

Krystian Posala

**NOWE KOMPLEKSY PLATYNY I RUTENU JAKO
EFEKTYWNE KATALIZATORY HYDROSILILOWANIA
OLEFIN**



Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

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

Poznań 2012

Serdecznie dziękuję
Panu Prof. dr hab. Bogdanowi Marcińcowi
za przyjęcie do grupy badawczej, wskazanie ciekawego tematu,
cenne rady, wyrozumiałość i życzliwość
w trakcie realizowania niniejszej pracy

Serdecznie dziękuję
Panu dr Ireneuszowi Kownackiemu
za cenne wskazówki, owocne dyskusje
i pomoc w trakcie realizacji niniejszej pracy

Żonie i Rodzinie
za wiarę we mnie i w moje możliwości

Koleżankom i kolegom z Zakładu Chemii Metaloorganicznej
za życzliwość i okazaną pomoc

Serdecznie dziękuję

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	4
2.1 Kataliza procesów hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel- węgiel.....	4
2.1.1 Hydrosililowanie inicjowane wolnymi rodnikami.....	4
2.1.2 Kataliza nukleofilowo-elektrofilowa.....	5
2.1.3 Metale i katalizatory metaliczne na nośnikach nieorganicznych.....	6
2.1.4 Kompleksy metali przejściowych grup 3-7 jako katalizatory hydrosililowania..	7
2.1.5 Kataliza kompleksami metali przejściowych grup 8-10.....	8
2.1.5.1 Mechanizmy procesu hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel- węgiel w obecności kompleksów metali przejściowych.....	8
2.1.5.2 Hydrosililowanie i dehydrogenujące sililowanie w obecności kompleksów triady żelaza.....	11
2.1.5.3 Kompleksy platyny jako katalizatory hydrosililowania.....	15
2.1.5.3.1 Zastosowanie kompleksów platyny w hydrosililowaniu wiązań podwójnych węgiel-węgiel.....	15
2.1.5.3.2 Zastosowanie kompleksów platyny w hydrosililowaniu wiązań potrójnych węgiel – węgiel.....	18
2.1.5.3.3 Zastosowanie immobilizowanych kompleksów platyny w hydrosililowaniu..	22
2.1.5.4 Kompleksy rutenu jako katalizatory hydrosililowania.....	23
2.1.5.4.1 Kompleksy rutenu jako katalizatory procesu hydrosililowania wiązań podwójnych węgiel-węgiel.....	23
2.1.5.4.2 Zastosowanie związków rutenu w hydrosililowaniu wiązań potrójnych węgiel – węgiel.....	26
2.1.5.5 Kompleksy innych metali grup 8-10 jako katalizatory hydrosililowania.....	30
2.2. Funkcjonalizacja i sieciowanie addycyjne silikonów.....	34
2.2.1 Funkcjonalizacja polimerów krzemoorganicznych.....	34
2.2.2 Sieciowanie silikonów.....	36
2.2.2.1 Sieciowanie addycyjne w obecności kompleksów platyny.....	36
2.2.2.2 Sieciowanie silikonów w obecności kompleksów rutenu.....	40

3. CEL PRACY.....	44
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	45
4.1 Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki.....	45
4.1.1 Związki krzemoorganiczne.....	45
4.1.2 Odczynniki organiczne i fosforoorganiczne.....	45
4.1.3 Odczynniki nieorganiczne.....	47
4.1.4 Sole i związki kompleksowe platyny i rutenu.....	48
4.1.5 Pozostałe materiały.....	49
4.1.6 Gazy.....	49
4.2 Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych.....	49
4.2.1 Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych.....	49
4.2.2 Osuszanie i odtlenianie alkenów.....	50
4.2.3 Osuszanie i odtlenianie eterów.....	50
4.2.4 Osuszanie i odtlenianie alkoholi.....	50
4.2.5 Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników deuterowanych.....	51
4.2.6 Osuszanie i odtlenianie styrenu.....	51
4.2.7 Osuszanie i odtlenianie winylosilanów.....	51
4.2.8 Osuszanie i odtlenianie substratów przeznaczonych do reakcji katalitycznych.....	52
4.3 Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych.....	52
4.3.1 Metody spektroskopowe.....	52
4.3.1.1 Widma NMR.....	52
4.3.1.2 Analiza rentgenograficzna.....	52
4.3.2 Metody chromatograficzne.....	53
4.3.2.1 Chromatografia gazowa.....	53
4.3.2.2 Chromatografia gazowa z detekcją masową.....	53
4.3.2.3 Chromatografia cieczowa.....	54
4.3.3 Analiza elementarna.....	54
4.4 Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego.....	54
4.4.1 Metodyka badań katalitycznych.....	55
4.4.1.1 Metodyka badań katalitycznych w układzie zamkniętym.....	55
4.4.1.2 Metodyka badań katalitycznych w układzie otwartym.....	55

4.4.1.3 Sposób obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji.....	56
4.4.2 Metodyka badań reakcji stechiometrycznych.....	57
4.5 Preparatyka substratów reakcji i kompleksów metali używanych jako katalizatory.....	57
4.5.1 Preparatyka trifenylosilanolanu sodu.....	57
4.5.2 Synteza dietynylo-disiloksanów.....	58
4.5.2.1 Preparatyka 1,3-dietynylo-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanu.....	58
4.5.2.2 Preparatyka 1,3-bis(fenyloetynylo)-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanu.....	59
4.5.2.3 Preparatyka 1,3-bis(<i>tert</i> -butyloetynylo)-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanu.....	59
4.5.2.4 Preparatyka 1,3-bis(trimetylosililoetynylo)-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanu.....	60
4.5.3 Synteza ligandów N-donorowych.....	61
4.5.3.1 Preparatyka 2,6-bis(1-(2,6-diizopropylfenyloimino)etylo)pirydyny.....	61
4.5.3.2 Preparatyka [2-(<i>N,N</i> -dimetylaminometylo)fenylo]litu.....	61
4.5.4 Synteza znanych związków kompleksowych platyny.....	62
4.5.4.1 Preparatyka [PtCl ₂ (cod)].....	62
4.5.4.2 Preparatyka [Pt(cod) ₂].....	63
4.5.4.3 Preparatyka <i>cis</i> -[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂].....	64
4.5.5 Syntezy znanych związków kompleksowych rutenu.....	65
4.5.5.1 Preparatyka [{RuCl ₂ (<i>p</i> -cymen)} ₂].....	65
4.5.5.2 Preparatyka [Ru(cod)(cot)].....	65
4.5.5.3 Preparatyka [RuCl ₂ (py) ₄].....	66
4.5.5.4 Preparatyka <i>trans</i> -[RuCl(MeCN) ₅][RuCl ₄ (MeCN) ₂].....	67
4.6 Reakcje w układach stechiometrycznych.....	67
4.6.1 Reakcja kompleksu [Pt ₃ {O(SiMe ₂ C≡CBu ^t) ₂ } ₂] z HSiMe(OSiMe ₃) ₂	67
4.6.2 Reakcja kompleksu [Pt ₃ {O(SiMe ₂ C≡CBu ^t) ₂ } ₂] z CH ₂ =CHPh.....	68
4.6.3 Reakcja kompleksu [Pt ₃ {O(SiMe ₂ C≡CBu ^t) ₂ } ₂] z HSiMe(OSiMe ₃) ₂ i CH ₂ =CHPh.....	68
5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE.....	69
5.1 Synteza kompleksów platyny.....	69
5.1.1 Synteza siloksyłowych kompleksów platyny(II).....	69
5.1.1.1 Preparatyka <i>cis</i> -[Pt(PPh ₃) ₂ (OSiMe ₃) ₂].....	70
5.1.1.2 Preparatyka <i>cis</i> -[Pt(PPh ₃) ₂ (OSiPh ₃) ₂].....	70
5.1.1.3 Preparatyka [Pt(cod)(OSiPh ₃) ₂].....	71

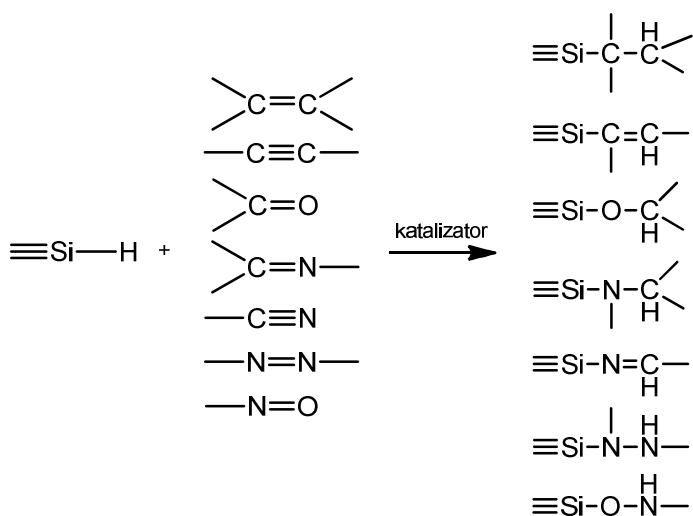
5.1.2 Synteza kompleksów platyny(0) z ligandami dietylo-disiloksanowymi.....	72
5.1.2.1 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2\}_2]$	73
5.1.2.2 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}_2]$	74
5.1.2.3 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2]$	75
5.1.2.4 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2]$	76
5.2 Struktura kompleksu platyny(0) – [bis(1,3- <i>tert</i> -butyloetynylo-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksan)triplatyna(0)] - $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2]$	76
5.3 Synteza związków kompleksowych rutenu.....	78
5.3.1 Synteza związków rutenu(0).....	78
5.3.1.1 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{cot})(\text{VMS-T11})]$	79
5.3.1.2 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{dvtmds})]$	79
5.3.1.3 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{dvtmds})(\text{PPh}_3)_2]$	80
5.3.2 Synteza związków rutenu(II) i (III).....	81
5.3.2.1 Preparatyka $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}(p\text{-cymen})]\text{O}_3\text{SCF}_3$	81
5.3.2.2 Preparatyka $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\text{py})]\text{O}_3\text{SCF}_3$	82
5.3.2.3 Preparatyka $[\text{RuCl}_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$	83
5.3.2.4 Preparatyka $[\text{Ru}\{\kappa\text{C}:\kappa\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$	83
5.3.2.5 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$	84
5.3.2.6 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$	85
5.3.2.7 Preparatyka $[\text{RuCl}(\text{PhCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{PhCN})_2]$	85
5.4 Badania reakcji hydrosililowania związków zawierających wiązania wielokrotne węgiel-węgiel w obecności kompleksów platyny.....	86
5.4.1 Badania reakcji hydrosililowania winylosilanów katalizowanej siloksyłowymi kompleksami platyny(II).....	86
5.4.1.1 Izolacja i analiza produktów reakcji hydrosililowania winylosilanów.....	88
5.4.2 Reakcja hydrosililowania winylosilanów w obecności kompleksów platyny(0).....	88
5.4.3 Reakcje hydrosililowania alkenów katalizowane kompleksami platyny(0).....	91
5.4.3.1 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania 1-heksenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.....	91
5.4.3.2 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania styrenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.....	93
5.4.3.3 Badania reakcji hydrosililowania 1-heksenu w układzie zamkniętym.....	97

5.5 Badania reakcji hydrosililowania winylosilanów w obecności związków kompleksowych rutenu.....	98
5.5.1 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanu w obecności związków rutenu(0).....	98
5.5.2 Badania katalityczne procesu hydrosililowania w obecności kompleksów rutenu(II).....	99
5.5.3 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania w obecności kompleksów rutenu z ligandami N-donorowymi.....	101
5.6 Badania mechanizmu reakcji hydrosililowania katalizowanej kompleksem $[Pt_3\{O(SiMe_2C\equiv C Bu^t)_2\}_2]$ na przykładzie reakcji hydrosililowania styrenu.....	104
5.7 Mechanizm reakcji hydrosililowania olefin w obecności $[Pt_3\{O(SiMe_2C\equiv C Bu^t)_2\}_2]$..	108
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	110
7. LITERATURA.....	113
8. UZUPEŁNIENIE.....	122
9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE ZWIĄZANE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ	124

1. WPROWADZENIE

Odkryta w 1947 roku przez Sommera reakcja przyłączenia wodorosilanów do wiązań wielokrotnych, w oparciu o addycję trichlorosilanu do 1-oktenu prowadzoną w obecności inicjatora wolnorodnikowego – nadtlenku acetylu, zapoczątkowała poszukiwanie nowych metod syntezy połączeń krzem – węgiel. Proces hydrosililowania może zachodzić przy udziale wolnych rodników generowanych w trakcie reakcji, jednak powszechne jest stosowanie katalizatorów: kompleksów metali przejściowych, katalizatorów nukleofilowo-elektrofilowych lub metali szlachetnych naniesionych na nośniki. Reakcja hydrosililowania umożliwia syntezę szerokiej gamy połączeń krzemoorganicznych w wyniku addycji wodorosilanów do związków zawierających wiązania nienasycone: węgiel-węgiel, węgiel-tlen, węgiel-azot, azot-azot i azot-tlen co można zilustrować na Schemacie 1.

Schemat 1: Synteza związków krzemoorganicznych na drodze reakcji hydrosililowania.



Badania prowadzone przez Speiera w latach 50-tych, dotyczące addycji wodorosilanów do terminalnych alkenów przebiegającej w obecności H_2PtCl_6 w 2-propanolu, stanowiły ważny etap rozwoju badań nad wykorzystaniem w procesach katalitycznych związków kompleksowych metali przejściowych i zwiększyły tym samym zainteresowanie reakcją hydrosililowania [1-4]. Pierwsze całościowe opracowanie badań procesów katalitycznych hydrosililowania z uwzględnieniem aspektów katalitycznych i syntetycznych wraz z ich zastosowaniami ukazało się

w 1992 r. w postaci monografii książkowej pod red. Profesora B. Marcińca [1]. Obecnie hydrosililowanie jest szeroko wykorzystywane w syntezie organofunkcyjnych silanów (jak np. γ -podstawionych propylosilanów) i siloksanów, a także stanowi ważną metodę wiązania funkcjonalizowanych poliowodrosiloksanów z poliwinylsiloksanami, w wyniku czego tworzą się trójwymiarowe sieci silikonowe. Ponadto katalityczne hydrosililowanie stosowane w sprzęganiu silanów lub siloksanów z polimerami organicznymi, prowadzi do uzyskania kopolimerów polisiloksanowych i krzemowozmodyfikowanych polimerów, mających zastosowanie jako środki adhezyjne i uszczelniające. Procesy hydrosililowania zwłaszcza wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, prowadzone w ostatnich 20-tu latach, stały się przedmiotem intensywnych badań związanych z otrzymywaniem nowych materiałów polimerowych. W roku 2009 ukazała się obszerna monografia autorstwa Profesora B. Marcińca i współpracowników, dotycząca procesu hydrosililowania i stanowiąca aktualny przegląd literaturowy na temat tej reakcji [2].

Modyfikacja oligo- i polisiloksanów, zawierających wiązania Si-H, prowadzi do szerokiej gamy silikonów stosowanych jako: kleje, spoiwa, powłoki optyczne i dielektryczne, materiały formierskie i odporne na wysokie temperatury. Silikony i σ - π skoniugowane polimery (polisililenowe, poliwinylenowe i poliarylenowe) cieszą się ogromnym zainteresowaniem jako materiały optoelektroniczne. Addycja podstawionych silanów zawierających wiązania Si-H do związków nienasyconych umożliwia syntezę hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych poprzez funkcjonalizację nienasyconych polimerów organicznych lub nanokompozytów opartych na silseskwioksanach, zwiększając ich hydrofilowość lub hydrofobowość. Procesy syntezy polimerów i nanomateriałów, przebiegające w oparciu o reakcję hydrosililowania, zachodzą głównie w obecności kompleksów Pt (katalizatora Karstedta lub innych kompleksów platyny i Pt/C), które charakteryzują się wysoką aktywnością (wysokie wartości TOF (*ang.* Turnover Frequency)), selektywnością i stabilnością chemiczną (wysokie wartości TON (*ang.* Turnover Number)) [5].

Przemysłowa synteza materiałów silikonowych, posiadających określone indywidualne właściwości, wymaga zaprojektowania przebiegu procesu katalitycznego w oparciu o zastosowanie kompleksów metali przejściowych. Istotną wadą procesu homogenicznego, prowadzonego w układach polimerowych w obecności platynowych katalizatorów Karstedta lub Speiera, jest immobilizacja cennych kompleksów metali w produktach sieciowania (gumy i kauczuki silikonowe), co uniemożliwia odzysk

katalizatora po reakcji. W związku z powyższym nieustannie poszukuje się nowych alternatywnych dla platynowych tańszych związków metali szlachetnych, które w sposób wydajny i ekonomiczny umożliwiłyby przeprowadzenie procesów technologicznych.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Kataliza procesów hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel.

Reakcje addycji wiązania Si-H do wiązań nienasyconych mogą zachodzić w obecności inicjatorów wolnych rodników poprzez mechanizm homolityczny, a także przy udziale rozmaitych katalizatorów, do których zalicza się trzeciorzędowe aminy, niektóre kwasy Lewisa, metale osadzone na nośnikach lub zredukowane *in situ* w trakcie reakcji. Największą jednak grupę związków, w obecności których zachodzi proces hydrosililowania, stanowią kompleksy metali grup 8-10 układu okresowego.

2.1.1 Hydrosililowanie inicjowane wolnymi rodnikami.

We wczesnych doniesieniach literaturowych sugerowano, iż proces addycji wodorosilanów do wiązań nienasyconych zachodzi poprzez mechanizm wolnorodnikowy, z powodu stosunkowo niskiej energii wiązania Si-H w porównaniu do wiązania C-H. W związku z tym wiele badań było poświęconych hydrosililowaniu wiązań węgiel – węgiel (C=C i C≡C) inicjowanym przez wolne rodniki generowane w mieszaninie reakcyjnej. W reakcji hydrosililowania wolnorodnikowego generowane są rodniki sililowe $\equiv\text{Si}\cdot$, które otrzymuje się zarówno metodami chemicznymi jak i fizycznymi. Wolnorodnikowa addycja wodorosilanów do związków zawierających wiązania nienasycone zachodzi zawsze niezgodnie z regułą Markownikowa [1,3,4]. Chemiczne wytwarzanie wolnych rodników sililowych polega na termicznym rozszczepieniu wiązania Si-H w silanach lub na ich homolitycznym rozkładzie w obecności inicjatorów wolnorodnikowych, takich jak nadtlenki organiczne oraz związki azowe. Oprócz inicjatorów organicznych popularnym czynnikiem generującym rodniki sililowe jest promieniowanie UV, które stosuje się w obecności sensybilizatorów np. Hg, które są zdolne do przekazania wodorosilanom pochłoniętej energii. Wolne rodniki mogą być także wytwarzane bezpośrednio poprzez homolityczną dysocjację wiązania Si-H w silanie pod wpływem promieniowania γ , emitowanego przez izotop ^{60}Co [1]. Zastosowanie jednocześnie inicjatorów organicznych i promieniowania ultrafioletowego umożliwia prowadzenie reakcji hydrosililowania w niższej temperaturze. W wymienionych warunkach procesowi addycji wiązania Si-H

do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel towarzyszą jednak reakcje uboczne takie jak: substytucja, polimeryzacja, izomeryzacja czy też telomeryzacja olefin, które są przyczyną niskiej selektywności reakcji w kierunku produktów hydrosililowania.

2.1.2 Kataliza nukleofilowo-elektrofilowa.

Większość reakcji substytucji z udziałem wiązania Si-H zachodzi poprzez mechanizm jonowy, związany z nukleofilowym atakiem na atom krzemu lub elektrofilowym na atom wodoru w silanach. Możliwość heterolitycznego rozszczepienia wiązania krzem-wodór wynika z faktu, iż atom krzemu jest mniej elektroujemny od atomu węgla i orbitale d krzemu mogą brać udział w tworzeniu wiązania. Jednakże obecność silnie elektronoakceptorowych podstawników przy krzemie np. atomów chloru, prowadzi do zmniejszenia gęstości elektronowej na atomie centralnym i może odwrócić polaryzację wiązania Si-H szczególnie wobec braku jakiegokolwiek reagenta nukleofilowego ($\text{Cl}_3\text{Si}^\delta - \text{H}^\delta+$). Zróżnicowane właściwości elektronowe wiązania Si-H, w zależności od podstawników na atomie krzemu, umożliwiają przyjęcie dwóch różnych mechanizmów nukleofilowej (zasadowej) addycji wodorosilanów do wiązań nienasyconych węgiel-węgiel w obecności nukleofili, takich jak trzeciorzędowe aminy, fosfiny i arsyny. Hydrosililowanie nukleofilowe jest dominującym mechanizmem podczas addycji trichlorosilanu do pochodnych winylowych. Natomiast podczas addycji dichloro(metylo, fenylo, wodoro)silanu do akrylonitrylu, styrenu, związków alilowych czy też winylotrichlorosilanu większą rolę odgrywa nukleofilowe oddziaływanie trzeciorzędowych amin lub innych reagentów na atom krzemu w wodorosilanie [1,6].

Z mechanistycznego punktu widzenia interesująca wydaje się addycja katalizowana nukleofilowo promowana jednocześnie przez elektrofilowo działające jony metali. Klasycznym przykładem katalizy nukleofilowo-elektrofilowej jest addycja chlorowodorosilanów do alkenów, która zachodzi w obecności soli Cu(II) i/lub Cu(I) oraz trzeciorzędowych amin, np. system Cu_2O -TMEDA katalizuje wyłącznie β -hydrosililowanie akrylanów [7]. W badaniach katalizy nukleofilowo-elektrofilowej wykorzystuje się także inne sole metali np. ZnCl_2 , SnCl_2 , PdCl_2 , NiCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 , AlCl_3 , $\text{M}^+[\text{AlR}_4]^- + \text{MCl}$ (gdzie $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) i związki niemetalu: $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ jako katalizatory elektrofilowe [7,8].

Kataliza nukleofilowo-elektrofilowa stanowiła ważny etap badań nad reakcją hydrosililowania. Nukleofile organiczne charakteryzują się większą aktywnością

i selektywnością, w mniejszym stopniu katalizują reakcje uboczne i telomeryzację w porównaniu z addycją wolnorodnikową, jednak w ich obecności wymagane jest stosowanie również wysokiej temperatury oraz ciśnienia.

2.1.3 Metale i katalizatory metaliczne na nośnikach nieorganicznych.

Kolejną grupą katalizatorów stosowanych w reakcjach hydrosililowania są metale naniesione na nośniki nieorganiczne. W początkowych badaniach tylko katalizator platynowy osadzony na węglu lub krzemionce wykazywał aktywność w addycji trichlorosilanu do etylenu, acetyleny, butadienu, chlorku allilu i fluorku winylidenu. Później, jako katalizatory hydrosililowania stosowano inne metale takie jak: Rh, Ru, Pd, Ni, Ir naniesione zwykle na węgiel aktywny lub inne nośniki: γ - Al_2O_3 , SiO_2 lub CaCO_3 . Obecnie platyna naniesiona na węgiel aktywny (5% wagowych) jest najpopularniejszym i najbardziej efektywnym promotorem poliaddycji i hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel [9]. System Pt/C został opisany jako wydajny katalizator syntezy 3-glicydoksypropylotrialkoksylsilanu oraz hydrosililowania estrów kwasów tłuszczowych trietoksylsilanem i dimetylochlorosilanem [10]. Badania kinetyczne prowadzone w zespole Prof. Marciniaka udowodniły, że hydrosililowanie chlorku allilu trichlorosilanem w obecności tego katalizatora zachodzi zgodnie z mechanizmem Chalka-Harroda [11,12]. Wśród innych przykładów zastosowania katalizatorów metalicznych warto wymienić także układy bimetaliczne (Pt-Cu i Pt-Ru), naniesione na węgiel aktywny o dużej powierzchni właściwej ($1100\text{-}1300\text{m}^2$), które są efektywnymi katalizatorami hydrosililowania chlorku allilu, alkenów i trifluoropropenu [13].

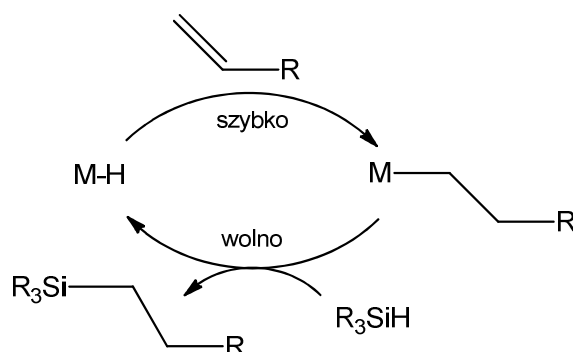
Podobną grupę katalizatorów stanowią metale w formie koloidu osadzone najczęściej *in situ* w warunkach reakcji przy dużym nadmiarze wodorosilanu redukującego odpowiednie wyjściowe sole metalu (głównie Ni, Pt i Pd). Początkowo uważano, iż katalityczna rola kwasu heksachloroplatynowego polega na jego redukcji do koloidalnej platyny, będącej właściwym katalizatorem hydrosililowania [14]. Badania Lewisa udowodniły, że procesy formowania koloidu związane są z obecnością wysoce aktywnych katalizatorów hydrosililowania opartych na kompleksach Pt(0) z olefinami i dienami takich jak: 1,3-diwinylotetrametylodisiloksan i 1,5-cyklooktadien [15-19]. Badania kinetyczne tego procesu ujawniły, iż zachodzi on przy udziale

klasterów metalu i formowanie koloidu związane jest z dezaktywacją całego systemu katalitycznego [20].

2.1.4 Kompleksy metali przejściowych grup 3-7 jako katalizatory hydrosililowania.

Największą grupą katalizatorów hydrosililowania stanowią kompleksy metali przejściowych grup 8-10, jednak wyniki badań z ostatnich 15 lat wykazały, że związki kompleksowe „wczesnych” metali przejściowych również są aktywnymi prekursorami hydrosililowania alkenów i alkinów. W mechanizmie katalizy przy użyciu związków koordynacyjnych metali d^0 elektronowych, zaprezentowanym na Schemacie 2, postuluje się szybką insercję nienasyconego związku do wiązania M-H i powolne utworzenie wiązania Si-C na drodze metatezy związku metalo-alkilowego i silanu [26].

Schemat 2: Mechanizm procesu hydrosililowania alkenów w obecności kompleksów metali grup 3-7.



W latach 90-tych opisano zastosowanie w hydrosililowaniu olefin metallocenowych kompleksów metali grup 3 i 4 np. $[\text{Y}(\text{Cp}^*)_2(\text{CH}_3)(\text{THF})]$ [27], $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (gdzie $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}$) [28], $[\{\text{Nd}(\text{Cp}^*)(\text{H})\}_2]$, $[\text{Nd}(\text{Cp})_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ [29], $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$ [30].

Metallocen cyrkonowy $[\text{Zr}(\text{Cp})_2]$ jest powszechnie wykorzystywanym modelem katalizatora w badaniach eksperymentalnych i teoretycznych. Powszechnie uważa się, że proces addycji zachodzi zgodnie z mechanizmem sprzęgania pomiędzy kompleksem $[\text{Zr}(\text{alken})(\text{Cp})_2]$ i silanem, a nie poprzez insercję alkenu do wiązania Zr-H lub Zr-SiR_3 [31-34].

Najnowsze doniesienia literaturowe przedstawiają zastosowanie kompleksów lantanowców i aktynowców w katalitycznym hydrosililowaniu alkinów i alkenów

[35-36]. Proces hydrosililowania alkenów katalizowany związkami organicznymi aktywnowców przebiega wolniej niż dla organolantanowców typu: $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{R}]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{La}, \text{Lu}$) lub $[\text{Sm}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)(\text{R})]$ ($\text{R}=\text{alkil}$), co jest spowodowane zdolnością lantanowców do tworzenia obu izomerycznych adduktów, podczas gdy aktynowce dają wyłącznie 1,2-addukt. Zastosowanie organoaktynowców jako katalizatorów hydrosililowania jest jednak ograniczone do hydrosililowania wiązań nienasyconych węgiel-węgiel tylko za pomocą monopodstawionego silanu PhSiH_3 . [1,2]

2.1.5 Kataliza kompleksami metali przejściowych grup 8-10.

Katalityczna addycja organicznych i nieorganicznych wodorosilanów do alkenów, aryloalkenów lub ich pochodnych, przebiegająca w obecności kompleksów metali grup 8-10 jest najpopularniejszą obecnie metodą prowadzenia reakcji hydrosililowania. Szczególną rolę w tego typu reakcjach, ze względu na wysoką aktywność i stabilność, pełnią związki koordynacyjne metali przejściowych o konfiguracji d^7 i d^8 np. Pt (II), Pd (II), Co (II), Ni (II), Ir(I), Rh (II) i Ru (I). Pomimo ogromnej popularności kompleksów platyny jako katalizatorów hydrosililowania w wielu przypadkach m. in. addycji do wiązania wielokrotnego węgiel-heteroatom, konieczne jest zastosowanie kompleksów innych metali przejściowych.

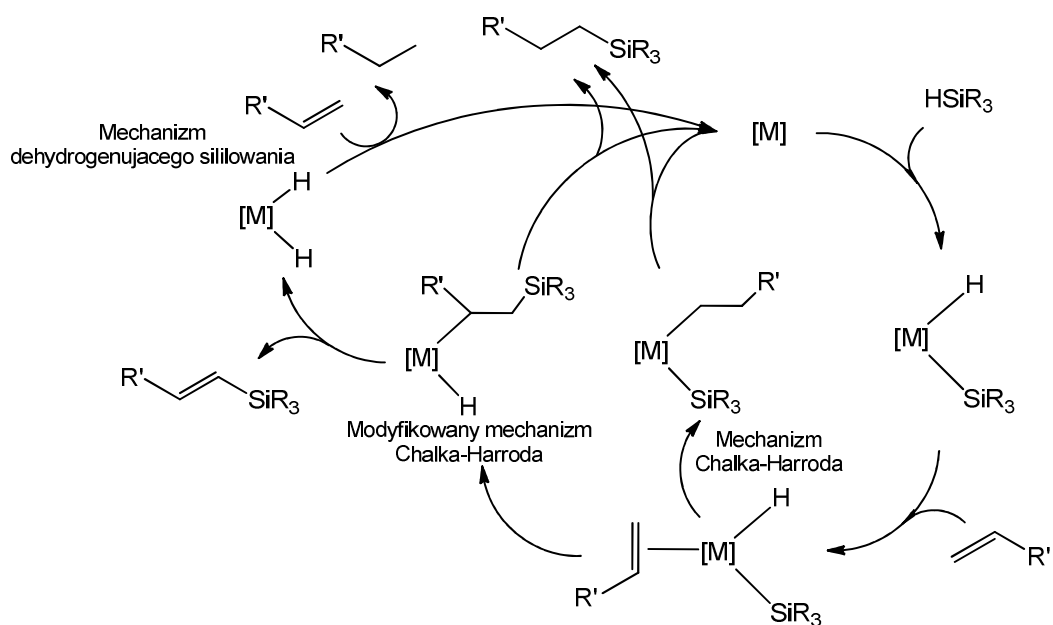
2.1.5.1 Mechanizmy procesu hydrosililowania wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel w obecności kompleksów metali przejściowych.

Pierwszą propozycję wyjaśnienia mechanizmu reakcji hydrosililowania, zachodzącej w obecności kompleksów metali przejściowych opublikowali w 1965 roku Chalk i Harrod, a jako model katalizatora wybrano kwas heksachloroplatynowy [37]. W następnych latach mechanizm ten został wykorzystany także dla wyjaśnienia procesów hydrosililowania innych wiązań nienasyconych, przebiegających w obecności katalizatorów homogenicznych (Schemat 3).

Cykl katalityczny jest zapoczątkowany wytworzeniem aktywnej katalitycznej formy kompleksu metalu przejściowego (zwykle o konfiguracji d^8 lub d^{10}). Wstępnie zachodzi wymiana jednego ze słabiej związanych z centrum metalicznym ligandów (najczęściej cząsteczki rozpuszczalnika) na cząsteczkę alkenu, wskutek czego powstaje bardziej trwały alkenowy kompleks metalu $[\text{M}]$. Koordynacja alkenu jest możliwa

dzięki przeniesieniu gęstości elektronowej z wiązania podwójnego na zhybrydyzowane orbitale dsp^2 metalu i wytworzeniu wiązania zwrotnego pomiędzy zapełnionymi orbitalami d platyny i orbitalami antywiązącymi π^* alkenu. Następnym etapem jest utleniająca addycja tripodstawionego silanu do kompleksu $[M]$ i związane z nią utworzenie wiązań $M-H$ i $M-Si$. Stabilność produktów utleniającej addycji zależy zarówno od natury metalu jak i ligandów. Wzrost σ -zasadowości lub obniżenie π -kwasowości ligandów w znacznym stopniu ułatwia utlenianie poprzez obniżenie wartości energii promocji atomu metalu. W wyniku kolejnego etapu, który jest uważany za kluczowy proces mechanizmu, *cis*-insercji olefiny (przegrupowania $\pi-\sigma$) do wiązania $M-H$ powstaje kompleks siliowo-alkilowy, który przy nadmiarze olefiny ulega redukującej eliminacji, co prowadzi do regeneracji wyjściowego aktywnego kompleksu metalu i utworzenia produktu reakcji. W celu wyjaśnienia powstawania nienasyconych produktów (winylosilanów) w procesie hydrosililowania zaproponowano modyfikację pierwotnego mechanizmu poprzez wprowadzenie w kluczowym etapie możliwości insercji alkenu do wiązania $M-Si$, poprzedzającą redukującą eliminację alkenylosilanu (modyfikowany mechanizm Chalka-Harroda) [38].

Schemat 3: Mechanizm hydrosililowania wg. Chalka-Harroda, modyfikowany mechanizm Chalka-Harroda i mechanizm dehydrogenującego sililowania.

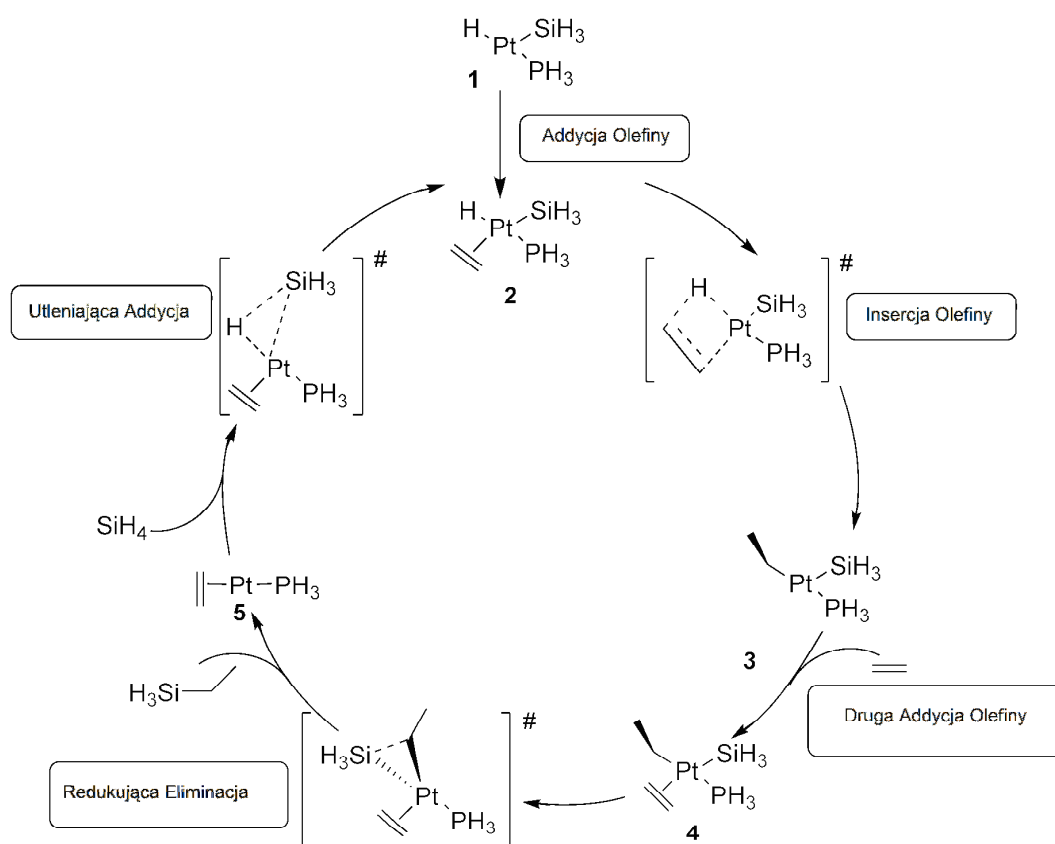


Szczegółowe badania kwantowo-mechaniczne dotyczące hydrosililowania etylenu katalizowanego kompleksem platyny $[Pt(PH_3)_2]$ dowiodły, że mechanizm

Chalka-Harroda jest bardziej preferowany z powodu niższej o ok. 13 kcal/mol bariery energetycznej w kluczowym etapie decydującym o szybkości reakcji – izomeryzacji silylo-alkilowego kompleksu platyny utworzonego przez insercję etylenu do wiązania Pt-H [39-44].

Według Tsipisa czynnikiem determinującym szybkość reakcji hydrosilylowania alkenów jest redukująca eliminacja alkilosilanu. W tej propozycji cykl katalityczny składa się z kilku etapów: koordynacji etylenu do monomerycznego kompleksu $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PH}_3)(\text{SiH}_3)]$ w pozycji trans do liganda silylowego, insercji olefiny do wiązania Pt-H w celu utworzenia 14-elektronowego koordynacyjnie nienasyconego związku pośredniego Pt-alkil, przyłączenia kolejnej cząsteczki etylenu i wytworzenia 16-elektronowego kompleksu Pt(II) (Schemat 4, kompleks 4) oraz eliminacji produktu – etylosilanu, która zachodzi ze względnie niską barierą energetyczną wynoszącą ok. 16,5 kcal/mol [45]. W ostatnim etapie w wyniku utleniającej addycji silanu do kompleksu 5 następuje odtworzenie wyjściowego katalizatora.

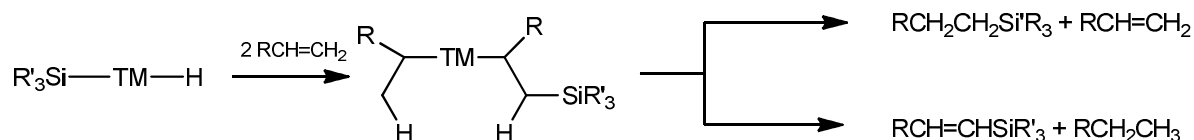
Schemat 4: Mechanizm hydrosilylowania wg Tsipisa.



2.1.5.2 Hydrosililowanie i dehydrogenujące sililowanie w obecności kompleksów triady żelaza.

Addycji wodorosilanów do alkenów, przebiegającej w obecności kompleksów metali triady żelaza (gł. Ru), towarzyszą również reakcje uboczne, którym ulegają oba substraty. Można wśród nich wymienić: izomeryzację, oligomeryzację, polimeryzację i uwodornienie alkenów oraz redystrybucję i odwodornienie wodorosilanów [1-3, 46]. Kolejnym istotnym procesem ubocznym jest dehydrogenujące sililowanie, prowadzące do powstania alkenylosilanów. Kompleksy rutenu mogą katalizować jednocześnie oba procesy (hydrosililowania i dehydrogenującego sililowania), a kluczowym etapem tych dwóch alternatywnych reakcji jest β -transfer atomu wodoru z dwóch ligandów: σ -alkilowego lub σ -sililoalkilowego, obecnych w sferze koordynacyjnej metalu [TM] (Schemat 5).

Schemat 5: Reakcja dehydrogenującego sililowania w obecności kompleksów triady żelaza.



Migracyjna insercja alkenu do wiązania M-Si jest głównym etapem dehydrogenującego sililowania, zachodzącego w obecności kompleksów metali przejściowych. W większości opisanych przykładów grupa R zawiera podstawnik elektronoakceptorowy, taki jak: styren i jego pochodne, winylotripodstawione silany lub trifluoropropen. Wszystkie wymienione olefiny ulegają reakcji dehydrogenującego sililowania z trzeciorzędowymi silanami, w wyniku czego tworzą się odpowiednie alkenylosilany. Proces dehydrogenującego sililowania zachodzi najczęściej w obecności kompleksów metali triady żelaza i kobaltu, ale katalizują go także niektóre związki Ni, Pt, Pd oraz kompleksy wczesnych metali przejściowych tj. Ti, Zr, Hf.

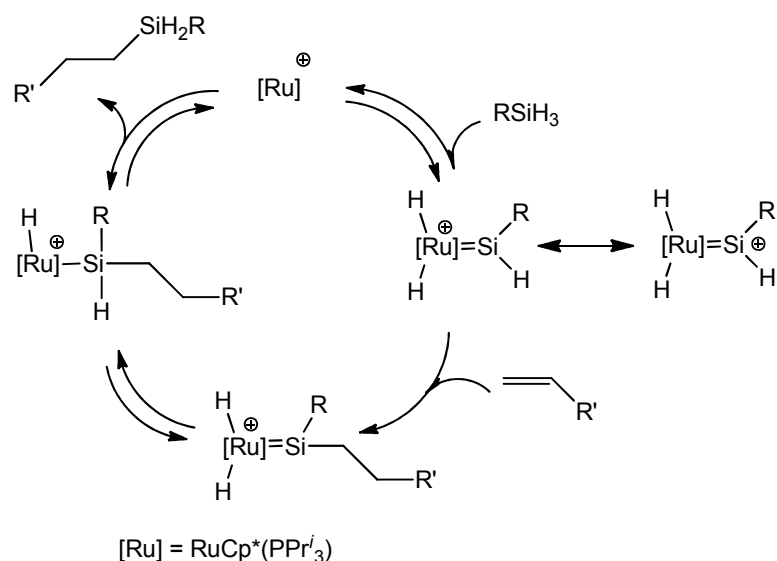
Cykle Chalka-Harroda i modyfikowany Chalka-Harroda są najbardziej powszechnymi mechanizmami opisywanymi w literaturze, które wyjaśniają katalizę

procesu hydrosililowania alkenów związkami kompleksowymi grup 8-10 metali przejściowych (Schemat 3).

Wymienione mechanizmy zakładają początkową utleniającą addycję wiązania Si-H wodorosilanu do centrum metalu przejściowego. W mechanizmie Chalka-Harroda kolejnym etapem jest insercja wiązania C=C funkcjonalizowanego substratu do wiązania M-H, podczas gdy w drugiej propozycji insercja olefiny zachodzi do wiązania M-Si. Ostatnim etapem cyklu katalitycznego, w obydwu przypadkach, jest redukująca eliminacja produktu hydrosililowania.

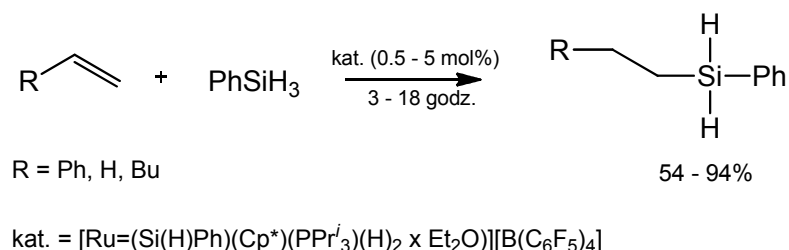
Alternatywną propozycją do mechanizmu Chalka-Harroda jest mechanizm metatetyczny, który opisuje katalizę procesu hydrosililowania katalizatorami „wczesnych” metali przejściowych, ale może on służyć również jako podstawa opisu aktywności kompleksów „późnych” metali przejściowych. W 2003 roku Tilley i Glaser, w oparciu o wyniki badań hydrosililowania alkenów monoarylo- i monoalkilosilanami (np. PhSiH_3 (Schemat 7) lub $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiH}_3$) prowadzonych w obecności sililenowego kompleksu rutenu $[\text{Ru}=(\text{Si}(\text{H})\text{Ph})(\text{Cp}^*)(\text{PPr}^i_3)(\text{H})_2\text{xEt}_2\text{O})]-[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, zaproponowali mechanizm hydrosililowania, który w początkowym etapie zakłada aktywację dwóch wiązań Si-H w cząsteczce silanu, utworzenie sililenowego związku pośredniego $[\text{M}^\oplus=\text{Si}(\text{R})(\text{H})]$, a następnie bezpośrednią addycję wiązania Si-H z liganda sililenowego do alkenu i utworzenie wiązania Si-C. Migracja atomów wodoru z centrum metalu do atomu krzemu umożliwia redukującą eliminację końcowego produktu i odtworzenie katalizatora [47-48] (Schemat 6).

Schemat 6: Mechanizm hydrosililowania wg Glasera-Tilleya.



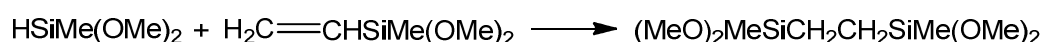
Wykorzystując metodę DFT w badaniach teoretycznych, dotyczących reakcji hydrosililowania alkenów w obecności modelowego związku $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{H})_2(\text{PH}_3)(\text{SiH}_2)]^+$, Beddie i Hall, a także Bohme [49-50] wykazali, iż propozycja Glasera-Tilleya jest dla reakcji hydrosililowania preferowana energetycznie, ponieważ największa bariera energetyczna stanu przejściowego w mechanizmie Tilleya jest o ok. 8 kcal/mol niższa niż dla dotychczas uznawanych dróg procesu (mechanizmy Chalka-Harroda i modyfikowany Chalka-Harroda). Niestety mechanizm Glasera-Tilleya opisuje zastosowanie w hydrosililowaniu alkenów tylko pierwszorzędowych silanów RSiH_3 , których obecność jest niezbędna do wytworzenia pośredniego sililenowo-wodorkowego kompleksu rutenu i dlatego nie może być stosowany w opisie mechanistycznym przemysłowej produkcji związków krzemoorganicznych, opartym na reakcjach tripodstawionych i dipodstawionych silanów.

Schemat 7: Hydrosililowanie alkenów fenylosilanem w obecności $[\text{Ru}=(\text{Si}(\text{H})\text{Ph})(\text{Cp}^*)(\text{PPr}^i_3)(\text{H})_2 \times \text{Et}_2\text{O})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.



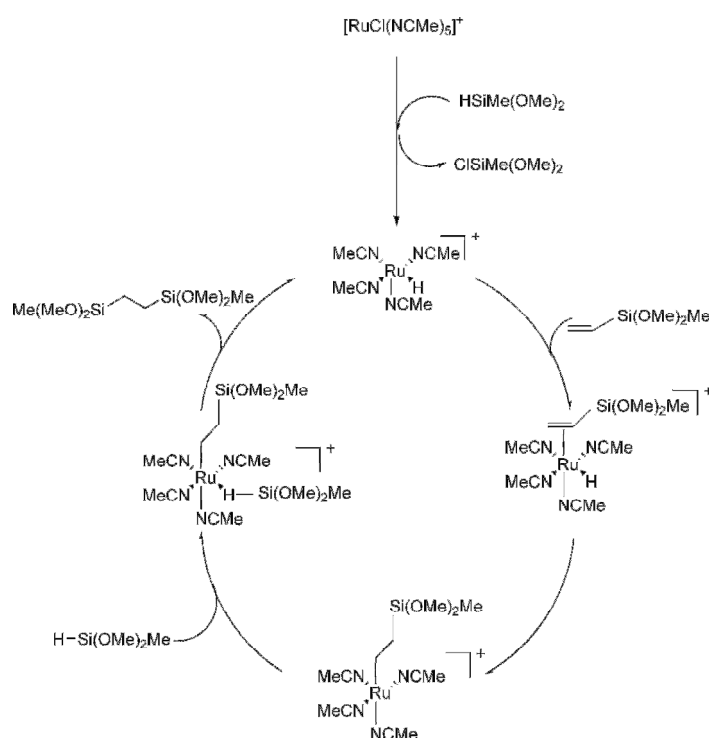
Tuttle, Thiel i Weis opublikowali w ciągu ostatnich lat kilka prac zawierających wyniki badań DFT nad hydrosililowaniem alkenów prowadzonym w obecności trzech chlorkowych prekursorów rutenu: $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_5]^+$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})\}_2]$ [51-53]. Autorzy skupili swoją uwagę na reakcji hydrosililowania dimetoksymetylowinylosilanu dimetoksymetylowodorosilanem (Schemat 8) i zaobserwowali, iż w obecności tych prekursorów addycja wodorosilanów do olefin zachodzi według mechanizmu metatetycznego.

Schemat 8: Hydrosililowanie dimetoksymetylowinylosilanu.



W grupie Weisa opisano syntezę i zastosowanie kompleksu o budowie jonowej $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_5]^+[\text{RuCl}_4(\text{NCMe})_2]^-$ [51], jako potencjalnego katalizatora hydrosililowania winylosilanów. W celu uzyskania aktywnej katalitycznie formy związku koordynacyjnego rutenu, kationowy prekursor musi przejść kilka przemian związanych z podstawieniem liganda chlorkowego w oktaedrycznym kationie $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_5]^+$ ligandem hydrydowym (Schemat 9). Wodorkowy kompleks rutenu o geometrii piramidy tetragonalnej jest rzeczywistym katalizatorem. W wyniku π -koordynacji cząsteczki winylosilanu do hydrydowego kompleksu rutenu(II) powstaje oktaedryczny kation $[\text{RuH}(\text{MeCN})_4(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_2\text{Me})]^+$. Kolejnym etapem mechanizmu jest transfer liganda wodorkowego do α -atomu węgla w olefinie, połączony z utworzeniem kompleksu karbylowego. W następnym kroku, w wyniku koordynacji wodorosilanu do centrum metalu, następuje utworzenie produktu reakcji na drodze metatezy i regeneracja katalizatora reakcji.

Schemat 9: Mechanizm hydrosililowania w obecności $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_5]^+[\text{RuCl}_4(\text{NCMe})_2]^-$.

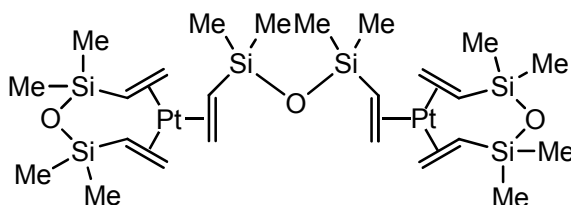


2.1.5.3 Kompleksy platyny jako katalizatory hydrosililowania.

2.1.5.3.1 Zastosowanie kompleksów platyny w hydrosililowaniu wiązań podwójnych węgiel – węgiel.

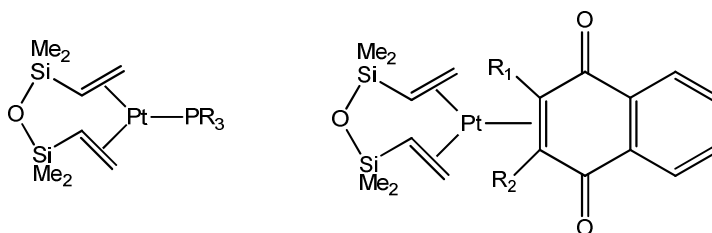
Rozwój badań nad nowymi kompleksami metali spowodował odkrycie w 1973 roku przez Karstedta związku platyny(0) z ligandami diwinylosiloksanowymi, który dzięki wysokiej aktywności katalitycznej oraz dobrej rozpuszczalności w układach polisiloksanowych stał się najpowszechniej wykorzystywanym katalizatorem w procesach przemysłowych [2].

Rysunek 1: Katalizator Karstedta.



Od lat 80-tych zsyntezowano szereg różnorodnych kompleksów Pt(0) i Pt(II), które z powodzeniem stosowano jako katalizatory reakcji hydrosililowania. Jako przykłady mogą służyć związki platyny z takimi ligandami jak: nienasycone drugo- i trzeciorzędowe alkohole, alkadieny, 1,5-cyklooktadien, winylonorbornen czy chinony [54, 56-58]. Wiele kompleksów platyny(0) otrzymano także jako pochodne katalizatora Karstedta poprzez wymianę liganda siloksanowego na ligandy fosfinowe i chinonowe [54-55].

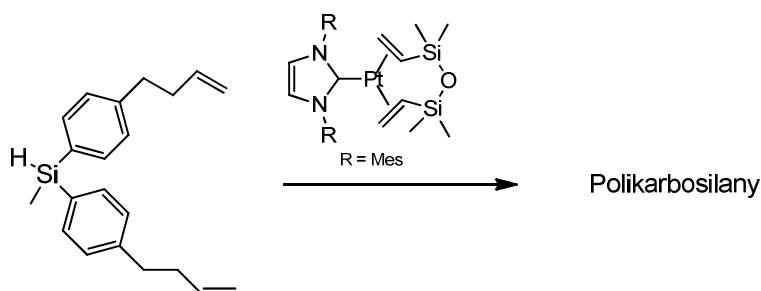
Rysunek 2. Fosfinowe i chinonowe kompleksy platyny(0).



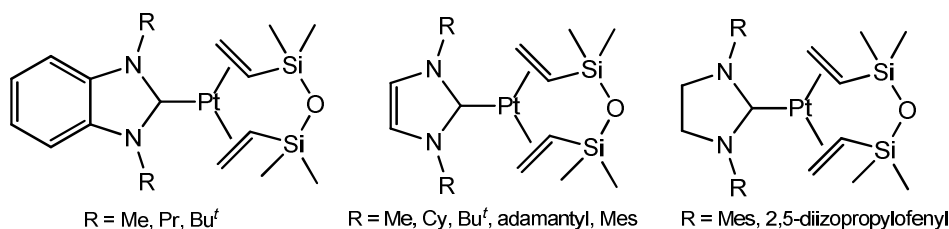
Marko opisał nową grupę związków platyny(0) z *N*-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi, które charakteryzują się wysoką stabilnością i są efektywnymi katalizatorami hydrosililowania alkenów i alkinów [59-63]. *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe są silnymi σ -donorowymi ligandami i zwiększają gęstość elektronową na centrum metalicznym, w wyniku czego następuje obniżenie jego aktywności

i polepszenie selektywności w porównaniu z kompleksem Karstedta, co zostało zaobserwowane przez Riegera w reakcji hydrosililowania bis(4-(but-3-enylo)fenylo)metylosilanu, prowadzącej do otrzymania rozgałęzionych polikarbosilanów [64].

Schemat 10: Hydrosililowanie bis(4-(but-3-enylo)fenylo)metylosilanu w obecności katalizatora Marko.

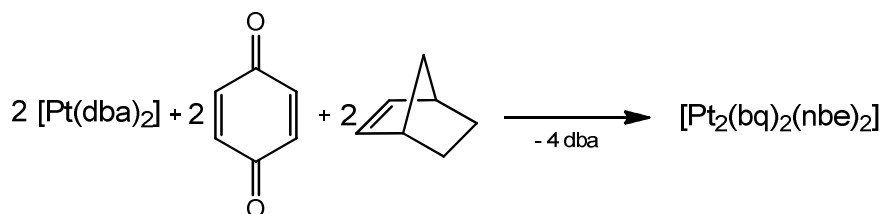


Rysunek 3: Kompleksy platyny(0) z *N*-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi.

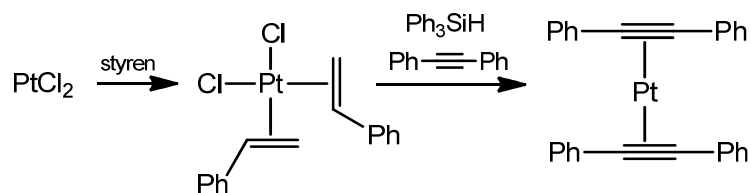


Oprócz analogów katalizatora Karstedta otrzymano też nowe związki platyny(0) oraz kompleksy Pt(II) z ligandami olefinowymi skoordynowanymi do metalu. W 2003 roku w grupie Yamamoto opisano syntezę dimeru platyny z norbornenem i *p*-benzochinonem, którymi podstawiono ligandy dibenzylidenoacetonowe w kompleksie [Pt(dba)₂] [65] (Schemat 11). Jako stabilizator metalu na zerowym stopniu utlenienia zastosowano również difenyloacetylen (Schemat 12). Ciekawym przykładem katalizatora jest także fosfinowy kompleks [Pt(η²-C₆₀)(PPh₃)₂], który wykorzystano w procesie addycji trietoksylanu do 1-oktenu [66].

Schemat 11: Synteza dimerycznego kompleksu platyny(0) [Pt₂(bq)₂(nbe)₂].

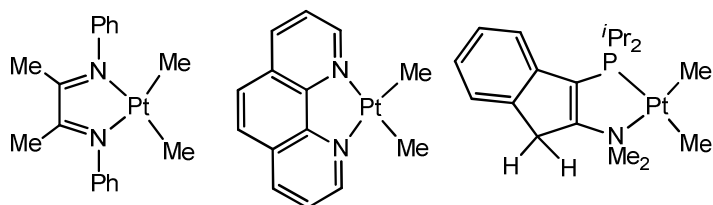


Schemat 12: Synteza kompleksu $[\text{Pt}(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$.



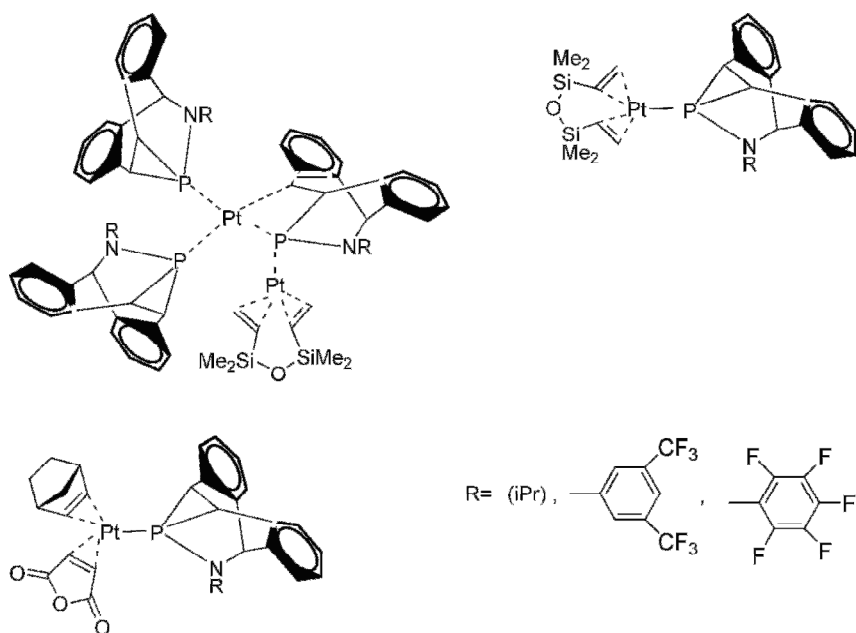
Kolejnymi związkami platyny, zastosowanymi w hydrosililowaniu alkenów i alkinów, są kompleksy platyny(II) z ligandami dwukleszczowymi zilustrowane na Rysunku 4 [67-69].

Rysunek 4: Kompleksy Pt(II) z ligandami dwukleszczowymi.



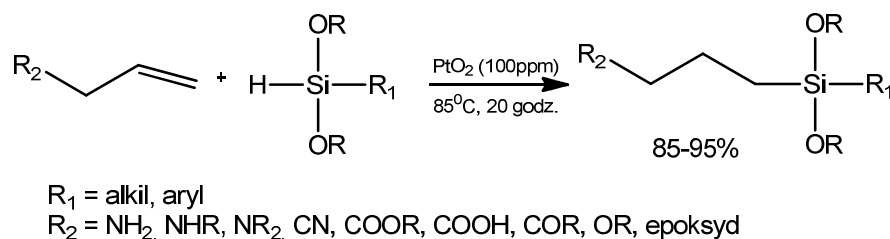
Nową grupę związków platyny otrzymano poprzez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej metalu odpowiednich ligandów fosfiranowych. W porównaniu do kompleksów platyny z ligandami fosfinowymi, dodatek fosfiranu spowodował wzrost aktywności katalitycznej w procesie hydrosililowania trietylowinylosilanu trietylosilanem.[70-71]

Rysunek 5: Fosfiranowe kompleksy platyny(II).



Wagner [72] zaprezentował zastosowanie tlenku platyny(IV) jako efektywnego katalizatora hydrosililowaniu szerokiej gamy funkcjonalizowanych alkenów, zawierających zwłaszcza chelatujące grupy bisaminowe. Późniejsze doniesienia literaturowe opisywały też jego aktywność w reakcjach addycji alkilo- i alkoksylsilanów do *orto*- i *para*-podstawionych terminalnych aryloalkinów oraz diaryloalkinów [72]. Istotną zaletą procesu prowadzonego w układzie heterogenicznym jest możliwość łatwego odseparowania produktów reakcji i ponownego wykorzystania tej samej porcji katalizatora w kolejnych przemianach katalitycznych. Badania aktywności tlenku platyny(IV) rozszerzono również o reakcje hydrosililowania alliloamin, uzyskując z wysoką wydajnością i selektywnością funkcjonalizowane γ - i β -sililoaminy [72].

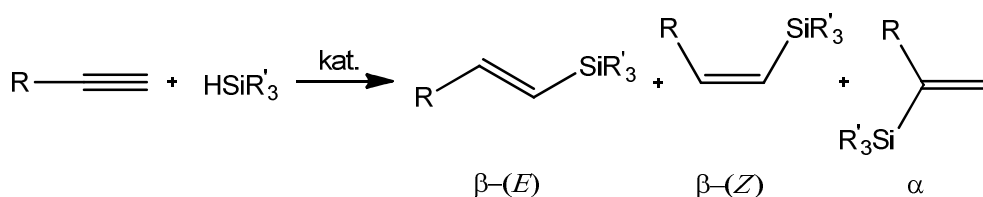
Schemat 13: Hydrosililowanie olefin w obecności PtO₂.



2.1.5.3.2 Zastosowanie kompleksów platyny w hydrosililowaniu wiązań potrójnych węgiel – węgiel.

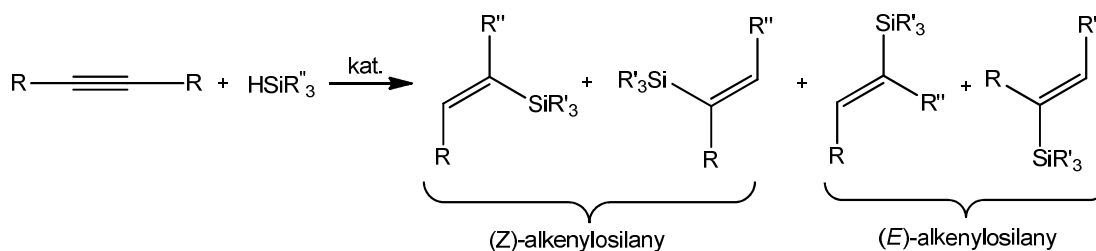
Hydrosililowanie alkinów jest najprostszą i najbardziej ekonomiczną metodą otrzymywania alkenylosilanów, które mogą być dalej przekształcane w inne pochodne, na drodze utleniania (Tamao – Fleming), substytucji elektrofilowej czy też sprzęgania Hiyamy. Do innych zalet tych związków można również zaliczyć: łatwość przechowywania, niskie koszty produkcji i niewielką toksyczność. Podczas addycji wodorosilanów do wewnętrznych lub terminalnych wiązań potrójnych w alkinach powszechnie wykorzystuje się kompleksy metali przejściowych, jednak ich stosowanie może powodować powstanie trzech izomerycznych alkenylosilanów (β -(*E*), β -(*Z*) i α) w przypadku terminalnych alkinów (Schemat 14).

Schemat 14: Hydrosililowanie terminalnych alkinów.



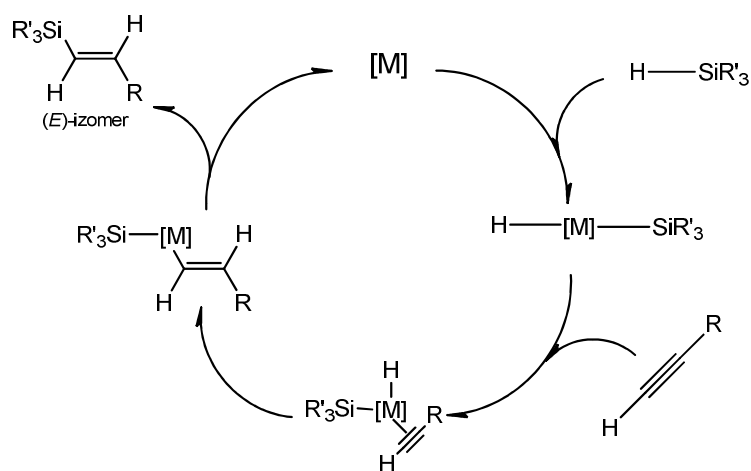
Hydrosililowanie alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym oferuje większe możliwości syntetyczne, jednak może prowadzić do otrzymania mieszaniny aż czterech produktów izomerycznych – dipodstawionych (*E*) i (*Z*) alkenylosilanów (Schemat 15).

Schemat 15: Hydrosililowanie alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym.



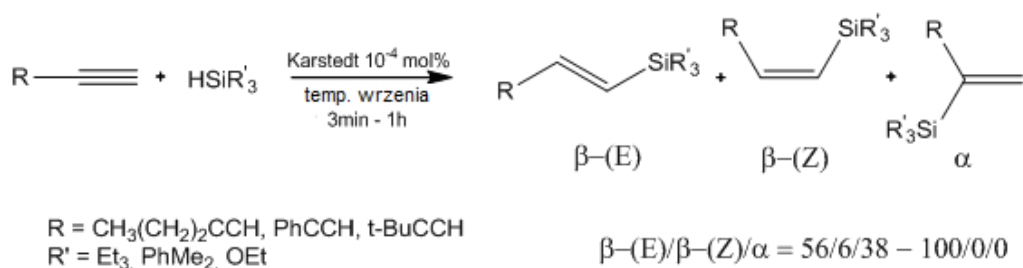
Regio- i stereochemiczny wynik procesu zależy od kilku czynników, włączając w to zastosowanie odpowiedniego systemu katalitycznego (metal i przyłączone ligandy), rodzaju podstawników w obydwu substratach, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury, ilości katalizatora, czy też nawet kolejności wprowadzania substratów do układu reakcyjnego. Hydrosililowanie terminalnych alkinów, zachodzące w obecności katalizatorów platynowych, zwykle prowadzi wyłącznie do otrzymania produktów *cis*-addycji, α - i β -(*E*)-alkenylsilanów, co jest zgodne z zaproponowanym klasycznym mechanizmem insercji-eliminacji Chalka-Harroda [1-2].

Schemat 16: Mechanizm hydrosililowania alkinów w obecności kompleksów metali przejściowych.



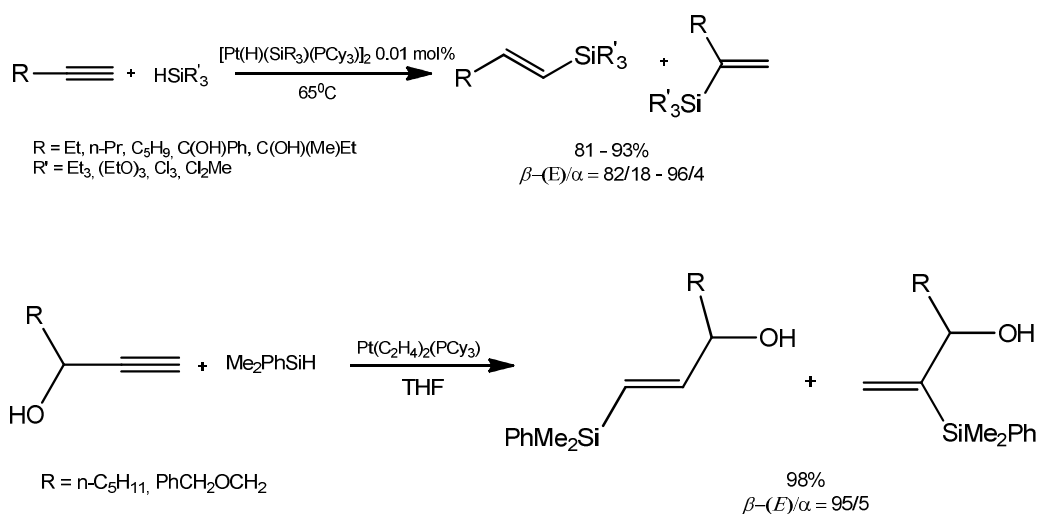
Powszechnie stosowane katalizatory platyny, katalizatory Speiera i Karstedta, są zwykle mało selektywne w addycji rozmaitych wodorosilanów do terminalnych alkinów, co można zaobserwować na Schemacie 17 [73-74].

Schemat 17: Hydrosililowanie terminalnych alkinów.



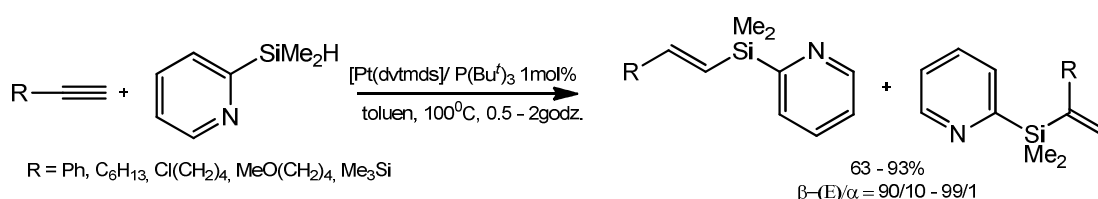
Kompleksy platyny z ligandami fosfinowymi, charakteryzują się większą regioselektywnością. Zastosowanie związków kompleksowych typu $[Pt(C_2H_4)_2(PCy_3)]$ lub $[Pt(H)(SiR_3)(PCy_3)]_2$ jako katalizatorów hydrosililowania terminalnych alkinów prowadzi zwykle do otrzymania (*E*)-alkenylosilanów. Ważną zaletą procesów katalitycznych prowadzonych w obecności tych katalizatorów jest możliwość zastosowania jako substratów alkoksy- i chloro- podstawionych silanów, jak również funkcjonalizowanych alkinów, np. alkoholu propargilowego, w wyniku czego możliwa jest dalsza funkcjonalizacja produktów addycji [75-77].

Schemat 18: Hydrosililowanie terminalnych alkinów w obecności kompleksów platyny(II).



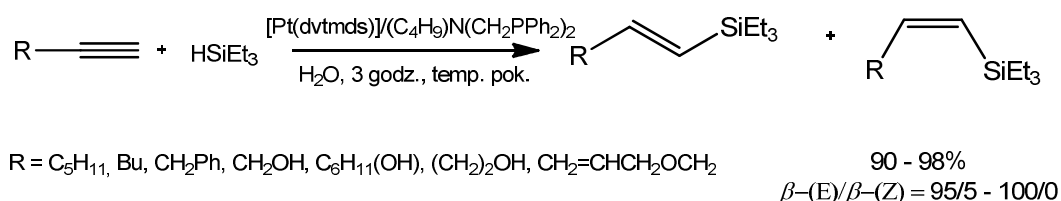
W literaturze przedstawiono także przykłady selektywnego wykorzystania systemu katalitycznego [Pt(dvtmds)]/P(Bu^t)₃ podczas hydrosililowania terminalnych alkinów (Schemat 19). Możliwość zastosowania tego kompleksu w syntezie (*E*)-alkenylosilanów i ich dalszego użycia w sekwencyjnej reakcji hydrosililowania i desililującego sprzęgania (reakcji Hiyamy) została opisana przez Denmark, a następnie Itamiego, podczas addycji dimetylo(2-pirydylo)silanu do terminalnych alkinów [78-79].

Schemat 19: Hydrosililowanie terminalnych alkinów w układzie kat. Karstedta/P(*t*-Bu)₃.



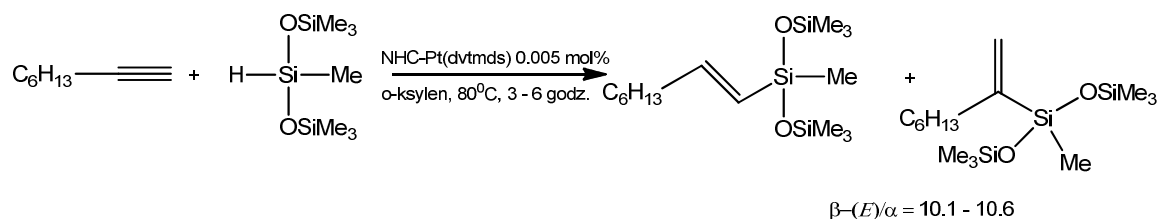
Proces stereoselektywnego hydrosililowania alkinów przy użyciu trietylosilanu, prowadzony w środowisku wodnym został przedstawiony przez Li. Jako system katalityczny zastosowano [Pt(dvtmds)]/(C₄H₉)N(CH₂PPh₂)₂, w obecności którego już w temperaturze pokojowej uzyskano produkt (*E*)-podstawienia z prawie 100% selektywnością [80] (Schemat 20).

Schemat 20: Hydrosililowanie terminalnych alkinów w układzie [Pt(dvtmds)]/(C₄H₉)N(CH₂PPh₂)₂.



Związki koordynacyjne platyny(0) z *N*-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi przetestowano również pod kątem możliwości ich zastosowania w reakcjach addycji wodorosilanów lub wodorosiloksanów do terminalnych alkinów: fenyloacetyleny i 1-oktynu (Schemat 21), jednak jak zauważyli autorzy selektywność i efektywność procesu w dużym stopniu zależy od rodzaju zastosowanego liganda NHC [63].

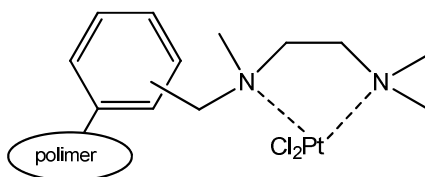
Schemat 21: Hydrosililowanie 1-oktynu w obecności katalizatora Marko.



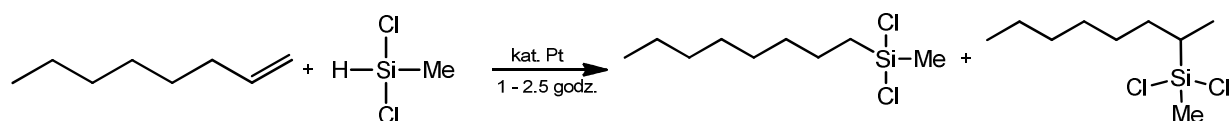
2.1.5.3.3 Zastosowanie immobilizowanych kompleksów platyny w hydrosililowaniu.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat prowadzono również badania nad wykorzystaniem heterogenizowanych kompleksów metali w katalitycznej reakcji hydrosililowania. Kompleksy metali przejściowych naniesione na odpowiedni nośnik polimerowy, łączą w sobie cechy katalizatorów homogenicznych (wysoką aktywność katalityczną i selektywność) i heterogenicznych (łatwa separacja produktów reakcji od katalizatora). Połączenia centrum metalu z nośnikiem dokonuje się na zasadzie wprowadzenia do sfery koordynacyjnej metalu związków, które pełnią funkcję ligandów [1-2]. Immobilizowany na nośnikach polistyrenowym i polimetakrylanowym kompleks platyny (Rysunek 6) został opisany jako efektywny katalizator wielokrotnego hydrosililowania 1-oktenu dichlorometylosilanem (Schemat 22). Autorzy zaobserwowali wysoką konwersję substratów (ok. 90%) nawet po dziesięciu cyklach katalitycznych [21].

Rysunek 6: Kompleks platyny(II) immobilizowany na nośniku polimerowym.



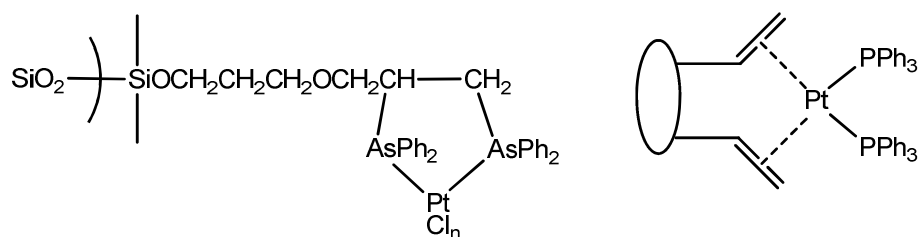
Schemat 22: Hydrosililowanie 1-oktenu.



Podobne wyniki uzyskano podczas addycji trichlorosilanu do terminalnych olefin w temperaturze pokojowej [21-24].

W doniesieniach literaturowych przedstawiono także przykłady immobilizacji fosfinowych i arsynowych kompleksów platyny na powierzchni krzemionki, które stosowano jako katalizatory hydrosililowania chlorku allilu, m. in. w procesie otrzymywania metylo-(γ -chloropropyl)dichlorosilanu [25] (Schemat 23).

Schemat 23: Kompleksy platyny(0) i (II) z ligandami fosfinowymi i arsynowymi.



Katalizatory heterogenizowane umożliwiają prowadzenie z wysoką wydajnością wielu cykli procesu katalitycznego, jednak ich stosowanie jest ograniczone możliwością sukcesywnego usuwania kompleksu metalu z powierzchni nośnika.

2.1.5.4 Kompleksy rutenu jako katalizatory hydrosililowania.

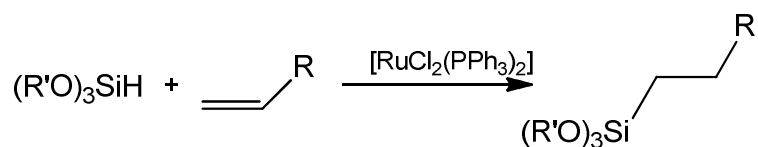
2.1.5.4.1 Kompleksy rutenu jako katalizatory procesu hydrosililowania wiązań podwójnych węgiel – węgiel.

Związki kompleksowe rutenu, już od lat 70-tych, były przedmiotem licznych badań ich aktywności w reakcji hydrosililowania. Początkowo stosowano głównie kompleksy karbonylowe i acetyloacetonianowe, a w późniejszym okresie, podczas hydrosililowania alkenów, także prekursorzy fosfinowe typu: $[\text{RuCl}_2(\text{H})\text{L}_3]$, $[\text{RuCl}(\text{H})\text{L}_3]$, $[\text{RuCl}_2\text{L}_3]$, $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{H})(\text{L}_3)]$. Badania Hetflejsa dotyczące addycji trichlorosilanu do akrylonitrylu, prowadzone w warunkach beztlenowych w benzenie, w obecności $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ wykazały, że właściwy(aktywny) katalizator tego procesu uzyskuje się w wyniku dysocjacji cząsteczki fosfiny z wyjściowego prekursora [1,2].

Kolejnym etapem prac związanych z wykorzystaniem związków rutenu jako potencjalnych katalizatorów hydrosililowania, było zastosowanie ich w addycji tripodstawionych silanów do 1-alkenów, winylosilanów i winylosiloksanów, a także

połączeń allilowych. Wykazano, że rodzaj użytego rozpuszczalnika, obecność tlenu w układzie, a także rodzaj podstawników przy atomie krzemu w wodorosilanie mają wpływ na tworzenie w czasie reakcji nowych sililowo-fosfinowych kompleksów rutenu(II) i decydują o wydajności i selektywności całego procesu [82]. W oparciu o wyniki badań doświadczalnych, prowadzonych w układzie bez rozpuszczalnika, udowodniono, że w obecności kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ jedynie silany z grupami alkoksylowymi są przyłączane do olefin, podczas gdy odpowiednie chlorosilany (Cl_3SiH , $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$), a więc związki o podobnym charakterze elektronoakceptorowym, są w tym procesie niereaktywne. Elektronoakceptorowy charakter grup alkoksylowych przy atomie krzemu, a także obecność oddziaływań $d_\pi\text{-p}_\pi$ z centrum metalicznym przyczyniły się do zwiększenia roli trialoksysilanów w syntezie związków krzemoorganicznych (Schemat 24). Bierność trialoksysilanów w procesie katalizowanym kompleksami rutenu(II) tłumaczy się elektronodonorowym charakterem grup alkilowych w silanie, co w znacznym stopniu ogranicza możliwość tworzenia wiązań Ru-Si.

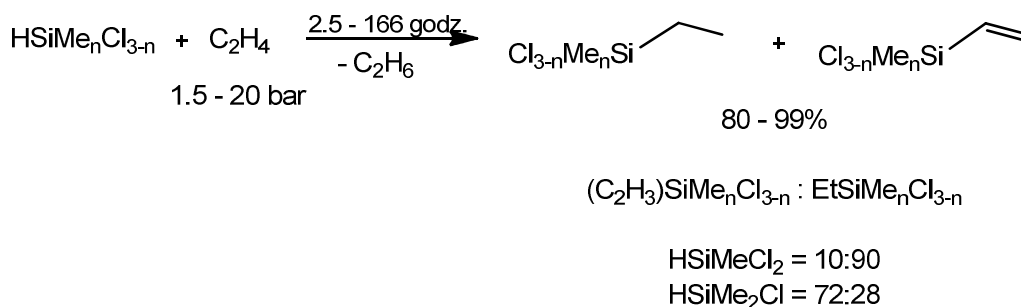
Schemat 24: Hydrosililowanie alkenów trialoksysilanami w obecności kompleksu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.



Większość związków kompleksowych rutenu, głównie kompleksów karbonylowych, używanych w hydrosililowaniu alkenów, umożliwia tworzenie, oprócz głównego produktu reakcji, również winylokrzemowych pochodnych jako produktów konkurencyjnej reakcji dehydrogenującego sililowania [1-4]. W ostatnich latach pojawiły się doniesienia literaturowe, które w opisie mechanizmu hydrosililowania kompleksami metali grup 8-10 metali przejściowych, wykorzystują kompleksy rutenu jako modelowe centra metalu w katalizie [47-51] (zob. Rozdz. 2.1.5.2).

Lachaize, Vendier i Sabo-Etienne opublikowali [83] wyniki badań addycji chlorosilanów do etylenu, prowadzonej w obecności $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ (Schemat 25).

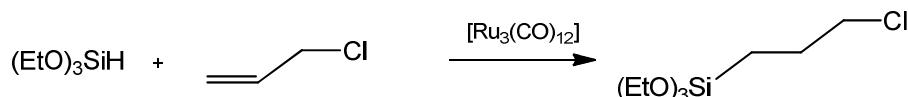
Schemat 25: Hydrosililowanie etylenu.



Autorzy udowodnili, że selektywność reakcji można kontrolować zmieniając ciśnienie etylenu, temperaturę oraz czas prowadzenia procesu. Badania mechanistyczne dowodzą, że właściwym katalizatorem jest kompleks rutenu $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_8\}\text{PCy}_2](\text{PCy}_3)]$ powstały *in situ* w reakcji prekursora z etylenem. Stwierdzono, iż obecność elektronoakceptorowych podstawników przy atomie krzemu w silanie obniża selektywność katalizatora i wydłuża czas reakcji. W celu lepszego zrozumienia wpływu chloro-podstawników przy atomie krzemu przeprowadzono testy porównawcze przy użyciu HSiMe_2Cl i HSiMeCl_2 , a ich wyniki prezentuje Schemat 25.

Komercyjnie dostępny dodekakarboxyltriruten(0) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ jest efektywnym katalizatorem reakcji dehydrogenującego sililowania trialkilo-, aryloalkilo- i alkoksylsilanami styrenu i jego *p*-podstawionych pochodnych, winylonaftalenu, trifluoropropenu i pentafluorostyrenu [1-3]. Klaster trirutenu(0) można również wykorzystać jako katalizator hydrosililowania 1-oktenu [27], a także chlorku allilu trietoksylsilanem (Schemat 26). Otrzymane w ten sposób produkty (γ -chloropropylsilany) są ważnymi związkami pośrednimi w syntezie silanowych środków wiążących.

Schemat 26: Zastosowanie $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ w hydrosililowaniu chlorku allilu.



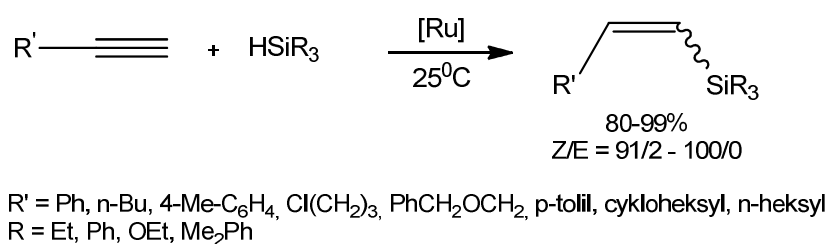
Związek kompleksowy rutenu(0) – $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ został opisany, jako niezwykle efektywny katalizator w procesie addycji trialkoksylsilanu do chlorku allilu [84], a także do alliloamin [85], w wyniku czego otrzymano szeroką gamę silanów zawierających podstawnik aminopropylowy, które mogą być stosowane jako silanowe środki wiążące w materiałach kompozytowych, zwiększając ich odporność

mechaniczną. Oprócz wspomnianego wyżej kompleksu rutenu(0) autorzy przetestowali również z powodzeniem szereg innych fosfinowych katalizatorów rutenu(0) i (II), m. in. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$ i $[\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_3]$.

2.1.5.4.2 Zastosowanie związków rutenu w hydrosililowaniu wiązań potrójnych węgiel – węgiel.

Hydrydowy kompleks rutenu(II) z ligandami fosfinowymi: $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2]$, został opisany przez Oro i współpracowników [86] jako niezwykle aktywny i wysoce selektywny katalizator addycji trietylosilanu do fenyloacetyleny, prowadzącej ze 100% selektywnością do produktu (Z)- $\text{PhCH}=\text{CHSiEt}_3$. Kolejne doniesienia literaturowe [87-88] demonstrowają efektywne zastosowanie w hydrosililowaniu różnorodnych alkinów alkilo- i alkoksylsilanami, kompleksów rutenu o ogólnym wzorze: $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})(\text{L})(\text{PPr}^i_3)_2]$ (gdzie L = Cl, octan lub acetyloctan), dimeru $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})\}_2]$ lub kompleksu silylowego $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$, przeważnie w syntezie Z-alkenylosilanów (Schemat 27).

Schemat 27: Hydrosililowanie terminalnych alkinów w obecności kompleksów rutenu(II).

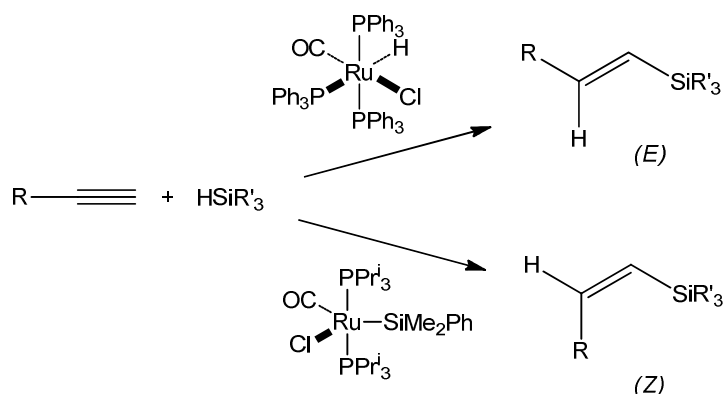


Elektronowe właściwości ligandów obecnych w sferze koordynacyjnej katalizatora rutenowego wpływają na stereoselektywność powstających produktów hydrosililowania. W przypadku fosfinowych kompleksów rutenu główną rolę odgrywa nukleofilowość fosfiny przyłączonej do centrum metalu. Stosując te same substraty, w zależności od rodzaju katalizatora, można otrzymać (E)- bądź (Z)- alkenylosilany.

W grupie Ozawy opisano przykład zastosowania wodorkowego kompleksu rutenu(II) $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ w hydrosililowaniu alkinów wodorosilanami zawierającymi podstawniki aromatyczne, uzyskując z 99% selektywnością produkt (E)-

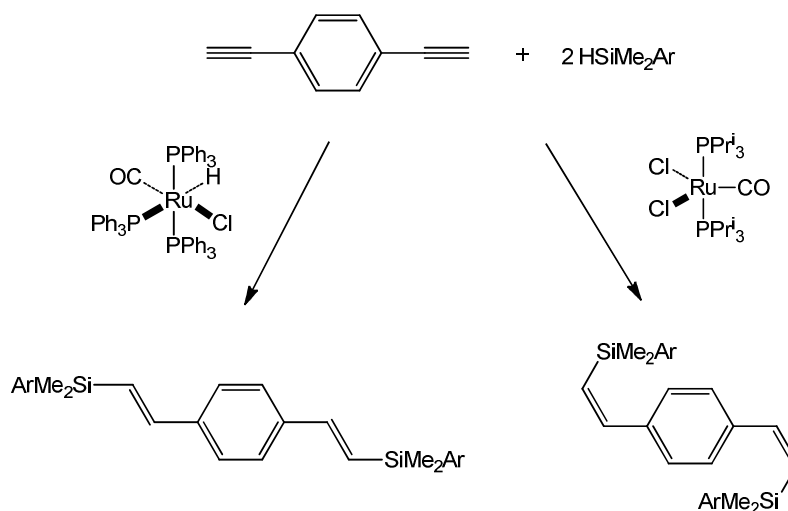
podstawienia. Z kolei zastosowanie dla tego układu reagentów katalizatora rutenowo-sililowego podstawionego ligandami triizopropylowymi pozwala otrzymać prawie wyłącznie (Z)-alkenylosilany [87-88] (Schemat 28).

Schemat 28: Zastosowanie kompleksów rutenu(II) w syntezie (E)- i (Z)-alkenylosilanów.



Wykorzystanie różnic w elektronodonorowych właściwościach ligandów fosfinowych przyłączonych do atomu rutenu umożliwia zaprojektowanie stereoselektywnej syntezy 1,4-bis(β -sililoetenyl)benzenów z wysoką wydajnością. Pochodne te mogą być w dalszych badaniach zastosowane jako monomery w syntezie polimerów polifenylenowinylenowych (Schemat 29).

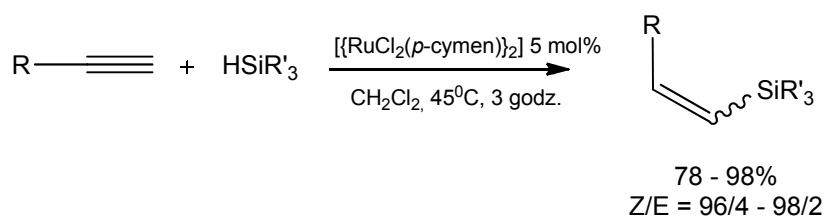
Schemat 29: Hydrosililowanie 1,4-dietynylobenzenu.



Dwurdzeniowy kompleks $[RuCl_2(p\text{-cymen})_2]$ został wykorzystany przez Changa [89] jako efektywny katalizator hydrosililowania szerokiej grupy funkcjonalizowanych alkinów. Odpowiedni dobór podstawników, występujących przy

wiązaniu potrójnym, umożliwia stereoselektywne prowadzenie procesu w pożądanym kierunku i otrzymanie odpowiednio (*E*)-1-sililo-1-alkenów lub (*Z*)-1-sililo-1-alkenów (Schemat 30).

Schemat 30: Hydrosylilowanie terminalnych alkinów w obecności [$\{\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}_2\}_2$].

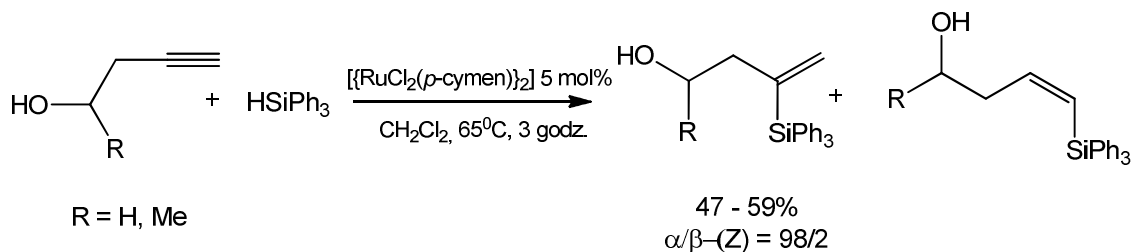


R' = Et, Ph

R = Bu, Ph, $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$, $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Ph}$, 4-MeC₆H₄

W przypadku, gdy alkin posiada grupę hydroksylową w pozycji β w stosunku do wiązania potrójnego, głównym produktem reakcji jest α -winylosilan (Schemat 31).

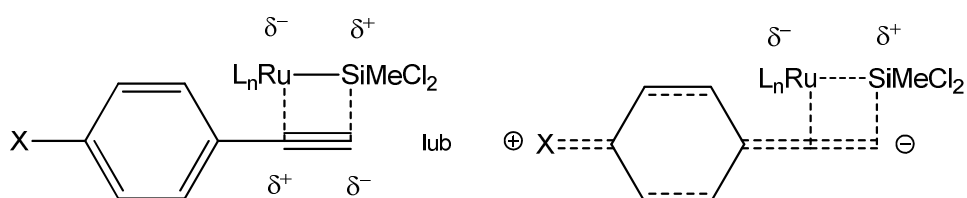
Schemat 31: Hydrosylilowanie β -hydroksyalkinów w obecności [$\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})\}_2$].



Wpływ podstawników występujących przy atomie krzemu w silanie był przedmiotem badań grupy Lemkego, które dotyczyły reakcji hydrosylilowania fenyloacetylenu wodorosilanami o różnych właściwościach elektronowych (HSiCl_3 , HSiCl_2Me , HSiClMe_2 oraz HSiEt_3), przebiegających w obecności kompleksu rutenu(II) [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$]. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów okazało się, że addycja elektronodonorowego trietylosilanu do β -hydroksyalkinu nie zachodzi w kierunku oczekiwanego produktu hydrosylilowania, a jedynym produktem przemiany jest enyn $\text{PhCH}=\text{CHC}\equiv\text{CPh}$ (Z/E = 6, wydajność 89%). Tylko w przypadku użycia HSiCl_2Me otrzymano wyłącznie produkt hydrosylilowania, tj. $\text{PhCH}=\text{CHSiCl}_2\text{Me}$ (Z/E = 21, 99% wydajności). W pozostałych przypadkach obserwowano powstawanie mieszaniny produktów sprzęgania alkinów i hydrosylilowania [90].

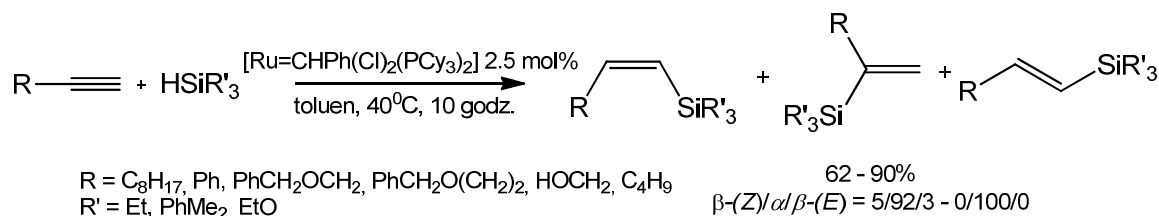
Kolejne badania addycji dichlorometylosilanu do wiązań potrójnych, prowadzone również przez Lemkego, dotyczyły wpływu natury podstawnika występującego w pierścieniu aromatycznym w pozycji 4 w *para*-podstawionych fenyloacetylenach. Stwierdzono, że obecność elektroujemnych grup w pierścieniu aromatycznym w pozycji *para* w stosunku do grupy alkinowej wpływa na zwiększenie cząstkowego ładunku dodatniego na α -węglu w alkinie i w konsekwencji stabilizuje czterocentrowy stan przejściowy (Schemat 32). Podobną właściwość można zaobserwować w przypadku fenyloacetylenów z grupami sprzężonymi z pierścieniem. Struktura rezonansowa jonu obojcnego uwidacznia wzrost ładunku ujemnego na β -atomie węgla, co determinuje wzrost zarówno trwałości czterocentrowego stanu przejściowego, jak i reaktywności alkinu [90] (Schemat 32).

Schemat 32: Struktury rezonansowe stanu przejściowego.



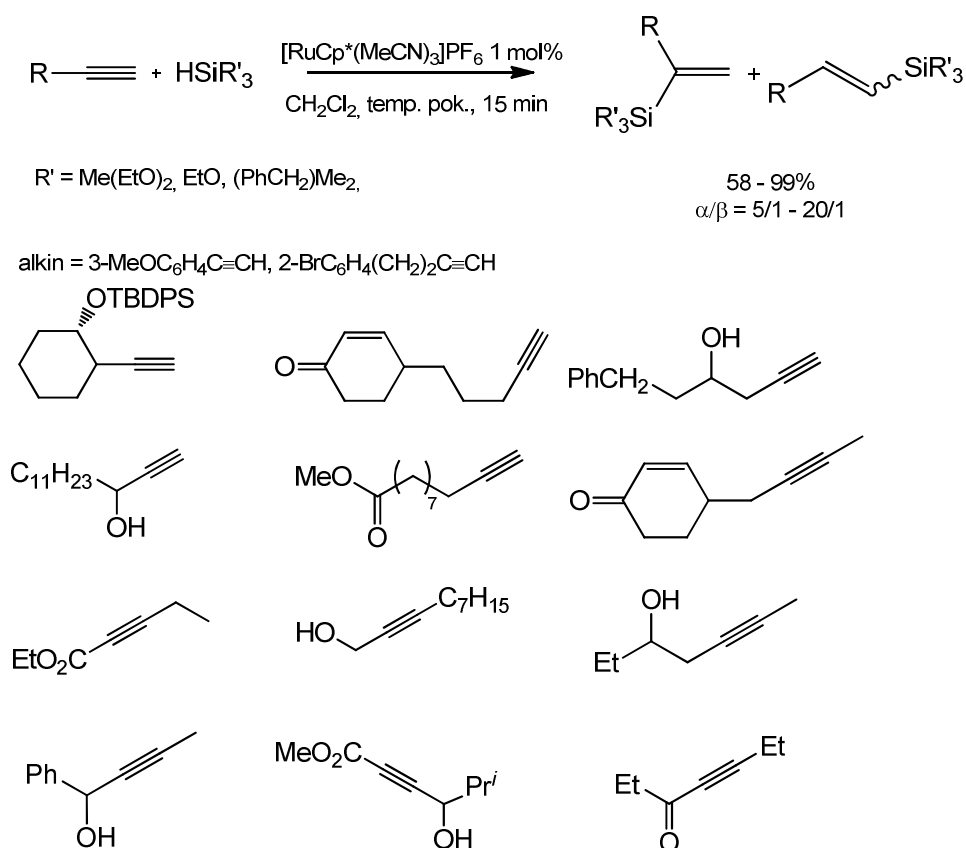
Efektywnym katalizatorem hydrosililowania alkinów jest katalizator Grubbsa I generacji [91-92], w obecności którego można otrzymać m.in. β -(Z) lub α -alkenylosilany, chociaż stereo- i regioselektywność hydrosililowania zależy w dużym stopniu od kilku czynników m.in. rodzaju alkinu, silanu oraz doboru warunków reakcji: rodzaju rozpuszczalnika, stężenia katalizatora (Schemat 33).

Schemat 33: Hydrosililowanie alkinów w obecności katalizatora Grubbsa I generacji.



Badania prowadzone w grupie Trosta [93-94] dowiodły wysokiej aktywności i selektywności jonowego kompleksu rutenu(II) $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ w hydrosililowaniu terminalnych alkinów. W tym przypadku głównymi produktami reakcji są 1,1-dipodstawione α -winylosilany (Schemat 34).

Schemat 34: Hydrosililowanie alkinów w obecności $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$.



Trost i Ball [94-97] opisali również zastosowanie w/w kompleksu $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ w hydrosililowaniu wewnętrznych alkinów alkilo- lub alkoksylanami, umożliwiającym regioselektywną syntezę tripodstawionych (Z)-alkenylosilanów (zob. Schemat 34).

2.1.5.5 Kompleksy innych metali grup 8-10 jako katalizatory hydrosililowania.

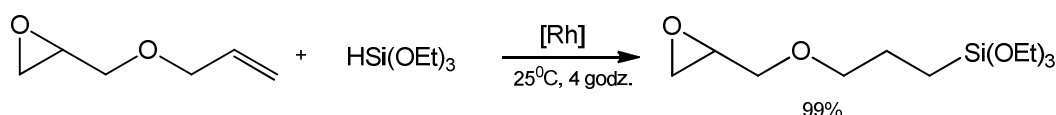
Związki kompleksowe metali przejściowych takich jak rod, iryd stanowią ważną alternatywę dla kompleksów platyny w reakcjach hydrosililowania. Istnieje wiele aplikacji przemysłowych katalizatorów rodu, głównie w obszarze produkcji elastomerów silikonowych [98], które umożliwiają przemysłową syntezę związków krzemoorganicznych o wyższej odporności termicznej lub dłuższym czasie przydatności mieszaniny sieciującej. Ponadto związki rodu mogą być z powodzeniem stosowane w selektywnej syntezie organofunkcyjnych silanów [99-100], z uwagi na fakt, iż hydrosililowanie prowadzone w obecności związków rodu przebiega, w odróżnieniu od platyny, zgodnie z modyfikowanym mechanizmem Chalka-Harroda, co znacznie zwiększa dalsze możliwości syntetyczne [101]. Zazwyczaj addycja wodorosilanów do wiązań nienasyconych prowadzona jest w obecności dwóch typów

związków rodu: $[\text{RhL}(\text{PR}_3)_3]$ (gdzie $\text{L}=\text{Cl}$, $\text{R}=\text{Ph}$, katalizator Wilkinsona) i $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L})(\text{PR}_3)_2]$. Efektywnymi katalizatorami hydrosililowania są także dwurdzeniowe kompleksy rodu, zawierające ligandy π -akceptorowe, inne niż fosfinowe np. $[\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4]$ (gdzie $\text{X}=\text{Cl}$, R , OSiMe_3 ; $\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_4$, C_8H_{14} i inne alkeny, CO , cod , $\text{P}(\text{OR})_3$ oraz Cp i Cp^*) [1-2].

W ciągu ostatnich 20-tu lat kompleks Wilkinsona oraz inne fosfinowe związki rodu(I) opisano jako efektywne katalizatory hydrosililowania styrenu, winylocyklopropenu i winyloamin [81]. Badania prowadzone przez Ojime i współpracowników wykazały aktywność katalityczną karbonylowych kompleksów typu: $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ i $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ w hydrosililowaniu izoprenu tripodstawionymi i dipodstawionymi silanami [102]. Podobnie, jak w przypadku związków platyny, wykorzystano *N*-heterocykliczne karbenowe kompleksy rodu w hydrosililowaniu alkenów i alkinów, a ich aktywność jest porównywalna do fosfinowych związków rodu [103-109].

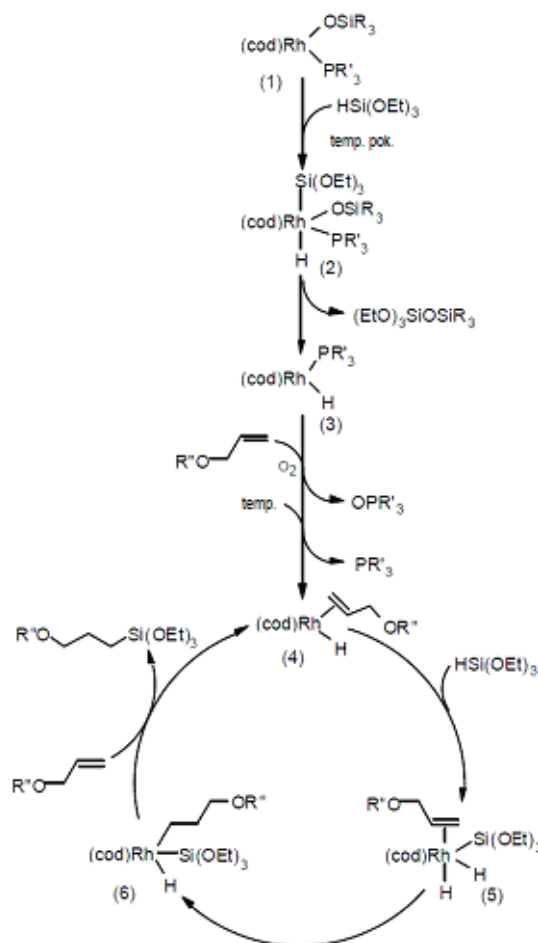
Siloksyłowe kompleksy rodu i irydu okazały się bardziej aktywne niż ich analogi chlorowe podczas hydrosililowania olefin takich jak 1-heksen [110], winylosilany [111] i etery allilowo-alkilowe [112]. Kompleksy siloksyłowe rodu jedno- i dwurdzeniowe $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)\}_2]$ i $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$ są efektywnymi i selektywnymi katalizatorami hydrosililowania eteru allilowo-glicydyłowego trietoksylsilanem, które zachodzi zgodnie z równaniem reakcji, przedstawionym na Schemacie 35, w wyniku czego otrzymuje się produkt będący komercyjnie dostępnym silanowym środkiem sprzęgającym. Badania przeprowadzone w zespole Prof. B. Marcińca wykazały, iż po 4 godzinach prowadzenia reakcji, już w temperaturze pokojowej uzyskiwano niemalże ilościowe wydajności oczekiwanego związku [112].

Schemat 35: Hydrosililowanie eteru allilowo-glicydyłowego w obecności kompleksów rodu(I).



Stechiometryczne reakcje siloksyłowych kompleksów rodu i irydu z wodorosilanami i winylosilanami, a także wstępne badania kinetyczne stały się podstawą do zaproponowania mechanizmu hydrosililowania na przykładzie jednocentrowego kompleksu siloksyłowego rodu.

Schemat 36: Mechanizm reakcji hydrosililowania w obecności $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PR}_3)(\text{OSiMe}_3)]$.



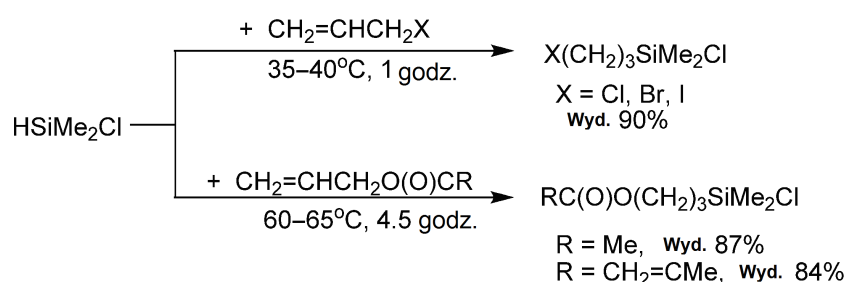
Reakcja przebiega zarówno w obecności jedno- i dwurdzeniowych siloksyłowych kompleksów Rh i Ir. W początkowym etapie zachodzi utleniająca addycja trietoksysilanu do metalu, a następnie eliminacja disiloksanu i powstanie płaskokwadratowego kompleksu 16 elektronowego, zawierającego wiązanie M-H oraz π -skoordynowaną olefinę. Kompleks ten jest właściwym (aktywnym) katalizatorem hydrosililowania. Utlenienie fosfiny i dysocjacja powstałego tlenku w reakcji prowadzonej w powietrzu, lub dysocjacja fosfiny w reakcji prowadzonej w atmosferze beztlenowej, są kluczowymi etapami w generowaniu kompleksu $[\text{M}(\text{cod})\text{H}(\text{alken})]$.

Kompleksy Ir(I), Ir(III) i Ir(V) stabilizowane donorowymi ligandami tlenowymi typu: $[\text{IrH}_2(\text{SiMePh}_2)_2(\text{triso})]$, $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{triso})]$ (coe = cyklookten) i $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{triso})]$ (triso=tris(difenylooksofosforanyl) zostały opisane jako efektywne katalizatory hydrosililowania 1-alkinów [113] i 1-alkenów [114]. Grupę kationowych katalizatorów, takich jak $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PCy}_3)]^+[\text{PF}_6]^-$ (katalizator Crabtree) [115] i zwitterjonowe kompleksy Ir(I) [116-117] przetestowano w hydrosililowania styrenu i stanowią one

efektywne katalizatory pozwalające uzyskać głównie β -addukt wraz z niewielkimi ilościami α -adduktu i śladami produktów nienasyconych.

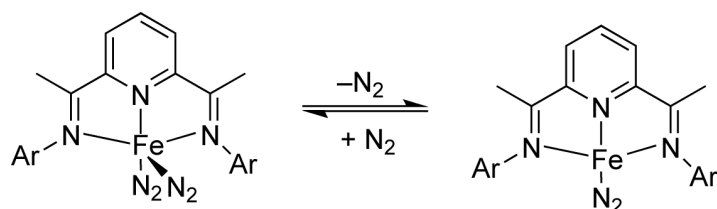
Związki kompleksowe irydu [$\{\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{dien})\}_2$], ($\text{X}=\text{halogen, OH, OMe}$), a także $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{CO})]$ są bardzo efektywnymi katalizatorami hydrosililowania chlorku allilu trialkoksy- i alkilo-alkoksylsilanami, a także mogą być stosowane jako katalizatory syntezy silanowych środków wiążących, halopropylodimetylochlorosilanu i estrów sililowo-propylowych w reakcji dimetylochlorosilanu i odpowiednich pochodnych allilowych [118-120] (Schemat 37).

Schemat 37: Hydrosililowanie związków allilowych.



W ostatnim czasie zaznaczył się ogromny postęp w poszukiwaniu nowych, tanich katalizatorów hydrosililowania opartych na żelazie. Pierwszym katalizatorem żelaza zastosowanym w reakcji hydrosililowania, był pentakarbonylżelazo(0) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. W jego obecności proces przebiega w stosunkowo łagodnych warunkach, nawet przy zastosowaniu dużego nadmiaru alkenu, wyłącznie w kierunku nienasyconych produktów reakcji dehydrogenującego sililowania, [1,6,121-122,125]. Z tego powodu kompleksy żelaza nie były uważane za użyteczne katalizatory hydrosililowania. Dopiero niedawno pojawiły się zgłoszenia patentowe dotyczące efektywnego zastosowania kompleksów typu: $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})(\text{Me})]$, $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cp})(\text{SiR}_3)]$ i $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{Cp})(\text{SiR}_3)]$ w reakcjach hydrosililowania, powodując wzrost zainteresowania związkami żelaza. W ostatnich latach w grupie Chirika opublikowano wyniki badań aktywności katalitycznej wysokospinowego d^8 -elektronowego bis(diazotowego) kompleksu żelaza(0) $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{pdi})]$ (gdzie $\text{pdi}=[(2,6\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$, $\text{Ar}=\text{grupa arylowa}$), który w roztworze traci jeden z ligandów diazotowych w wyniku czego tworzy się mono(diazotowy) addukt będący właściwym katalizatorem procesu [123-124] (Schemat 38).

Schemat 38: Kompleks żelaza(0) z ligandem iminowym.



Zaproponowany przez autorów mechanizm hydrosililowania alkenów fenylosilanem lub fenyloalkilo(arylo)silanem zakłada wytworzenie *in situ* związków pośrednich typu: $[\text{Fe}(\text{olefina})\text{L}_3]$, które podczas utleniającej addycji silanu generują hydrydowo-sililowy kompleks $[\text{Fe}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{olefina})]$. Dalsza część procesu zachodzi na drodze znanych mechanizmów Chalka-Harroda i modyfikowanego Chalka-Harroda, w wyniku czego powstają nasycone produkty o strukturze niezgodnej z regułą Markownikowa [123]. Aktywność katalityczna bis(diazotowych) kompleksów żelaza(0) w dużym stopniu zależy od rodzaju substratów, a ich praktyczne zastosowanie jest utrudnione ze względu na konieczność prowadzenia reakcji w warunkach beztlenowych [126-127].

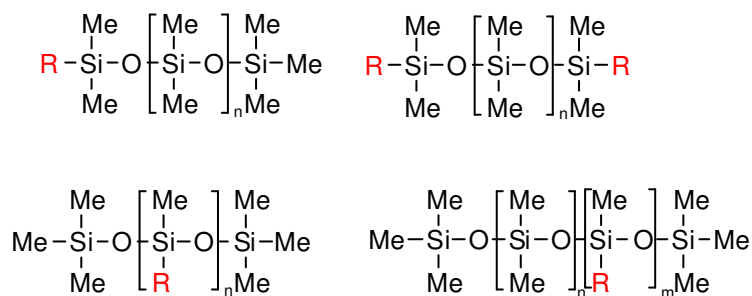
W ostatnich latach w zespole Prof. B. Marcińca prowadzono prace związane z syntezą i zastosowaniem karbonylowych i olefinowych prekursorów żelaza(0) jako potencjalnych katalizatorów hydrosililowania. Wyniki badań procesów addycji wodorosilanów do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel udowodniły ich wysoką aktywność i selektywność w reakcjach hydrosililowania prostych olefin: 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylopolisiloksanu i styrenu, jak również procesach addycyjnego sieciowania winylopolisiloksanów [184].

2.2. Funkcjonalizacja i sieciowanie addycyjne silikonów.

2.2.1 Funkcjonalizacja polimerów krzemoorganicznych.

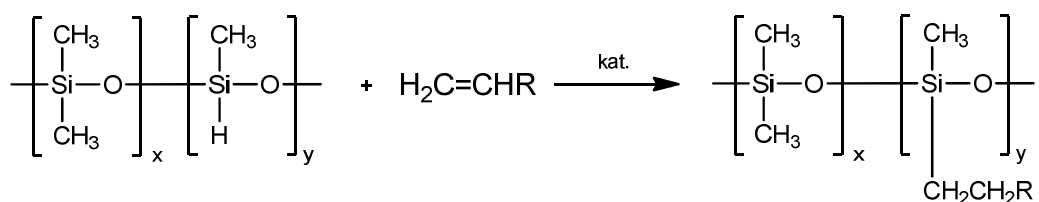
Funkcjonalizowane silikony mogą zawierać grupy funkcyjne (R) przyłączone na jednym lub obu końcach, bądź też jako grupy poboczne dołączone do głównego siloksanowego w formie homo- lub kopolimerowej, co zostało przedstawione na Rysunku 7.

Rysunek 7: Struktury silikonów modyfikowanych grupami R w łańcuchu głównym i w łańcuchach bocznych.



Najważniejszą, najbardziej efektywną i szeroko stosowaną metodą wprowadzania modyfikacji do łańcucha krzemo-tlenowego jest addycja wiązań Si-H do związków nienasyconych (Schemat 39).

Schemat 39: Modyfikacja polisiloksanów na drodze hydrosililowania.



W porównaniu z pozostałymi metodami syntetycznymi (hydrolityczna polikondensacja lub polimeryzacja z otwarciem pierścienia) hydrosililowanie charakteryzuje się łagodnymi warunkami reakcji, wysoką „czystością” procesu, a dla wprowadzania niektórych grup organicznych jest jedyną metodą modyfikacji siloksanu.

Do najważniejszej grupy polisiloksanów modyfikowanych na drodze reakcji hydrosililowania należy zaliczyć polimery ciekłokrystaliczne, które dzięki specyficznym właściwościom, mogą być z powodzeniem wykorzystane w przemyśle elektronicznym w materiałach optoelektronicznych, optooptycznych, magnetoptycznych i termooptycznych [158-161]. Większość metod otrzymywania polimerów ciekłokrystalicznych poprzez hydrosililowanie wykorzystuje powszechnie znane katalizatory: kompleks Karstedta, kwas heksachloroplatynowy lub kompleks $[\text{PtCl}_2\text{Cp}_2]$, a w zależności od przeznaczenia końcowego produktu do łańcucha krzemo-tlenowego przyłącza się różne typy mezogenów: liniowe, cykliczne, rozgałęzione polisiloksany czy też żywice silikonowe.

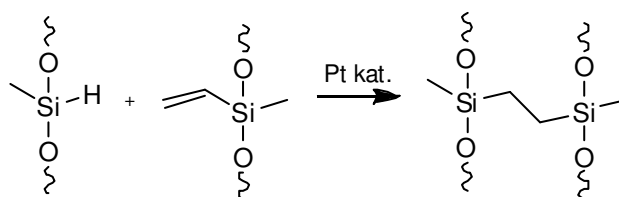
2.2.2 Sieciowanie silikonów.

Silikony są najbardziej popularną grupą polimerów krzemowych, która ze względu na posiadane właściwości, znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ich modyfikacja oparta jest w dużej mierze na reakcjach addycji związków z odpowiednimi grupami funkcyjnymi przyłączonymi do łańcucha krzemowo-tlenowego. Sposób połączenia, stosunek ilościowy obu komponentów polisiloksanowych, jak również rodzaj katalizatora wpływają na jakość otrzymanego produktu, co umożliwia otrzymywanie materiałów o określonych właściwościach (takich jak: odporność chemiczna i temperaturowa, przepuszczalność gazów, odporność na rozciąganie), przeznaczonych do odpowiednich zastosowań. Wielkim zainteresowaniem cieszą się polimery zawierające terminalne grupy alkoksylowe w łańcuchach polisiloksanowych, które stosuje się jako materiały wodoodporne. Ostatnie doniesienia literaturowe prezentują możliwość zastosowania modyfikowanych polisiloksanów, także jako elementów budowy materiałów optoelektronicznych, półprzewodnikowych i diod elektroluminescencyjnych [1-2].

2.2.2.1 Sieciowanie addycyjne w obecności kompleksów platyny.

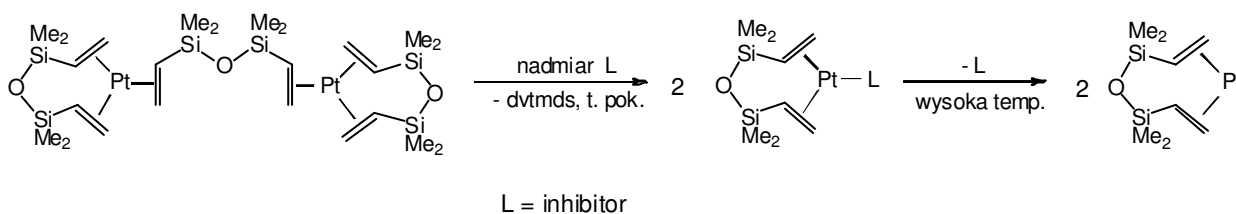
Addycja polifunkcyjnych wodorosilanów do poli(winylo)organosiloksanów powoduje sieciowanie kauczków silikonowych. Produkty reakcji charakteryzują się zazwyczaj wyjątkowo wysoką odpornością na rozciąganie i niską porowatością. Liczne prace badawcze zawierają rozważania mechanistyczne tego procesu i opierają się głównie na pomiarach kinetycznych, a także opisują właściwości fizykomechaniczne elastomerów silikonowych. Zastąpienie grup metylowych przez podstawniki etylowe lub fenylowe w α , ω -diwodoropolisiloksanie i α , ω -diwinylopolymetylosiloksanie prowadzi do znaczącego obniżenia stopnia wulkanizacji.

Schemat 40: Addycyjne sieciowanie silikonów.



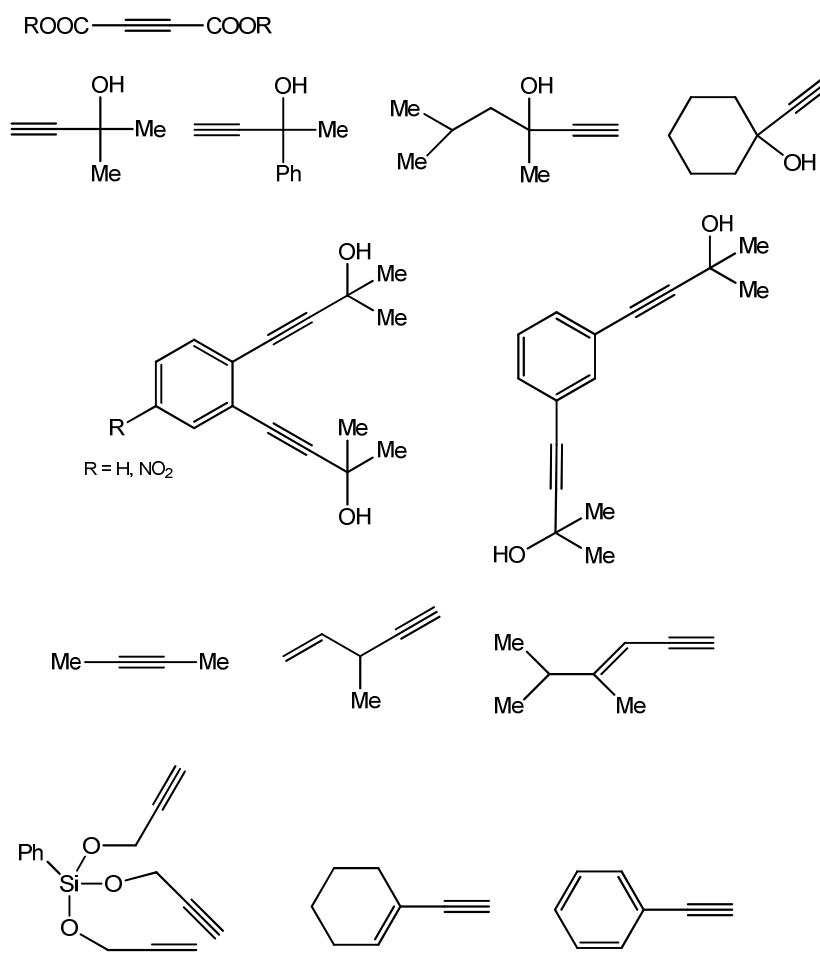
Proces sieciowania przebiega zazwyczaj z wysoką konwersją i selektywnością. Najczęściej stosowanymi katalizatorami addycyjnego sieciowania polisiloksanów są związki platyny, przede wszystkim katalizator Karstedta, który wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w ilościach odpowiednich do liczby nienasyconych podstawników w łańcuchu polisiloksanowym. Niezwykle ważnym aspektem prowadzenia w efektywny sposób procesu sieciowania kauczuków silikonowych jest czasowe obniżenie aktywności katalitycznej prekursora katalizatora, które uzyskuje się poprzez wprowadzenie odpowiednich inhibitorów działających jako ligandy, które blokują sferę koordynacyjną centrum metalu (Schemat 41). Podwyższenie temperatury, w zakresie 120° – 160°C, powoduje eliminację inhibitora i uwolnienie właściwego katalizatora procesu sieciowania [128-129].

Schemat 41: Mechanizm inhibicji prekursora katalizatora sieciowania.



W ciągu ostatnich kilkunastu lat opisano w literaturze liczną grupę związków organicznych, takich jak: estry, alkohole, ketony, sulfotlenki, fosfiny, fosforyny, nityle, które mogą być stosowane jako inhibitory katalizatora Karstedta w procesie sieciowania [1-6]. W zastosowaniach przemysłowych ogromnym powodzeniem cieszą się nienasycone diestry: maleinowy i fumarowy. Szereg patentów prezentuje również możliwość zastosowania nienasyconych węglowodorów, zawierających ugrupowania alkinyłowe np. estry kwasów dikarboksylowoalkinowych, alkohole, diole lub alkiny aromatyczne [130-142]:

Rysunek 8: Inhibitory katalizatora Karstedta.



Do popularnych inhibitorów zalicza się także pochodne zawierające wiązania wielokrotne pomiędzy atomami azotu takie jak: związki azodikarboksylowe [135,136,138] lub dieny triazolinowe [137, 138].

Szczególną grupę inhibitorów, stosowaną szeroko w przemyśle, stanowią β -alkinole: 2-etynyloizopropanol, 2-etynylobutan-2-ol i 1-etynylo-1-cykloheksanol [141]. Są to związki o niskiej temperaturze wrzenia, dlatego łatwo ulegają odparowaniu w warunkach prowadzenia procesu i nie stanowią zanieczyszczenia dla produktów reakcji.

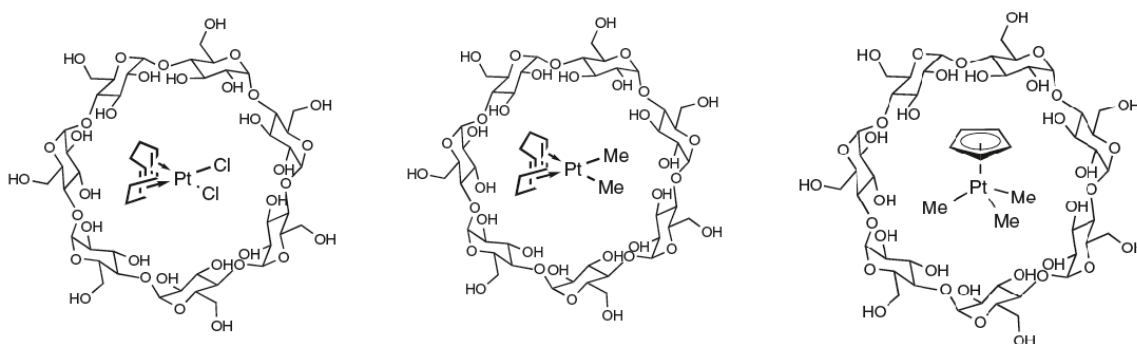
Ostatnie badania prowadzone w zespole Prof. Marcińca wykazały możliwość zastosowania triorganofosforynów jako inhibitorów katalizatora Karstedta w procesie sieciowania. Wysoką efektywność potwierdzono zwłaszcza dla układów, zawierających fosforyny podstawione dużymi grupami organicznymi przy atomie fosforu, takimi jak: fenyłowa, 4-*tert*-butylofenylowa, 2,4-di-*tert*-butylofenylowa, pirydyłowa, fumaryłowa,

tiofenylowa [143-144]. Autorzy opisali syntezę i zastosowanie w procesie sieciowania szeregu nowych, dobrze zdefiniowanych, kompleksów platyny(0) z ligandami $P(OR)_3$, które mogą być alternatywą dla dotychczas stosowanego przemysłowo układu: kat. Karstedta/ maleinian diallilu.

Pozostałe kompleksy platyny np. kwas heksachloroplatynowy lub olefinowe kompleksy platyny(II) również charakteryzują się wysoką aktywnością w procesie sieciowania winylopolisiloksanów. Prowadzenie procesu w atmosferze tlenowej lub w obecności pierwszo- bądź drugorzędowych silanów powoduje aktywację prekursora platynowego poprzez usunięcie inhibitorów. Funkcję aktywatora może również pełnić czynnik zasadowy np. węglan sodu [162-163]. McAfee, Adkins i Gerson opisali syntezę katalizatorów platynowych poprzez reakcję halogenków platyny ze związkami alkynylowymi posiadającymi przynajmniej jedno ugrupowanie $-C\equiv C-$ prowadzącą do otrzymania efektywnych katalizatorów sieciowania organopolisiloksanów [164].

Kolejnym sposobem prowadzenia sieciowania w warunkach katalitycznych jest wprowadzenie do mieszaniny polisiloksanów związku kompleksowego metalu w postaci mikrokapsulek. Katalizator procesu, który umieszcza się w warstwie termoplastycznego polimeru organicznego, np. cyklodekstryny, w podwyższonej temperaturze jest uwalniany i rozpoczyna właściwy cykl katalityczny [145-149, 153-157].

Rysunek 9: Struktury kompleksów platyny immobilizowanych w polimerze organicznym.



Proces sieciowania addycyjnego cieszy się coraz większym zainteresowaniem przemysłu w produkcji kauczków silikonowych. Skład, proporcje obu składników polisiloksanowych oraz stosowane katalizatory (oparte głównie na kompleksach Pt) determinują jakość produktu i w szczególności umożliwiają uzyskanie materiałów

o określonych właściwościach i do specjalnych zastosowań. Kilka ostatnio opublikowanych patentów opisuje syntezę fluorowanych kauczuków silikonowych, charakteryzujących się wysoką odpornością mechaniczną [166-168], chemiczną i temperaturową [165]. Są one wykorzystywane jako powłoki ochronne wyświetlaczy optycznych, tekstyliów, metali, kamienia, drewna i skóry.

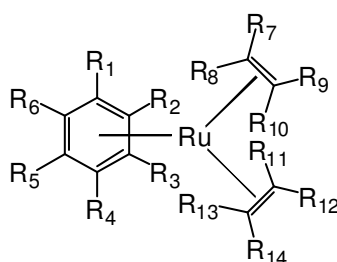
Utwardzone organopolisiloksany są również wykorzystywane w produkcji materiałów optoelektronicznych i półprzewodnikowych z uwagi na ich wysokie współczynniki załamania światła, przepuszczalność optyczną i przyczepność do różnych podłoży [169].

Doniesienia patentowe z ostatnich 20-tu lat koncentrują się także na otrzymywaniu mieszanin sieciujących zawierających oprócz organopolisiloksanów, kompleksy Pt jako katalizatory i dodatkowo promotory adhezji (zwykle silanowe środki sprzęgające z grupami funkcyjnymi przyłączonymi do atomu węgla), zwiększające przyczepność do metalu, szkła, tworzyw sztucznych i innych materiałów nieorganicznych [170] oraz klejów [171].

2.2.2.2 Sieciowanie silikonów w obecności kompleksów rutenu.

Bardzo obiecującą grupą efektywnych katalizatorów sieciowania kauczuków silikonowych są prekursorzy rutenu(0) zawierające ligandy π -donorowe np.: η^6 -areny, η^6 -trieny, 1,5-cyklooktadien lub 1,3,5-cyklooktatrien. W 2007 roku Weis opatentował zastosowanie szeregu popularnych, łatwo dostępnych, związków koordynacyjnych rutenu(0) w hydrosililowaniu wiązań podwójnych w molekularnych i makromolekularnych związkach krzemu, (Rys. 10) [150]. W etapie inicjującym proces addycji jeden z wymienionych π -ligandów, jest usuwany ze sfery koordynacyjnej metalu co umożliwia utworzenie aktywnego katalizatora reakcji, stabilizowanego obecnością pozostałych ligandów aromatycznych.

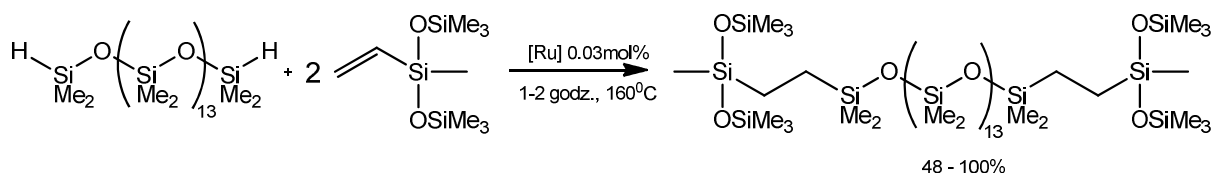
Rysunek 10: Kompleksy rutenu(0) stosowane jako katalizatory sieciowania silikonów.



R₁ - R₂₀ - H, alkil, aryl, halogen, OR', CO₂R'', CHO, C(O)R''', silil, siloksy

Autorzy przedstawili wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu oligosiloksanem funkcjonalizowanym na końcach łańcucha grupami Si-H (Schemat 43). Aktywność katalityczna arenowych związków rutenu(0) została porównana z powszechnie stosowanym katalizatorem Karstedta, a także z szeregiem popularnych fosfinowych i chlorkowych kompleksów rutenu(0) i (II). Przedstawione wyniki prezentują wysoką efektywność patentowanych związków, które charakteryzują się wysokimi wartościami TON (*ang.* Turnover Number) i dobrą selektywnością, porównywalną z komercyjnym kompleksem platyny(0) [150].

Schemat 43: Hydrosililowanie oligosiloksanów zawierających terminalne wiązania Si-H.

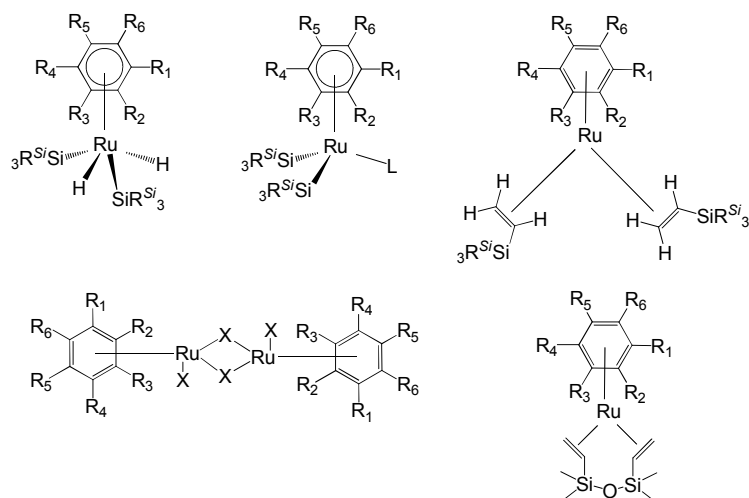


[Ru] = [Ru(cod)(cot)], [Ru(cod)(2-metallil)₂], [Ru(cod)(p-cymen)],
[Ru(C₇H₈)(dmfm)₂], [Ru(C₆H₆)(C₆H₈)], [Ru(Cp*)(Cl)(cod)]

Związki kompleksowe rutenu(0) z ligandami arenowymi zostały wykorzystane jako katalizatory sieciowania terminalnego winylopolisiloksanu crosslinkerem Wacker V24 (poliwodorosiloksan o wzorze Me₃SiO-[Si(H)Me-O]₄₈-SiMe₃) [150]. Czas żelowania próbki w temperaturze 120°C w zależności od użytego prekursora wynosi od 25 sekund do ok. 8 minut. Autorzy zbadali również aktywność znanych związków kompleksowych rutenu oraz katalizatora Karstedta w wymienionym układzie makromolekularnym. W przypadku zastosowania katalizatora platynowego sieciowanie zachodzi w czasie poniżej 5 sekund, natomiast pozostałe związki rutenu (kompleksy karbonylowe, fosfinowe, [{RuCl₂(p-cymen)}₂], czy chlorek rutenu) są w tym procesie zdecydowanie mniej efektywne.

Kolejnymi związkami opisanymi przez Weisa i współpracowników [151] są związki rutenu(0) i (II), w których do atomu metalu skoordynowane są dwa rodzaje ligandów: π -arenowe pierścienie oraz winylofunkcyjne związki krzemu np. winylosilany lub winylosiloksany. Schematyczne struktury związków są przedstawione na Rysunku 11.

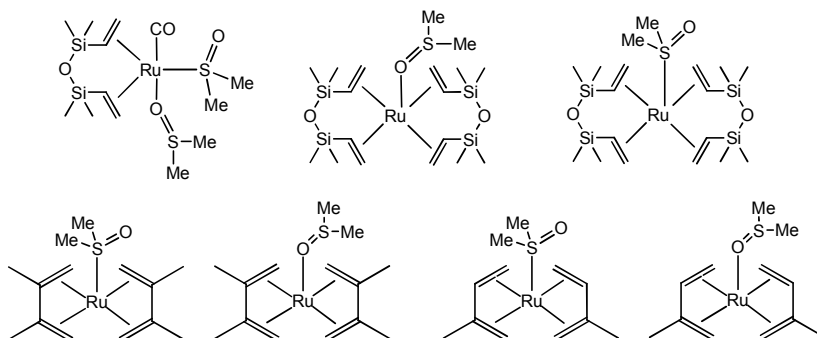
Rysunek 11: Kompleksy rutenu(0) i (II) jako potencjalne katalizatory sieciowania.



Autorzy przetestowali aktywność wymienionych kompleksów rutenu w procesie sieciowania terminalnego winylopolisiloksanu Wacker VIPO 500, crosslinkerem Wacker V24 $\{\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{H})\text{Me}-\text{O}]_{48}-\text{SiMe}_3\}$. Uzyskane czasy żelowania próbek przy użyciu mieszanych (arenowo-winylowych) prekursorów rutenu są podobne do wcześniej opisanych przykładów arenowych kompleksów Ru(0) i mieszczą się w granicach od 4 do 11 minut [151].

Hofmann i Eberle wraz ze współpracownikami przedstawili w 2009 roku syntezę nowych związków koordynacyjnych rutenu(0) z ligandami sulfoksyłowymi: $[\text{Ru}(\text{CO})(\kappa\text{-O-dmso})(\kappa\text{-S-dmso})(\text{MViMVi})]$, $[\text{Ru}(\kappa\text{-S-dmso})(\text{MViMVi})_2]$, $[\text{Ru}(\text{dmbtd})_2(\kappa\text{-S-dmso})]$ (dmbtd=2,3-dimetylobutadien), a także ich zastosowanie w katalizie procesu sieciowania polisiloksanów [152]. Kompleksy tego typu otrzymano w wyniku redukcji wyjściowych kompleksów chlorkowych rutenu(II) np. $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ za pomocą etanolu. Wprowadzenie do takiego układu związków nienasyconych (winylosilanów lub dienów) pozwala uzyskać szereg nowych prekursorów rutenu(0), których struktury zamieszczono na Rysunku 12.

Rysunek 12: Kompleksy rutenu(0) z ligandami sulfoksyłowymi.



Zaprezentowane przez autorów badania katalityczne hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanu oraz sieciowania winylo-polisiloksanu Wacker VIPO 500 crosslinkerem Wacker V24 $\{\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{H})\text{Me-O}]_{48}\text{SiMe}_3\}$ ujawniają niezwykle wysoką aktywność prekursorów sulfoksyłowych, porównywalną do katalizatora Karstedta, przez co mogą one stanowić nową i atrakcyjną ekonomicznie grupę potencjalnych katalizatorów addycji wodorosilanów do wiązań nienasyconych w układach molekularnych i makromolekularnych.

3. CEL PRACY

Reakcja hydrosililowania zajmuje niezwykle ważne miejsce w przemysłowej syntezie związków krzemoorganicznych, mających zastosowanie w rozmaitych gałęziach życia codziennego. Jak wykazano w części literaturowej większość katalitycznych procesów addycji wodorosilanów do wiązań wielokrotnych przebiega w obecności katalizatorów platynowych. Ich wysoka cena i immobilizacja w wytwarzanych materiałach uniemożliwiająca powtórne wykorzystanie, a tym samym rosnące koszty procesów przemysłowych skłaniają badaczy do poszukiwań nowych, aktywniejszych niż obecnie stosowane katalizatorów platynowych lub alternatywnych, tańszych katalizatorów opartych na metalach grup 8-10, które będą charakteryzowały się zbliżoną efektywnością do związków platyny.

Badania prowadzone w zespole Prof. Bogdana Marcińca wpisują się w ogólnoświatową tendencję poszukiwania nowych związków koordynacyjnych metali przejściowych, które mogą znaleźć zastosowanie jako potencjalne katalizatory ważnych procesów chemicznych, zachodzących z udziałem związków krzemu.

Dotychczasowe odkrycia grupy Prof. B. Marcińca doprowadziły do otrzymania szerokiej gamy kompleksów żelaza, kobaltu, irydu, rodu i rutenu. W wyniku przeprowadzonych badań katalitycznych stwierdzono ich wysoką aktywność w przemianach związków krzemoorganicznych, m. in. w reakcjach sililującego sprzęgania, metatezy olefin a także hydrosililowania, co zaowocowało rozpoczęciem współpracy naukowej z największym producentem kauczuków silikonowych – koncernem Dow Corning.

W świetle tych odkryć celem niniejszej pracy stało się zatem poszukiwanie i opracowanie metod syntezy nowych kompleksów platyny i rutenu z ligandami alkynylowymi, siloksyłowymi i N-donorowymi, które do tej pory nie były opisane w literaturze i stanowią nowość naukową w tej nowej grupie kompleksów w/w metali na niskich stopniach utlenienia.

Celem badań stało się również zbadanie reaktywności tych kompleksów, a w konsekwencji aktywności katalitycznej w reakcjach hydrosililowania wybranych pochodnych alkenów, co stanowi podstawę dalszych badań nad możliwością zastosowania nowych kompleksów Pt i Ru jako potencjalnych katalizatorów addycyjnego sieciowania kauczuków silikonowych.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Stosowane odczynniki i rozpuszczalniki.

4.1.1 Związki krzemoorganiczne.

$\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ Aldrich
1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan (cz.)

$\text{H}_2\text{C=CHSi(OSiMe}_3)_2$ Aldrich
1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksan

NaOSiMe_3 Fluka
trimetylosilanolan sodu (cz.)

homopolimer VMS-T11 ABCR

HOSiPh_3 Aldrich
trifenylosilanol

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$ Aldrich
1,3-dichlorotetrametylodisiloksan

SiMe_3I Aldrich
jodotrimetylosilan

4.1.2 Odczynniki organiczne i fosforoorganiczne.

C_5H_{12} P. O. Ch Gliwice
pentan (cz.d.a.)

C_6H_{14} P. O. Ch Gliwice
heksan (cz.d.a.)

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ P. O. Ch Gliwice
dekan (cz.d.a.)

C_6H_{12} Aldrich
1-heksen (cz.d.a.)

C_8H_{12} Fluka
1,5-cyklooktadien (cz.d.a.)

C_8H_8 ABCR
1,3,5,7-cyklooktatetraen

C_6H_6 P. O. Ch Gliwice
benzen (cz.d.a.)

C_6D_6 benzen deuterowany	Aldrich
$CDCl_3$ chloroform deuterowany	Aldrich
$C_6H_5CH_3$ toluen (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
$C_6D_5CD_3$ toluen deuterowany (cz.d.a.)	Aldrich
$(CD_3)_2S=O$ dimetylosulfotlenek-D6	Aldrich
$C_6H_5CH=CH_2$ styren (cz.d.a.)	Fluka
CH_2Cl_2 dichlorometan	P. O. Ch Gliwice
CH_2BrCH_2Br 1,2-dibromoetan (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
$(C_2H_5)_2O$ eter dietylowy (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
C_4H_8O tetrahydrofuran (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
CH_3OH metanol (cz.)	P. O. Ch Gliwice
C_2H_5OH etanol (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
$(CH_3)_2CHOH$ 2-propanol (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
$(C_2H_5)_2NH$ dietyloamina (cz.d.a.)	Merck
$(CH_3)_2C=O$ aceton (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
$(C_6H_5)_2C=O$ benzofenon (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
PPh_3 trifenylofosfina (cz.d.a.)	Fluka

<i>n</i> -BuLi (roztwór 2.5M w heksanie) <i>n</i> -butylolit	Aldrich
<i>n</i> -BuLi (roztwór 1.6 M w heksanie) <i>n</i> -butylolit	Aldrich
HC≡CMgBr (roztwór 0.5 M w THF) bromek etynylomagnezowy	Aldrich
C ₆ H ₅ C≡CH fenyloacetylen	Aldrich
(CH ₃) ₃ CC≡CH 3,3-dimetylo-1-butyn	ABCR
C ₉ H ₉ NO ₂ 2,6-diacetylopirydina	Aldrich
{(CH ₃) ₂ CH} ₂ C ₆ H ₃ NH ₂ 2,6-diizopropyloanilina	Aldrich
CH ₃ CH ₂ N{CH(CH ₃) ₂ } ₂ <i>N</i> -etyldiizopropyloamina	Aldrich
C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ <i>N,N</i> -dimetylobenzyloamina	Aldrich
C ₁₀ H ₁₆ α-terpinen	Aldrich
CH ₃ COOH kwas octowy 99.5%	P. O. Ch Gliwice
C ₇ H ₁₀ bicyklo[2.2.1]hept-2-en	Aldrich
C ₅ H ₅ N pirydyna	P. O. Ch Gliwice
4.1.3 Odczynniki nieorganiczne.	
Li lit (cz.d.a.)	Aldrich
Na sód (cz.d.a.)	Merck
K potas (cz.d.a.)	Fluka

Mg magnez (cz.)	P. O. Ch Gliwice
Zn cynk (cz.d.a.)	Merck
NaH wodorek sodu (cz.)	Aldrich
KOH wodorotlenek potasu	Chempur
NaOH wodorotlenek sodu	Chempur
CaH ₂ wodorek wapnia	Aldrich
MgSO ₄ siarczan magnezu (bezwodny, cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
HCl kwas solny (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
H ₂ SO ₄ (stęż.) kwas siarkowy (cz.d.a.)	P. O. Ch Gliwice
CF ₃ SO ₃ Ag trifluorometanosulfonian srebra	Aldrich
NH ₄ Cl chlorek amonu	P. O. Ch Gliwice
Al ₂ O ₃ tlenek glinu	P. O. Ch Gliwice
D ₂ O woda deuterowana	Aldrich
4.1.4 Sole i związki kompleksowe platyny i rutenu.	
PtCl ₂ dichlorek platyny (cz.)	ABCR
H ₂ PtCl ₆ kwas heksachloroplatynowy	ABCR
[Pt ₂ (dvtmds) ₃] katalizator Karstedta	Aldrich

K_2PtCl_4 tetrachloroplatynian(II) potasu	ABCR
$[Pt(cod)_2]$ bis-(1,5-cyklooktadien)platyna(0)	Synteza własna
$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ chlorek rutenu(III)	Press. Chemicals
$[PtCl_2(cod)]$ dichloro(1,5-cyklooktadien)platyna(II)	Synteza własna

4.1.5 Pozostałe materiały.

sita molekularne 4A	P. O. Ch Gliwice
żel krzemionkowy (60 mesh)	Aldrich
$[\{ Ir(\mu-Cl)(CO)_2 \}_2]$ di- μ -chlorotetrakarbonyldiiryd(I)	[177]

4.1.6 Gazy.

He hel	BOC GAZY
Ar argon	BOC GAZY
N_2 ciekły azot	Linde Gas

4.2 Osuszanie, odtlenianie oraz usuwanie zanieczyszczeń z odczynników organicznych.

Oczyszczanie, osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników i reagentów stosowanych w pracy przeprowadzano w oparciu o standardowe metody opisane w literaturze [172-174].

4.2.1 Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych.

Handlowe rozpuszczalniki pozostawiono przez kilka dni nad drutem sodowym w celu usunięcia wody. W kolbie kulistej o pojemności 1000 mL wyposażonej w nasadkę destylacyjną umieszczono 700 mL wstępnie osuszonego rozpuszczalnika i dodano 2 g wodoru sodu (NaH). Następnie rozpuszczalnik ogrzewano przez 24 godziny

w atmosferze argonu w temperaturze wrzenia. W ten sposób usuwano pozostałą część wody oraz tlenu. Tak przygotowane rozpuszczalniki przedestylowano, po czym umieszczono je w naczyniach Schlenka nad sitami molekularnymi 4A.

4.2.2 Osuszanie i odtlenianie alkenów.

Proces osuszania i odtleniania alkenów prowadzono według procedury opisanej w punkcie 4.2.1. z tą różnicą, że jako czynnik suszący stosowano wodorek wapnia (CaH_2).

4.2.3 Osuszanie i odtlenianie eterów.

Przygotowanie eterów, takich jak: eter dietylowy i tetrahydrofuran wykonano według następującej procedury.

Handlowe rozpuszczalniki pozostawiono przez kilka dni nad drutem sodowym w celu usunięcia wody. W kolbie o pojemności 1000 mL, zaopatrzonej w nasadkę destylacyjną umieszczono 700 mL rozpuszczalnika oraz 3 g benzofenonu. Do roztworu wprowadzono następnie 3 g metalicznego sodu. Następnie zawartość kolby ogrzewano przez 24 godziny w atmosferze argonu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Tak przygotowane rozpuszczalniki przedestylowano, a następnie umieszczono je w naczyniach Schlenka.

4.2.4 Osuszanie i odtlenianie alkoholi.

Stosowane w pracy alkohole, takie jak: etanol i metanol przygotowano do reakcji według następującej procedury:

Do kolby kulistej o pojemności 1000 mL zaopatrzonej w nasadkę do destylacji rozpuszczalników w atmosferze argonu wprowadzono 5 g wiórów magnezu, następnie do układu dolano niewielką ilość alkoholu, w ilości wystarczającej do przykrycia magnezu. Po czym do kolby wprowadzano małymi porcjami 0,5 mL 1,2-dibromoetanu jako aktywatora powierzchni magnezu. Po zainicjowaniu reakcji do układu dodano porcjami 600 mL alkoholu, jednocześnie ogrzewając zawartość kolby w temperaturze wrzenia. Po roztworzeniu magnezu ogrzewanie kontynuowano przez 24 godziny. Tak

przygotowany alkohol oddestylowano w atmosferze argonu bezpośrednio przed użyciem.

4.2.5 Osuszanie i odtlenianie rozpuszczalników deuterowanych.

W naczyniu Schlenka wypełnionym argonem umieszczono około 0,3 g metalicznego potasu przemytego kilkakrotnie osuszonym *n*-pentanem. Następnie w naczyniu wytworzono zmniejszone ciśnienie, tak przygotowany układ ogrzewano aż do stopienia metalu i wytworzeniu na ściankach naczynia lustra potasowego. Po jego ostygnięciu do układu wprowadzono deuterowany benzen, który pozostawiono na 24 godziny w zamkniętym naczyniu Schlenka w atmosferze argonu. Po upływie doby rozpuszczalnik został odtleniony przy wykorzystaniu techniki: zamrożenie-próżnia-stopienie-argon. Proces ten powtórzono kilkakrotnie.

Deuterowany chloroform w stanie bezwodnym utrzymywano przechowując go nad sitami 4A w atmosferze argonu po wcześniejszym wymrożeniu w ciekłym azocie.

4.2.6 Osuszanie i odtlenianie styrenu.

Handlowy odczynnik umieszczono w naczyniu Schlenka nad wyprażonymi sitami molekularnymi 4A i pozostawiono w lodówce na 24 godziny. Następnie osuszony styren poddano destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Po destylacji odtleniono go wymrażając w ciekłym azocie. Oczyszczony i odtleniony styren przechowywano w atmosferze argonu w temperaturze 0°C.

4.2.7 Osuszanie i odtlenianie winylosilanów.

Handlowy winylosilan umieszczono w naczyniu Schlenka, a następnie dodano niewielką ilość wodorku wapnia w celu usunięcia ewentualnych śladowych ilości wody. Zawartość naczynia mieszano przez 24 godziny. Po tym czasie zawartość naczynia przesączono i wykonano destylację w atmosferze argonu. W celu odtlenienia odczynnika zastosowano trzykrotne wymrażanie w ciekłym azocie.

4.2.8 Osuszanie i odtlenianie substratów przeznaczonych do reakcji katalitycznych.

Substraty reakcji katalitycznych zostały umieszczone w naczyniu Schlenka wraz z niewielką ilością wodorku wapnia. Następnie układ mieszano przez 24 godz. w celu usunięcia wody. Po tym czasie zawartość naczynia Schlenka przesączono i przeprowadzono destylację w atmosferze argonu. W celu odtlenienia odczynnika zastosowano trzykrotne wymrażanie w ciekłym azocie.

4.3 Metody badań identyfikacyjnych i analitycznych.

4.3.1 Metody spektroskopowe.

4.3.1.1 Widma NMR.

Widma spektroskopowe ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{31}P NMR rejestrowano stosując spektrometry Varian Mercury XL 300, Varian Gemini 300, Varian Gemini 400 oraz Bruker Ultra Shield 600. Widma spektroskopowe ^{29}Si NMR rejestrowano przy pomocy spektrometru Varian Gemini 300 techniką transferu polaryzacji INEPT. Widma ^{195}Pt NMR zarejestrowano przy pomocy spektroskopu Bruker Avance 700 MHz. Wszystkie pomiary wykonano w probówkach NMR o średnicy 5mm. W badaniach NMR jako rozpuszczalnik stosowano CDCl_3 , C_6D_6 , dmsO-D_6 , D_2O lub C_7D_8 . Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej. W przypadku badań w układach stechiometrycznych pomiary wykonano w obniżonym zakresie temperatur.

4.3.1.2 Analiza rentgenograficzna.

Intensywność refleksów mierzono przy użyciu promieniowania $\text{MoK}\alpha$, $\alpha=0,71069$ Å, na czterołożowym dyfraktometrze KUMA model KM4CCD wyposażonym w kamerę CCD. Pomiary oraz obliczenia zostały wykonane przez dr hab. Macieja Kubickiego z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM w Poznaniu.

Panu dr hab. Maciejowi Kubickiemu z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM w Poznaniu, za wykonanie pomiarów i obliczeń, serdecznie dziękuję.

4.3.2 Metody chromatograficzne.

4.3.2.1 Chromatografia gazowa.

Analizę mieszanin poreakcyjnych, identyfikację i kontrolę czystości reagentów oraz stosowanych odczynników prowadzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

Analizę jakościową prowadzono przez porównanie czasów retencji badanych substancji z odpowiednimi wartościami dla wzorców dostępnych w sprzedaży lub specjalnie spreparowanych dla potrzeb pracy.

Analizę ilościową prowadzono w oparciu o pomiar pola powierzchni pików przy użyciu oprogramowania Galaxie. W badaniach ilościowych stosowano wzorzec wewnętrzny – dekan.

Analizę wykonano na chromatografie gazowym Varian 3300CX.

Parametry analizy:

kolumna: megabore HP – 130m (Hewlett Packard)

detektor: TCD

gaz nośny: hel

Dla prowadzonych badań ustalono następujące parametry pomiaru:

- ✓ temperatura początkowa 50°C
- ✓ temperatura końcowa 300°C
- ✓ przyrost temperatury w czasie 12°C / min.
- ✓ czas w temperaturze początkowej 3 min.
- ✓ temperatura komory nastrzykowej 220°C
- ✓ temperatura detektora 240°C
- ✓ czas analizy 36 min.

4.3.2.2 Chromatografia gazowa z detekcją masową.

W celu analizy trudnych do rozdzielenia związków obecnych w mieszaninie poreakcyjnej w ilościach śladowych, a także identyfikacji produktów reakcji wykorzystano chromatografię gazową z detekcją masową. Analizę GC-MS wykonywano na chromatografie Varian 3300.

Parametry analizy:

kolumna: kolumna kapilarna o długości 30 m, typu DB-1 firmy Resteck

spektroskop: spektroskop Finnigan MAT 800

gaz nośny: hel

temperatura: programowana w zależności od potrzeb analizy

Identyfikacji dokonywano przez porównanie uzyskanego widma masowego z widmami wzorców lub widmami posiadanymi w bazie danych.

4.3.2.3 Chromatografia cieczowa.

Oddzielanie ciekłych składników mieszaniny poreakcyjnej od rozpuszczonych pozostałości katalizatora oraz izolację produktów z mieszaniny poreakcyjnej, prowadzono na kolumnie wypełnionej żelalem krzemionkowym 60 mesh firmy Aldrich. Jako fazę ruchomą stosowano heksan, eter dietylowy lub mieszaninę tych rozpuszczalników wziętych w odpowiednich stosunkach.

4.3.3 Analiza elementarna

Procentową zawartość pierwiastków w syntezowanych związkach chemicznych wyznaczano przy pomocy aparatu Elementar Analyser -Vario EL III, za każdym razem wykonując po trzy spalania dla badanej próbki. Otrzymane uśrednione wyniki zawartości badanych pierwiastków w odniesieniu do wartości obliczonych i w połączeniu z pozostałymi technikami analitycznymi stanowiły dowód potwierdzający budowę otrzymanych związków.

4.4 Metodyka pracy w atmosferze gazu obojętnego.

Wiele związków metaloorganicznych jest wrażliwych na działanie atmosferycznego tlenu oraz wody. Powoduje to konieczność wykorzystania specyficznych metod laboratoryjnych umożliwiających pracę w atmosferze gazu obojętnego, wolnego od śladowych ilości wilgoci. Dla potrzeb pracy badania prowadzono z wykorzystaniem linii próżniowo-gazowej, stosując standardowe techniki Schlenka. Jako gaz obojętny stosowano argon klasy 5.0. Wszystkie rozpuszczalniki

i odczynniki ciekłe stosowane w eksperymentach w atmosferze obojętnej odwodniono i odtleniono zgodnie ze standardowymi metodami opisanymi w rozdziale 4.2.

4.4.1 Metodyka badań katalitycznych.

4.4.1.1 Metodyka badań katalitycznych w układzie zamkniętym.

Reakcje w układzie zamkniętym, w zależności od potrzeb prowadzono w dwojaki sposób. Według pierwszej metody badania katalityczne prowadzono w zatapianych szklanych ampułkach, w których umieszczano odpowiednie ilości katalizatora, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (wzorca wewnętrznego). Ampułki następnie wymrażano w ciekłym azocie i zatapiano. Reakcje prowadzono w komorze cieplnej w określonej temperaturze. Po zakończeniu reakcji zawartość ampułek schładzano, a następnie analizowano za pomocą chromatografii gazowej.

Druga metoda dotyczyła badań katalitycznych prowadzonych w typowych reaktorach Schlenka o pojemności 50 mL, zamykanych kranem Rotaflo, zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne. Do reaktora wprowadzano kolejno odpowiednie ilości katalizatora, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (wzorca wewnętrznego). Następnie układ zamykano kranem teflonowym i ogrzewano w łaźni olejowej do temperatury reakcji. Proces na ogół prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Reakcje prowadzono do czasu uzyskania możliwie wysokich konwersji lub do obserwowanego zaniku aktywności katalizatora. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.4.1.2 Metodyka badań katalitycznych w układzie otwartym.

Reakcje w układzie otwartym, w zależności od potrzeb prowadzono w dwojaki sposób. Według pierwszej metody badania katalityczne prowadzono w szklanych ampułkach umieszczonych w szklanych grzebieniach zaopatrzonych w nasadkę doprowadzającą przepływający przez układ argon. W ampułkach umieszczano odpowiednie ilości katalizatora, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (wzorca wewnętrznego). Następnie ampułki ogrzewano w łaźni olejowej do temperatury reakcji, a przebieg reakcji kontrolowano za pomocą

chromatografii gazowej. Proces na ogół prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Druga metoda dotyczyła badań katalitycznych prowadzonych w kolbach kulistych o pojemności 20 mL, zaopatrzonych w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, septum, nasadkę umożliwiającą podłączenie układu do linii próżniowo-gazowej. Do kolby wypełnionej argonem, wprowadzano odpowiednie ilości katalizatora, reagentów i w zależności od potrzeb innych składników (wzorca wewnętrznego), a następnie układ ogrzewano do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej przy pomocy czaszy grzejnej. Zarówno w przypadku prowadzenia procesu katalitycznego w ampułce, jak i w kolbie, reakcje prowadzono do czasu uzyskania możliwie wysokich konwersji lub do obserwowanego zaniku aktywności katalizatora. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii gazowej.

4.4.1.3 Sposób obliczania konwersji substratów, selektywności i wydajności produktów reakcji.

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

Wzór na obliczanie konwersji substratów (**K**):

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

P'_A – pole powierzchni substratu A po reakcji

P_A – pole powierzchni substratu A przed reakcją

P'_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego po reakcji

P_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego przed reakcją

Wzór na obliczanie selektywności produktu (**S**):

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

P_x – pole powierzchni produktu

P_{xi} – suma powierzchni pól wszystkich produktów

Wzór na obliczanie wydajności produktu (**W**):

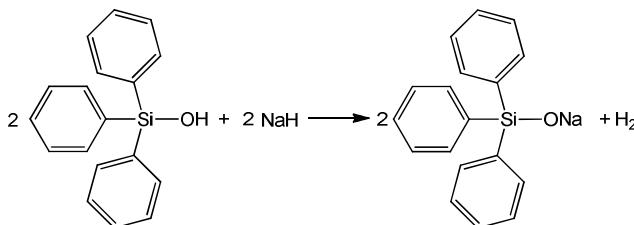
$$W = K \cdot S \cdot 100 \%$$

4.4.2 Metodyka badań reakcji stechiometrycznych.

W próbce do pomiarów widm NMR w atmosferze argonu umieszczano naważkę badanego kompleksu a następnie wprowadzano deuterowany rozpuszczalnik i odpowiednie ilości reagentów. Widma NMR rejestrowano dla wyjściowego kompleksu przed wprowadzeniem innych reagentów oraz po ich zadozowaniu.

4.5 Preparatyka substratów reakcji i kompleksów metali używanych jako katalizatory.

4.5.1 Preparatyka trifenylosilanolanu sodu



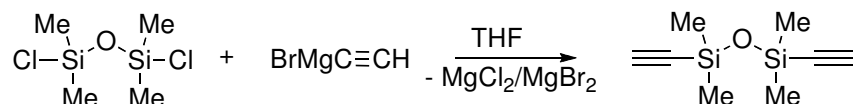
W naczyniu Schlenka umieszczono w temperaturze pokojowej 0,8 g (36 mmoli) wodoru sodu (NaH) i 20 mL suchego i odtlenionego THF. Następnie do tej zawiesiny dodawano kroplami przez okres 20 minut roztwór trifenylosilanolu (5 g, 18 mmoli)

w 50 mL THF. Reakcję prowadzono następnie przez 2 godziny w temperaturze 50°C, mieszając układ na mieszadle magnetycznym. Po tym czasie roztwór przesączono przez kaniulę a rozpuszczalnik odparowano. Otrzymany biały osad suszono przez 12 godz. Wydajność reakcji wyniosła 94%. Związek scharakteryzowano na podstawie analizy widma ^1H NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,55 (t, 3H, *p*-CH); 7,46 (m, 6H); 7,36 (m, 6H)

4.5.2 Synteza dietynylodisiloksanów.

4.5.2.1 Preparatyka 1,3-dietynyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu

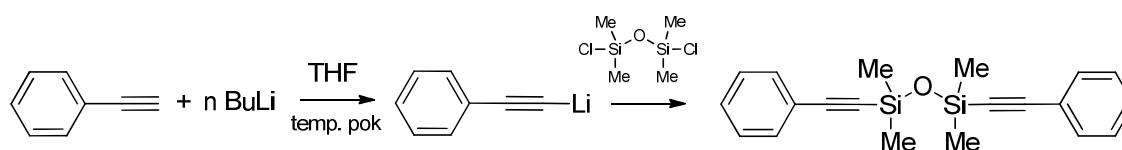


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w septum, mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania argonu umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 10 g (49,3 mmola) 1,3-dichlorotetrametylodisiloksanu i 80 mL suchego i odtlenionego THF. Do otrzymanej mieszaniny wkraplano, w temperaturze pokojowej, 207 mL (103,4 mmola) 0,5 mol/L roztworu bromku etynylomagnezowego ($\text{BrMgC}\equiv\text{CH}$) w THF przez okres 15 minut. Reakcję prowadzono przez 16 godz. w temperaturze pokojowej. Aby rozłożyć nadmiar związku Grignarda do układu dodano 2 mL wody i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość ekstrahowano w układzie eter dietylowy – nasycony roztwór chlorku amonu w wodzie destylowanej. Warstwę organiczną suszono przez 24 godziny nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu (MgSO_4), po czym rozpuszczalnik odparowano a pozostałość poddano destylacji metodą „trap-to-trap”. Uzyskano 8,1 g produktu, co stanowiło 89% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 2,41 (s, 2H, $\text{HC}\equiv$); 0,29 (s, 12H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 92,38; 88,94 ($\text{HC}\equiv\text{C}-$); 1,89 ($-\text{CH}_3$)

4.5.2.2 Preparatyka 1,3-bis(fenylaoetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu



W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w septum, mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania argonu umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 10 g (98 mmoli) fenyloacetyleny i 80 mL suchego i odtlenionego THF. Do otrzymanej mieszaniny wkraplano, w temperaturze pokojowej, 64.3 mL (102,9 mmola) 1,6 mol/L roztworu *n*-butylolitu w heksanie przez okres 30 minut. Do roztworu dodano następnie 9,1 g (45 mmoli) 1,3-dichlorotetrametylodisiloksanu i układ mieszano przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Do pozostałości dodano 50 mL heksanu. Roztwór przesączono przez kaniulę a heksan odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym stosując heksan jako eluent. Otrzymano 13,5 g produktu, co stanowiło 90% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, oraz analizy elementarnej.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,45 (m, 4H, m-Ph); 6,90 (m, 6H, o,p-Ph); 0,52; 0,50 (s, 12H, -CH₃)

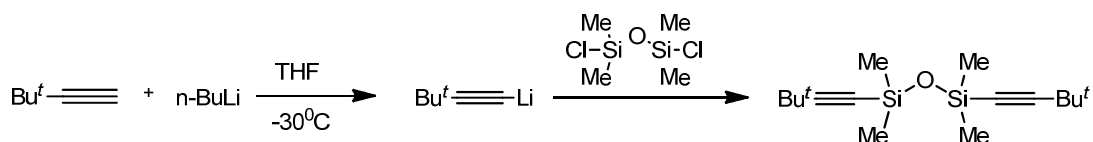
^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 132,42; 132,34; 129,00; 128,85; 128,50; 123,28; 106,77; 91,27

^{29}Si NMR (C_6D_6 , δ , ppm): -16,17

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OSi}_2$: C, 71,80; H, 6,63.

Wyznaczona: C 71,95; H 6,65

4.5.2.3 Preparatyka 1,3-bis(*tert*-butyloetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu



W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w septum, mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania argonu umieszczono w atmosferze

gazu obojętnego 10 g (0,4 mola) *tert*-butyloacetyleny i 80 mL suchego i odtlenionego THF. Do otrzymanej mieszaniny wkrapłano, w temperaturze -30°C, 262,5 mL (0,42 mola) 1,6 mol/L roztworu *n*-butylolitu w heksanie przez okres 30 minut. Do roztworu dodano następnie 32,3 g (0,16 mola) 1,3-dichlorotetrametylodisiloksanu i układ mieszało przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano a do pozostałości dodano 50 mL heksanu. Roztwór przesączono przez kaniulę i suszono przez 24 godziny nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu (MgSO₄), po czym rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość poddano destylacji metodą „trap-to-trap”. Uzyskano 33,8 g produktu, co stanowiło 89% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR, ²⁹Si NMR, oraz analizy elementarnej.

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 1,15 (s, 18H, Bu^t); 0,37 (s, 12H, -CH₃)

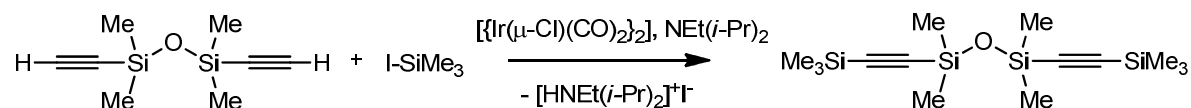
¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 114,87; 82,48; 30,94; 28,19; 2,71

²⁹Si NMR (C₆D₆, δ, ppm) = -17,44

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla C₁₆H₃₀OSi₂: C, 65,24; H, 10,26.

Wyznaczona: C 65,32; H 10,32

4.5.2.4 Preparatyka 1,3-bis(trimetylosililoetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu [177]



W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono, w atmosferze argonu, 0,25 g (0,44 mmola) [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2$], 19,32 g (0,1495 mola) NEt(*i*-Pr)₂ i 20 mL suchego i odtlenionego toluenu. Uzyskaną mieszaninę mieszało następnie przez 10 minut na mieszadle magnetycznym. Po tym czasie do układu wprowadzono 8,02 g (0,044 mola) 1,3-dietynylotetrametylodisiloksanu i 29,91 g (0,1495 mola) jodotrimetylosilanu. Reakcję prowadzono w 80°C przez 84 godz. Następnie odparowano nadmiar toluenu. Pozostałość oczyszczono na kolumnie wypełnionej żelalem krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Związek scharakteryzowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR.

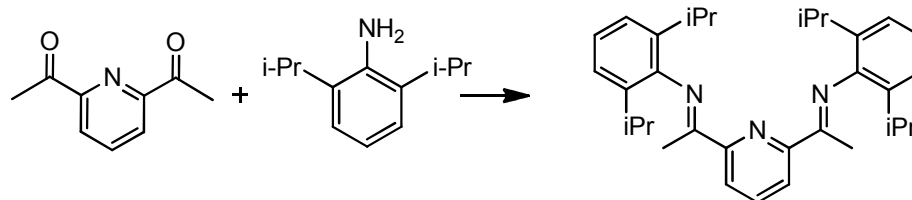
¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 0,42 (s, 12H); 0,28 (s, 18H)

¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 90,5; 3,31; 2,88

Synteza jest przedmiotem publikacji [177].

4.5.3 Synteza ligandów N-donorowych.

4.5.3.1 Preparatyka 2,6-bis(1-(2,6-diizopropylfenyloimino)etylo)pirydyny [185]



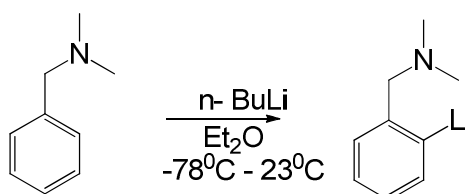
W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i nasadkę do wprowadzania argonu, umieszczono 1,5 g (9,2 mmola) 2,6-diacetylpirydyny, 3,46 mL (18,4 mmola) 2,6-dizopropylaaniliny i 25 mL bezwodnego etanolu. Po dodaniu do tego roztworu kilku kropel lodowego kwasu octowego, kolbę umieszczono w czaszy grzejnej i ogrzewano w temperaturze wrzenia mieszaniny przez 16 godz. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wytrącony produkt odsączono i przekrystalizowano z etanolu. Rozpuszczalnik odsączono przez kaniulę, produkt przemyto 10 mL ochłodzonego etanolu i suszono przez 16 godz. Uzyskano 3,54g produktu, co stanowiło 80% wydajności teoretycznej. Związek scharakteryzowano na podstawie widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 8,52 (d, 2H, $J = 7,8$); 7,95 (t, 1H); 7,12 (m, 6H); 2,88 (m, 4H); 2,32 (s, 6H); 1,18 (d, 24H)

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 198,54; 166,67; 146,9; 137,4; 135,85; 124,5; 123,60; 123,56; 122,66; 28,82; 23,46; 22,94

Synteza jest przedmiotem publikacji [185].

4.5.3.2 Preparatyka [2-(*N,N*-dimetylaminometylo)fenylo]litu [178]



W naczyniu Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne i łaźnię chłodzącą, umieszczono w atmosferze argonu 1,8 g (13,3 mmoli) *N,N*-dimetylobenzyloaminy i 6 mL osuszonego i odtlenionego eteru dietylowego.

Układ schłodzony do temperatury -78°C , a następnie dodano kroplami 6 mL 2,5 mol/L roztworu *n*-butylolitu w heksanie. Reakcję prowadzono przez 45 minut w temperaturze -78°C , a po tym czasie układ reakcyjny ogrzano do temperatury 23°C i mieszano przez kolejne 13 godz. Powstały biały osad odfiltrowano, przemyto 10 mL eteru dietylowego, wysuszono i przechowywano w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymano 1,02 g produktu, co stanowiło 54% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,96 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H); 6,81–6,75 (m, 3H); 3,48 (s, 2H); 2,17 (s, 6H).

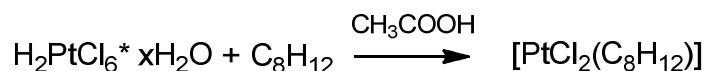
^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 189-188 (m), 152,07; 143,45; 125,26, 123,89; 123,54; 72,49; 45,94

Synteza jest przedmiotem publikacji [178].

4.5.4 Synteza znanych związków kompleksowych platyny.

4.5.4.1 Preparatyka $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ [172, 189]

Kompleks zsyntezowano zgodnie z poniższym schematem reakcji:



W kolbie kulistej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 5 g (8,41 mmola) kwasu heksachloroplatynowego H_2PtCl_6 i 15 mL lodowatego kwasu octowego. Układ ogrzano do temperatury 75°C . Do ciepłego roztworu dodano 5,32 g (49,5 mmola) 1,5-cyklooktadienu a zawartość kolby mieszano przez 30 minut. Następnie do mieszaniny dodano 50 mL wody destylowanej i zawiesinę pozostawiono na 1 godzinę w celu wypadnięcia czarnego osadu, który następnie odsączono na lejku Buchnera, przemyto kolejno 50 mL wody destylowanej i 100 mL eteru dietylowego. Osad umieszczono w kolbie kulistej o pojemności 500 mL i rozpuszczono w 400 mL dichlorometanu. Układ ogrzewano przez 5 minut w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej do kolby wprowadzono 5 g żelu krzemionkowego 60 mesh. Mieszaninę odsączono na lejku Buchnera, osad przemyto 50 mL dichlorometanu. Frakcję

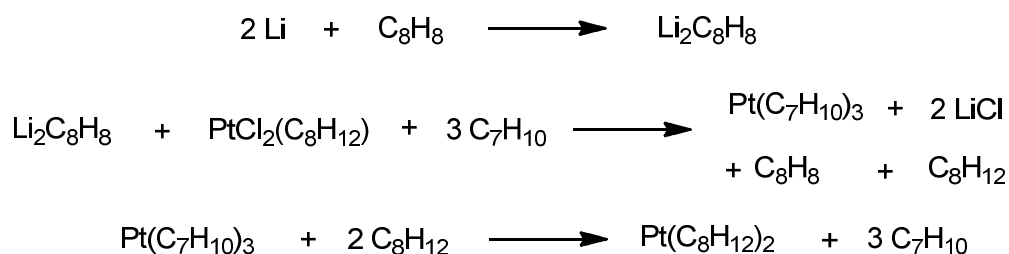
organiczną zatężono do objętości ok. 70 mL a następnie dodano do niej 200 mL eteru naftowego. Po wypadnięciu, biały osad odsączono i wysuszono. Otrzymano 2,55 g związku, co stanowiło 80% wydajności teoretycznej. Produkt zidentyfikowano na podstawie widma ^1H NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 5,61 ($=\text{CH}$, $J_{\text{Pt-H}} = 66$ Hz); 2,72 (CH_2)

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [172, 189].

4.5.4.2 Preparatyka $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ [172]

Synteza bis(1,5-cyklooktadien)platyny(0) składa się z trzech etapów zgodnie z poniższym schematem:



Etap I – preparatyka diluto-1,3,5,7-cyklooktatetraenu

W naczyniu Schlenka o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w septum i mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 1 g (144 mmole) folii litu i 200 mL eteru dietylowego. Układ umieszczono na łaźni lodowej w temp. 0°C . Do zawiesiny wprowadzono 5 g (48 mmoli) 1,3,5,7-cyklooktatetraenu i układ mieszano przez 16 godz. Po opadnięciu osadu roztwór przesączono przez kaniulę i sprawdzono jego stężenie poprzez hydrolizę i miareczkowanie wobec kwasu. Stężenie nasyconego roztworu diluto(1,3,5,7-cyklooktatetraen)-u wyniosło ok. 0,24mol/L.

Etap II – preparatyka tris(2-norbornen)platyna(0)

Kolbę trójszyjną, o pojemności 100 mL, zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne i nasadkę do wprowadzania argonu, umieszczono na łaźni lodowej w temp. -30°C . Następnie do układu wprowadzono 13,1 g (35 mmoli) dichloro(1,5-cyklooktadien)platyny(II), 25 g (266 mmoli) 2-norbornenu i 40 mL eteru dietylowego. Do

mieszaniny wkraplano przez 1 godz. 140 mL roztworu diluto-1,3,5,7-cyklooktatraenu (o stężeniu 0.24 mol/L), utrzymując temperaturę -30°C. Mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany brązowy proszek wysuszone w celu usunięcia pozostałości 1,3,5,7-cyklooktatraenu. Produkt ekstrahowano trzykrotnie heksanem (300 mL), dodając niewielką porcję 2-norbornenu do każdej ekstrakcji. Roztwór heksanowy przesączono w atmosferze argonu przez kolumnę wypełnioną obojętnym tlenkiem glinu (Al₂O₃). Rozpuszczalnik odparowano, a powstały produkt suszono przez 10 minut.

Etap III – preparatyka bis-1,5-cyklooktadienplatyna(0)

W naczyniu Schlenka o pojemności 50 mL, wyposażonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze argonu, 1,2 g (2,5 mmola) tris(2-norbornen)platyny(0), 25 mL heksanu i 3 mL 1,5-cyklooktadienu. Układ umieszczono w łaźni wodnej o temp. 30°C, a następnie roztwór odparowano. Powstały biały osad wysuszone, otrzymując 0,8 g [Pt(cod)₂], co stanowiło 78% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR i ¹³C NMR.

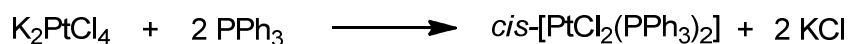
¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 4,21 (m, 8H, CH, J_{Pt-H} = 55 Hz); 2,19 (m, 16H, CH₂)

¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 73,3; 33,2

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [172].

4.5.4.3 Preparatyka *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] [186]

Kompleks zsyntezowano zgodnie z poniższym schematem reakcji:



W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieszczono 30 mL etanolu i 2,5 g (9,54 mmola) trifenylfosfiny (PPh₃). Otrzymaną zawiesinę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, a następnie do roztworu wprowadzono 2 g (4,8 mmola) K₂PtCl₄, rozpuszczonego w 25 mL wody destylowanej. Po wprowadzeniu roztworu tetrachloroplatynianu(II) potasu nastąpiło wydzielenie biało-kremowego osadu. Otrzymaną zawiesinę ogrzewano przez 2,5 godz. w temperaturze 60°C, a następnie

powstały osad odsączono na lejku piankowym, przemyto porcjami kolejno: 30 mL gorącego etanolu, 30 mL gorącej wody, 30 mL eteru dietylowego i wysuszono. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR i ^{31}P NMR.

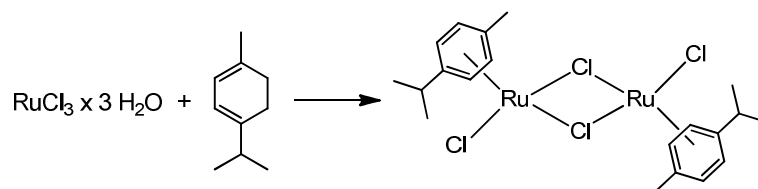
^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,55 (m, 12H, -Ph); 6,94 (m, 18H, -Ph)

^{31}P NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 14,5 (d, $J_{\text{Pt-P}} = 3679$ Hz)

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [186].

4.5.5 Syntezy znanych związków kompleksowych rutenu.

4.5.5.1 Preparatyka [$\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})\}_2$] [188]

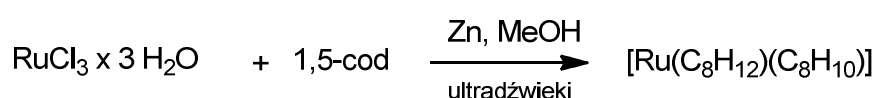


W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 mL, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i nasadkę do wprowadzania argonu, umieszczono 0,45 g (1,74 mmola) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,46 g (17,75 mmola) α -terpinenu i 40 mL etanolu. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godz. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej wytrącił się pomarańczowy osad, który odsączono, przemyto 60 mL etanolu i wysuszono. Otrzymano 0,37g produktu, co stanowiło 70% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 5,4 (dd, 4H, C_6H_4); 2,9 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,3 (s, 3H, CH_3); 1,3 (d, 6H, CH_3)

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [188].

4.5.5.2 Preparatyka [$\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$] [172]



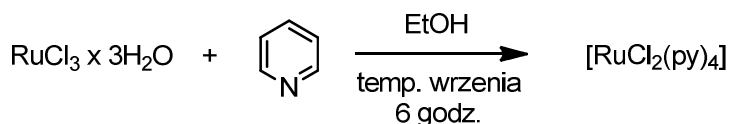
W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i nasadkę do wprowadzania argonu, umieszczono 45 mL 1,5-cyklooktadienu, 18 mL absolutnego metanolu i 17,03 g pyłu cynkowego. Układ umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 30 minut. Do mieszaniny dodawano następnie kroplami, przez okres 20 minut, roztwór 1,98 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7,59 mmola) w 15 mL absolutnego metanolu. Całość ogrzewano przez 3 godziny w temperaturze 70°C . Po tym czasie układ schłodzono do temperatury pokojowej, odparowano rozpuszczalnik a pozostałość ekstrahowano 400 mL heksanu. Roztwór heksanowy przesączono przez kolumnę chromatograficzną wypełnioną osuszonym neutralnym tlenkiem glinu (Al_2O_3) i zebrano żółtą frakcję, którą następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 1,54 g kompleksu, co stanowiło 64% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 5,22 (dd, 2H); 4,78 (m, 2H); 3,79 (m, 2H); 2,92 (m, 4H); 2,22 (m, 8H); 1,64 (m, 2H); 0,90 (m, 2H)

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [172].

4.5.5.3 Preparatyka $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ [187]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



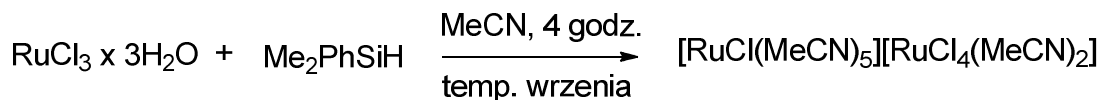
W reaktorze Schlenka umieszczono 0,5 g (1,9 mmola) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 ml etanolu i 10 ml pirydyny. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 6 godz. Następnie otrzymany roztwór przesączono przez kaniulę, odparowano rozpuszczalnik a powstały żółto-brązowy osad trzykrotnie przemyto suchym i odtlenionym eterem dietylowym (3×10 ml) i suszono przez 16 godz. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widma ^1H NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 8,63; 7,65; 7,13

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [187].

4.5.5.4 Preparatyka *trans*-[RuCl(MeCN)₅][RuCl₄(MeCN)₂] [51]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono w atmosferze argonu 1,24 g (4,74 mmola) RuCl₃·3H₂O, 0,683 g (5 mmoli) fenylodimetylosilanu i 25 mL acetonitrylu. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 4 godziny. Po tym czasie układ ochłodzono do temperatury pokojowej, rozpuszczalnik odsączono przez kaniulę, a powstały żółty osad przemyto niewielką ilością eteru dietylowego (4 x 10 mL) i pentanu (2 x 10 mL). Otrzymano 1,32 g produktu, co stanowiło 79% wydajności teoretycznej. Związek scharakteryzowano na podstawie analizy widm ¹H NMR i ¹³C NMR.

¹H NMR (dmsO-D₆, δ, ppm): 2,69; 2,51

¹³C NMR (dmsO-D₆, δ, ppm): 124,15; 117,61; 6,53; 1,80

Syntezę wykonano w oparciu o preparatykę znajdującą się w [51].

4.6 Reakcje w układach stechiometrycznych.

4.6.1 Reakcja kompleksu [Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂] z HSiMe(OSiMe₃)₂

W probówce NMR w atmosferze argonu umieszczono 19 mg (1,62·10⁻⁵ mola) [Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂] i 0,6 mL C₇D₈. Powstały roztwór schłodzono do temp. -20°C w łaźni lodowej, stosując mieszaninę: suchy lód – 2-propanol. Następnie do roztworu kompleksu wprowadzono 108 mg (4,85·10⁻⁴ mola) HSiMe(OSiMe₃)₂, po czym zarejestrowano widmo ¹H NMR w temperaturze -10°C. Kolejne widma rejestrowano w cyklach jednogodzinnych, podczas prowadzenia reakcji w zakresie temperatur: -5°C, 0°C, +10°C i temperaturze pokojowej. Przebieg reakcji monitorowano również przy użyciu aparatu GCMS.

4.6.2 Reakcja kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ z $\text{CH}_2=\text{CHPh}$

W probówce NMR w atmosferze argonu umieszczono 55 mg ($4,59 \cdot 10^{-5}$ mola) $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ i 0,6 mL C_7D_8 . Następnie do roztworu kompleksu wprowadzono 28,7 mg ($2,76 \cdot 10^{-4}$ mola) $\text{CH}_2=\text{CHPh}$, po czym zarejestrowano w temperaturze pokojowej widma ^1H NMR i ^{13}C NMR. Kolejne widma rejestrowano w cyklach jednogodzinnych, podczas prowadzenia reakcji w zakresie temperatur: $+40^\circ\text{C}$, $+60^\circ\text{C}$, $+80^\circ\text{C}$. Przebieg reakcji monitorowano również przy użyciu aparatu GCMS.

4.6.3 Reakcja kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ z $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ i $\text{CH}_2=\text{CHPh}$

W probówce NMR w atmosferze argonu umieszczono 55 mg ($4,59 \cdot 10^{-5}$ mola) $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ i 0,6 mL C_7D_8 . Do roztworu wprowadzono 30,7 mg ($1,38 \cdot 10^{-4}$ mola) $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$, po czym zarejestrowano widmo ^1H NMR w temperaturze 0°C . Następnie do układu wprowadzono 28,7 mg ($2,76 \cdot 10^{-4}$ mola) $\text{CH}_2=\text{CHPh}$, po czym ponownie zarejestrowano widmo ^1H NMR. Kolejne widma: ^1H NMR oraz ^{195}Pt NMR zarejestrowano po 24 godz. reakcji. Przebieg reakcji monitorowano również przy użyciu aparatu GCMS.

5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W części literaturowej przedstawiono i omówiono doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania różnorodnych kompleksów platyny i rutenu jako katalizatorów reakcji hydrosililowania olefin. Rezultaty tych badań oraz prace nad poszukiwaniem nowych potencjalnych katalizatorów procesu addycji wodorosilanów do związków zawierających wiązania wielokrotne były inspiracją do rozpoczęcia badań nad syntezą i zbadaniem aktywności katalitycznej nowych kompleksów platyny i rutenu jako katalizatorów hydrosililowania olefin.

5.1 Synteza kompleksów platyny.

Hydrosililowanie jest cenną metodą syntetyczną umożliwiającą tworzenie wielu związków krzemoorganicznych, których pozyskiwanie na innej drodze byłoby utrudnione. Jak wykazano w części literaturowej pracy związki koordynacyjne platyny(0) i platyny(II) są powszechnie stosowanymi katalizatorami addycji wodorosilanów do wiązań nienasyconych. Nieustannie, w wielu ośrodkach na całym świecie, prowadzone są prace nad zwiększeniem aktywności i selektywności katalizatorów opartych na wymienionych metalach lub poprawieniem ich stabilności podczas procesu katalitycznego poprzez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej ligandów o określonych właściwościach stereoelektronowych. Mając na uwadze powyższe aspekty przeprowadzono reakcje syntezy zarówno siloksylowych kompleksów platyny(II), jak również dietynylowych kompleksów platyny(0).

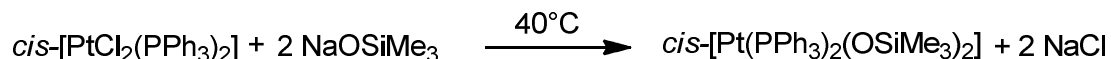
5.1.1 Synteza siloksylowych kompleksów platyny(II).

Podstawą zainteresowania siloksyłowymi kompleksami platyny(II) był fakt, iż wcześniejsze badania prowadzone w zespole Prof. Bogdana Marcińca nad syntezą siloksylowych kompleksów rodu [179], kobaltu [180], irydu [177, 181] i rutenu [182] wykazały ich wysoką aktywność katalityczną w procesach zachodzących z udziałem związków krzemoorganicznych w porównaniu z innymi kompleksami tych metali opisywanymi w literaturze. W syntezie kompleksów siloksylowych platyny(II), przez analogię do kompleksów wyżej wymienionych metali, zastosowano metodę

polegającą na wymianie liganda chlorkowego w prekursorze na ligand siloksyłowy w reakcji z odpowiednim silanolanem.

5.1.1.1 Preparatyka *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiMe₃)₂]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono, w atmosferze argonu 0,2 g (0,253 mmola) *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], 65,21 mg (0,582 mmola) trimetylosilanolanu sodu (NaOSiMe₃) i 4 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 12 godz. w temperaturze 40°C, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji benzen odparowano a pozostałość rozpuszczono w 3 mL toluenu. Roztwór przesączono przez kaniulę, a następnie rozpuszczalnik odparowano. Otrzymany osad przemyto heksanem (10 mL) i wysuszono. Uzyskano 0,205 g kompleksu, co stanowiło 90% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR i ³¹P NMR.

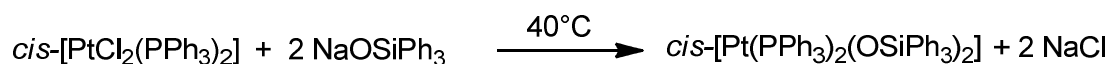
¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 7,51 (m, 12H, -Ph); 7,01 (m, 18H, -Ph); 0,28 (s, 18H, -OSiMe₃)

¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 132,43; 132,33; 131,52; 128,53; 1,36

³¹P NMR (C₆D₆, δ, ppm): 25,00 (d, J_{Pt-P} = 3240 Hz)

5.1.1.2 Preparatyka *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiPh₃)₂]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono w atmosferze argonu, 0,2 g (0,253 mmola) *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], 0,173 g (0,582 mmola) trifenylosilanolanu sodu (NaOSiPh₃) i 4 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 12 godz. w temperaturze 40°C, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji benzen odparowano a pozostałość

rozpuszczono w 3 mL toluenu. Roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany osad przemyto heksanem (10 mL) i wysuszono. Uzyskano 0,29 g kompleksu, co stanowiło 90% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR i ^{31}P NMR.

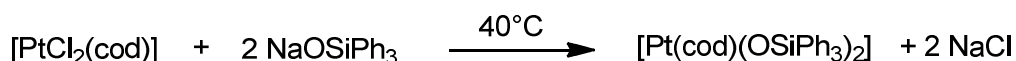
^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,72 (m, 30H, -SiPh₃); 7,59 (m, 12H PPh₃); 6,97 (m, 18H, PPh₃)

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 135,63; 135,48; 132,49; 132,35; 131,57; 130,15; 129,71; 129,28; 128,58; 128,51

^{31}P NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 26,46 (d, $J_{\text{Pt-P}} = 3645$ Hz)

5.1.1.3 Preparatyka [Pt(cod)(OSiPh₃)₂]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono w atmosferze argonu 0,2 g (0,53 mmola) [PtCl₂(cod)], 367,7 mg (1,23 mmola) NaOSiPh₃ i 4 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 12 godz. w temperaturze 40°C, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji odparowano benzen a pozostałość rozpuszczono w 3 mL toluenu. Roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany osad przemyto heksanem (10 mL) i wysuszono, uzyskując 0,417 g kompleksu. Wydajność reakcji wyniosła 92%. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 7,65 (m, 12H, Ph-); 7,52 (m, 18H, Ph-); 4,83 (m, 4H, HC=(cod)); 1,78 (m, 8H, -CH₂-)

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 135,67; 135,38; 135,42; 135,26; 134,87; 130,16; 128,16; 128,11; 123,63; 104,32; 29,62

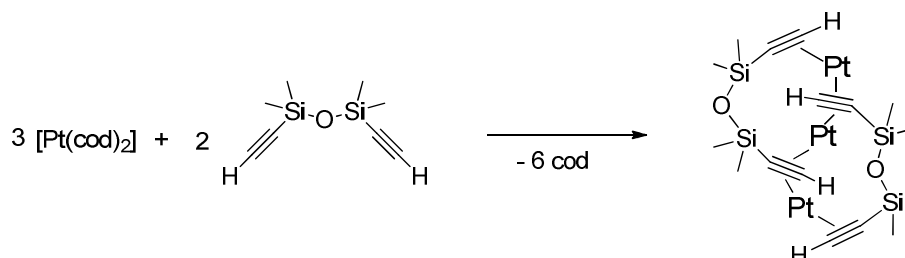
5.1.2 Synteza kompleksów platyny(0) z ligandami dietynylodysiloksanowymi.

W oparciu o doniesienia literaturowe dotyczące niezwykle wysokiej aktywności kompleksów platyny na niskich stopniach utlenienia w reakcjach hydrosililowania szerokiej gamy związków krzemoorganicznych, zwłaszcza katalizatorów Karstedta [1-4, 183] i Speiera [1-4], oraz wobec niewielkiej liczby doniesień dotyczących syntezy kompleksów platyny z ligandami alkinyłowymi, przeprowadzono reakcje otrzymywania kompleksów Pt(0) z ligandami dietynylodysiloksanowymi. W przypadku tych kompleksów zastosowano metodę polegającą na wymianie liganda chelatowego w kompleksie $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ na odpowiednie ligandy dietynylodysiloksanowe. Wszystkie z otrzymanych w ten sposób kompleksów zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H , ^{13}C NMR oraz analizy elementarnej, a dla kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ wykonano również badania rentgenostrukturalne i zarejestrowano widma ^{29}Si oraz ^{195}Pt NMR. Wyniki badań, przy użyciu techniki NMR, potwierdzają strukturę uzyskaną na podstawie badań krystalograficznych i wskazują na niezwykle trwałość w roztworze klasterów Pt_3 stabilizowanych krzemoorganicznymi diynami. W oparciu o badania ^1H NMR można stwierdzić magnetyczną nierównocенność protonów pochodzących z podstawników Bu^t , która objawia się występowaniem dwóch singletów przy $\delta = 1,46$ i $1,30$ ppm, co wskazuje na występowanie fragmentów $\text{Bu}^t\text{-C}\equiv\text{C-}$ w różnych pozycjach w cząsteczce klasteru. Te obserwacje potwierdzają także różnice w przesunięciu linii rezonansowych pochodzących od grup $-\text{Me}$ w disiloksanie, którym można przypisać sygnały przy $\delta = 0,49$ i $0,47$ ppm. Interpretacja widma ^{13}C NMR pozostaje w zgodności z widmem ^1H i potwierdza nierównocенność atomów węgla, zarówno w grupach Bu^t , jak i grupach metylowych disiloksanu. Odpowiednie linie rezonansowe na widmie ^{13}C NMR można zaobserwować przy $\delta = 32,90$; $31,84$ ppm ($\text{Me}_3\text{C-}$); $30,86$; $30,22$ ppm ($\text{Me}_3\text{C-}$) i $3,73$; $3,37$; $2,78$; $2,37$ ppm dla grup metylowych we fragmencie $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2-$. Obserwowane na widmie ^{29}Si NMR dwa singlety przy $-15,07$ i $-15,90$ ppm pochodzące od atomów krzemu potwierdzają różne pozycje ligandów siloksanowych skoordynowanych do trzech atomów platyny. Na widmie ^{13}C NMR można zaobserwować także sygnały pochodzące od atomów węgla z fragmentu etynylowego disiloksanu, które występują jako dwa singlety przy $110,72$ ppm i $92,83$ ppm. Stabilność struktury związku $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ w roztworze potwierdzają

Strukturę krystalograficzną kompleksu omówiono w rozdziale 5.2.

¹H NMR spectrum (CDCl₃) of 1,3-bis(4-oxocyclohexyl)propan-2-one. The spectrum shows three main signals: a triplet at 3.87 ppm (3H), a singlet at 4.29 ppm (1H), and a multiplet at 4.30 ppm (2H). The integration values are 1.00, 1.00, and 2.00 respectively. The x-axis is labeled 'ppm' and ranges from 0 to 10.

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



73

bis(1,5-cyklooktadien)platyny(0) [Pt(cod)₂], 0,15 g (0,82 mmola) 1,3-dietynylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 5 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po tym czasie ciemnobrązowy roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany osad suszono przez 16 godz. i uzyskano 0,37 g produktu, co stanowiło 96% wydajności teoretycznej. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR oraz analizy elementarnej.

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 1,58; 1,40 (s, 2H, HC≡); 0,29 (s, 12H, -CH₃)

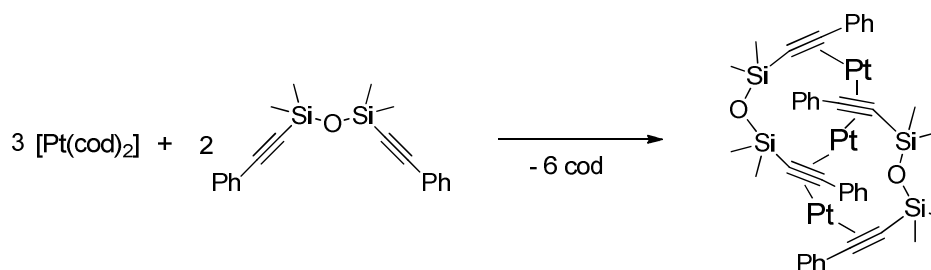
¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 30,47; 30,22 (HC≡C-); 2,18 (bs); 1,40 (bs) (-CH₃)

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla C₁₆H₂₈O₂Pt₃Si₄: C, 20,23; H, 2,97.

Wyznaczona: C 20,38; H 3,06

5.1.2.2 Preparatyka [Pt₃{O(SiMe₂C≡CPh)₂}₂]

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu 0,5 g (1,22 mmol) bis(1,5-cyklooktadien)platyny(0) [Pt(cod)₂], 0,27 g (0,82 mmola) 1,3-bis(fenyletynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 5 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po tym czasie ciemnobrązowy roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany osad suszono przez 16 godz. i uzyskano 0,47 g związku, co stanowiło 92% wydajności teoretycznej. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR oraz analizy elementarnej.

¹H NMR (C₆D₆, δ, ppm): 7,55 (d); 7,38 (m); 7,28 (m); 0,51 (s, 12H, -CH₃)

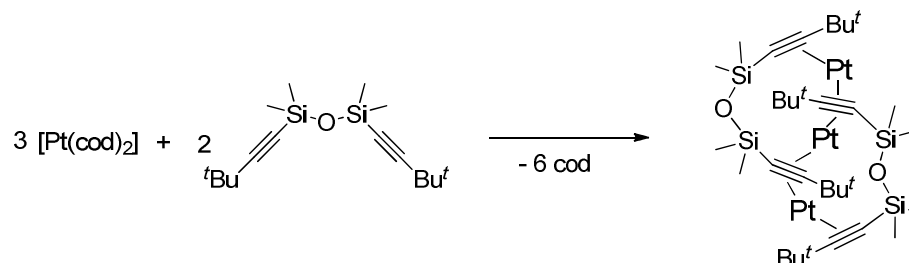
¹³C NMR (C₆D₆, δ, ppm): 131,99; 129,01; 128,66; 128,21; 128,17; 93,27; 2,18

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla C₄₀H₄₄O₂Pt₃Si₄: C, 38,30; H, 3,54.

Wyznaczona: C 39,00; H 3,62

5.1.2.3 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu 0,5 g (1,22 mmola) bis(1,5-cyklooktadien)platyny(0) $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$, 0,24 g (0,82 mmola) 1,3-bis(*tert*-butyloetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 5 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po tym czasie jasnobrazowy roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany osad suszono przez 16 godz. i uzyskano 0,44 g związku, co stanowiło 93% wydajności teoretycznej. Kompleks zidentyfikowano na podstawie widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR i ^{195}Pt NMR, analizy elementarnej a strukturę potwierdzono badaniami krystalograficznymi.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 1,46 (s, 9H, Bu^t), 1,30 (s, 9H, Bu^t); 0,49 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 0,47 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 0,44 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 0,40 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (C_6D_6): 156,73; 137,10; 115,06; 110,72; 92,83; 82,53; 32,90; 31,84; 30,86; 30,22; 3,73; 3,37; 2,78; 2,37

^{29}Si NMR (C_6D_6 , δ , ppm) = -14,98; -15,82

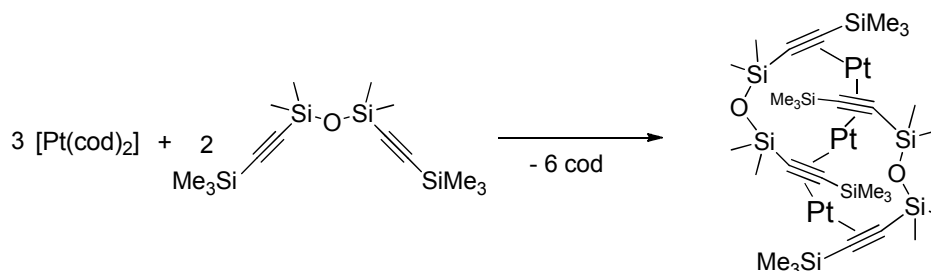
^{195}Pt NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, δ , ppm): -3885,75 (d, $J_{\text{Pt-Pt}} = 1669,6$ Hz); -4295,26 (d, $J_{\text{Pt-Pt}} = 1667,2$ Hz)

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Pt}_3\text{Si}_4$: C, 32,73; H, 5,15.

Wyznaczona: C 32,96; H 5,21

5.1.2.4 Preparatyka $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu 0,5 g (1,22 mmola) bis(1,5-cyklooktadien)platyny(0) $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$, 0,27 g (0,82 mmola) 1,3-bis(trimetylosililoetynylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 5 mL benzenu. Reakcję prowadzono przez 24 godz. Po tym czasie żółtobrazowy roztwór przesączono przez kaniulę, odparowano rozpuszczalnik a otrzymany osad suszono przez 16 godz. Uzyskano 0,45 g związku, co stanowiło 89% wydajności teoretycznej. Kompleks zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz analizy elementarnej.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 0,40 (s); 0,15 (s)

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 113,7; 113,5; 2,5; 0,1

Analiza elementarna, obliczona teoretycznie dla $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Pt}_3\text{Si}_8$: C, 27,15; H, 4,88.

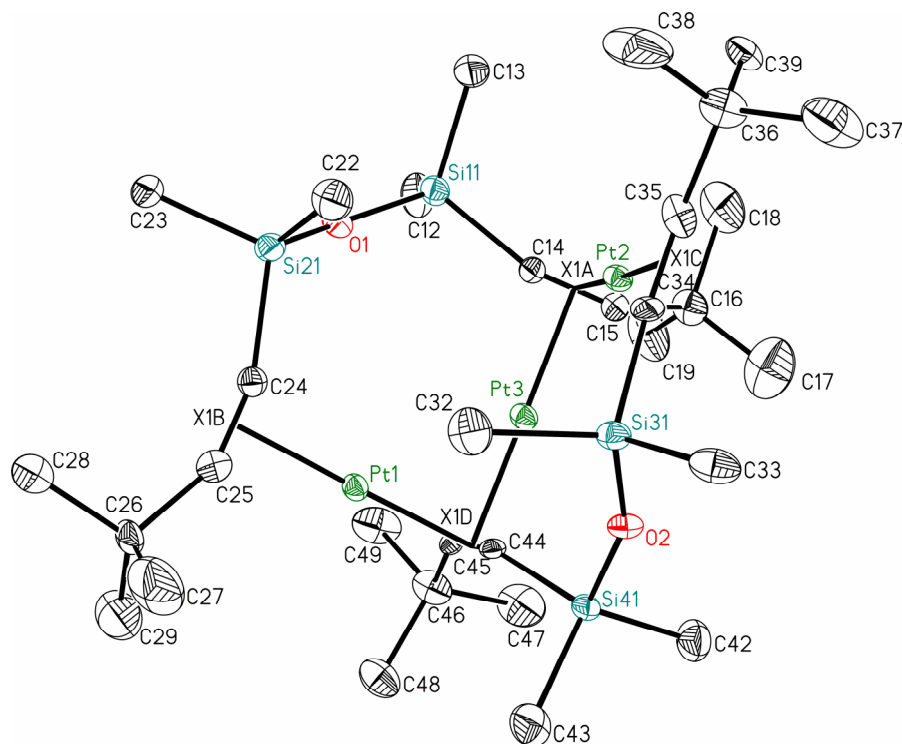
Wyznaczona: C 27,99; H 4,97

5.2 Struktura kompleksu platyny(0) – [bis(1,3-*tert*-butyloetynylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan)triplatyna(0)] - $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$.

W związku $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ występują trzy różne atomy platyny, a każdy z nich jest skoordynowany do dwóch wiązań potrójnych. Jeśli za środki symetrii przyjmie się wiązania potrójne $\text{C}\equiv\text{C}$ jako centra kompleksujące, to koordynacja metalu jest liniowa w każdym przypadku (Rysunek 14). Każdy atom Pt jest połączony z dwoma różnymi cząsteczkami ligandów w taki sposób, że jedno wiązanie potrójne każdego liganda jest połączone z jednym atomem metalu (wiązanie krótsze) a drugie wiązanie potrójne z każdej cząsteczki disiloksanu jest skoordynowane do dwóch pozostałych atomów platyny. Atomy metalu nie tworzą struktury o kształcie płaskiego trójkąta, co jest bardzo częste w tego typu kompleksach, lecz występują raczej w formie

trójcentryowego łańcucha, gdzie odległości Pt...Pt wynoszą około 2,745Å. Warto również zauważyć, że ligandy disiloksanowe wykazują podobne ułożenie wzdłuż łańcucha złożonego z atomów Pt.

Rysunek 14: Struktura kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$.



Widok perspektywiczny na cząsteczkę z zaznaczonymi pozycjami atomów. Elipsoidy są przedstawione z 50% prawdopodobieństwem, atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. X1A, X1B, X1C, X1D są zaznaczone jako środki wiązań potrójnych. Wybrane parametry geometryczne: Pt1-X1B 1,932Å, Pt1-X1D 1,943Å, Pt2-X1C 1,936Å, Pt2-X1A 1,960Å, Pt3-X1A 1,998Å, Pt3-X1D 1,983Å; Pt1...Pt3 2,7455(8)Å, Pt2...Pt3 2,7470(9)Å, C14-C15 1,324(11)Å, C24-C25 1,260(11)Å, C34-C35 1,281(12)Å, C44-C45 1,344(12)Å, X1B-Pt1-X1D 176,5°, X1C-Pt2-X1A 178,0°, X1A-Pt3-X1D 178,4°.

Długości wiązań potrójnych w cząsteczkach ligandów disiloksanowych są różne i zależą od pozycji danego wiązania: wiązania terminalne, które są włączone w koordynację do centrum metalu są krótsze (1,27Å), podczas gdy wiązania mostkujące są dłuższe (1,33Å). Odwrotną zależność można zaobserwować dla długości wiązań Pt-C (lub Pt-X): dla terminalnych atomów Pt odległości te są dłuższe (Pt-C - 2,95Å, Pt-X 1,94Å) niż dla środkowego atomu Pt3 (odpowiednio 2,10Å i 1,99Å). Podobne właściwości można zaobserwować dla kompleksów $[\text{Ni}_3(2,5,5\text{-trimetyloheks-3-yn-2-ol})_4]$ [175], oraz $[\text{Ni}_3(2\text{-metylo-4-trimetylsililo-3-butyn-2-ol})]$ [176], jedynych

związków, opisanych w bazie Cambridge Crystallographic Database, o podobnych właściwościach do przedstawionego na Rysunku 14.

Jak wynika z przedstawionego Rys. 14 w strukturze związku występują dwa różne rodzaje ligandów alkinowych, z których jeden jest bardziej reaktywny oraz dwa rodzaje atomów platyny tworzących klastery: atom centralny, który jest w mniejszym stopniu otoczony sterycznie („nagi” atom Pt) i dwa terminalne, które prawdopodobnie są mniej dostępne dla zewnętrznych podstawników.

Dane krystalograficzne kompleksu (III) zamieszczono w Uzupełnieniu.

5.3 Synteza związków kompleksowych rutenu.

Związki rutenu są cennymi katalizatorami przemian chemicznych wielu związków organicznych i/lub krzemoorganicznych, takich jak hydrosililowanie, metateza czy sililujące sprzęganie. Ze względu na ich wysoką aktywność i niskie koszty otrzymywania kompleksy rutenu zaczęły się cieszyć, w ostatnich latach, większym powodzeniem w komercyjnych, wielkotonażowych procesach hydrosililowania. Wyniki badań dotyczących syntezy i aktywności wielu kompleksów metali przejściowych, przeprowadzonych w zespole Prof. B. Marcińca skłoniły mnie do podjęcia prób opracowania dróg syntezy nowych związków kompleksowych rutenu na niskich stopniach utlenienia, które stanowiłyby uzupełnienie dotychczasowej wiedzy na temat tej grupy kompleksów i ich możliwości zastosowania w procesach hydrosililowania.

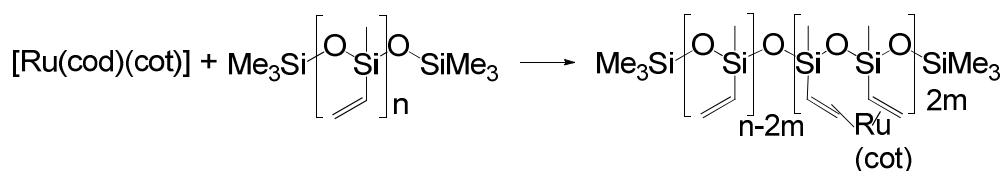
5.3.1 Synteza związków rutenu(0).

Wyniki badań przeprowadzonych w grupie Weisa [51-53, 150-151] przedstawiają niezwykle aktywność prekursorów rutenu(0) i (II) w procesach hydrosililowania winylosilanów. Z tego też względu, poprzez analogię do opisanych w rozdziale 2.2.2.2 niniejszej pracy, olefinowych i arenowych związków rutenu, przeprowadzono szereg reakcji otrzymywania związków rutenu(0) z ligandami winylowymi skoordynowanymi do centrum metalu. Początkowe badania były skupione na immobilizacji prekursora $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ w polimerze krzemoorganicznym zawierającym grupy winylowe w łańcuchu. Otrzymany w ten sposób nowy kompleks $\text{Ru}(0)$ został scharakteryzowany spektroskopowo i wykorzystany jako katalizator modelowej reakcji sieciowania silikonów. Przebieg procesu monitorowano przy użyciu

techniki GCMS. Niestety nie zaobserwowano efektywnego przebiegu reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu, a sam związek uległ rozkładowi w warunkach prowadzenia reakcji. Pozostałe kompleksy rutenu(0) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{dvtmds})]$ (VI) i $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{dvtmds})(\text{PPh}_3)_2]$ (VII) otrzymano w wyniku reakcji wymiany ligandów karbonylowych z odpowiednich prekursorów $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ i $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, poprzez reakcję z 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem, przy naświetlaniu układu reakcyjnego promieniowaniem UV.

5.3.1.1 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{cot})(\text{VMS-T11})]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



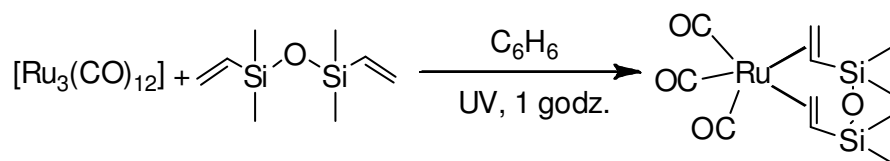
W reaktorze Schlenka, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono w atmosferze argonu 0,08 g (0,254 mmola) $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$, 5 mL pentanu i 1 mL winylohomopolimeru VMS-T11. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano a pozostałość wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 6,12; 5,97; 5,91; 5,90; 5,19; 4,70; 3,76; 2,90; 2,21; 1,95; 0,32; 0,25

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 137,56; 137,13; 136,53; 136,48; 133,72; 133,51; 133,38; 133,10; 101,37; 99,33; 76,56; 40,54; 31,61; 1,96

5.3.1.2 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{dvtmds})]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze argonu 0,15 g (0,234 mmola)

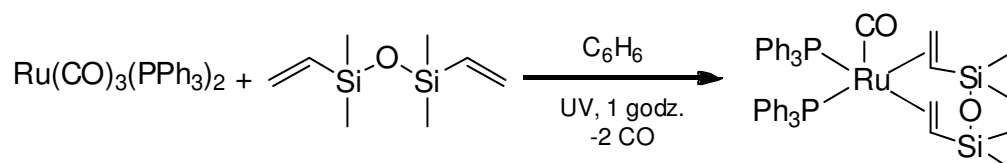
dodekakarbyltrirutenu(0) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, 0,144 g (0,774 mmola) 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 10 mL benzenu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, naświetlając układ promieniowaniem ultrafioletowym. Po tym czasie roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Powstały czerwono-pomarańczowy osad przemyto pentanem (10 mL) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 0,22 g produktu, co stanowiło 87% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 3,13; 2,59; 2,33; 2,10; 0,42; 0,36; 0,27; 0,23

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 212,02; 46,72; 44,56; 44,28; 44,05; 40,96; 2,63; 2,54; 2,47; 2,37; 1,91; 1,45; 0,56; 0,25

5.3.1.3 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{dvtmds})(\text{PPh}_3)_2]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze argonu 0,15 g (0,21 mmola) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, 0,04 g (0,21 mmola) 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu i 10 mL benzenu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, naświetlając układ promieniowaniem ultrafioletowym. Po tym czasie roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Powstały czerwono-pomarańczowy osad przemyto pentanem (5 mL) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 0,145 g kompleksu, co stanowiło 85% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ^1H NMR, ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 6,16 (d); 6,11(d); 5,90 (d); 5,86 (d); 5,75 (d); 5,70 (d); 2,12; 0,39

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 139,62; 134,79; 131,87; 130,56; 128,44; 41,03; 40,87; 2,41; 2,38

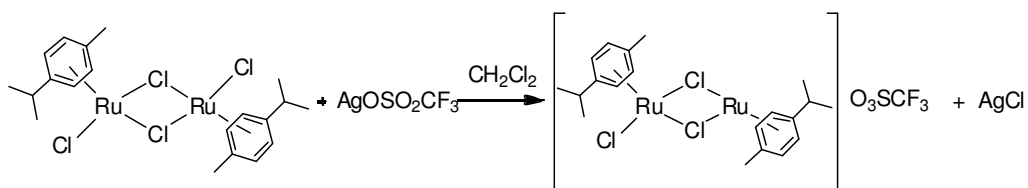
5.3.2 Synteza związków kompleksowych rutenu(II) i (III).

Z doniesień literaturowych przedstawionych w rozdziale 2.1.5.4 wynika, iż w procesach addycji wodorosilanów do wiązań wielokrotnych jako katalizatory hydrosililowania stosuje się głównie karbonylowe, chlorkowe i fosfinowe kompleksy rutenu(II). Nieustannie prowadzone są badania nad poprawieniem aktywności i stabilności rutenowych katalizatorów hydrosililowania poprzez wprowadzanie do sfery koordynacyjnej ligandów o określonych właściwościach stereoelektronowych. W syntezie kompleksów jonowych rutenu(II) $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}(p\text{-cymen})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ i $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\text{py})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ zastosowano metodę polegającą na wymianie anionu chlorkowego w kompleksie prekursorze na anion trifluorometylosulfonowy w reakcji z $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$. Otrzymane w ten sposób związki zostały scharakteryzowane metodami ^1H i ^{13}C NMR.

W oparciu o prace Chirika, Tanaki i Rittera [123-124, 126-127, 178], nad syntezą żelazowych katalizatorów hydrosililowania, wykorzystując łatwo dostępne chlorkowe prekursory rutenu: RuCl_3 i $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ otrzymano i scharakteryzowano spektroskopowo szereg nowych związków rutenu(II) i (III) z ligandami N-donorowymi poprzez reakcję wymiany ligandów chlorkowych na: 2,6-bis(1-(2,6-diizopropylfenyloimino)etylo)pirydynę i (2-((dimetyloamino)metylo)fenylo)lit. Opracowano również metodę syntezy kompleksu jonowego $[\text{RuCl}(\text{PhCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{PhCN})_2]$. W wyniku reakcji prekursora $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ z 1,4-dilito-1,2,3,4-tetrafenylo-1,3-dienem zsyntezowano kompleks $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$, a poprzez redukcję amalgamatem sodu chlorkowego kompleksu $[\text{RuCl}_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$ w obecności nadmiaru pirydyny otrzymano $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$.

5.3.2.1 Preparatyka $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}(p\text{-cymen})]\text{O}_3\text{SCF}_3$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 0,15 g (0,245 mmola)

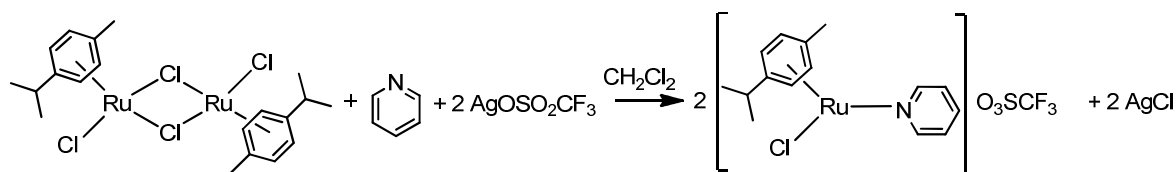
[{RuCl₂(*p*-cymen)}₂], 0,063 g (0,245 mmola) AgOSO₂CF₃ i 10 mL dichlorometanu (CH₂Cl₂). Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Powstały czerwonopomarańczowy osad przemyto pentanem (5 mL) i suszono przez 12 godz. Otrzymano 0,18 g produktu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej. Związek zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 5,64 (d, 2H); 5,48 (d, 2H); 5,43 (d, 2H); 5,30 (d, 2H); 2,87 (m, 1H); 2,73 (m, 1H); 2,20 (s, 3H); 2,11 (s, 3H); 1,27 (d, 6H); 1,23(d, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 101,45; 101,02; 96,99; 96,58; 81,11; 80,36; 78,75; 78,06; 31,24; 30,47; 21,99; 21,93; 18,81; 18,79

5.3.2.2 Preparatyka [RuCl(*p*-cymen)(py)]O₃SCF₃

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



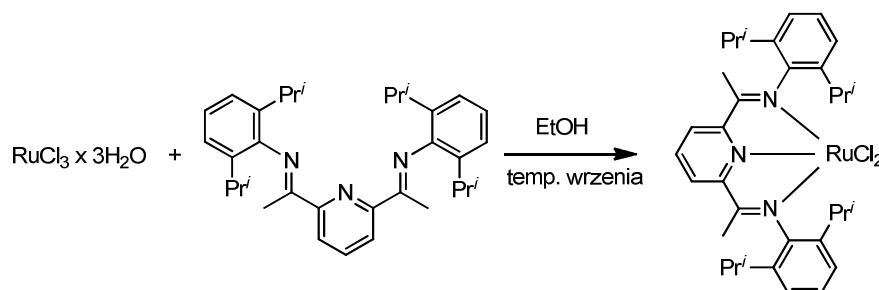
W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze argonu 0,15 g (0,245 mmola) [{RuCl₂(*p*-cymen)}₂], 2 mL pirydyny, 0,126 g (0,49 mmola) AgOSO₂CF₃ i 10 mL dichlorometanu (CH₂Cl₂). Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwór przesączono przez kaniulę i odparowano rozpuszczalnik. Powstały pomarańczowy osad przemyto pentanem (5 mL) i suszono przez 12 godz. Otrzymano 0,23 g kompleksu, co stanowiło 91% wydajności teoretycznej. Produkt zidentyfikowano na podstawie analizy widm ¹H NMR, ¹³C NMR.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 9,04 (d, 2H); 8,61 (bs, 1H); 7,74 (m, 2H); 7,31 (m, 2H); 5,44 (d, 2H); 5,22 (d, 2H); 2,99 (m, 1H); 1,31 (d, 6H)

¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 154,92; 149,84; 137,53; 135,93; 124,51; 123,72; 103,56; 97,06; 82,80; 82,25; 30,65; 22,28; 18,18

5.3.2.3 Preparatyka $[\text{RuCl}_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



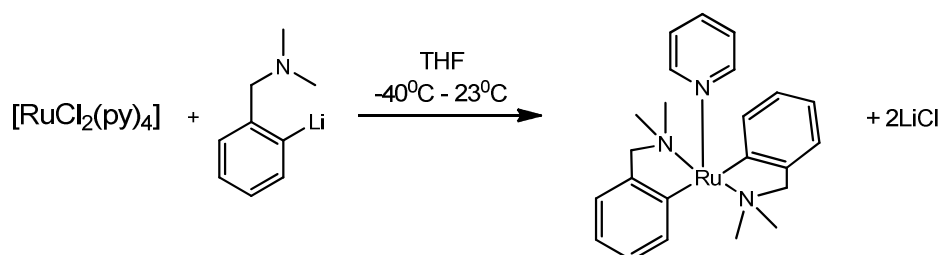
W naczyniu Schlenka umieszczono 0,15 g (0,723 mmola) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,366 g (0,76 mmola) 2,6-bis(1-(2,6-diizopropylofenyloimino)etylo)pirydyny i 20 mL etanolu. Roztwór mieszano następnie przez 24 godziny w temperaturze wrzenia. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano a uzyskany czarny osad przemyto 10 mL pentanu. Otrzymano 0,42 g produktu, co stanowiło 88% wydajności teoretycznej. Związek scharakteryzowano na podstawie analizy widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 8,20; 7,99; 7,38; 2,78; 2,16; 1,24

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 199,36; 142,38; 129,9; 124,75; 58,51; 24,28; 18,36

5.3.2.4 Preparatyka $[\text{Ru}\{\kappa\text{C}:\kappa\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka umieszczono w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze 23°C , 0,5 g (1,023 mmola) $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ i 5 mL THF. W osobnym naczyniu Schlenka rozpuszczono w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze 23°C , 0,287 g (2,046 mmola) (2-(*N,N*-dimetyloamino)metylo)fenylo)litu w 5 ml THF.

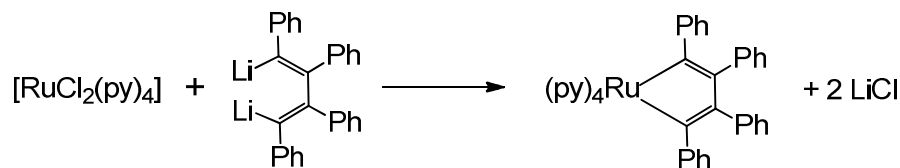
Obydwa roztwory ochłodzono następnie do -40°C i roztwór związku litoorganicznego dodawano kroplami do reaktora z kompleksem rutenu przez okres 15 minut. Otrzymaną mieszaninę mieszano wstępnie w temperaturze -40°C przez 30 minut, a następnie ogrzano 23°C i dalej mieszano przez 2 godz. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, dodano 30 ml suchego i odtlenionego benzenu i zielony roztwór przesączono przez kaniulę. Rozpuszczalnik odparowano a produkt suszono przez 16 godz., uzyskując 0,39 g produktu, (85% wydajności teoretycznej). Związek scharakteryzowano na podstawie widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 9,05; 7,96; 7,81; 7,68; 7,42; 7,31; 7,11; 3,21; 3,11; 2,11

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 199,4; 191,1; 165,3; 141,12; 138,31; 130,24; 129,16; 128,05; 126,48; 61,23; 46,02

5.3.2.5 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



W naczyniu Schlenka umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 0,15 g (0,405 mmola) 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetrafenyl-1,3-butadienu i 10 ml suchego i odtlenionego benzenu. W osobnym naczyniu Schlenka rozpuszczono w 5 ml benzenu 0,197 g (0,405 mmola) $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$. Do roztworu kompleksu wkroplono następnie roztwór związku litoorganicznego przez okres 30 minut. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 65°C . Mieszaninę przesączono przez kaniulę a rozpuszczalnik odparowano, uzyskując 0,117 g zielonego osadu (75% wydajności teoretycznej). Związek scharakteryzowano na podstawie widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

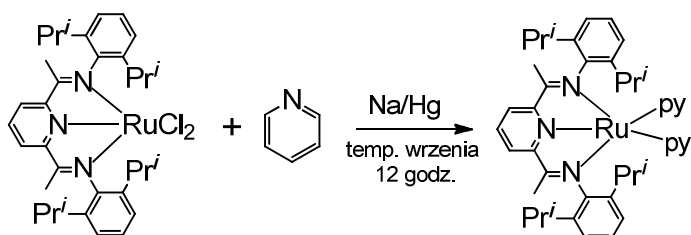
^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 9,06; 7,89; 7,77; 7,34; 7,27; 7,03; 7,01; 6,99; 6,97; 6,83; 6,81; 6,78; 6,76; 6,42

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 215,72; 169,26; 158,47; 156,26; 153,44; 150,91; 147,45; 144,62; 144,16; 141,39; 140,81; 135,21; 133,41; 132,45; 132,00; 130,01; 129,81;

129,69; 129,62; 129,07; 127,82; 127,71; 126,96; 126,95; 126,77; 126,72; 123,92; 123,31; 122,14; 121,20

5.3.2.6 Preparatyka $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$

Kompleks zsyntezowano zgodnie ze schematem reakcji:



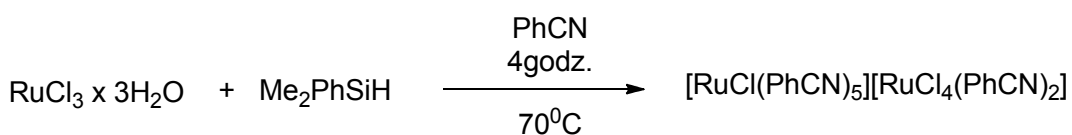
W reaktorze Schlenka umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 0,15 g (0,230 mmola) kompleksu $[\text{RuCl}_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$ i 20 ml pirydyny. Do tego roztworu dodano 0,4 mL amalgamatu sodu. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 12 godzin. Roztwór przesączono przez kaniulę a następnie odparowano rozpuszczalnik. Brązowy osad suszono 20 godz., uzyskując 0,11 g produktu (82% wydajności teoretycznej). Związek scharakteryzowano na podstawie widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 9,16; 9,14; 7,97; 7,95; 7,94; 7,92; 7,33; 7,31; 7,29; 7,27; 7,21; 7,18; 7,03; 7,01; 6,99; 6,53; 2,76; 2,69; 2,63; 2,52; 2,30; 2,26; 1,62; 1,60; 1,58; 1,56; 1,35; 1,33; 1,27; 1,25

^{13}C NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 197,5; 193,2; 158,2; 152,2; 140,03; 137,1; 136,8; 136,4; 134,8; 133,00; 131,8; 128,3; 123,5; 123,1; 122,7; 119,5; 118,5; 27,75; 25,00; 23,8; 22,2

5.3.2.7 Preparatyka $[\text{RuCl}(\text{PhCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{PhCN})_2]$

Kompleks zsyntezowano poprzez analogię do publikacji [51] zgodnie z poniższym schematem reakcji:



W reaktorze Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono 1,24 g (4,74 mmola) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,683 g (5 mmoli) fenylodimetylosilanu i 25 mL benzonitrylu.

Mieszaninę ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze 70°C. Po tym czasie układ ochłodzono do temperatury pokojowej, rozpuszczalnik odsączono przez kaniulę, a powstały żółty osad przemyto niewielką ilością eteru dietylowego (4 x 10 mL) i pentanu (2 x 10 mL). Otrzymano 4,41 g produktu, co stanowiło 80% wydajności teoretycznej. Związek scharakteryzowano na podstawie analizy widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm)= 7,84; 7,82; 7,80; 7,50; 7,47; 7,44

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm)= 133,24; 132,77; 131,99; 129,86; 128,98; 128,75; 123,61; 112,32; 110,56

5.4 Badania reakcji hydrosililowania związków zawierających wiązania wielokrotne węgiel-węgiel w obecności kompleksów platyny.

5.4.1 Badania reakcji hydrosililowania winylosilanów katalizowanej siloksyłowymi kompleksami platyny(II).

W początkowej fazie prac nad aktywnością katalityczną siloksylowych kompleksów Pt(II) przeprowadzono optymalizację warunków reakcji oraz dokonano identyfikacji tworzących się produktów w reakcji modelowej 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanem. W tym celu zbadano wpływ parametrów takich jak: stężenie katalizatora, temperatura, czas trwania reakcji oraz rodzaj ligandów występujących w sferze koordynacyjnej metalu na przebieg procesu. Analizy GC i GCMS prowadzone w trakcie reakcji oraz badania mieszaniny poreakcyjnej pozwoliły stwierdzić, że przebieg addycji jest zgodny z poniższym schematem (Schemat 44). Wyniki badań umieszczono w Tabelach 1 i 2.

Schemat 44: Hydrosililowanie 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności siloksylowych kompleksów Pt(II).

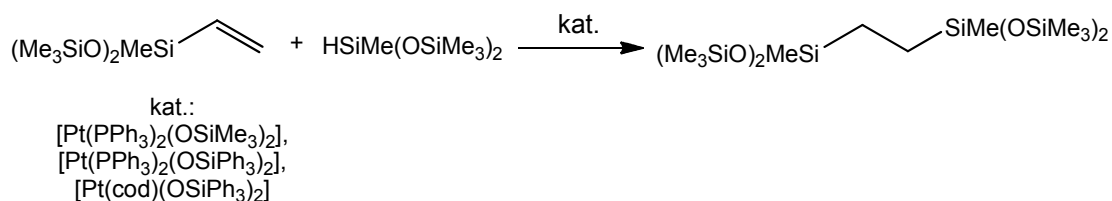


Tabela 1: Wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiMe₃)₂].

Czas reakcji [godz.]	Wydażność [%]	
50°C	[Pt] = 10 ⁻⁴	[Pt] = 10 ⁻⁵
1	5	-
3	25	17
24	63	42
120°C		
1	24	15
3	55	46
24	91	87

Warunki reakcji: [≡SiVi] : [≡SiH] = 1 : 1, układ otwarty, toluen

W pierwszym etapie prac zbadano zależność temperatury od efektywności kompleksu *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiMe₃)₂]. W związku z tym prace prowadzono w temperaturach 50°C i 120°C przy wybranych stężeniach katalizatora [10⁻⁴ i 10⁻⁵ mol [Pt]], powszechnie stosowanych w badaniach literaturowych. Jak wynika z Tabeli 1 podwyższenie temperatury do 120°C w znaczący sposób wpływa na wydajność tworzenia się głównego produktu reakcji - 1,2-bis(bis(trimetylosiloksy)-metylosililo)etanu, który przy wydłużonym czasie prowadzenia reakcji (24 godz.) otrzymano z bardzo wysokimi wydajnościami.

W dalszym etapie prac przeprowadzono badania zależności wydajności produktu reakcji hydrosililowania od stężenia katalizatora. W tym celu porównano aktywność nowych siloksylowych kompleksów platyny(II): [Pt(cod)(OSiPh₃)₂] i *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiPh₃)₂] z komercyjnie dostępnym katalizatorem Karstedta.

Wyniki zaprezentowane w Tabeli 2 dowodzą, że wszystkie kompleksy w podwyższonej temperaturze charakteryzują się podobną, wysoką efektywnością, nawet przy niskich stężeniach platyny. Wydłużenie czasu ogrzewania korzystnie wpływa na efektywność procesu hydrosililowania, gdyż po upływie 24 godz. zaobserwowano prawie całkowitą konwersję substratów i selektywne utworzenie jedyne go produktu reakcji. Istotną zaletą zastosowania nowych związków jest fakt, iż przy dłuższym czasie prowadzenia procesu (24 godz. lub więcej) występują one nadal w fazie homogenicznej, w odróżnieniu od katalizatora Karstedta, który po 24 godz. ogrzewania ulega rozkładowi z wydzieleniem metalicznej platyny.

Tabela 2: Wyniki badań katalitycznych reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiPh₃)₂], [Pt(cod)(OSiPh₃)₂] i katalizatora Karstedta.

	Pt- Karstedt	<i>cis</i> -[Pt(PPh ₃) ₂ (OSiPh ₃) ₂]	[Pt(cod)(OSiPh ₃) ₂]
Czas reakcji [godz.]	Wydajność [%]		
[Pt] = 10 ⁻⁶			
1	36	22	23
2	64	56	52
3	77	75	80
[Pt] = 10 ⁻⁷			
1	19	5	11
2	41	31	33
3	59	57	52

Warunki reakcji: [≡SiVi] : [≡SiH] = 1 : 1, 120°C, układ otwarty, toluen

5.4.1.1 Izolacja i analiza produktów reakcji hydrosililowania winylosilanów.

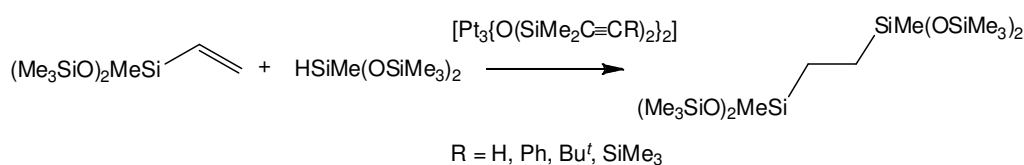
Badania katalityczne umożliwiły optymalizację warunków reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem, prowadzonej w obecności siloksylowych kompleksów platyny(II), a także katalizatora Karstedta. Szczegółowy opis reakcji zamieszczono w rozdziale 4.4.1.2. Produkty reakcji zostały oddzielone od katalizatora na kolumnie chromatograficznej stosując żel krzemionkowy (60 mesh) jako wypełnienie kolumny, a układ heksan-eter dietylowy (w odpowiednio dobranych proporcjach) jako eluent.

5.4.2 Reakcja hydrosililowania winylosilanów w obecności kompleksów platyny(0).

W literaturze światowej reakcja hydrosililowania opisana została jako podstawowa metoda sieciowania poliwdorosiloksanów. Na ogół proces sieciowania zachodzi w wysokich temperaturach, w obecności związków platyny(0), głównie katalizatora Karstedta. Selektowność procesu zależy od właściwości i stosunku reagentów, typu rozpuszczalnika i charakteru katalizatora. Zagadnienia dotyczące procesu sieciowania związków krzemu posiadających w swojej budowie wiązania Si-H oraz Si-CH=CH₂ omówiono w rozdziale 2.2.2.

W oparciu o przedstawione doniesienia literaturowe, w kolejnym etapie prac postanowiono sprawdzić aktywność katalityczną nowych kompleksów platyny(0) ($[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2\}_2]$, R = H (**I**), Ph (**II**), Bu^t (**III**), SiMe₃ (**IV**)) zawierających w strukturze ligandy dietynylodisiloksanowe. W badaniach wykorzystano zoptymalizowane warunki reakcji, opracowane dla procesu hydrosililowania prowadzonego przy użyciu siloksyłowych kompleksów platyny(II). W trakcie reakcji prowadzono badania monitorujące jej przebieg przy użyciu technik GC i GCMS i ustalono, iż proces zachodzi według poniższego schematu (wyniki umieszczono w Tabeli 3 i na Wykresie 1).

Schemat 45: Hydrosililowanie 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksów platyny(0).



Dane przedstawione w Tabeli 3 pokazują, że wszystkie otrzymane kompleksy platyny(0) zawierające w sferze koordynacyjnej ligandy dietynylodisiloksanowe $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2\}_2]$ charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji modelowej. Należy podkreślić, że we wszystkich przebadanych układach katalitycznych selektywnie otrzymano produkt addycji niezgodny z regułą Markownikowa, czyli β -addukt. W eksperymencie zastosowano jako odnośnik katalizator Karstedta, najpopularniejszy katalizator stosowany obecnie w reakcjach hydrosililowania. Z zestawionych w Tabeli 3 danych wynika, że dietynyłowe kompleksy Pt(0) (**II**) i (**III**) wykazują najwyższą aktywność w badanym układzie reagentów, co jest szczególnie widoczne w przypadku reakcji prowadzonych z zastosowaniem niskich stężeń platyny $[\text{Pt}] = 10^{-7}$. Dla procesów przebiegających w obecności kompleksów (**I**)–(**III**) w stosunku molowym wodorosilanu do $[\text{Pt}] = 1:10^{-5}$ zaobserwowano po 3 godz. reakcji utworzenie produktu reakcji z wydajnościami na poziomie ok. 91 - 95%. Kompleks (**IV**) okazał się najmniej aktywny w badanym układzie. W reakcjach prowadzonych w niskich stężeniach platyny $[\text{Pt}] = 10^{-6}$ i 10^{-7} zaobserwowano wyższą aktywność nowych dietynyłowych kompleksów Pt(0) (**II**)

i (III) od katalizatora Karstedta. W wymienionych układach uzyskano produkt reakcji z wydajnością 87%, w porównaniu do wydajności 77% dla kompleksu Karstedta. Podobnie, jak we wcześniejszych eksperymentach, kompleks (IV) okazał się najmniej efektywny w procesie hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanu.

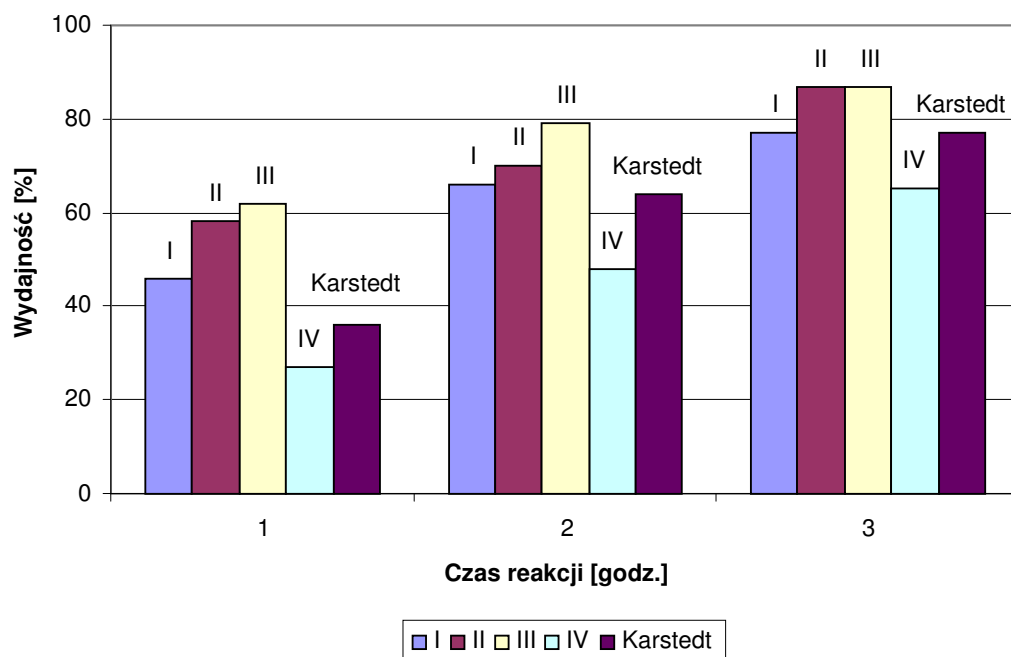
Wysoka aktywność katalityczna nowych związków platyny(0) przedstawiona na przykładzie hydrosililowania prostych siloksanów wskazuje na możliwość ich zastosowania jako potencjalnych katalizatorów sieciowania polisiloksanów, zawierających w łańcuchach reaktywne grupy Si-H i Si-CH=CH₂.

Tabela 3: Wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylo-trisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-trisiloksanem w obecności kompleksów platyny(0) – [Pt₃{O(SiMe₂C≡CR)₂}₂].

Czas reakcji [godz.]	[Pt]:[≡SiH]	Katalizator				
		I	II	III	IV	Pt- Karstedt
1	10 ⁻⁵	85	79	84	40	-
2		87	83	91	59	-
3		91	94	95	75	-
1	10 ⁻⁶	46	58	62	27	36
2		66	70	79	48	64
3		77	87	87	65	77
1	10 ⁻⁷	26	25	53	5	16
2		54	55	64	17	41
3		67	75	78	38	59

Warunki reakcji: [≡SiH]:[CH₂=CHSi≡] = 1:1, temp.= 120°C, toluen

Wykres 1: Porównanie aktywności katalitycznej kompleksów platyny(0) w procesie hydrosililowania w układzie modelowym, $[\equiv\text{SiH}]:[\text{Pt}] = 1:10^{-6}$.



5.4.3 Reakcje hydrosililowania alkenów katalizowane kompleksami platyny(0).

5.4.3.1 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania 1-heksenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.

W pierwszym etapie badań nad zastosowaniem kompleksów Pt(0) jako katalizatorów hydrosililowania olefin przeprowadzono reakcję addycji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu do 1-heksenu. Poszukiwanie nowych efektywnych katalizatorów tego procesu wynika z faktu, iż silany zawierające grupy alkilowe przyłączone do atomu krzemu są cennymi preparatami znajdującymi praktyczne zastosowanie w chemii polimerów jako czynniki hydrofobizujące i promotory adhezji. Przeprowadzone wstępne badania aktywności nowych związków $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2\}_2]$ wykazały, że w obecności tych prekursorów w badanym procesie powstaje selektywnie produkt addycji, niezgodny z regułą Markownikowa, a przebieg reakcji zachodzi zgodnie z poniższym schematem. Rezultaty przeprowadzonych badań umieszczono w Tabeli 4 i na Wykresie 2

Schemat 46: Hydrosililowanie 1-heksenu.

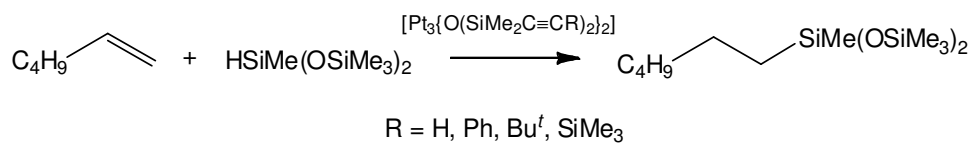
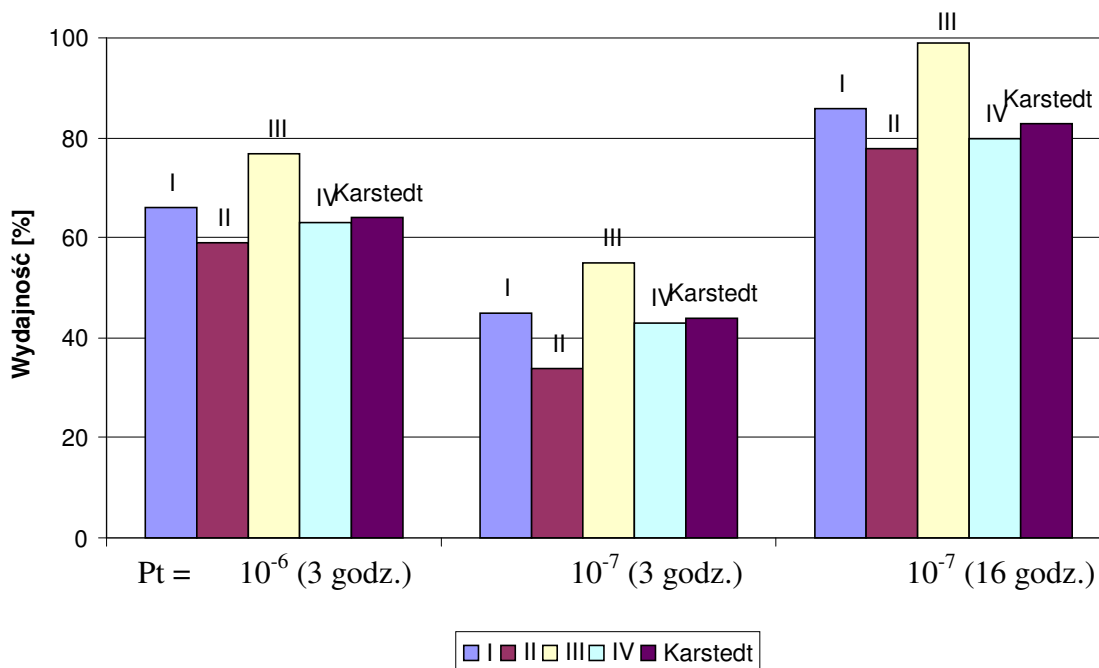


Tabela 4: Wyniki badań katalitycznych reakcji hydrosililowania 1-heksenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksów platyny(0).

Czas reakcji [godz.]	[Pt]:[≡SiH]	Katalizator				
		I	II	III	IV	Pt-Karstedt
1	10^{-5}	53	48	65	55	-
2		87	63	87	72	-
3		96	81	98	87	-
1	10^{-6}	31	29	51	45	46
2		49	45	63	55	57
3		66	59	77	63	64
1	10^{-7}	18	15	32	22	19
2		27	21	48	29	35
3		45	34	55	43	44

Warunki reakcji: [≡SiH]:[CH₂=CHC₄H₉] = 1:2, temp. = 50°C, toluen

Wykres 2: Porównanie aktywności katalitycznej kompleksów platyny(0) i katalizatora Karstedta w hydrosililowaniu 1-heksenu w temperaturze 50°C.



Analiza wyników zawartych w Tabeli 4 prowadzi do wniosku, że dietynyłowe kompleksy platyny(0) mogą być z powodzeniem zastosowane jako katalizatory reakcji hydrosililowania 1-heksenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem. Proces addycji prowadzony w obecności kompleksów (I) i (III) przebiega z wysokimi wydajnościami dla stężenia platyny $[Pt] = 10^{-5}$. Już po 3 godz. prowadzenia reakcji w ich obecności obserwuje się powstawanie produktu hydrosililowania z wydajnością na poziomie 96-98%. Związki (II) i (IV) charakteryzują się w tych warunkach niższą efektywnością, o czym świadczy wydajność produktu na poziomie 81 – 87%. W temperaturze 50°C dla stężenia $[Pt] = 10^{-7}$ produkt hydrosililowania 1-heksenu uzyskuje się z ilościową wydajnością po 16 godz. reakcji jedynie w przypadku zastosowania katalizatora (III). Pozostałe związki platyny Pt (I), (II), (IV) i katalizator Karstedta wykazują wyraźnie niższą aktywność niż kompleks Pt (III) w badanej reakcji, co można zaobserwować na Wykresie 2. Podczas reakcji zastosowano dwukrotny nadmiar olefiny w stosunku do wodorosilanu ze względu na niską temperaturę wrzenia 1-heksenu i możliwość jego stopniowego usuwania z układu reakcyjnego w trakcie prowadzenia procesu katalitycznego.

5.4.3.2 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania styrenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.

Badania aktywności katalitycznej otrzymanych nowych kompleksów Pt(0) z ligandami dietynyłowymi poszerzono również o hydrosililowanie związków zawierających przy wiązaniu nienasyconym pierścień aromatyczny. Z możliwych kombinacji do badań wybrano zestaw reagentów, złożony ze styrenu i 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu. Przeprowadzone testy katalityczne dla tego typu alkeny, wykazały że w obecności nowych związków platyny(0) obserwowano tworzenie się izomerycznych produktów reakcji hydrosililowania, a także niewielkiej ilości produktu reakcji dehydrogenującego sililowania, zgodnie ze Schematem 47. Rezultaty badań katalitycznych zamieszczono w Tabeli 5 i na Wykresie 3.

Schemat 47: Hydrosililowanie styrenu w obecności kompleksów platyny(0).

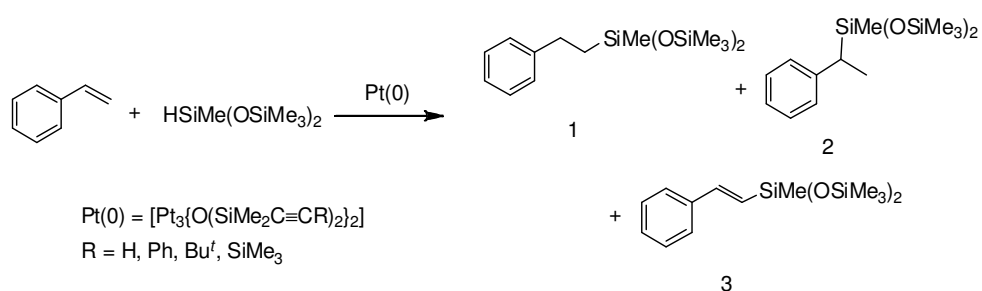


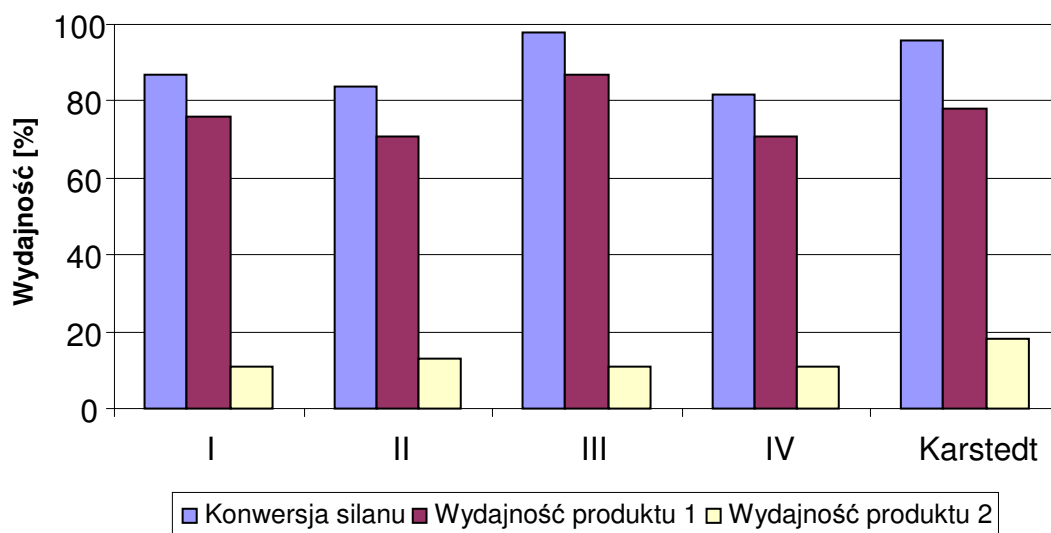
Tabela 5: Wyniki badań reakcji hydrosililowania styrenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.

Katalizator	Czas [godz.]	[≡SiH]:[Pt]	Wydajność (%)		
			1	2	3
I	1	1:10 ⁻⁵	59	-	-
	2		77	-	-
	3		92	7	ślady
	1	1:10 ⁻⁶	22	-	-
	2		39	-	-
	3		53	5	ślady
	24		76	11	-
	1	1:10 ⁻⁷	9	-	-
	2		17	-	-
	3		30	4	-
	48		69	12	-
II	1	1:10 ⁻⁵	51	-	-
	2		69	-	-
	3		84	8	2
	1	1:10 ⁻⁶	18	-	-
	2		42	-	-
	3		61	6	1
	24		71	13	3
	1	1:10 ⁻⁷	7	-	-
	2		15	-	-
	3		22	3	-
	48		60	15	-
III	1	1:10 ⁻⁵	55	5	-
	2		74	11	1
	3		78	18	3
	1	1:10 ⁻⁶	31	3	-

	2		44	5	-
	3		65	7	-
	24		87	11	-
	1		20	3	-
	2		36	9	-
	3	$1:10^{-7}$	44	13	-
	48		77	20	1
IV	1		51	-	-
	2	$1:10^{-5}$	62	8	-
	3		77	16	ślady
	1		25	-	-
	2		39	-	-
	3	$1:10^{-6}$	53	7	ślady
	24		71	11	ślady
	1		7	-	-
	2		15	-	-
	3	$1:10^{-7}$	31	4	-
	48		63	14	ślady
Pt-Karstedt	1		28	-	-
	2		46	-	-
	3	$1:10^{-6}$	67	9	2
	24		78	18	ślady
	1		11	-	-
	2		20	-	-
	3	$1:10^{-7}$	34	-	-
	48		70	15	-

Warunki reakcji: $[\equiv\text{SiH}]:[\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5]=1:1$, temp.= 100°C, toluen

Wykres 3: Porównanie aktywności kompleksów platyny(0) w hydrosililowaniu styrenu, 100°C, 24 godz., [Pt]:[≡SiH] = 10⁻⁶.



Z danych zawartych w Tabeli 5 wynika, iż otrzymane dietylowe kompleksy Pt(0) są aktywne katalitycznie w reakcji hydrosililowania styrenu. W standardowych warunkach reakcja przebiega z utworzeniem produktów hydrosililowania z wysokimi wydajnościami. Najlepsze wyniki otrzymano dla kompleksów (I) i (III) uzyskując produkty hydrosililowania styrenu z wydajnościami od 92 do 99% w układach [≡Si-H]:[Pt] = 1:10⁻⁵. Analizując dane zamieszczone w Tabeli 5 można zaobserwować niską selektywność badanego procesu. Oprócz głównego produktu hydrosililowania (1) otrzymano również produkt addycji zgodny z regułą Markownikowa (2), a także niewielkie ilości (1-3%) produktu konkurencyjnej reakcji dehydrogenującego silylowania (3). W badanym układzie [≡Si-H]:[styren]:[Pt] = 1:1:10⁻⁶ dla kompleksu (III) zaobserwowano po upływie 24 godz. konwersję substratów wynoszącą 98%. Wzrost długości czasu prowadzenia reakcji, nawet przy niskich stężeniach katalizatora, powoduje, iż przebiega ona nieselektywnie w kierunku obu produktów α- i β-hydrosililowania (1) i (2). Spośród wszystkich przebadanych katalizatorów najbardziej selektywne okazały się związki (III) i (IV), w obecności których otrzymuje się niewielkie ilości produktów (2) i (3). Z danych zawartych na Wykresie 3 wynika, że najbardziej aktywne w testowanym układzie są katalizatory (III) i Karstedta, który jednak charakteryzuje się wyraźnie niższą selektywnością od pozostałych związków platyny.

5.4.3.3 Badania reakcji hydrosililowania 1-heksenu w układzie zamkniętym.

Głównym celem przeprowadzonych testów było zbadanie aktywności katalitycznej związków $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2\}_2]$ w reakcjach hydrosililowania olefin, prowadzonych w wysokiej temperaturze. Testy przeprowadzono w układzie zamkniętym w czasie 24 godzin, a uzyskane wyniki zamieszczono w Tabeli 6. Jak można zaobserwować wszystkie otrzymane prekursory $\text{Pt}(0)$ charakteryzują się wysoką aktywnością w reakcji hydrosililowania 1-heksenu przy stężeniach $[\text{Pt}] = 10^{-6}$ jak i 10^{-7} . Proces przebiegał selektywnie i w większości przeprowadzonych testów otrzymano nasycony produkt reakcji (1). Reakcja prowadzona w obecności katalizatora (I) przy stężeniu platyny $[\text{Pt}] = 10^{-7}$ prowadzi do otrzymania niewielkiej ilości nasyconego produktu α -hydrosililowania (2). Poniższy Schemat 48 ilustruje przebieg procesu.

Schemat 48: Hydrosililowanie 1-heksenu w układzie zamkniętym.

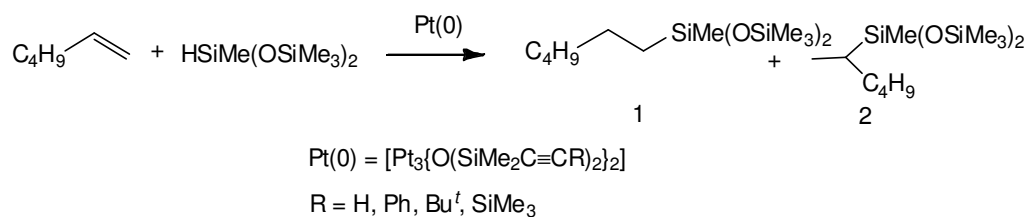


Tabela 6: Wyniki badań katalitycznych reakcji hydrosililowania 1-heksenu w układzie zamkniętym.

Katalizator	$[\equiv\text{SiH}]:[\text{Pt}]$	Wydajność (%)	
		1	2
I	$1:10^{-6}$	97	-
	$1:10^{-7}$	79	10
II	$1:10^{-6}$	85	-
	$1:10^{-7}$	80	-
III	$1:10^{-6}$	89	-
	$1:10^{-7}$	85	-
IV	$1:10^{-6}$	83	-
	$1:10^{-7}$	78	-
Karstedt	$1:10^{-6}$	85	-
	$1:10^{-7}$	82	-

Warunki reakcji: $[\equiv\text{SiH}]:[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9] = 1:1.2$; temp. = 100°C , toluen, 24 godz.

5.5 Badania reakcji hydrosililowania winylosilanów w obecności związków kompleksowych rutenu.

Jak opisano w części literaturowej związki kompleksowe rutenu, przeważnie rutenu(0), są efektywnymi katalizatorami reakcji addycji wodorosilanów do reagentów zawierających wiązania nienasycone. Z danych literaturowych wynika, że kompleksy rutenu umożliwiają syntezę alkenylosilanów na drodze reakcji dehydrogenującego sililowania. Kolejnym etapem prac było zatem zbadanie aktywności katalitycznej kompleksów rutenu jako potencjalnych katalizatorów sieciowania. W eksperymentach jako molekularny model procesu sieciowania zastosowano reakcję addycji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu do 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu, opisaną dla kompleksów platyny w rozdziałach 5.4.1 i 5.4.2.

5.5.1 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu w obecności związków rutenu(0).

W porównaniu z testami przeprowadzonymi dla kompleksów Pt(0) i Pt(II) w przypadku reakcji prowadzonych przy udziale związków Ru(0) zwiększono ilość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej do stężenia $[Ru] = 10^{-2}$, a także zastosowano dwukrotny nadmiar olefiny w stosunku do wodorosilanu w celu zwiększenia przesunięcia równowagi w kierunku produktów reakcji dehydrogenującego sililowania i osiągnięcia maksymalnego stopnia konwersji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu (Schemat 50). Pozostałe parametry procesu zachowano bez zmian. Reakcje katalityczne przeprowadzono w obecności następujących związków rutenu(0): $[Ru(cot)(VMS-T11)]$ (V), $[Ru(CO)_3(dvtmds)]$ (VI), $[Ru(CO)(dvtmds)(PPh_3)_2]$ (VII).

Schemat 50: Hydrosililowanie 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksów rutenu(0).



Prekursor (V) immobilizowany w poliwinylsiloksanie VMS-T11 uległ rozkładowi do metalicznego rutenu już po 2 godz. ogrzewania mieszaniny reakcyjnej i nie wykazał aktywności w badanym procesie. Kompleks (VI) efektywnie katalizuje przebieg powyższej reakcji w kierunku nienasyconego 1,2-bissililoalkenu (związek A). Kompleks (VII), podobnie jak (V), również nie wykazywał aktywności w badanym procesie. Wydłużenie czasu prowadzenia reakcji spowodowało rozkład niektórych związków do metalicznego rutenu. Zastosowany jako odnośnik komercyjny dodekakarbonyltriruten(0) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ okazał się najbardziej wydajnym katalizatorem procesu. Już po 1 godz. reakcji zaobserwowano konwersję wodorosilanu na poziomie 94%, a przy dłuższym czasie ogrzewania stopień konwersji nieznacznie wzrósł do ok. 97%. We wszystkich przypadkach otrzymano wyłącznie produkty reakcji dehydrogenującego sililowania: produkt A (1,2-bissililoeten) oraz towarzyszący mu związek B (Tabela 7).

Tabela 7: Wyniki badań katalitycznych reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-wynylotrisiloksanu w obecności kompleksów rutenu(0).

Katalizator	Czas reakcji [godz.]	Konwersja Si-H(Si-CH=CH ₂) [%]	Wydajność A(B) [%]
V Rozkład katalizatora	1	0	0(0)
	2	0	0(0)
VI	1	68(70)	68(70)
	2	71(72)	71(72)
	3	74(76)	74(75)
VII	1	0	0(0)
	2	3(3)	3(3)
	3	3(3)	3(3)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	1	94(96)	94(95)
	2	96(98)	96(98)
	3	97(99)	97(99)

Warunki reakcji: $[\equiv\text{Si-H}]:[\equiv\text{SiCH=CH}_2]:[\text{Ru}] = 1:2:10^{-2}$; temp.=100°C, toluen

5.5.2 Badania katalityczne procesu hydrosililowania w obecności kompleksów rutenu(II)

Proces hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-wynylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem został przeprowadzony w obecności nowych zsyntezowanych kompleksów rutenu(II). Warunki prowadzenia reakcji były identyczne

z tymi opisanymi w rozdziale 5.5.1., a przebieg reakcji katalitycznej ilustruje Schemat 51.

Schemat 51: Hydrosililowanie 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksów rutenu(II).

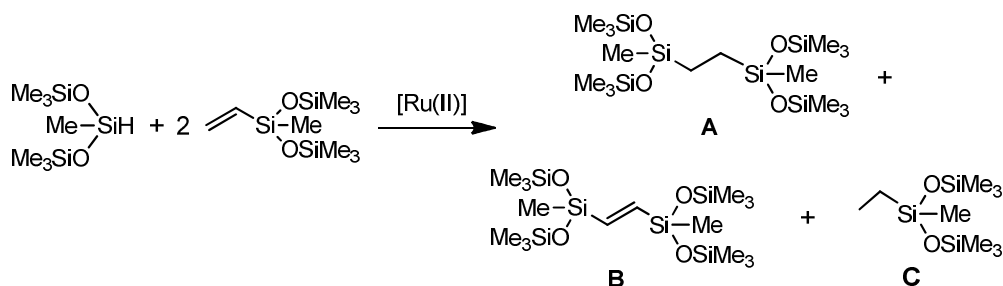


Tabela 8: Wyniki badań katalitycznych reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu w obecności kompleksów rutenu(II).

Katalizator	Czas [godz.]	Konwersja Si- H(Si- CH=CH ₂) [%]	Wydajność A [%]	Wydajność B(C) [%]
[RuCl(<i>p</i> -cymen)(μ-Cl) ₂ Ru(<i>p</i> -cymen)]O ₃ SCF ₃	1	32(32)	-	32(32)
	2	32(33)	-	32(33)
	3	54(56)	-	54(55)
[RuCl(<i>p</i> -cymen)(py)]O ₃ SCF ₃	1	26(27)	-	26(27)
	2	34(36)	-	34(36)
	3	45(47)	-	45(47)
[RuCl(MeCN) ₅][RuCl ₄ (MeCN) ₂]	1	2(2)	ślady	2(2)
	2	5(6)	1	4(6)
	3	7(9)	2	5(9)
[RuCl(PhCN) ₅][RuCl ₄ (PhCN) ₂]	1	1(2)	ślady	1(2)
	2	4(5)	1	4(5)
	24	32(33)	10	22(33)

Warunki reakcji: [≡Si-H]:[≡SiCH=CH₂]:[Ru] = 1:2:10⁻²; temp.=80°C, toluen

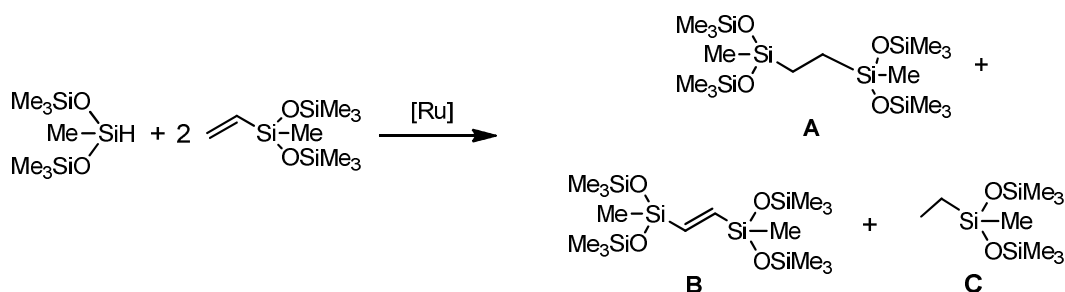
W opisywanym procesie zaobserwowano w większości przykładów, na podstawie analiz GC i GCMS, utworzenie, oprócz nasyconego produktu hydrosililowania (związek A) również produktów B i C powstających w reakcji dehydrogenującego sililowania. Spośród wybranych kompleksów rutenu najbardziej efektywny w badanej reakcji był związek [RuCl(*p*-cymen)(μ-Cl)₂Ru(*p*-cymen)]O₃SCF₃, w którego obecności stopień konwersji wodorosilanu wyniósł 54% po 3 godz..

Wydłużenie czasu reakcji nie ma wpływu na wzrost konwersji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu. W reakcji prowadzonej w obecności związku jonowego $[\text{RuCl}(p\text{-cymen})(\text{py})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ obserwuje się powstawanie po 3 godzinach reakcji nienasyconego produktu B z wydajnością 45%. Wyraźny spadek aktywności katalitycznej w badanym procesie zaobserwowano w przypadku użycia jonowych kompleksów rutenu: *trans*- $[\text{RuCl}(\text{MeCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{MeCN})_2]$ i $[\text{RuCl}(\text{PhCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{PhCN})_2]$. Związek *trans*- $[\text{RuCl}(\text{MeCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{MeCN})_2]$, który został opisany przez Weisa [51] jako aktywny katalizator hydrosililowania winyloalkoksylsilanów w badanych reakcjach wykazuje niewielką aktywność katalityczną. Jego analog – $[\text{RuCl}(\text{PhCN})_5][\text{RuCl}_4(\text{PhCN})_2]$ charakteryzuje się nieznacznie wyższą aktywnością, jednak do osiągnięcia zadowalających wyników (32% konwersji Si-H) wymagane jest wydłużenie czasu prowadzenia procesu do 24 godz.

5.5.3 Badania katalityczne reakcji hydrosililowania w obecności kompleksów rutenu z ligandami N-donorowymi.

Związki kompleksowe rutenu: $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$ i $[\text{Ru}\{\kappa\text{C}:\kappa\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$ zostały zastosowane jako katalizatory reakcji addycji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu do 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu, którą ilustruje Schemat 52.

Schemat 52: Hydrosililowanie 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksów rutenu z ligandami N-donorowymi.



Przebieg reakcji monitorowano za pomocą technik GC i GCMS. Zaobserwowano powstawanie produktów dwóch konkurencyjnych reakcji tj. hydrosililowania A (niezgodny z regułą Markownikowa) oraz dehydrogenującego sililowania B i C. Wyniki badań zostały zamieszczone w Tabeli 9. Reakcje prowadzono

w temperaturze 100°C przez 24 godz. w obecności 0,01% molowego odpowiedniego katalizatora rutenowego, a dla kompleksu $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ także przy udziale 0,02% mol $[\text{Ru}]$. W dalszej kolejności zbadano aktywność katalityczną zsyntezowanych związków rutenu z ligandami N-donorowymi w testach katalitycznych w układzie modelowym w temperaturach 80°C i 60°C, a wyniki tych badań zamieszczono w Tabelach 10 i 11.

Tabela 9: Wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu w obecności zsyntezowanych kompleksów rutenu w 100°C.

Katalizator	Czas [godz.]	Konwersja Si- H(Si-CH=CH ₂) [%]	Wydajność produktów [%]	
			A	B(C)
$[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$	3	12(14)	10	2(2)
	8	31(34)	28	3(3)
	24	65(70)	60	5(5)
$[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^a$	24	60(64)	53	7(6)
$[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$	3	4(4)	4	-
	8	12(12)	12	-
	24	30(30)	30	-
$[\text{Ru}\{\kappa\text{C}:\kappa\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$	24	0	-	-

Warunki reakcji: $[\equiv\text{Si-H}]:[\equiv\text{SiCH=CH}_2]:[\text{Ru}]=1:2:0,01$; ^a $[\text{Ru}]=0,02$; $T=100^\circ\text{C}$; toluen

Z informacji zawartych w Tabeli 9 wynika, iż kompleksy rutenu z ligandami azotowymi wykazują aktywność katalityczną w reakcji testowej. W badanych warunkach przy zastosowaniu w/w kompleksów otrzymano mieszaninę produktów A oraz B i C z zadowalającymi wydajnościami. Najlepsze wyniki zaobserwowano dla kompleksów $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ i $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$, gdzie uzyskano produkt hydrosililowania A z wydajnościami rzędu 30 – 65%.

Na podstawie danych umieszczonych w Tabelach 9, 10 i 11 można zaobserwować niską selektywność procesów przebiegających w obecności kompleksu $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$. Związek $[\text{Ru}\{\kappa\text{C}:\kappa\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$ okazał się nieaktywny w opisywanym procesie.

Tabela 10: Wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksan w obecności kompleksów rutenu(0) i (II) w 80°C.

Katalizator	Czas [godz.]	Konwersja Si- H(Si-CH=CH ₂) [%]	Wydajność produktów [%]	
			A	B(C)
[Ru(C ₄ Ph ₄)(C ₅ H ₅ N) ₄]	8	26(29)	23	3(3)
	24	80(86)	74	6(6)
[Ru(C ₄ Ph ₄)(C ₅ H ₅ N) ₄] ^a	24	50(57)	40	10(9)
[Ru(C ₅ H ₅ N) ₂ (κ ² -N ³)]	24	7(7)	7	-
[Ru{κC:κN-C ₆ H ₄ (CH ₂ NMe ₂) ₂ (C ₆ H ₅ N)}]	24	0(0)	-	-

Warunki reakcji: [≡Si-H]:[≡SiCH=CH₂]:[Ru]=1:2:0,01; ^a [Ru]=0,02; T=80°C; toluen

Tabela 11: Wyniki badań reakcji hydrosililowania 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu w obecności kompleksów rutenu(0) i (II) w 60°C.

Katalizator	Czas [godz.]	Konwersja Si- H(Si-CH=CH ₂) [%]	Wydajność produktów [%]	
			A	B(C)
[Ru(C ₄ Ph ₄)(C ₅ H ₅ N) ₄]	8	21(24)	18	3(3)
	24	70(78)	63	7(8)
	48	81(78)	71	8(9)
[Ru(C ₄ Ph ₄)(C ₅ H ₅ N) ₄] ^a	24	45(54)	32	13(12)
[Ru(C ₅ H ₅ N) ₂ (κ ² -N ³)]	24	7(7)	7	-
[Ru{κC:κN-C ₆ H ₄ (CH ₂ NMe ₂) ₂ (C ₆ H ₅ N)}]	24	0	-	-

Warunki reakcji: [≡Si-H]:[≡SiCH=CH₂]:[Ru]=1:2:0,01; ^a [Ru]=0,02; T=60°C; toluen

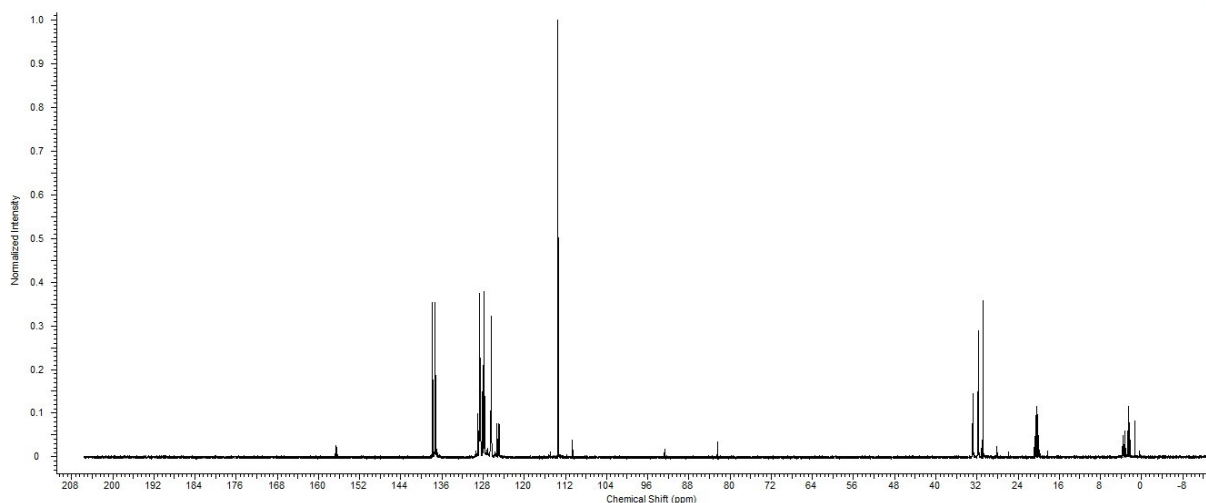
Jak wynika z informacji zamieszczonych w Tabelach 10 i 11, w porównaniu z wynikami zawartymi w Tabeli 9, obniżenie temperatury procesu przyczyniło się do zwiększenia aktywności katalitycznej kompleksu [Ru(C₄Ph₄)(C₅H₅N)₄], natomiast pozostałe kompleksy [Ru(C₅H₅N)₂(κ²-N³)] i [Ru{κC:κN-C₆H₄(CH₂NMe₂)₂(C₆H₅N)}] okazały się nieaktywne w takich warunkach prowadzenia reakcji. Należy zauważyć, że obniżenie temperatury prowadzenia procesu wpływa na zwiększenie ilości produktu nienasyconego B, powstającego w reakcji dehydrogenującego sililowania. Najwyższą konwersję wodorosilanu uzyskano w temperaturze 60°C dla kompleksu [Ru(C₄Ph₄)(C₅H₅N)₄] (81%), jednakże obniżenie temperatury spowodowało wydłużenie czasu prowadzenia reakcji do 48 godz. co w konsekwencji doprowadziło do rozkładu badanego związku.

5.6 Badania mechanizmu reakcji hydrosililowania katalizowanej kompleksem $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) na przykładzie reakcji hydrosililowania styrenu.

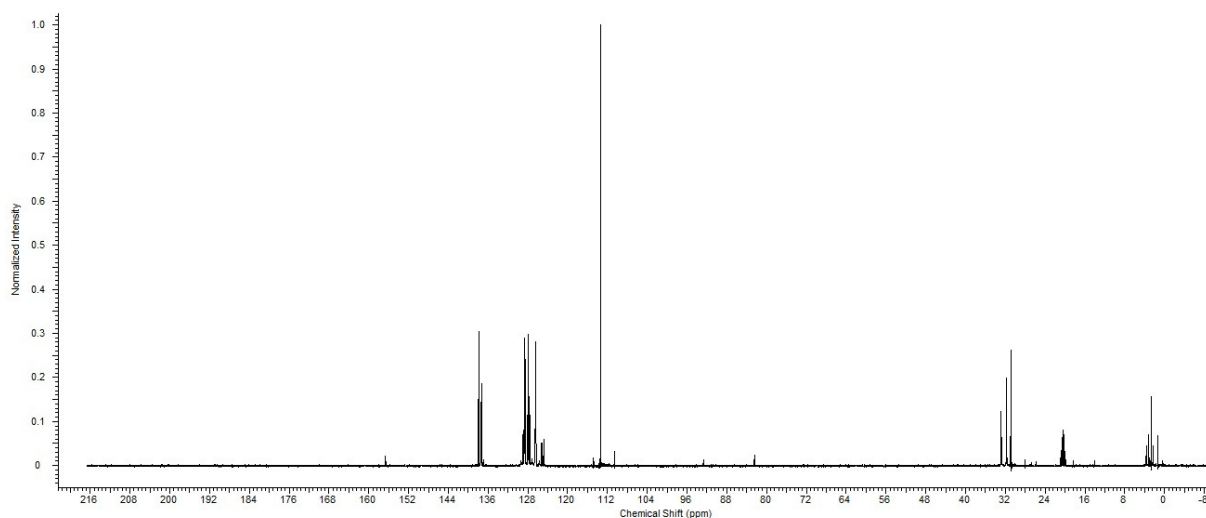
Wyniki przeprowadzonych badań aktywności katalitycznej kompleksów platyny(0) z ligandami dietynylodisiloksanowymi w reakcjach hydrosililowania olefin zachęciły do zbadania mechanizmu tej reakcji. W celu jego poznania przeprowadzono szereg reakcji kompleksu (**III**) w układach stechiometrycznych z poszczególnymi substratami, a procedury wykonanych eksperymentów opisano w rozdziale 4.6. Wyniki badań katalitycznych i rezultaty uzyskane z badań reakcji przeprowadzonych w układach ekwimolarnych umożliwiły zaproponowanie mechanizmu reakcji hydrosililowania olefin (Schemat 53).

W pierwszym etapie badań w układach ekwimolarnych przeprowadzono w temperaturze pokojowej reakcję kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) ze styrenem, po czym zarejestrowano widma ^1H NMR i ^{13}C NMR. W związku z brakiem na widmie ^{13}C NMR sygnałów pochodzących od olefiny skoordynowanej do atomu metalu przeprowadzono szereg identycznych reakcji w podwyższonych temperaturach, tj. 40°C, 60°C, 80°C. Na widmach ^{13}C NMR, zarejestrowanych dla tych reakcji, ponownie nie zaobserwowano nowych sygnałów w regionie widma właściwym dla wiązań $\text{C}=\text{C}$ skoordynowanych do centrum metalu, w związku z czym należy przypuszczać, iż struktura klasteru składającego się z trzech atomów Pt (przedstawiona na Rysunku 14) charakteryzuje się niezwykle wysoką trwałością w roztworze, co dodatkowo potwierdza wcześniejsze wnioski wynikające z obserwacji widm ^1H , ^{13}C , ^{29}Si i ^{195}Pt NMR. W związku z tym niemożliwe jest jej rozbitcie w celu otrzymania monomerycznych kompleksów Pt(0) ze skoordynowaną olefiną.

Rysunek 15: Widmo ^{13}C NMR zarejestrowane dla reakcji kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) ze styrenem w temp. 60°C .



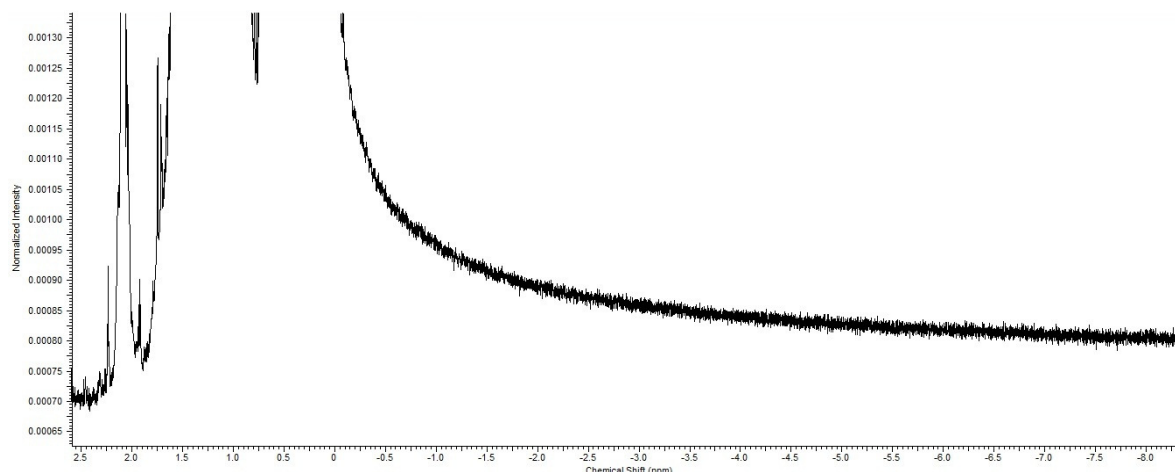
Rysunek 16: Widmo ^{13}C NMR zarejestrowane dla reakcji kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) ze styrenem w temp. 80°C .



W następnym etapie badań przeprowadzono szereg reakcji ekwimolarnych $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem. Reakcja zachodzi niezwykle szybko w temperaturze pokojowej, o czym świadczy analiza mieszaniny reakcyjnej za pomocą widm ^1H NMR, na których nie udało się zaobserwować produktu utleniającej addycji wodorosilanu do klasteru, oraz przy użyciu techniki GCMS, gdzie z kolei można zaobserwować po 1 godz. postępu reakcji w temperaturze pokojowej tworzenie się produktu hydrosililowania liganda $[\text{Bu}^t-$

$\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2)-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CBu}'$]. MS (m/z): 504(25), 503(46), 502(90), 460(15), 459(30), 360(18), 273(20), 231(22), 223(30), 221(100), 207(90), 172(40), 133(25), 97(15), 73(66), 45(16).

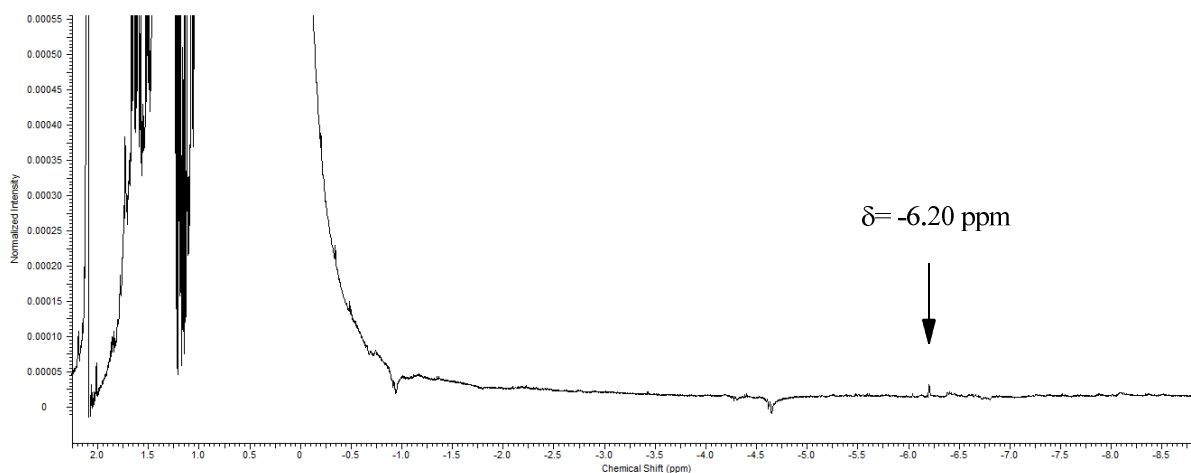
Rysunek 17: Fragment widma ^1H NMR zarejestrowanego dla reakcji kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}')_2\}_2]$ (**III**) z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w temp. 25°C.



W związku z brakiem możliwości zaobserwowania na widmie ^1H NMR wykonanym w temperaturze pokojowej sygnałów pochodzących od produktu utleniającej addycji wodorosilanu do klastru metalu, konieczne zatem stało się wykonanie pomiarów ^1H NMR w obniżonym zakresie temperatur -10°C, -5°C, 0°C i +10°C, w celu czasowego obniżenia aktywności badanego kompleksu platyny.

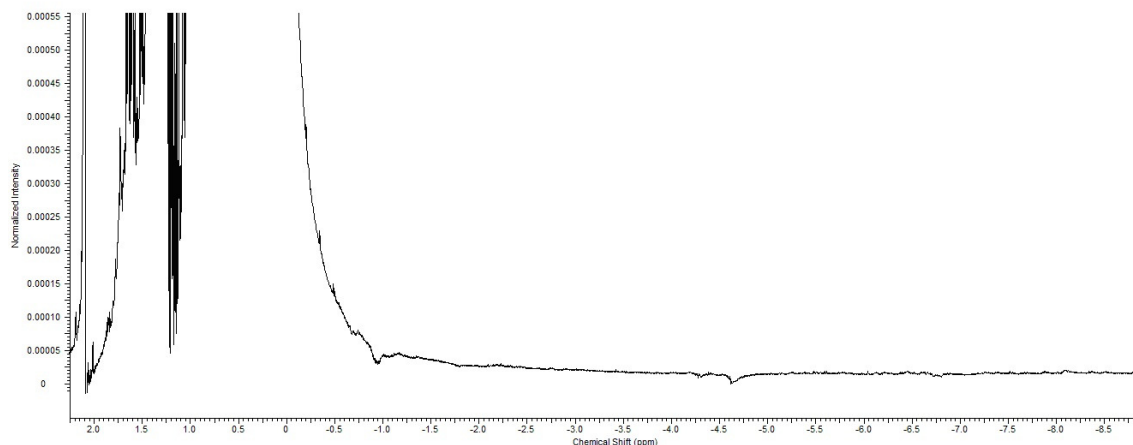
W wyniku reakcji $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ z kompleksem (**III**) tworzy się kompleks wodorkowy, o czym świadczy obserwowany na widmie ^1H NMR wykonanym w 0°C singlet przy przesunięciu chemicznym $\delta = -6,20$ ppm (Rysunek 18).

Rysunek 18: Fragment widma ^1H NMR zarejestrowany w temp. 0°C dla reakcji kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.

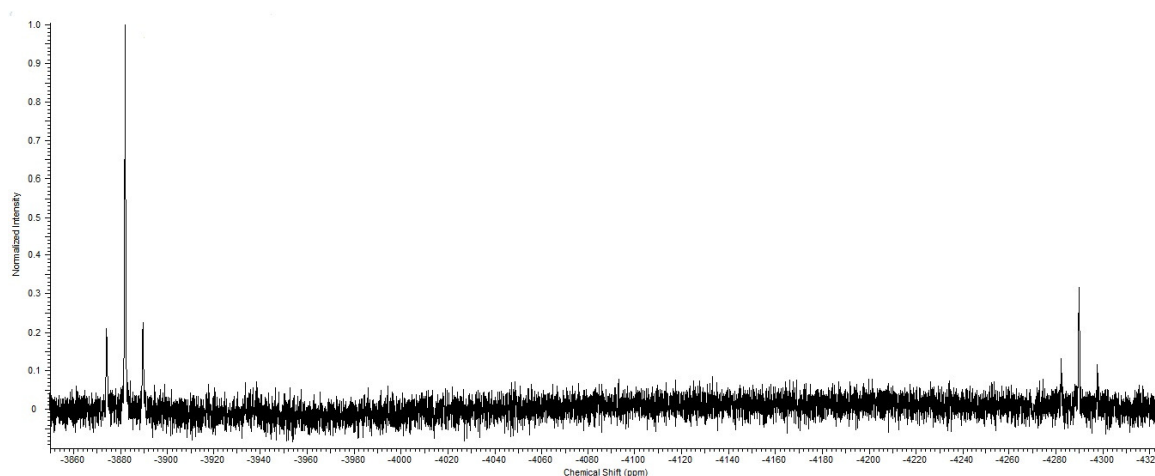


Po dodaniu do mieszaniny kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem stechiometrycznej ilości styrenu można zaobserwować w obszarze wodorkowym na widmie ^1H NMR, wykonanym w temperaturze 0°C , zanik singletu przy $\delta = -6,20$ ppm (Rysunek 19). Analiza porównawcza otrzymanych widm ^{195}Pt NMR, wykonanych dla wyjściowego kompleksu (**III**) (Rysunek 13) i dla mieszaniny kompleksu (**III**) z substratami (Rysunek 20), pozwala stwierdzić, iż klaster związku nie rozpada się nawet po 24 godz. reakcji w obecności substratów, o czym świadczą sygnały: dublet przy $-3885,75$ ppm i dublet przy $-4295,26$ ppm charakterystyczne dla układu spinowego $\text{AA}'\text{B}$ badanego kompleksu.

Rysunek 19: Fragment widma ^1H NMR zarejestrowany w temp. 0°C po dodaniu stechiometrycznej ilości styrenu do układu zawierającego kompleks $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ (**III**) i 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan.



Rysunek 20: Widmo ^{195}Pt NMR kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$ po reakcji hydrosililowania styrenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem.

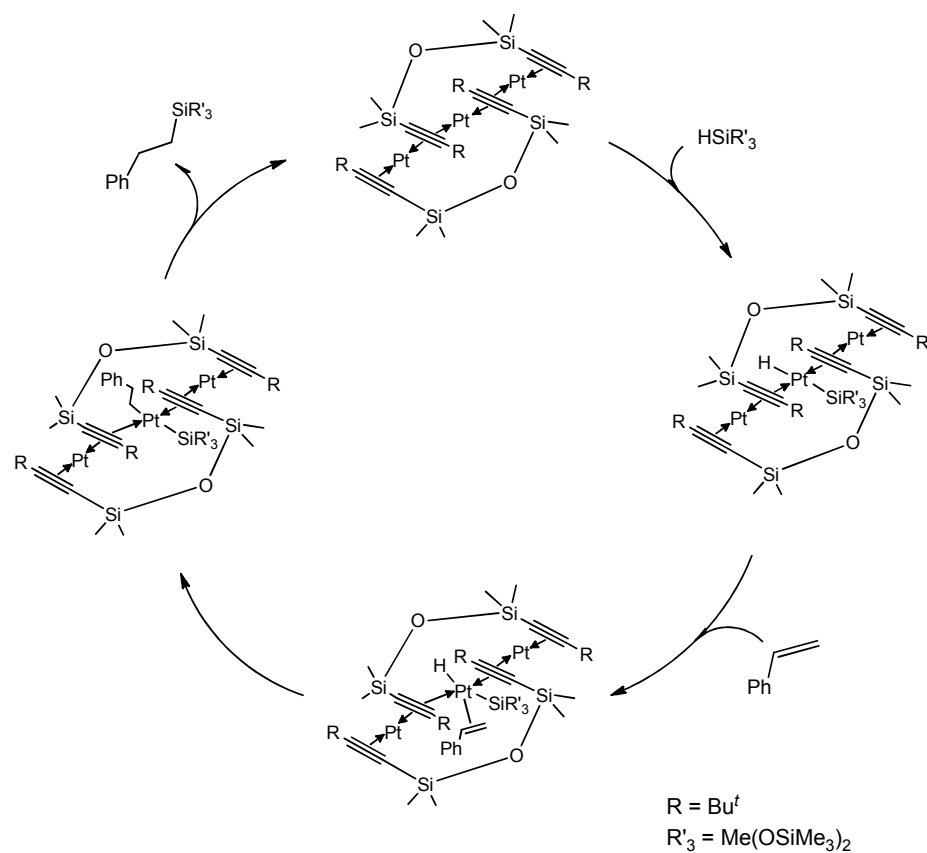


5.7 Mechanizm reakcji hydrosililowania olefin w obecności $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$.

Zaobserwowane wyniki badań ekwimolarnych pozwoliły na zaproponowanie poszczególnych etapów mechanizmu katalizy kompleksem $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$.

W oparciu o wyniki badań rentgenostrukturalnych można wysunąć hipotezę, iż prawdopodobnym centrum aktywnym katalizatora jest centralny atom Pt znajdujący się w klasterze („nagi” atom Pt). W pierwszym etapie mechanizmu w obecności wodorosilanu zachodzi utleniająca addycja do środkowego atomu Pt(0) klasteru $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$, która umożliwia wytworzenie czterokoordynacyjnego sililowo-wodorkowego kompleksu platyny(II), o czym świadczy pojawienie się singletu na widmie ^1H NMR przy przesunięciu chemicznym $\delta = -6,20$ ppm. W wyniku koordynacji olefiny do kompleksu sililowo-wodorkowego platyny(II) powstaje pięciokoordynacyjny alkenowo-sililowo-wodorkowy kompleks Pt(II). Insercja styrenu do wiązania Pt-H umożliwia powstanie czterokoordynacyjnego kompleksu sililowo-alkilowego platyny(II), który ulega redukującej eliminacji z utworzeniem produktu reakcji hydrosililowania, co potwierdzają: zanik na widmie ^1H NMR (po dodaniu styrenu) sygnału pochodzącego od kompleksu wodorkowego oraz analiza GCMS mieszaniny poreakcyjnej. Ostatnim etapem mechanizmu jest odtworzenie wyjściowego kompleksu prekursora i zamknięcie cyklu katalitycznego.

Schemat 53: Mechanizm reakcji hydrosililowania styrenu 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności kompleksu $[\text{Pt}_3\{\text{O}(\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CBu}^t)_2\}_2]$.



6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1) Prowadzone badania nad syntezą siloksylowych kompleksów platyny doprowadziły do otrzymania nowej grupy siloksylowych kompleksów platyny(II) typu: *cis*-[Pt(PPh₃)₂(OSiR₃)₂] i [Pt(cod)(OSiR₃)₂] (gdzie R: -Me, Ph), które zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi ¹H NMR, ¹³C NMR i ³¹P NMR.

2) W wyniku reakcji prekursora bis-1,5-cyklooktadienplatyny(0) - [Pt(cod)₂] z ligandami dietynylodisiloksanowymi po raz pierwszy otrzymano nową grupę związków platyny(0) o wzorze [Pt₃{O(SiMe₂C≡CR)₂}₂], gdzie R = H (**I**), Ph (**II**), Bu^t (**III**), SiMe₃ (**IV**).

3) Kompleksy Pt(0) [Pt₃{O(SiMe₂C≡CR)₂}₂] scharakteryzowano metodami spektroskopowymi ¹H NMR i ¹³C NMR, a strukturę kompleksu (**III**) - [bis(1,3-*tert*-butyloetynylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan)triplatyny(0)] określono na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz przy użyciu techniki ¹⁹⁵Pt NMR. Wyniki badań krystalograficznych cząsteczki kompleksu (**III**) [Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂] jednoznacznie wskazują na nierównocенność trzech atomów platyny w klasterze związku, spośród których środkowy atom Pt jest w mniejszym stopniu otoczony sterycznie przez ligandy dietynylowe niż dwa pozostałe atomy Pt, co może być przyczyną niezwykle wysokiej aktywności w/w kompleksu w badanych procesach katalitycznych.

4) Dwurdzeniowy kompleks rutenu [{RuCl₂(*p*-cymen)}₂] okazał się dogodnym prekursorem do otrzymywania jonowych kompleksów rutenu(II): [RuCl(*p*-cymen)(μ-Cl)₂Ru(*p*-cymen)]O₃SCF₃ oraz [RuCl(*p*-cymen)(py)]O₃SCF₃, które scharakteryzowano przy użyciu technik NMR. W wyniku reakcji odpowiednich chlorkowych prekursorów rutenu: RuCl₃·3H₂O, [RuCl₂(py)₄] otrzymano 4 nowe kompleksy rutenu(II): [RuCl₂(κ²-N³)], [Ru{κC:κN-C₆H₄(CH₂NMe₂)₂}(C₆H₅N)], [Ru(C₄Ph₄)(C₅H₅N)₄], [RuCl(PhCN)₅][RuCl₄(PhCN)₂]. Prekursor [RuCl₂(κ²-N³)] okazał się dogodnym substratem do otrzymania pierwszego kompleksu rutenu(0) - [Ru(C₅H₅N)₂(κ²-N³)]. Wszystkie powyższe związki scharakteryzowano przy użyciu technik NMR.

5) W ramach prowadzonych badań zsyntezowano szereg kompleksów rutenu(0) – **[Ru(cot)(VMS-T11)]**, **[Ru(CO)₃(dvtmds)]** i **[Ru(CO)(dvtmds)(PPh₃)₂]**. Jako substraty do otrzymywania wymienionych związków wykorzystano popularne kompleksy rutenu(0): **[Ru(cod)(cot)]** i **[Ru₃(CO)₁₂]**.

6) W celu zbadania aktywności katalitycznej zsyntezowanych kompleksów platyny(0) przeprowadzono szereg reakcji hydrosililowania olefin. Wszystkie kompleksy Pt(0) charakteryzują się porównywalną lub nawet wyższą aktywnością niż komercyjnie stosowany katalizator Karstedta.

7) Najwyższą aktywność kompleksu **(III)** **[Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂]** zaobserwowano w reakcjach addycji 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu do związków zawierających wiązania wielokrotne węgiel-węgiel, tj. 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-3-winylotrisiloksanu, 1-heksenu i styrenu.

8) Prowadzone badania nad aktywnością katalityczną nowych kompleksów platyny(II) wykazały, że kompleksy siloksyłowe typu: *cis*-**[Pt(PPh₃)₂(OSiR₃)₂]** i **[Pt(cod)(OSiR₃)₂]** również są aktywnymi katalizatorami procesu hydrosililowania winylopodstawionych związków krzemu.

9) W oparciu o wyniki badań katalitycznych zaobserwowano wysoką stabilność zsyntezowanych związków platyny(0) i (II), które w warunkach prowadzenia reakcji utrzymywały się w fazie homogenicznej, podczas gdy zastosowany jako odnośnik komercyjnie dostępny katalizator Karstedta ulegał rozkładowi do metalicznej platyny przy dłuższym czasie procesu.

10) Wyniki uzyskane z badań reakcji w układach ekwimolarnych umożliwiły zaproponowanie mechanizmu reakcji hydrosililowania olefin, prowadzonej w obecności klasteru platyny **[Pt₃{O(SiMe₂C≡CBu^t)₂}₂]**, który nie ulega rozpadowi w czasie reakcji katalitycznej.

11) Przeprowadzone badania wykazały, że jonowe kompleksy rutenu(II) **[RuCl(p-cymen)(μ-Cl)₂Ru(p-cymen)]O₃SCF₃**, **[RuCl(PhCN)₅][RuCl₄(PhCN)₂]** oraz **[RuCl(p-cymen)(py)]O₃SCF₃**, a także związki rutenu(0) **[Ru(cot)(VMS-T11)]**

i $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{dvtmds})(\text{PPh}_3)_2]$ charakteryzują się niską aktywnością katalityczną w reakcjach hydrosililowania winylosilanów. Otrzymane związki rutenu(II) $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{Ph}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ i $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\kappa^2\text{-N}^3)]$ wykazują niższą aktywność katalityczną niż dodekakarbyltriruten(0) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, jednak ich zastosowanie umożliwia selektywne otrzymanie produktu hydrosililowania.

7. LITERATURA

- [1] B. Marciniec, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z.W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, B. Marciniec (ed) Pergamon Press, Oxford, **1992**
- [2] B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review of Recent Advances*, Springer, B. Marciniec (ed), **2009**
- [3] I. Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport (eds), vol.1, Chapter 25, Wiley, Chichester, **1989**
- [4] I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, *Recent advances in hydrosilylation and related reactions*, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (eds), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, Wiley, Chichester, **1998**, Chapter 29
- [5] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord.Chem. Rev.*, **255**, **2011**, 1440–1459
- [6] B. Marciniec, *Silicon Chemistry*, **2002**, *1*, 155–175.
- [7] P. Budjouk, S. Kloos, A.B. Rajkumar, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *443*, C41–C43
- [8] Y.-S. Song, B.R. Yoo, G.H. Lee, I.N. Jung, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3109–3115
- [9] R. Fiedorow, A. Wawrzyńczak, *Catalysts for hydrosilylation in heterogeneous systems*, in: B. Marciniec (ed), *Education in Advanced Chemistry*, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań **2006**, vol. 10, 327–344
- [10] US 6 100 408 **2000**
- [11] B. Marciniec, H. Maciejewski, W. Duczmal, R. Fiedorow, D. Kityński, *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, *17*, 127–134
- [12] J. Adamiec, R. Fiedorow, J. Charytonik, J. Guliński, H. Maciejewski, B. Marciniec, *Przem. Chem.*, **2003**, *82*, 661–663
- [13] US 6 177 585 **2001**
- [14] N. Lewis, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2693–2730
- [15] L.N. Lewis, R.J. Uriarte, *Organometallics*, **1990**, *9*, 621–625.
- [16] L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5998–6004.
- [17] L.N. Lewis, R.J. Uriarte, N. Lewis: *J. Mol. Catal.*, **1991**, *66*, 105–113.
- [18] L.N. Lewis, R.J. Uriarte, N. Lewis: *J. Mol. Catal.*, **1991**, *127*, 67–74.
- [19] L.N. Lewis, K.G. Sy, G.L. Bryant, P.E. Donahue, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3750–3759
- [20] L.N. Lewis, J. Stein, A. Smith: *Progress in Organosilicon Chemistry* (Eds. B.Marciniec, J.Chojnowski), Chapter 17, Gordon&Breach Pub., Langhorne, **1995**

- [21] R. Drake, D.C. Sherrington, S.J. Thomson, *React. Funct. Polym.*, **2004**, 60, 65–75
- [22] R. Drake, R. Dunn, D.C. Sherrington, S. J. Thomson., *J. Mol. Catal.*, **2001**, 177, 49–69.
- [23] R. Drake, R. Dunn, D.C. Sherrington, S.J. Thomson, *Chem. Commun.*, **2000**, 1931–1932.
- [24] Z.W. Michalska, K. Strzelec, J.W. Sobczak, *J. Mol. Catal.*, **2000**, 156, 91–102.
- [25] Z.P. Fang, H.T. Yang, O.J. Miao, G.P. Cai, *Chin. Chem. Lett.*, **2006**, 1155–1158
- [26] T.I. Gountchev, T. Don Tilley, *Organometallics*, **1999**, 18, 5661–5667
- [27] H.S. Hilal, S. Khalaf, W. Jondi, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 167–173
- [28] G.A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 524, 275–279.
- [29] T. Sakakura, H.-J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem., Soc. Chem., Commun.* **1991**, 40–41.
- [30] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8564–8566.
- [31] M.R. Kesti, R.M. Waymouth, *Organometallics*, **1992**, 11, 1095–1103.
- [32] J.Y. Corey, X.-H. Zhu, *Organometallics*, **1992**, 11, 672–683
- [33] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C.J. Rousset, P.E. Fanwick, E.-I. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8564–8566.
- [34] Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi, *Chem. Lett.*, **1998**, 195–196.
- [35] A.K. Dash, I. Gourevich, J.Q.Wang, J.Wang, M. Kapon, M.S. Eisen, *Organometallics*, **2001**, 20, 5084–5104.
- [36] E. Barnea, M.S. Eisen, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 855–899
- [37] A.J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 16–21
- [38] M.A. Schroeder, M.S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 128, 345–358
- [39] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto: *Organometallics*, **1998**, 17, 2510–2523.
- [40] S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7258–7265.
- [41] S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, B. Biswas, M. Sugimoto, *J. Phys. Chem., A.*, **1998**, 102, 8027–8036.
- [42] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, Y. Musashi, *Coord. Chem. Revs.*, **1999**, 190–192, 933–960.
- [43] S. Sakaki, N.Mizoe, Y. Musashi, B. Biswas, M. Sugimoto, *J. Mol. Struct., (Theochem,)* **1999**, 461–462, 533–546.

- [44] G. Giorgi, F. De Angelis, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 623, 277–288.
- [45] C.A. Tsipis, C.E. Kefalidis, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 5245–5255
- [46] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2374–2390
- [47] P.B. Glaser, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13640–13641.
- [48] M.A. Rankin, D.F. MacLean, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15855–15864
- [49] C. Beddie, M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13564–13565.
- [50] C. Beddie, M.B. Hall, *J. Phys. Chem.*, **2006**, 110, 1416–1425.
- [51] T. Tuttle, D. Wang, W. Thiel, J. Kohler, M. Hofmann, J. Weis, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2282–2290
- [52] T. Tuttle, D. Wang, W. Thiel, J. Kohler, M. Hofmann, J. Weis, *Dalton Trans.*, **2009**, 5894–5901
- [53] T. Tuttle, D. Wang, W. Thiel, J. Kohler, M. Hofmann, J. Weis, *Organometallics*, **2006**, 25, 4504–4513
- [54] A. Hopf, K.H. Dotz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 164, 191–194
- [55] H. Aneethe, W. Wu, J.G. Verkade, *Organometallics*, **2005**, 24, 2590–2496
- [56] US 5 486 637 **1996**
- [57] US 5 567 848 **1996**
- [58] US 5 756 795 **1998**
- [59] O. Buisine, G. Berthon-Gelloz, J-F Briere, S. Sterin, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, I. E. Marko, *Chem. Commun.*, **2005**, 3856–3859
- [60] G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Briere, G. Michaud, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 6156–6168
- [61] I.E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, B. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 1429–1434
- [62] I.E. Marko, S. Sterin, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.P. Declercq, *Science*, **2002**, 298, 204–206
- [63] G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I.E. Marko, *Organometallics*, **2006**, 25, 1881–1890
- [64] U. Will, D. Veljanovski, P. Härter, B. Rieger, *Macromolecules*, 43, **2010**, 934–938
- [65] Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Itoh, *Organometallics*, **2003**, 22, 2267–2272
- [66] Y. Chen, R. Sheng, Y. Liu, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1994**, 10, 338–340

- [67] X. Wang, H. Chakrapani, J.W. Madine, M.A. Keyerleber, R.A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2778–278
- [68] J.W. Madine, X. Wang, R. Widenhoefer, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 385–388
- [69] B.M. Wile, R.J. Burford, R. McDonald, M.J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics*, **2006**, 25, 1028–1035
- [70] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grutzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1623–1626
- [71] J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grutzmacher, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 143–156
- [72] N. Sabourault, G. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Org. Lett.*, **2003**, 12, 2117–2119
- [73] J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, 17, 407–447.
- [74] N.L. Lewis, K.G. Sy, G.L. Bryant, P.E. Donahue, *Organometallics*, **1991**, 10, 3750–3759
- [75] M. Rivera-Claudio, J. Rozell, E. Ramirez-Oliva, J. Cervantes, K.H. Pannell, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 263–270.
- [76] C.A. Tsipis, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 187, 427–446.
- [77] P.J. Murphy, J.L. Spencer, G. Procter, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 1051–1054
- [78] S.E. Denmark, Z.G. Wang, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1073–1076.
- [79] K. Itami, K. Mitsudo, A. Nishino, J. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2645–2652
- [80] W. Wu, Ch.J. Li, *Chem. Commun.*, **2003**, 1668–1669
- [81] a) A.G. Bessmertnykh, K.A. Blinov, Y.K. Grishin, N.A. Donskaya, I.P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 43, 7901–7904; b) G.W. Hewitt, J.J. Somers, S. Sieburth, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 10175–10179.
- [82] B. Marciniec, J. Guliński, *J. Mol. Catal.*, 10, 123, **1981**
- [83] S. Lachaize, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8492–8500
- [84] M. Tanaka, T. Hayashi, Z.-Y. Mi, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 81, 207–214
- [85] US 4927953 **1990**.
- [86] N.A. Esteruelas, J. Herrero, L.A. Oro, *Organometallics*, **1993**, 12, 2377–2379
- [87] Y. Maruyama, K. Yamamura, I. Nakayama, K. Yoshiuchi, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1421–1429
- [88] Y. Maruyama, K. Yoshiuchi, F. Ozawa: *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 609, 130–136
- [89] Y. Na, S. Chang, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1887–1889
- [90] S.I.M. Paris, F.R. Lemke, *Inorg. Chem. Commun.*, 8, **2005**, 425–428
- [91] C.S. Arico, L.R. Cox, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 2558–2562.

- [92] S.V. Maifeld, M.N. Tran, D. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 105–108
- [93] B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12726–12727.
- [94] B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17664–17655.
- [95] B.M. Trost, Z.T. Ball, K.M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10028–10038.
- [96] B.M. Trost, Z.T. Ball, T.Jorge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3415–3418.
- [97] B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13942–13944.
- [98] (a) A. Fehn, J. Weidinger (Wacker-Chemie GmbH), EP1394200 B1 (**2006**);
(b) A. Fehn (Wacker Chemie AG), EP1532208 B1 (**2006**); (c) I. Chorvath, J.B. Degroot Jr., M. Dipino, R.A. Drake, D.W. Lawson, S. Robson, D. Shawl, L.M. Tonge (Dow Corning Corp.), WO2008154327 A1 (**2008**); (d) L.J. Rapson (Dow Corning Corp.), WO2008002532 A1 (**2008**).
- [99] P. Jenkner, A. Frings, M. Horn, J. Monkiewicz, B. Standke (Degussa AG), EP0885895 B1 (**2001**).
- [100] (a) K. Uehara, T. Kubota (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), EP1754708 B1 (**2008**);
(b) D.D. Farris, C.J. Rinard, M.D. Leatherman (Momentive Performance Materials), US7605219 B2 (**2009**).
- [101] S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, S. Matsuzaki, *Organometallics*, *21* (**2002**) 3788–3802
- [102] I. Ojima, R.J. Donovan, N. Clos, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2606–2610
- [103] K.H. Park, S.Y. Kim, S.U. Son, Y.K. Chung, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4341–4345.
- [104] M. Poyatos, E. Mas-Marza, J.A. Mata, M. Sanau, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1215–1221.
- [105] J.Y. Zeng, M.-H. Hsieh, H.M. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5662–5671.
- [106] M.V. Jimenes, J.J. Perez-Torrente, M.I. Bartolome, V. Gierz, F.J. Lahoz, L.A. Oro, *Organometallics*, **2008**, *27*, 224–234.
- [107] G.T.S. Andavan, E.B. Bauer, C.S. Letko, T.K. Hollis, F.S. Tham, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5938–5947.
- [108] E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9961–9967.
- [109] M. Viciano, E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3063–3069.
- [110] B. Marciniak, P. Krzyżanowski, E. Walczuk-Guściora, W. Duczmal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *144*, 263.

- [111] B. Marciniak, P. Błażejewska, I. Kownacki, K. Szubert, *Pol. Pat. Appl.* 368485.
- [112] a) B. Marciniak, E. Walczuk, P. Błażejewska-Chadyniak, M. Kujawa-Welten, S. Krompiec, *Organosilicon Chemistry V – From Molecules to Materials* (N. Auner, J. Weis Ed.) Verlag Chemie, **2003**, 363; b) B. Marciniak, P. Błażejewska-Chadyniak, E. Walczuk-Guściora, M. Kujawa-Welten P-351449; c) B. Marciniak, P. Błażejewska-Chadyniak, M. Kubicki, *Can. J. Chem.*, **2003**, 81, 1292.
- [113] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7984–7989
- [114] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *Organometallics*, **1991**, 10, 415–418.
- [115] M.J. Hostetler, M.D. Butts, R.G. Bergman, *Organometallics*, **1993**, 12, 65–75.
- [116] J. Cipot, M.J. Fergusson, M. Straditto, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2780–2785.
- [117] J. Cipot, M.J. Ferguson, G. Shatte, M. Straditto, *Organometallics*, **2007**, 26, 594–608.
- [118] JP 2003 096086 **2003**.
- [119] JP 1993 270278 **1995**, EP 2001 030 4327 **2001**.
- [120] DE 102004 052 424 **2006**
- [121] B. Marciniak, Hydrosilylation and related reactions of silicon compounds, in: B. Cornils, W. Herrmann (eds), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd Compl. Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, vol. 1, Chapter 2.6.
- [122] F. Kagiuchi, Y. Tanaka, N. Chatani, S. Murai, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 45–47.
- [123] S.C. Bart, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13794–13807.
- [124] A.M. Arche, M.W. Bouwkamp, M.-P. Cortez, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Organometallics*, **2006**, 25, 4269–4278.
- [125] B. Marciniak, M. Majchrzak, *Inorg. Chem. Commun.*, 3, **2000**, 371–375
- [126] (a) A.M. Tondreau, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Org. Lett.*, 10, **2008**, 2789–2792; (b) A.M. Tondreau, J.M. Darmon, B.M. Wile, S.K. Floyd, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Organometallics*, 28, **2009**, 3928–3940.
- [127] A. Itagati, M. Itazaki, H. Nakazawa, K. Tanaka (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), WO2010016416 A1 (**2010**).
- [128] T.D. Tilley, *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (S. Patai, Z. Rappoport eds.), J.Wiley & Sons, New York, **1989**, Chapter 24

- [129] F. Faglioni, M. Blanco, W.A. Goddard, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1714
- [130] Pat. Appl. US 2004116561.
- [131] Pat. Appl. US 2006047097.
- [132] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, J. Dong, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *521*, 221–227.
- [133] L. N. Lewis, J. Stein, R.E. Colborn, Y. Gao, R.E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Metals Rev.*, **1997**, *41*, 66–75.
- [134] L. Gambut, L. Garel, *Recent Res. Devel. Organic Chem.* **2000**, *4*, 121.
- [135] US 5 331 075 **1994**.
- [136] US 5 122 585 **1994**.
- [137] US 5 206 329 **1993**.
- [138] US 5 523 436 **1993**.
- [139] US 5 527 336 **1996**.
- [140] US 5 036 117 **1991**.
- [141] US 5 328 974 **1994**.
- [142] JP 9 077 721 **1997**
- [143] I. Kownacki, B. Marciniak, H. Steinberger, M. Kubicki, M. Hoffmann, A. Ziarko, K. Szubert, M. Majchrzak, S. Rubinsztajn, *Appl. Catal. A: General* **2009**, *362*, pp. 106.
- [144] I. Kownacki, B. Marciniak, H. Steinberger, M. Kubicki, M. Hoffmann, A. Ziarko, K. Szubert, M. Majchrzak, S. Rubinsztajn, *Appl. Catal. A: General* **2010**, *380*, pp. 105.
- [145] L.N. Lewis, C.A. Sumpter, M. Davis, *J. Inorg. Organometal. Chem.*, **1995**, *5*, 377
- [146] US 5 015 691 **1991**.
- [147] EP 447 662 A2 **1990**.
- [148] EP 0 300 645 **1989**.
- [149] US 4 784 879 **1988**
- [150] M. Hofmann, H.-J. Eberle, J. Weis (Wacker Chemie AG), DE102006017588 A1 (**2007**).
- [151] M. Hofmann, H.-J. Eberle, J. Weis (Wacker Chemie AG), WO2007118774 A2 (**2007**).
- [152] M. Hofmann, H.-J. Eberle (Wacker Chemie AG), WO2009150033 A1
- [153] L.N. Lewis, General Electric Co., EP0447662 B1 (**1995**)
- [154] L.N. Lewis, C.A. Sumpter, J. Stein, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **6** (**1996**) 123–144.

- [155] J. Ebenhoch, H. Barthel, J. Müller, H. Reuscher, J. Dauth, T. Hierstetter, Wacker-Chemie GmbH, DE19831073 A1 (**2000**)
- [156] H. Fujiki, K. Myoshi, H. Muramatsu, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., EP0916697 B1 (**2003**).
- [157] C. Wörner, F. Achenbach, J. Ebenhoch, Wacker-Chemie GmbH, EP1006147 B1 (**2001**)
- [158] L. Abdellah, B. Boutevin, B. Youssef, *Progr. Org. Coatings*, **1994**, 23, 201–236.
- [159] C. Burger, F. H. Kreuzer in *Silicon in Polymer Synthesis* (H. R. Kircheldorf, ed.), Springer-Verlag, Berlin **1996**.
- [160] H. Loth, A. Euschen, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **1988**, 9, 35–38.
- [161] S. Boileau, D. Teyssie, *J. Inorg. Organometal. Polym.*, **1991**, 1, 247–275
- [162] US 5 223 344 **1993**.
- [163] EP 979 837 A2 **2000**
- [164] US 5 328 974 **1994**
- [165] WO 033 789 **2007**.
- [166] EP 455 132 **1991**
- [167] EP 1 081 192 **2001**.
- [168] WO 121 091 **2007**
- [169] a) WO 023 537 **2008**, b) WO 090 041 **2004**, c) WO 091 361 **2005**, d) WO 100 445 **2007**, e) WO 148 812 **2007**, f) US 0 235 383 **2003**, g) WO 033 207 **2005**, h) WO 007 628 **2004**, i) KR 052 362 **2004**, j) KR 053 395 **2004**, k) JP 331 738 **2004**, l) JP 231 824 **2004**, l) JP 140 220 **2004**, m) JP 335 967 **2003**, n) JP 327 831 **2003**, o) JP 082 232 **2003**, p) JP 194 103 **2002**, q) JP 265 786 **2002**, r) JP 081 194 **2001**, s) JP 055 487 **2001**, t) JP 279 223 **2001**, u) JP 143 835 **2006**, w) JP 343 984 **2005**, v) JP 307 015 **2005**, x) JP 194 474 **2005**, y) JP 042 050 **2005**, z) JP 068 268 **2005**, aa) JP 076 003 **2005**
- [170] a)US 5 468 794 **1995**, b) US 5 416 144 **1995**, c) EP 682 068 **1995**, d) EP 548 860 **1992**, e) US 5 362 781 **1994**, f) EP 682 058 **1995**, g) EP 508 610 **1992**, h) EP 503 975 **1992**, i) EP 493 791 **1991**, j) EP 469 890 **1991**, k) EP 460 698 **1991**, l) EP 458 355 **1991**, l) WO 138 099 **2007**, m) WO 001 919 **2008**, n) WO 061 003 **2004**, o) EP 1 207 188 **2002**, p) WO 021 652 **2005**, q) WO 081 431 **2007**, r) EP 1 627 899 **2006**, s) JP 193 598 **2006**
- [171] US 0 191 553 **2007**
- [172] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, **1997**
- [173] A. J. Vogel, *Preparatyka Organiczna*, PWN, Warszawa, **1984**

- [174] F. Pruchnik, *Preparatyka Związków Metaloorganicznych*, PWN, Warszawa, **1993**
- [175] D. Walther, T. Klettke, H. Görls, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1860-1861, **1995**
- [176] T. Klettke, D. Walther, A. Schmidt, H. Görls, W. Imhof, W. Günther, *Chem. Ber.*, **129**, 1457-1461, **1996**
- [177] I. Kownacki, B. Marciniec, B. Dudziec, M. Kubicki, *Organometallics*, **2011**, **30**, 2539-2545
- [178] J. Y. Wu, B.N. Stanzl, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, **132**, 13214–13216
- [179] B. Marciniec, K. Szubert, M.J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Łęszczak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47** (3) , pp. 541-544
- [180] I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniec, *Polyhedron*, **2001**, **20** (24-25) , pp. 3015-3018
- [181] E. Mieczyska, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, I. Kownacki, B. Marciniec, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2005**, **237** (1-2) , pp. 246-253
- [182] a) S. Rogalski, C. Pietraszuk, B. Marciniec, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694**, (24), pp. 3918-3922, b) B. Marciniec, S. Rogalski, M.J. Potrzebowski, C. Pietraszuk, *ChemCatChem*, **2011**, **3**(5), pp. 904-910, c) S. Rogalski, "Synteza i aktywność katalityczna siloksylowych kompleksów rutenu", **2009** , praca doktorska, Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii UAM, Poznań
- [183] D.N. Willing, *US Patent 3,419,593*, **1968**; B.D. Karstedt, *US Patent 3,775,452*, **1973**
- [184] B. Marciniec, I. Kownacki, A. Kownacka, R. Taylor, A. Surgenor, B. Nguyen, M. Tzou, *US 61/565585*, **2011**
- [185] G. J. P. Britovsek *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 8728 – 8740
- [186] J. Bailar, H. Itatani, *Inorg. Chem.*, **4**, **1965**, 1618
- [187] W.-T. Wong, T.-C. Lau, *Acta Cryst.*, **1994**, **C50**, 1406-1407
- [188] M. A. Bennet, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Syntheses*, **1982**, **21**, 74–78.
- [189] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Syntheses*, **1990**, **28**, 346

8. UZUPEŁNIENIE

Załącznik 1.

Dane krystalograficzne [Pt ₃ {O(SiMe ₂ C≡C-Bu ^t) ₂ } ₂]	
Wzór sumaryczny	C ₃₂ H ₆₀ O ₂ Pt ₃ Si ₄
Masa molowa	1174.43
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P-1
a(Å)	11.735 (3)
b(Å)	12.016(3)
c(Å)	17.116(4)
α(°)	86.41(2)
β(°)	79.09(2)
γ(°)	62.10(2)
V(Å ³)	2093.4(6)
Z	2
d _x (g/cm ³)	1.86
F(000)	1116
μ(mm ⁻¹)	10.14
Zakres kąta Θ (°)	2.85 – 25.00
Zakres wskaźników hkl	-13≤h≤13
	-14≤k≤14
	-20≤l≤20
Ilość refleksów:	
zmierzonych	30799
symetrycznie zależnych (R _{int})	7353 [R(int) = 0.063]
I>2σ(I)	5383
Liczba parametrów	390
R(F) [I>2σ(I)]	0.036
Wartości wskaźników R(F ²) [I>2σ(I)]	0.077
R(F) [wszystkie dane]	0.056
Wartości wskaźników R(F ²) [wszystkie dane]	0.080
Zgodność dopasowania	0.96

Załącznik 2. SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Bu	butyl
Bu ^t	<i>tert</i> -butyl
bq	benzochinon
cod	1,5-cyklooktadien
coe	cyklookten
cot	1,3,5-cyklooktatrien
Cp	cyklopentadienyl
Cp*	pentametylocyklopentadienyl
Cy	cykloheksyl
dba	dibenzylidenoaceton
dmbtd	2,3-dimetylobutadien
dmfm	dimetyloformamid
dmsO	dimetylosulfotlenek
dvtmds	1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan
Et	etyl
Me	metyl
Mes	2,4,6-(Me) ₃ C ₆ H ₂
nbe	bicyklo[2.2.1]hept-2-en
pdi	(2,6-ArN=C(Me)) ₂ C ₅ H ₃ N
Ph	fenyl
Pr	propyl
Pr ⁱ	<i>izo</i> -propyl
py	pirydyna
R,R'	grupa alkilowa lub arylowa
TBDPS	<i>tert</i> -butyldifenylsilil
THF	tetrahydrofuran
TMEDA	tetrametyloetylenodiamina
TOF	liczba cykli katalitycznych w jednostce czasu
TON	liczba cykli katalizowanych przez dany katalizator
triso	tris(difenylooksofosforanyl)

9. PUBLIKACJE I WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE ZWIĄZANE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ

Patent:

- B. Marciniak, K. Posala, I. Kownacki, R. Taylor, A. Surgenor, B. Nguyen, M.-S. Tzou, *US Patent Application* 2011, 61/502438

Publikacja:

- B. Marciniak, K. Posala, I. Kownacki, M. Kubicki, R. Taylor, *ChemCatChem* 2012 (przyjeta do druku)

Wystapienia konferencyjne (wyklad):

- Krystian Posala, Bogdan Marciniak, Ireneusz Kownacki, Maciej Kubicki, Richard Taylor, *Bis(dialkynyldisiloxane)trisplatinum(0) cluster as a new effective catalyst of olefin hydrosilylation*, 6th European Silicon Days, Lyon, France, 5th - 7th September 2012