrosilanes, Chemical Communications 56 (2020) 11617–11620. https://doi.org/10.1039/D0CC03580G.

[102] S. Pattanaik, C. Gunanathan, Cobalt-catalysed selective synthesis of aldehydes and alcohols from esters, Chemical Communications 56 (2020) 7345–7348. https://doi.org/10.1039/D0CC03076G.

[103] M. Bhunia, P. Sreejyothi, S.K. Mandal, Earth-abundant metal catalyzed hydrosilylative reduction of various functional groups, Coordination Chemistry Reviews 405 (2020) 213110. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213110.

[104] S. Díez-González, S.P. Nolan, Transition metal-catalyzed hydrosilylation of carbonyl compounds and imines. A review, Organic Preparations and Procedures International 39 (2007) 523–559. https://doi.org/10.1080/00304940709458641.

[105] G.L. Larson, R.J. Liberatore, Organosilanes in Metal-Catalyzed, Enantioselective Reductions, Organic Process Research & Development 25 (2021) 1719–1787. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.1c00073.

[106] F. Yang, T. Wang, X. Deng, J. Dang, Z. Huang, S. Hu, Y. Li, M. Ouyang, Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process, International Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 31467–31488. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.005.

[107] T. Chandra, J.P. Zebrowski, Hazards associated with laboratory scale hydrogenations, Journal of Chemical Health & Safety 23 (2016) 16–25. https://doi.org/10.1016/j.jchas.2015.10.019.

[108] I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Selective asymmetric reduction of α,β-unsaturated ketones via hydrosilylation catalyzed by rhodium(I) complexes with chiral phosphine ligands, Chemistry Letters 4 (1975) 985–988. https://doi.org/10.1246/cl.1975.985.

[109] K. Garcés, R. Lalrempuia, V. Polo, F.J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F.J. Lahoz, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Acetophenone Derivatives: Formation of Silyl Enol Ethers versus Silyl Ethers, Chemistry – A European Journal 22 (2016) 14717–14729. https://doi.org/10.1002/chem.201602760.

[110] E.S. Borovinskaya, V.M. Uvarov, F. Schael, D.A. de Vekki, W. Reschetilowski, Kinetic study and modeling of the Rh-catalyzed hydrosilylation of acetophenone in a batch

reactor and in a microreactor, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 104 (2011) 345–356. https://doi.org/10.1007/s11144-011-0355-7.

[111] T. Iwasaki, K. Nozaki, Counterintuitive chemoselectivity in the reduction of carbonyl compounds, Nature Reviews Chemistry 8 (2024) 518–534. https://doi.org/10.1038/s41570-024-00608-z.

[112] F.A. Carey, R.J. Sundberg, Addition, Condensation and Substitution Reactions of Carbonyl Compounds, in: Advanced Organic Chemistry, Springer US, Boston, MA, (2007): pp. 629–711. https://doi.org/10.1007/978-0-387-44899-2_7.

[113] B. Chatterjee, C. Gunanathan, Ruthenium catalyzed selective hydrosilylation of aldehydes, Chemical Communications 50 (2014) 888–890. https://doi.org/10.1039/C3CC47593J.

[114] R.M. Romero, N. Thyagarajan, N. Hellou, C. Chauvier, T. Godou, L. Anthore-Dalion, T. Cantat, Silyl formates as hydrosilane surrogates for the transfer hydrosilylation of ketones, Chemical Communications 58 (2022) 6308–6311. https://doi.org/10.1039/D2CC00666A.

[115] S. Yumino, T. Hashimoto, A. Tahara, H. Nagashima, Me2S-induced Highly Selective Reduction of Aldehydes in the Presence of Ketones Involving Aldehyde-selective Rate Enhancement: A Triruthenium Cluster-catalyzed Hydrosilylation, Chemistry Letters 43 (2014) 1829–1831. https://doi.org/10.1246/cl.140731.

[116] I. Ojima, T. Kogure, Selective reduction of α,β-unsaturated terpene carbonyl compounds using hydrosilane-rhodium(I) complex combinations, Tetrahedron Letters 13 (1972) 5035–5038. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)85162-5.

[117] I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Asymmetric reduction of ketones via hydrosilylation catalyzed by a rhodium(I) complex with chiral phosphine ligands, Chemistry Letters 2 (1973) 541–544. https://doi.org/10.1246/cl.1973.541.

[118] T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu, M. Kumada, Catalytic asymmetric hydrosilylation of ketones, Journal of Organometallic Chemistry 113 (1976) 127–137. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)96126-6.

[119] J. Sakaki, W.B. Schweizer, D. Seebach, Catalytic Enantioselective Hydrosilylation of Aromatic Ketones Using Rhodium Complexes of TADDOL-Derived Cyclic Phosphonites and Phosphites, Helvetica Chimica Acta 76 (1993) 2654–2665. https://doi.org/10.1002/hlca.19930760722.

[120] R. Kuwano, M. Sawamura, J. Shirai, M. Takahashi, Y. Ito, Asymmetric Hydrosilylation of Ketones Using *Trans*-Chelating Chiral Peralkylbisphosphine Ligands Bearing Primary Alkyl Substituents on Phosphorus Atoms, Bulletin of the Chemical Society of Japan 73 (2000) 485–496. https://doi.org/10.1246/bcsj.73.485.

[121] T. Imamoto, T. Itoh, Y. Yamanoi, R. Narui, K. Yoshida, Highly enantioselective hydrosilylation of simple ketones catalyzed by rhodium complexes of P-chiral

diphosphine ligands bearing tert-butylmethylphosphino groups, Tetrahedron: Asymmetry 17 (2006) 560–565. https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2006.02.008.

[122] J.E. Hill, T.A. Nile, Rhodium carbene complexes as hydrosilylation catalysts, Journal of Organometallic Chemistry 137 (1977) 293–300. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81436-9.

[123] M.F. Lappert, R.K. Maskell, Homogeneous catalysis, Journal of Organometallic Chemistry 264 (1984) 217–228. https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)85147-5.

[124] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, C. Köcher, G.R.J. Artus, Chiral Heterocylic Carbenes in Asymmetric Homogeneous Catalysis, Angewandte Chemie International Edition in English 35 (1996) 2805–2807. https://doi.org/10.1002/anie.199628051.

[125] W.A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S.D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligands Derived from 2,2'-Bipiperidine and Partially Reduced Biisoquinoline: Rhodium and Iridium Complexes in Asymmetric Catalysis, Organometallics 25 (2006) 2449–2456. https://doi.org/10.1021/om060098b.

[126] J.W. Faller, P.P. Fontaine, Stereodynamics and Asymmetric Hydrosilylation with Chiral Rhodium Complexes Containing a Monodentate N-Heterocyclic Carbene, Organometallics 25 (2006) 5887–5893. https://doi.org/10.1021/om060650x.

[127] A. Ros, M. Alcarazo, J. Iglesias-Sigüenza, E. Díez, E. Álvarez, R. Fernández, J.M. Lassaletta, Stereoselective Synthesis of Rhodium(I) 4-(Dialkylamino)triazol-5-ylidene Complexes, Organometallics 27 (2008) 4555–4564. https://doi.org/10.1021/om800533g.

[128] S.C. Zinner, M. Zhang-Preße, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Enantioselective Hydrosilylation with a Chiral N-Heterocyclic Carbene Complex of Rhodium(I) [1], Zeitschrift Für Naturforschung B 64 (2009) 1607–1611. https://doi.org/10.1515/znb-2009-11-1246.

[129] A.S. Henderson, J.F. Bower, M.C. Galan, Carbohydrate-based N-heterocyclic carbenes for enantioselective catalysis, Organic & Biomolecular Chemistry 12 (2014) 9180–9183. https://doi.org/10.1039/C4OB02056A.

[130] W.-L. Duan, M. Shi, G.-B. Rong, Synthesis of novel axially chiral Rh–NHC complexes derived from BINAM and application in the enantioselective hydrosilylation of methyl ketones, Chemical Communications (2003) 2916–2917. https://doi.org/10.1039/B309185F.

[131] L.H. Gade, V. César, S. Bellemin-Laponnaz, A Modular Assembly of Chiral Oxazolinylcarbene–Rhodium Complexes: Efficient Phosphane-Free Catalysts for the Asymmetric Hydrosilylation of Dialkyl Ketones, Angewandte Chemie International Edition 43 (2004) 1014–1017. https://doi.org/10.1002/anie.200353133.

[132] C.A.S. P, A. Varenikov, G. de Ruiter, Chiral Imidazo[1,5-*a*]pyridine–Oxazolines: A Versatile Family of NHC Ligands for the Highly Enantioselective Hydrosilylation of Ketones, Organometallics 39 (2020) 247–257. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00526.

[133] Y. Nishibayashi, K. Segawa, H. Takada, K. Ohe, S. Uemura, Iridium(I)-catalysed asymmetric hydrosilylation of ketones using a chiral oxazolylferrocene-phosphine hybrid ligand, Chemical Communications (1996) 847. https://doi.org/10.1039/cc9960000847.

[134] S. Kawabata, H. Tokura, H. Chiyojima, M. Okamoto, S. Sakaguchi, Asymmetric Hydrosilane Reduction of Ketones Catalyzed by an Iridium Complex Bearing a Hydroxyamide-Functionalized NHC Ligand, Advanced Synthesis & Catalysis 354 (2012) 807–812. https://doi.org/10.1002/adsc.201100897.

[135] K. Shinohara, S. Kawabata, H. Nakamura, Y. Manabe, S. Sakaguchi, Enantioselective Hydrosilylation of Ketones Catalyzed by a Readily Accessible N-Heterocyclic Carbene–Ir Complex at Room Temperature, European Journal of Organic Chemistry 2014 (2014) 5532–5539. https://doi.org/10.1002/ejoc.201402279.

[136] Y. Manabe, K. Shinohara, H. Nakamura, H. Teramoto, S. Sakaguchi, Chiral N-heterocyclic carbene iridium catalyst for the enantioselective hydrosilane reduction of ketones, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 421 (2016) 138–145. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.020.

[137] H. Teramoto, S. Sakaguchi, Enantioselective catalytic hydrosilylation of propiophenone with a simple combination of a cationic iridium complex and a chiral azolium salt, Journal of Organometallic Chemistry 875 (2018) 52–58. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.09.001.

[138] T. Matsuki, H. Teramoto, R. Ichihara, K. Inui, S. Sakaguchi, Asymmetric silane reduction of ketones and β-Keto esters catalyzed by a chiral azolium/iridium system in the presence of a base in methanol at room temperature, Results in Chemistry 4 (2022) 100364. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100364.

[139] I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, Y. Nagai, Reduction of carbonyl compounds via hydrosilylation, Journal of Organometallic Chemistry 94 (1975) 449–461. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86954-5.

[140] A.C. Fernandes, R. Fernandes, C.C. Romão, B. Royo, [MoO_2Cl_2] as catalyst for hydrosilylation of aldehydes and ketones, Chemical Communications (2005) 213–214. https://doi.org/10.1039/B414145H.

[141] T.F.C. Cruz, L.F. Veiros, P.T. Gomes, Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by a 2-Iminopyrrolyl Alkyl-Manganese(II) Complex, Inorganic Chemistry 61 (2022) 1195–1206. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03621.

[142] Z. Zuo, H. Sun, L. Wang, X. Li, Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by hydrido iron complexes bearing imine ligands, Dalton Transactions 43 (2014) 11716. https://doi.org/10.1039/C4DT00944D.

[143] B.M. Wile, M. Stradiotto, Silver-catalyzed hydrosilylation of aldehydes, Chemical Communications (2006) 4104. https://doi.org/10.1039/b609679d.

[144] https://studio.dsm-firmenich.com/product/dartanolr-pe-937490, Dostęp 20.04.2026.

[145] D.J. Manual Kollareth, C.L. Chang, I.H. Hansen, R.J. Deckelbaum, Radiolabeled cholesteryl ethers: A need to analyze for biological stability before use, Biochemistry and Biophysics Reports 13 (2018) 1–6. https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.10.007.

[146] P. He, M.-Y. Hu, X.-Y. Zhang, S.-F. Zhu, Transition-Metal-Catalyzed Stereo- and Regioselective Hydrosilylation of Unsymmetrical Alkynes, Synthesis 54 (2022) 49–66. https://doi.org/10.1055/a-1605-9572.

[147] J. Qian, S. Lin, Z.-H. Chen, J. Huang, W. Zhang, Q. Li, T.-Y. Sun, H. Wang, Harnessing the β-boron effect for regioselective Ru-catalyzed hydrosilylation of internal alkynes, Nature Communications 16 (2025) 4469. https://doi.org/10.1038/s41467-025-59823-x.

[148] V. Cadierno, Catalytic Hydrofunctionalization Reactions of 1,3-Diynes, Catalysts 12 (2022) 89. https://doi.org/10.3390/catal12010089.

[149] T.G. Frihed, A. Fürstner, Progress in the trans-reduction and trans-hydrometalation of internal alkynes. Applications to natural product synthesis, Bulletin of the Chemical Society of Japan 89 (2016) 135–160. https://doi.org/10.1246/bcsj.20150317.

[150] Bruce D. Karstedt, Platinum-vinylsiloxanes, US3715334A, 1973.

[151] B.M. Trost, Z.T. Ball, Alkyne hydrosilylation catalyzed by a cationic ruthenium complex: Efficient and general trans addition, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 17644–17655. https://doi.org/10.1021/ja0528580.

[152] B.M. Trost, Z.T. Ball, Markovnikov alkyne hydrosilylation catalyzed by ruthenium complexes, Journal of the American Chemical Society 123 (2001) 12726–12727. https://doi.org/10.1021/ja0121033.

[153] B.M. Trost, Z.T. Ball, Intramolecular endo-dig hydrosilylation catalyzed by ruthenium: Evidence for a new mechanistic pathway, Journal of the American Chemical Society 125 (2003) 30–31. https://doi.org/10.1021/ja028766h.

[154] B.M. Trost, M.R. Machacek, Z.T. Ball, Ruthenium-catalyzed vinylsilane synthesis and cross-coupling as a selective approach to alkenes: Benzyldimethylsilyl as a robust vinylmetal functionality, Organic Letters 5 (2003) 1895–1898. https://doi.org/10.1021/ol034463w.

[155] B.M. Trost, Z.T. Ball, T. Jöge, Regioselective hydrosilylation of propargylic alcohols: An aldol surrogate, Angewandte Chemie International Edition 42 (2003) 3415–3418. https://doi.org/10.1002/anie.200351587.

[156] B.M. Trost, Z.T. Ball, Synthetic stitching with silicon: Geminal alkylation-hydroxylation of alkynyl carbonyl compounds, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 13942–13944. https://doi.org/10.1021/ja045971j.

[157] S.K. Coulup, D.S. Huang, H.L. Wong, G.I. Georg, Identification of the Metabolic Profile of the α-Tubulin-Binding Natural Product (−)–Pironetin, Journal of Medicinal Chemistry 62 (2019) 1684–1689. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b01774.

[158] C. Bressy, J. Vors, S. Hillebrand, S. Arseniyadis, J. Cossy, Asymmetric Total Synthesis of the Immunosuppressant (−)-Pironetin, Angewandte Chemie International Edition 47 (2008) 10137–10140. https://doi.org/10.1002/anie.200802423.

[159] D.-A. Roşca, K. Radkowski, L.M. Wolf, M. Wagh, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, Ruthenium-Catalyzed Alkyne *trans*-Hydrometalation: Mechanistic Insights and Preparative Implications, Journal of the American Chemical Society 139 (2017) 2443–2455. https://doi.org/10.1021/jacs.6b12517.

[160] X. Yang, C. Wang, Dichotomy of Manganese Catalysis via Organometallic or Radical Mechanism: Stereodivergent Hydrosilylation of Alkynes, Angewandte Chemie International Edition 57 (2018) 923–928. https://doi.org/10.1002/anie.201710206.

[161] R.J. Perry, M. Karageorgis, J. Hensler, Hydrosilylation Reactions of 1,3-Diynes and Bis(silyl hydrides): Model Studies and Polymerizations, Macromolecules 40 (2007) 3929–3938. https://doi.org/10.1021/ma062663s.

[162] T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, Ruthenium-catalysed double trans-hydrosilylation of 1,4-diarylbuta-1,3-diynes leading to 2,5-diarylsiloles, Chemical Communications (2007) 2627–2629. https://doi.org/10.1039/b703397d.

[163] T. Kusumoto, T. Hiyama, Hydrosilylation of 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiyne, Chemistry Letters 14 (1985) 1405–1408. https://doi.org/10.1246/cl.1985.1405.

[164] T. Kusumoto, K. Ando, T. Hiyama, Hydrosilylation of 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiyne and Silyl-Substituted Butenynes, Bulletin of the Chemical Society of Japan 65 (1992) 1280–1290. https://doi.org/10.1246/bcsj.65.1280.

[165] F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, Selective Hydrosilylation of 1,3-Diynes Catalyzed by Titania-Supported Platinum, Organometallics 31 (2012) 2336–2342. https://doi.org/10.1021/om201274v.

[166] J. Walkowiak, K. Salamon, A. Franczyk, K. Stefanowska, J. Szyling, I. Kownacki, Pt-Catalyzed Hydrosilylation of 1,3-Diynes with Triorganosilanes: Regio- and Stereoselective Synthesis of Mono- or Bis-silylated Adducts, The Journal of Organic Chemistry 84 (2019) 2358–2365. https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03143.

[167] K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak, Synthesis of Functional 3-Buten-1-ynes and 1,3-Butadienes with Silsesquioxane Moiety *via* Hydrosilylation of 1,3-Diynes, ChemCatChem 11 (2019) 4848–4853. https://doi.org/10.1002/cctc.201901082.

[168] K. Stefanowska, J. Szyling, J. Walkowiak, A. Franczyk, Alkenyl-Functionalized Open-Cage Silsesquioxanes $(RSiMe_2O)_3R'_7Si_7O_9$: A Novel Class of Building Nanoblocks, Inorganic Chemistry 60 (2021) 11006–11013. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00689.

[169] K. Stefanowska, J. Nagórny, J. Szyling, A. Franczyk, Functionalization of octaspherosilicate $(HSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$ with buta-1,3-diynes by hydrosilylation, Scientific Reports 13 (2023) 14314. https://doi.org/10.1038/s41598-023-41461-2.

[170] B.M. Trost, V.S. Chan, D. Yamamoto, Enantioselective prophenol-catalyzed addition of 1,3-diynes to aldehydes to generate synthetically versatile building blocks and diyne natural products, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 5186–5192. https://doi.org/10.1021/ja910656b.

[171] K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Mizumo, M. Kanezashi, T. Tsuru, Synthesis of organically bridged trialkoxysilanes bearing acetoxymethyl groups and applications to reverse osmosis membranes, Applied Organometallic Chemistry 31 (2017) e3580. https://doi.org/10.1002/aoc.3580.

[172] T. Mukaiyama, K. Ikegai, A New Method for the Preparation of Alkyl Aryl Sulfides from Alcohols via Alkoxydiphenylphosphines by Oxidation–Reduction Condensation, Chemistry Letters 33 (2004) 1522–1523. https://doi.org/10.1246/cl.2004.1522.

[173] O.I. Kolodiazhnyi, E. V. Grishkun, S. Sheiko, O. Demchuk, H. Thoennessen, P. Jones, R. Schmutzler, Asymmetric synthesis of α-substituted alkylphosphonates based on symmetrical dialkyl phosphites, Russian Chemical Bulletin 48 (1999) 1568–1573. https://doi.org/10.1007/BF02496414.

[174] A.A. Bredikhin, R.M. Eliseenkova, R.I. Tarasova, O. V. Voskresenskaya, A.A. Balandina, A.B. Dobrynin, Sh.K. Latypov, I.A. Litvinov, D.R. Sharafutdinova, Yu.Ya. Efremov, Nonracemic menthyl phosphorylacetates, Russian Chemical Bulletin 56 (2007) 290–297. https://doi.org/10.1007/s11172-007-0047-7.

[175] O.N. Gorunova, I.M. Novitskiy, M. V. Livantsov, Y.K. Grishin, K.A. Kochetkov, V. V. Dunina, Enantiopurity determination of CN-palladacycles using 31P NMR spectroscopy with (1R,2S,5R)-menthyloxydiphenylphosphine as chiral derivatizing agent, Journal of Organometallic Chemistry 783 (2015) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.02.020.

[176] M. Marigo, N. Marsich, E. Farnetti, Polymerization of phenylacetylene catalyzed by organoiridium compounds, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 187 (2002) 169–177. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00270-4.

[177] S. Chen, E. Manoury, R. Poli, Slow Exchange of Bidentate Ligands between Rhodium(I) Complexes: Evidence of Both Neutral and Anionic Ligand Exchange, European Journal of Inorganic Chemistry 2014 (2014) 5820–5826. https://doi.org/10.1002/ejic.201402810.

[178] R.B. Bedford, S. Castillòn, P.A. Chaloner, C. Claver, E. Fernandez, P.B. Hitchcock, A. Ruiz, Iridium Complexes of Orthometalated Triaryl Phosphites: Synthesis, Structure, Reactivity, and Use as Imine Hydrogenation Catalysts, Organometallics 15 (1996) 3990–3997. https://doi.org/10.1021/om960239h.

[179] K.R. Deaton, M.S. Gin, Regioselective [2+2+2] Cycloaddition of a Nickel−Benzyne Complex with 1,3-Diynes, Organic Letters 5 (2003) 2477–2480. https://doi.org/10.1021/ol034720x.

[180] I. Khan, B.G. Reed-Berendt, R.L. Melen, L.C. Morrill, FLP-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Silyl Enol Ethers, Angewandte Chemie International Edition 57 (2018) 12356–12359. https://doi.org/10.1002/anie.201808800.

[181] D. Wei, T. Roisnel, C. Darcel, E. Clot, J. Sortais, Hydrogenation of Carbonyl Derivatives with a Well-Defined Rhenium Precatalyst, ChemCatChem 9 (2017) 80–83. https://doi.org/10.1002/cctc.201601141.

[182] K. Polidano, B.G. Reed-Berendt, A. Basset, A.J.A. Watson, J.M.J. Williams, L.C. Morrill, Exploring Tandem Ruthenium-Catalyzed Hydrogen Transfer and S_NAr Chemistry, Organic Letters 19 (2017) 6716–6719. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03441.

[183] J. Li, L. He, X. Liu, X. Cheng, G. Li, Electrochemical Hydrogenation with Gaseous Ammonia, Angewandte Chemie 131 (2019) 1773–1777. https://doi.org/10.1002/ange.201813464.

[184] R.K. Sahoo, M. Mahato, A. Jana, S. Nembenna, Zinc Hydride-Catalyzed Hydrofunctionalization of Ketones, The Journal of Organic Chemistry 85 (2020) 11200–11210. https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01285.

[185] X. Du, Y. Zhang, D. Peng, Z. Huang, Base–Metal-Catalyzed Regiodivergent Alkene Hydrosilylations, Angewandte Chemie International Edition 55 (2016) 6671–6675. https://doi.org/10.1002/anie.201601197.

[186] X. Li, F. Li, Y. Xu, L. Xiao, J. Xie, Q. Zhou, Hydrogenation of Esters by Manganese Catalysts, Advanced Synthesis & Catalysis 364 (2022) 744–749. https://doi.org/10.1002/adsc.202101376.

[187] G. Zhang, B.L. Scott, S.K. Hanson, Mild and Homogeneous Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of C=C, C=O, and C=N Bonds, Angewandte Chemie 124 (2012) 12268–12272. https://doi.org/10.1002/ange.201206051.

[188] X. Han, T. Zhang, Y. Zheng, W. Yao, J. Li, Y. Pu, M. Ye, Q. Zhou, Brønsted Acid Enabled Nickel-Catalyzed Hydroalkenylation of Aldehydes with Styrene and its Derivatives, Angewandte Chemie International Edition 57 (2018) 5068–5071. https://doi.org/10.1002/anie.201801817.

[189] Z. Wang, F. Xue, T. Hayashi, Synthesis of Arylacetaldehydes by Iridium-Catalyzed Arylation of Vinylene Carbonate with Arylboronic Acids, Angewandte Chemie 131 (2019) 11170–11173. https://doi.org/10.1002/ange.201906148.

[190] Y. Tian, X. Guo, M. Li, C. Li, X. Hu, L. Jin, N. Sun, B. Hu, Z. Shen, SBA-15 Supported 1-Methyl-2-azaadamanane *N*-Oxyl (1-Me-AZADO) as Recyclable Catalyst for Oxidation of Alcohol, Organic Letters 23 (2021) 3928–3932. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c01058.

[191] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: *syn* or *anti* Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether, Advanced Synthesis & Catalysis 348 (2006) 833–836. https://doi.org/10.1002/adsc.200606028.

[192] C. Belger, B. Plietker, Aryl–aryl interactions as directing motifs in the stereodivergent iron-catalyzed hydrosilylation of internal alkynes, Chemical Communications 48 (2012) 5419. https://doi.org/10.1039/c2cc31395b.

[193] H. Fernández-Pérez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, Phosphine−Phosphinite and Phosphine−Phosphite Ligands: Preparation and Applications in Asymmetric Catalysis, Chemical Reviews 111 (2011) 2119–2176. https://doi.org/10.1021/cr100244e.

[194] K. Muratov, F. Gagosz, Confinement-Induced Selectivities in Gold(I) Catalysis—The Benefit of Using Bulky Tri-(*ortho*-biaryl)phosphine Ligands, Angewandte Chemie International Edition 61 (2022) e202203452. https://doi.org/10.1002/anie.202203452.

[195] P. Weber, T. Scherpf, I. Rodstein, D. Lichte, L.T. Scharf, L.J. Gooßen, V.H. Gessner, A Highly Active Ylide-Functionalized Phosphine for Palladium-Catalyzed Aminations of Aryl Chlorides, Angewandte Chemie International Edition 58 (2019) 3203–3207. https://doi.org/10.1002/anie.201810696.

[196] X. Wei, B. Xue, J. Handelmann, Z. Hu, H. Darmandeh, V.H. Gessner, L.J. Gooßen, Ylide-Functionalized Diisopropyl Phosphine (prYPhos): A Ligand for Selective Suzuki-Miyaura Couplings of Aryl Chlorides, Advanced Synthesis & Catalysis 364 (2022) 3336–3341. https://doi.org/10.1002/adsc.202200321.

[197] K. Sekine, D. Akaishi, K. Konagaya, S. Ito, Copper-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of *gem*-Difluorocyclopropenes Leading to a Stereochemical Study of the Silylated *gem*-Difluorocyclopropanes, Chemistry – A European Journal 28 (2022) e202200657. https://doi.org/10.1002/chem.202200657.

[198] N. Westhues, M. Belleflamme, J. Klankermayer, Base-Free Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methyl Formate with a Molecular Ruthenium-Phosphine Catalyst, ChemCatChem 11 (2019) 5269–5274. https://doi.org/10.1002/cctc.201900627.

[199] National Research Council, Critical Materials in Catalysis, in: The Role of the Chemical Sciences in Finding Alternatives to Critical Resources, National Academies Press, Washington, D.C., (2012): pp. 13–20. https://doi.org/10.17226/13366.

[200] K. Reinhardt, S. Koller, P. Klein, C. Lossin, J. Gatzka, P.J. Altmann, A. Pöthig, L. Hintermann, Dimenthylphosphine *P*-Oxide as a Synthetic Platform for Bulky and Chiral Ligands with Dimenthylphosphino Donor Groups, Organometallics 41 (2022) 1–19. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00578.

[201] A.P. Felgueiras, F.M.S. Rodrigues, R.M.B. Carrilho, P.F. Cruz, V.H. Rodrigues, T. Kégl, L. Kollár, M.M. Pereira, Stereoisomeric Tris-BINOL-Menthol Bulky Monophosphites: Synthesis, Characterisation and Application in Rhodium-Catalysed Hydroformylation, Molecules 27 (2022) 1989. https://doi.org/10.3390/molecules27061989.

10. Dorobek naukowy

10.1. Publikacje naukowe

• K. Stęsik, A. Franczyk, A. Czapik, I. Kownacki, J. Walkowiak, Hydrosilylation of carbonyl compounds catalyzed by iridium(I) complexes with (−)-menthol-based phosphorus(III) ligands. ChemCatChem 15 (2023) e202201510. https://doi.org/10.1002/cctc.202201510.

• K. Stęsik, K. Stefanowska, J. Walkowiak, A. Franczyk, [Cp*Ru(MeCN)$_3$][PF$_6$] Catalyzed Hydrosilylation of Internal Alkynes and 1,3-Diynes: Is Anti-Addition Always the Preferred Pathway? (artykuł w trakcie procesu publikacyjnego).

• A. Turguła, K. Stęsik, K. Materna, T. Klejdysz, T. Praczyk, J. Pernak, Third-generation ionic liquids with *N*-alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane cations and pelargonate anions. RSC Advances 10 (2020) 8653–8663. https://doi.org/10.1039/D0RA00766H.

10.2. Patenty

• **Patent nr 235895**, J. Pernak, T. Praczyk, K. Marcinkowska, D. Kaczmarek, K. Stęsik, A. Turguła, Herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy, 2020.

• **Patent nr 240029**, A. Turguła, T. Klejdysz, J. Pernak, K. Stęsik, Nowe ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionem pochodzenia naturalnego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako antyfidanty, 2022.

• **Patent nr 240684**, T. Praczyk, J. Pernak, K. Stęsik, A. Turguła, Zastosowanie cieczy jonowych z kationem bicyklicznym zawierającym podstawnik alkilowy i anionem kwasu pelargonowego z anionem pochodzenia naturalnego jako nowe nieselektywne środki herbicydowe, 2022.

10.3. Wystąpienia konferencyjne

• **International Symposium on Synthesis and Catalysis 2021**

(Evora, Portugalia, 31.08–4.09.2021)

K. Stęsik, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak,

Catalytic hydrosilylation of unsaturated carbon-carbon and carbon-oxygen bonds according to Green Chemistry rules (flash communication).

• **XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis**

(Lizbona, Portugalia, 24–29.07.2022)

K. Stęsik, A. Franczyk, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of carbonyl compounds using new iridium complexes with phosphine and phosphite menthol-based ligands (flash communication).

- **IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów**

(Poznań, 03.12.2022)

K. Stęsik, A. Franczyk, K. Klusek, J. Walkowiak,

Hydrosililowanie związków karbonylowych nowymi katalizatorami irydu(I) (komunikat).

- **International Conference On Phosphorus, Boron and Silicon – PBSi 2023**

(Berlin, Niemcy, 22–24.03.2023)

K. Stęsik, A. Franczyk, K. Klusek, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of carbonyl compounds by novel iridium(I) complexes bearing (-)-menthol-based phosphorus(III) ligands (komunikat).

- **I Doctoral Symposium in Exact Science**

(Dębina, 04–05.12.2023)

K. Stęsik, K. Klusek, A. Franczyk, A. Czapik, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of carbonyl compounds in the presence of new iridium(I) complexes bearing (-)-menthol-based phosphorus(III) ligands (komunikat).

- **II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne**

(Gdańsk, 20-21.03.2021)

K. Stęsik, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak,

Redukcja nienasyconych wiązań C-C i C-heteroatom na drodze procesu hydrosililowania z zastosowaniem zasad Zielonej Chemii (poster).

- **Swiss Summer School 2021**

(Les Diablerets, Szwajcaria, 05–09.09.2021)

K. Stęsik, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak,

Catalytic hydrosilylation of carbon-carbon and carbon-heteroatom unsaturated bonds according to Green Chemistry rules (poster).

- **XLVI "A. Corbella" International Summer School on Organic Synthesis**

(Gargnano, Włochy, 12–16.06.2022)

K. Stęsik, A. Franczyk, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of ketones using new iridium complexes with phosphine and phosphite ligands (poster).

- **29th International Conference on Organometallic Chemistry**

(Praga, Czechy, 17–22.07.2022)

K. Stęsik, A. Franczyk, W. Ragin, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of ketones in the presence of the new iridium complexes (poster).

- **XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis**

(Lizbona, Portugalia, 24–29.07.2022)

K. Stęsik, A. Franczyk, J. Walkowiak,

Catalytic reduction of carbonyl compounds using new iridium complexes with phosphine and phosphite menthol-based ligands (poster).

- **10th European Silicon Days**

(Montpellier, Francja, 10–12.07.2023)

K. Stęsik, K. Klusek, A. Franczyk, A. Czapik, J. Walkowiak,

Hydrosilylation of carbonyl compounds in the presence of novel iridium(I) complexes bearing (-)-menthol-based phosphorous(III) ligands (poster).

- **XLVII "A. Corbella" International Summer School on Organic Synthesis**

(Gargnano, Włochy, 18–22.06.2023)

K. Stęsik, A. Franczyk, J. Walkowiak,

Hydrosilylation of carbonyl compounds in the presence of new iridium(I) complexes bearing (-)-menthol-based phosphorus(III) ligands (poster).

- **XLVIII "A. Corbella" International Summer School on Organic Synthesis**

(Gargnano, Włochy, 16–20.06.2024)

K. Stęsik, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Walkowiak,

Hydrosilylation of alkynes in the presence of $[Cp^*Ru(MeCN)_3]PF_6$ (poster).

- **22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis**

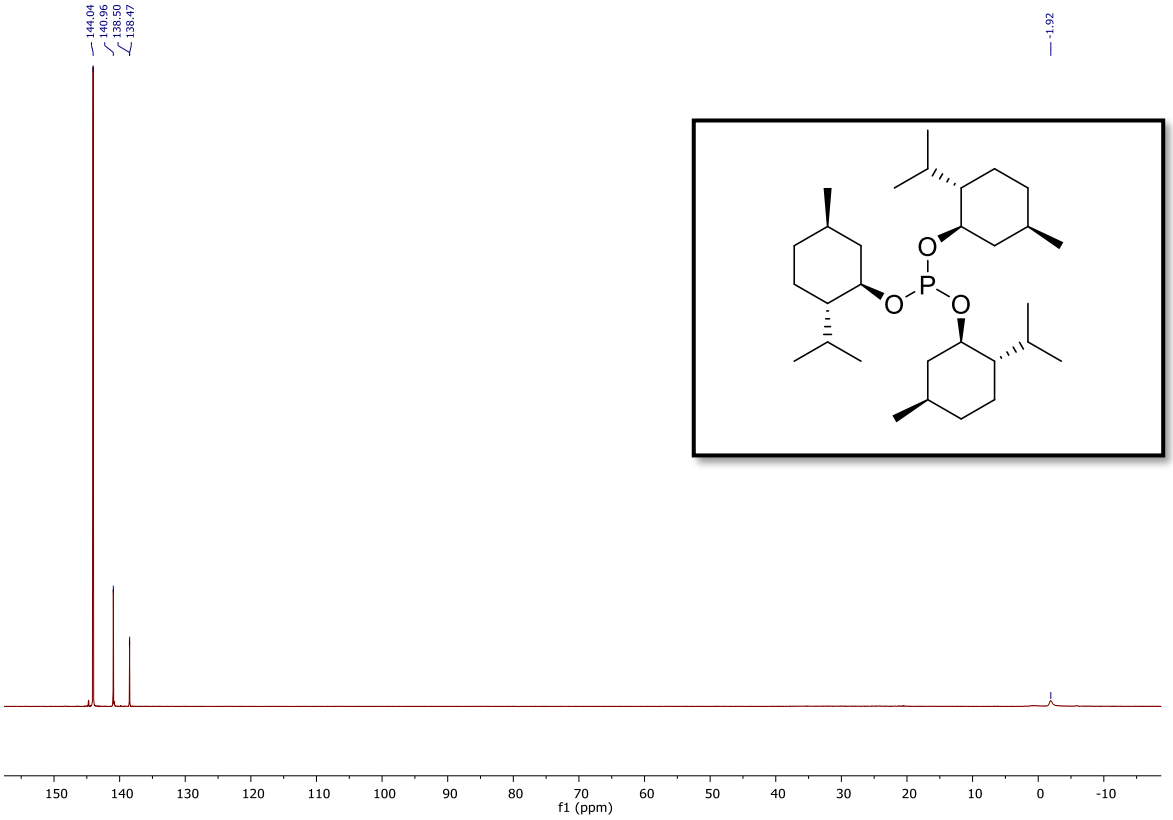
(Kioto, Japonia, 01–05.09.2025)

K. Stęsik, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Walkowiak,

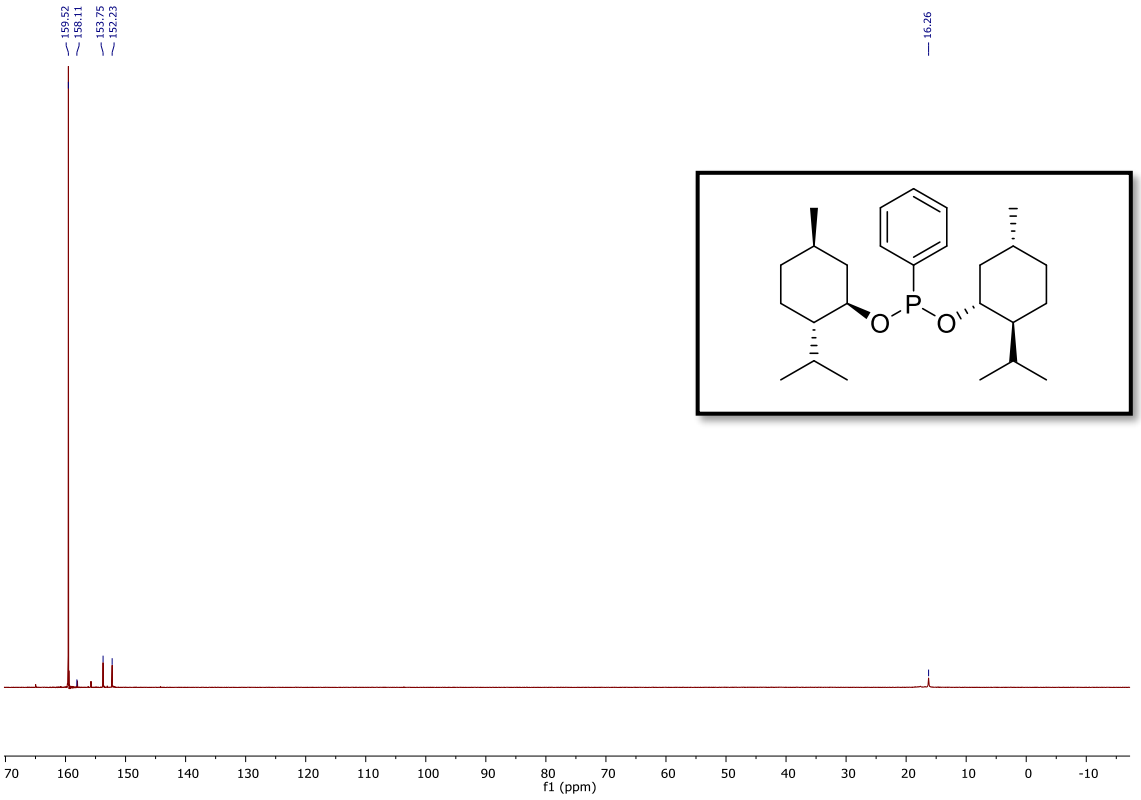
Synthesis of vinyl- and bisvinylsilanes via hydrosilylation of alkynes and 1,3-diynes in the presence of $[Cp^*Ru(MeCN)_3]PF_6$ (poster).

Załącznik

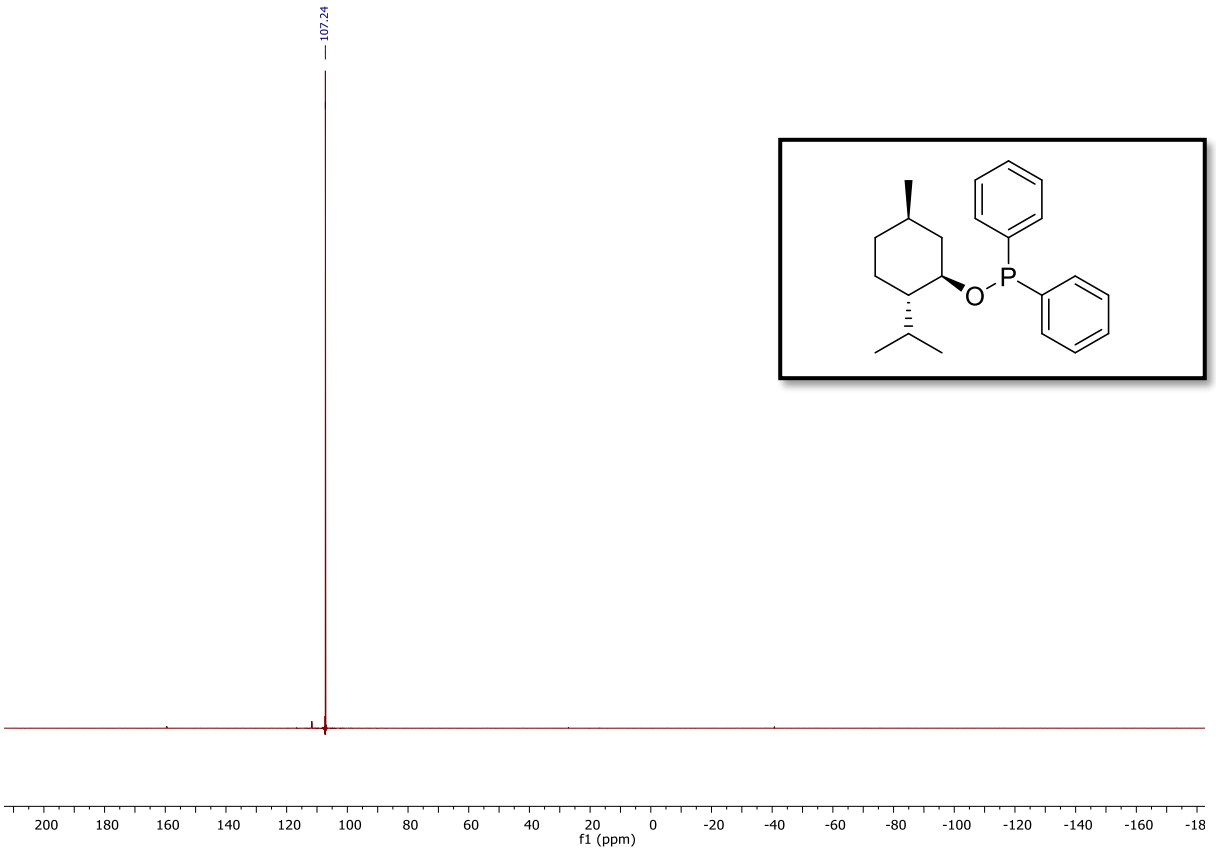
1. **Widma NMR oraz wyniki analiz XRD dla badań dotyczących hydrosililowania związków karbonylowych katalizowanego kompleksami K1–3.**



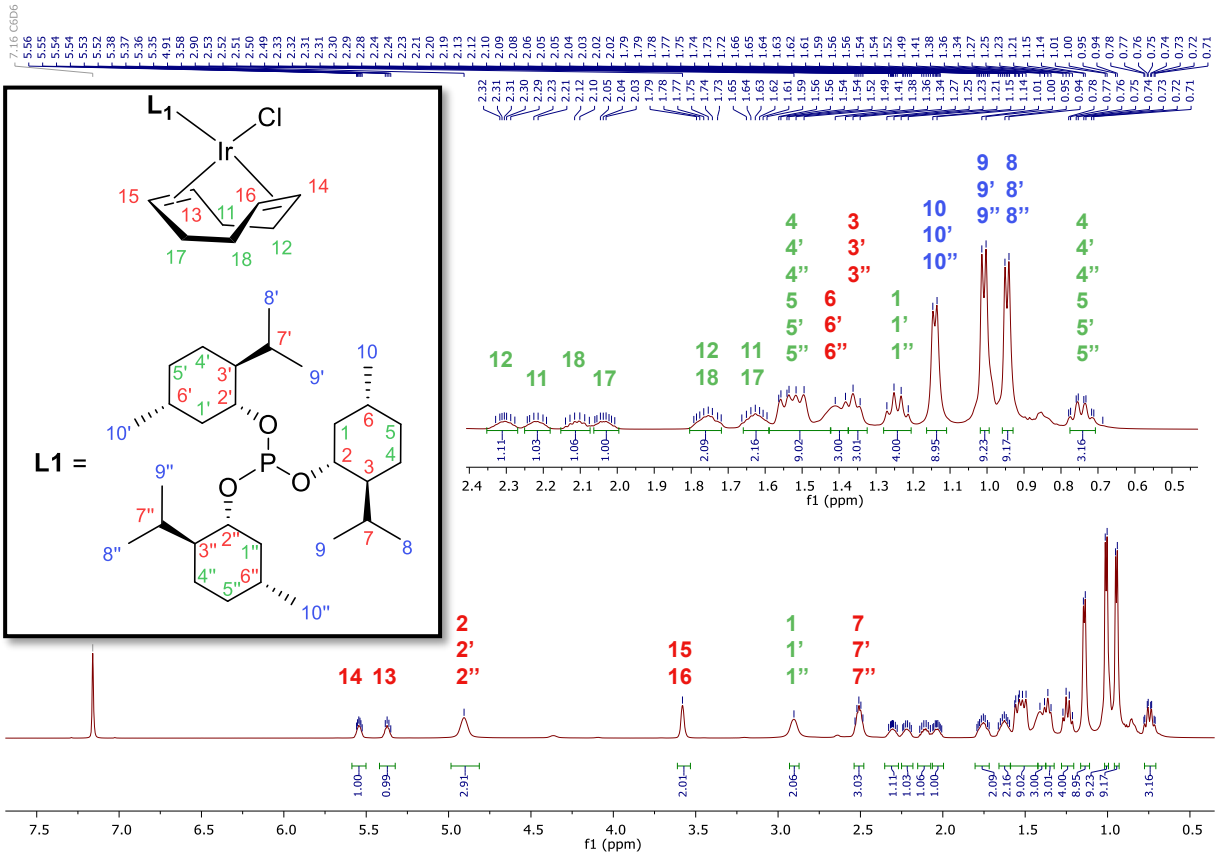
*Wykres Z1. Widmo ^{31}P NMR fosforynu tris((1R,2S,5R)-mentylu) (**L1**).*



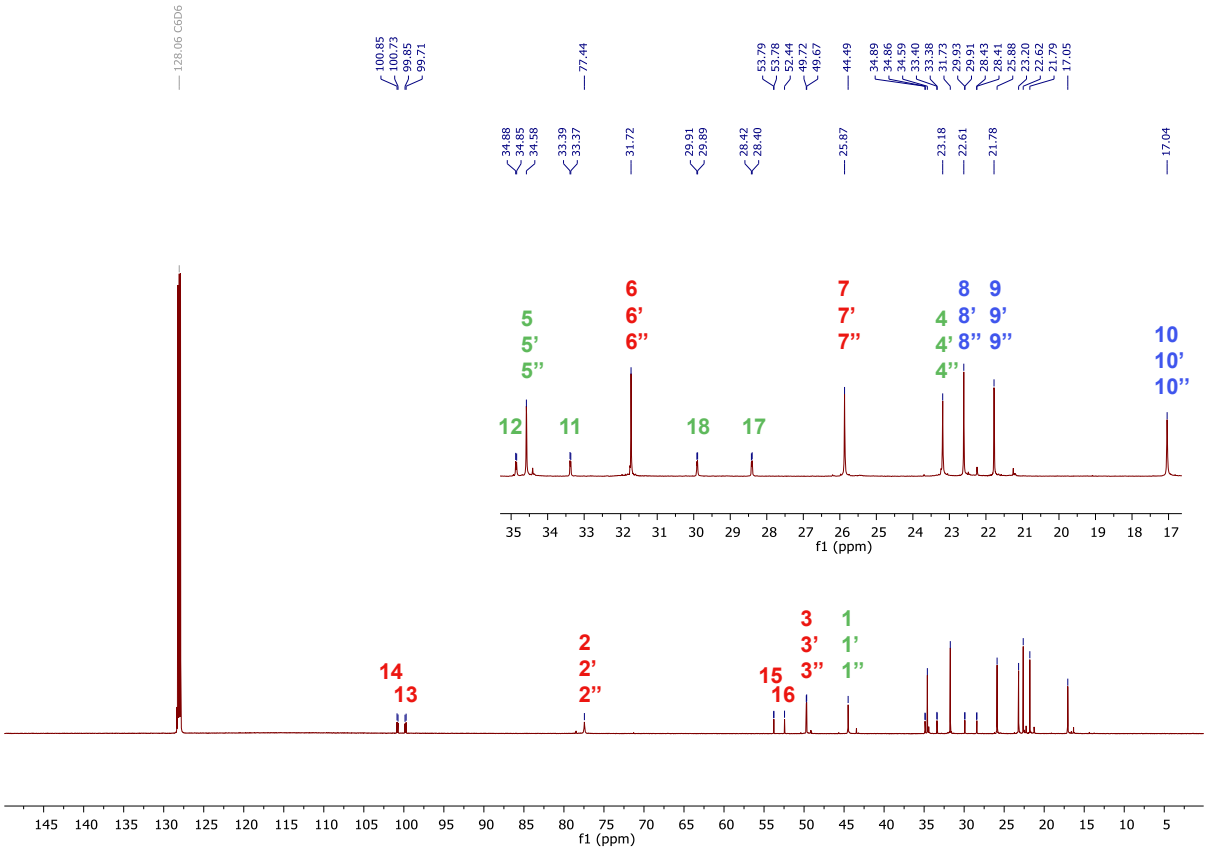
*Wykres Z2. Widmo ^{31}P NMR fenylobis[(1R,2S,5R)-mentoksy]fosfiny (**L2**).*



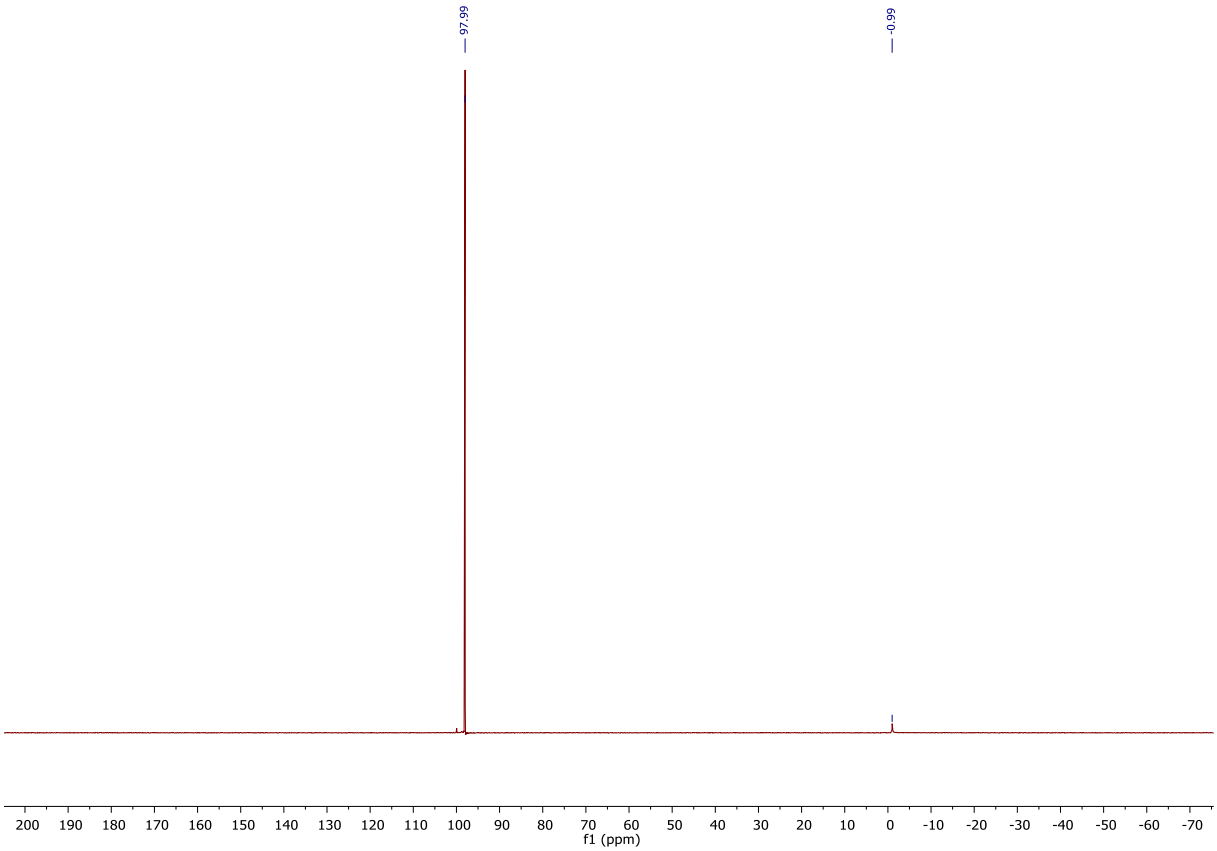
*Wykres Z3. Widmo ^{31}P NMR difenylo[(1R,2S,5R)-mentoksy]fosfiny (**L3**).*



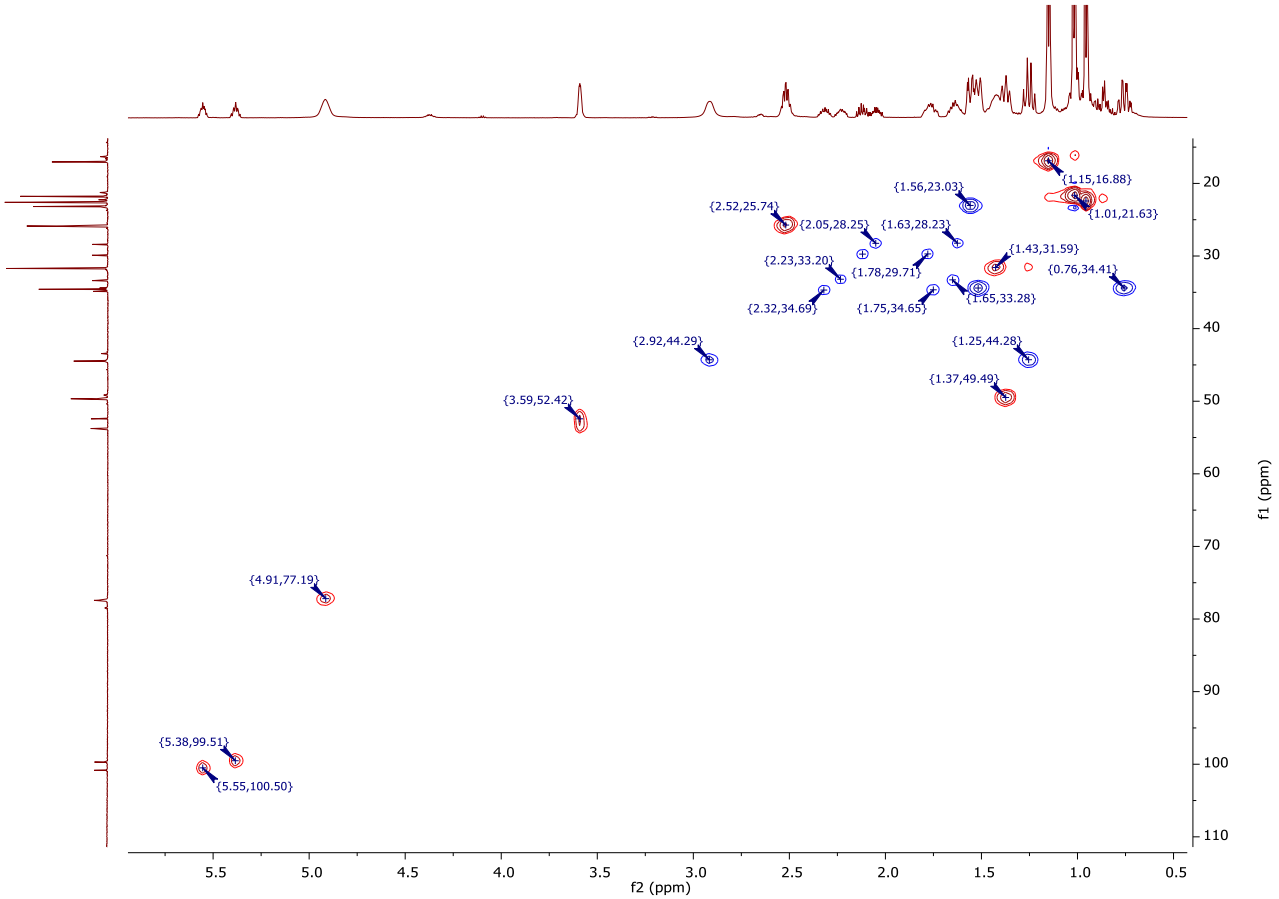
*Wykres Z4. Widmo ^{1}H NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1R,2S,5R)-mentylu)}irydu(I)] (**K1**).*



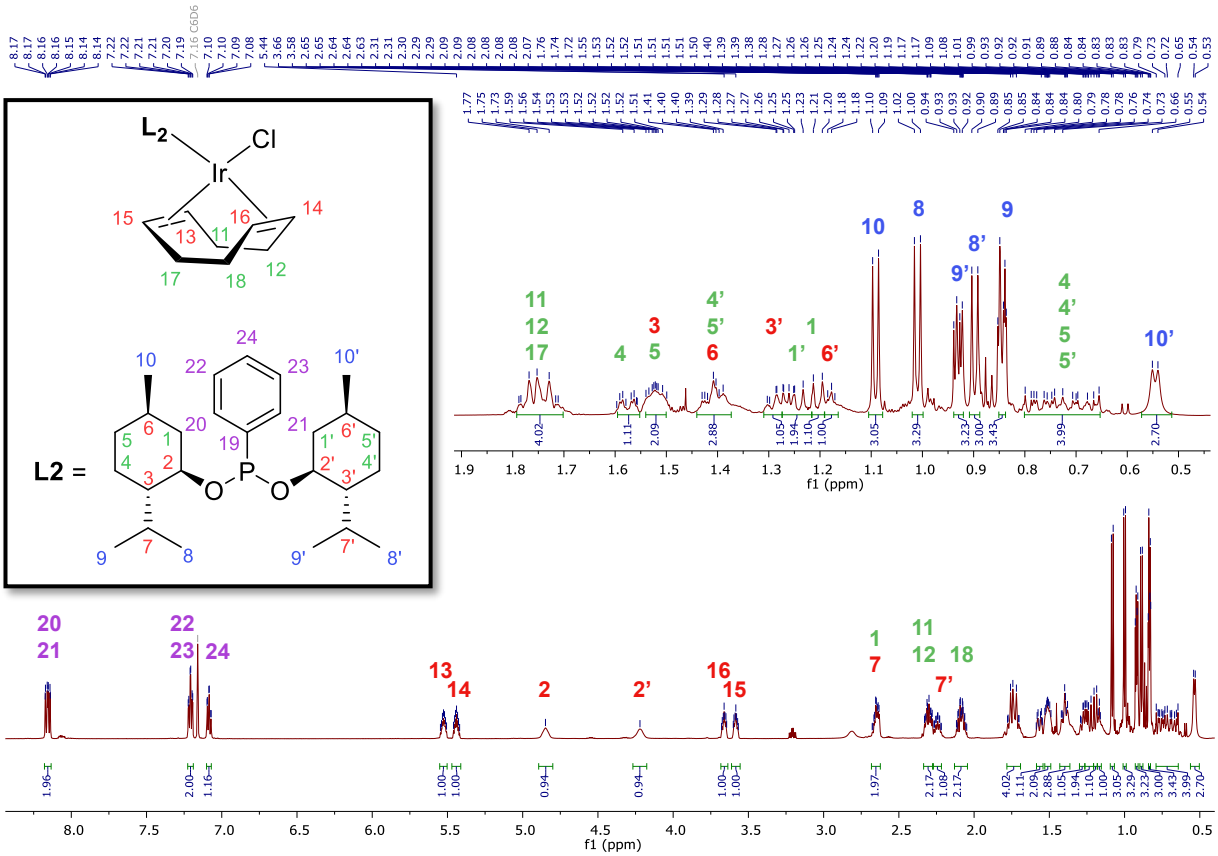
Wykres Z5. Widmo ^{13}C NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1R,2S,5R)-mentylu)}irydu(I)] ***(K1)****.*



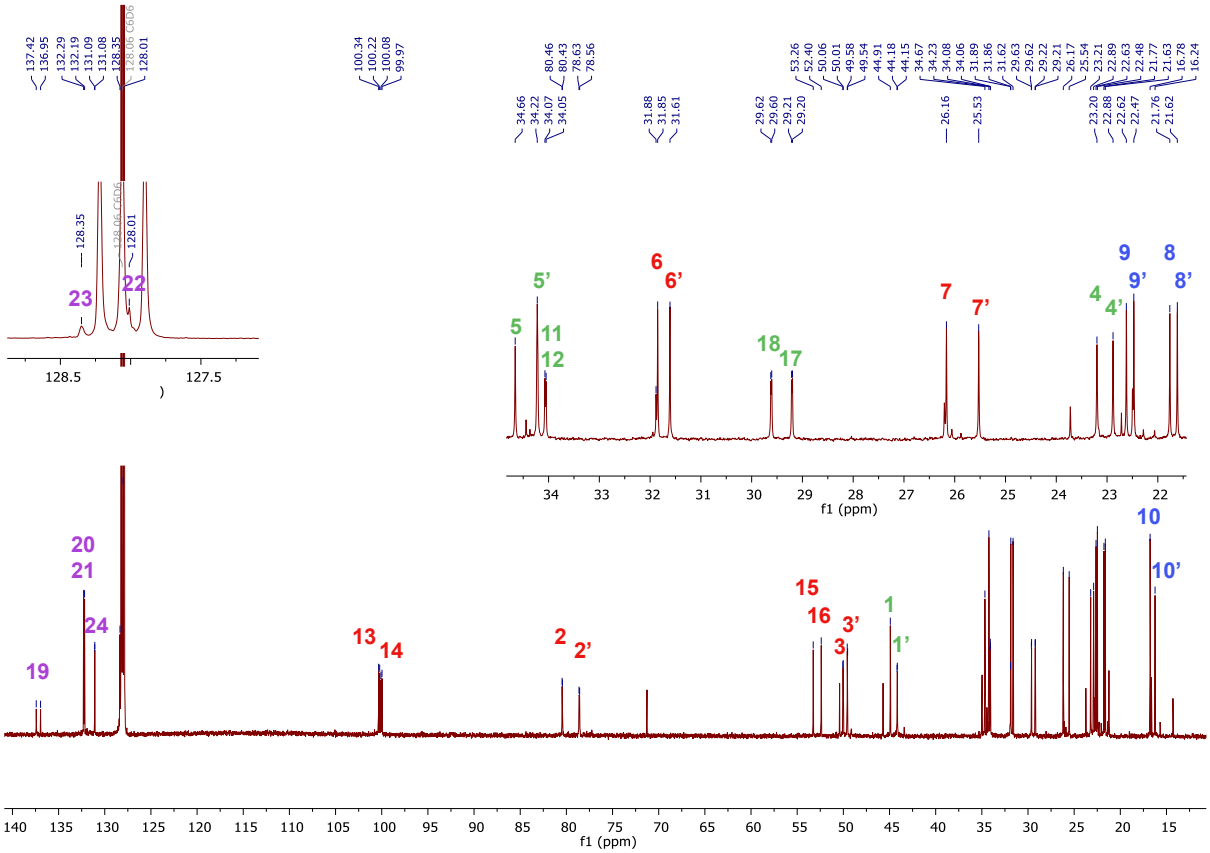
Wykres Z6. Widmo ^{31}P NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1R,2S,5R)-mentylu)}irydu(I)] ***(K1)****.*



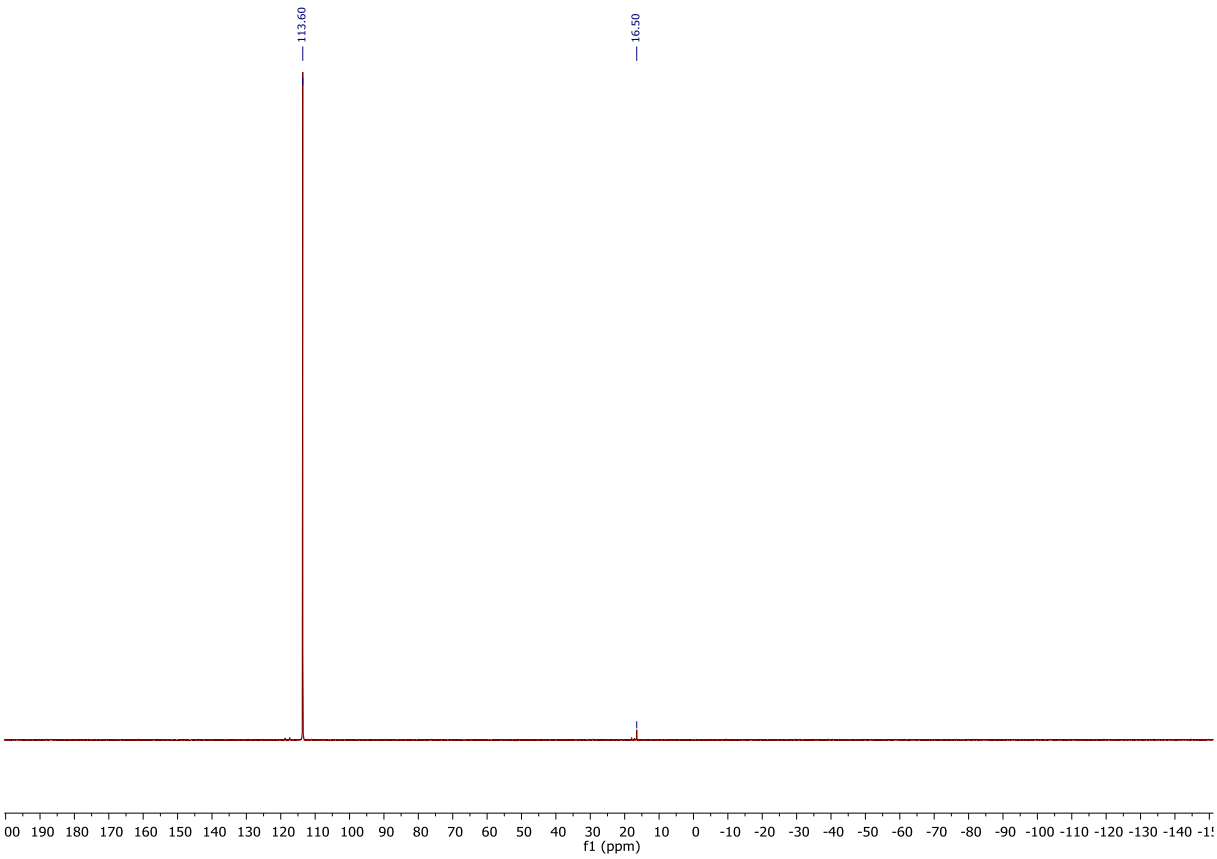
Wykres Z7. Widmo HSQC NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fosforyn tris((1R,2S,5R)-mentylu)}irydu(I)] ***(K1)***.



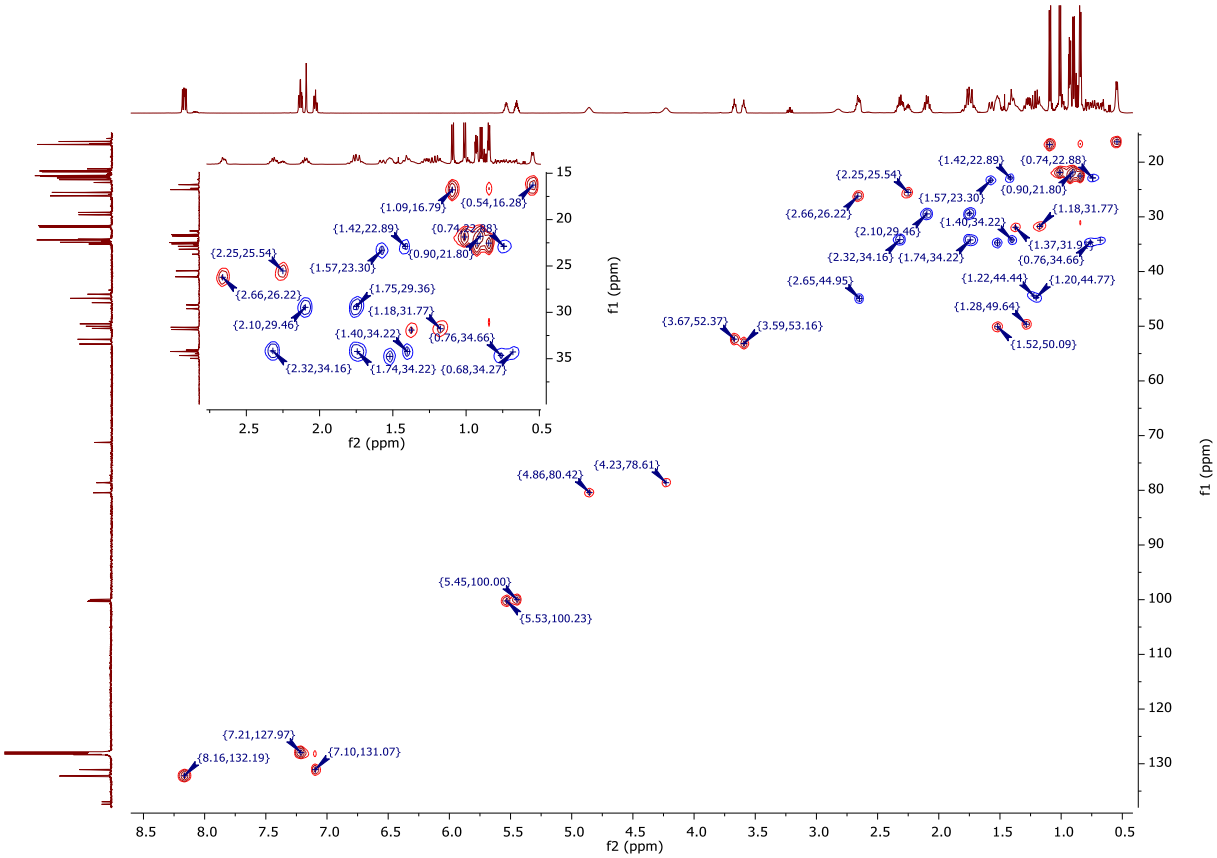
*Wykres Z8. Widmo ^{1}H NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K2**).*



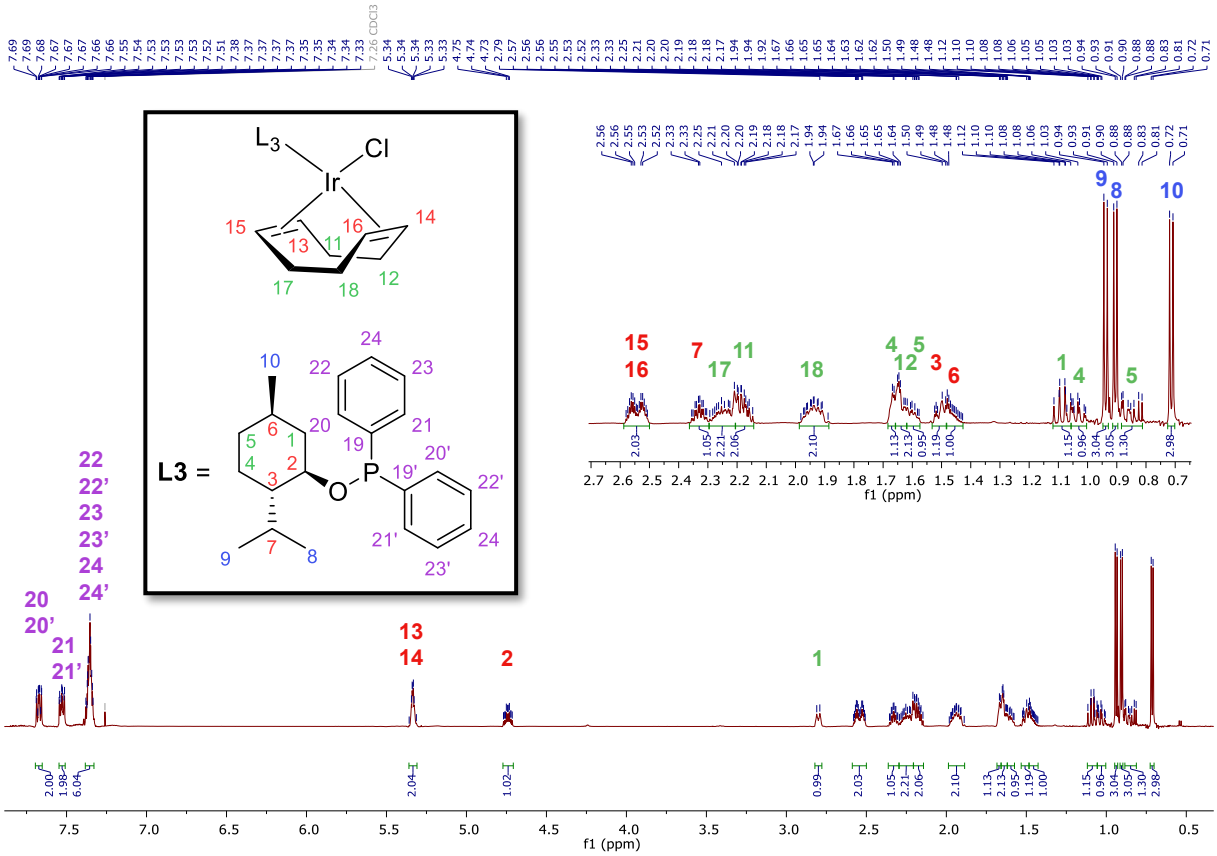
*Wykres Z9. Widmo ^{13}C NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K2**).*



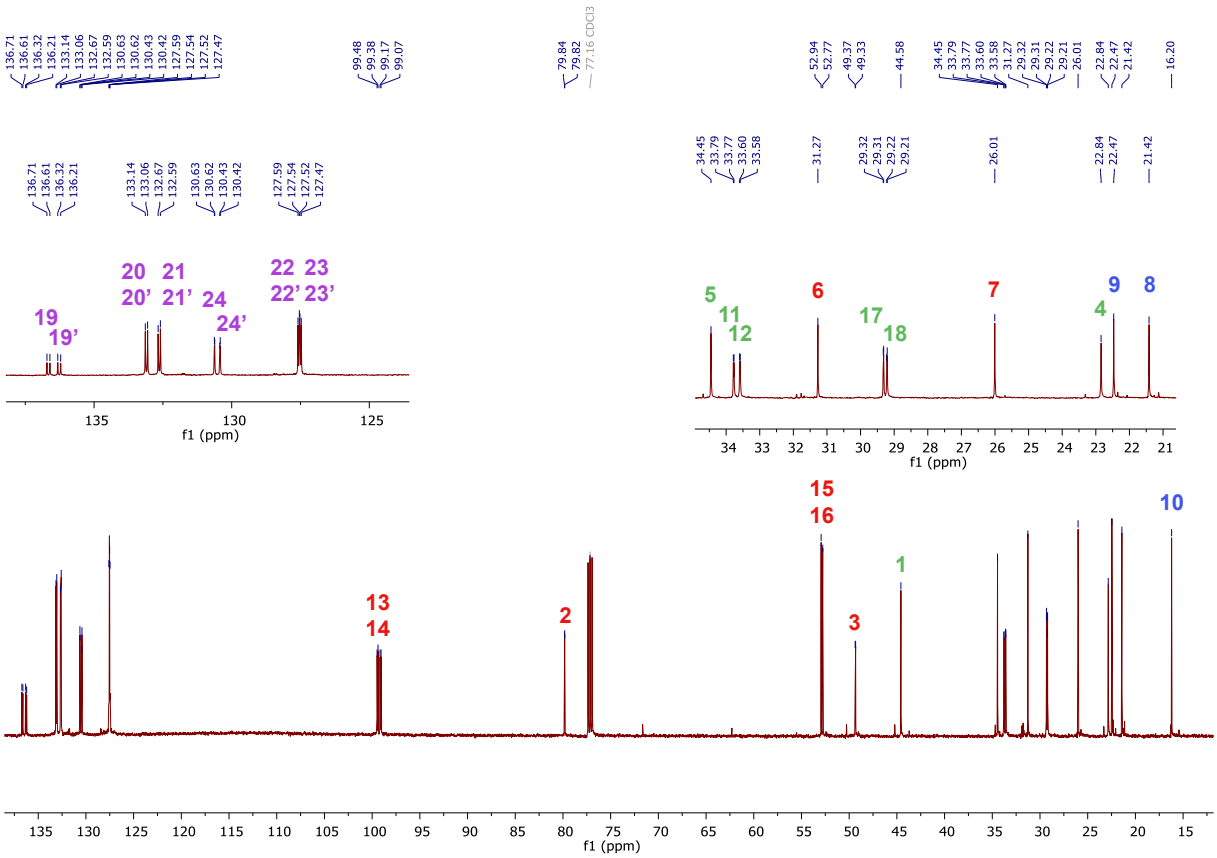
*Wykres Z10. Widmo ^{31}P NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K2**).*



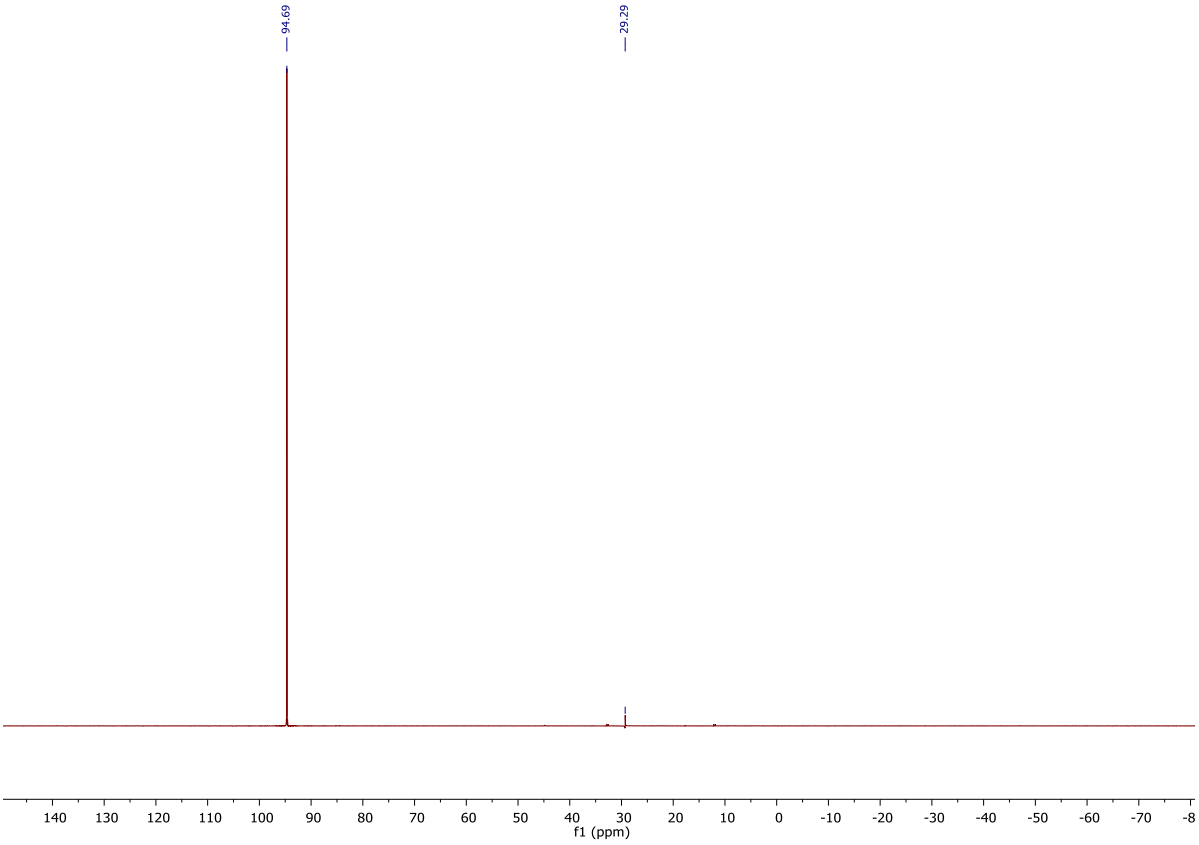
*Wykres Z11. Widmo HSQC NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){fenylobis((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K2**).*



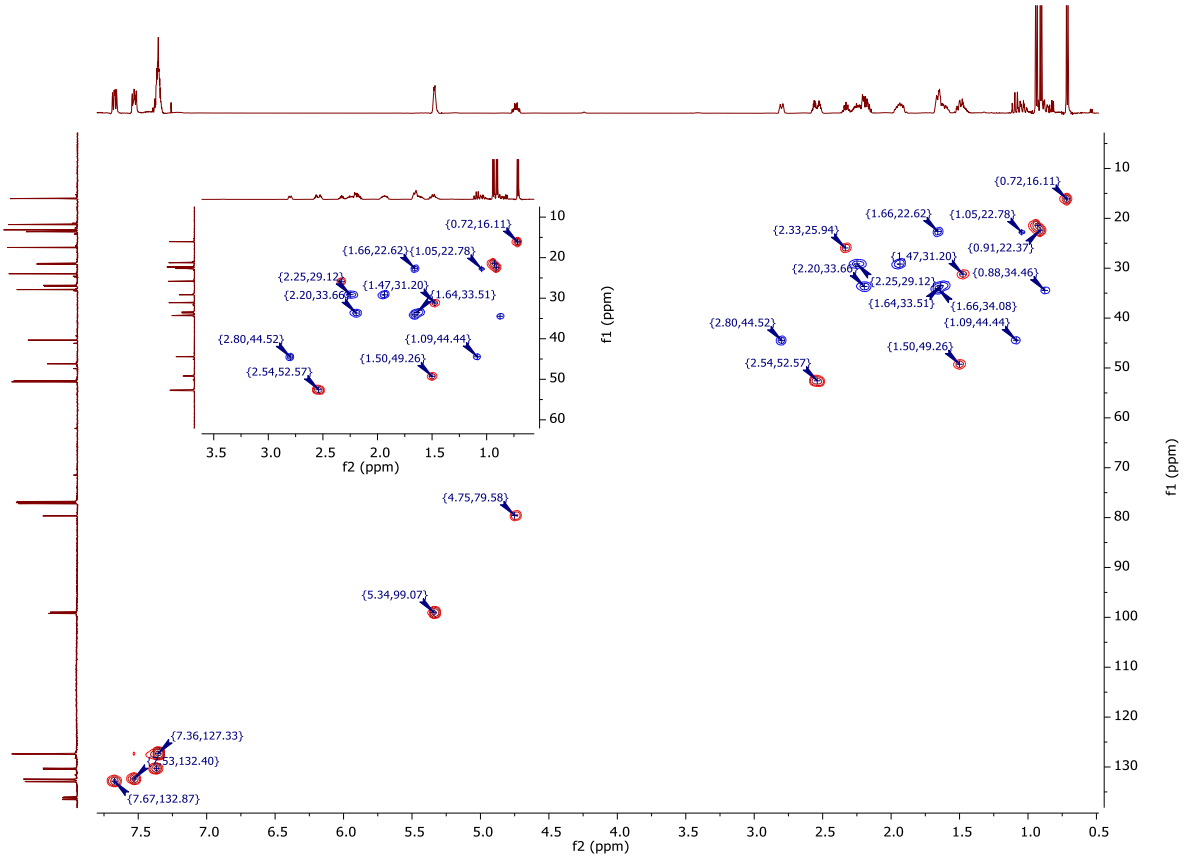
*Wykres Z12. Widmo ^{1}H NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K3**).*



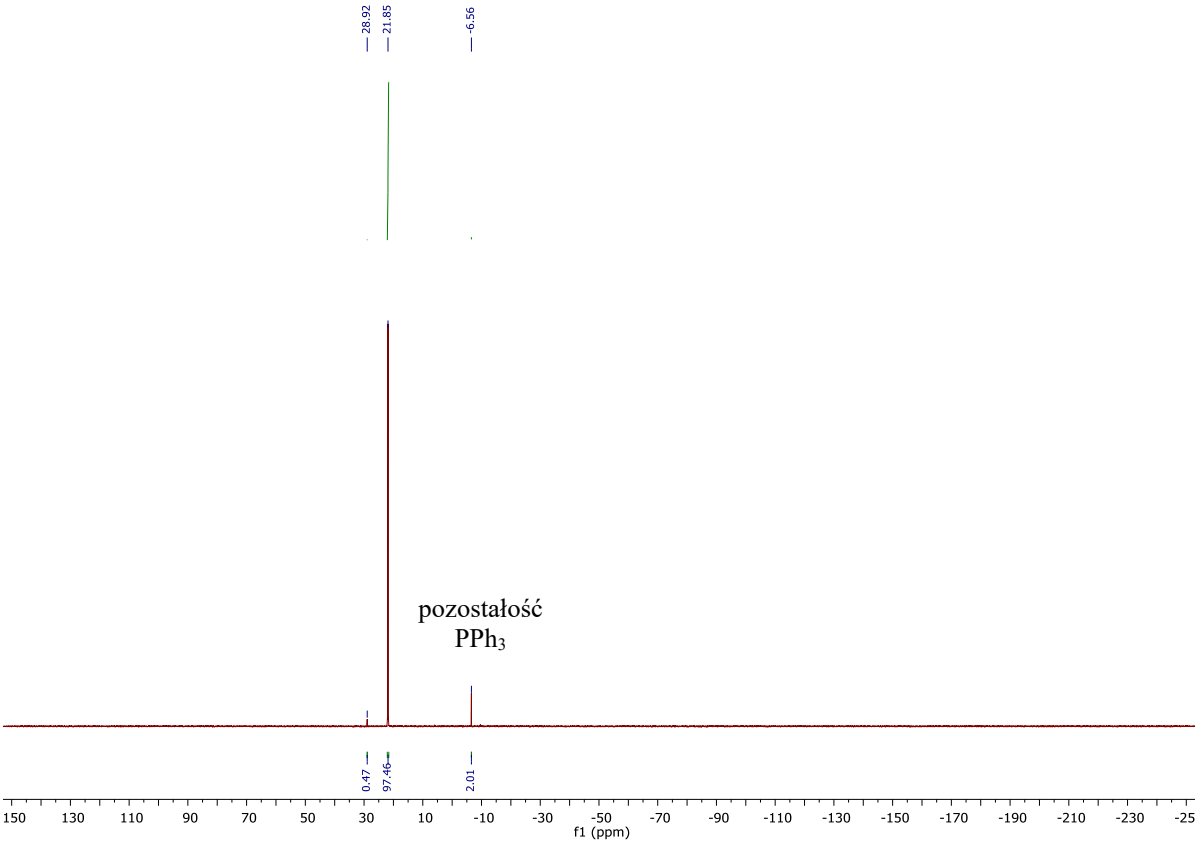
*Wykres Z13. Widmo ^{13}C NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K3**).*



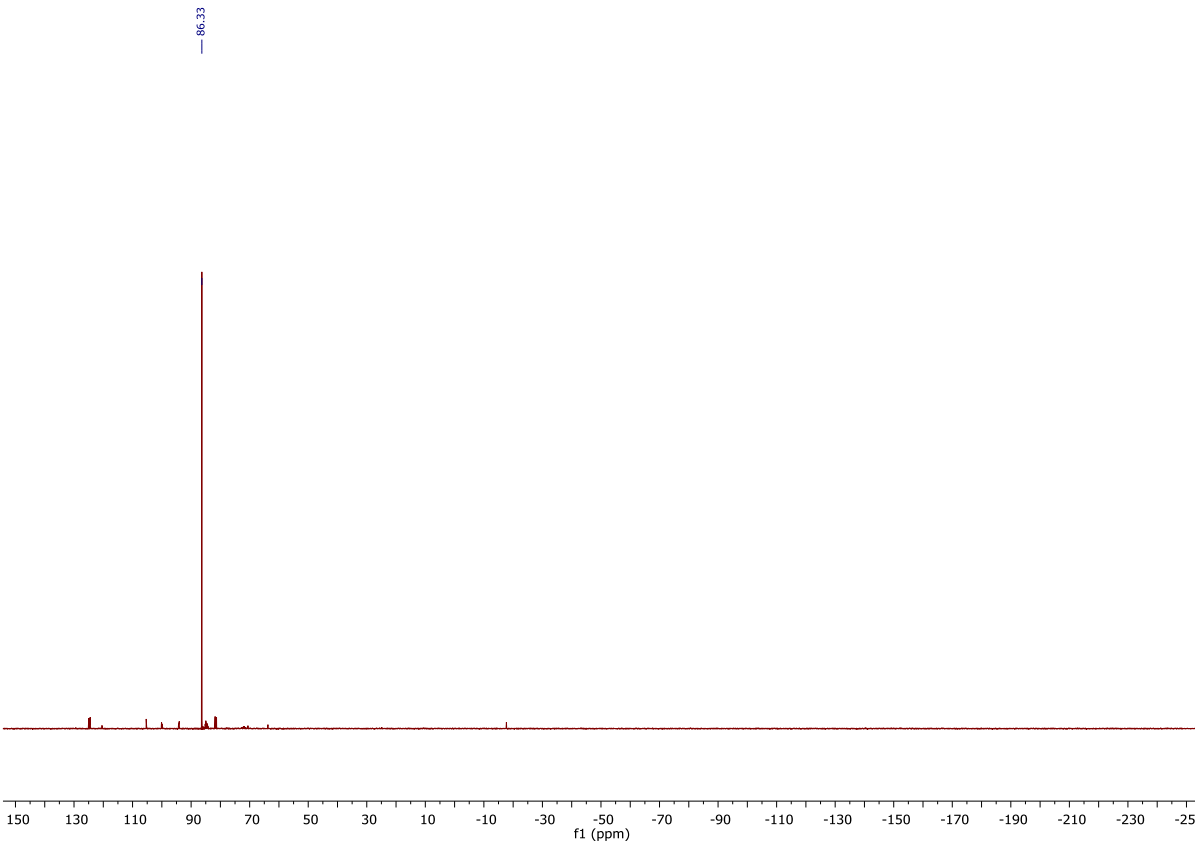
*Wykres Z14. Widmo ^{31}P NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K3**).*



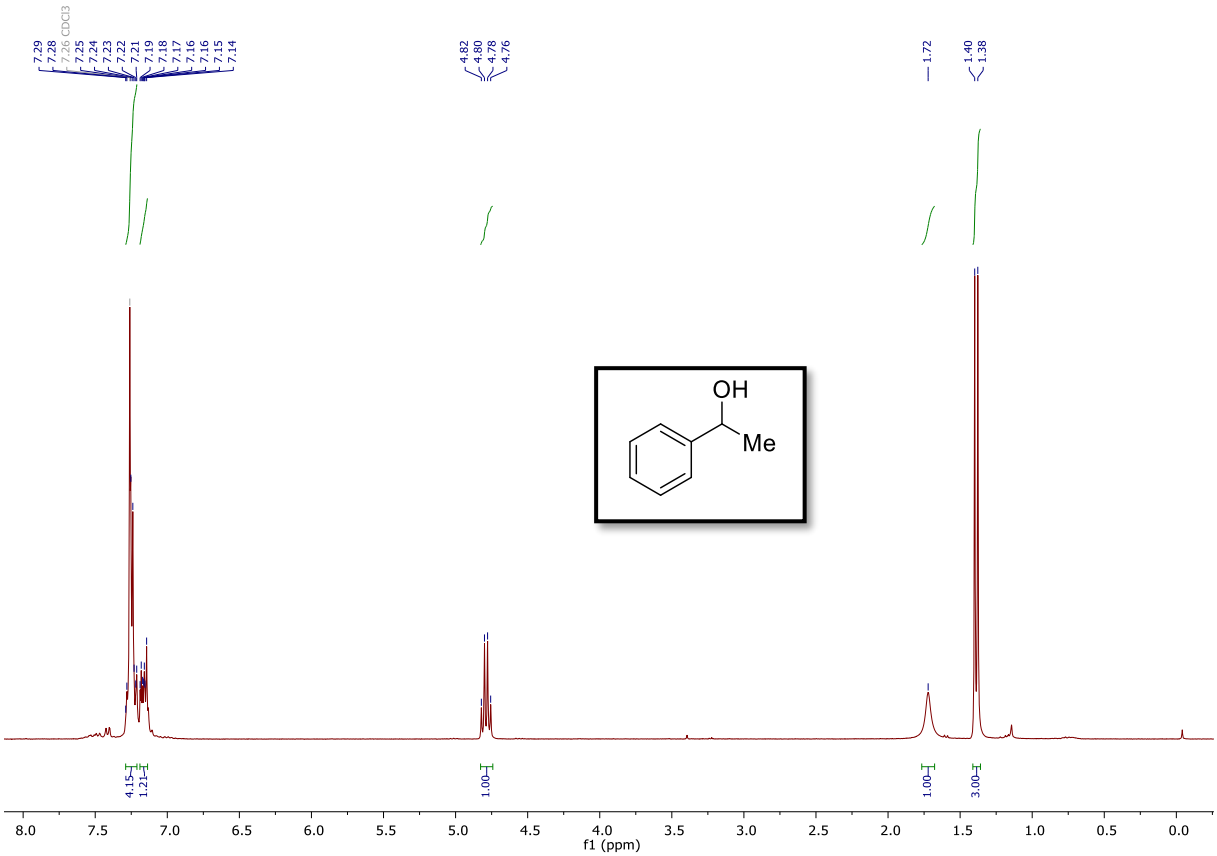
*Wykres Z15. Widmo HSQC NMR [chloro(1,5-cyklooktadien){difenylo((1R,2S,5R)-mentoksy)fosfina}irydu(I)] (**K3**).*



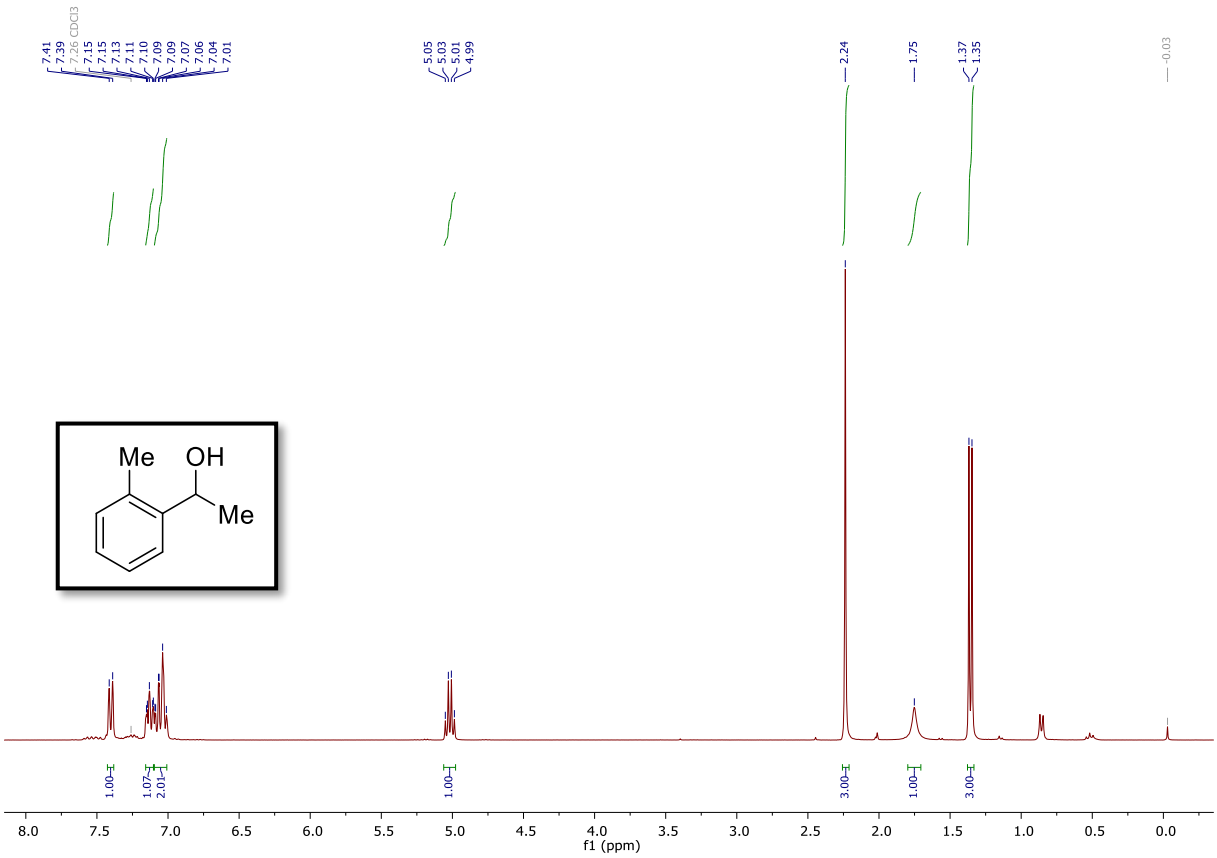
*Wykres Z16. Widmo ^{31}P NMR [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosfina)irydu(I)] (**K4**).*



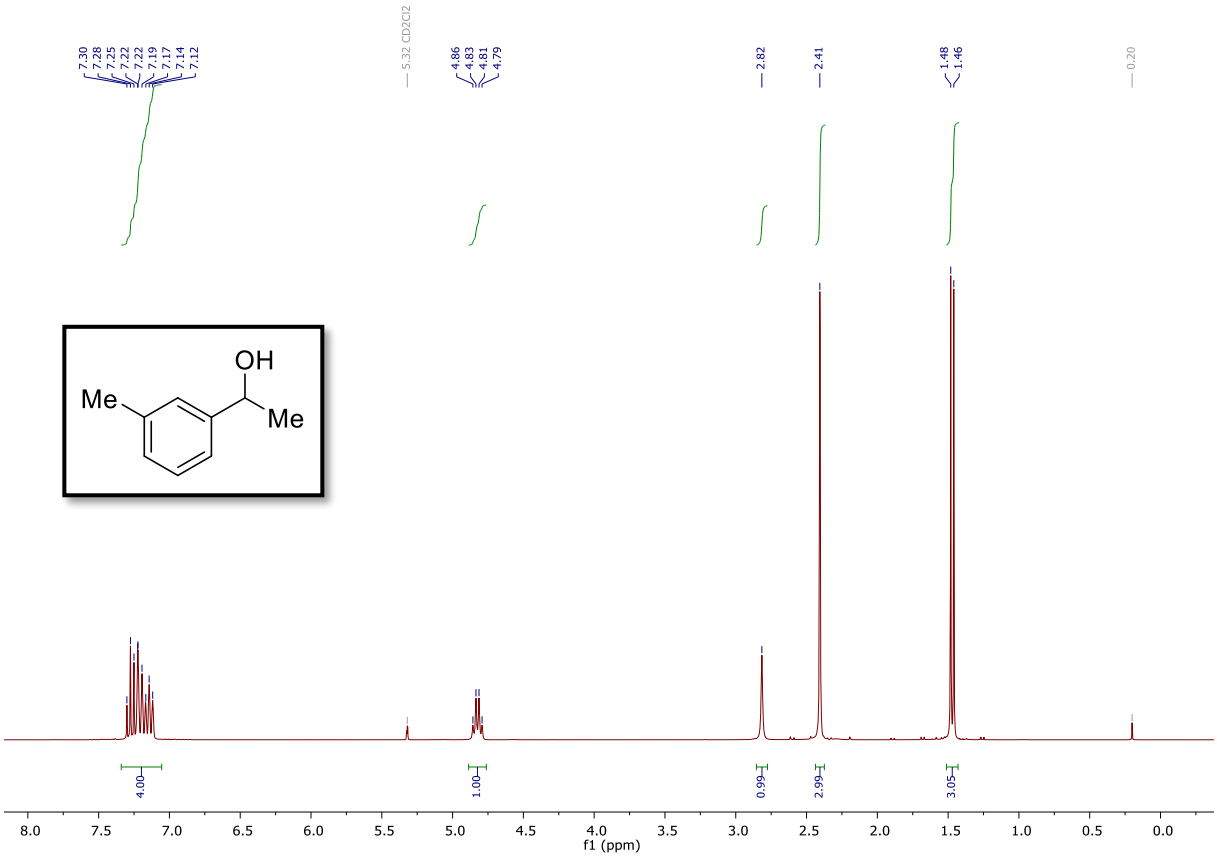
*Wykres Z17. Widmo ^{31}P NMR [chloro(1,5-cyklooktadien)(trifenylofosforyn)irydu(I)] (**K5**).*



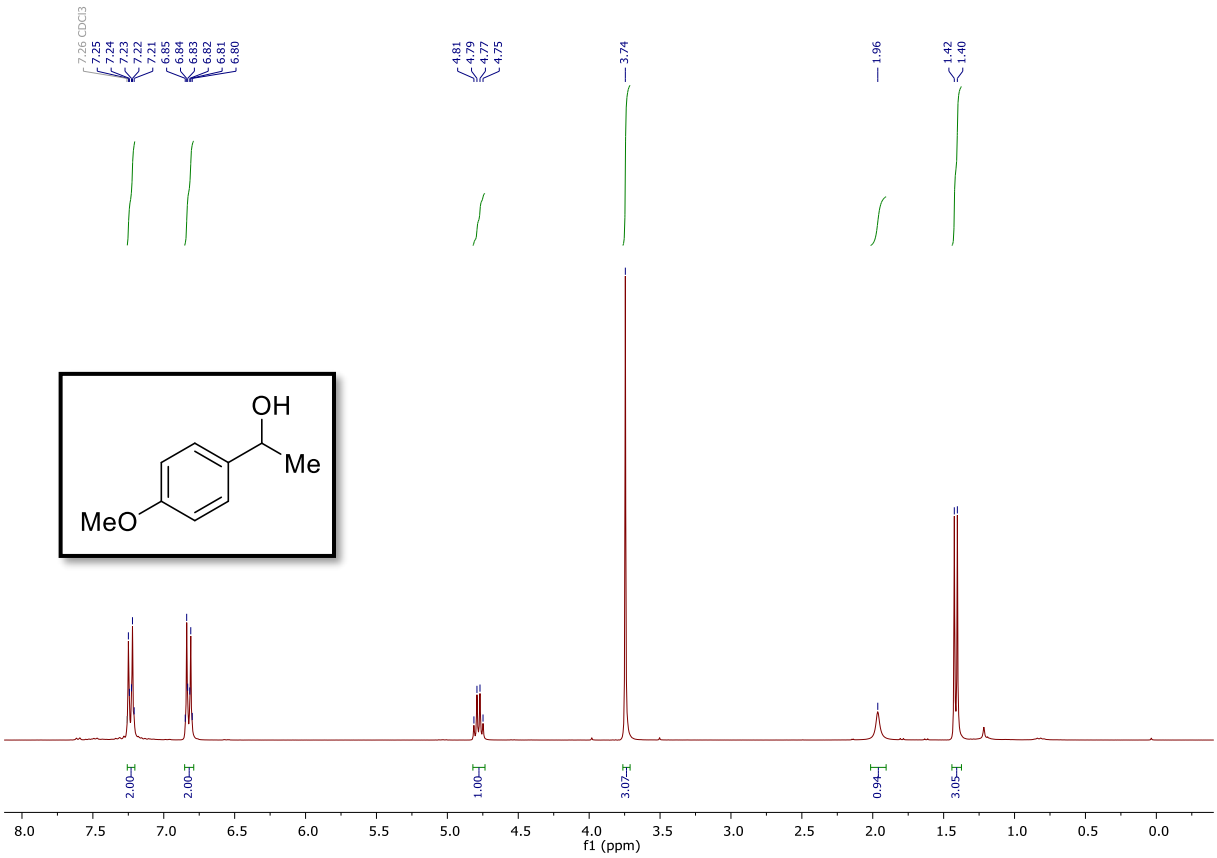
*Wykres Z18. Widmo ^{1}H NMR 1-fenyloetanolu (**5a**).*



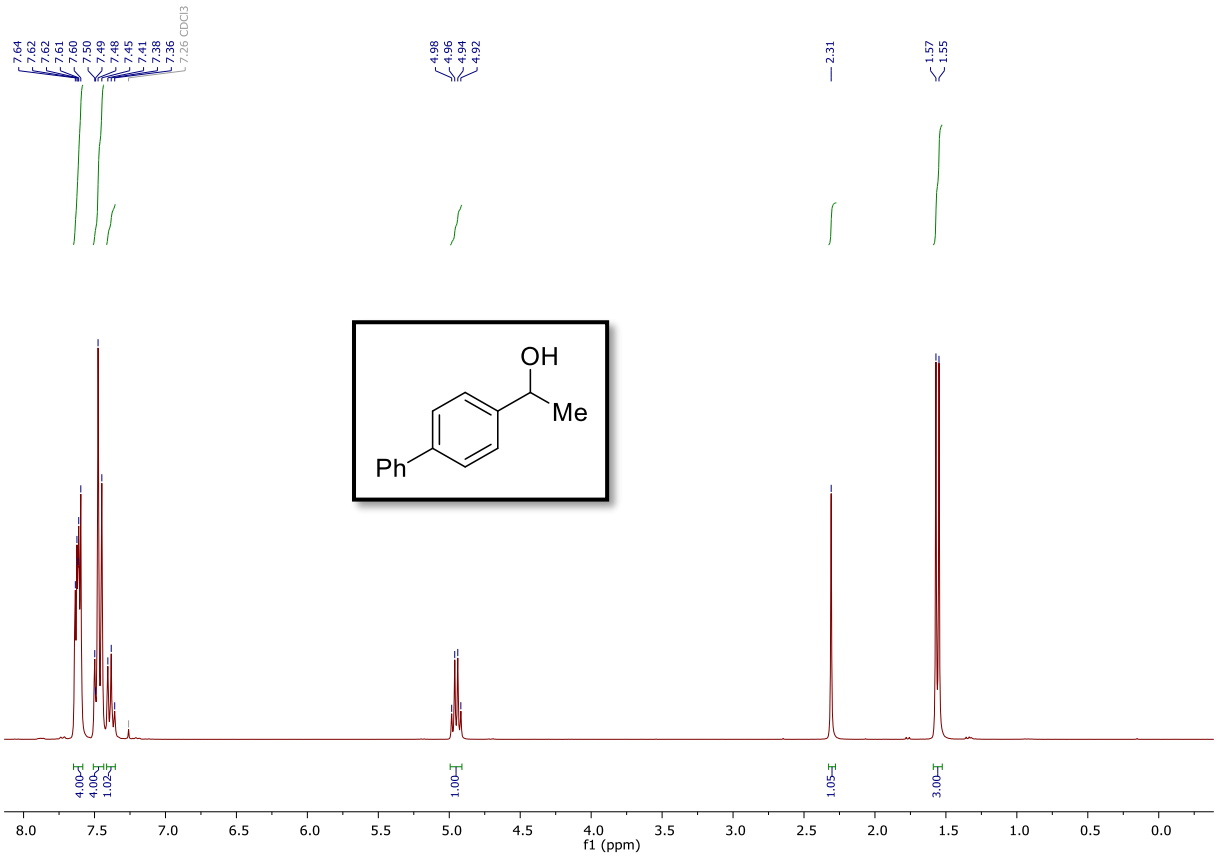
*Wykres Z19. Widmo ^{1}H NMR 1-(2-metylofenylo)etanolu (**5b**).*



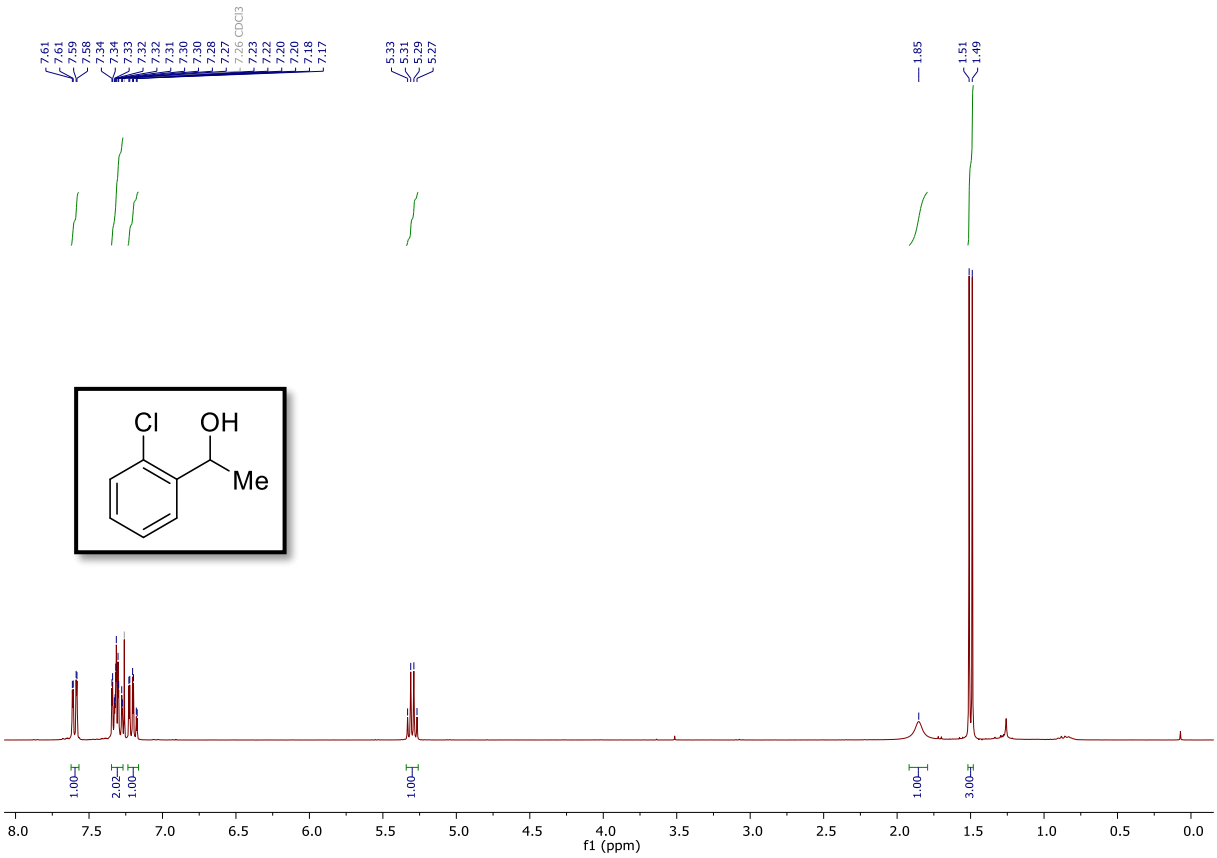
*Wykres Z20. Widmo ^{1}H NMR 1-(3-metylofenylo)etanolu (**5c**).*



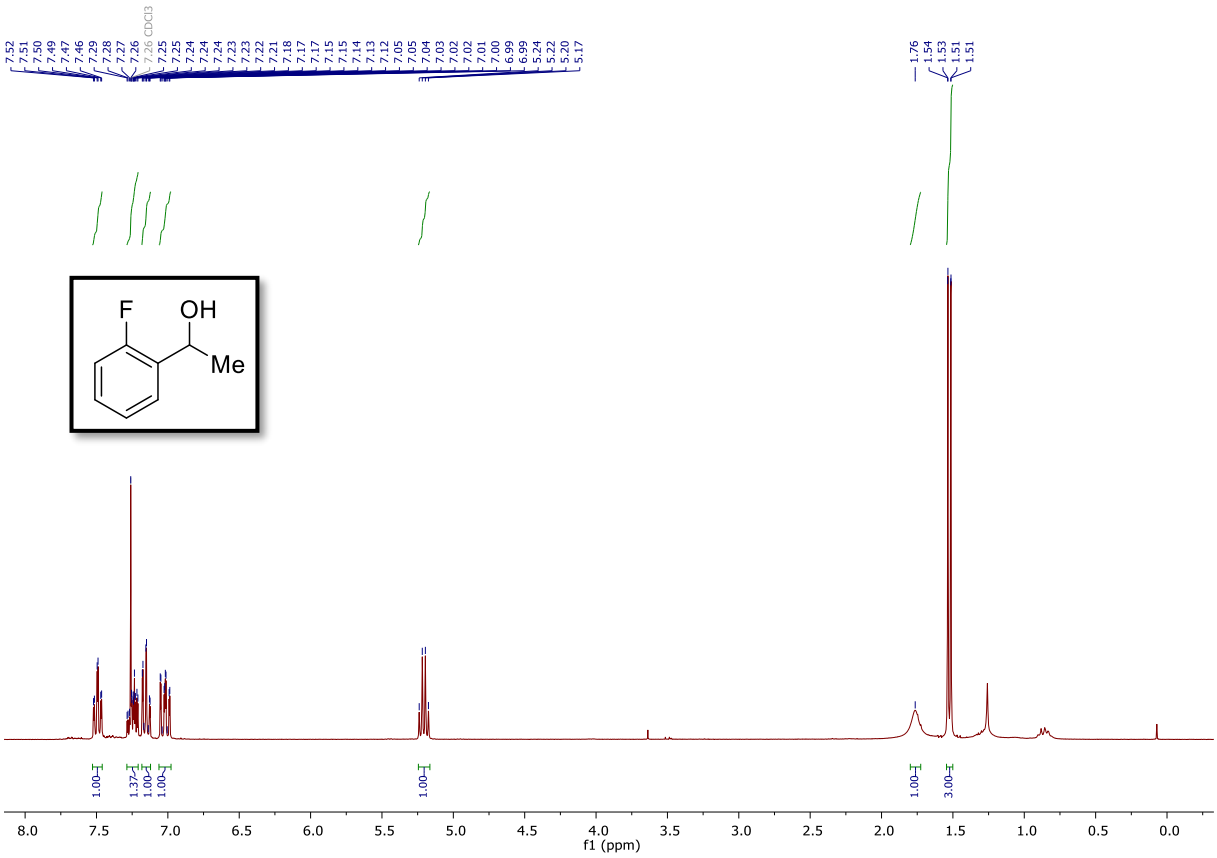
*Wykres Z21. Widmo ^{1}H NMR 1-(4-metoksyfenylo)etanolu (**5d**).*



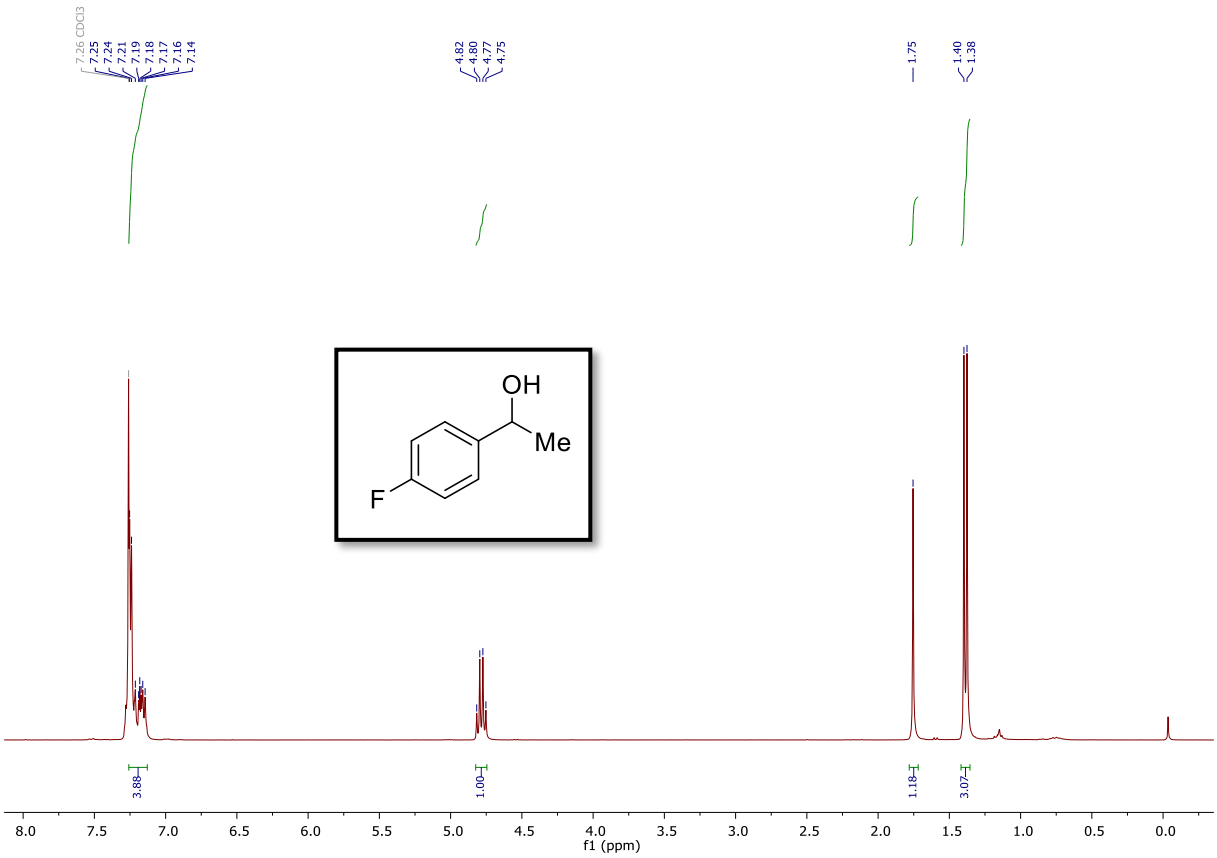
*Wykres Z22. Widmo ^{1}H NMR 1-(1,1'-bifenylo)etanolu (**5e**).*



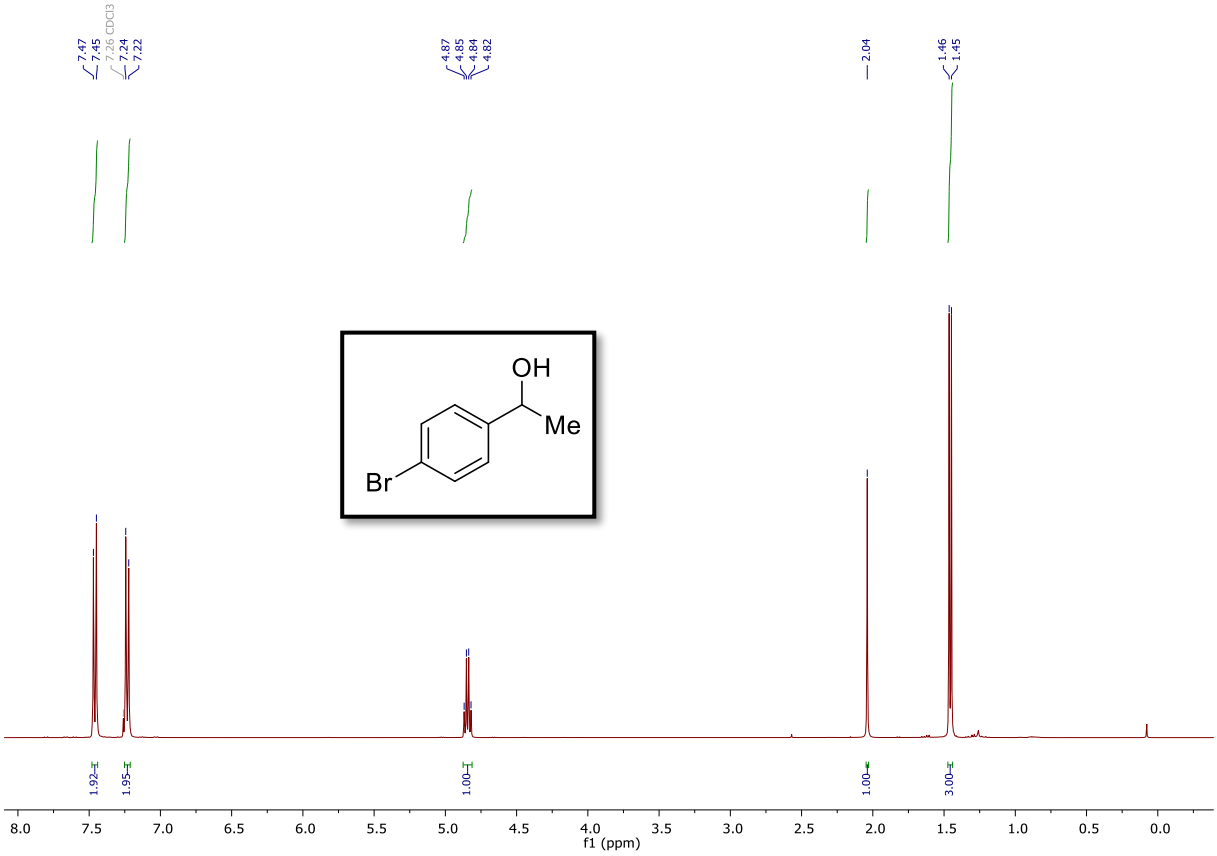
*Wykres Z23. Widmo ^{1}H NMR 1-(2-chlorofenylo)etanolu (**5f**).*



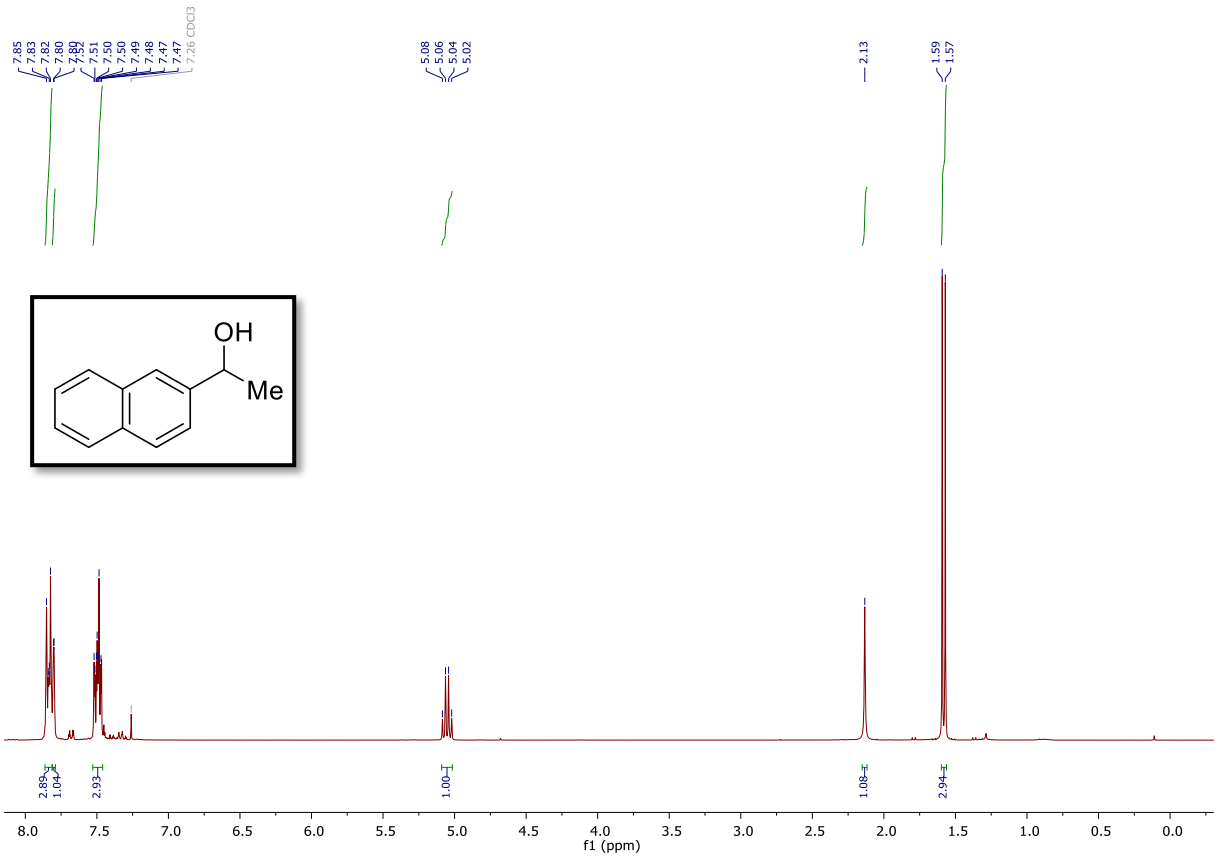
*Wykres Z24. Widmo ^{1}H NMR 1-(2-fluorofenylo)etanolu (**5g**).*



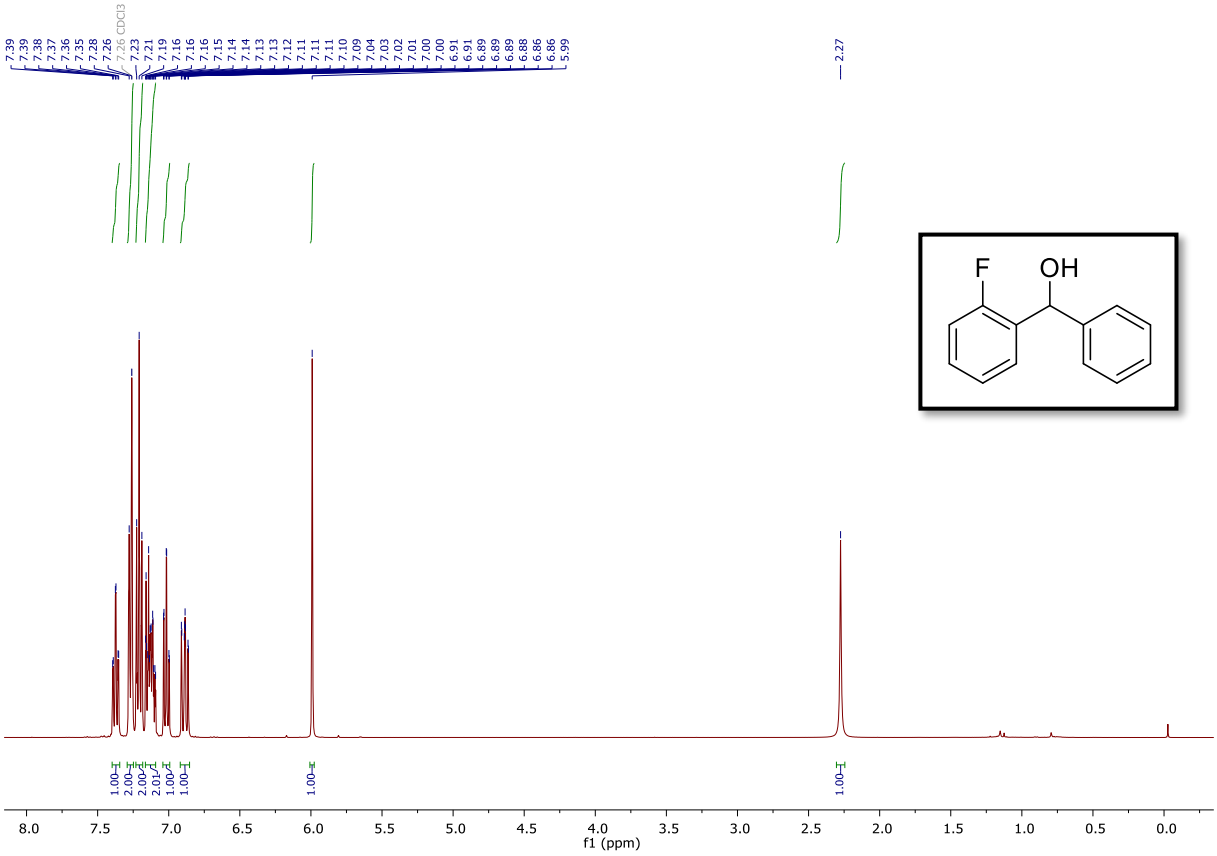
*Wykres Z25. Widmo ^{1}H NMR 1-(4-fluorofenylo)etanolu (**5h**).*



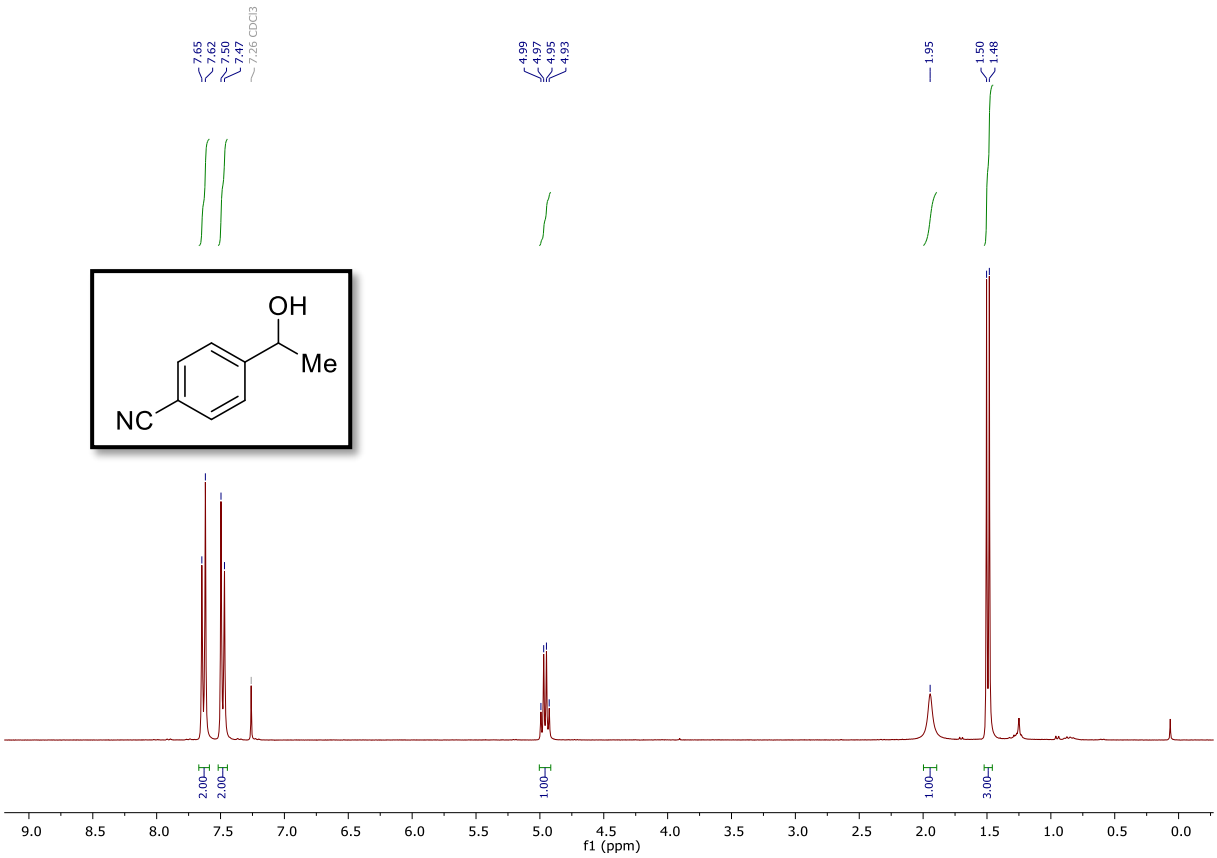
*Wykres Z26. Widmo ^{1}H NMR 1-(4-bromofenylo)etanolu (**5i**).*



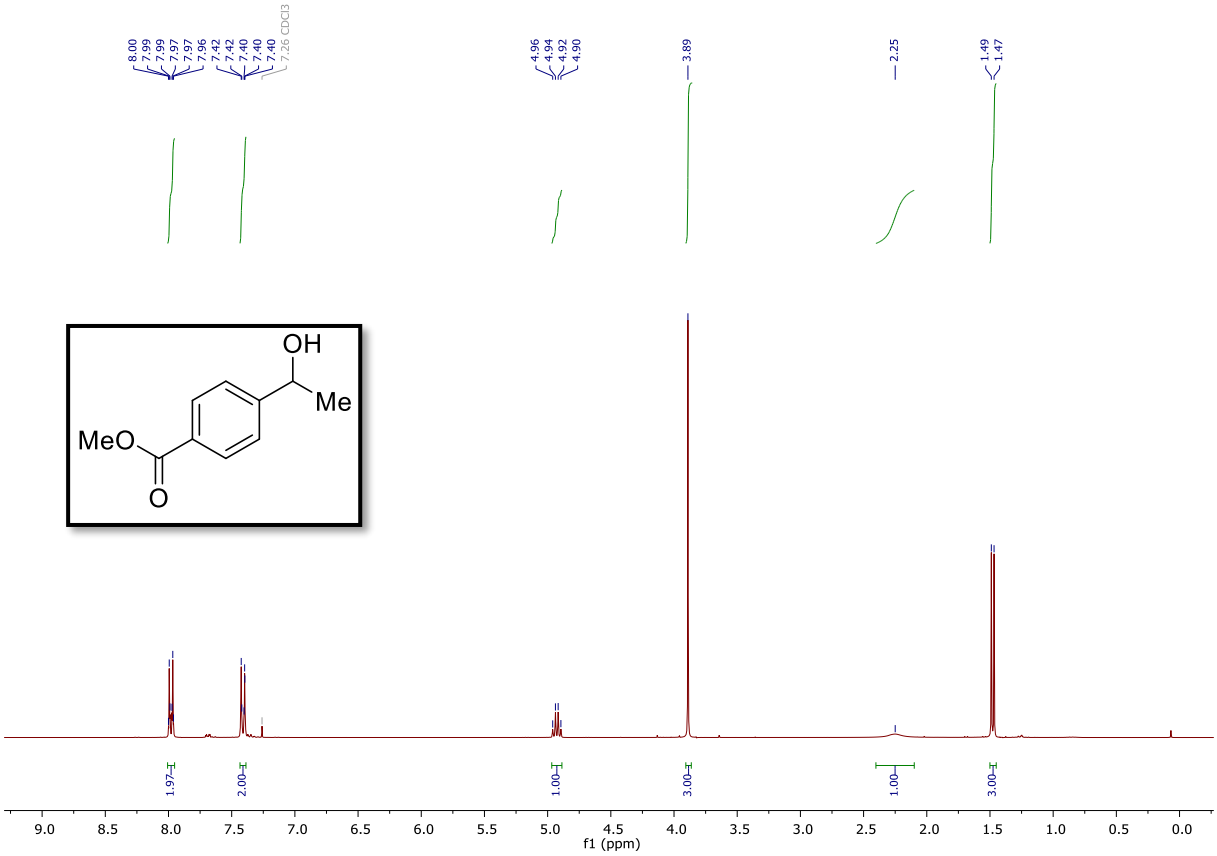
*Wykres Z27. Widmo ^{1}H NMR 1-(2-naftylo)etanolu (**5j**).*



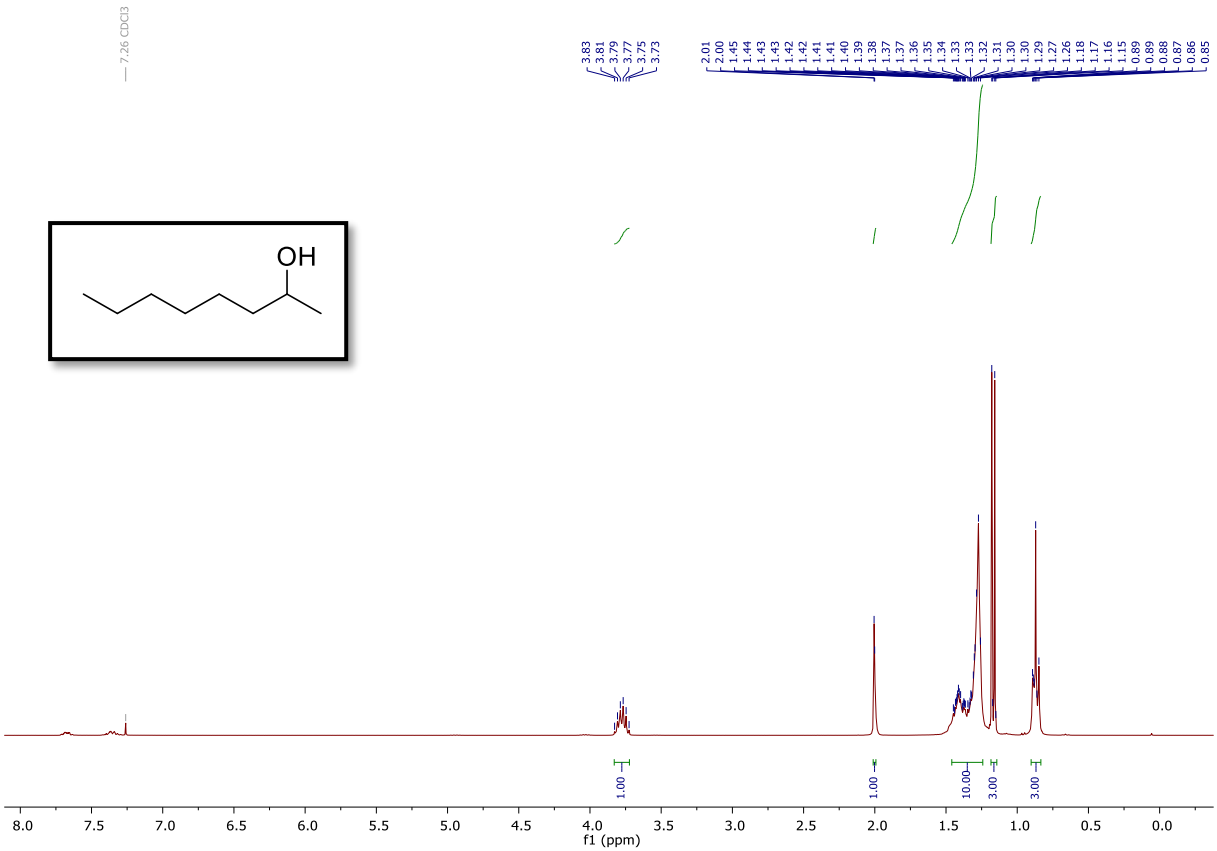
*Wykres Z28. Widmo ^{1}H NMR (2-fluorofenylo)fenylometanolu (**5k**).*



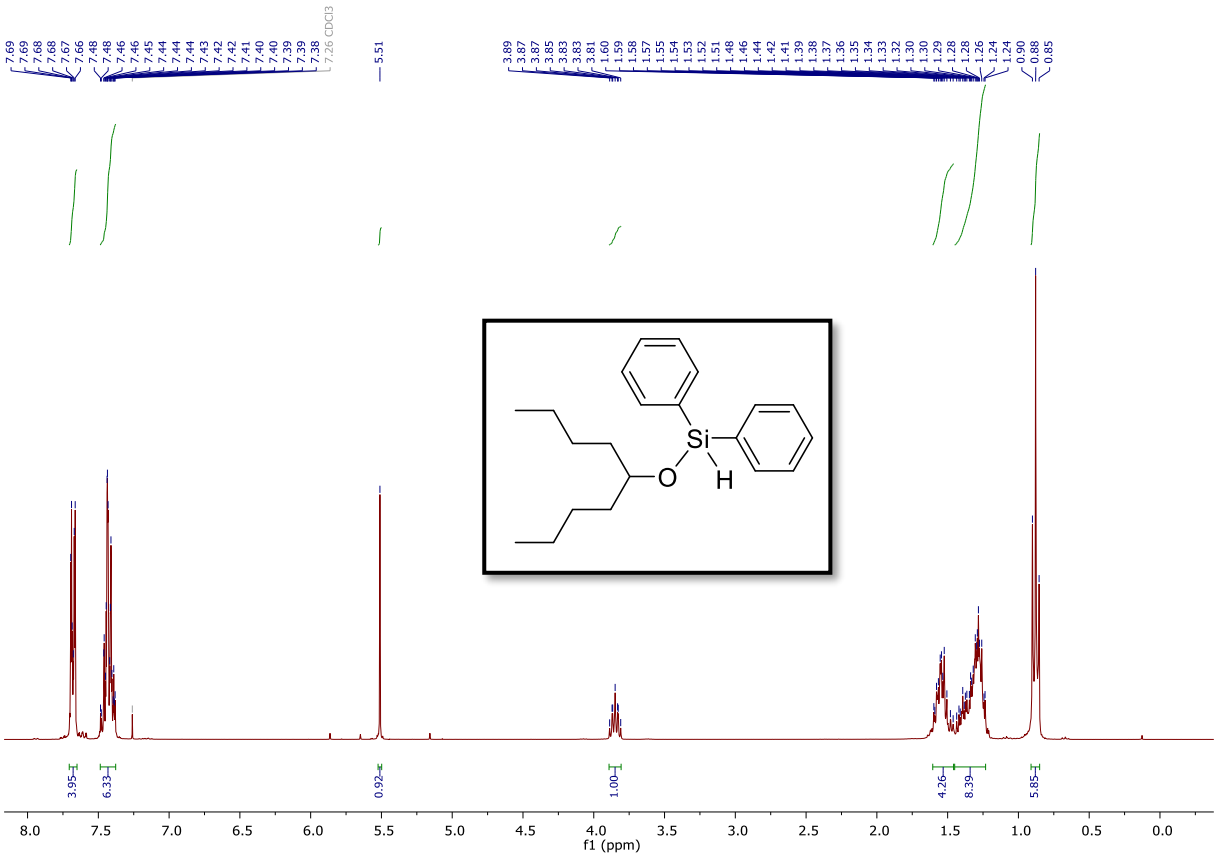
*Wykres Z29. Widmo ^{1}H NMR 4-(1-hydroksyetylo)benzonitrylu (**5l**).*



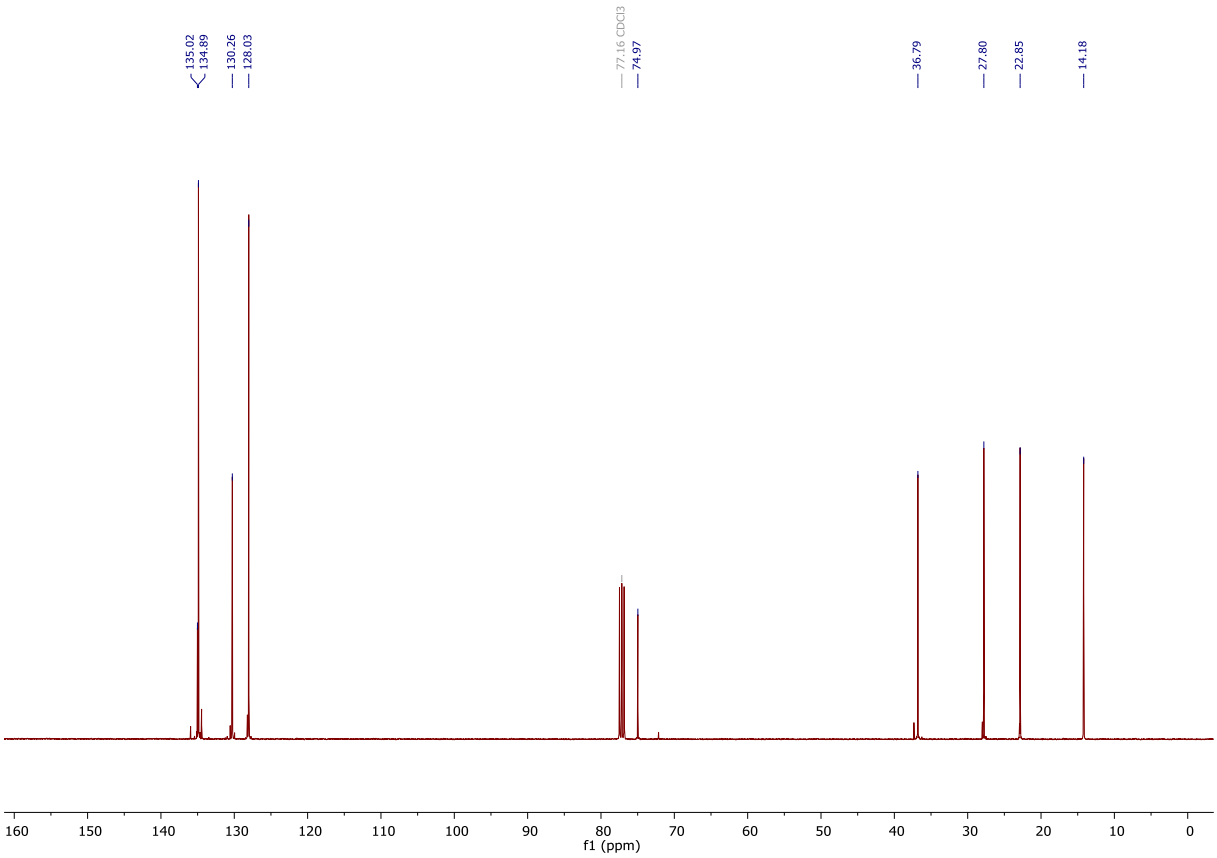
*Wykres Z30. Widmo ^{1}H NMR 4-(1-hydroksyetylo)benzoesanu metylu (**5m**).*



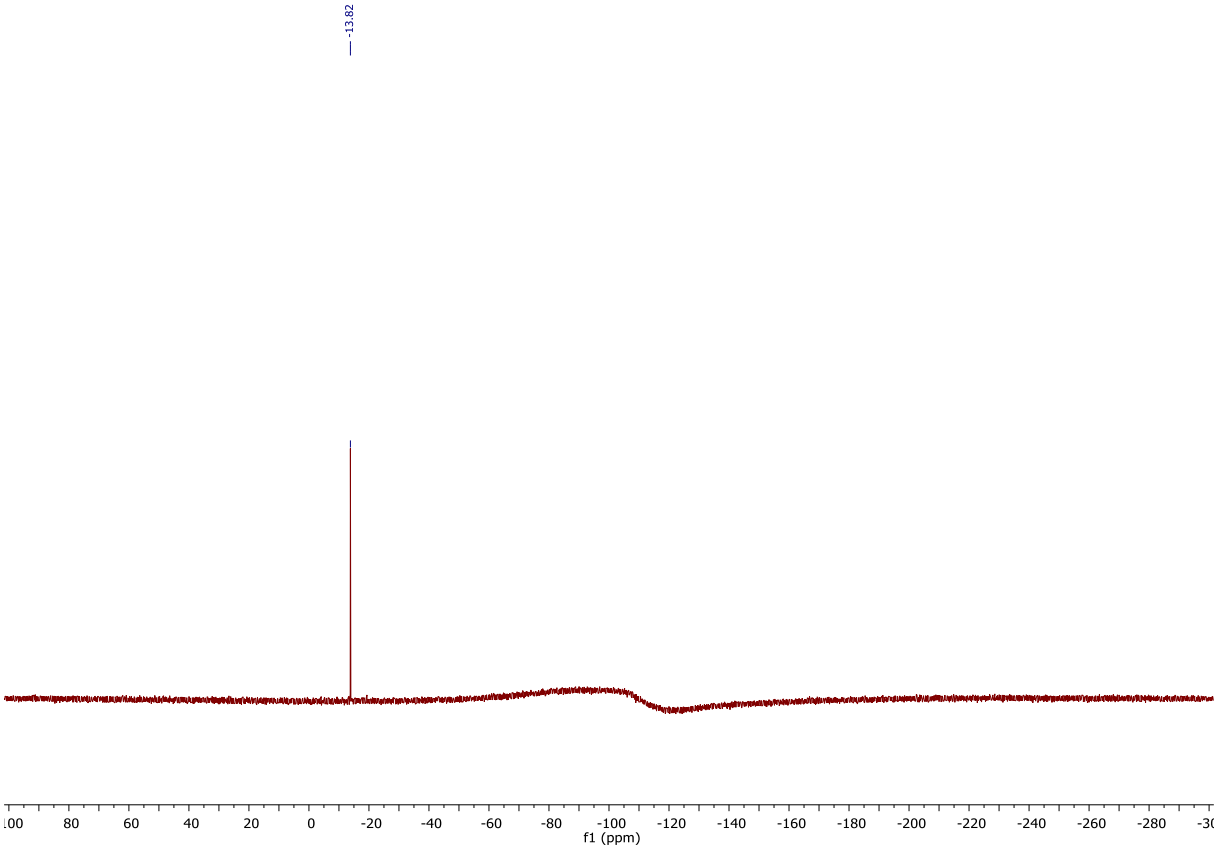
*Wykres Z31. Widmo ^{1}H NMR 2-oktanolu (**5o**).*



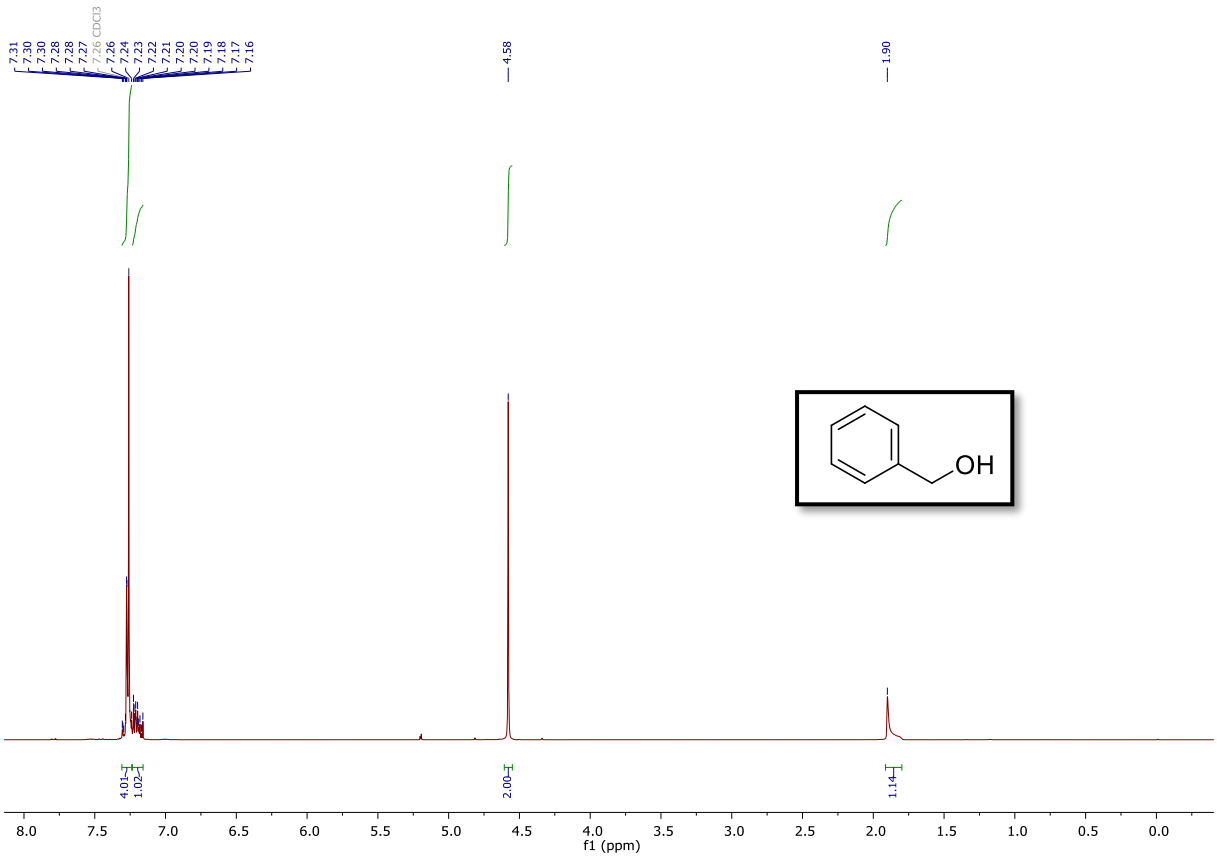
*Wykres Z32. Widmo ^{1}H NMR [(nonan-5-yl)oksy]difenylosilanu (**4p**).*



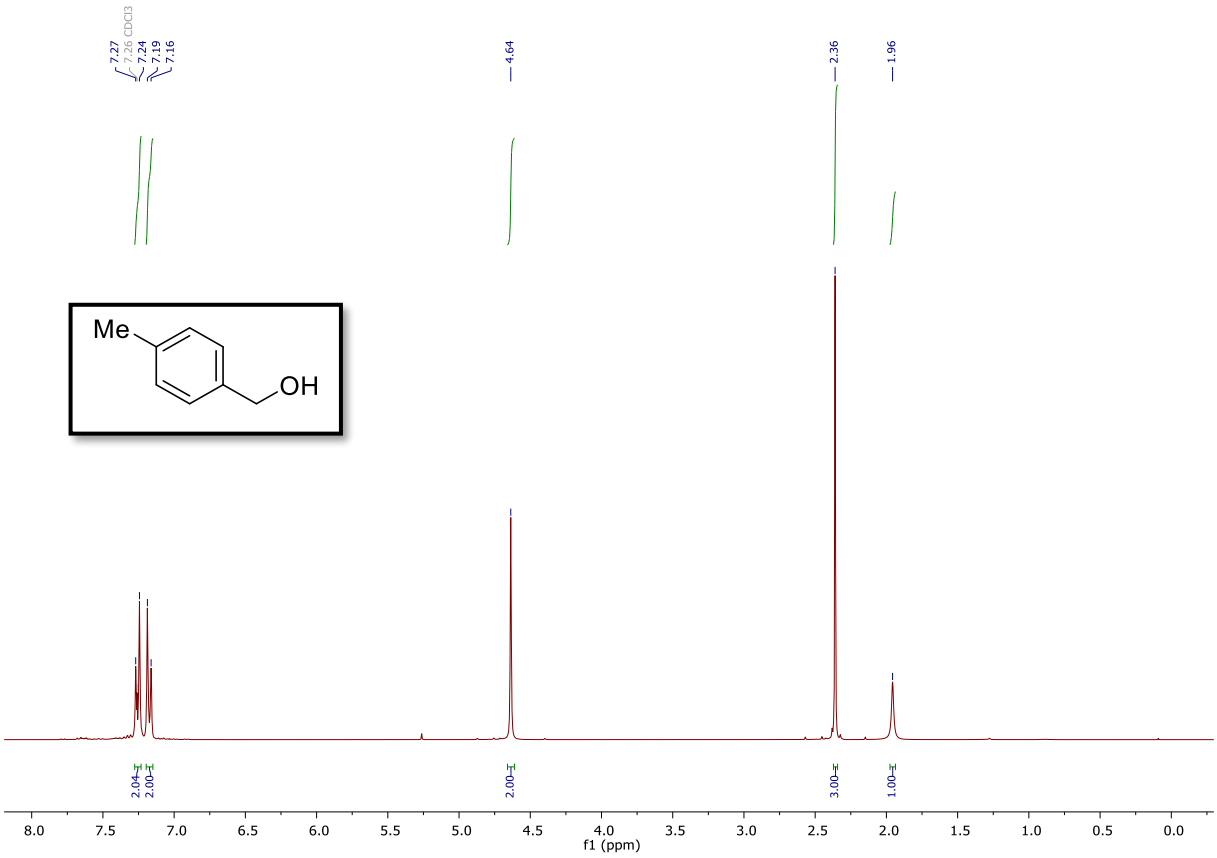
*Wykres Z33. Widmo ^{13}C NMR [(nonan-5-yl)oksy]difenylosilanu (**4p**).*



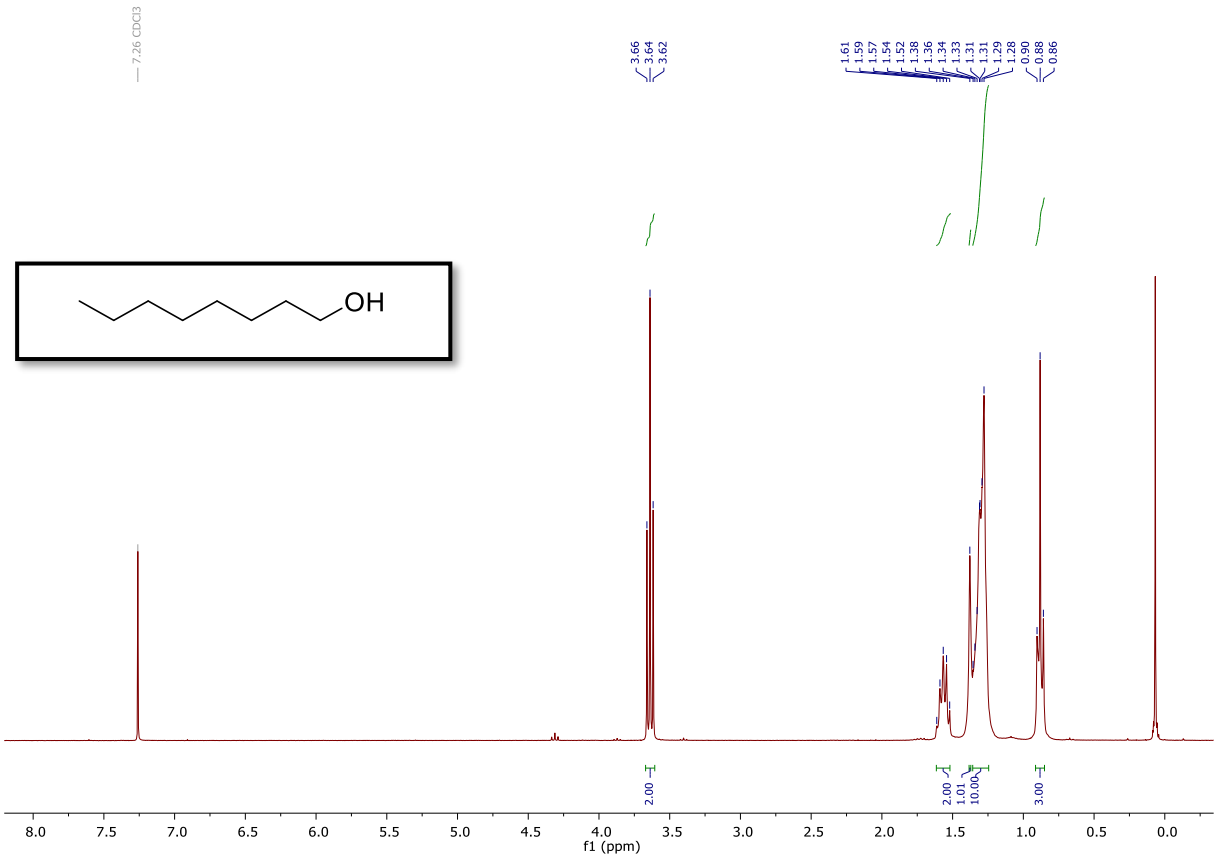
*Wykres Z34. Widmo ^{29}Si NMR [(nonan-5-yl)oksy]difenylosilanu (**4p**).*



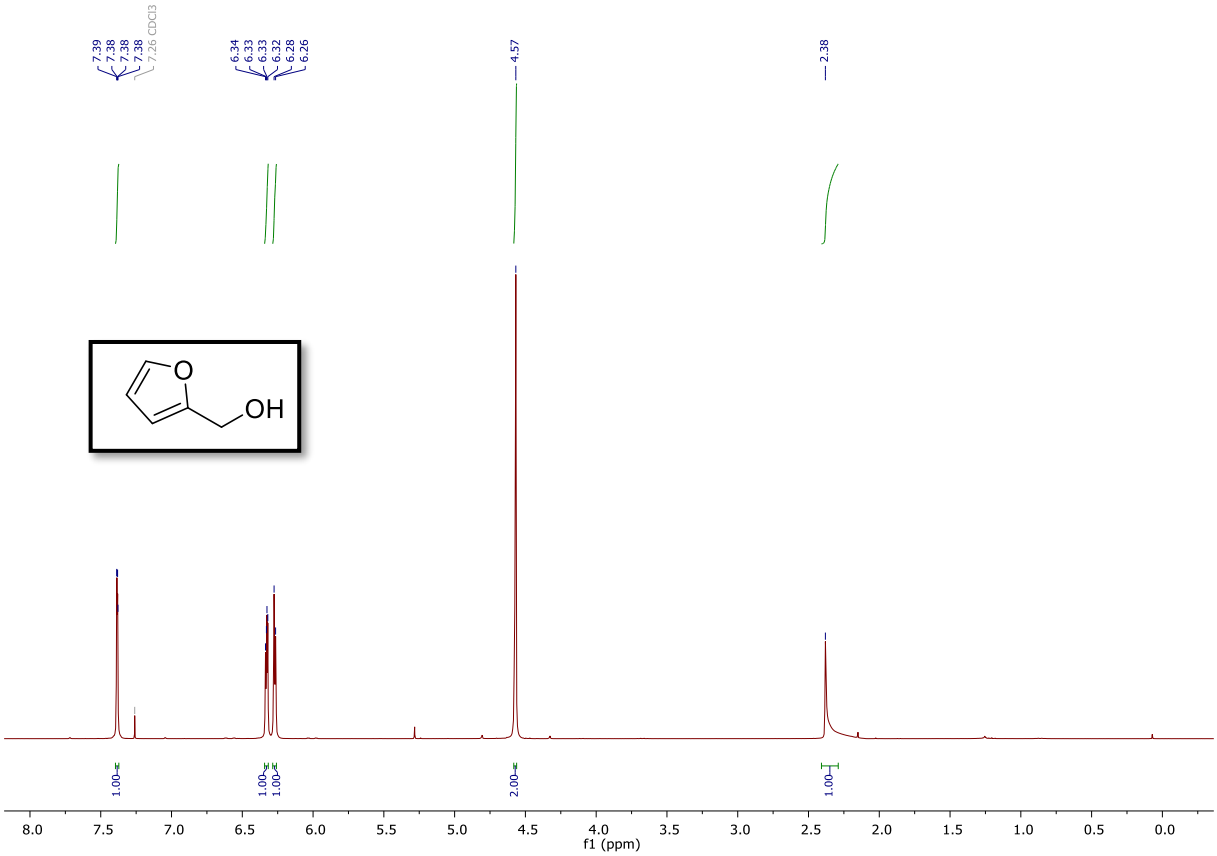
*Wykres Z35. Widmo ^{1}H NMR fenylometanolu (**5q**).*



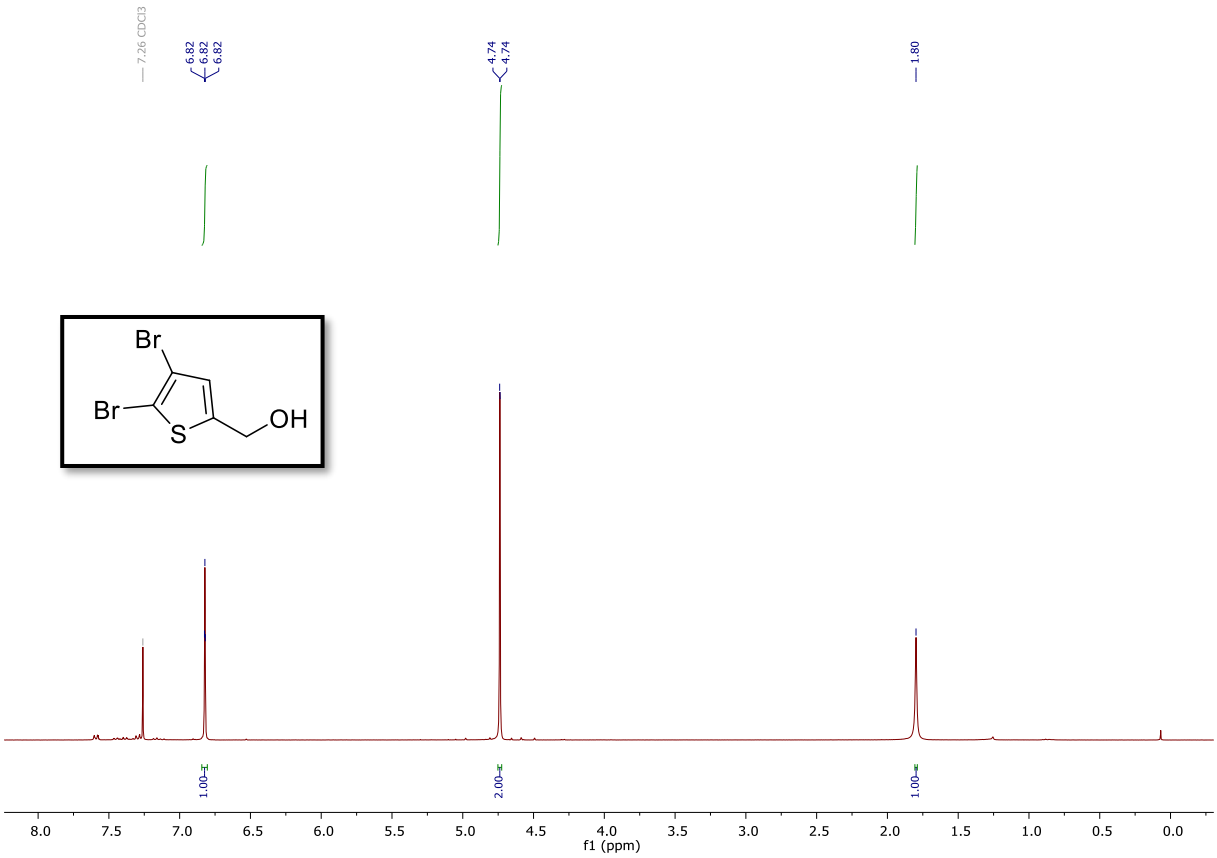
*Wykres Z36. Widmo ^{1}H NMR (4-metylofenylo)metanolu (**5r**).*



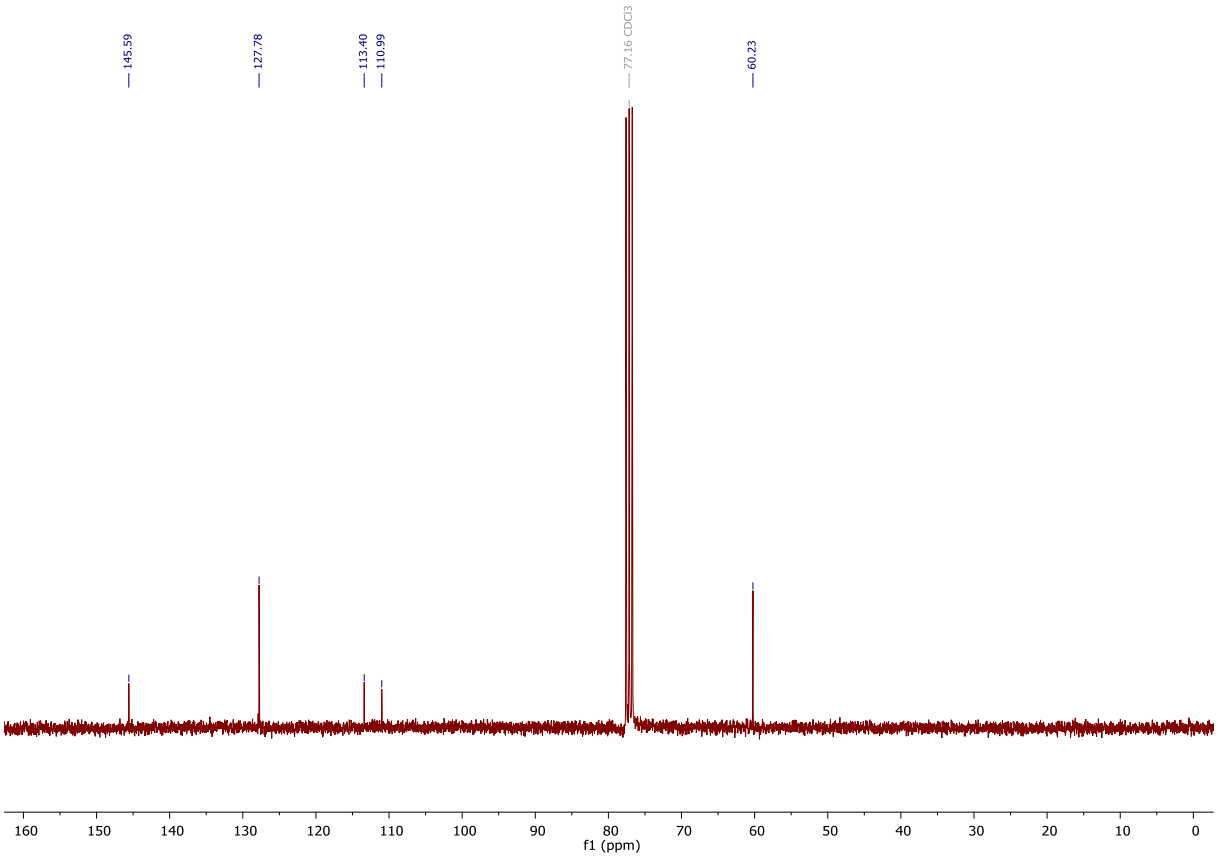
*Wykres Z37. Widmo ^{1}H NMR 1-oktanolu (**5s**).*



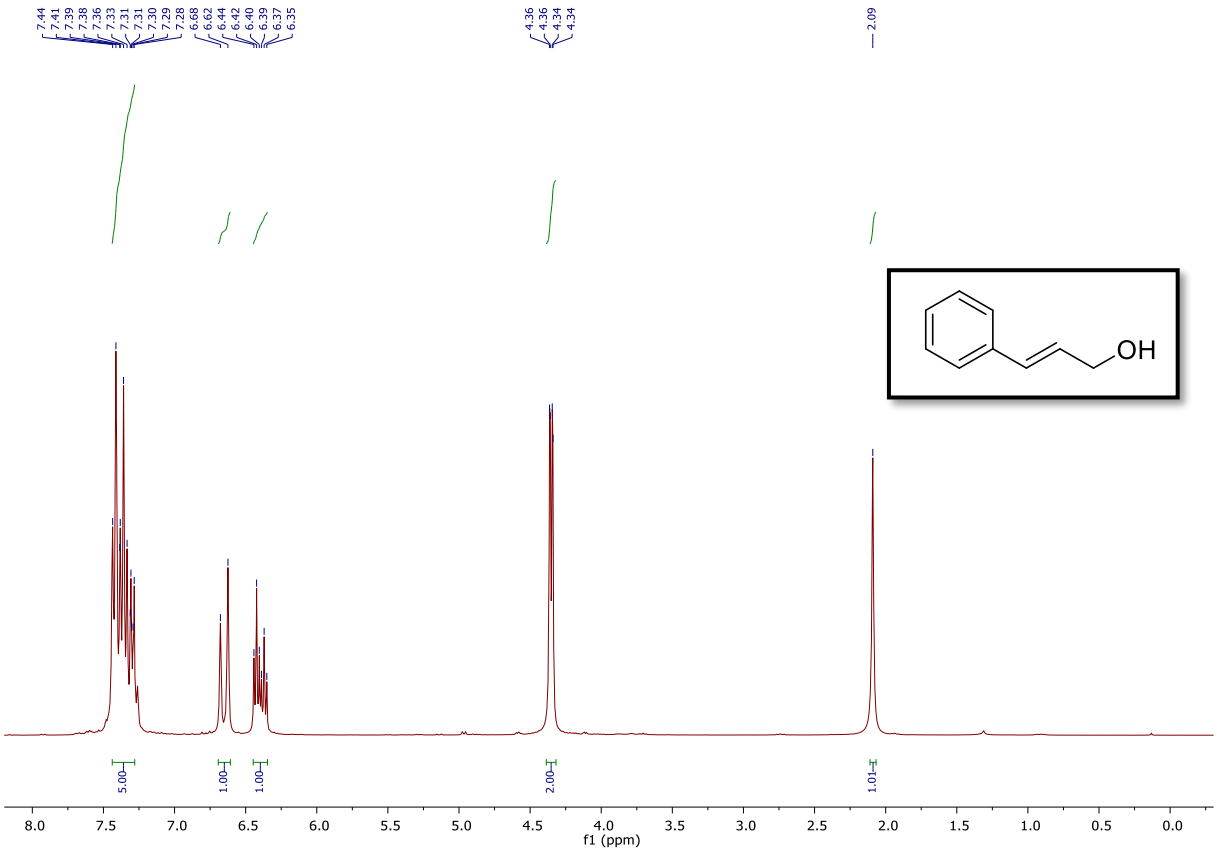
*Wykres Z38. Widmo ^{1}H NMR furan-2-ylometanolu (**5t**).*



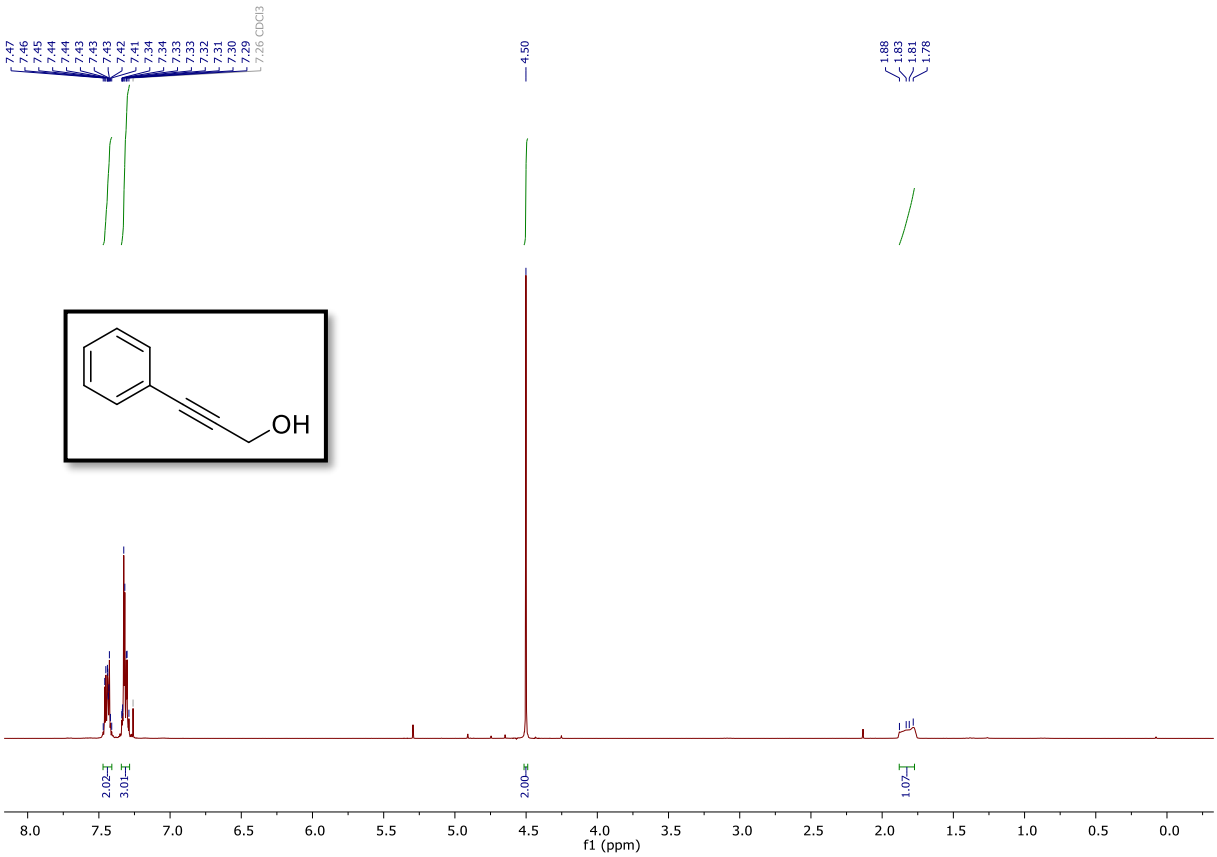
*Wykres Z39. Widmo ^{1}H NMR [2-(4,5-Dibromotiofenylo)]metanolu (**5u**).*



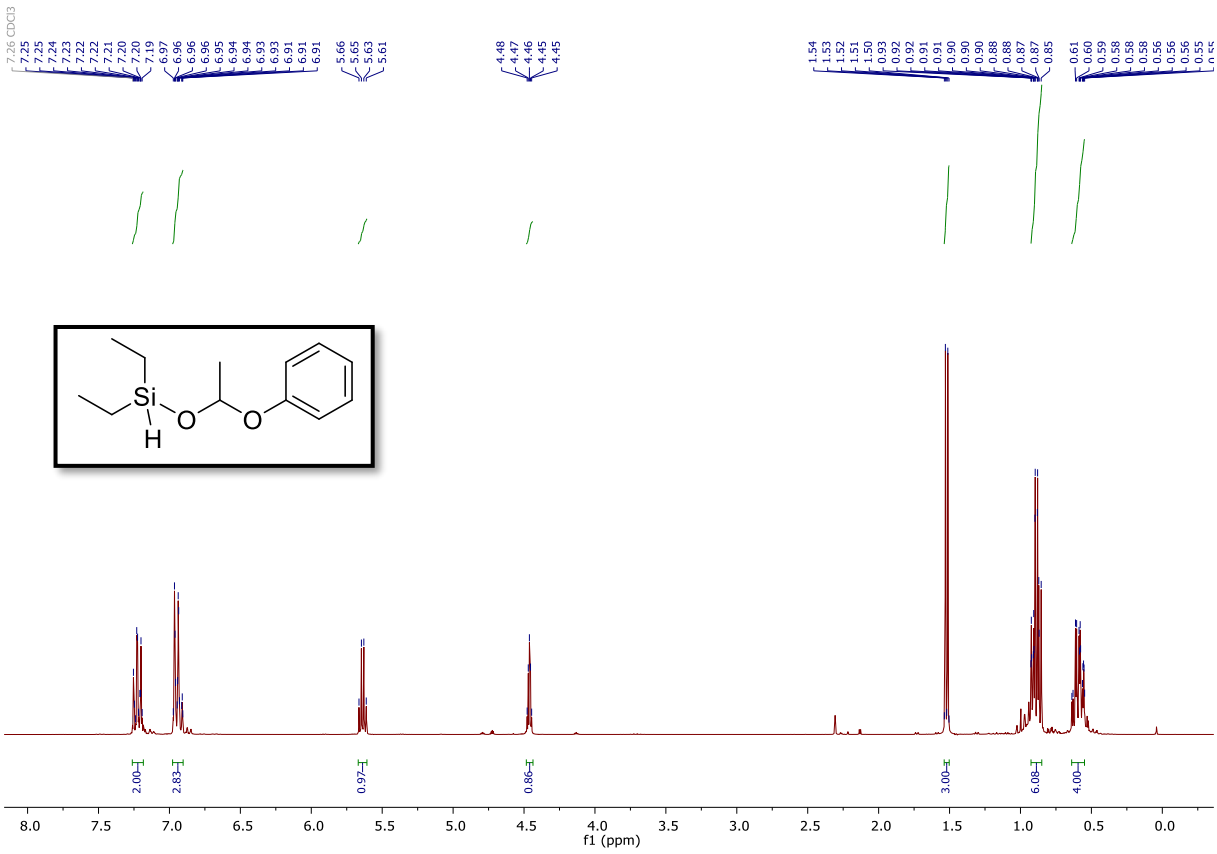
*Wykres Z40. Widmo ^{13}C NMR [2-(4,5-Dibromotiofenylo)]metanolu (**5u**).*



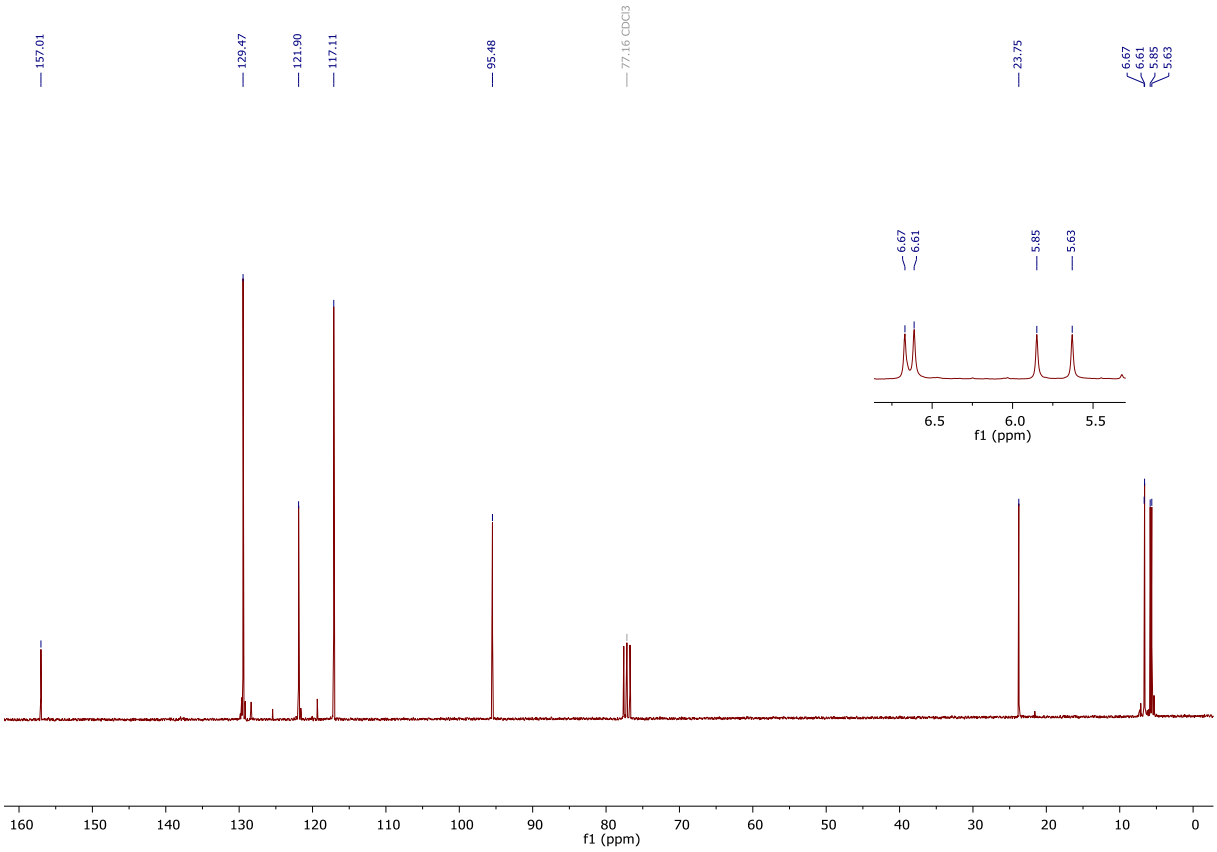
*Wykres Z41. Widmo ^{1}H NMR (E)-3-fenyloprop-2-enolu (**5v**).*



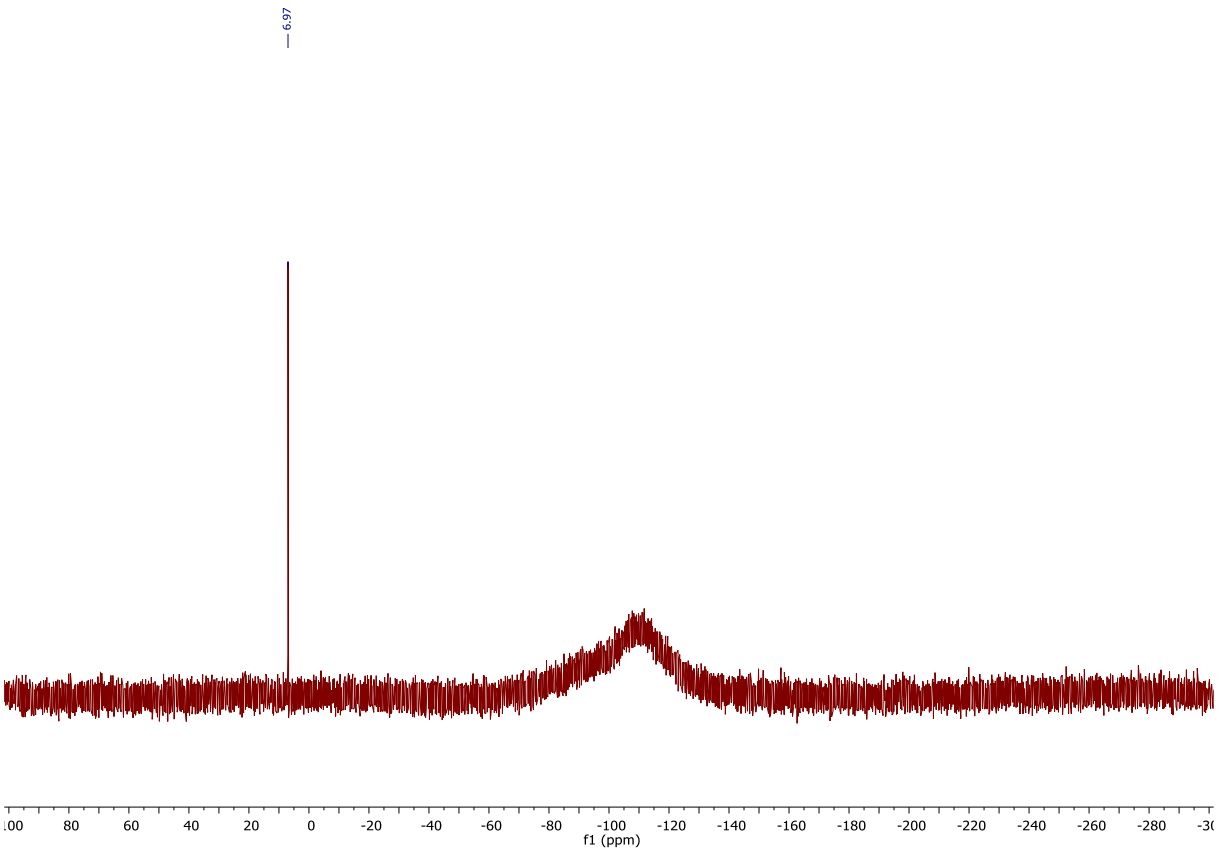
*Wykres Z42. Widmo ^{1}H NMR 3-fenyloprop-2-ynolu (**5w**).*



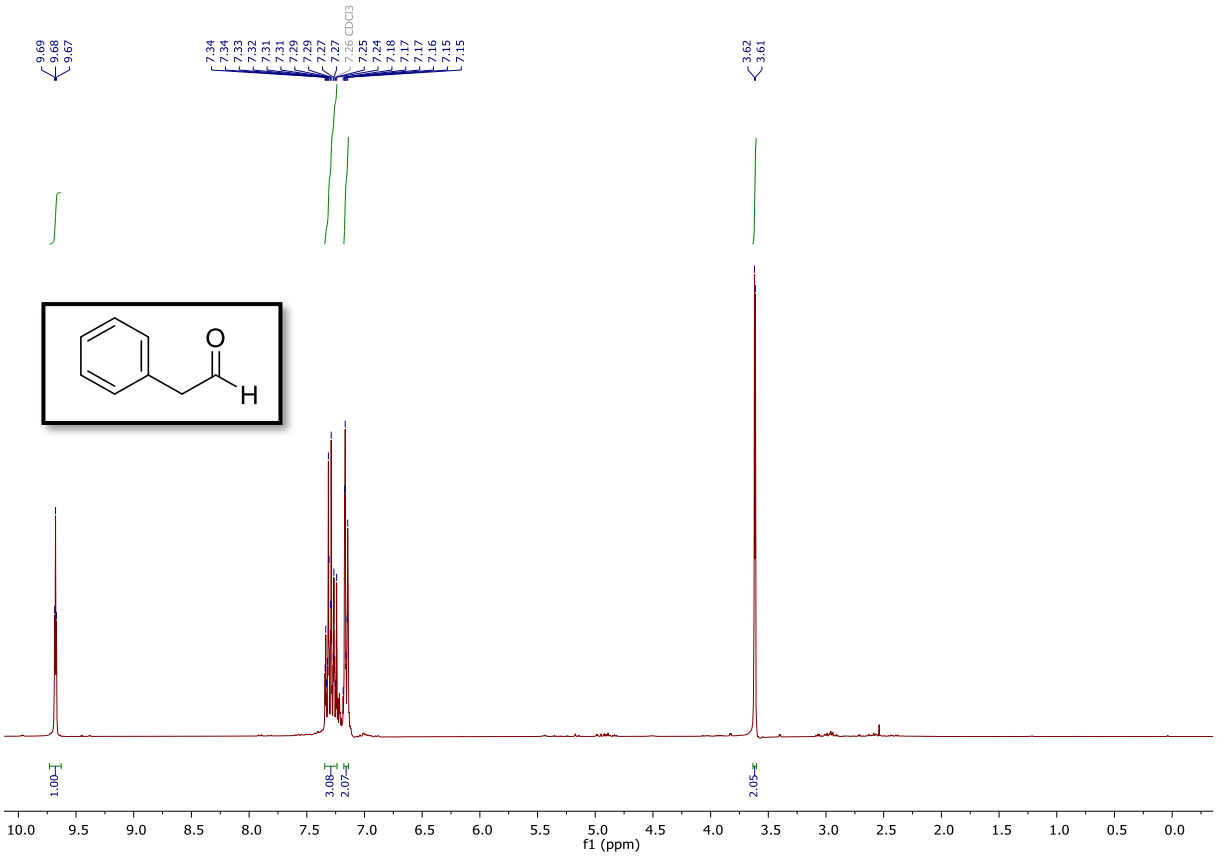
*Wykres Z43. Widmo ^{1}H NMR (1-fenoksyetoksy)dietylosilanu (**4x**).*



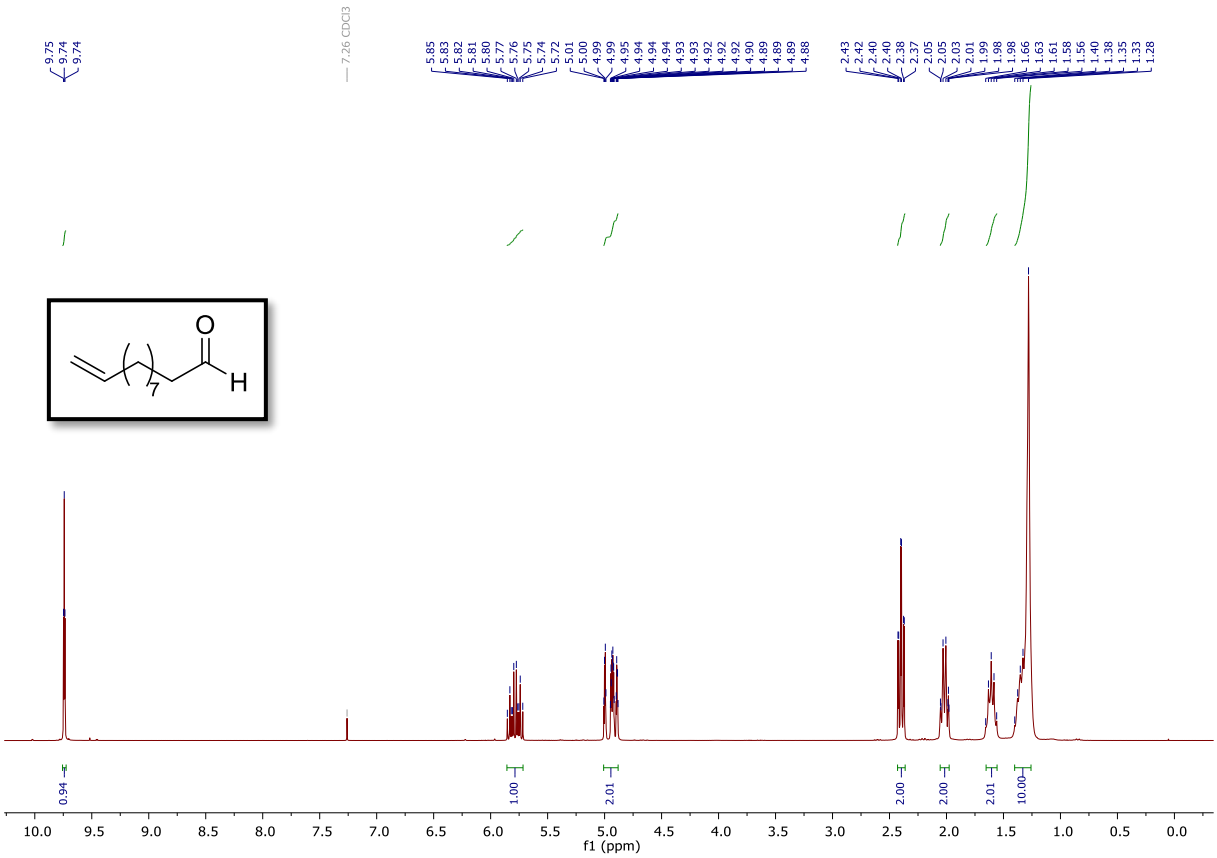
*Wykres Z44. Widmo ^{13}C NMR (1-fenoksyetoksy)dietylosilanu (**4x**).*



*Wykres Z45. Widmo ^{29}Si NMR (1-fenoksyetoksy)dietylosilanu (**4x**).*



*Wykres Z46. Widmo ^{1}H NMR fenyloacetaldehydu (**5y**).*



*Wykres Z47. Widmo ^{1}H NMR 10-undecenalu (**5z**).*

*Tabela Z1. Wybrane parametry geometryczne [°] kompleksów **K1–3** określone w ramach analizy XRD.*

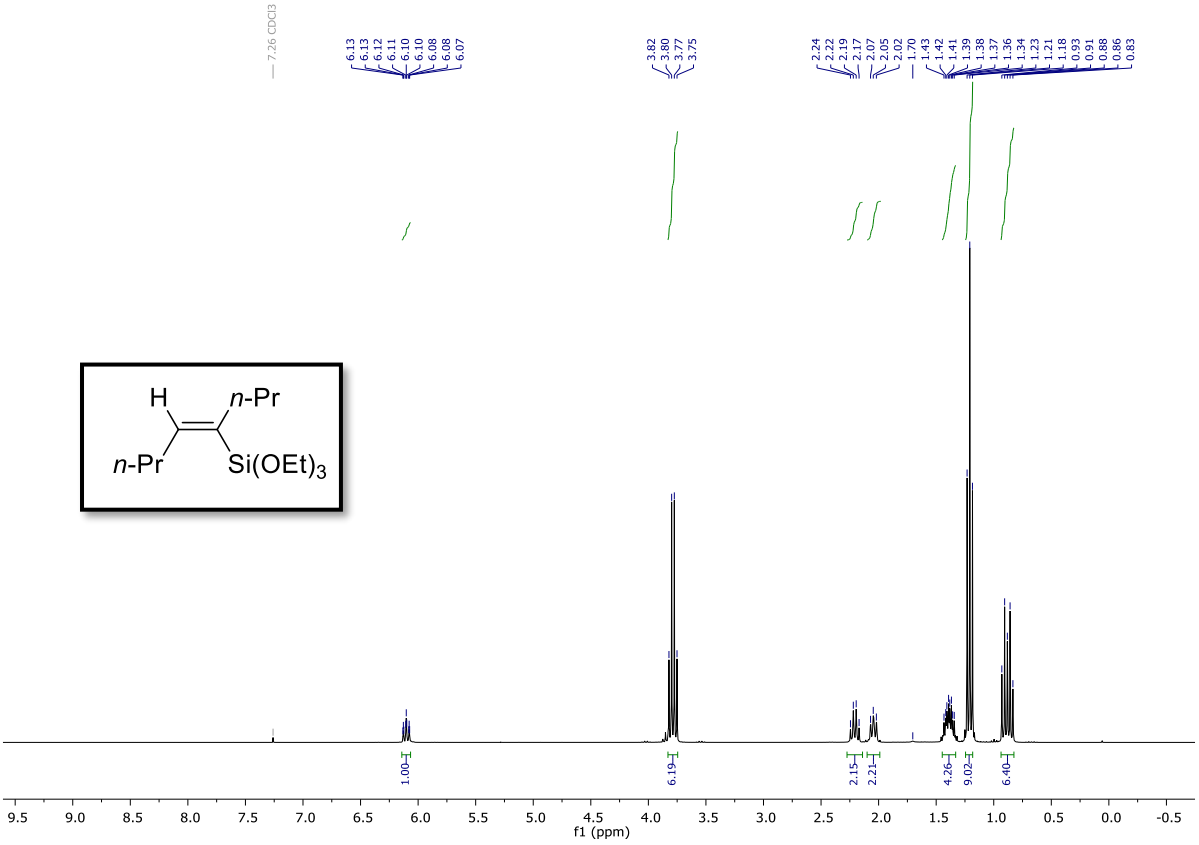
	Ir –C1	Ir-C2	Ir-C5	Ir-C6
		[IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] **C1**		
	2,230 (3)	2,223 (3)	2,124 (3)	2,130 (3)
		[IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] **C2**		
	2,246 (5)	2,202 (5)	2,136 (5)	2,107 (5)
		[IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] **C3**		
A	2,222 (10)	2,237 (10)	2,125 (10)	2,108 (10)
B	2,229 (12)	2,198 (11)	2,110 (11)	2,090 (11)
C	2,210 (10)	2,235 (9)	2,105 (10)	2,158 (9)
D	2,220 (12)	2,215 (10)	2,123 (10)	2,148 (11)

	P-O1-C-C	P-O2-C-C	P-O3-C-C
		[IrCl(COD){P(OMenth)$_3$}] **C1**	
	136,9 (2)	173,4 (2)	128,9 (2)
		[IrCl(COD){PPh(OMenth)$_2$}] **C2**	
	163,5 (3)	139,8 (3)	-
		[IrCl(COD){PPh$_2$(OMenth)}] **C3**	
A	156,3 (6)	-	-
B	130,7 (14) 140 (3)	-	-
C	160,8 (6)	-	-
D	148,7 (18) 147 (3)	-	-

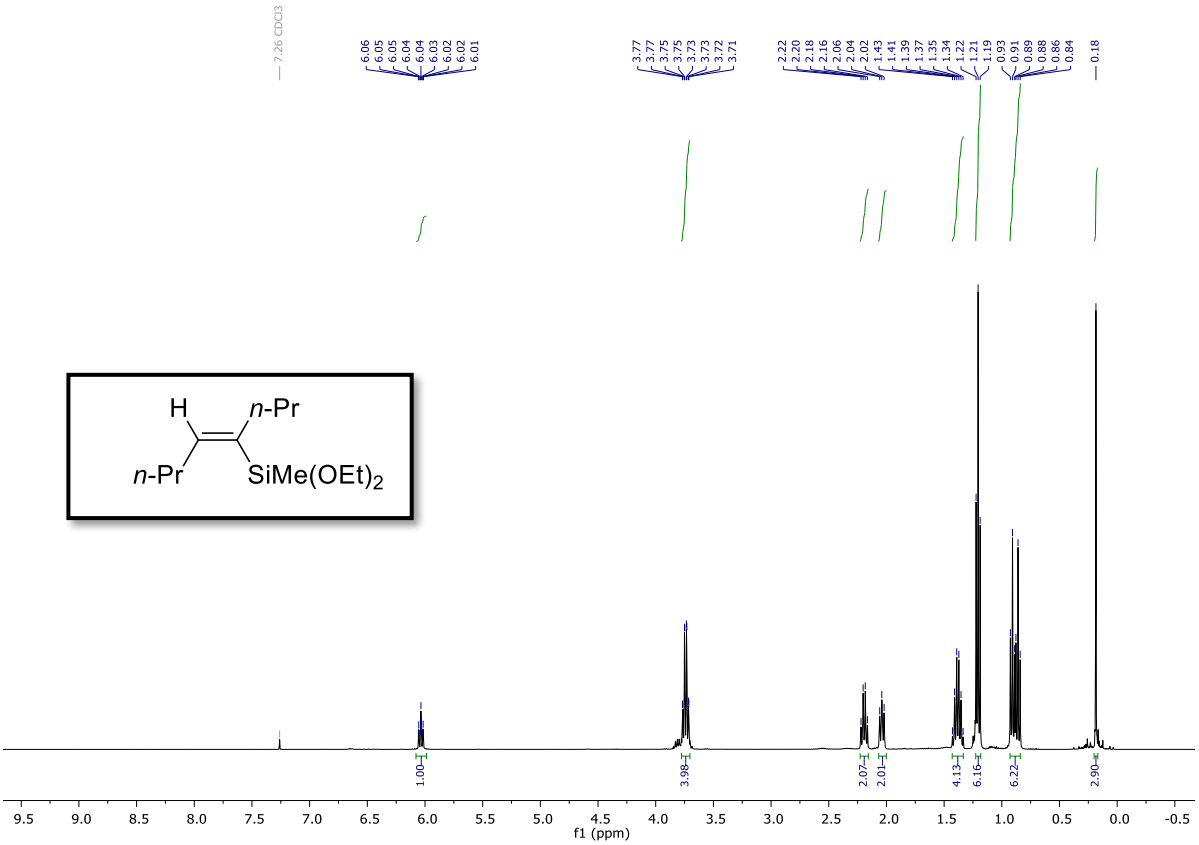
*Tabela Z2. Wybrane dane krystalograficzne i szczegóły udokładniania struktury kryształu związków **K1–3**.*

	K1	**K2**	**K3**
numer depozytu CCDC	2217005	2217006	2217007
Wzór chemiczny	$C_{38}H_{69}ClIrO_3P$	$C_{34}H_{55}ClIrO_2P$	$C_{30}H_{41}ClIrOP$
Mr	832,55	754,40	676,25
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	rombowy, $P2_12_12_1$	tetragonalny, $I4_1$	jednoskośny, $P2_1$
Temperatura (K)	130	130	134
a, *b*, *c* (Å)	12,80548 (8), 13,21439 (6), 23,72876 (12)	26,79580 (19), 10,28399 (12)	10,8559 (1), 33,3485 (2), 15,6187 (1)
β (°)			90,076 (1)
V (Å^3)	4015,30 (4)	7384,06 (14)	5654,40 (7)
Z	4	8	8
D_x (Mg m^{-3})	1,377	1,357	1,589
Rodzaj promieniowania	Cu *K*α	Cu *K*α	Cu *K*α
μ (mm^{-1})	7,66	8,26	10,69
Wymiary kryształu (mm)	0,5 × 0,2 × 0,05	0,3 × 0,1 × 0,08	0,14 × 0,09 × 0,06
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	60216, 8129, 8073	55961, 6745, 6623	88110, 20545, 19745
R_{int}	0,040	0,039	0,049
Zakres wskaźników *h*, *k*, *l*	$h = -15 \rightarrow 15$, $k = -16 \rightarrow 16$, $l = -29 \rightarrow 29$	$h = -32 \rightarrow 32$, $k = -32 \rightarrow 32$, $l = -12 \rightarrow 12$	$h = -13 \rightarrow 13$, $k = -40 \rightarrow 40$, $l = -18 \rightarrow 18$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0,016; 0,041; 1,04	0,018; 0,044; 1,07	0,033; 0,084; 1,03
Liczba parametrów	406	351	1416
$\Delta\rangle_{max}$, $\Delta\rangle_{min}$ (e Å^{-3})	0,49; -0,72	0,32; -0,51	1,81; -1,80
Parameter Flacka	-0,026 (2)	-0,028 (3)	-0,033 (5)

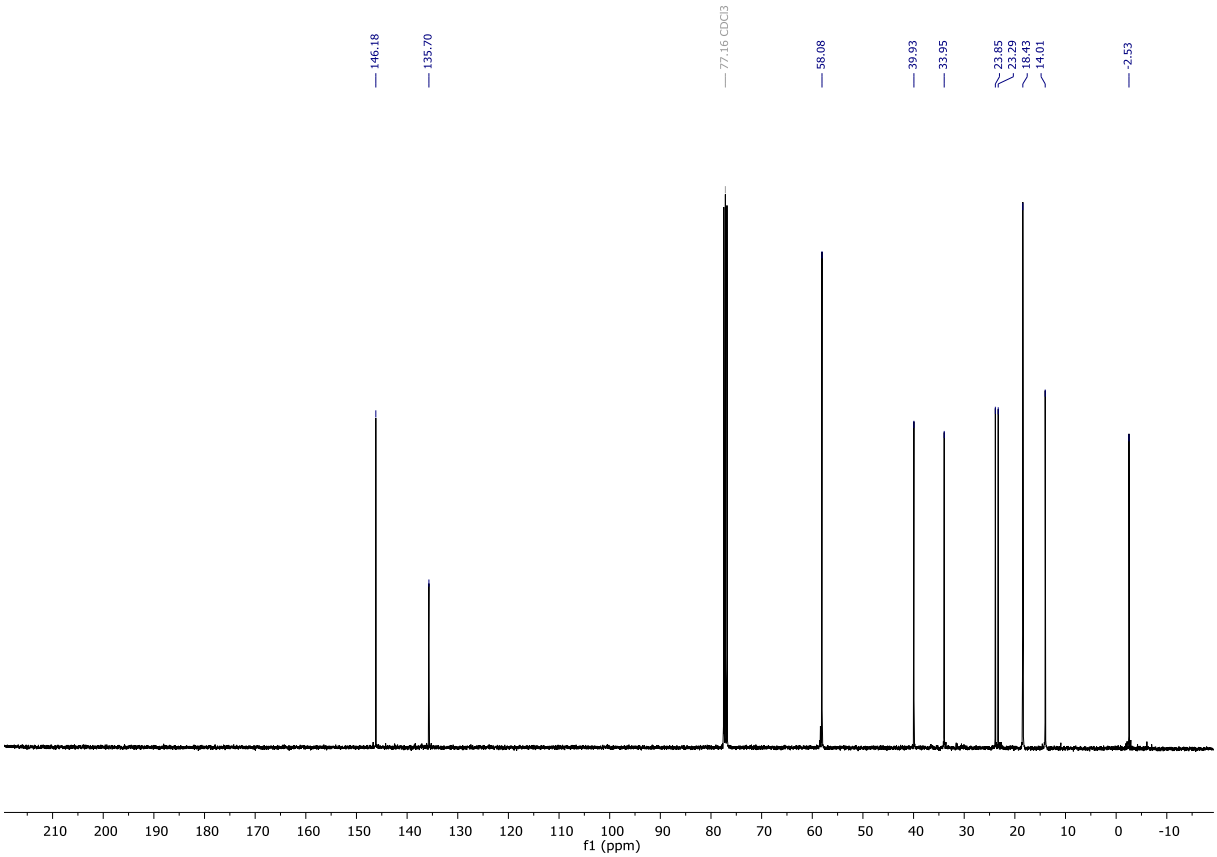
2. Widma NMR dla badań dotyczących hydrosililowania alkinów oraz 1,3-diynów katalizowanego kompleksem K6.



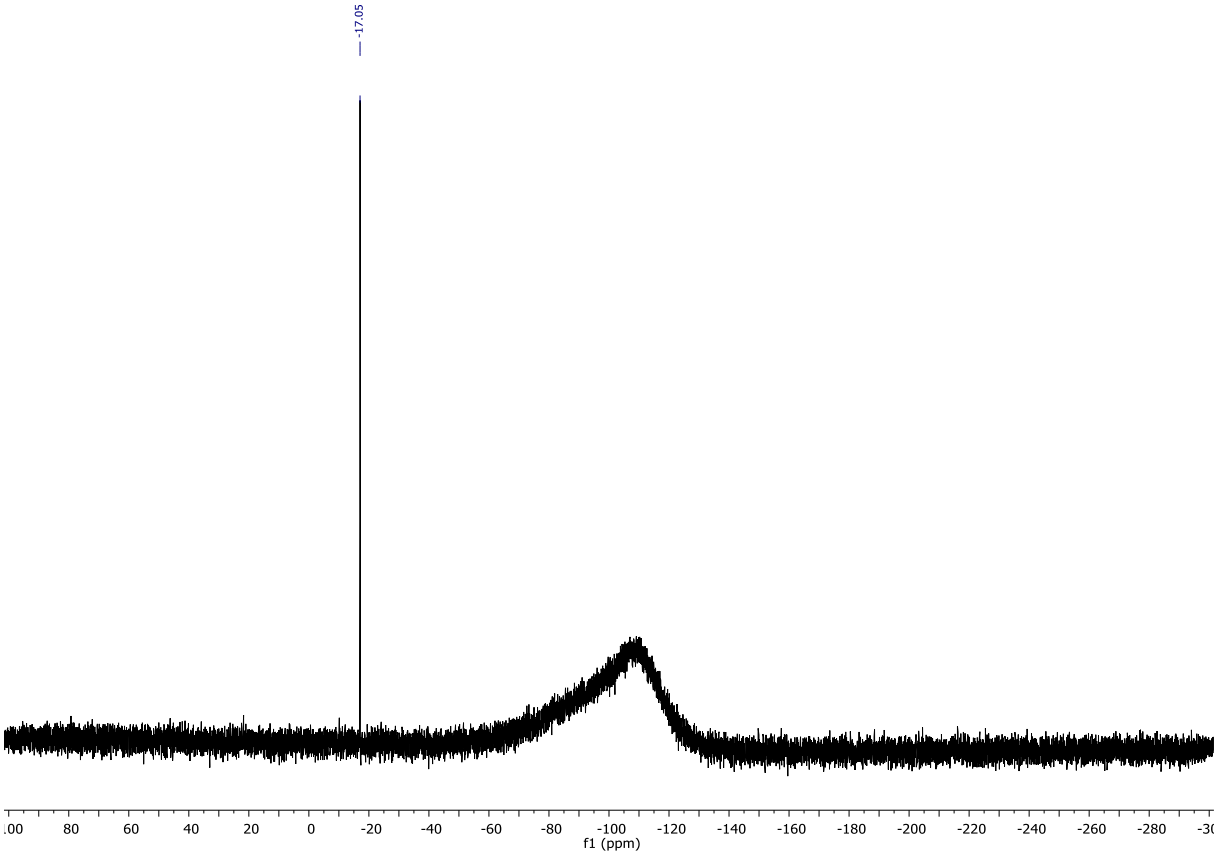
*Wykres Z48. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(trietoksysililo)okt-4-enu (**6aa**).*



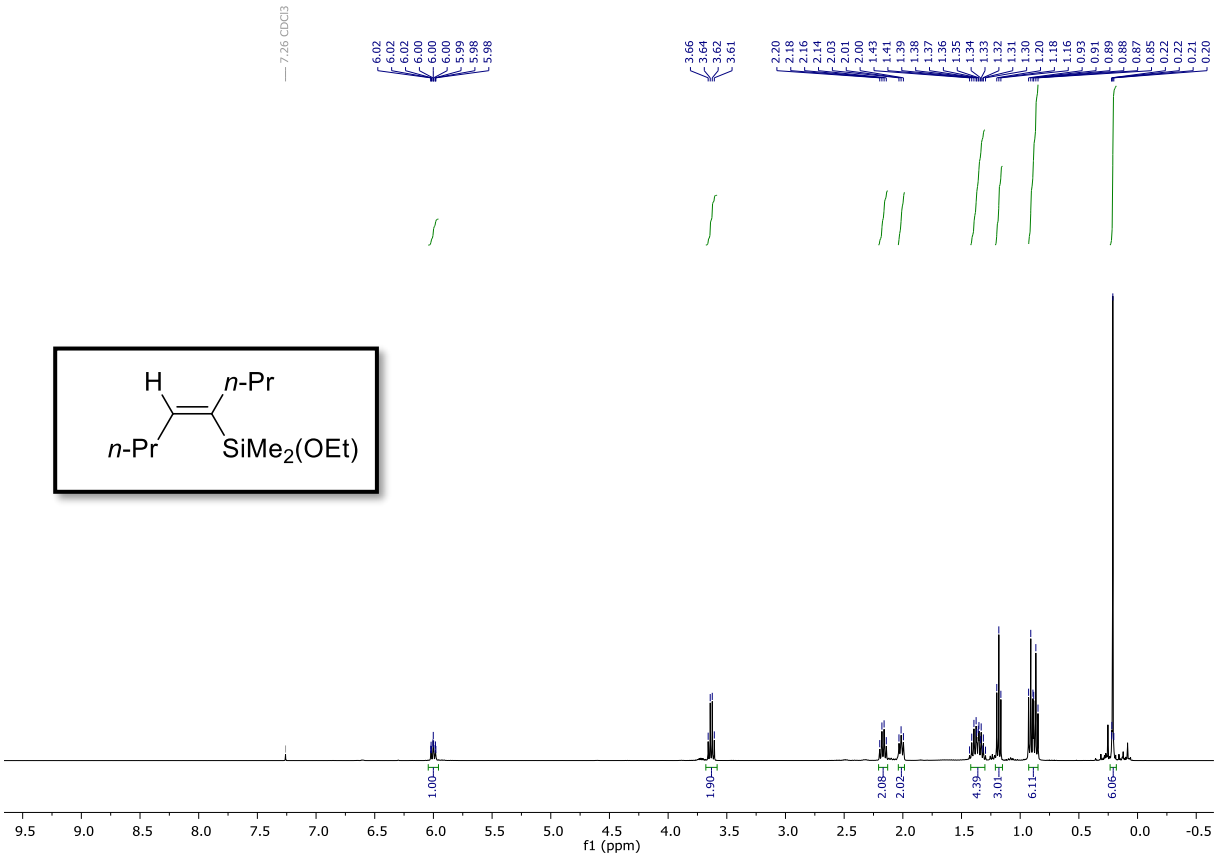
*Wykres Z49. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(dietoksymetylosililo)okt-4-enu (**6ab**).*



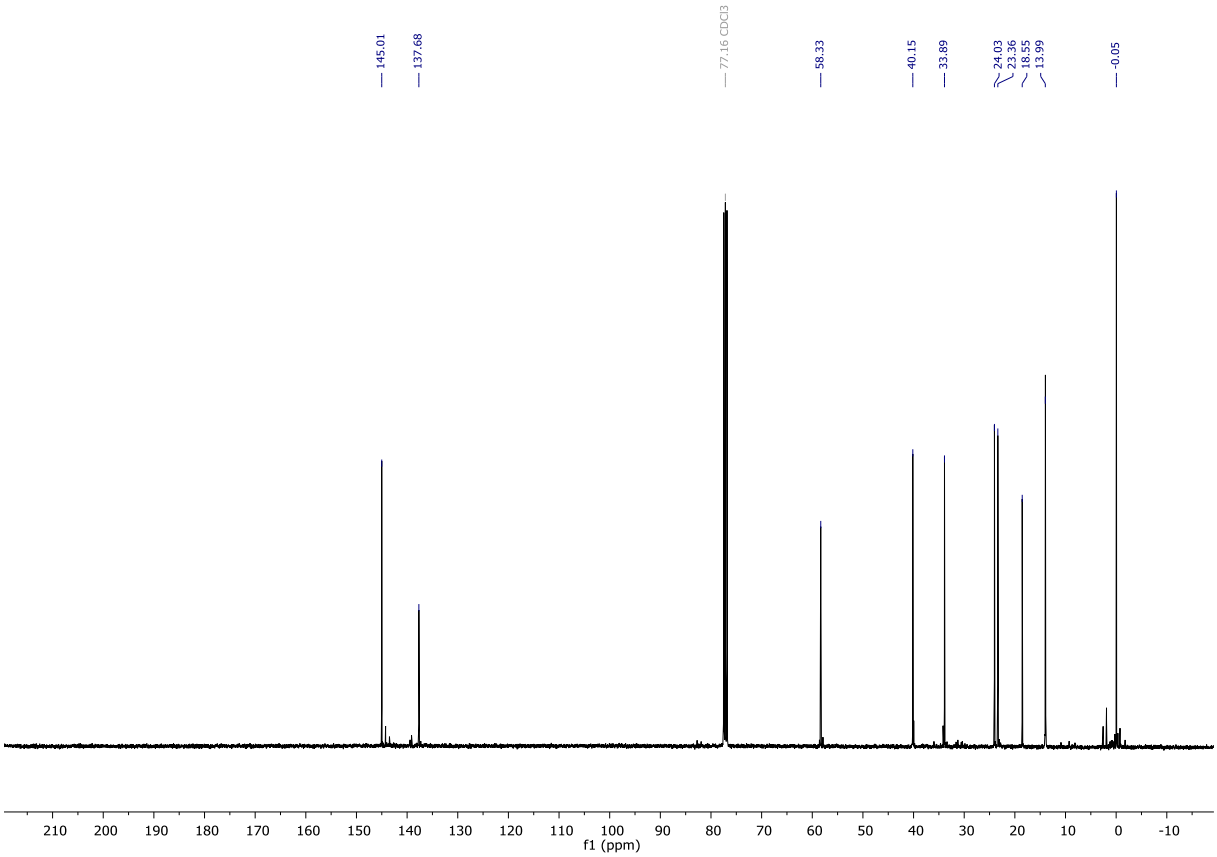
*Wykres Z50. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(dietoksymetylosililo)okt-4-enu (**6ab**).*



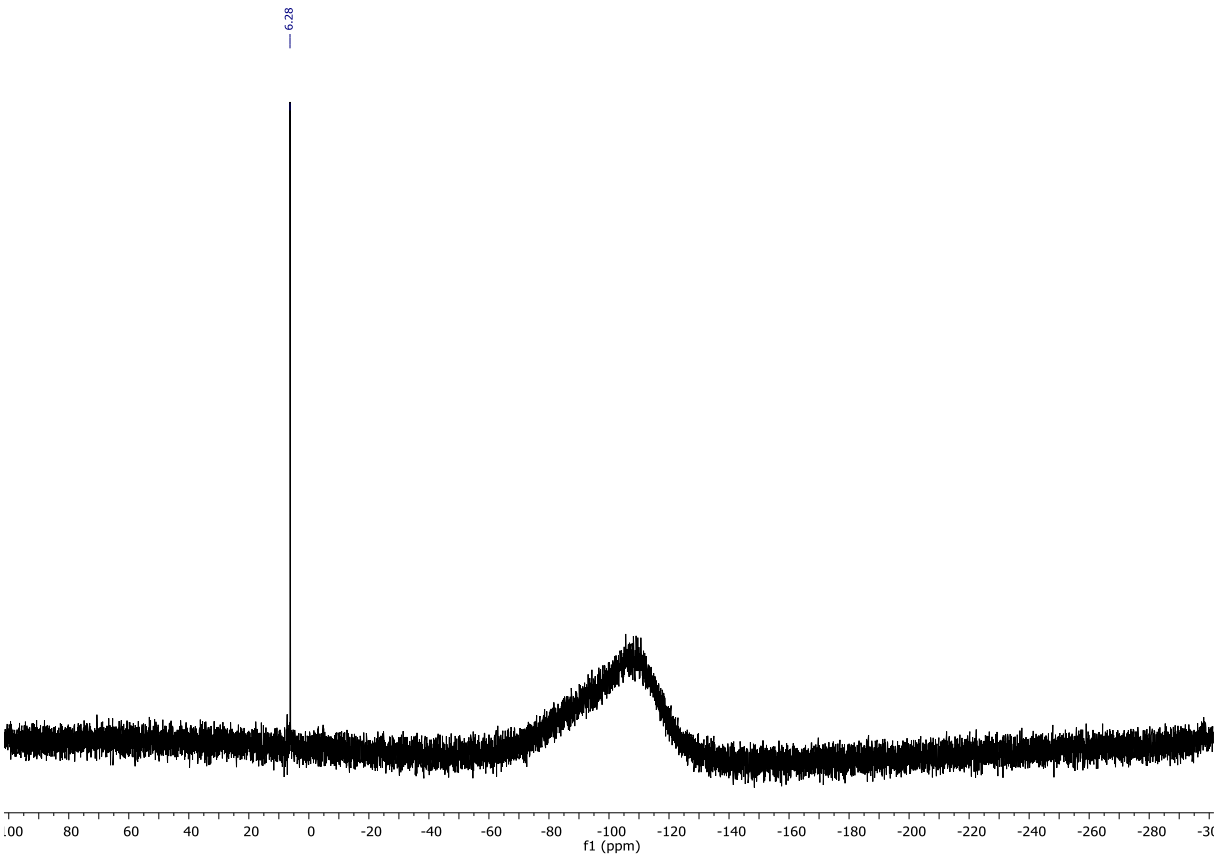
*Wykres Z51. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(dietoksymetylosililo)okt-4-enu (**6ab**).*



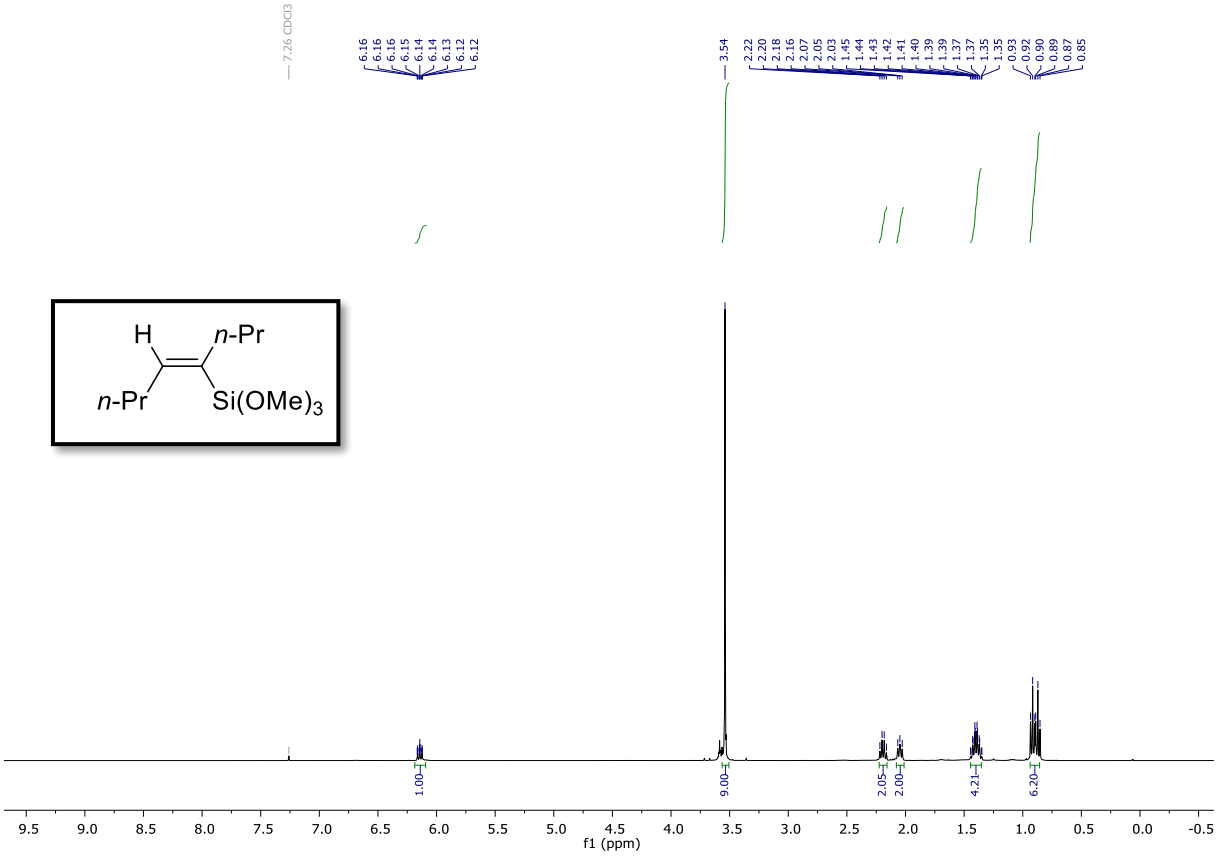
*Wykres Z52. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(etoksydimetylosililo)okt-4-enu (**6ac**).*



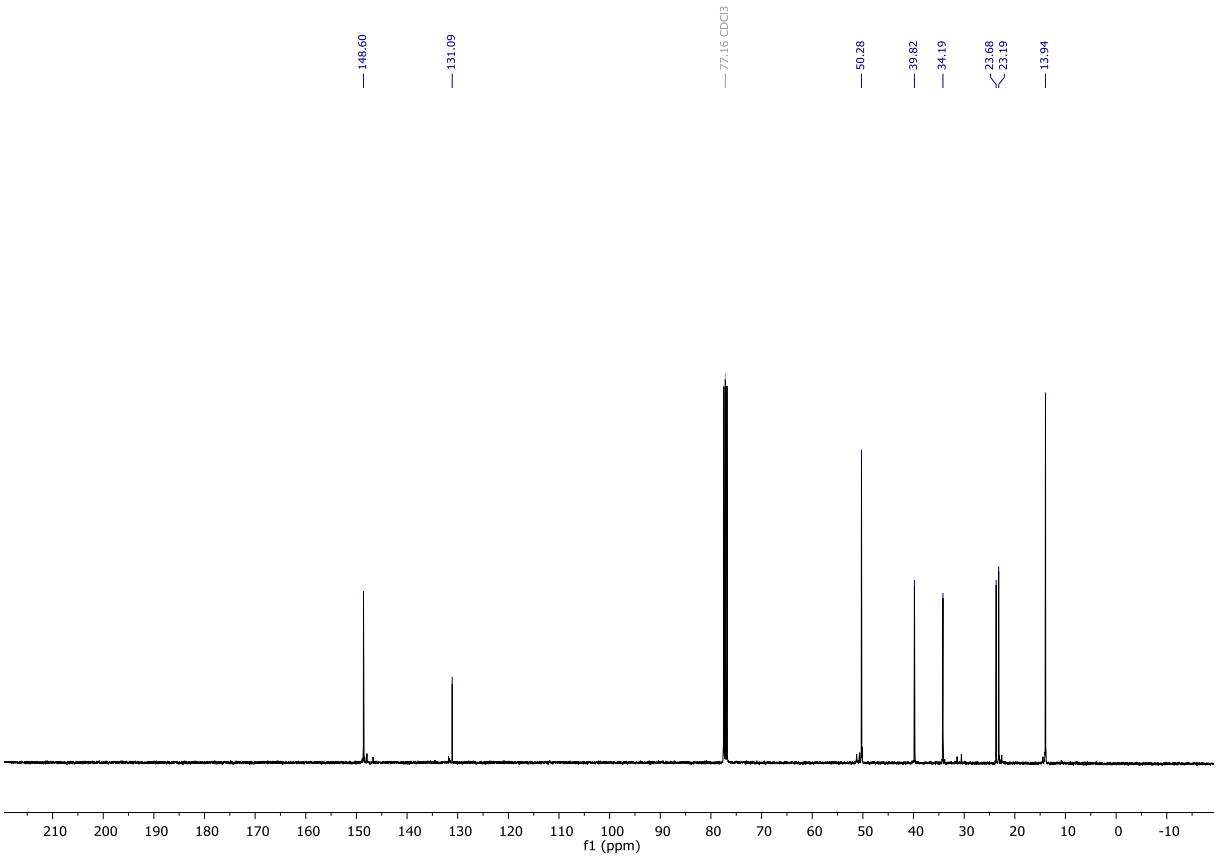
*Wykres Z53. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(etoksydimetylosililo)okt-4-enu (**6ac**).*



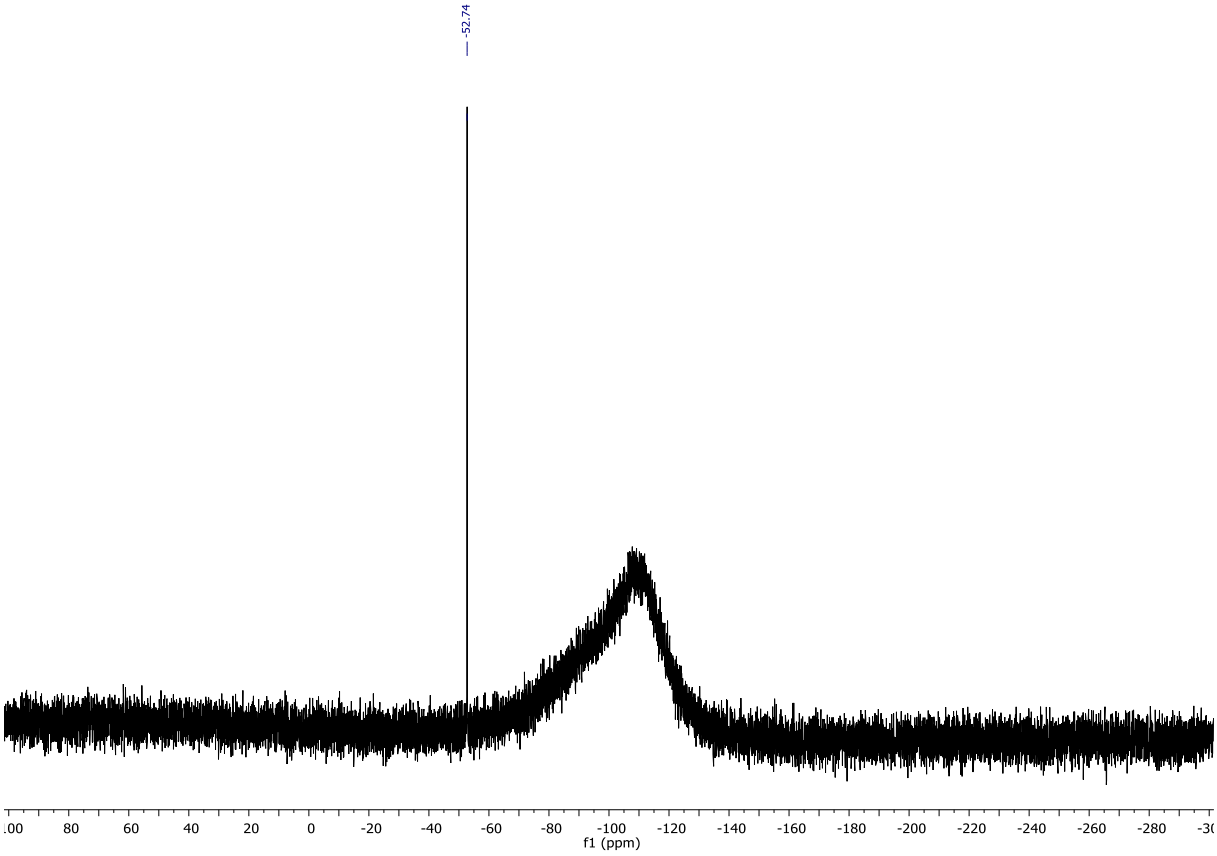
*Wykres Z54. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(etoksydimetylosililo)okt-4-enu (**6ac**).*



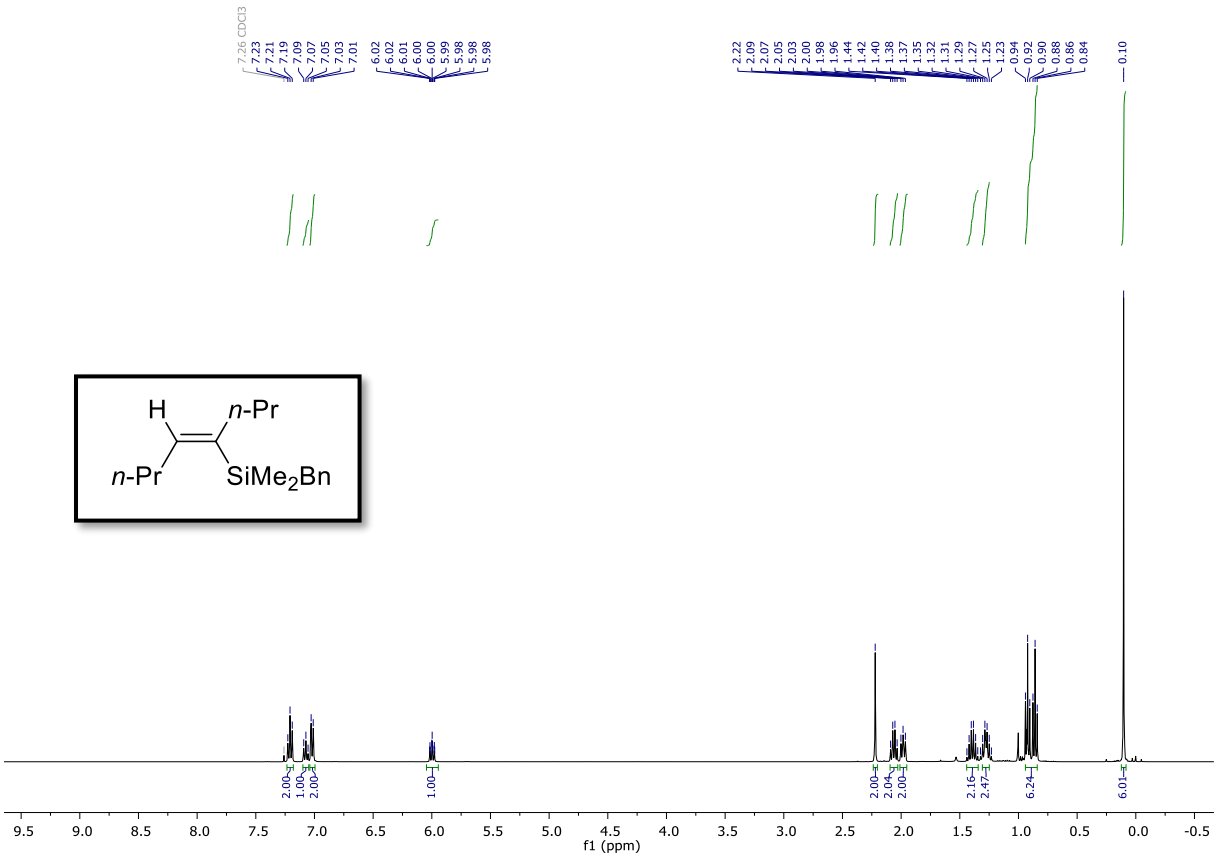
*Wykres Z55. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(trimetoksysililo)okt-4-enu (**6ad**).*



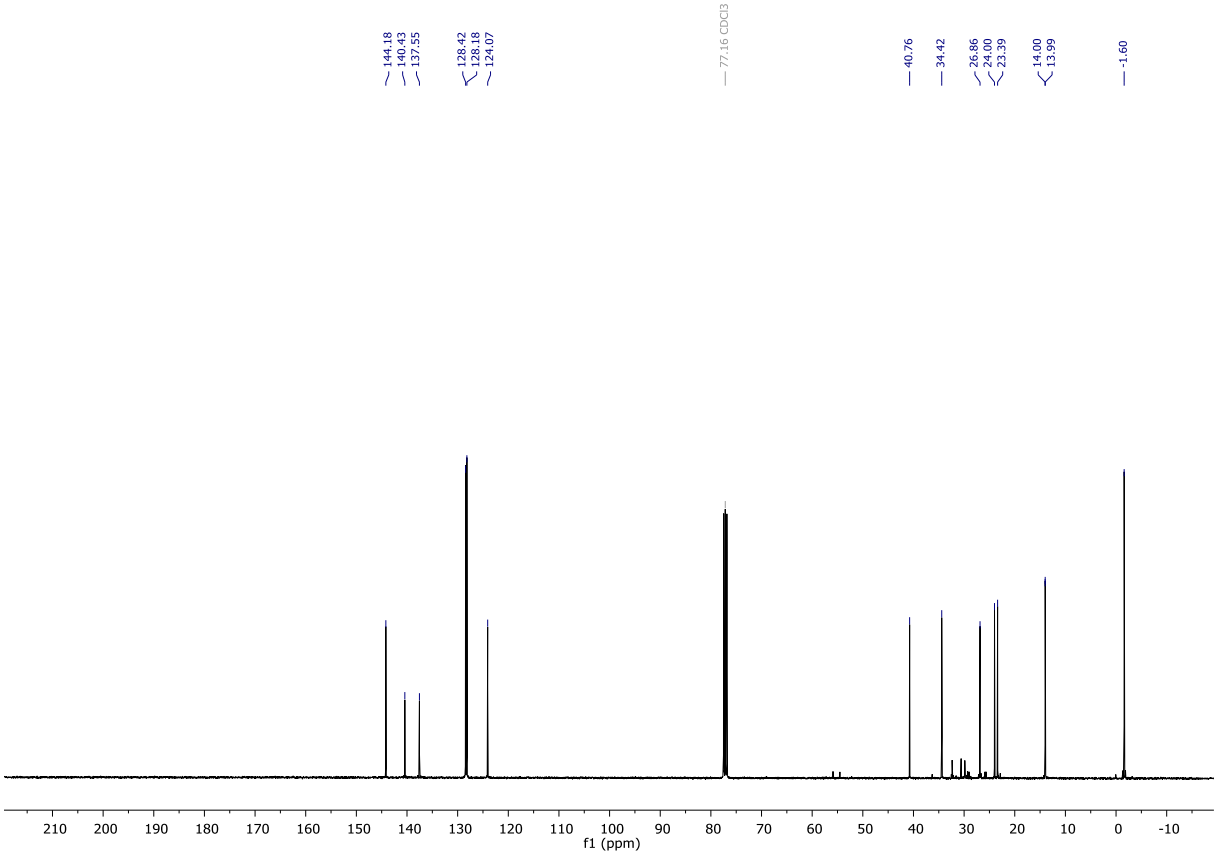
*Wykres Z56. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(trimetoksysililo)okt-4-enu (**6ad**).*



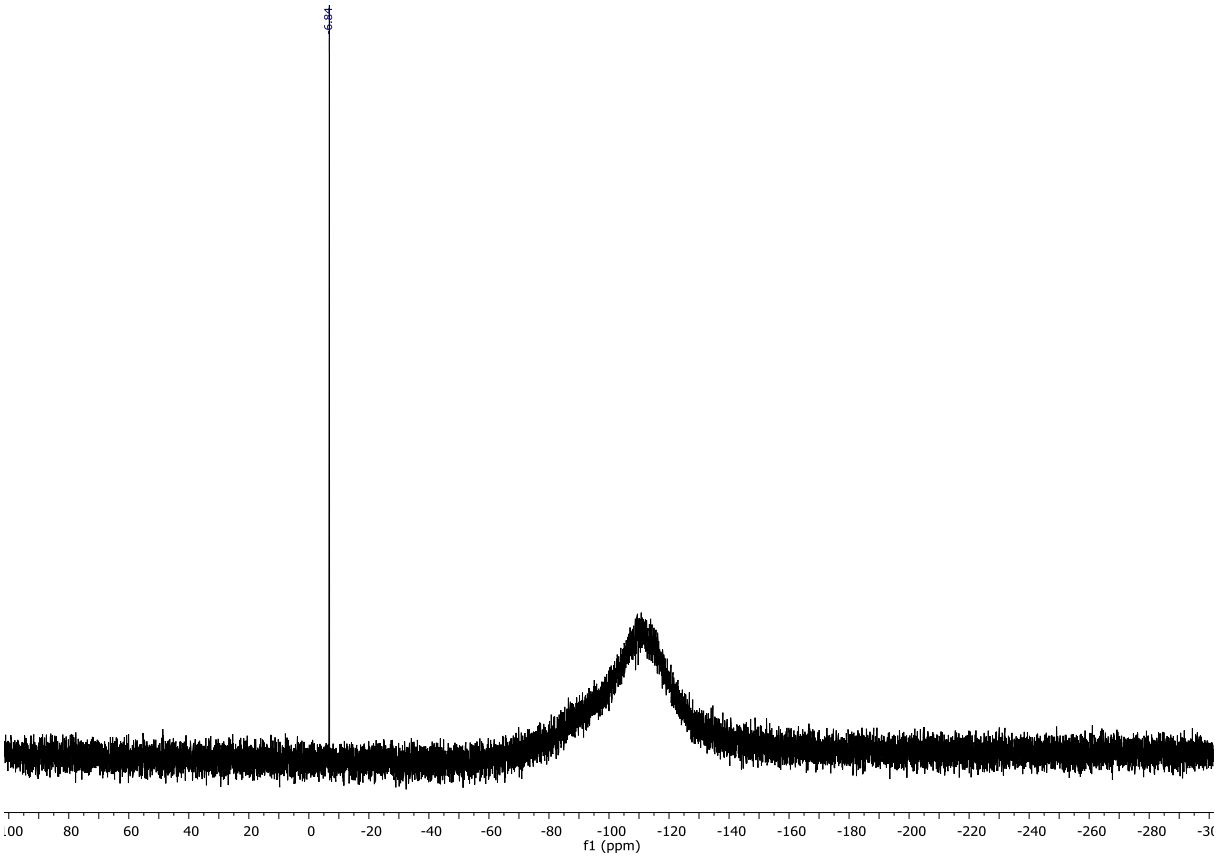
*Wykres Z57. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(trimetoksysililo)okt-4-enu (**6ad**).*



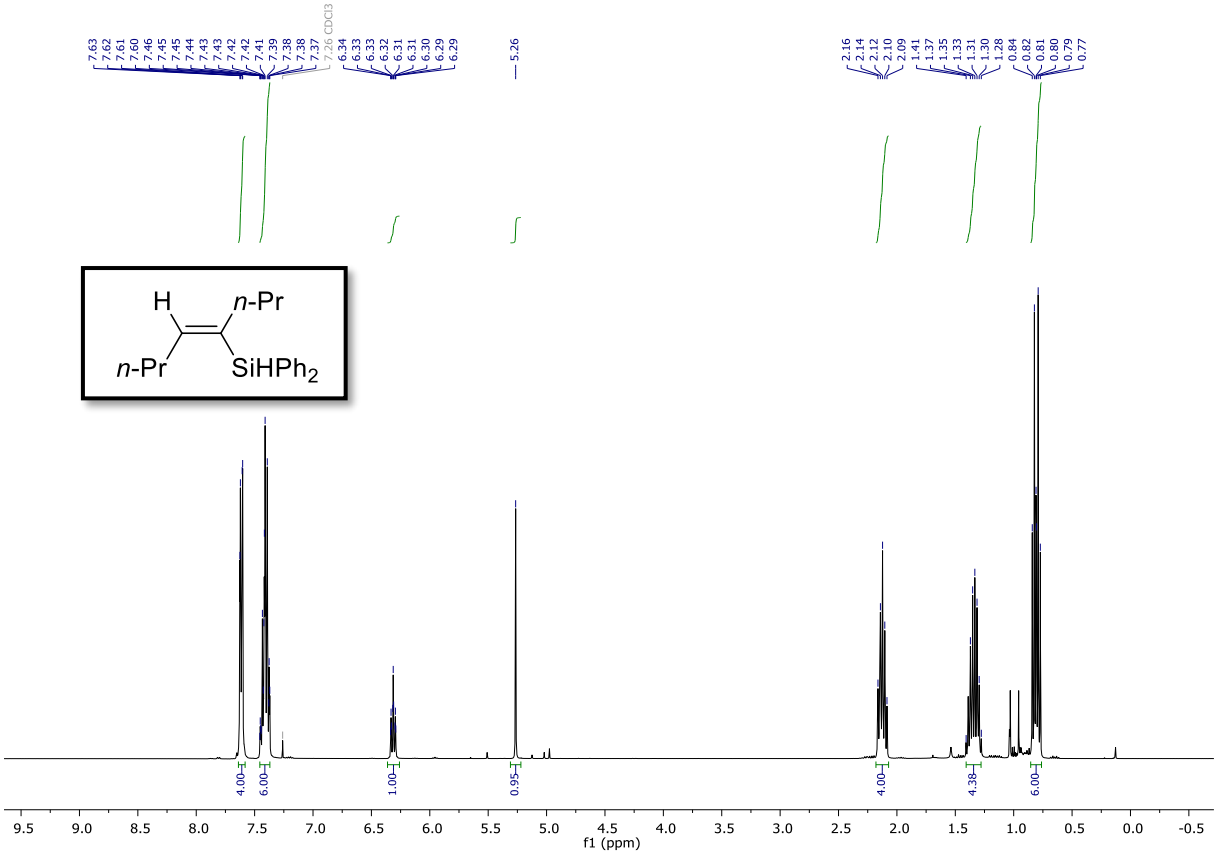
*Wykres Z58. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(benzylodimetylosililo)okt-4-enu (**6ae**).*



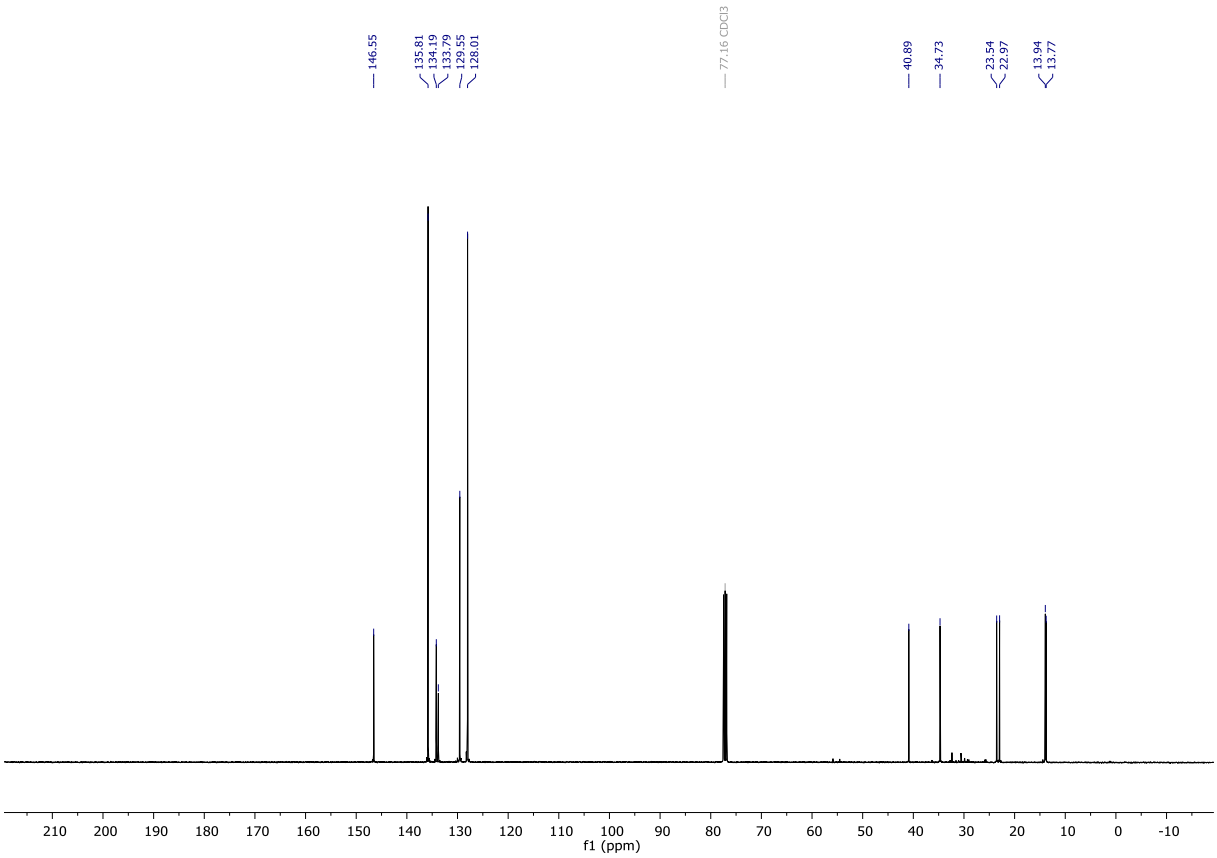
*Wykres Z59. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(benzylodimetylosililo)okt-4-enu (**6ae**).*



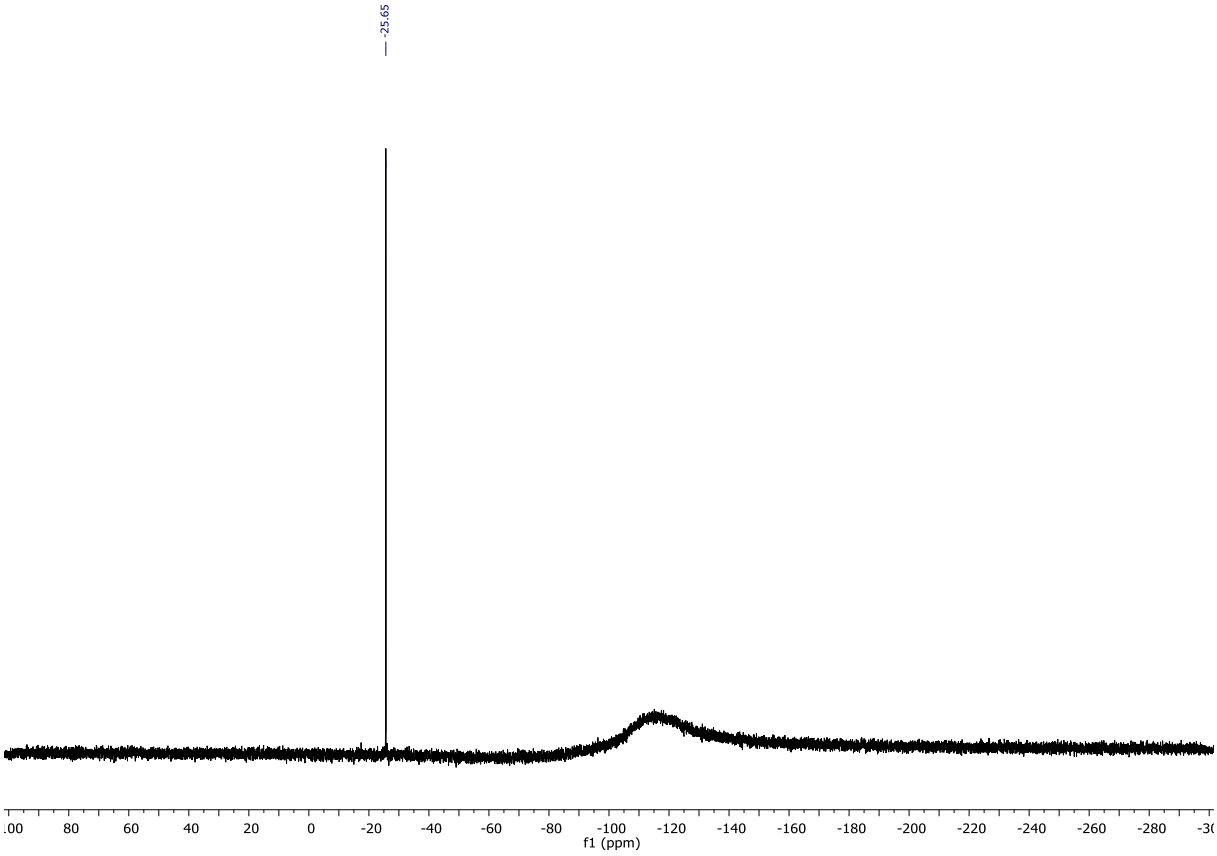
*Wykres Z60. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(benzylodimetylosililo)okt-4-enu (**6ae**).*



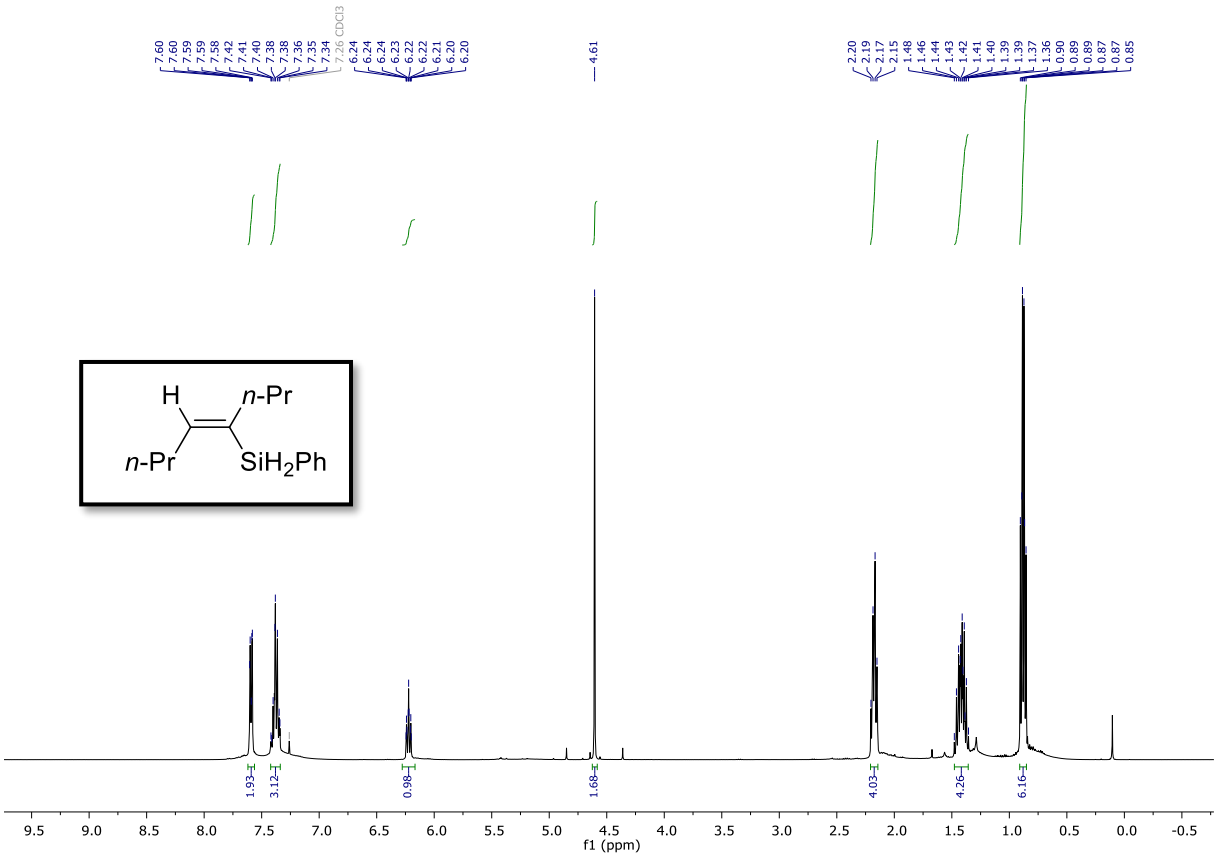
*Wykres Z61. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(difenylosililo)okt-4-enu (**6af**).*



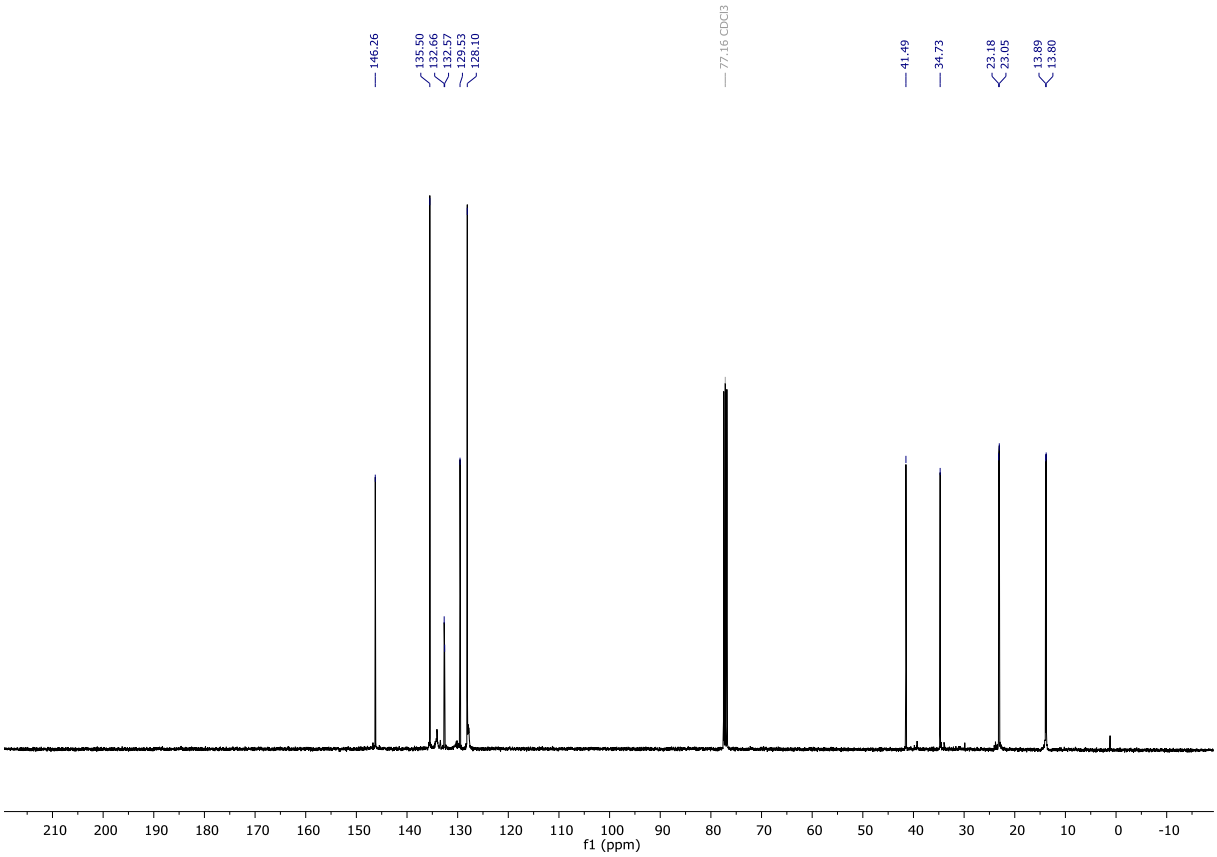
*Wykres Z62. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(difenylosililo)okt-4-enu (**6af**).*



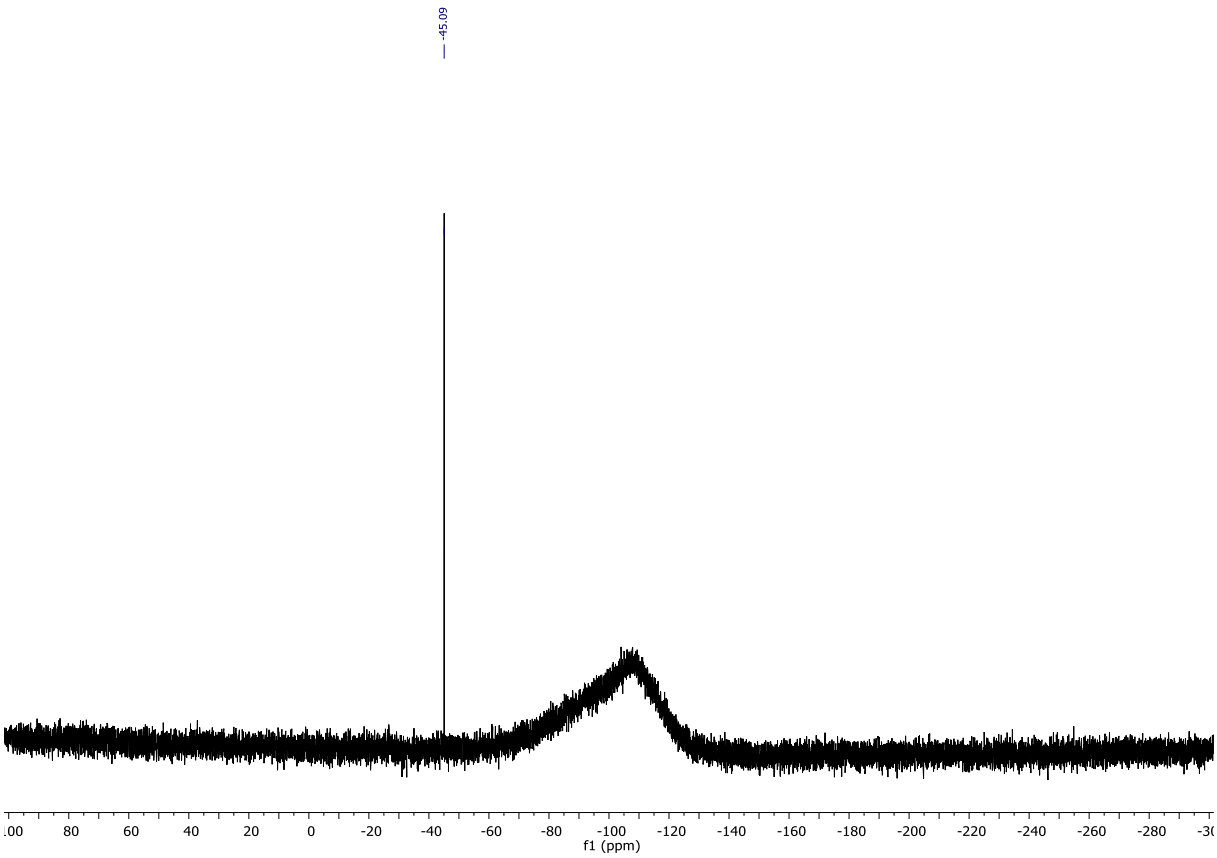
*Wykres Z63. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(difenylosililo)okt-4-enu (**6af**).*



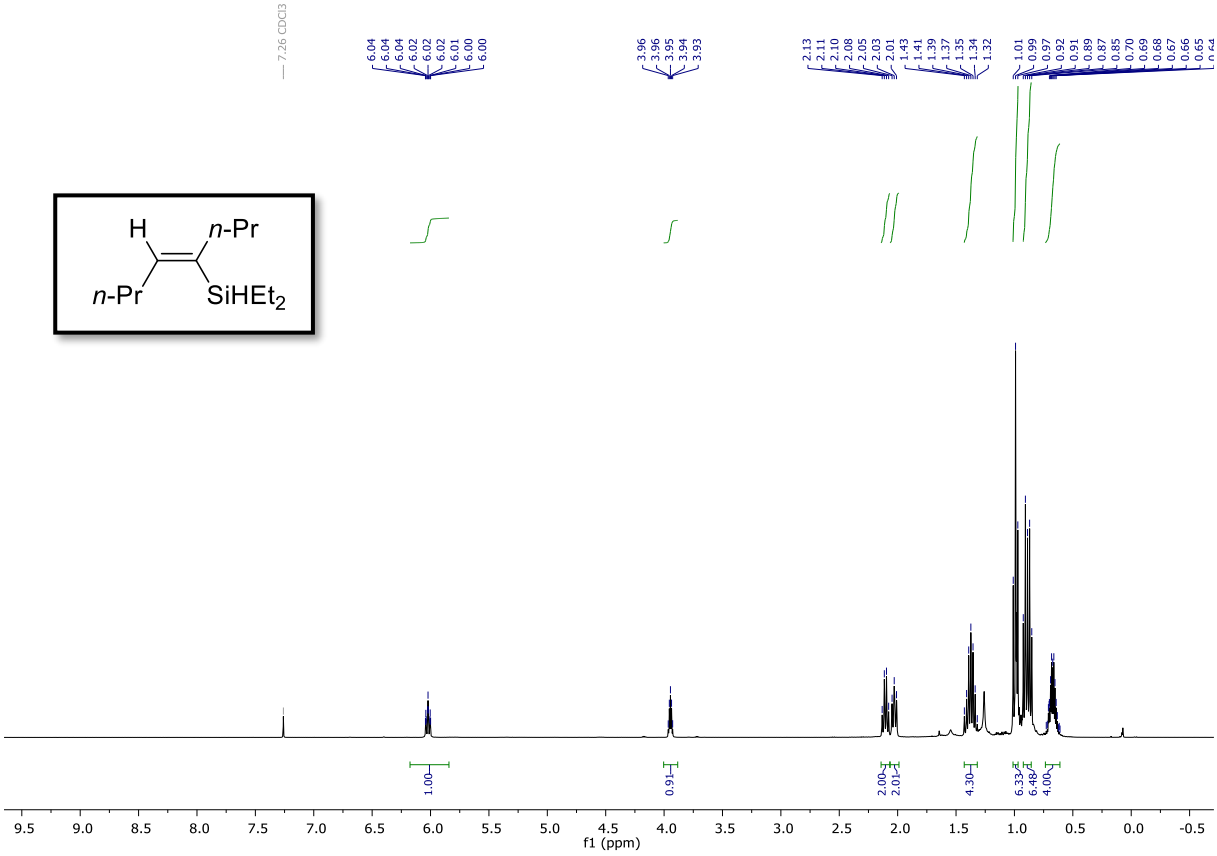
*Wykres Z64. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(fenylosililo)okt-4-enu (**6ag**).*



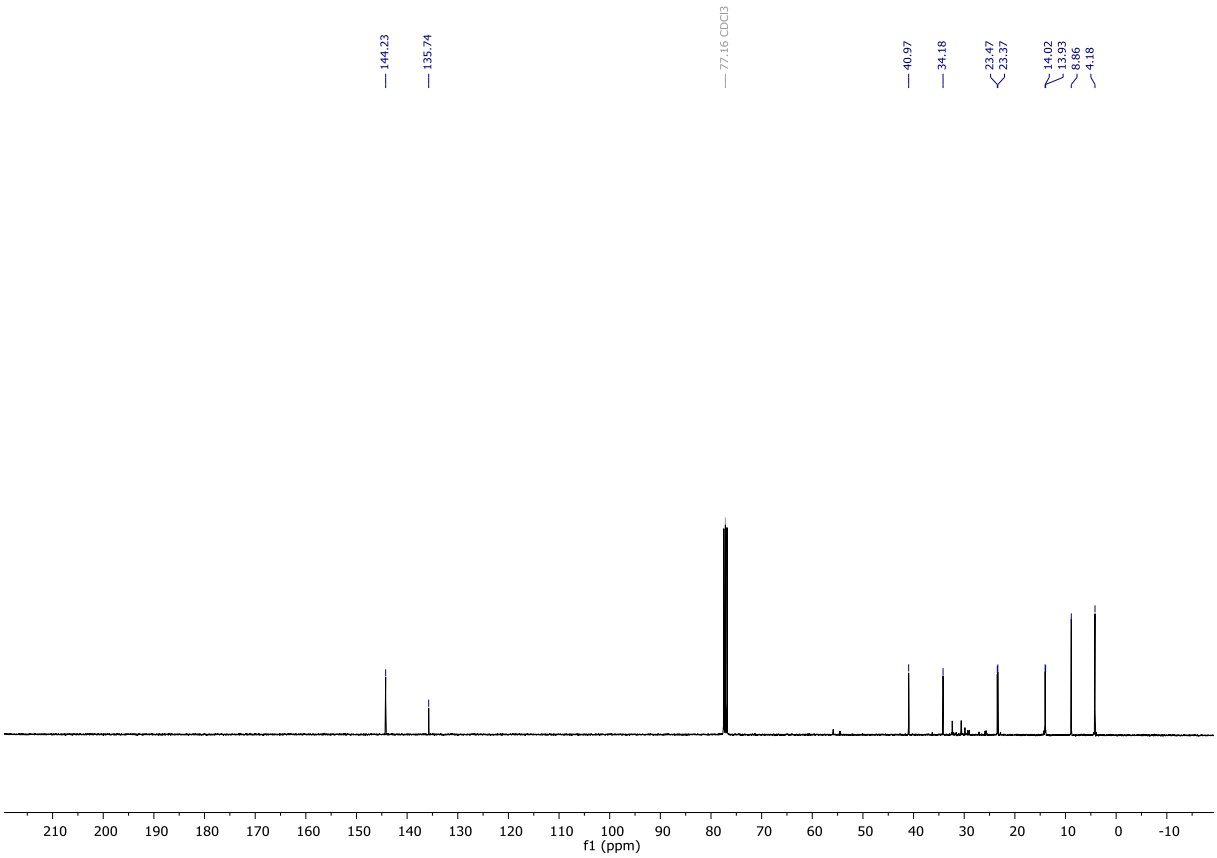
*Wykres Z65. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(fenylosililo)okt-4-enu (**6ag**).*



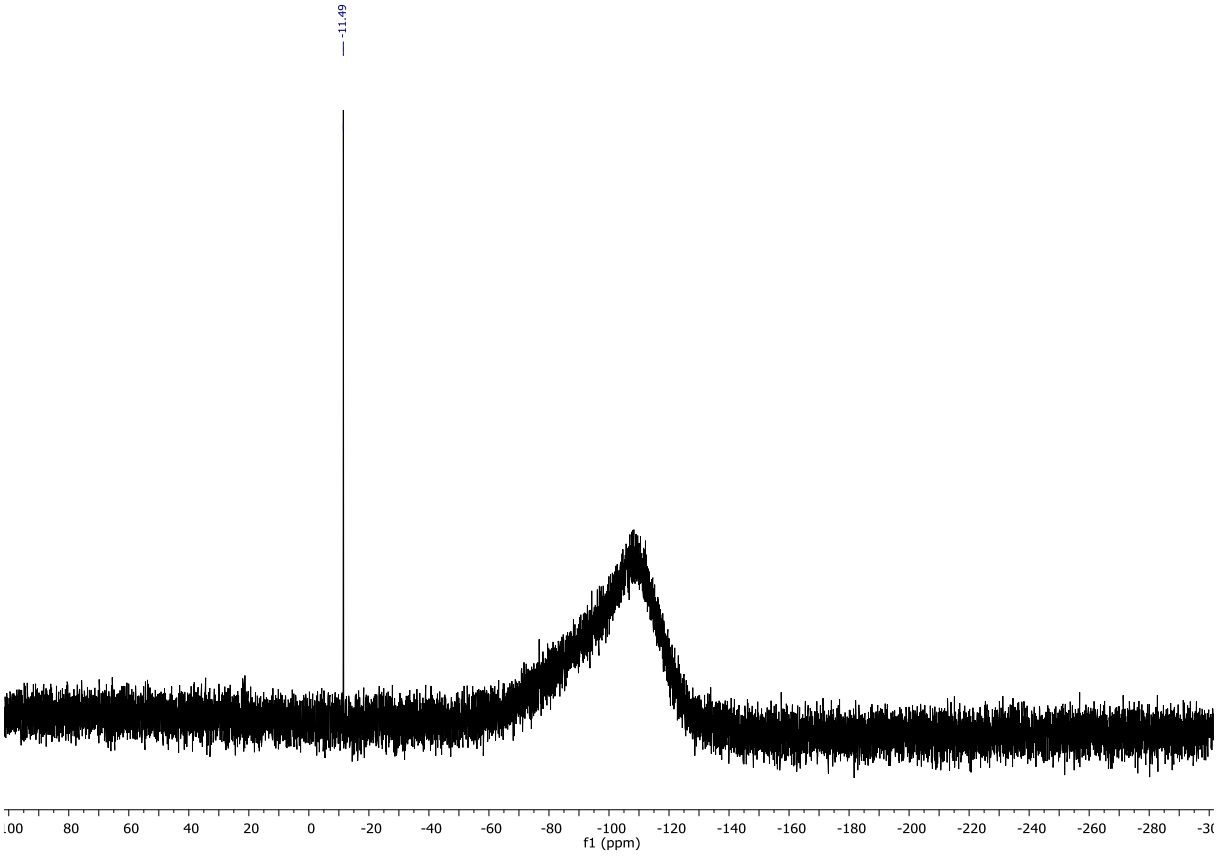
*Wykres Z66. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(fenylosililo)okt-4-enu (**6ag**).*



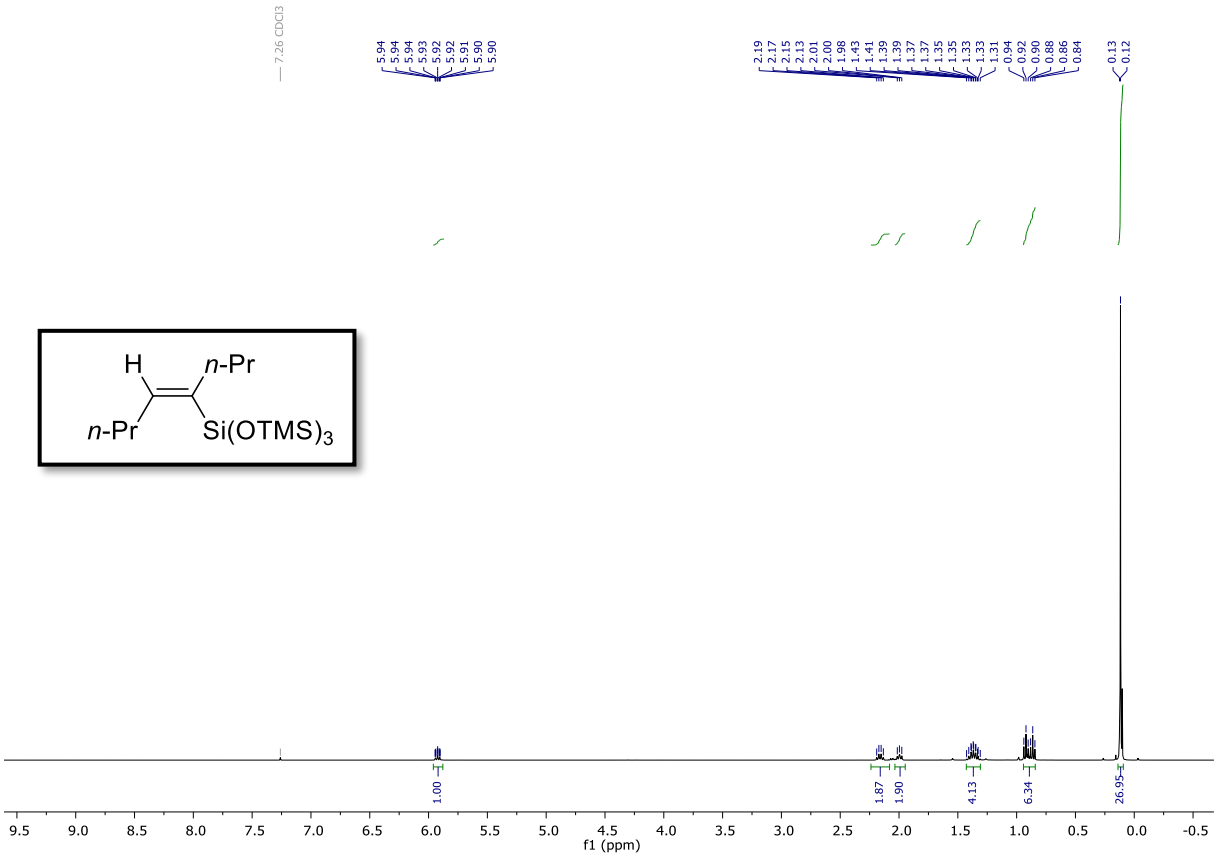
*Wykres Z67. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-(dietylosililo)okt-4-enu (**6ah**).*



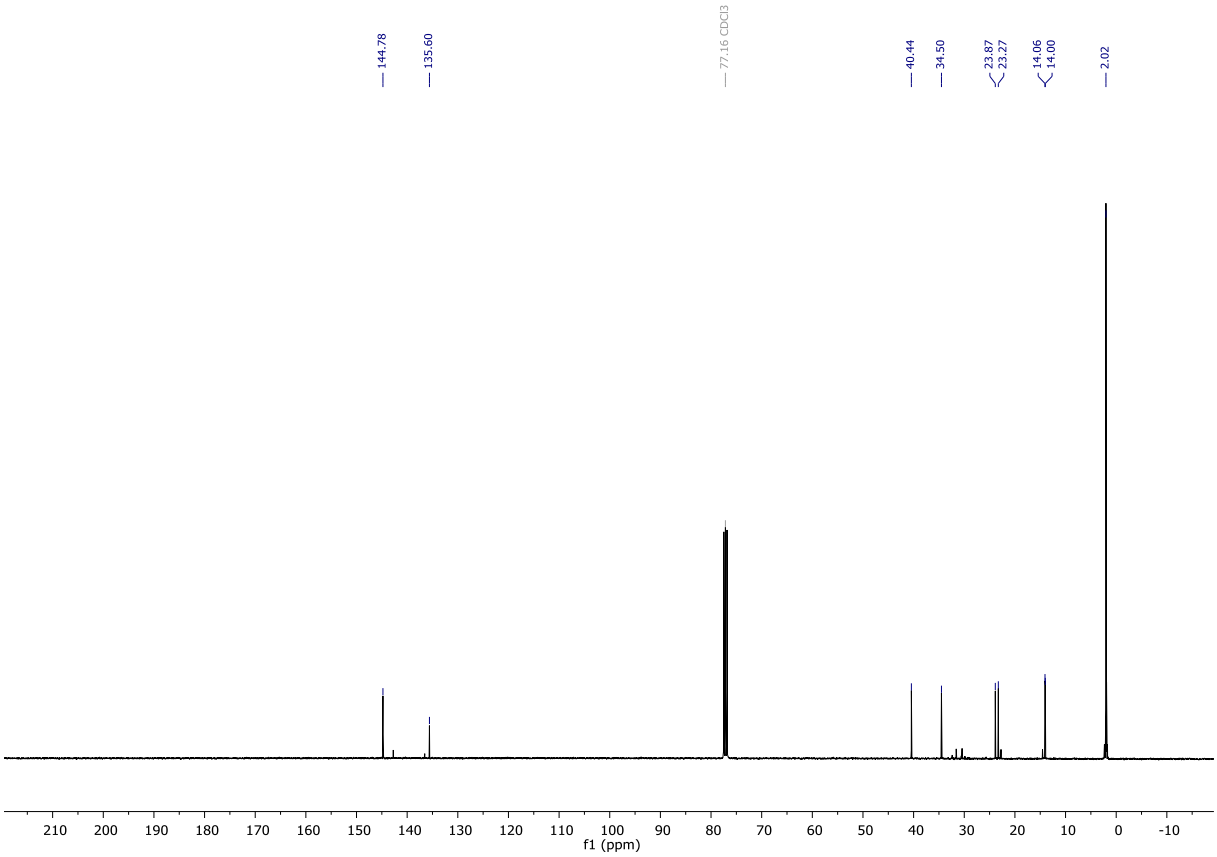
*Wykres Z68. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-(dietylosililo)okt-4-enu (**6ah**).*



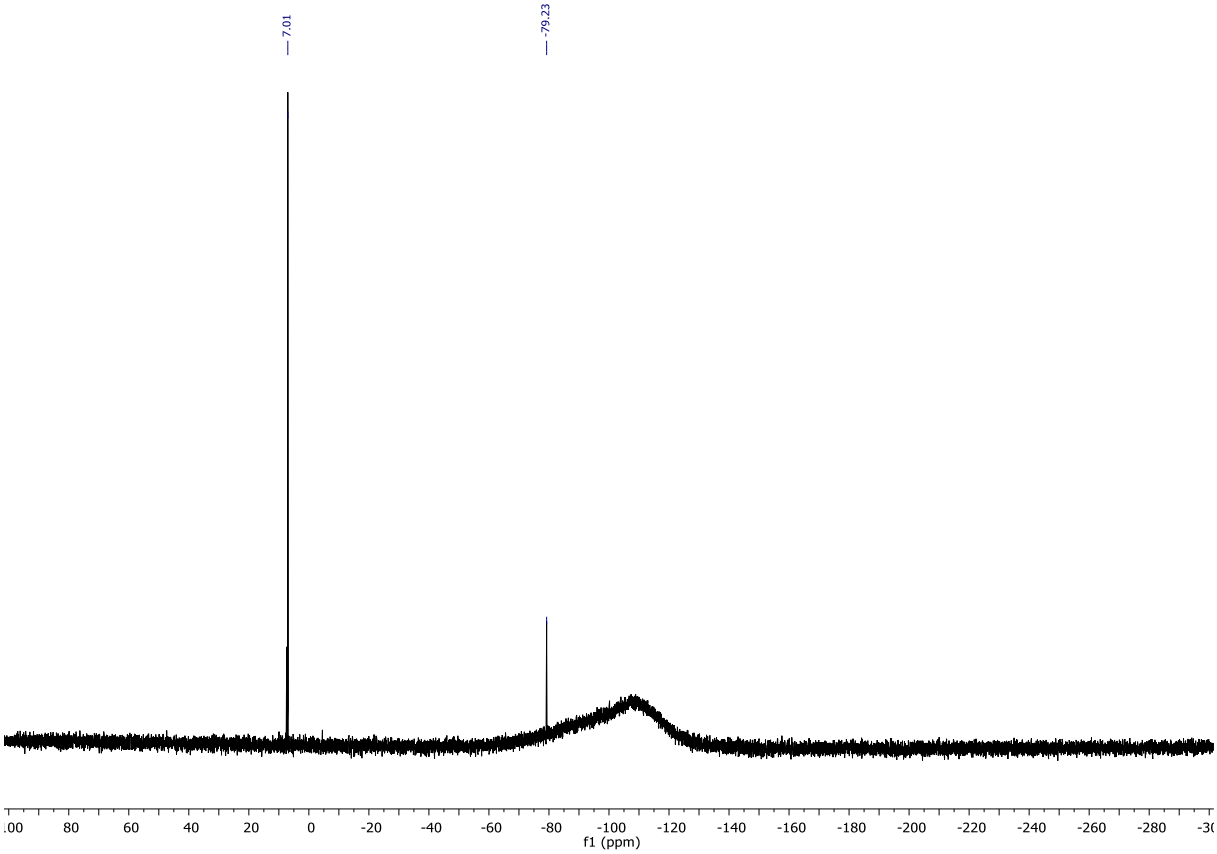
*Wykres Z69. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-(dietylosililo)okt-4-enu (**6ah**).*



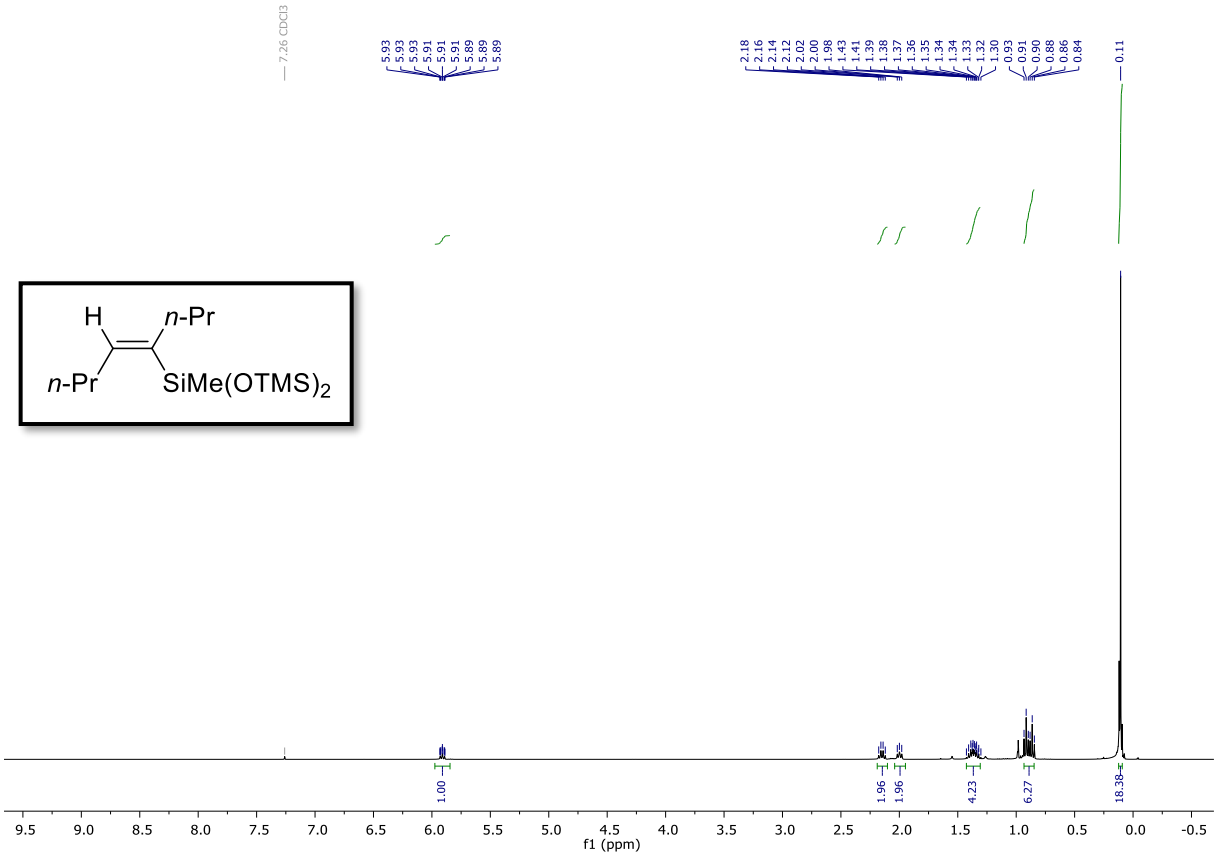
*Wykres Z70. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-[tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6ak**).*



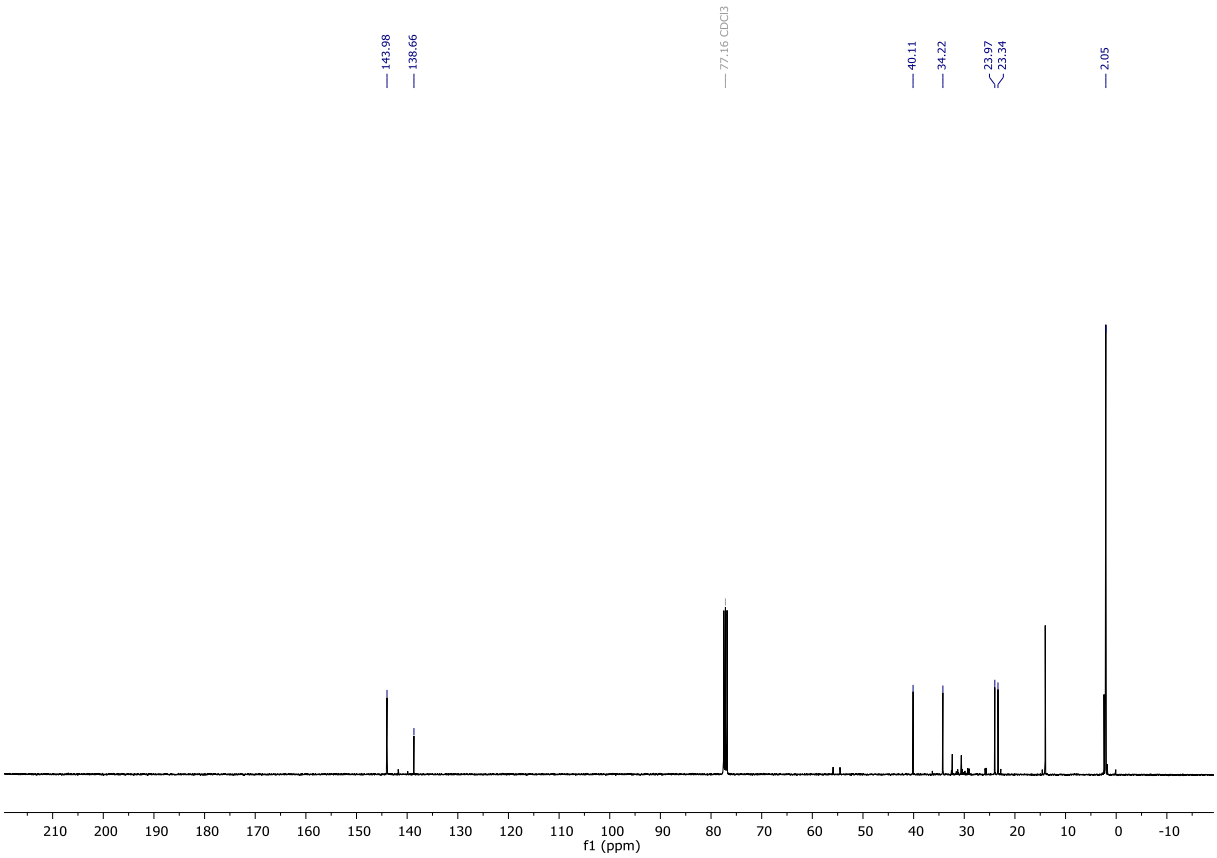
*Wykres Z71. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-[tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6ak**).*



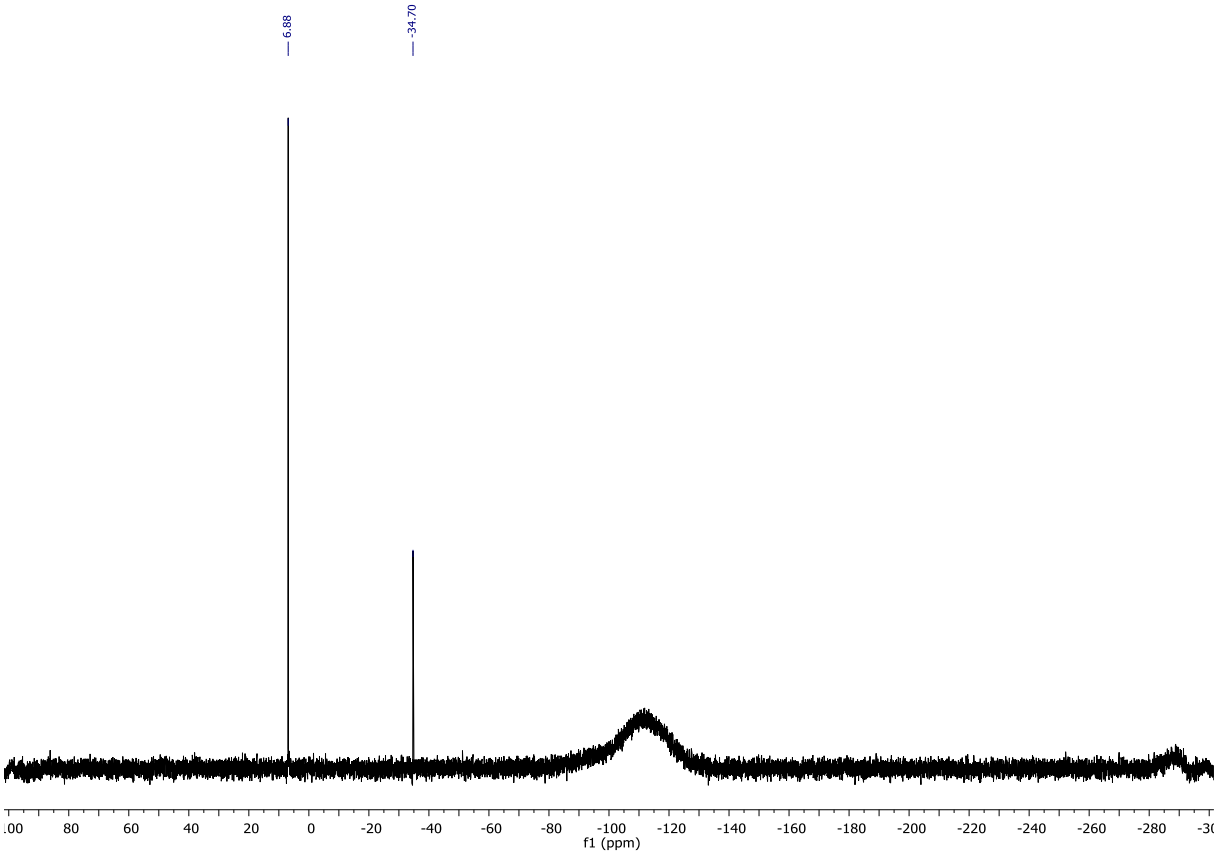
*Wykres Z72. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-[tris(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6ak**).*



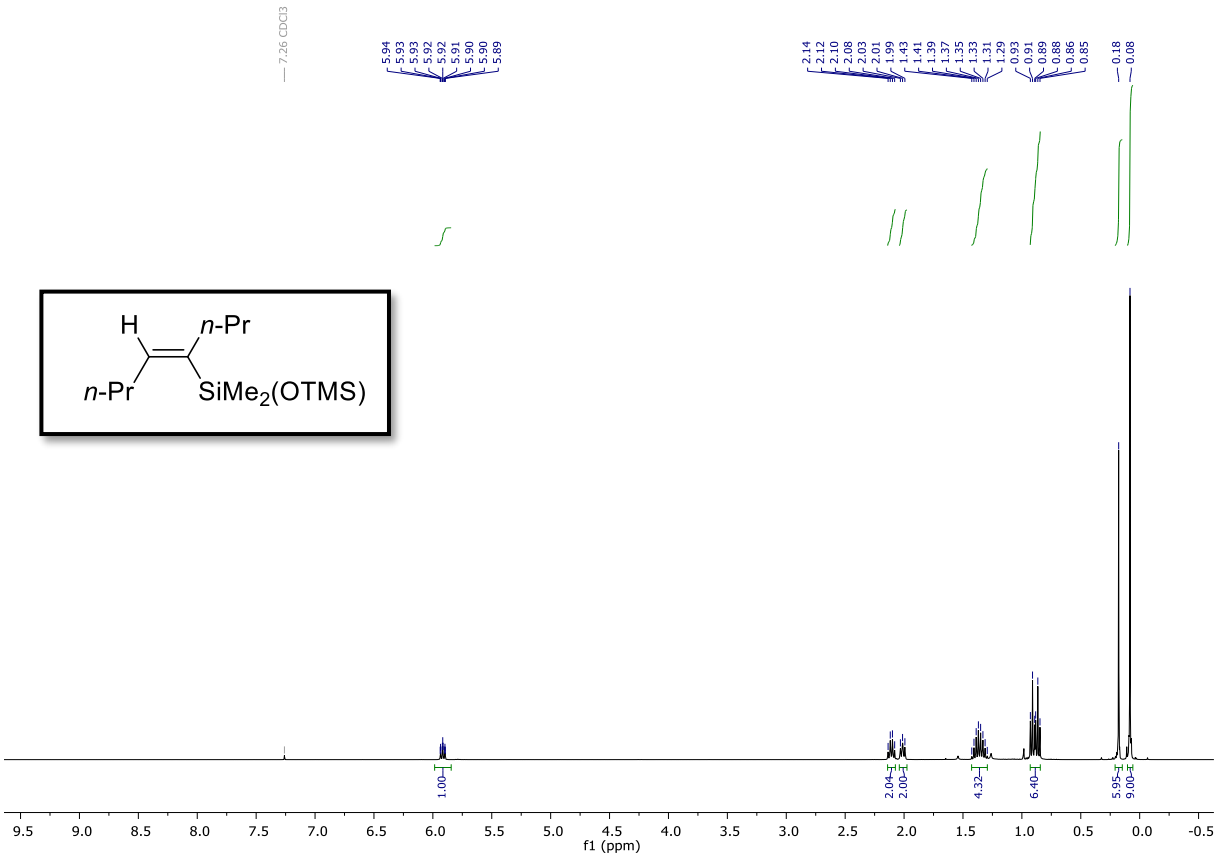
*Wykres Z73. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-[metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6al**).*



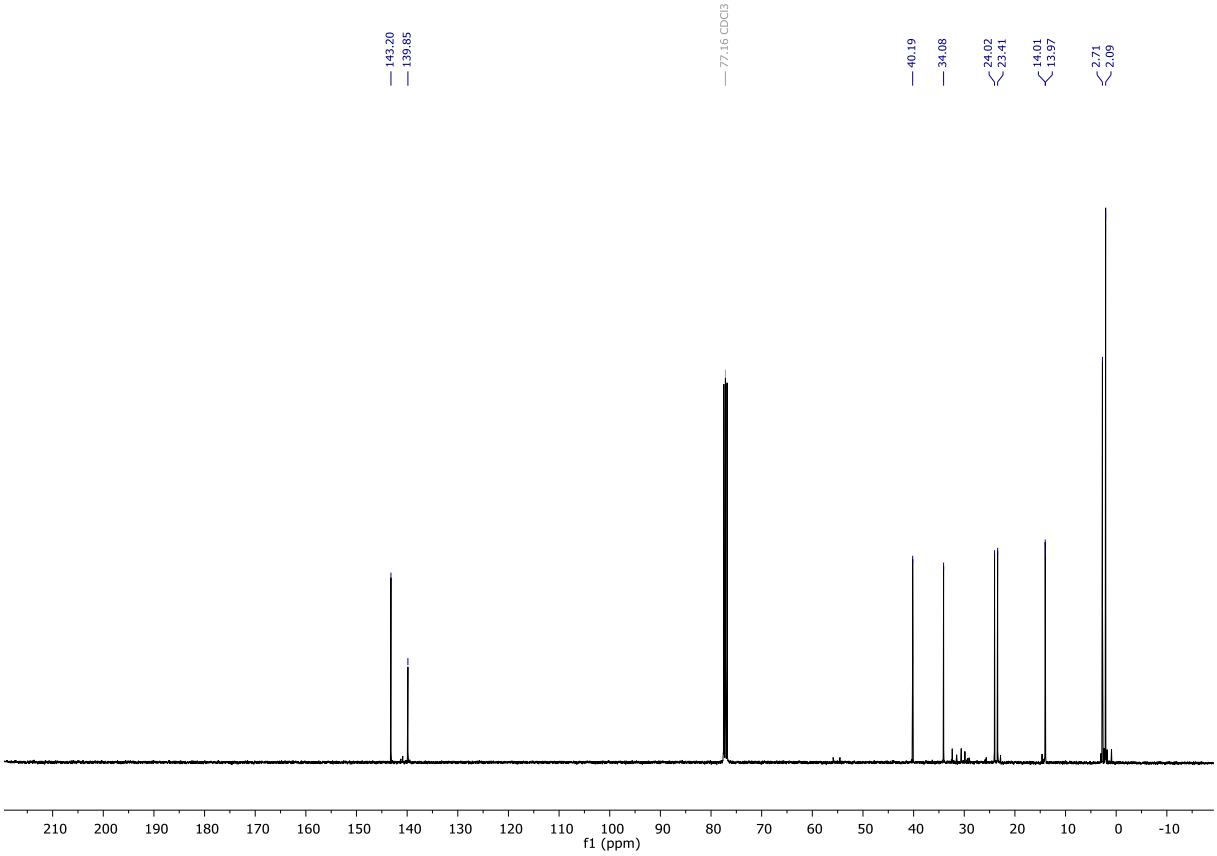
*Wykres Z74. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-[metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6al**).*



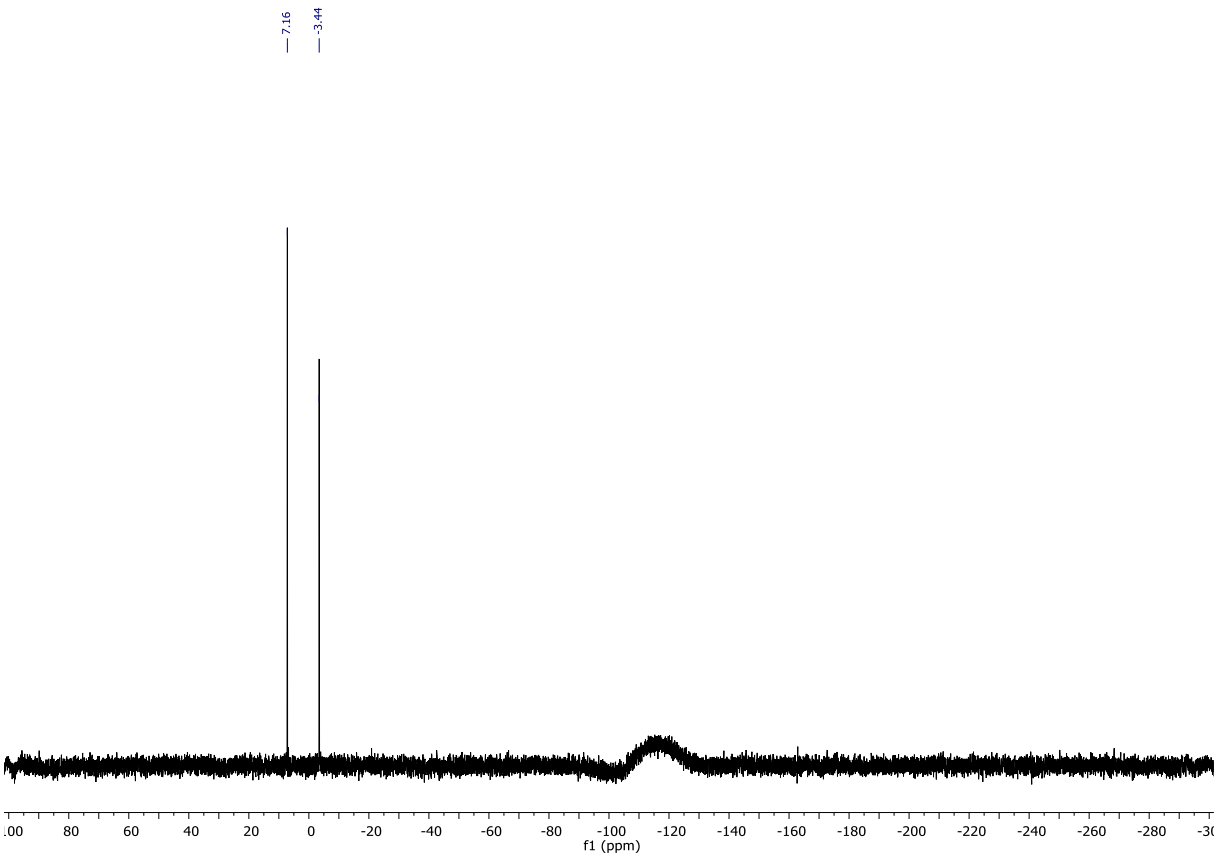
*Wykres Z75. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-[metylobis(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6al**).*



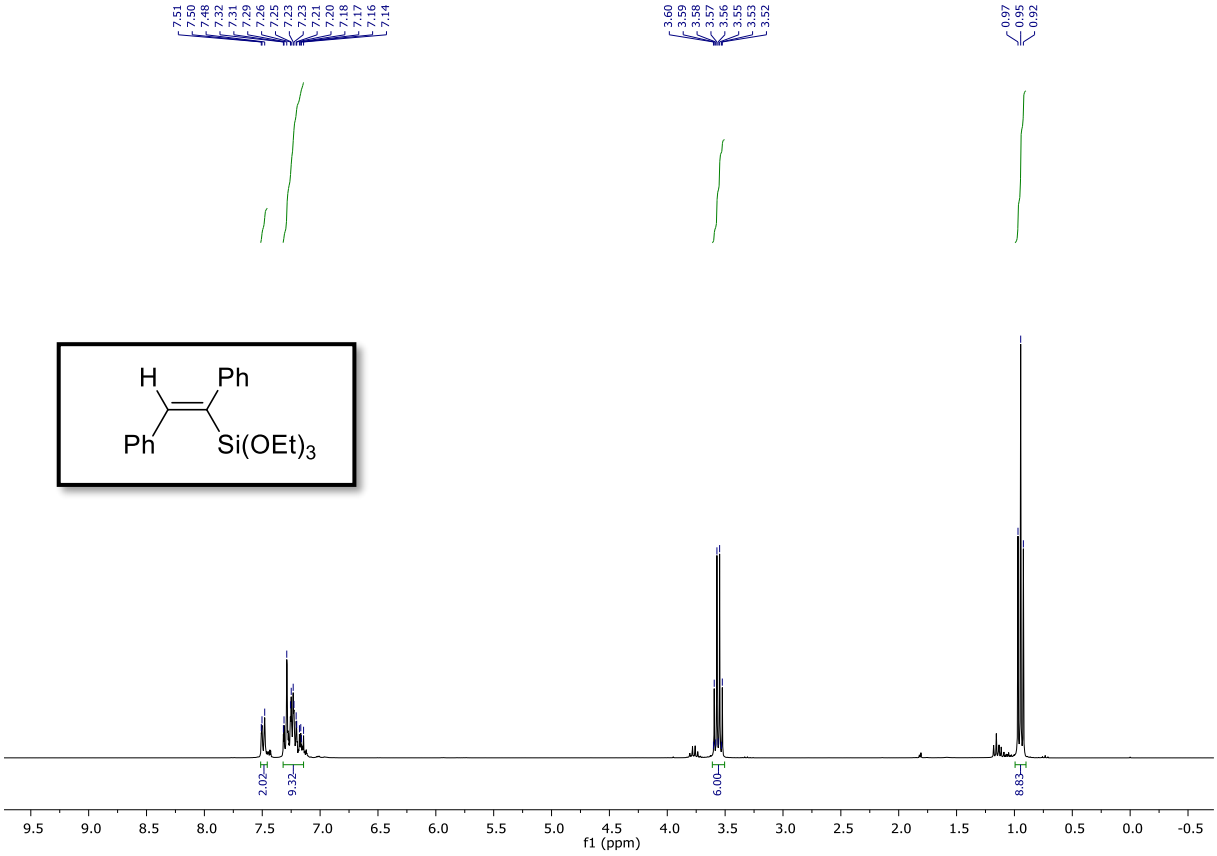
*Wykres Z76. Widmo ^{1}H NMR (Z)-4-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6am**).*



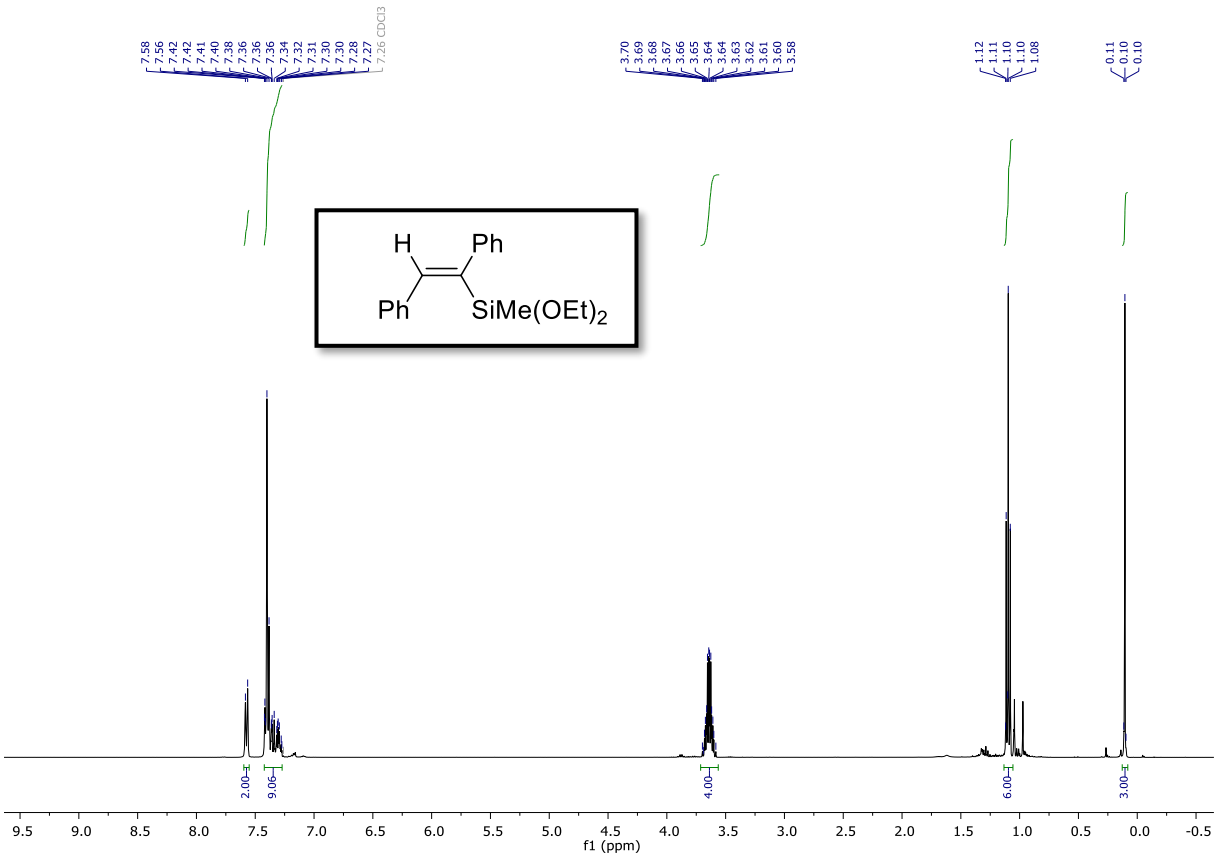
*Wykres Z77. Widmo ^{13}C NMR (Z)-4-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6am**).*



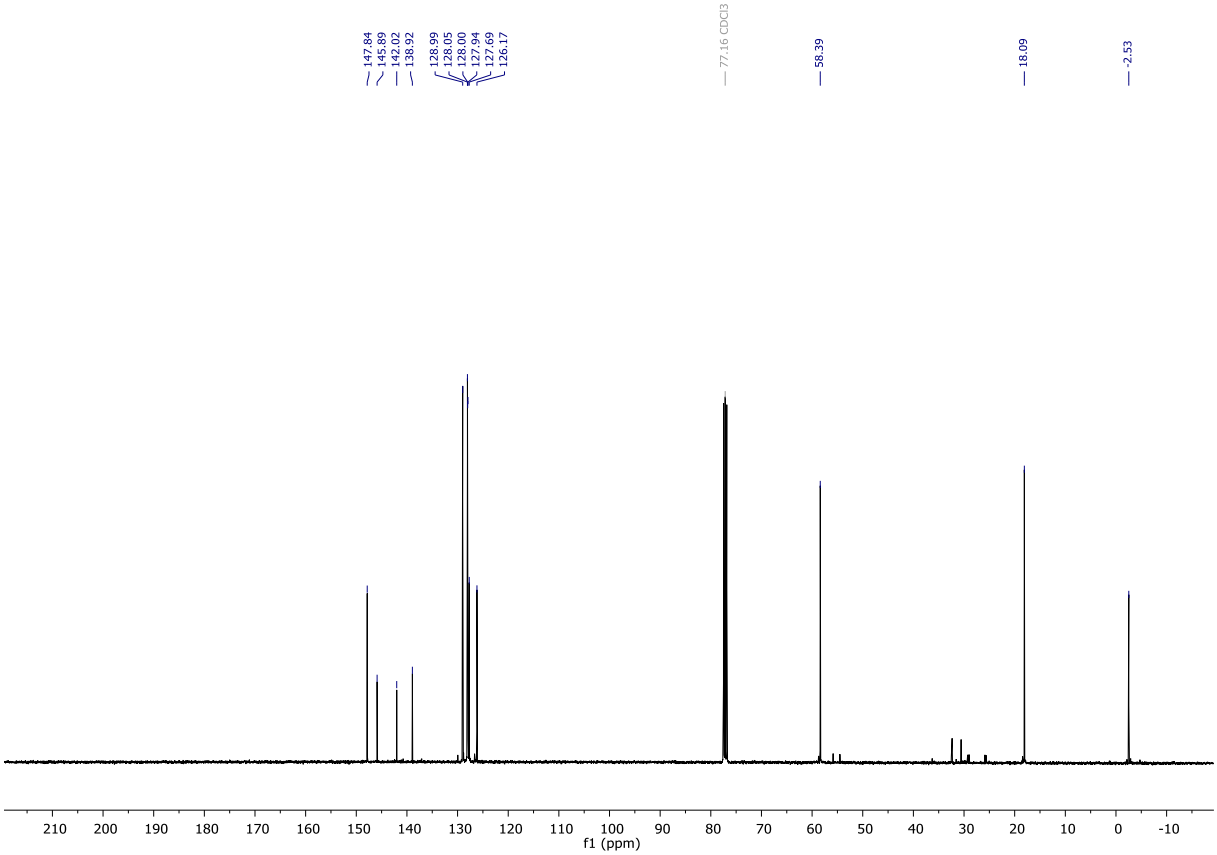
*Wykres Z78. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-4-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]okt-4-enu (**6am**).*



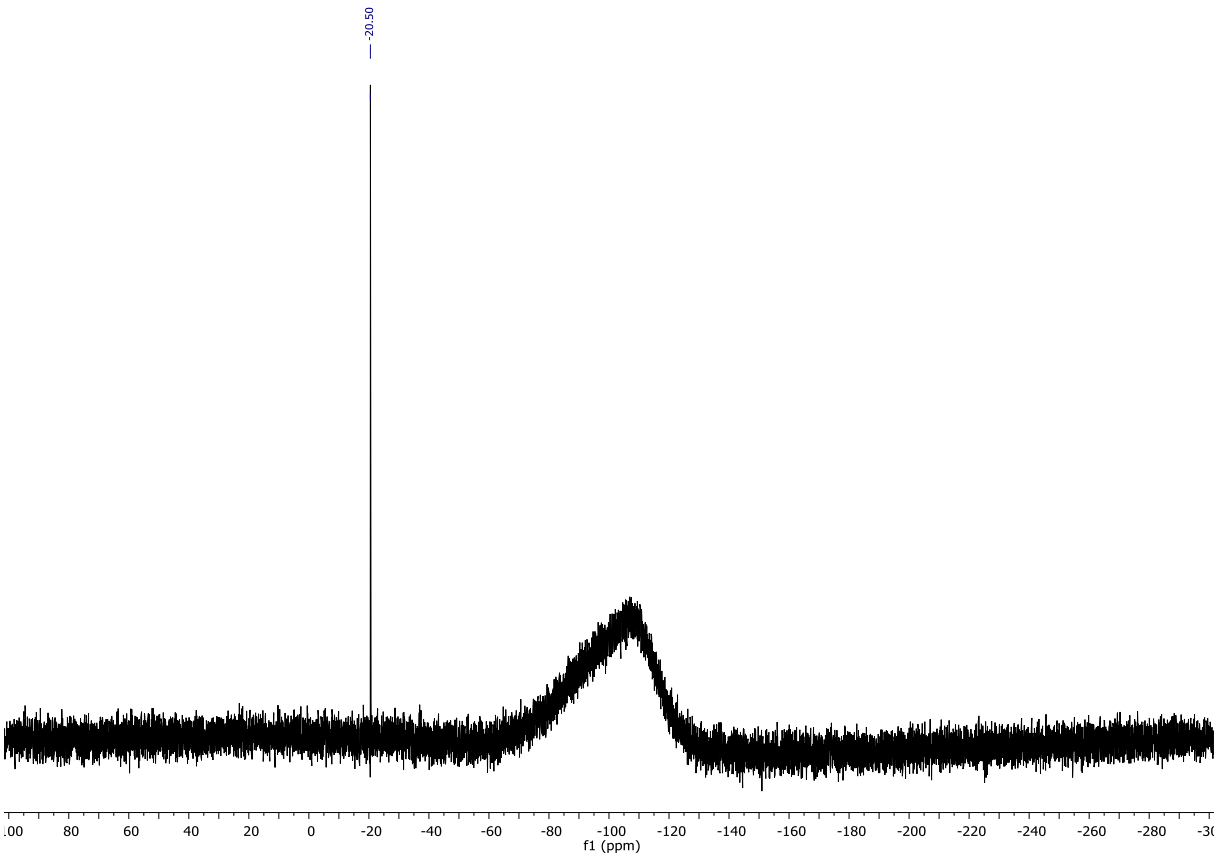
*Wykres Z79. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1-(trietoksysililo)-1,2-difenyloetenu (**6ba**).*



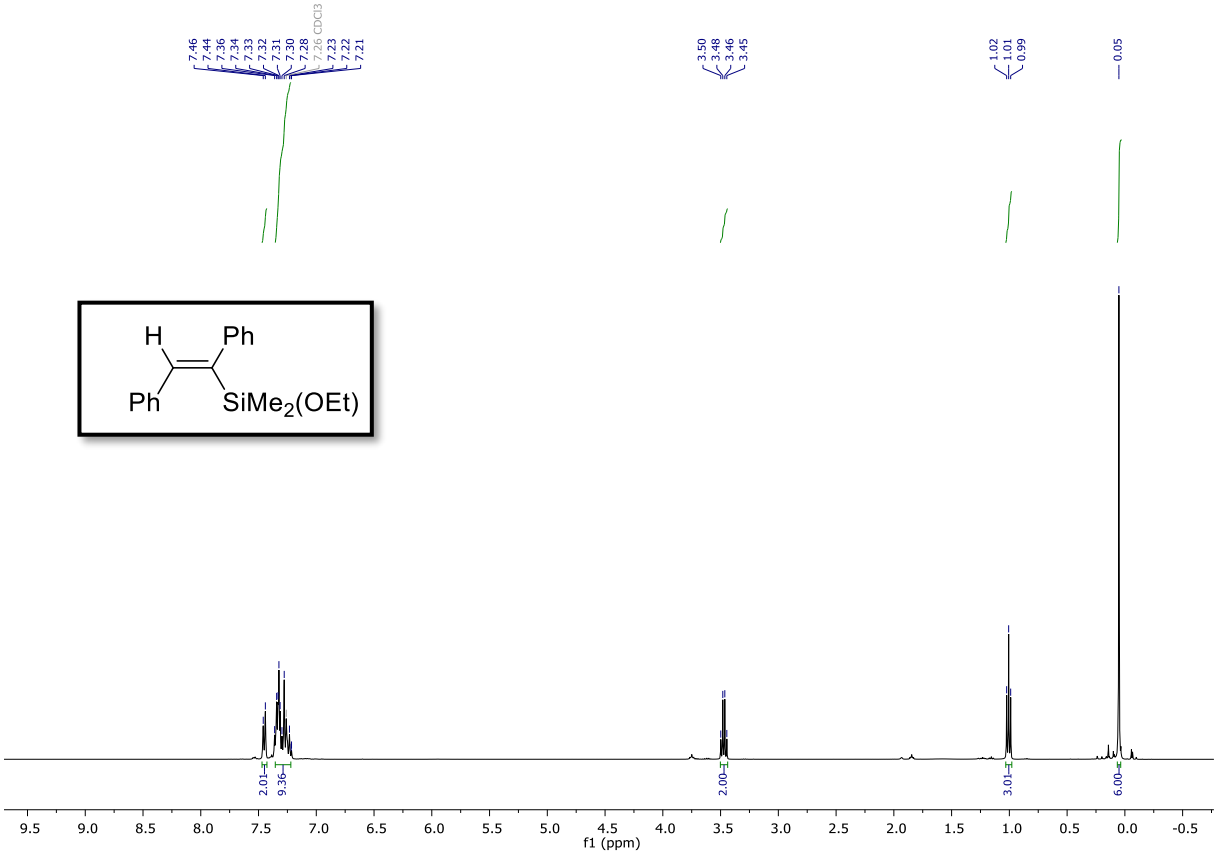
*Wykres Z80. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1-(dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bb**).*



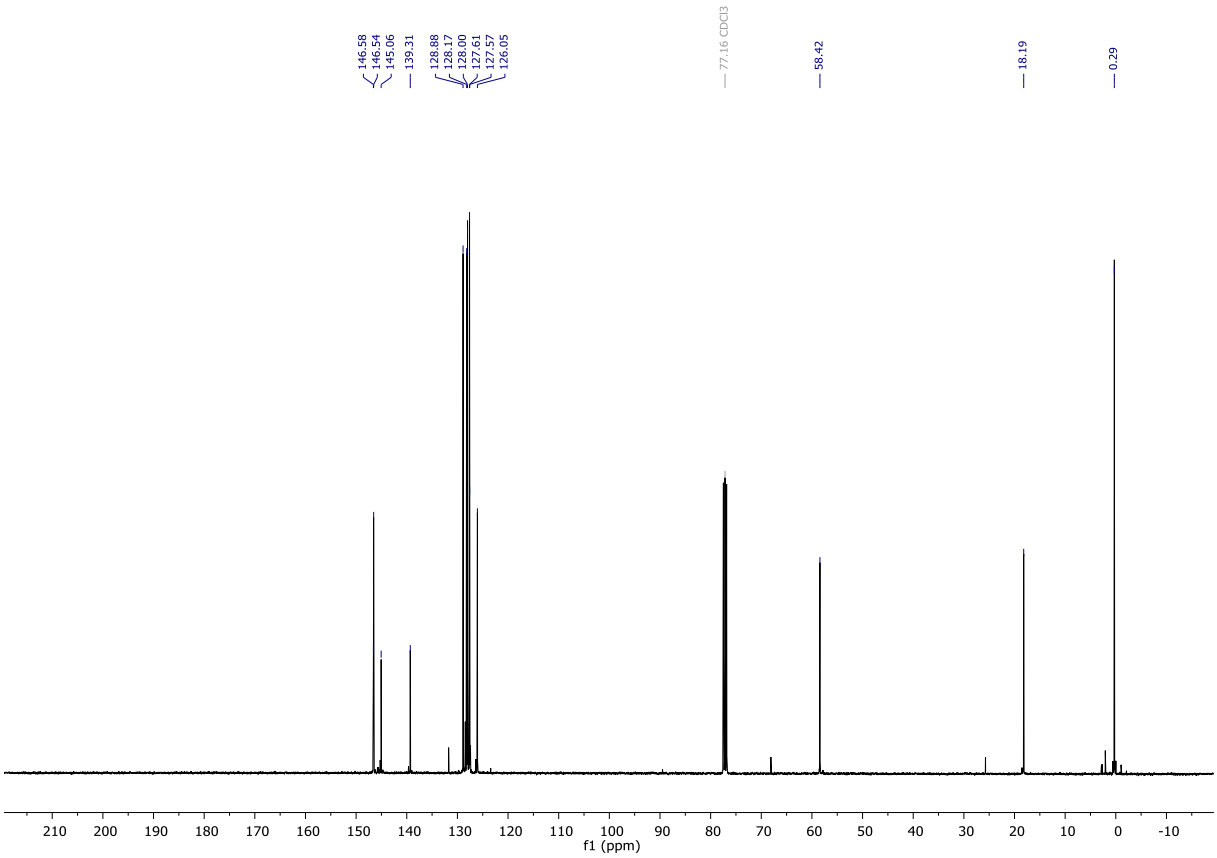
*Wykres Z81. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1-(dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bb**).*



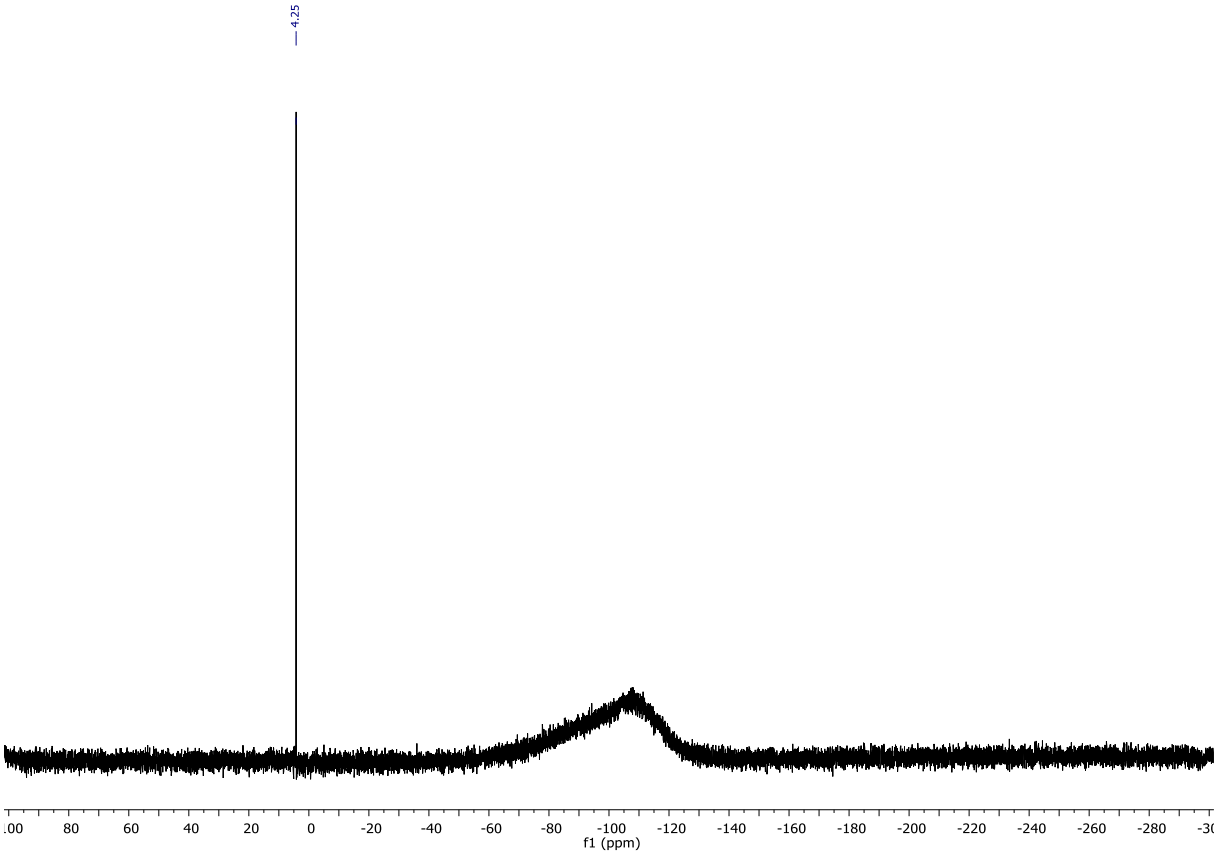
*Wykres Z82. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1-(dietoksymetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bb**).*



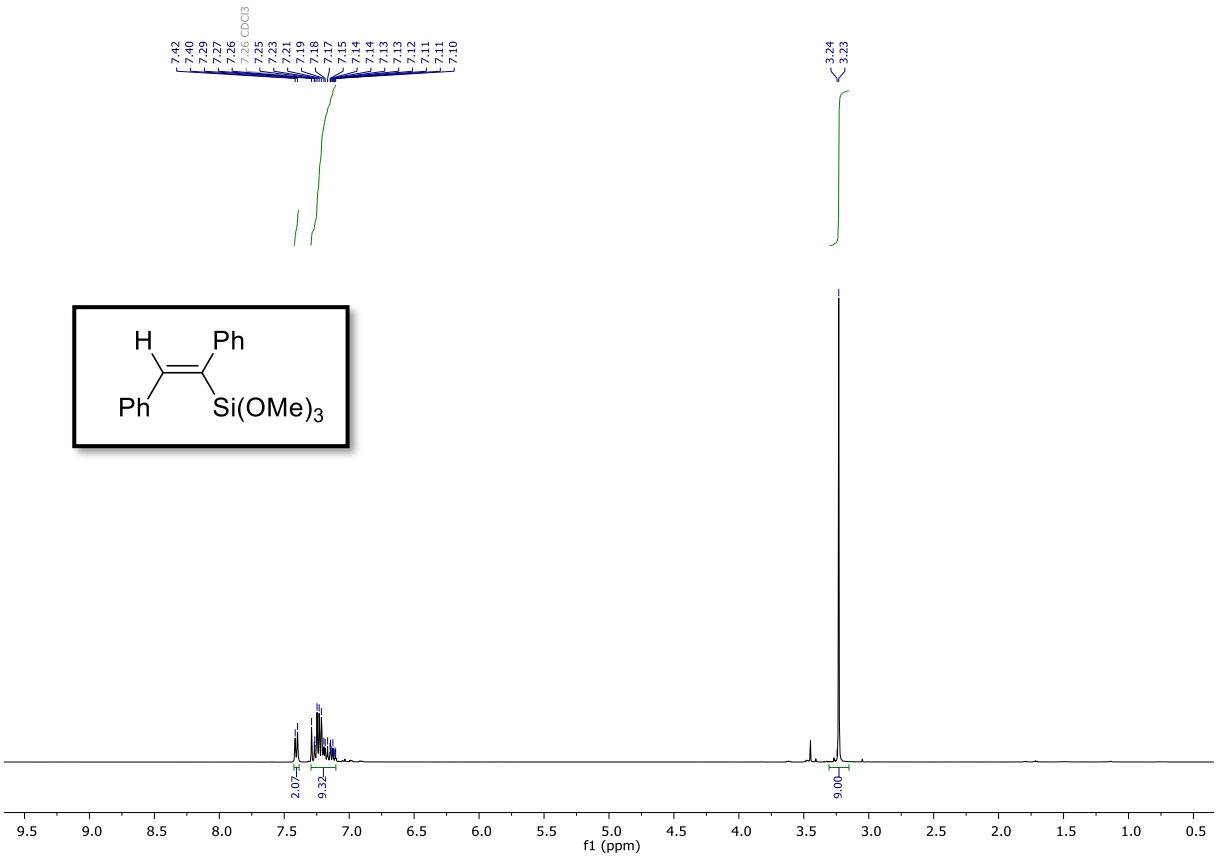
*Wykres Z83. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1-(etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bc**).*



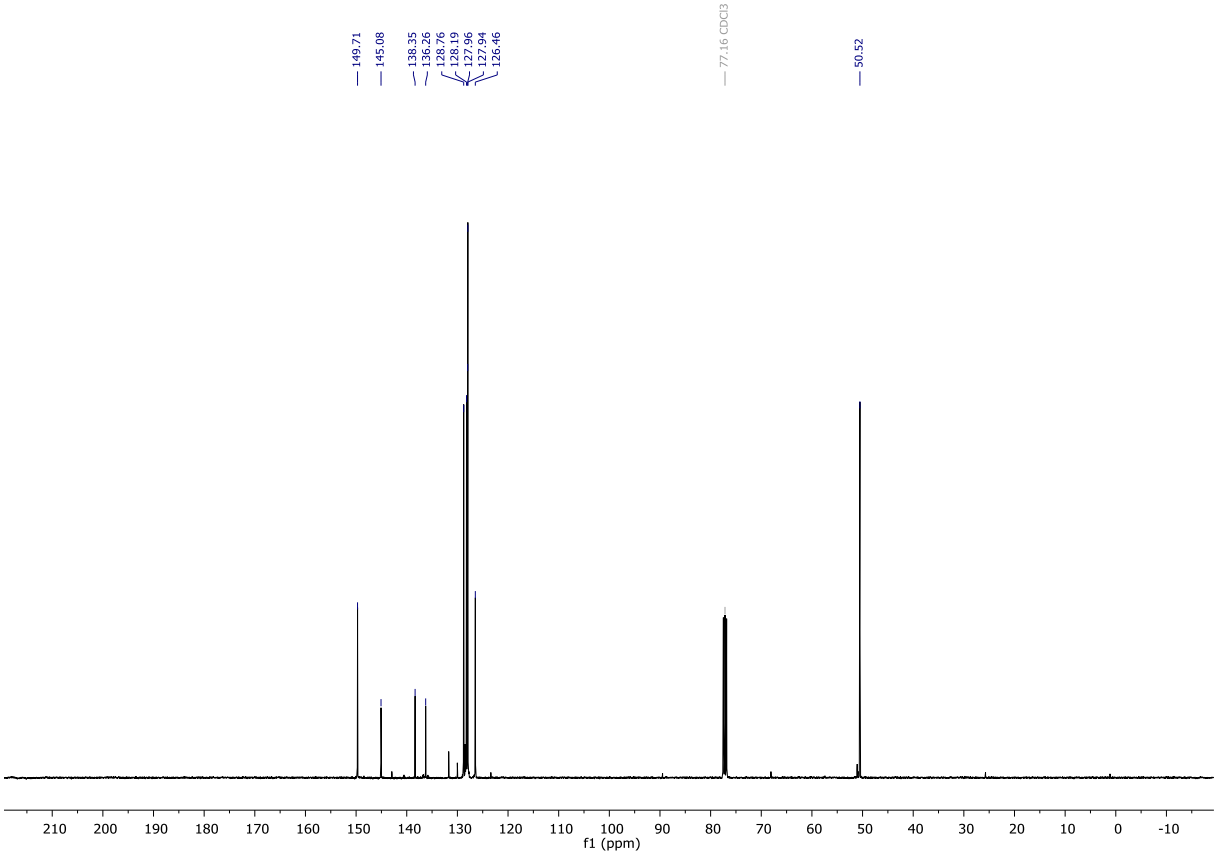
*Wykres Z84. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1-(etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bc**).*



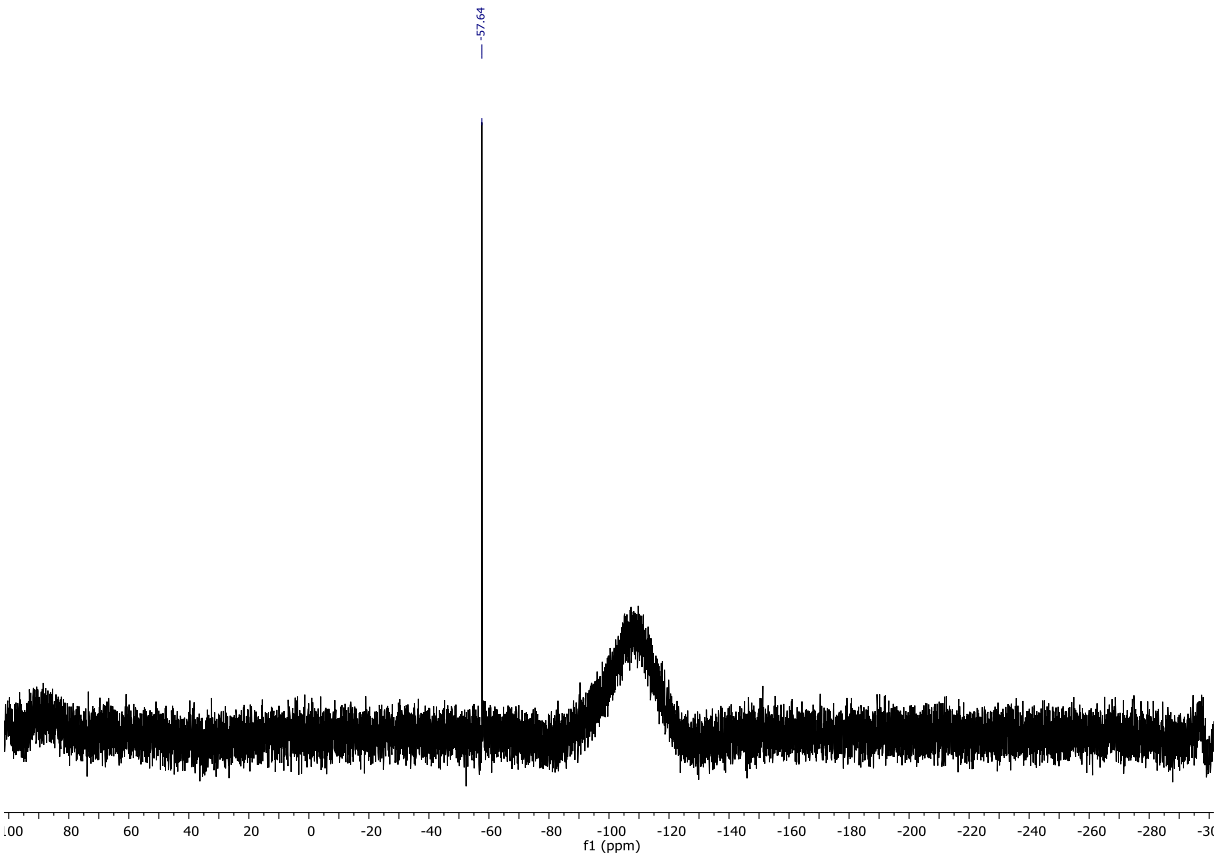
*Wykres Z85. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1-(etoksydimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bc**).*



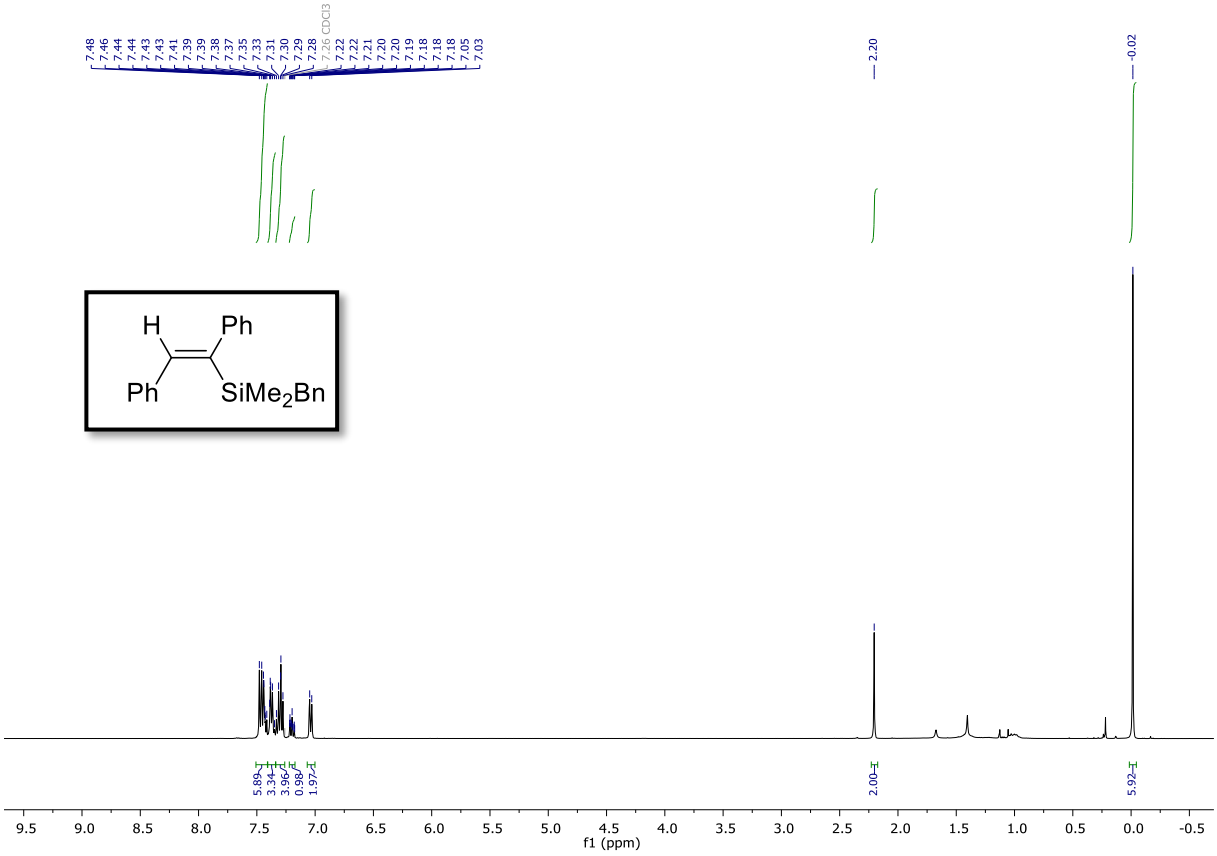
*Wykres Z86. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(trimetoksysililo)etenu (**6bd**).*



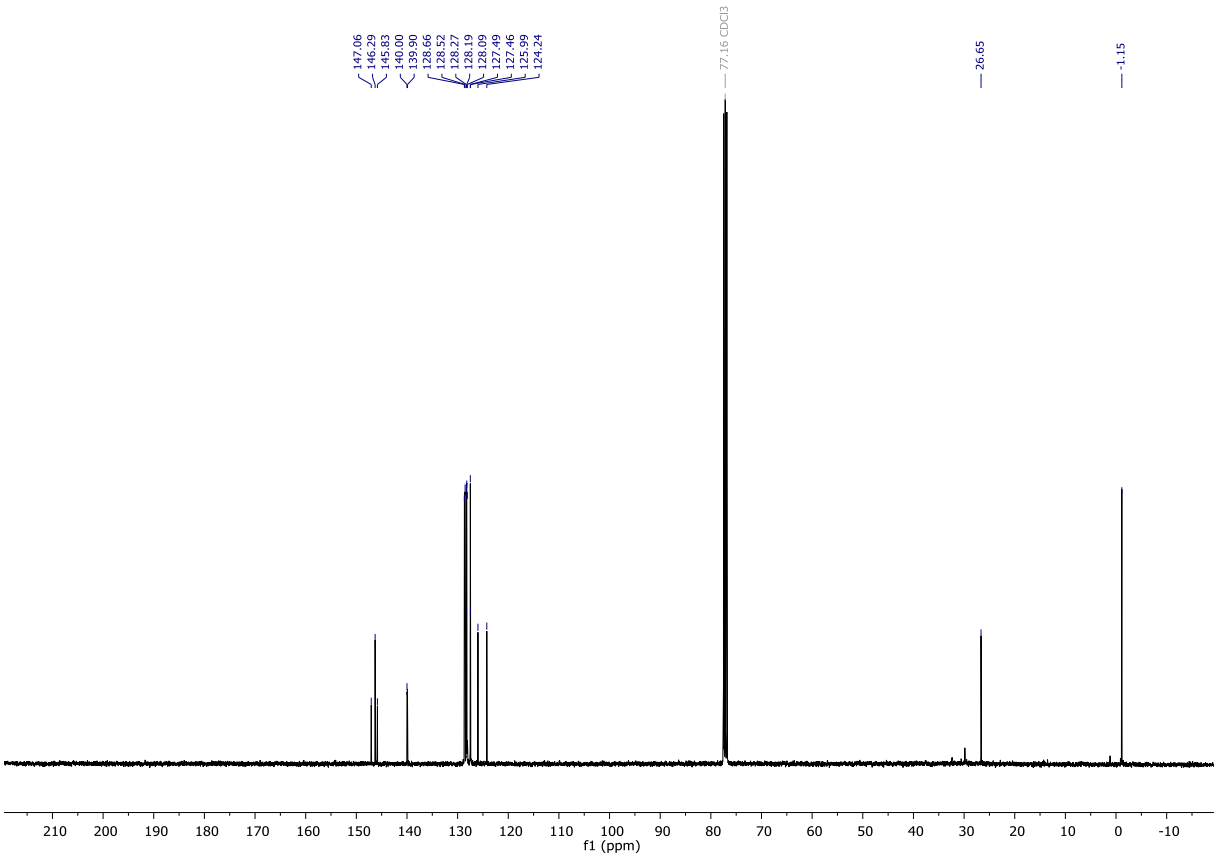
*Wykres Z87. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(trimetoksysililo)etenu (**6bd**).*



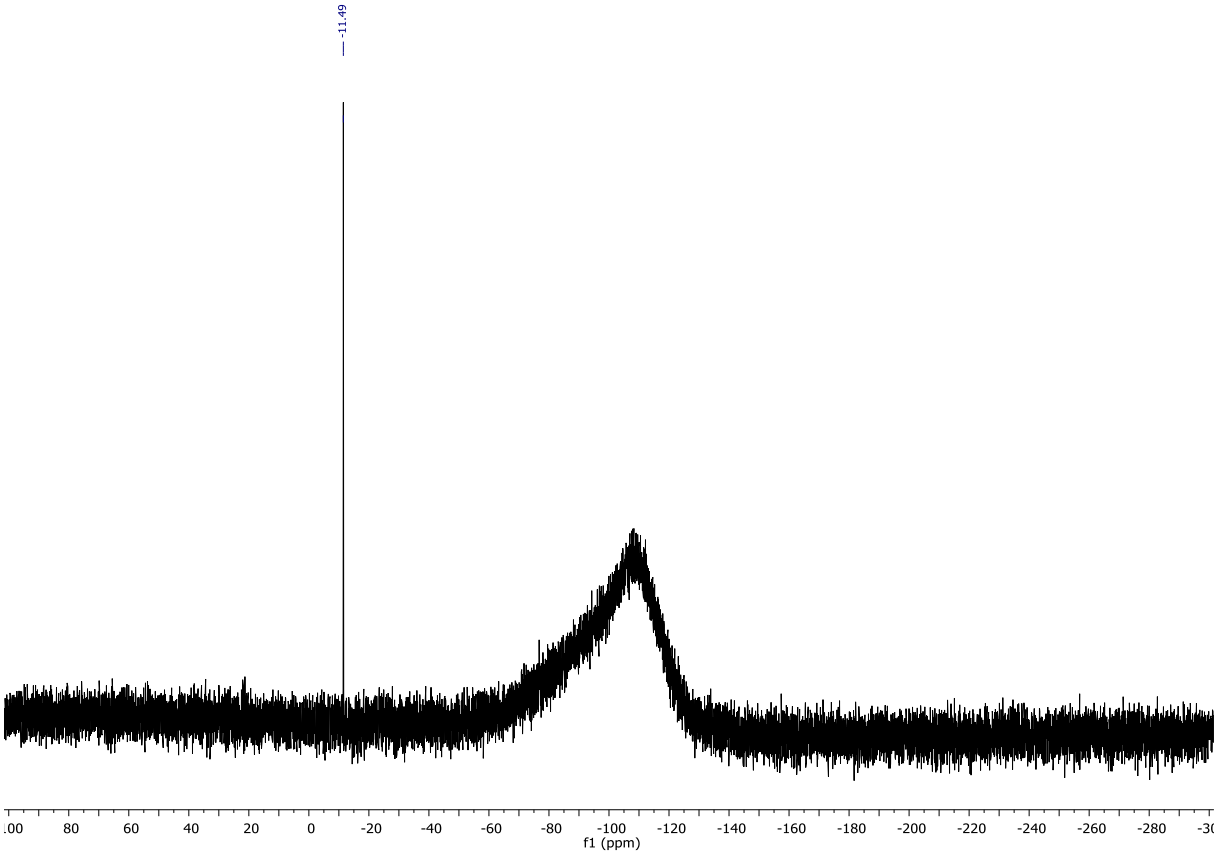
*Wykres Z88. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(trimetoksysililo)etenu (**6bd**).*



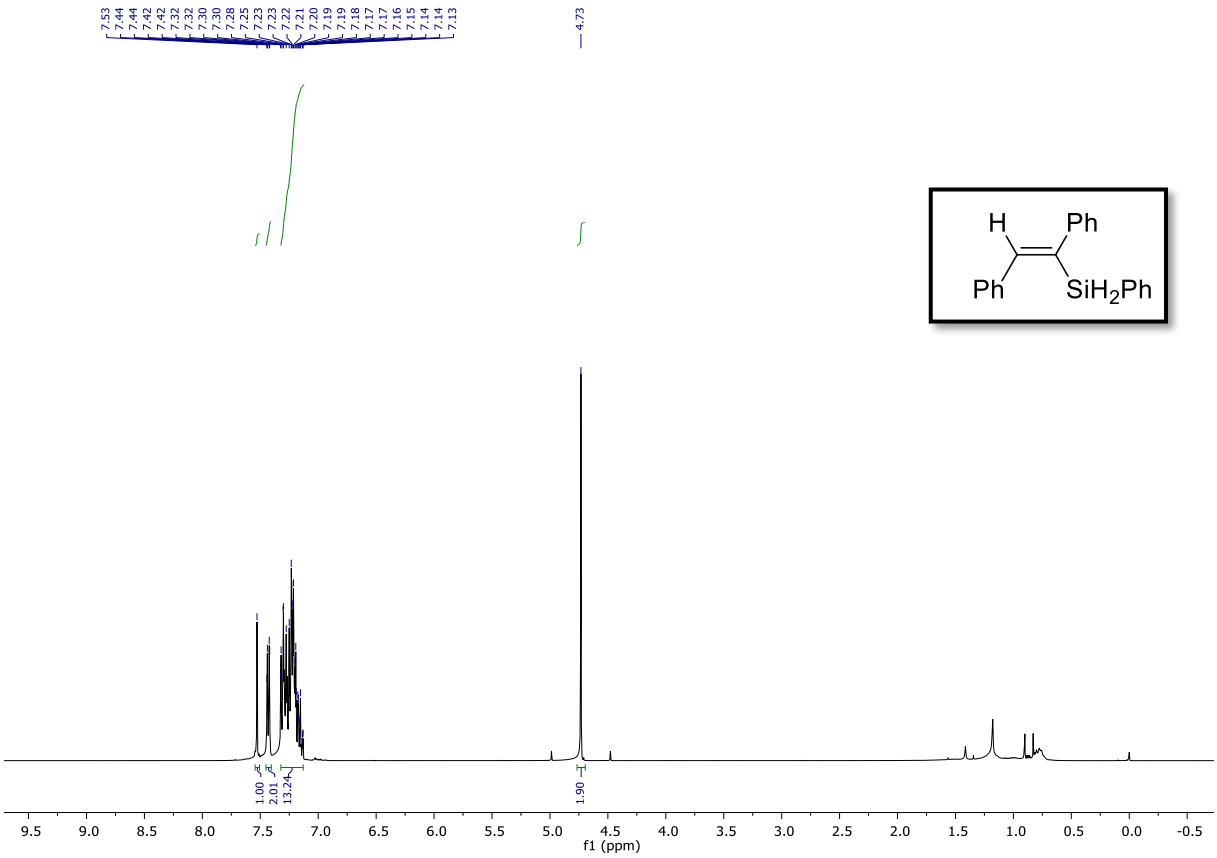
*Wykres Z89. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1-(benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6be**).*



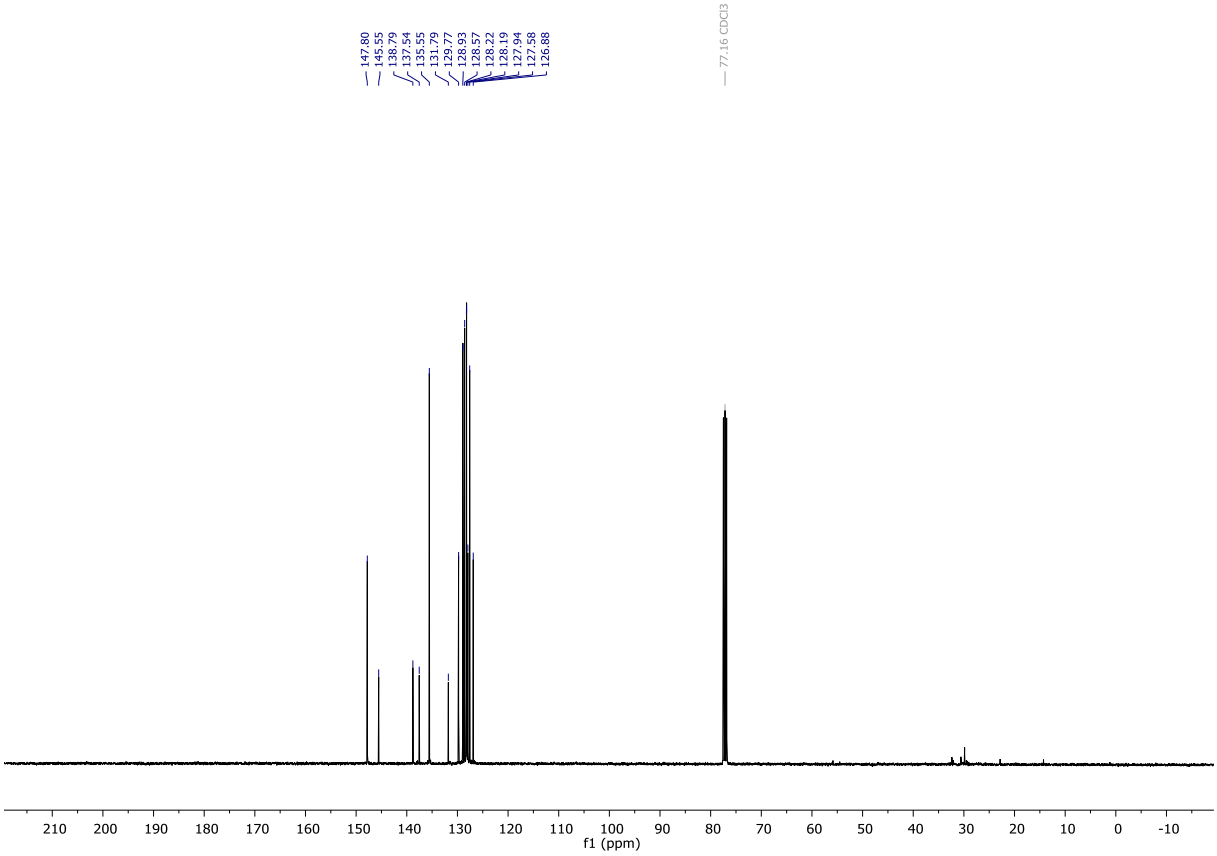
*Wykres Z90. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1-(benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6be**).*



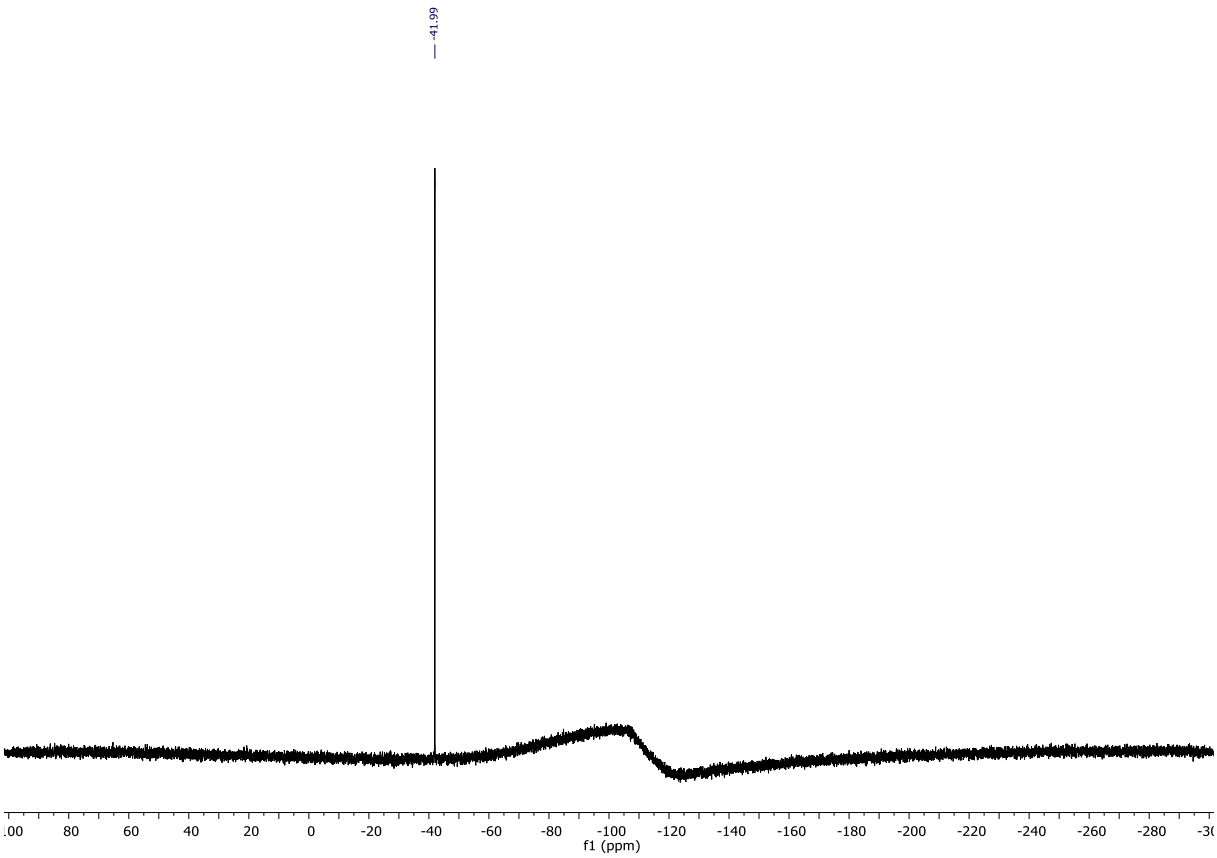
*Wykres Z91. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1-(benzylodimetylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6be**).*



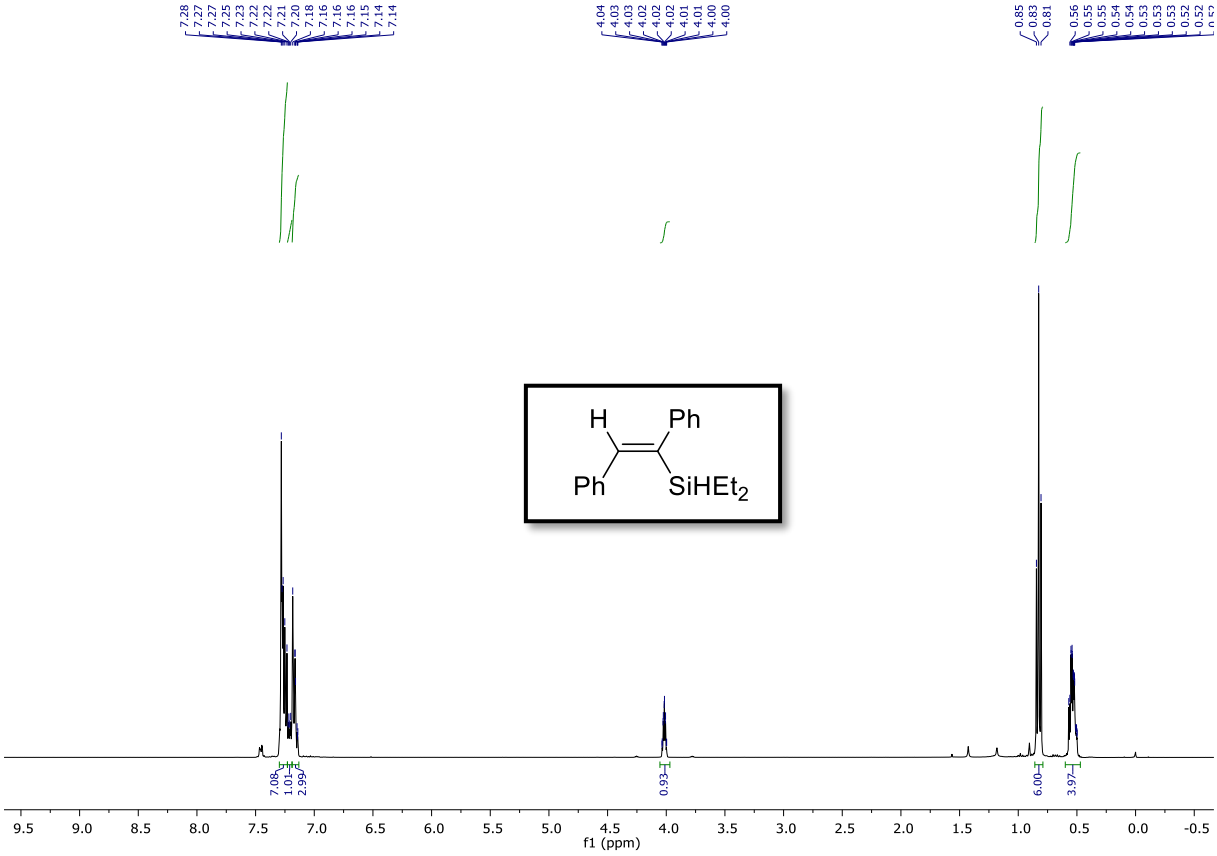
*Wykres Z92. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(fenylosililo)etenu (**6bg**).*



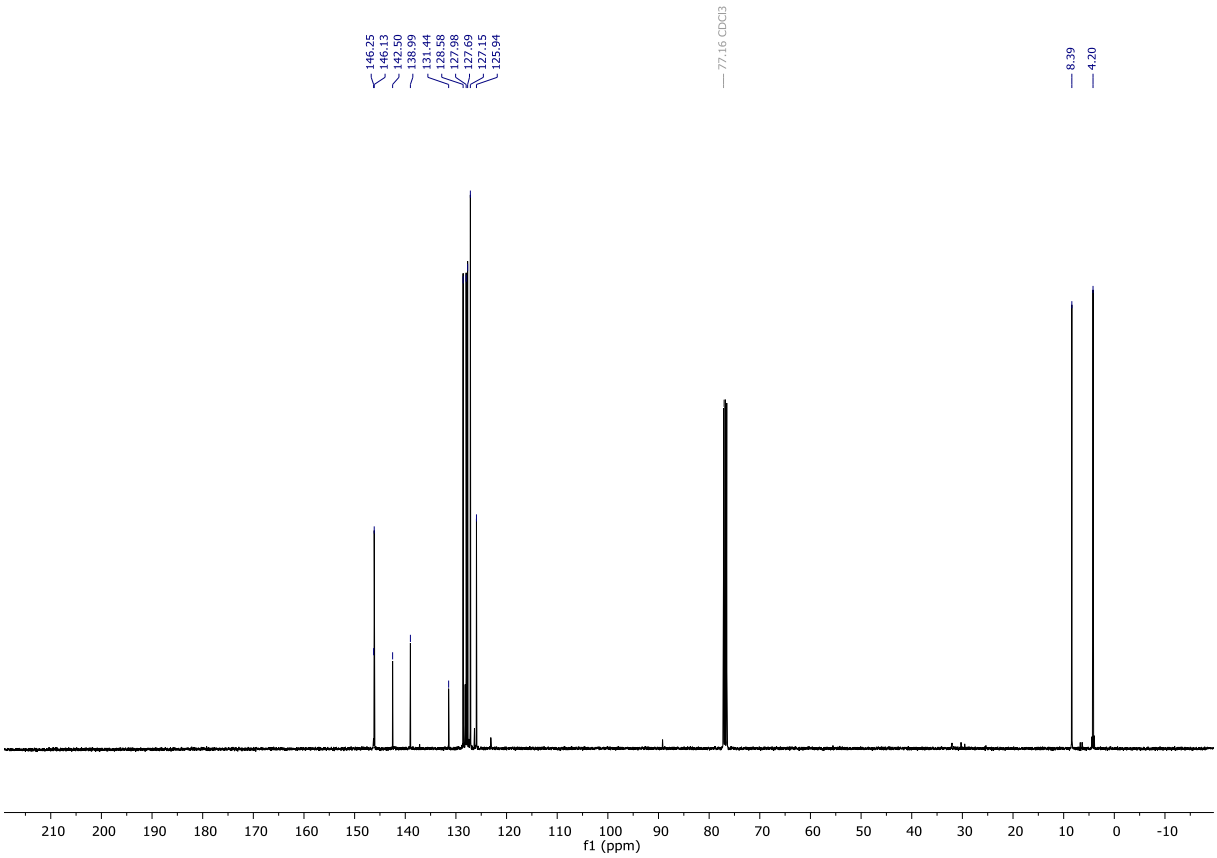
*Wykres Z93. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(fenylosililo)etenu (**6bg**).*



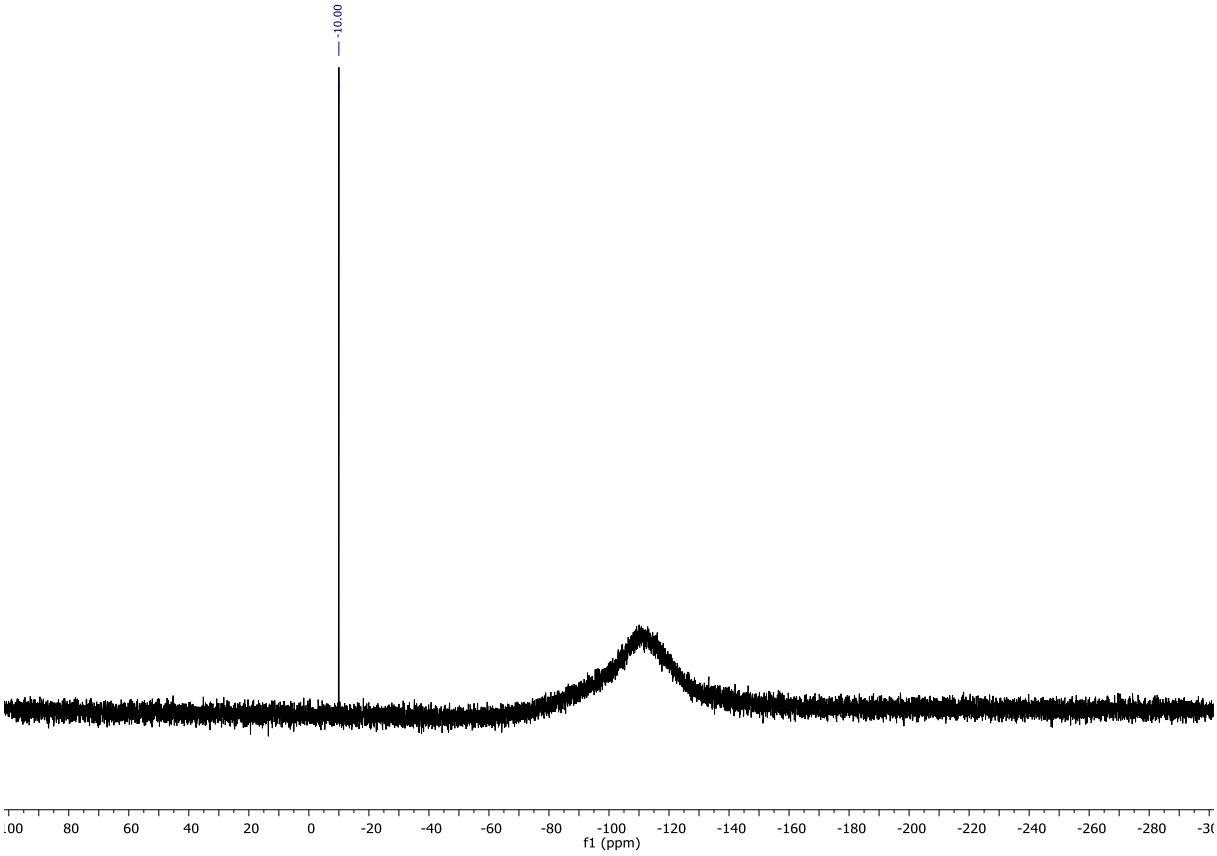
*Wykres Z94. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1,2-difenylo-1-(fenylosililo)etenu (**6bg**).*



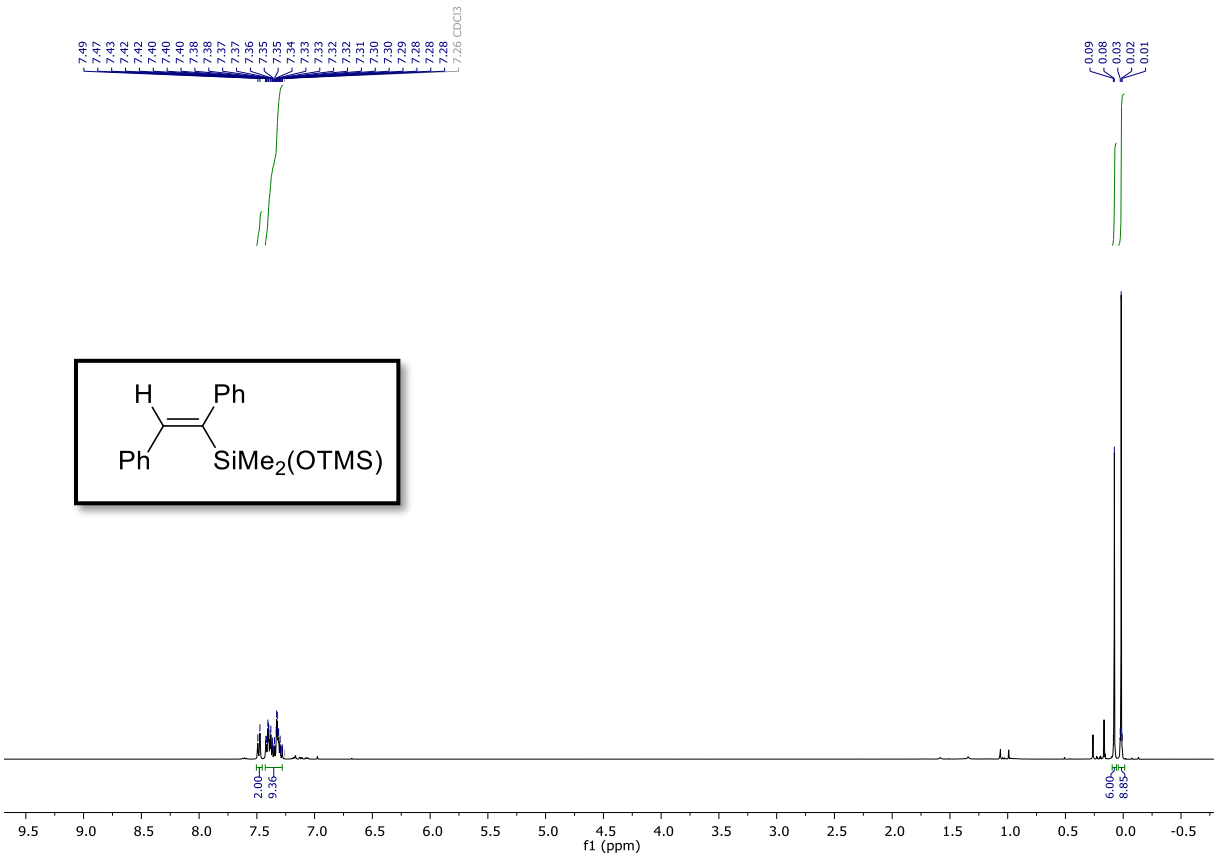
*Wykres Z95. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1-(dietylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bh**).*



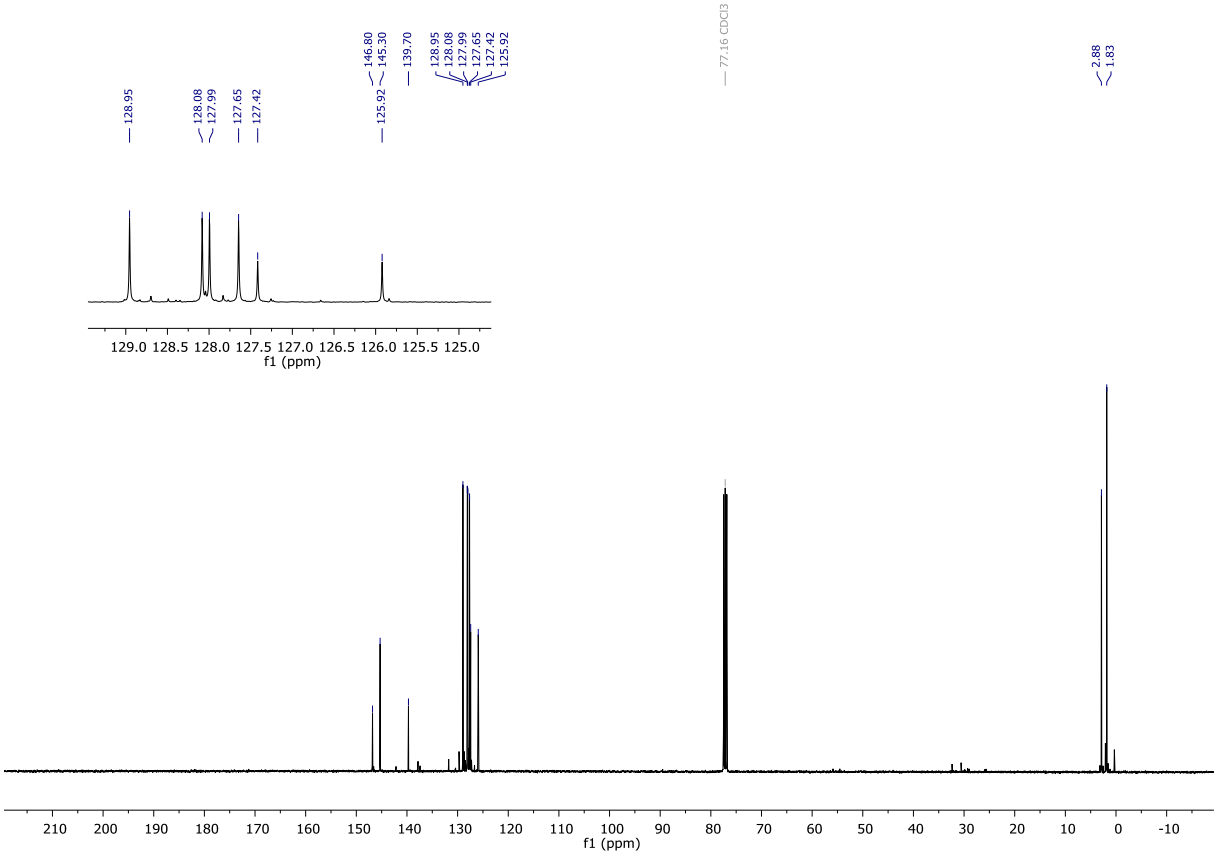
*Wykres Z96. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1-(dietylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bh**).*



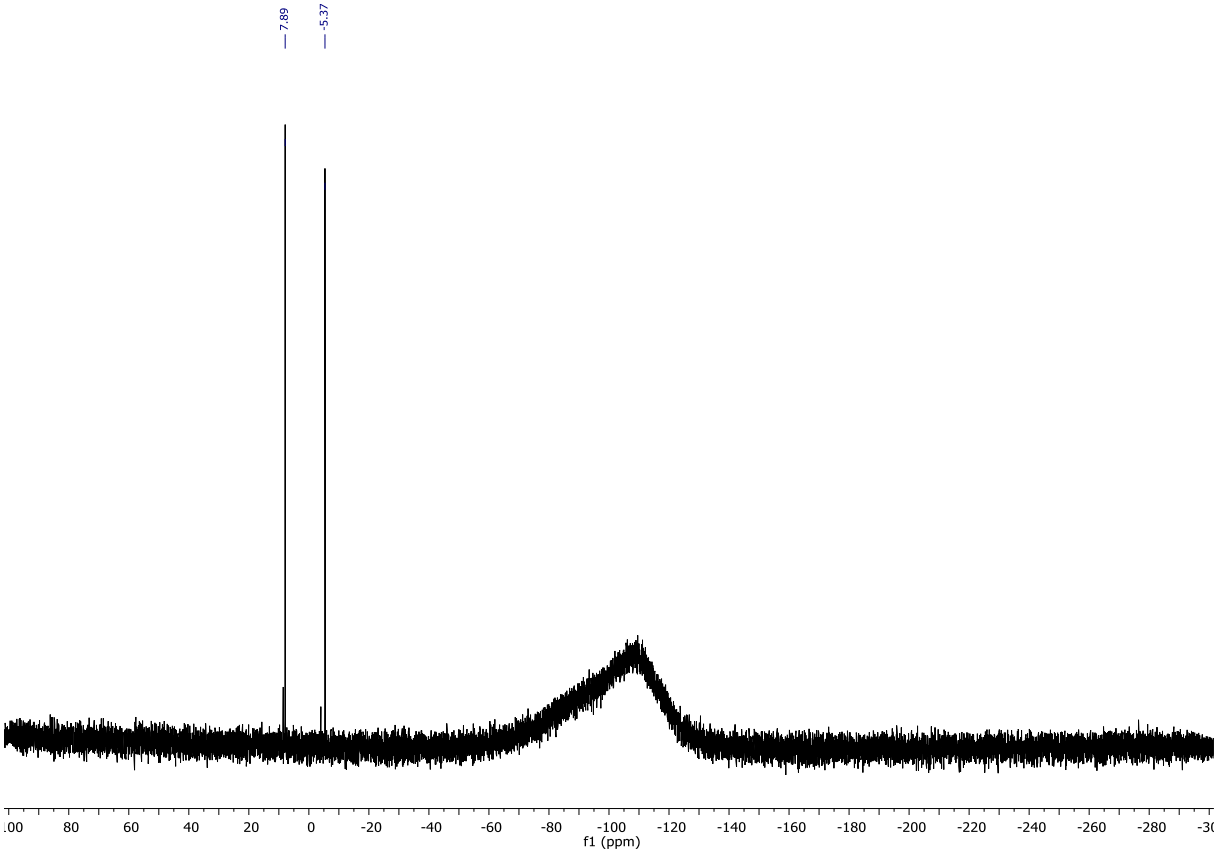
*Wykres Z97. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1-(dietylosililo)-1,2-difenyloetenu (**6bh**).*



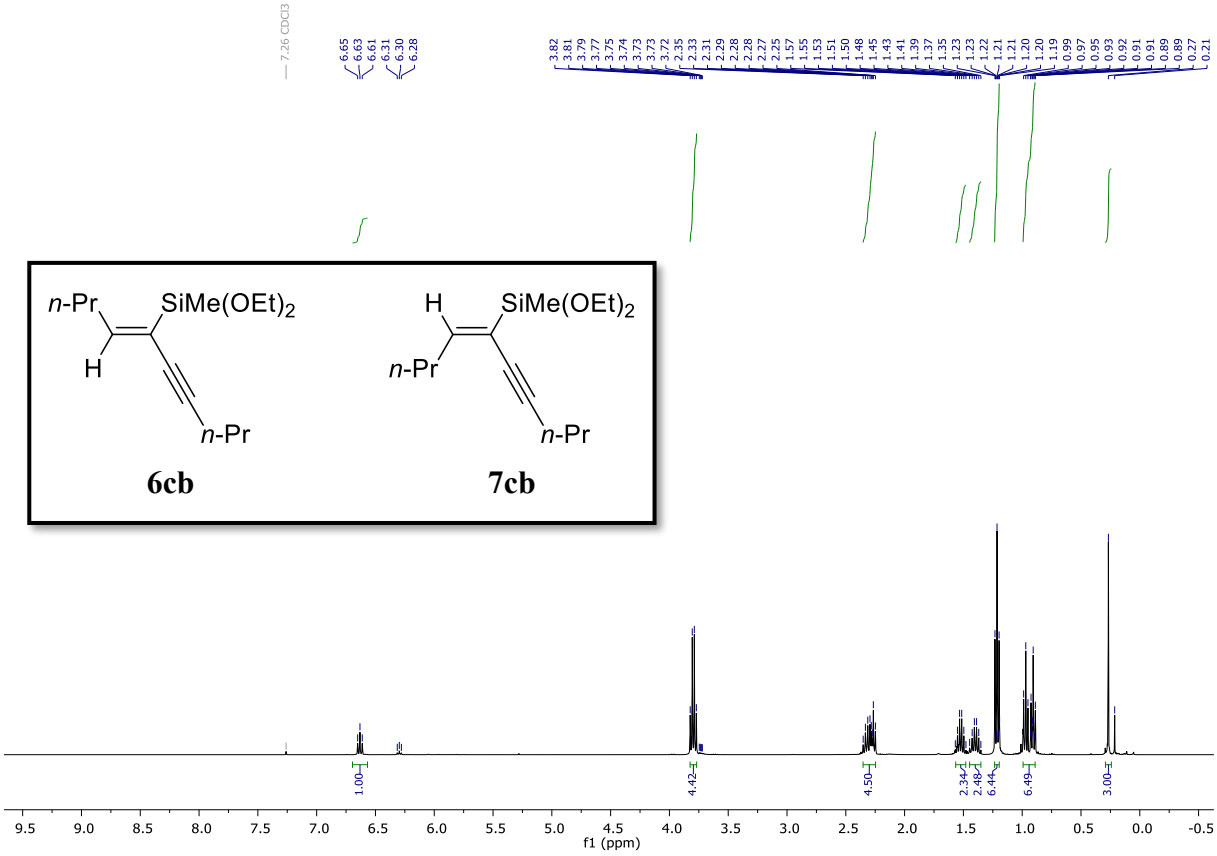
*Wykres Z98. Widmo ^{1}H NMR (Z)-1,2-difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]etenu (**6bm**).*



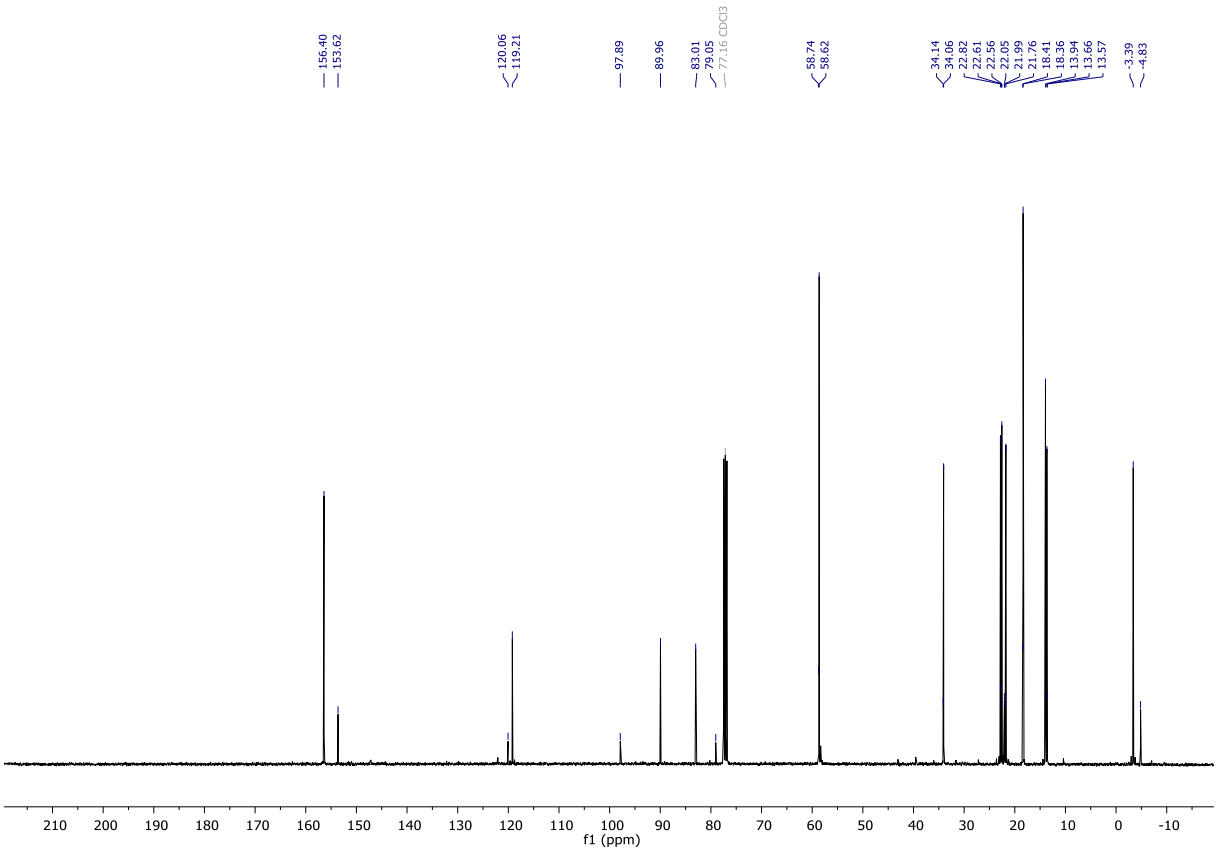
*Wykres Z99. Widmo ^{13}C NMR (Z)-1,2-difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]etenu (**6bm**).*



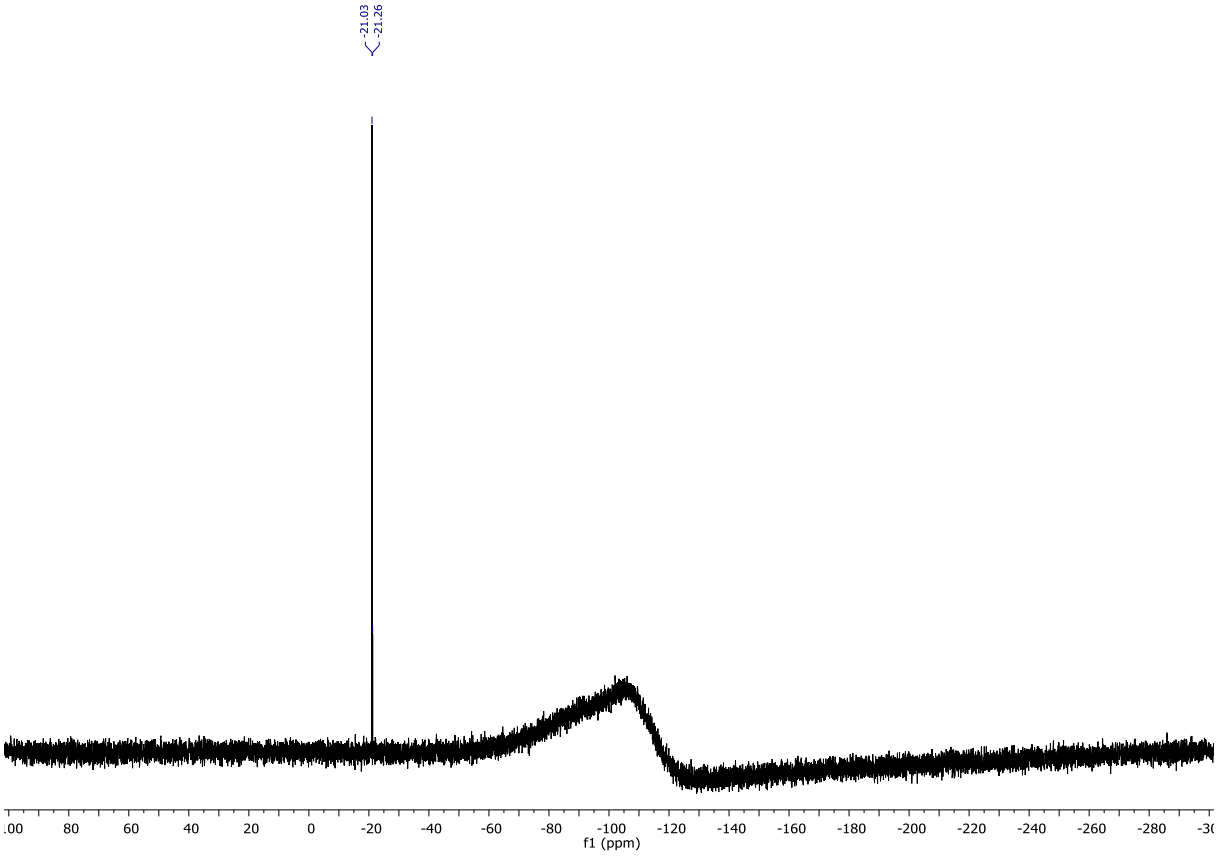
*Wykres Z100. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-1,2-difenylo-1-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]etenu (**6bm**).*



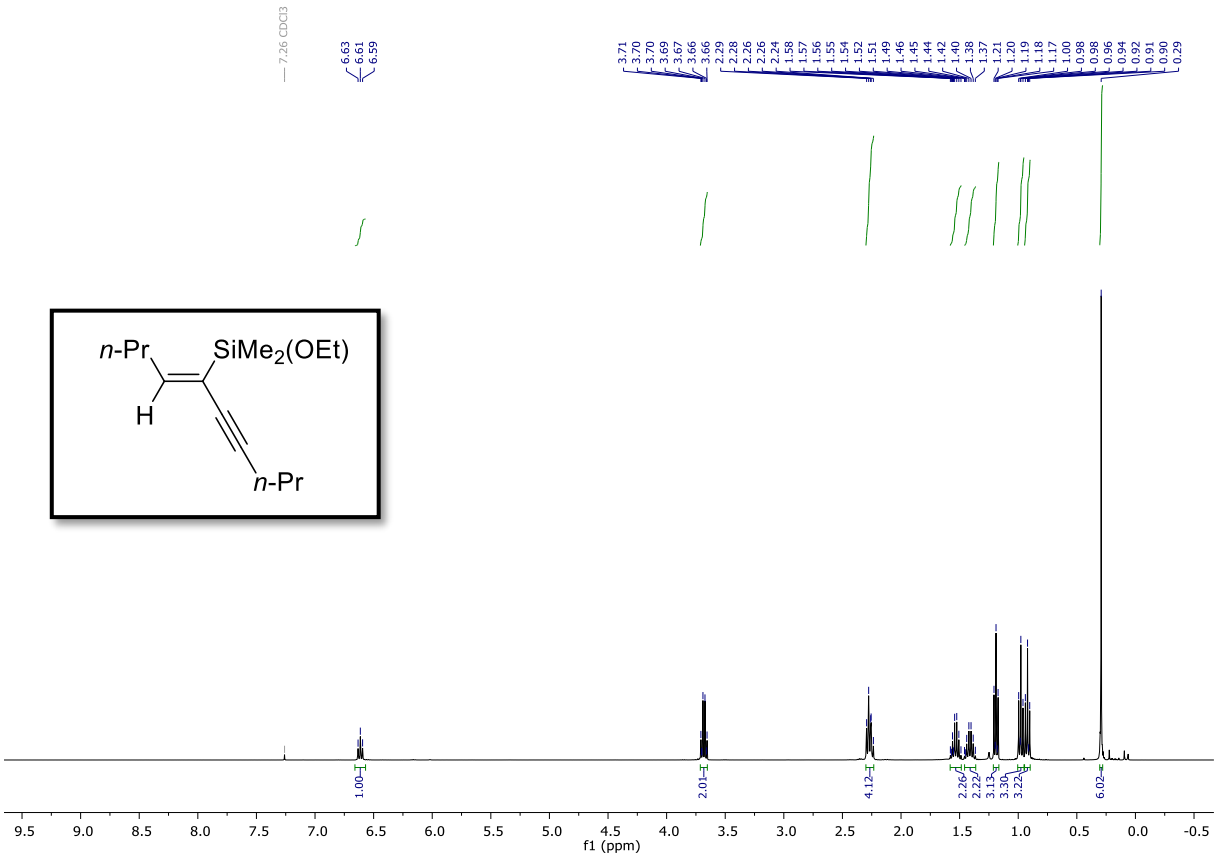
*Wykres Z101. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny (Z)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cb**) oraz (E)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**7cb**).*



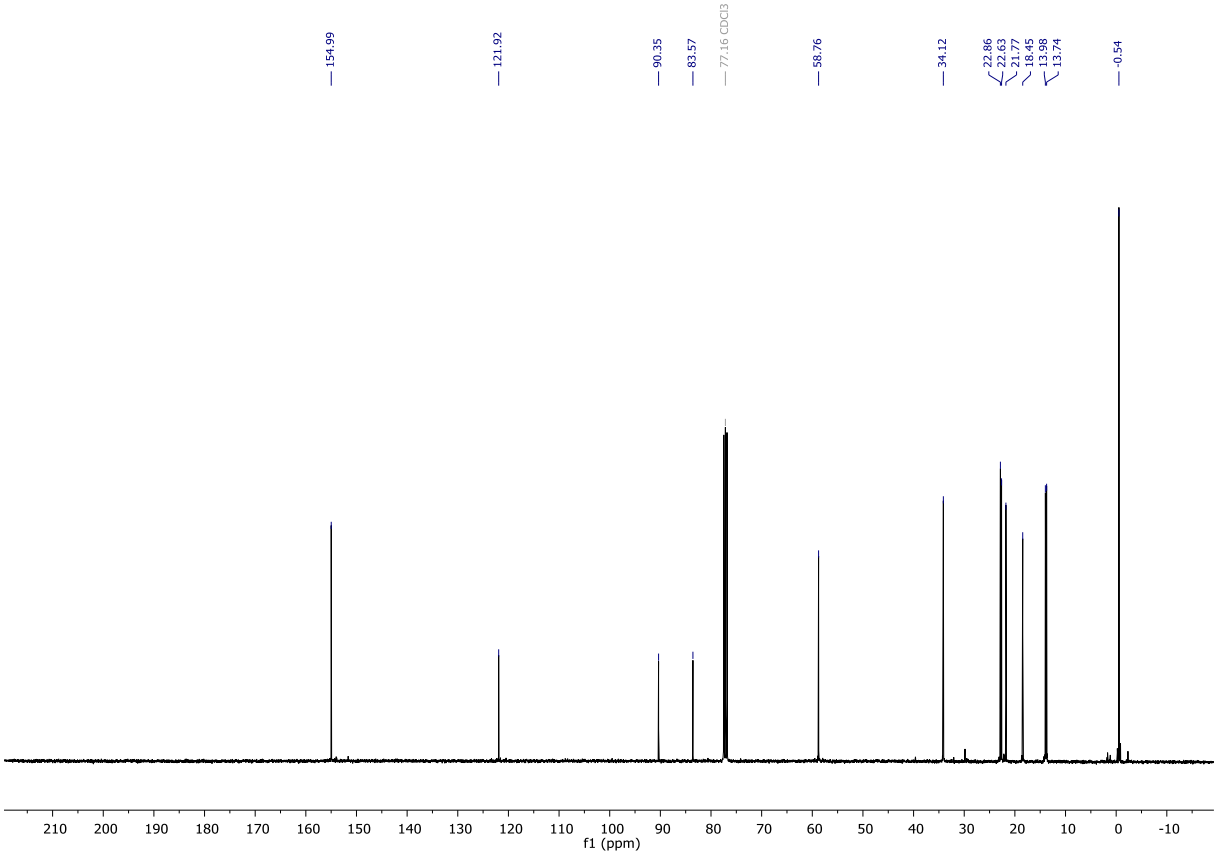
*Wykres Z102. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny (Z)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cb**) oraz (E)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**7cb**).*



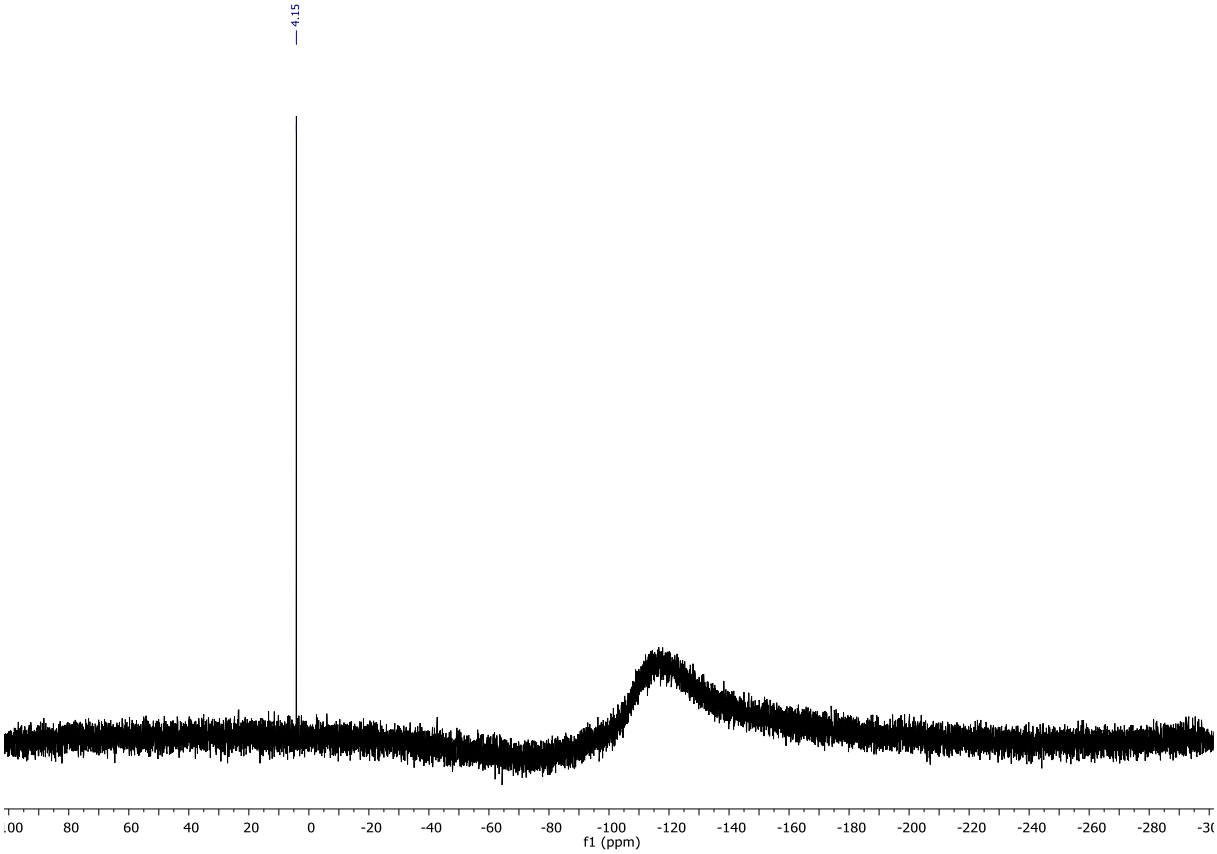
*Wykres Z103. Widmo ^{29}Si NMR mieszaniny (Z)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cb**) oraz (E)-5-(dietoksymetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**7cb**).*



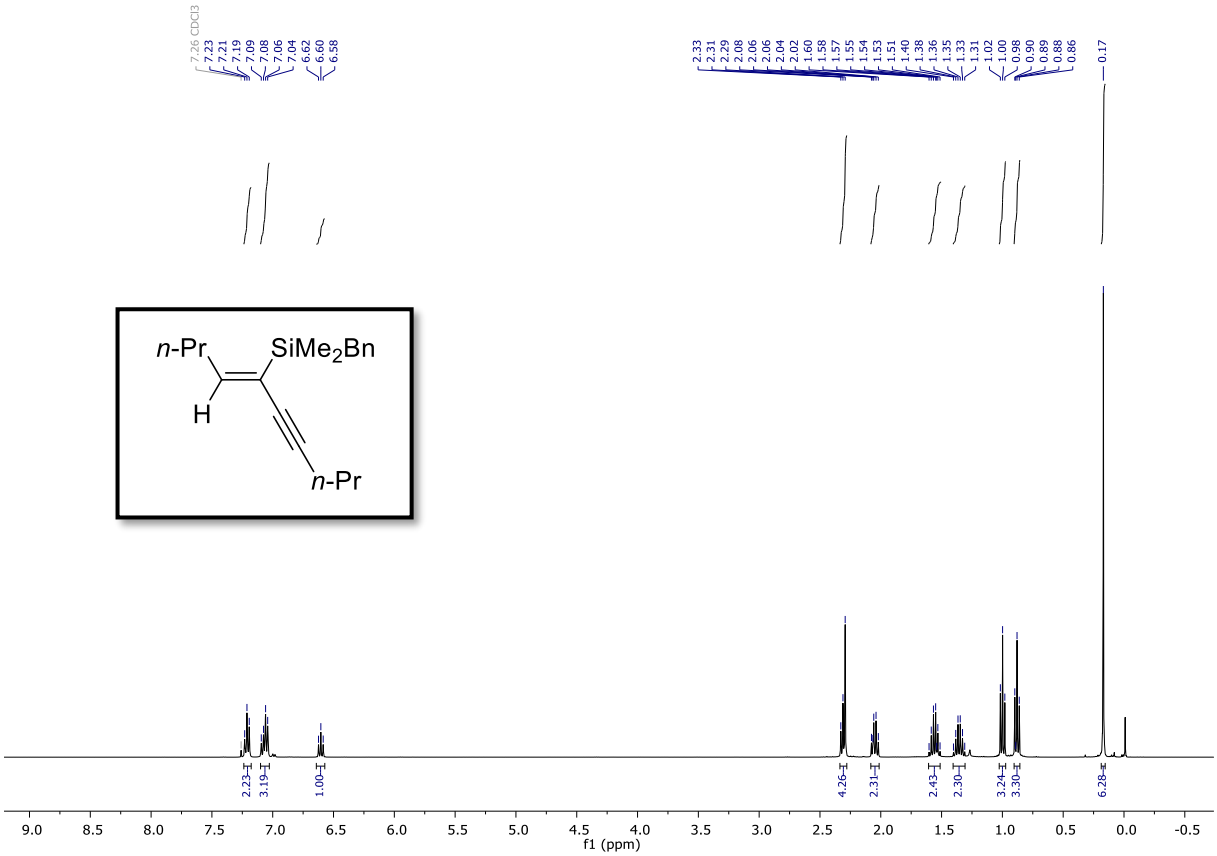
*Wykres Z104. Widmo ^{1}H NMR (Z)-5-(etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cc**).*



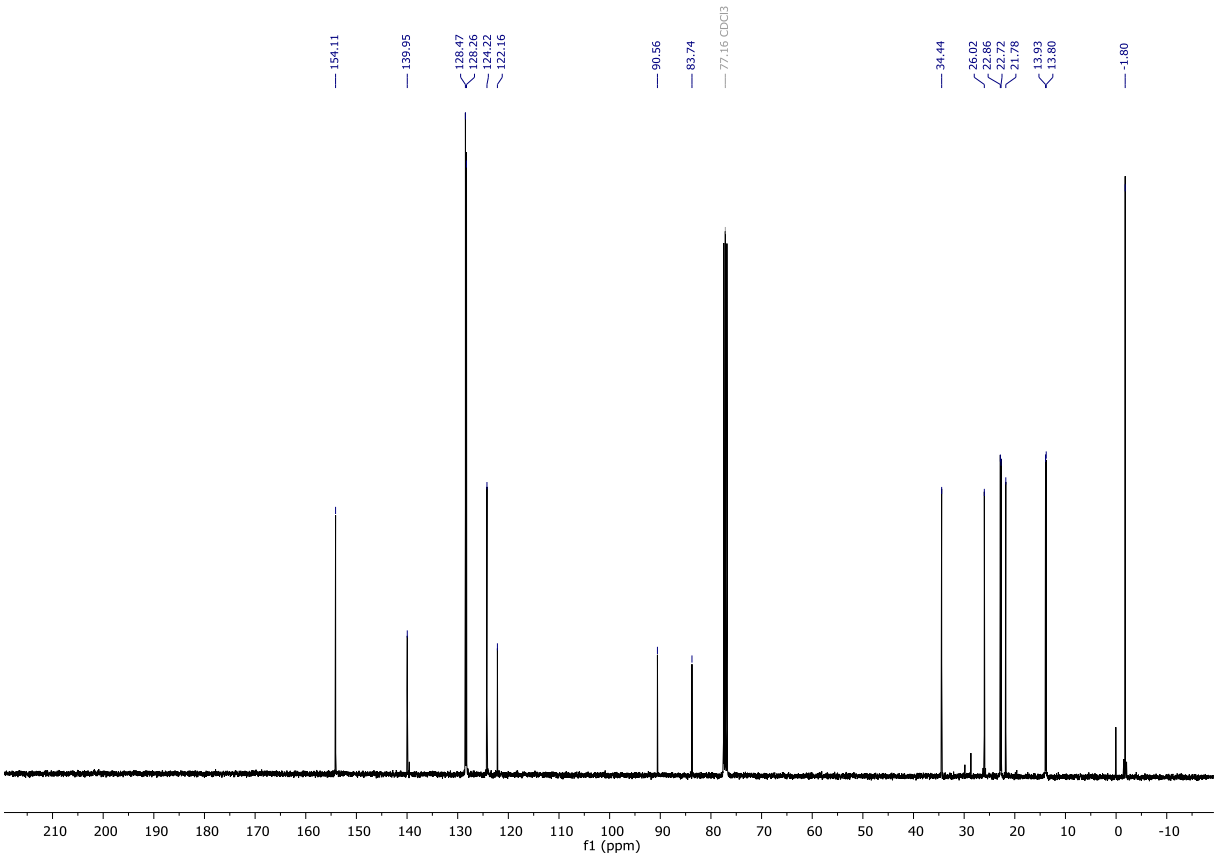
*Wykres Z105. Widmo ^{13}C NMR (Z)-5-(etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cc**).*



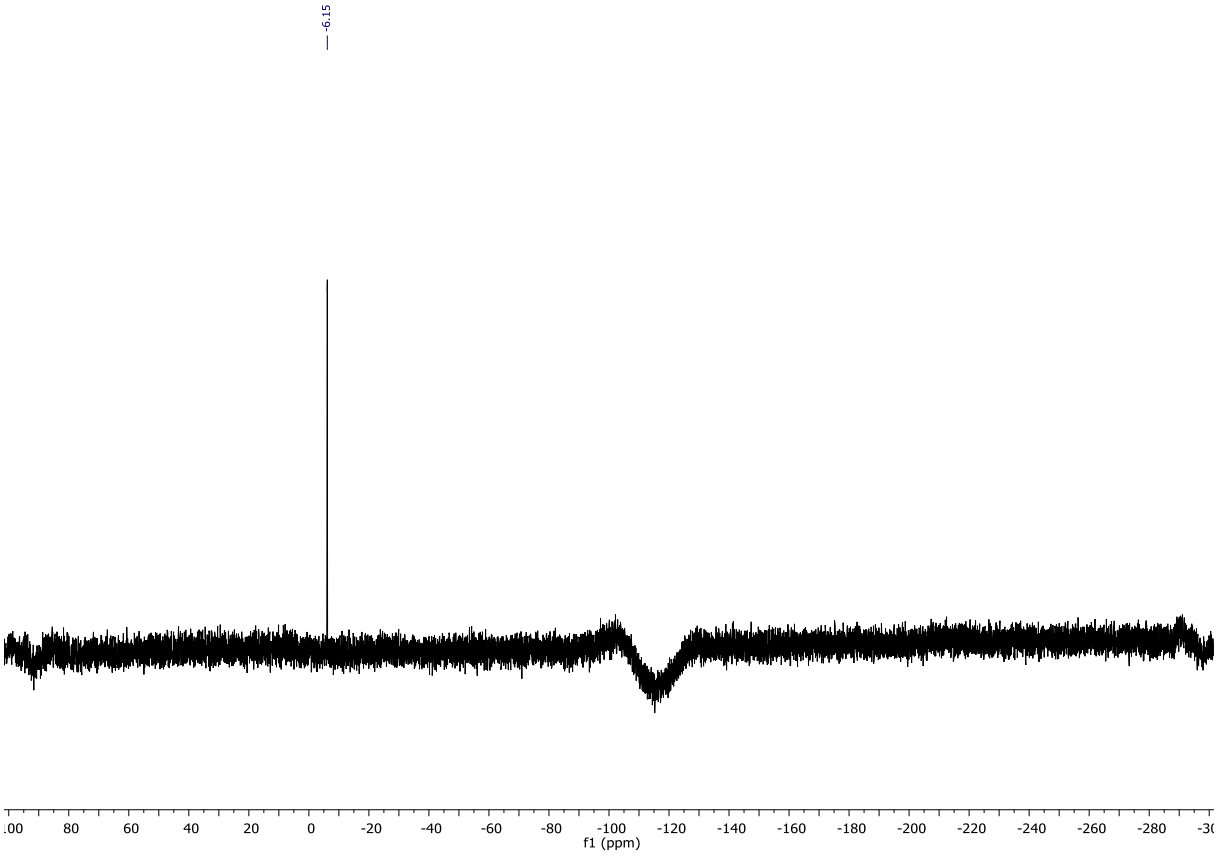
*Wykres Z106. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-5-(etoksydimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cc**).*



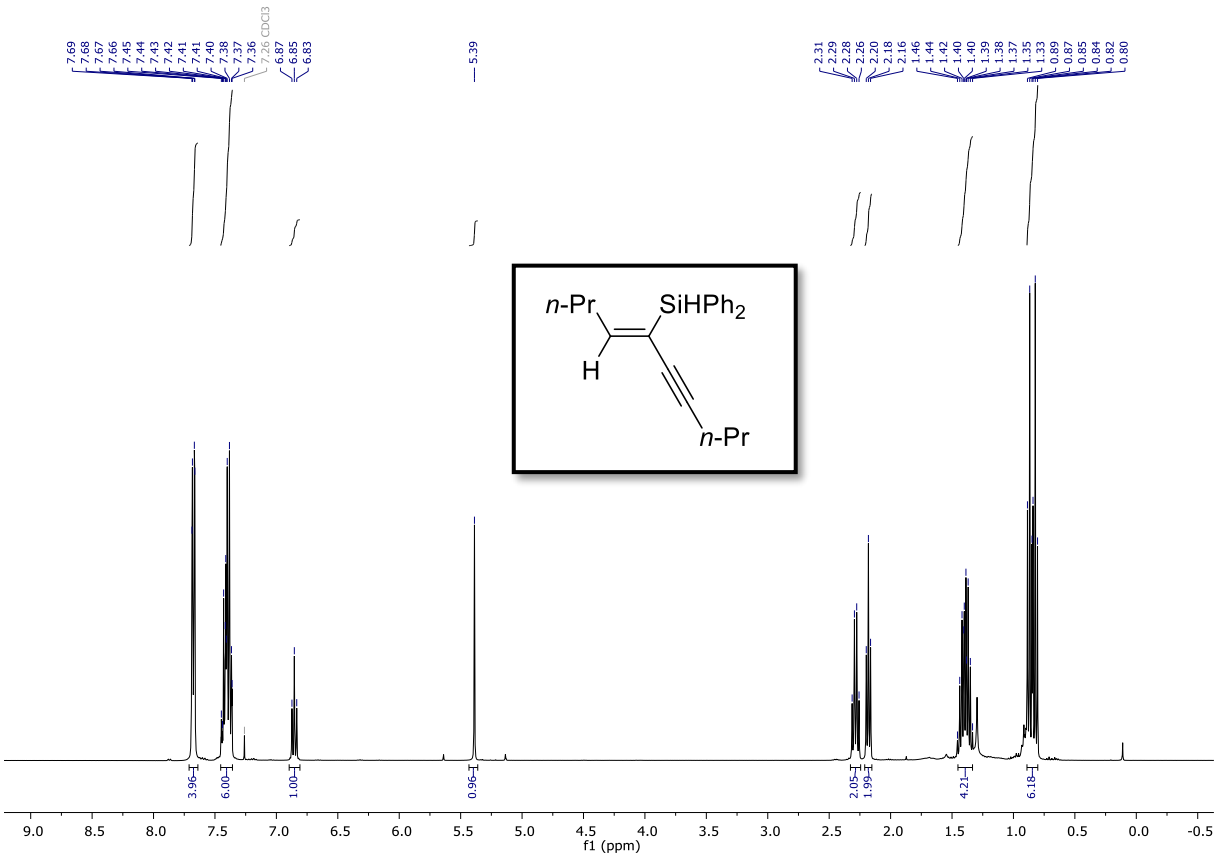
*Wykres Z107. Widmo ^{1}H NMR (Z)-5-(benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ce**).*



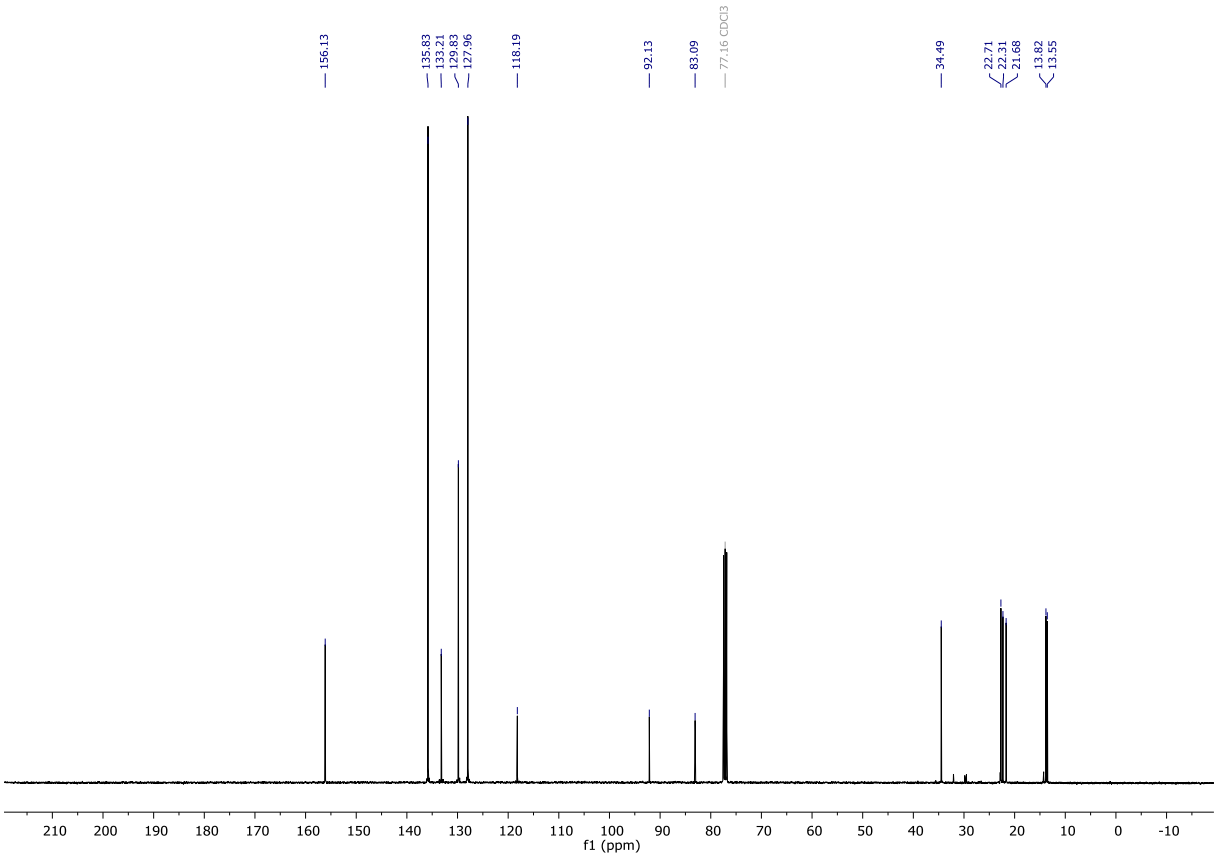
*Wykres Z108. Widmo ^{13}C NMR (Z)-5-(benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ce**).*



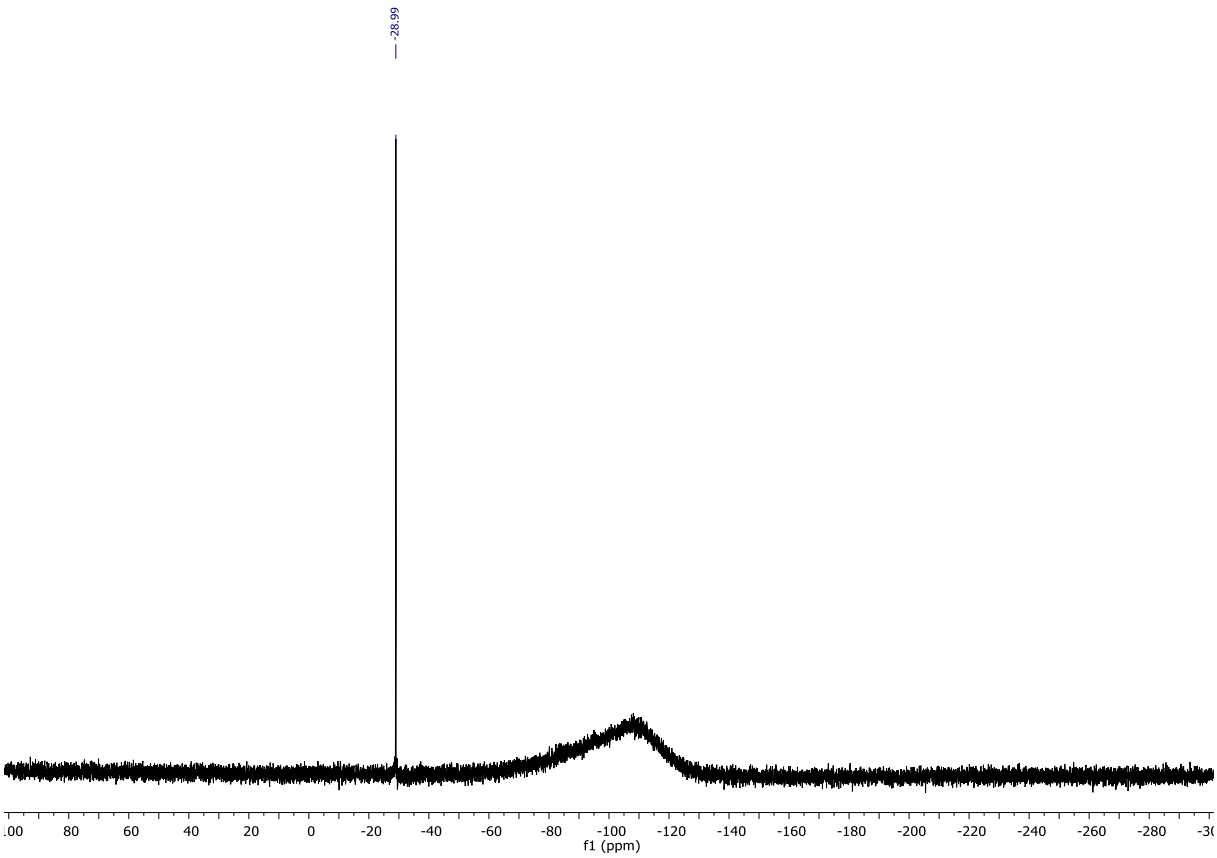
*Wykres Z109. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-5-(benzylodimetylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ce**).*



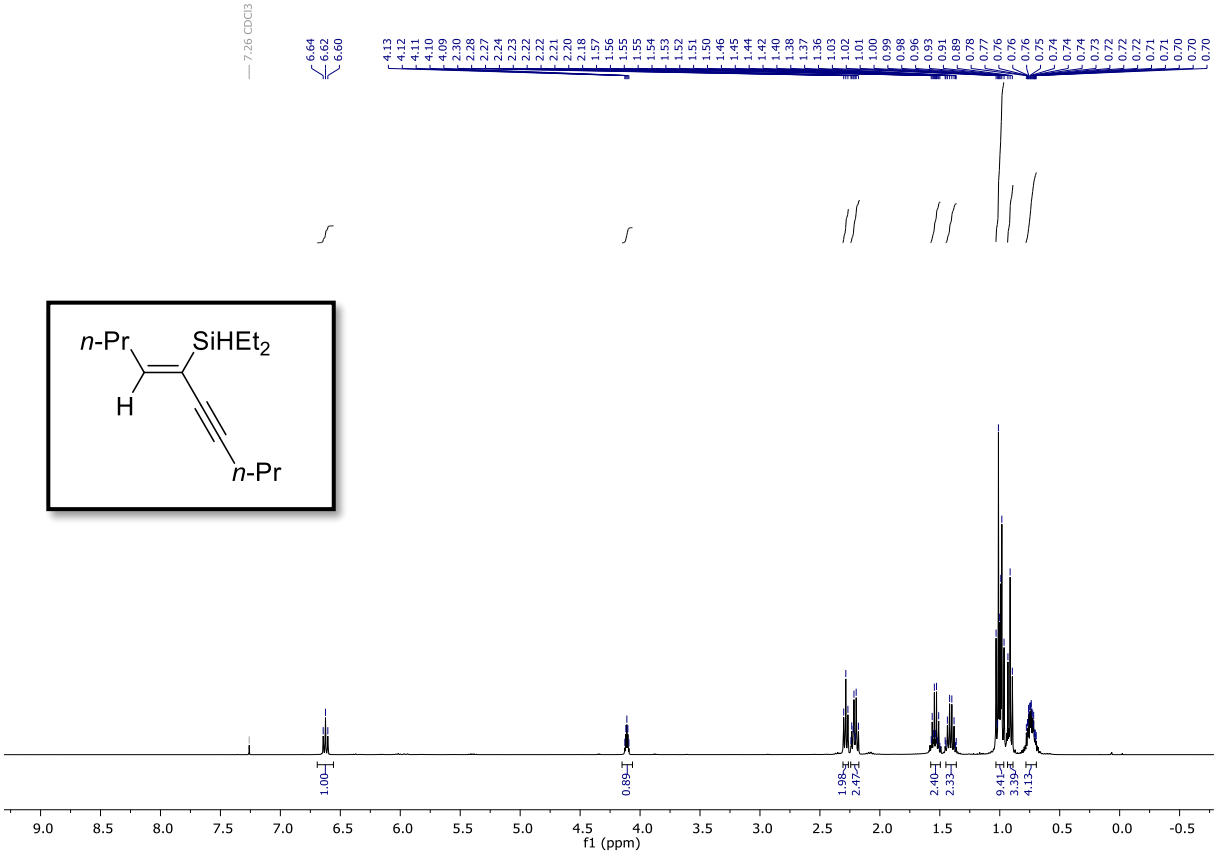
*Wykres Z110. Widmo ^{1}H NMR (Z)-5-(difenylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cf**).*



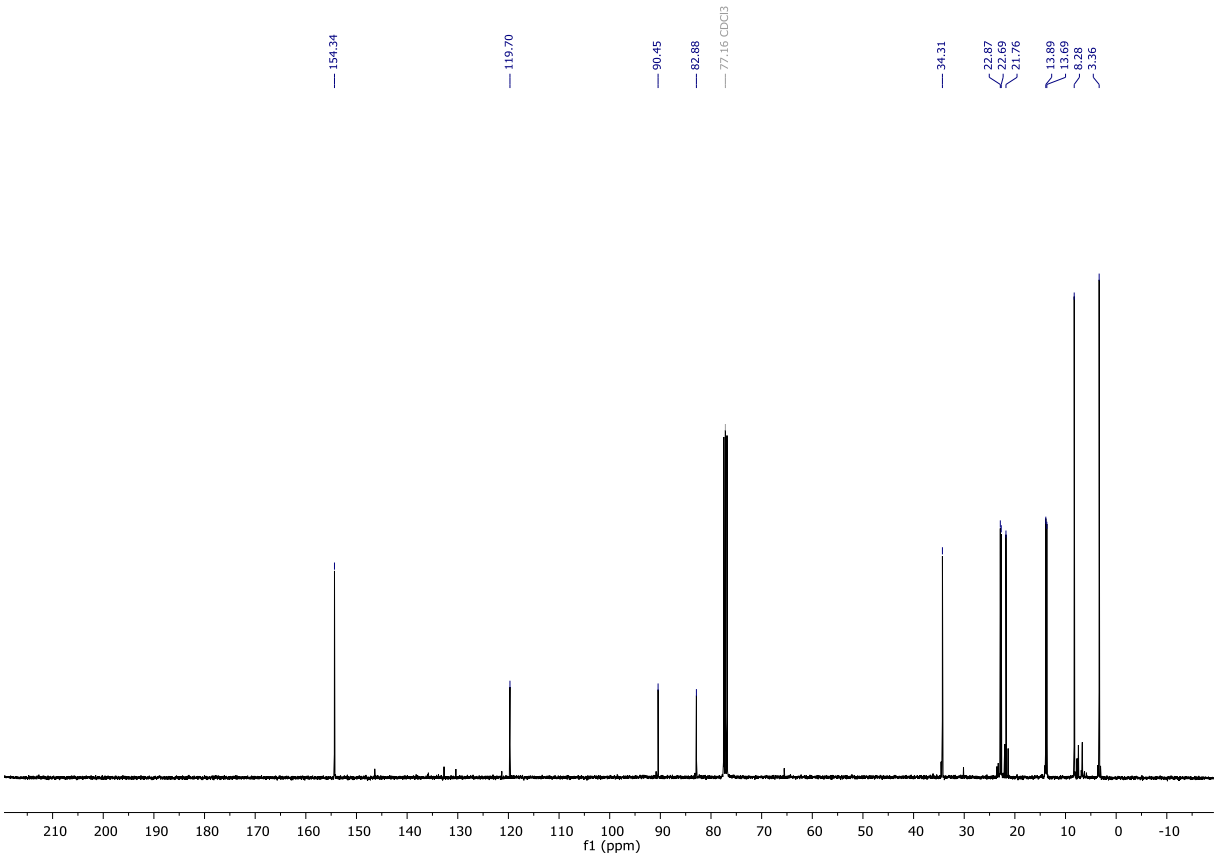
*Wykres Z111. Widmo ^{13}C NMR (Z)-5-(difenylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cf**).*



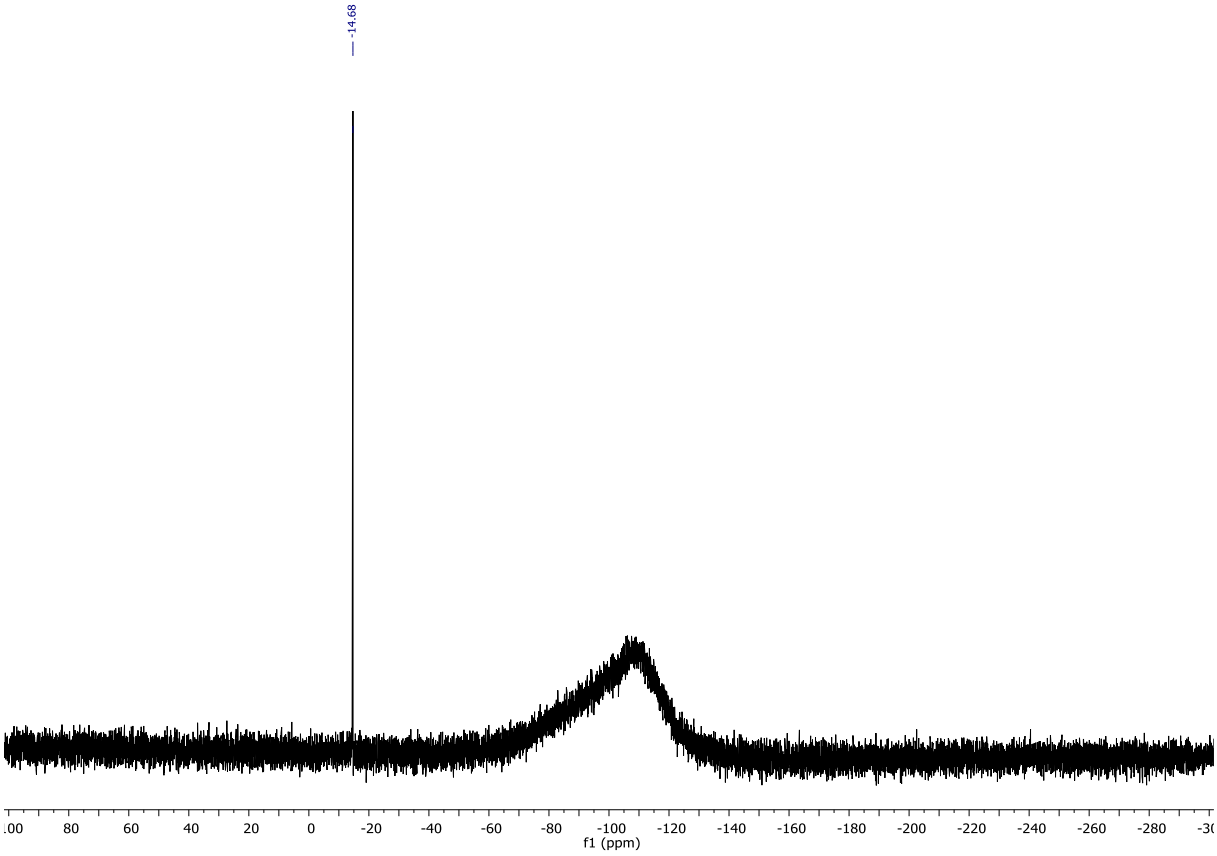
*Wykres Z112. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-5-(difenylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6cf**).*



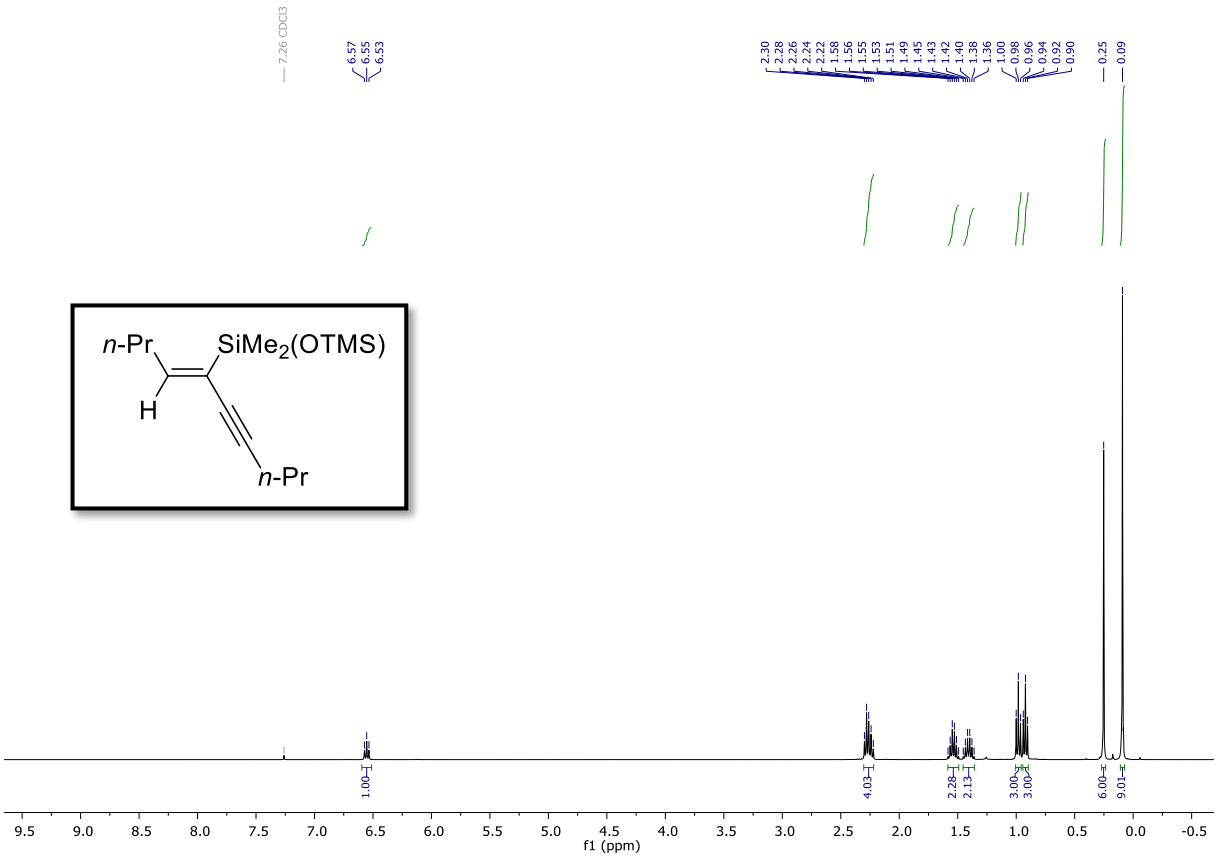
*Wykres Z113. Widmo ^{1}H NMR (Z)-5-(dietylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ch**).*



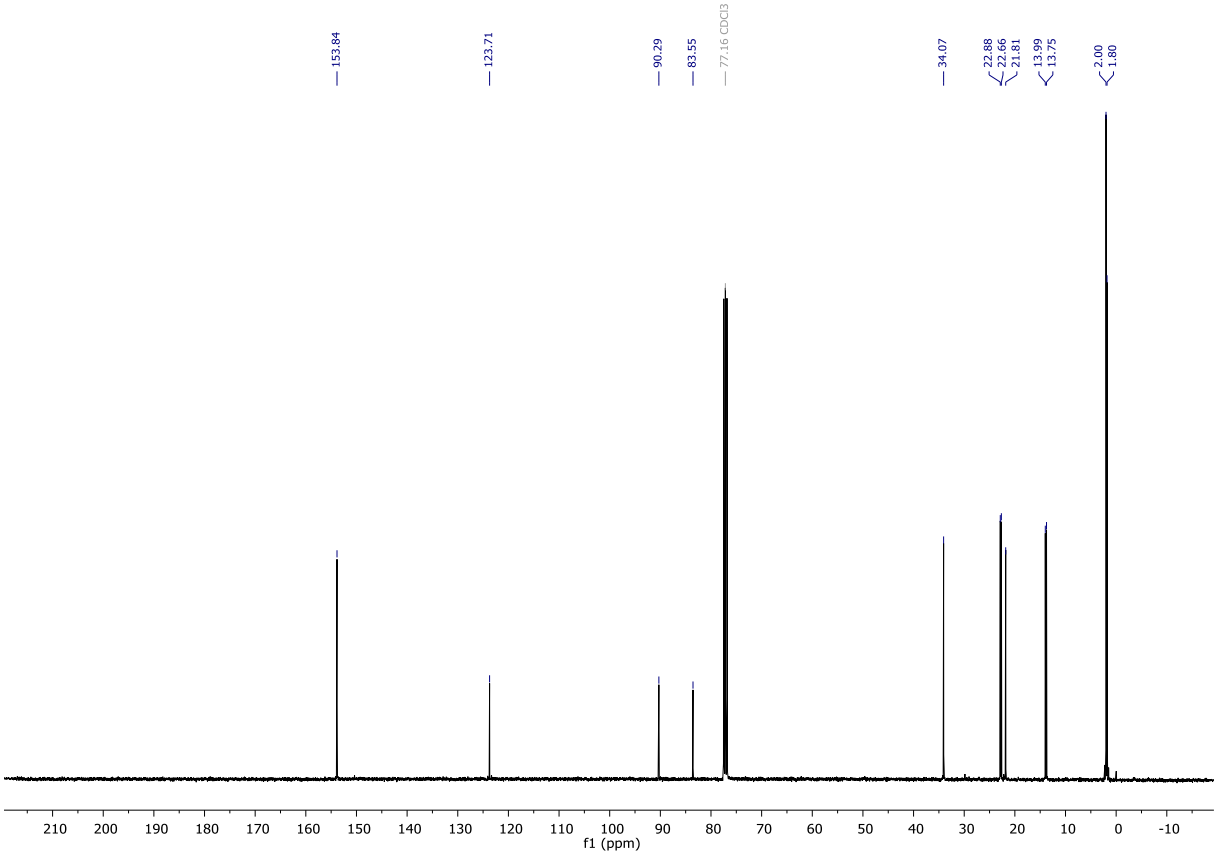
*Wykres Z114. Widmo ^{13}C NMR (Z)-5-(dietylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ch**).*



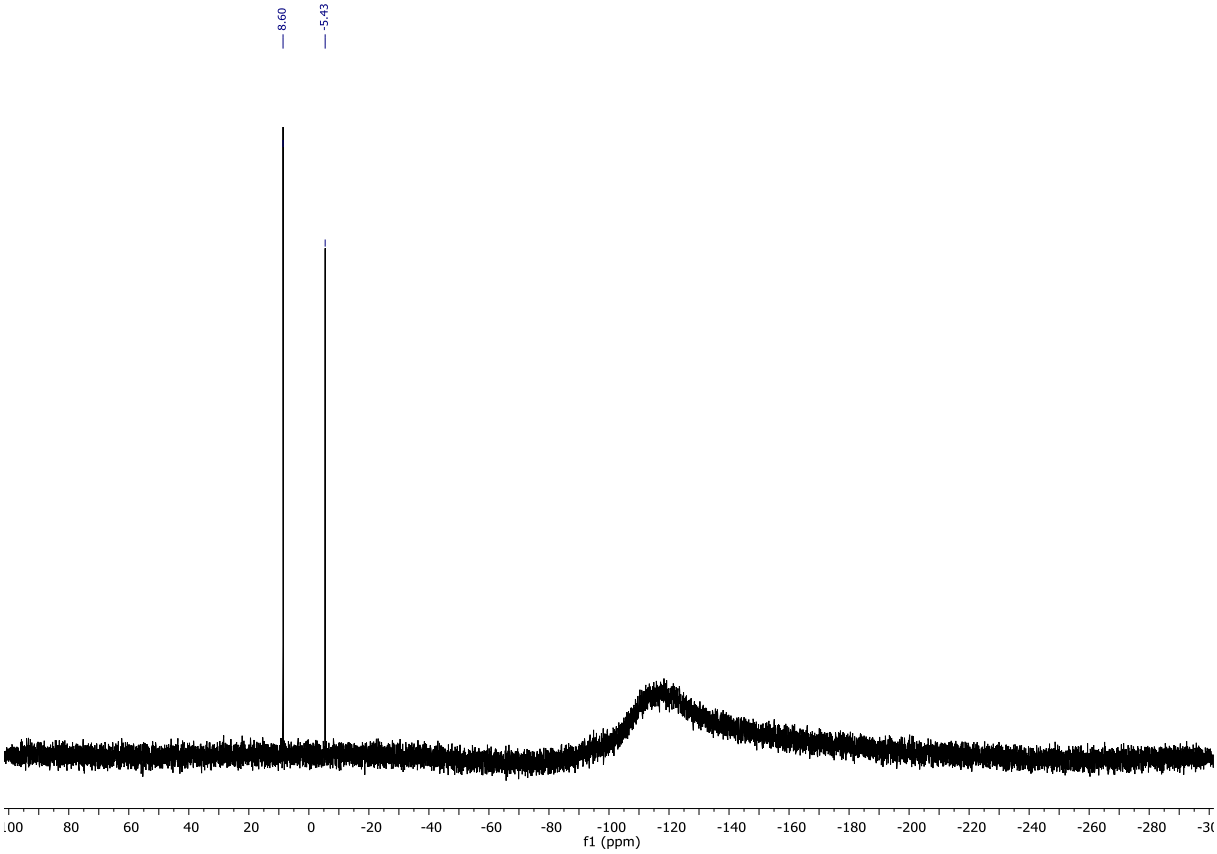
*Wykres Z115. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-5-(dietylosililo)dek-4-en-6-ynu (**6ch**).*



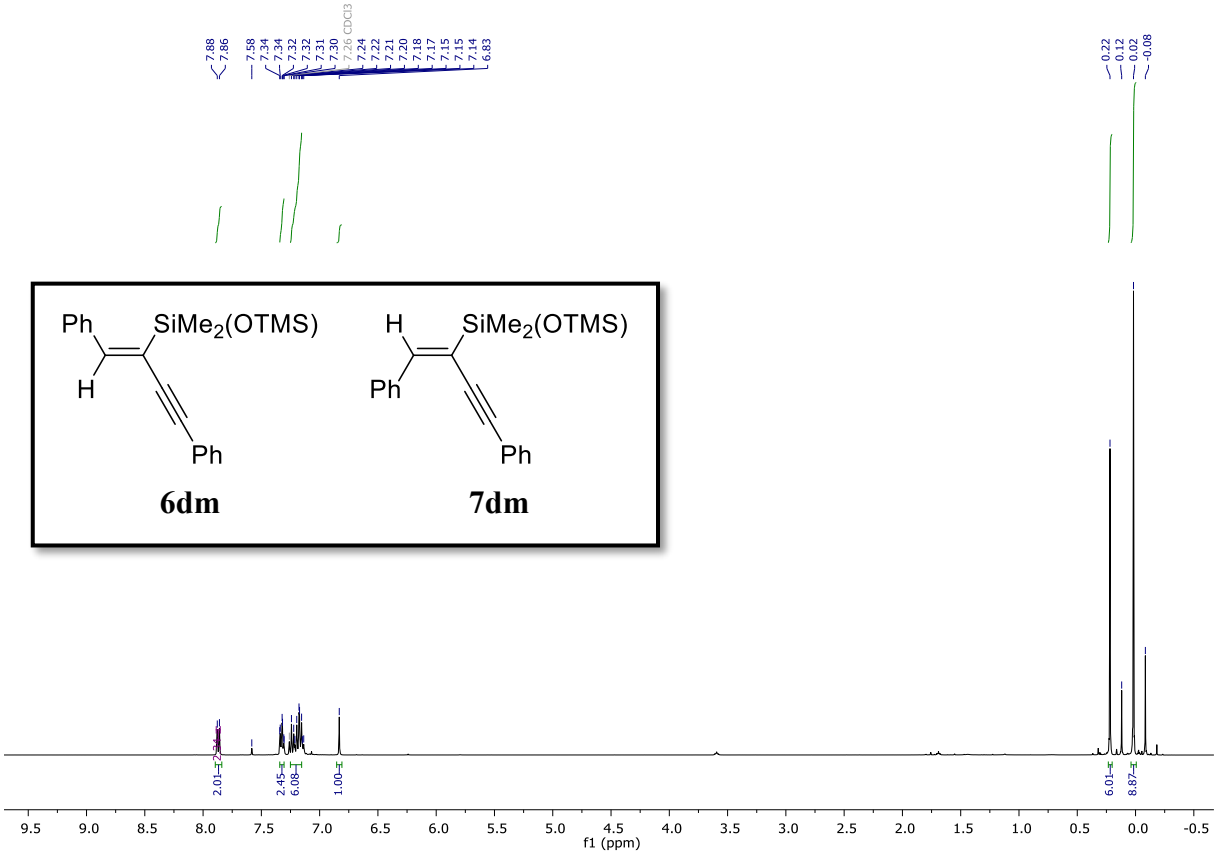
*Wykres Z116. Widmo ^{1}H NMR (Z)-5-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-ynu (**6cm**).*



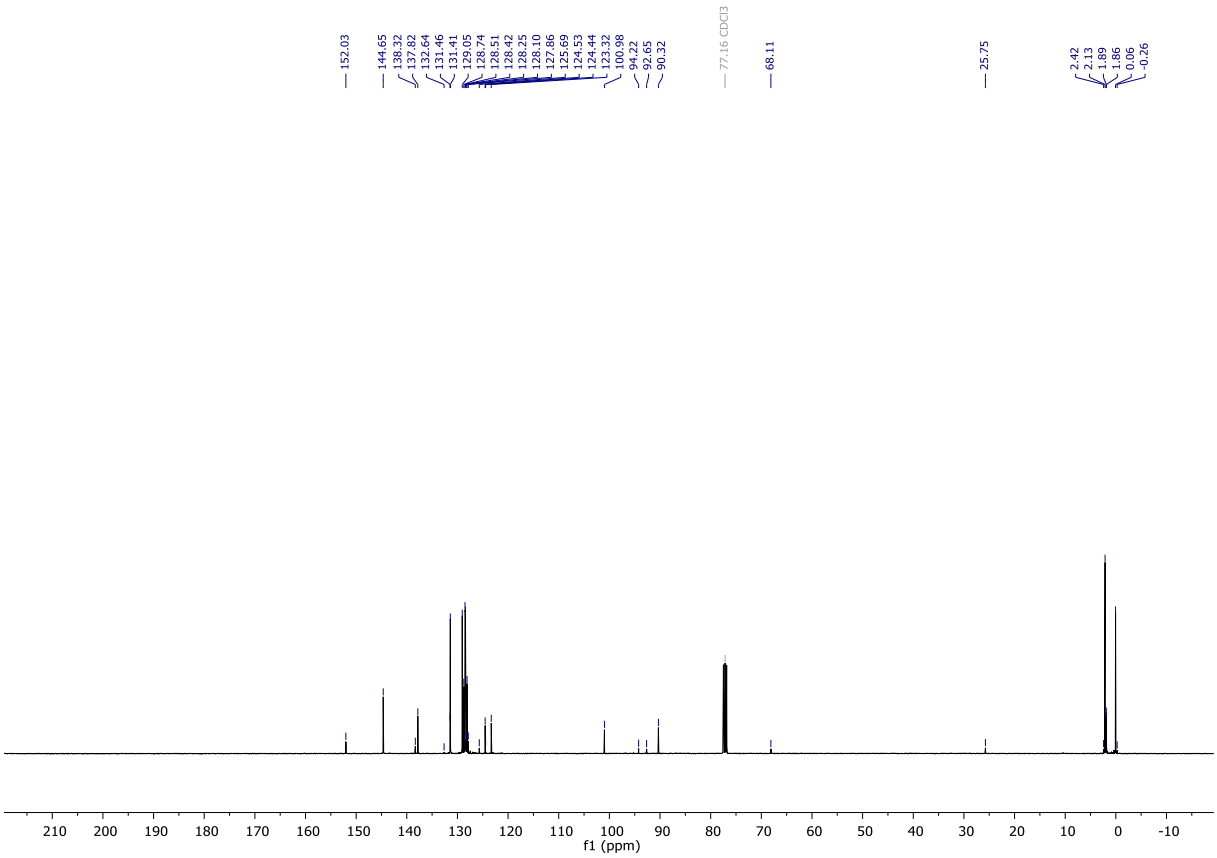
*Wykres Z117. Widmo ^{13}C NMR (Z)-5-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-ynu (**6cm**).*



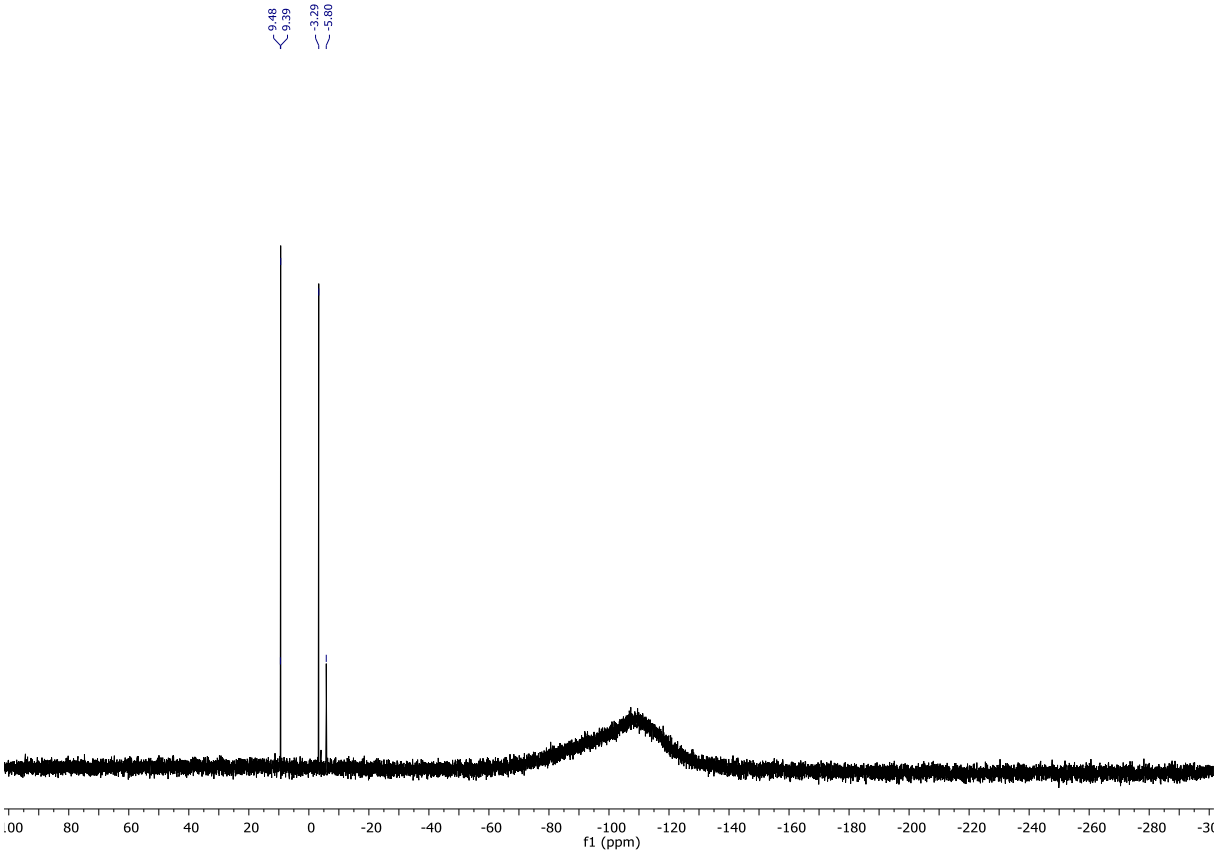
*Wykres Z118. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-5-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]dek-4-en-6-ynu (**6cm**).*



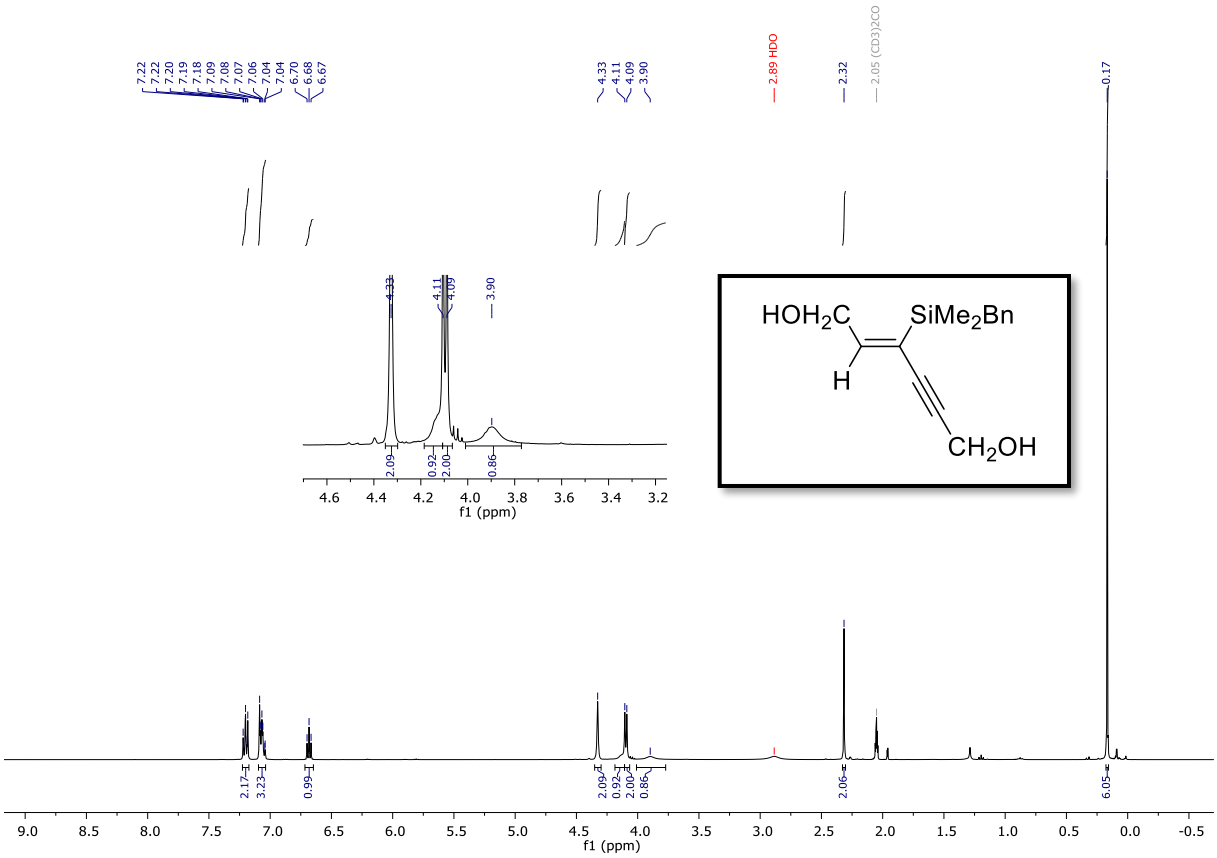
*Wykres Z119. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny (Z)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (**6dm**) oraz (E)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (**7dm**).*



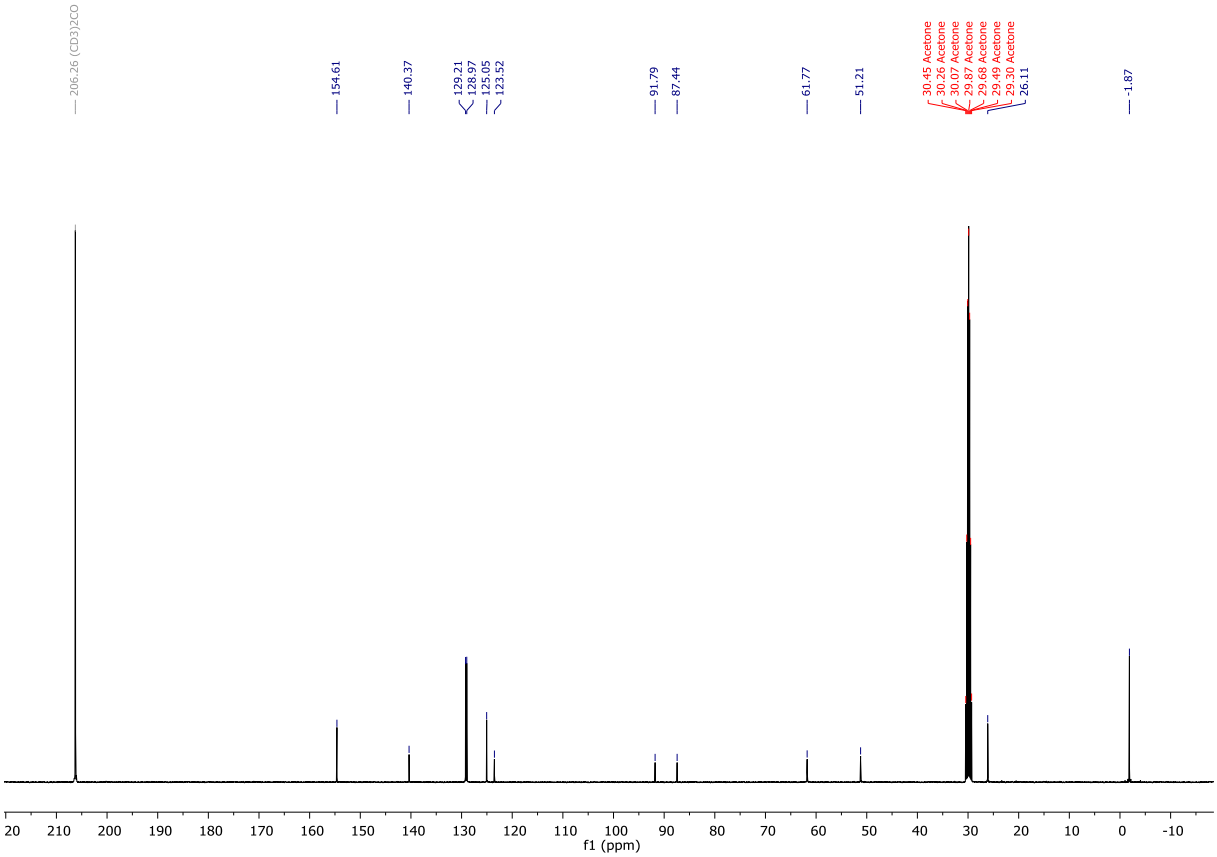
*Wykres Z120. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny (Z)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (**6dm**) oraz (E)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (7**dm**).*



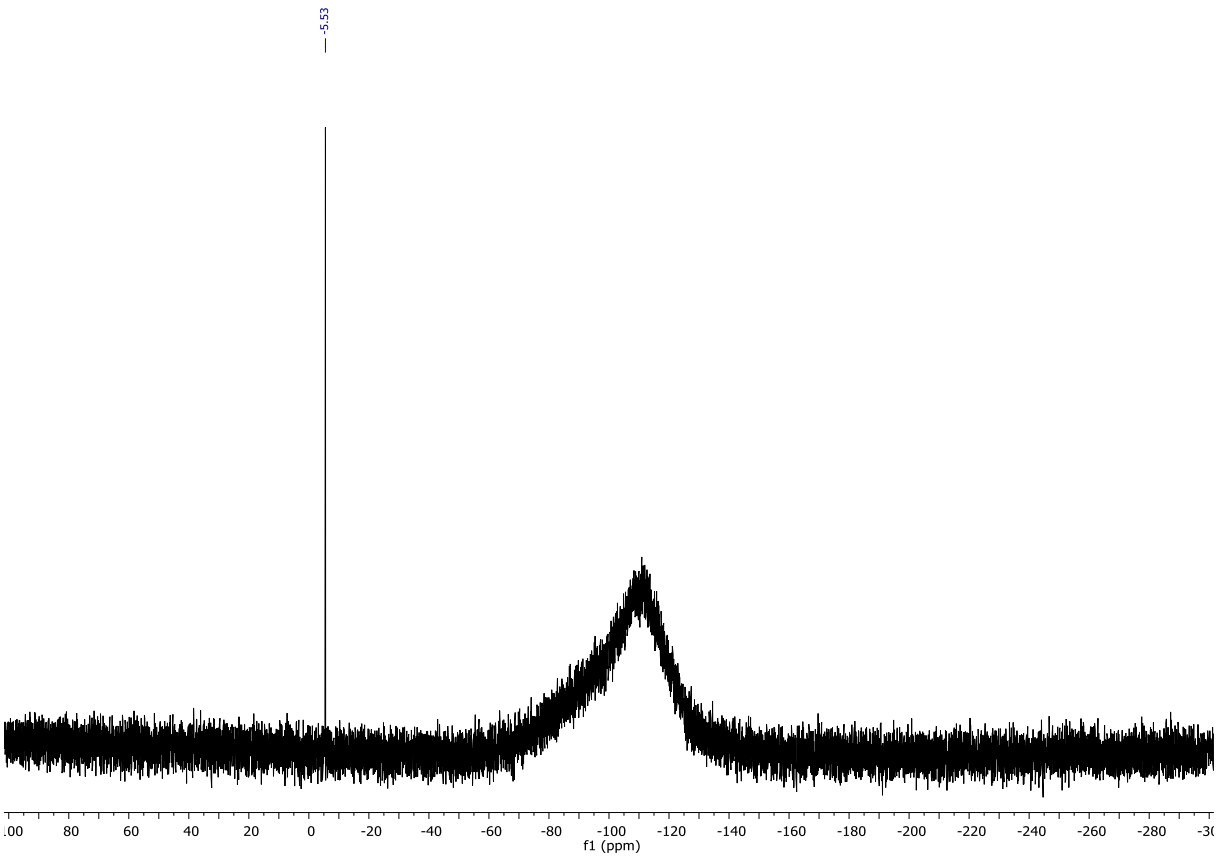
*Wykres Z121. Widmo ^{29}Si NMR mieszaniny (Z)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (**6dm**) oraz (E)-1,4-difenylo-2-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]but-1-en-3-ynu (7**dm**).*



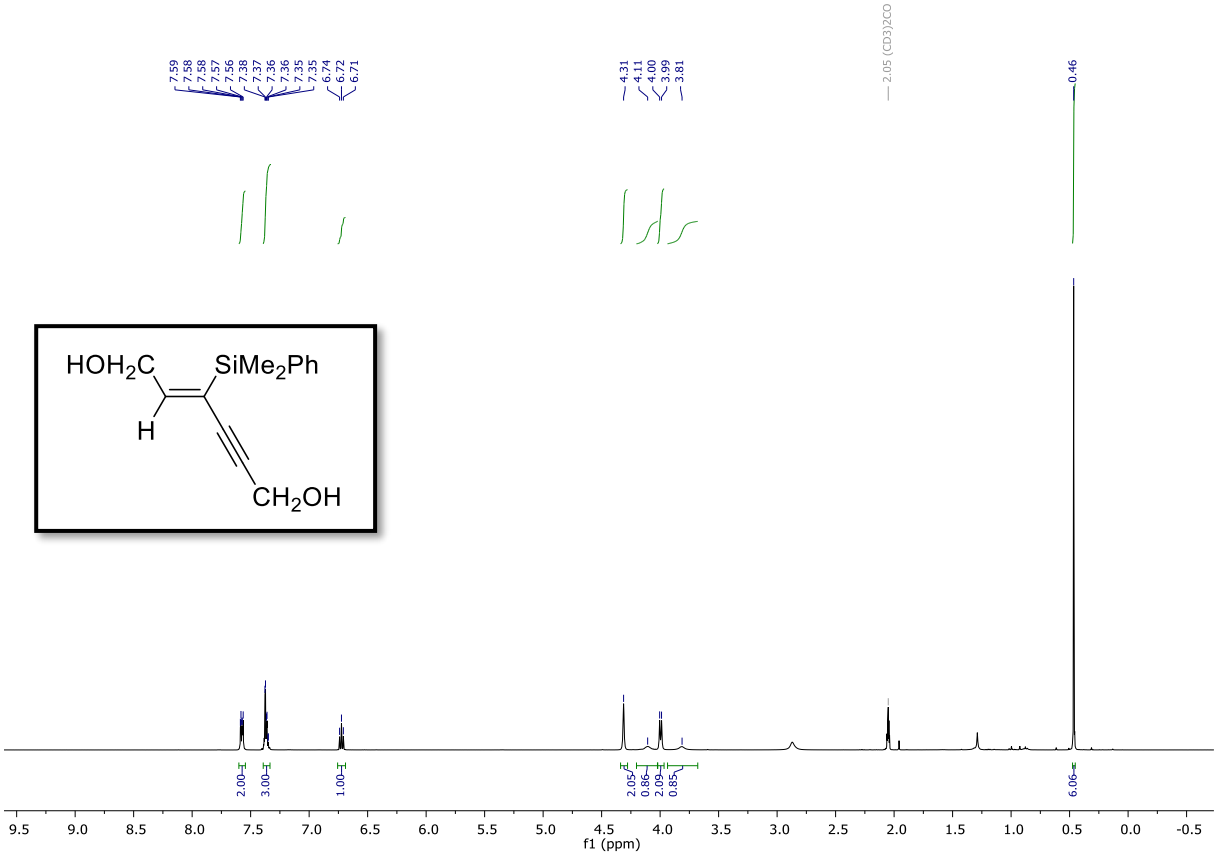
*Wykres Z122. Widmo ^{1}H NMR (Z)-3-(benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6ee**).*



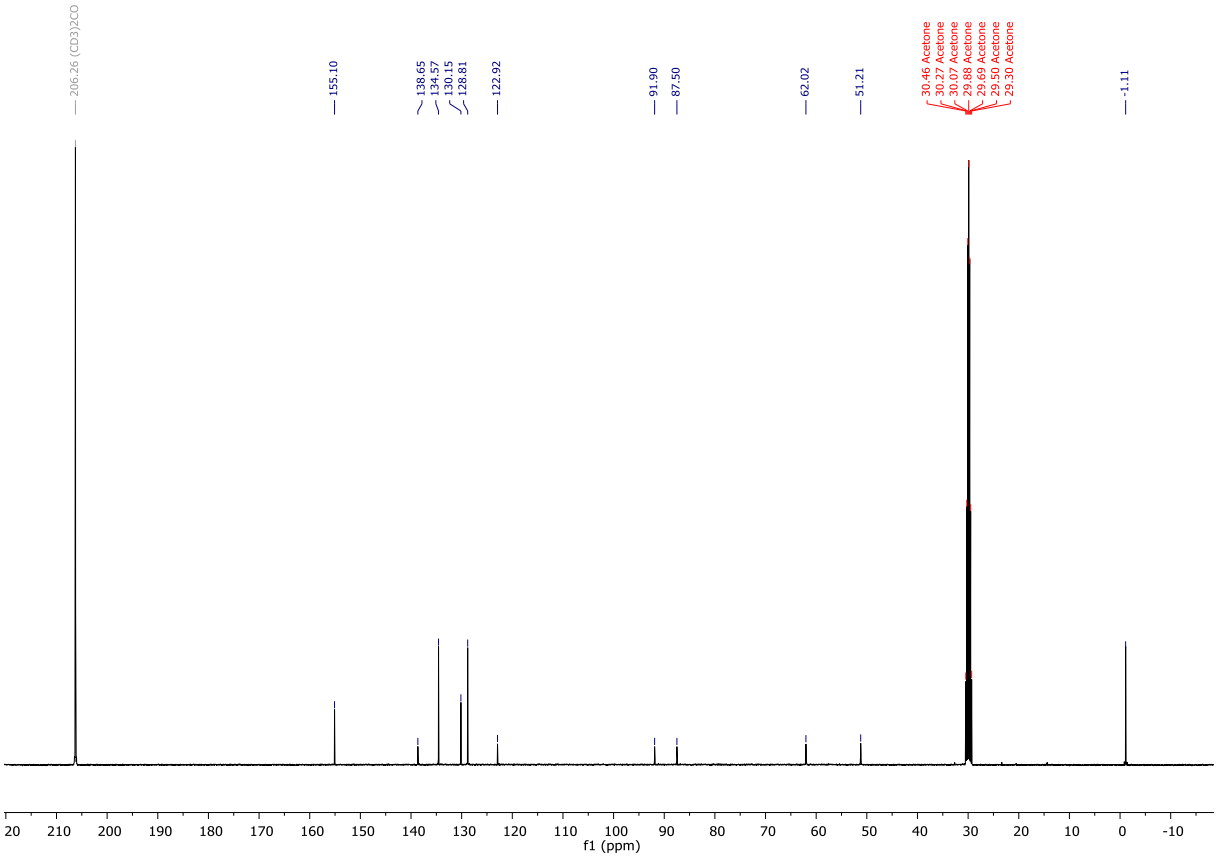
*Wykres Z123. Widmo ^{13}C NMR (Z)-3-(benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6ee**).*



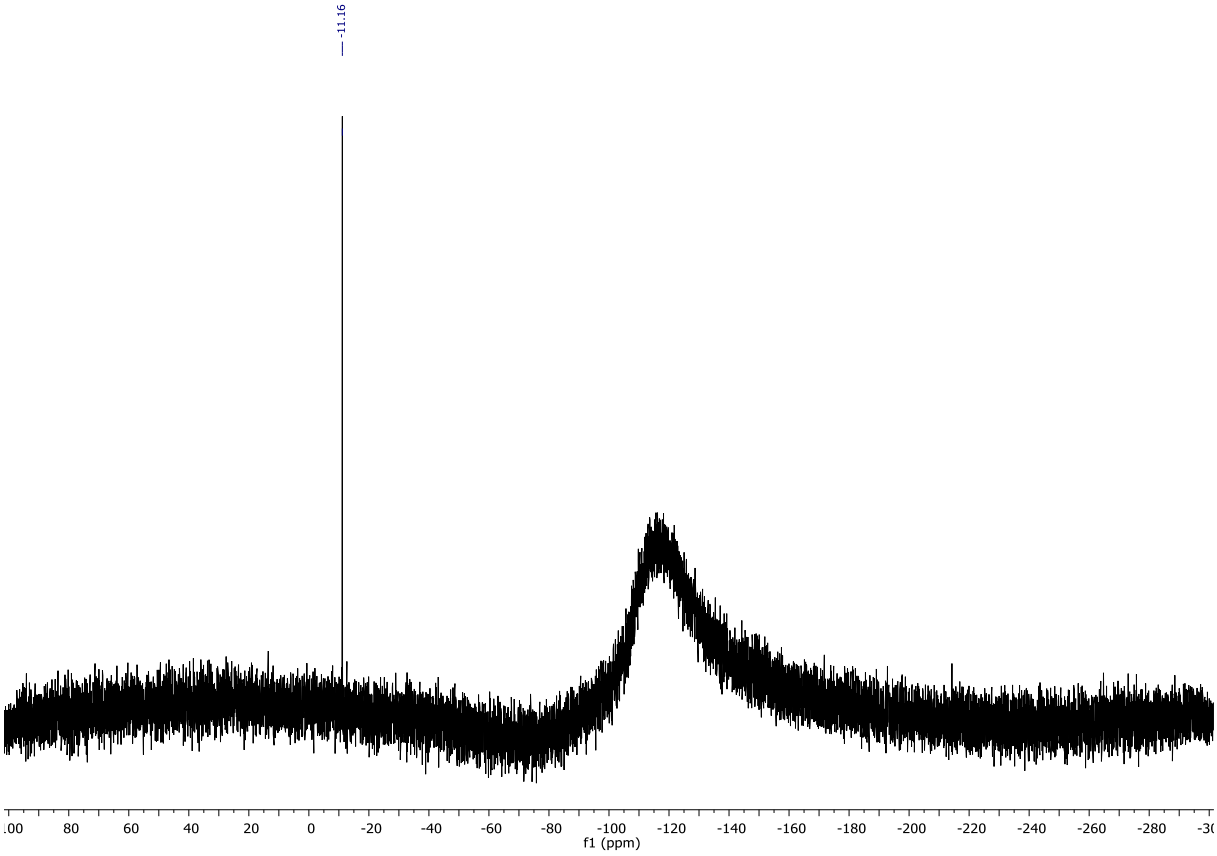
*Wykres Z124. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-3-(benzylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6ee**).*



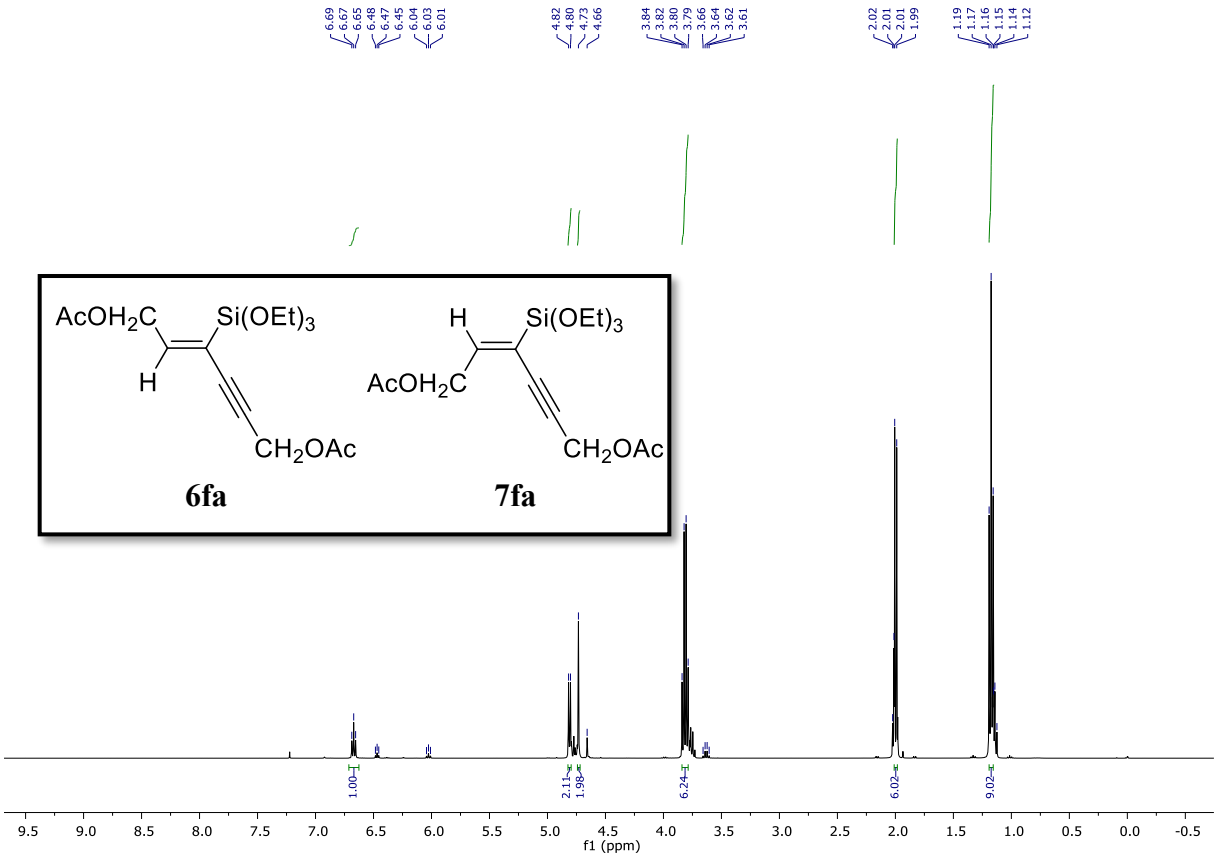
*Wykres Z125. Widmo ^{1}H NMR (Z)-3-(fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6en**).*



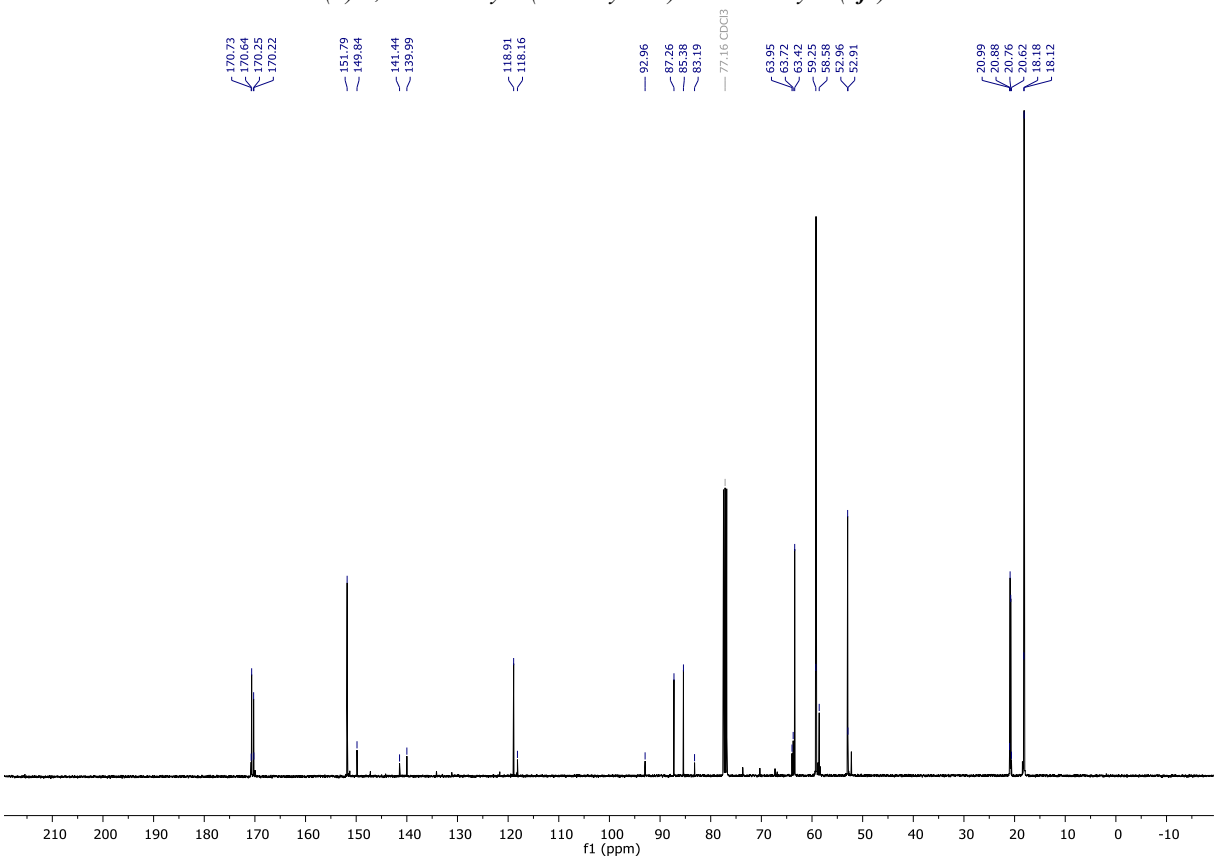
*Wykres Z126. Widmo ^{13}C NMR (Z)-3-(fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6en**).*



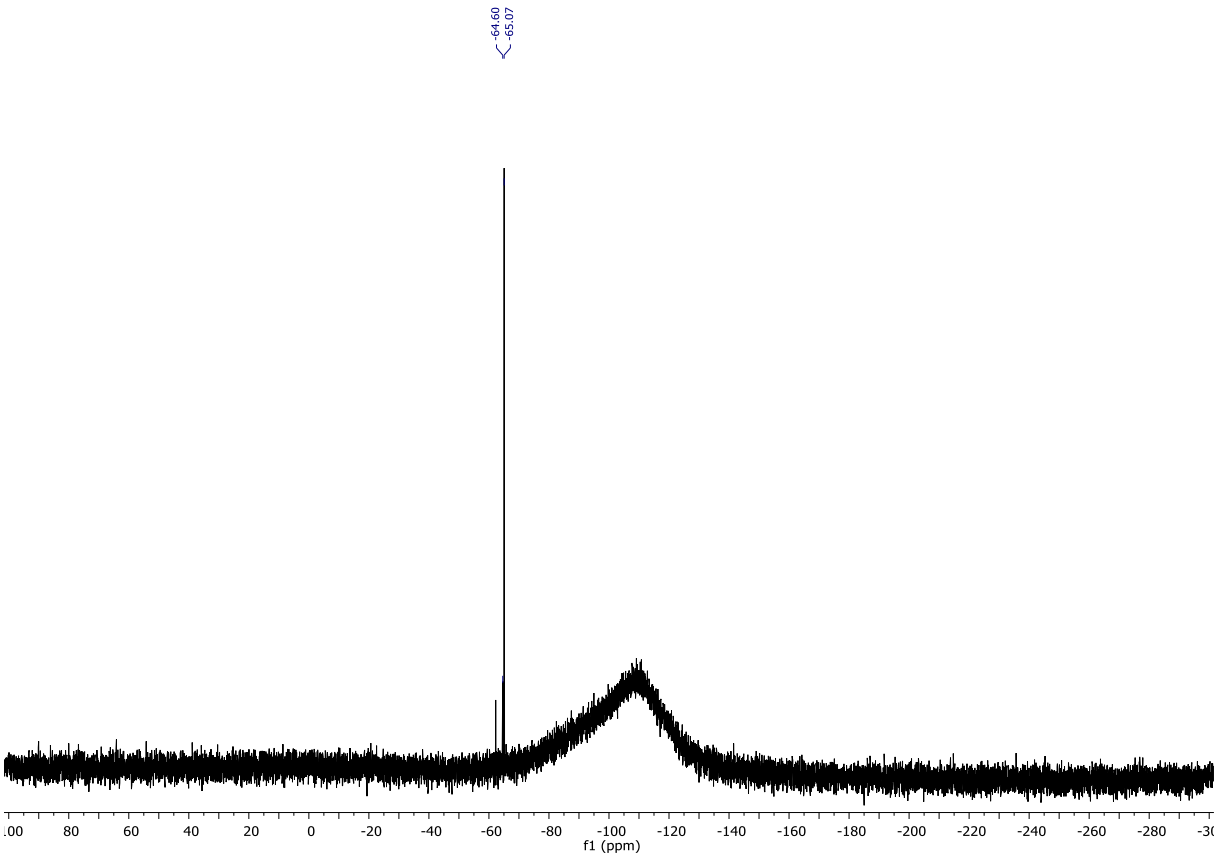
*Wykres Z127. Widmo ^{29}Si NMR (Z)-3-(fenylodimetylosililo)heks-2-en-4-yn-1,6-diolu (**6en**).*



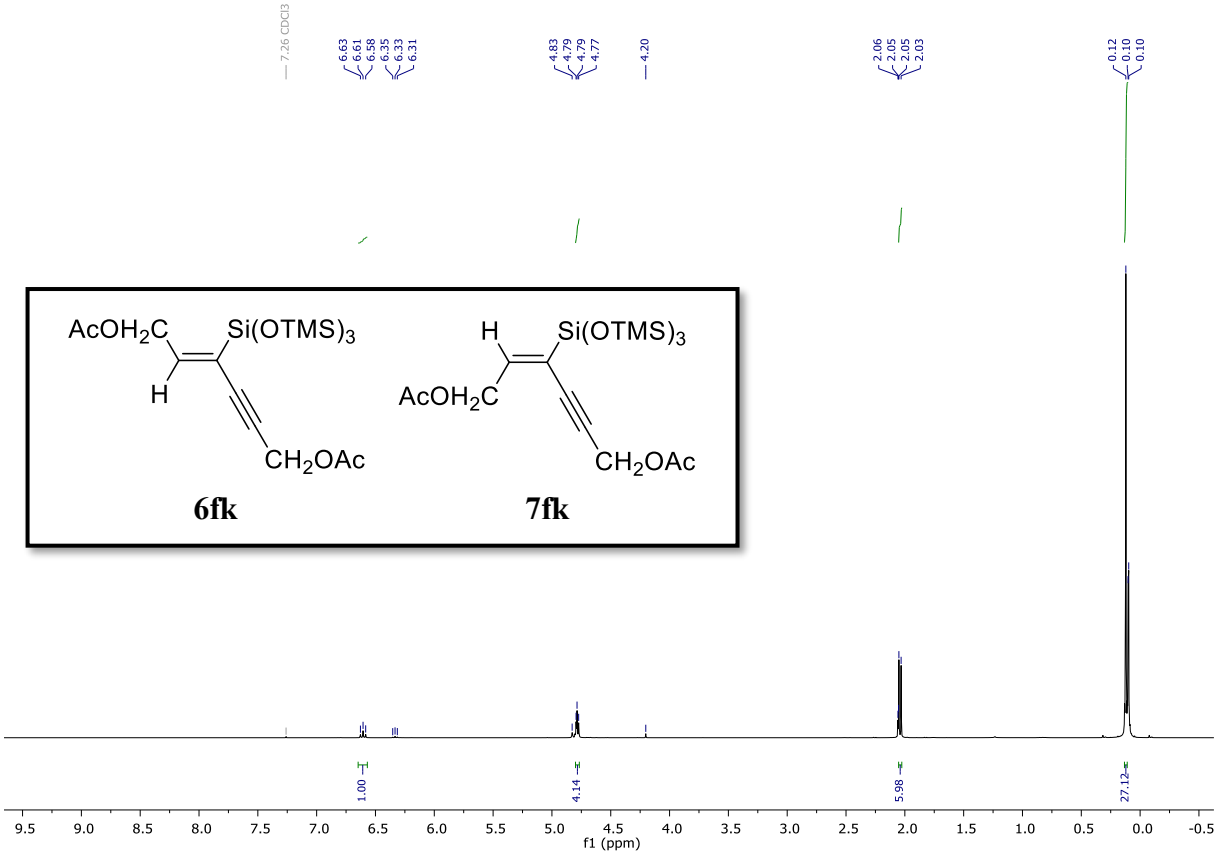
*Wykres Z128. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**6fa**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**7fa**).*



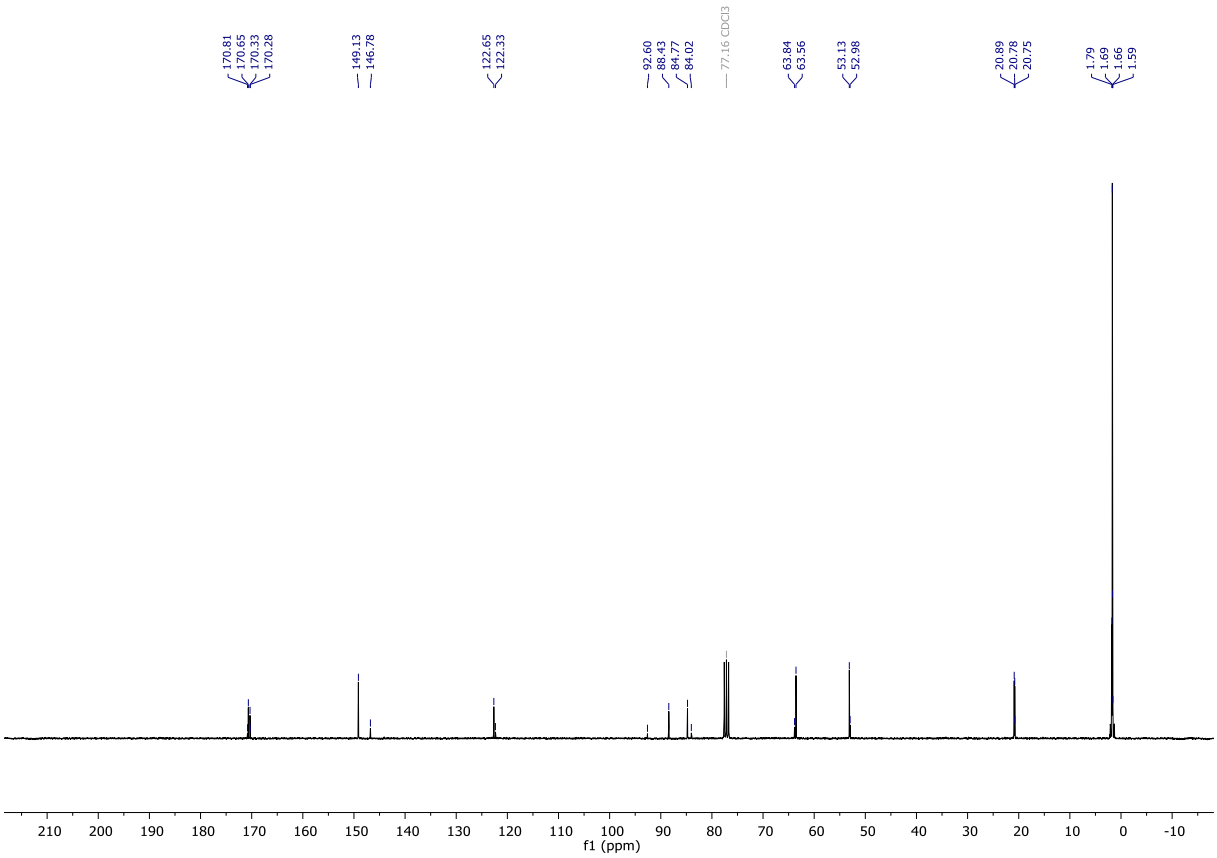
*Wykres Z129. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**6fa**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**7fa**).*



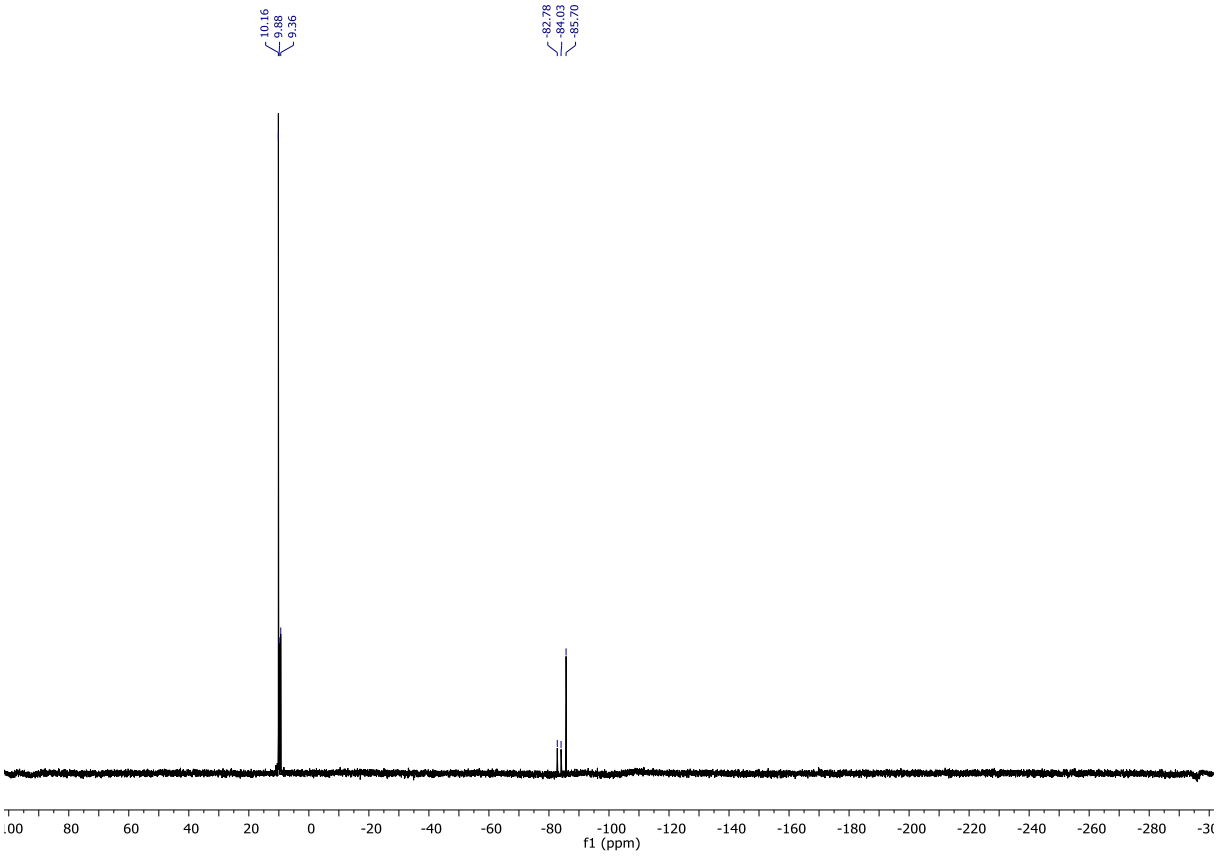
*Wykres Z130. Widmo ^{29}Si NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**6fa**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-(trietoksysililo)heks-2-en-4-ynu (**7fa**).*



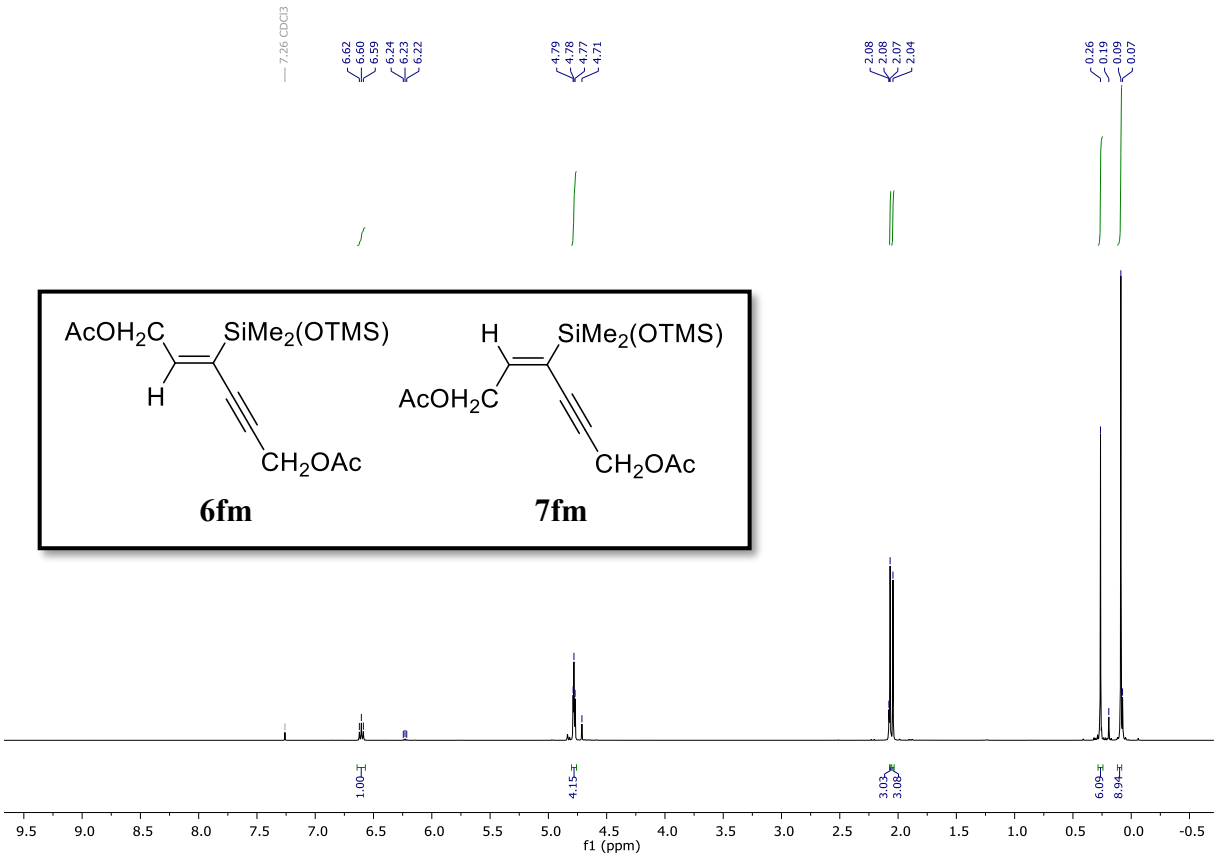
*Wykres Z131. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fk**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fk**).*



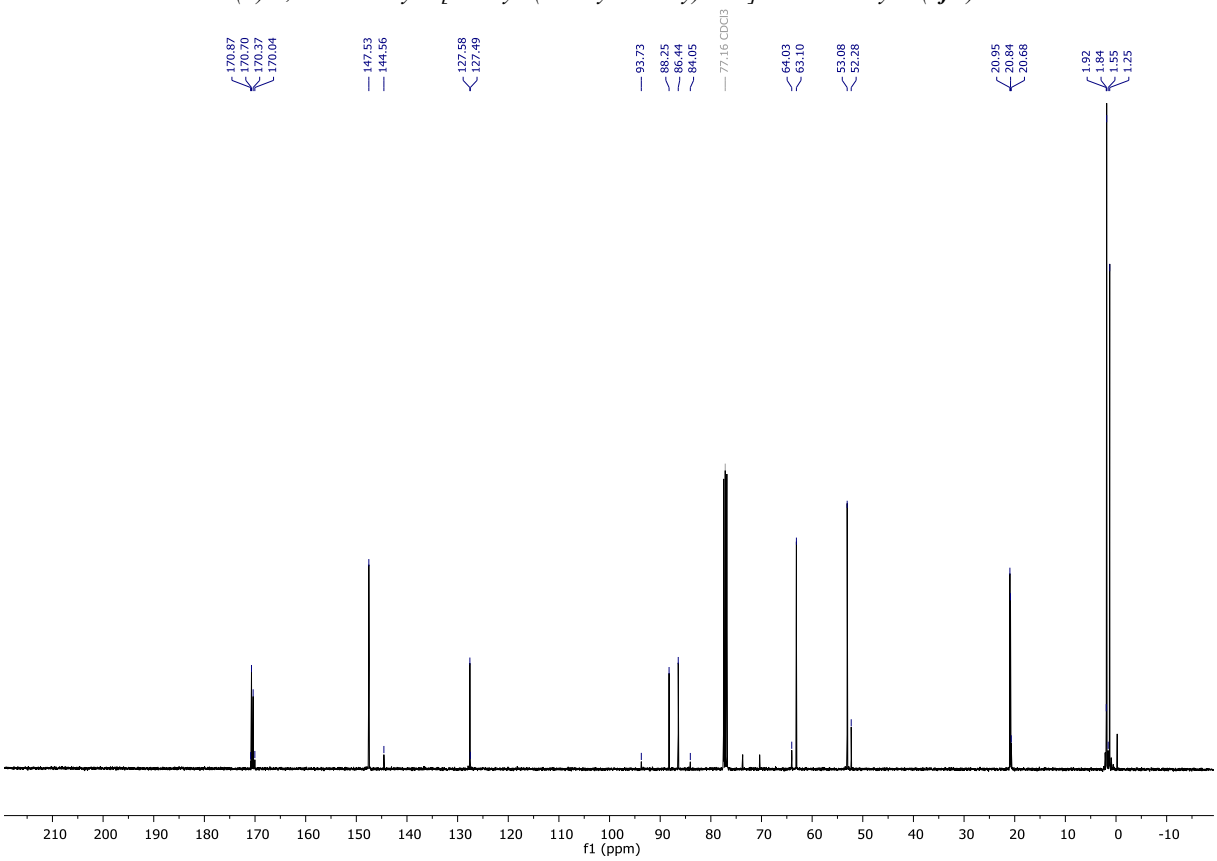
*Wykres Z132. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fk**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fk**).*



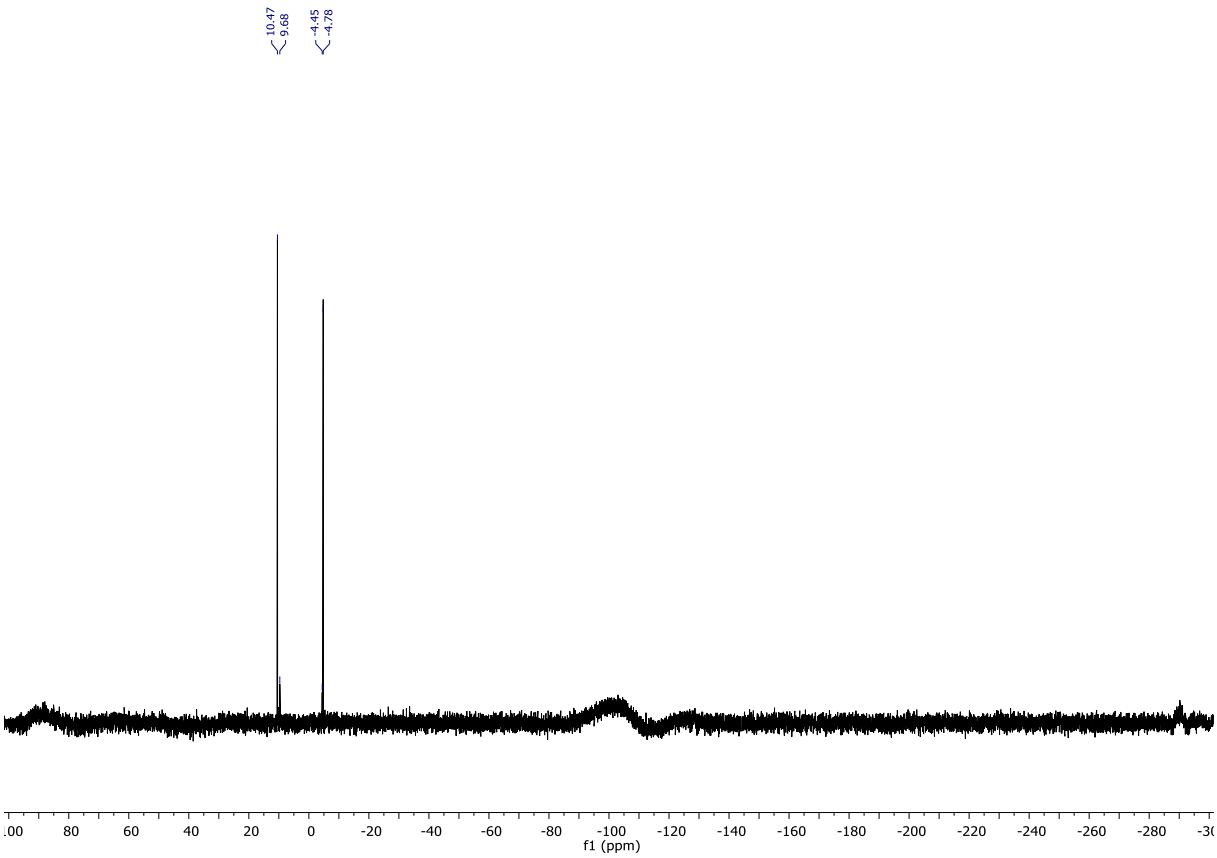
*Wykres Z133. Widmo ^{29}Si NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fk**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[tris(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fk**).*



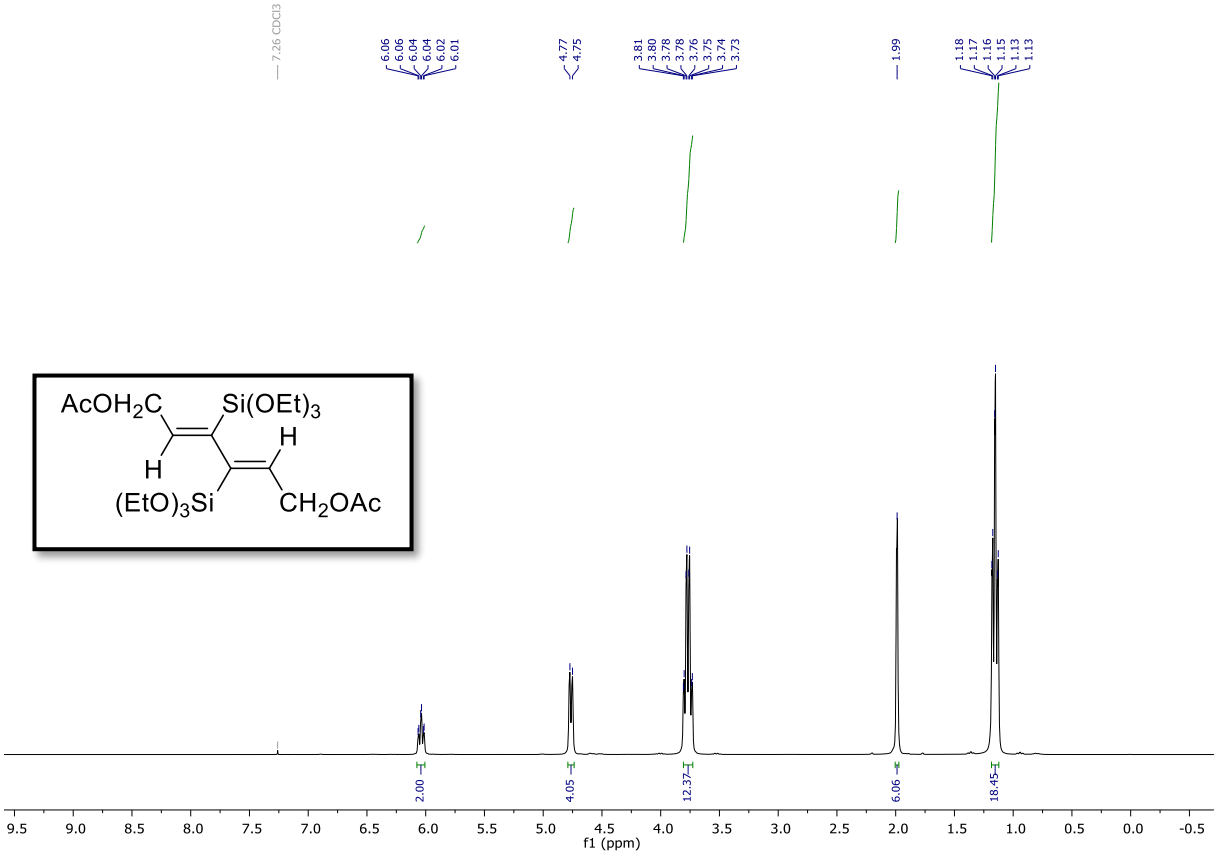
*Wykres Z134. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fm**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fm**).*



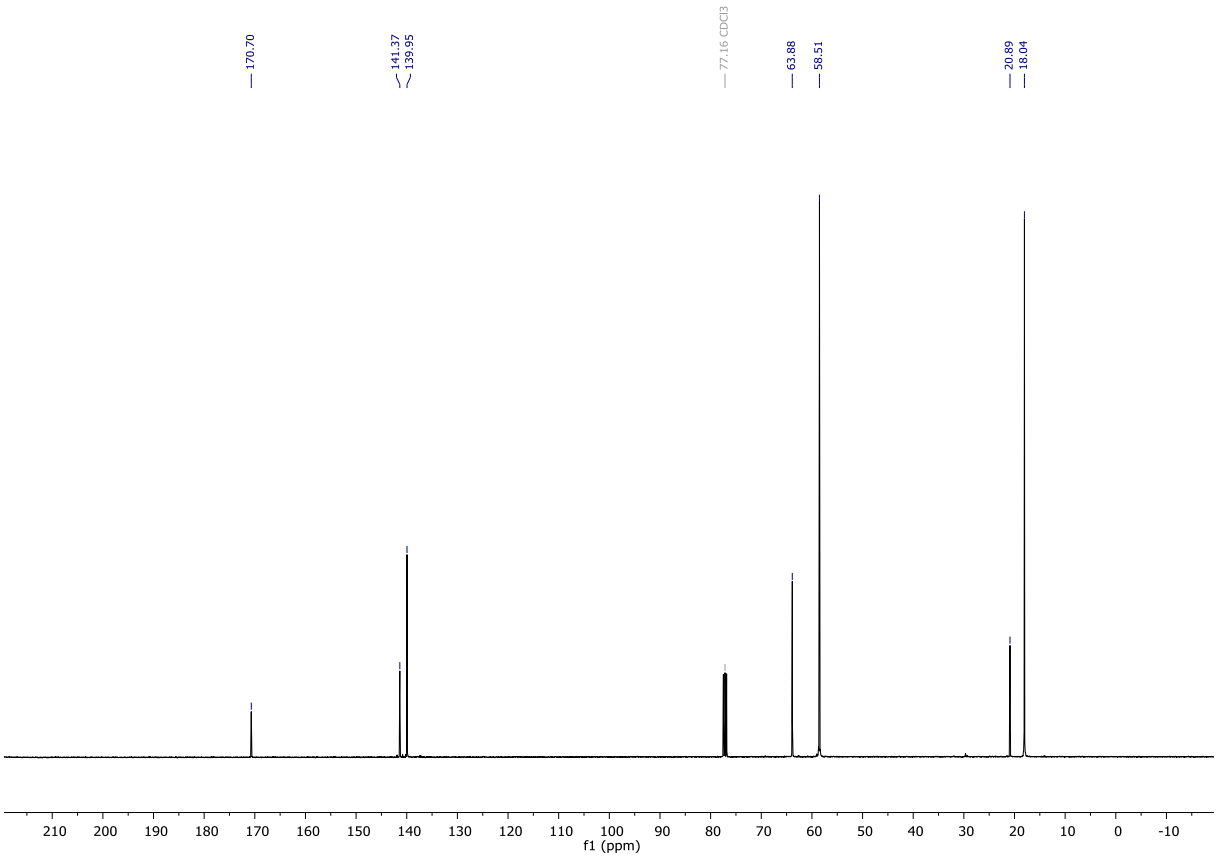
*Wykres Z135. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fm**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fm**).*



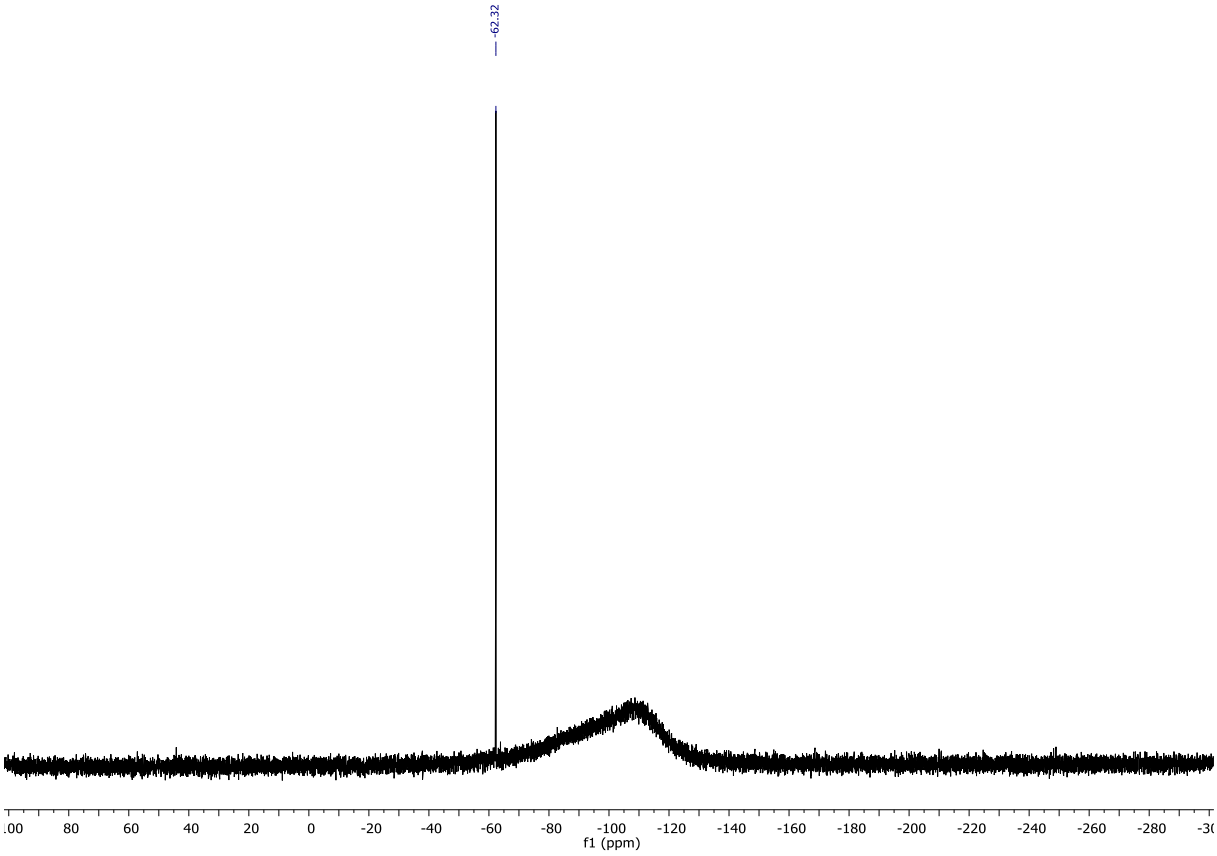
*Wykres Z136. Widmo ^{29}Si NMR mieszaniny (Z)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**6fm**) oraz (E)-1,6-diacetoksy-3-[dimetylo(trimetylosiloksy)sililo]heks-2-en-4-ynu (**7fm**).*



*Wykres Z137. Widmo ^{1}H NMR (Z,Z)-1,6-diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dienu (**6faa**).*



*Wykres Z138. Widmo ^{13}C NMR (Z,Z)-1,6-diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dienu (**6faa**).*



*Wykres Z139. Widmo ^{29}Si NMR (Z,Z)-1,6-diacetoksy-3,4-bis(trietoksysililo)heks-2,4-dienu (**6faa**).*