

Kataliza metalonieorganiczna – nowa strategia syntezy reagentów metaloorganicznych i (nano)materiałów

Bogdan Marciniak

*Wydział Chemii,
Centrum Zaawansowanych Technologii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza*

Seminarium Wydziału Chemii UAM

Poznań, 5 lutego 2021 r.

Główny kierunek światowych badań chemicznych

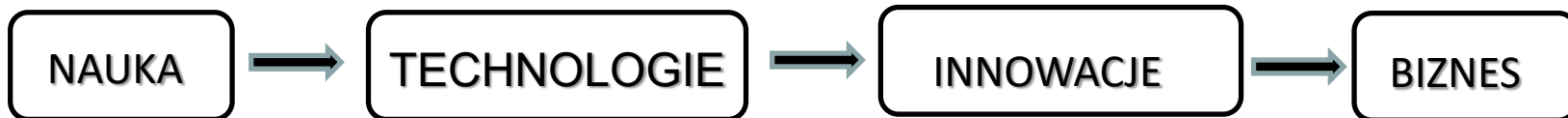
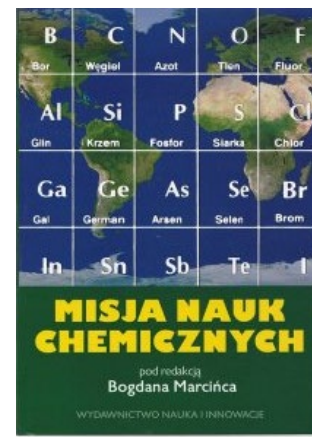
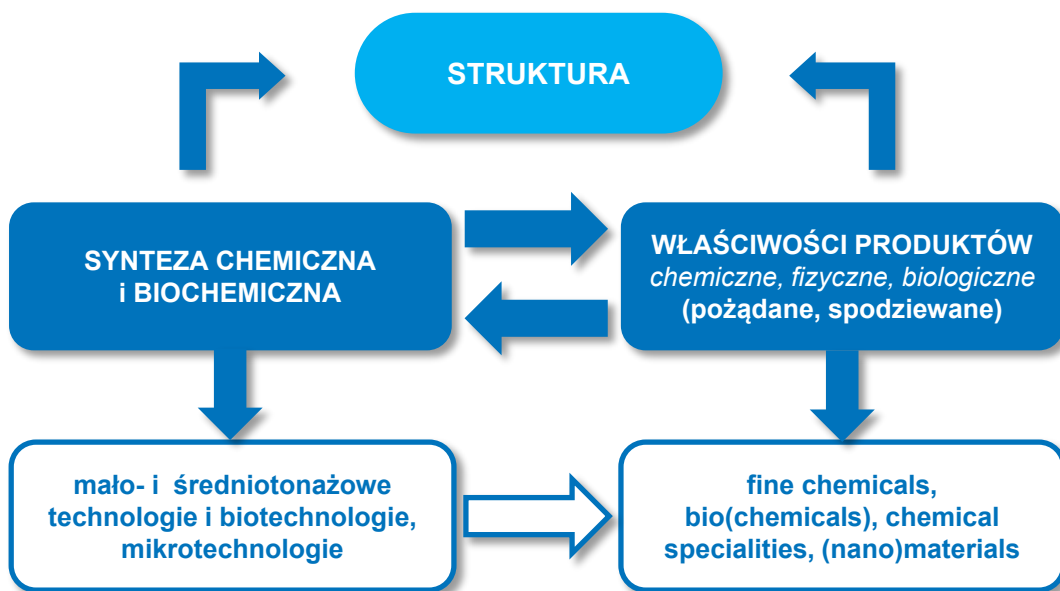
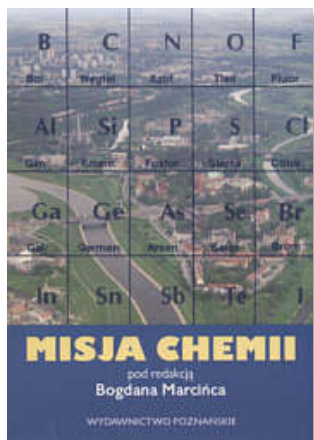
syntezy i (nano)technologie chemikaliów i biochemikaliów

Poszukiwanie oryginalnych dróg selektywnych syntez (głównie w oparciu o **procesy katalityczne**) i opracowanie **technologii molekularnych i makromolekularnych** związków chemicznych o specjalnych właściwościach (*fine chemicals, biochemicals, chemical specialties*), które są podstawą materiałów i biomateriałów bądź ich prekursorów

W ścisłym związku: badania mechanizmów procesów wytwarzających takie produkty jak i ich struktury, reaktywności, specjalnych właściwości fizykochemicznych oraz metod oczyszczania i pełnej analizy

Zrównoważona chemia!!!

Misja nauk chemicznych



Cel badań mojego Zespołu po stażu w USA i po habilitacji (1975)

Poszukiwanie nowych katalitycznych reakcji i nowych katalizatorów znanych reakcji w chemii związków krzemu, a ostatnio również boru i germanu zmierzających do opracowania wysoce wydajnych i selektywnych procesów mających zastosowanie w syntezie organicznej i syntezie (nano)materiałów

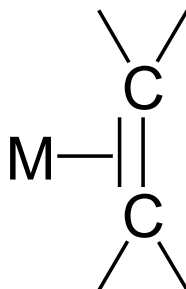
Związki metaloorganiczne

„... w którym występują oddziaływania (jonowe, kowalencyjne zlokalizowane lub zdelokalizowane) pomiędzy jednym lub większą ilością atomów węgla związku organicznego, a atomem z grupy głównej (z wyjątkiem H, C, N, O, F, Cl, Br, I, At), grup przejściowych, lantanowców lub aktynowców.

1 IA 1A																	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.908	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown
		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967	
		89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]	

Chemia (kataliza) metaloorganiczna a chemia (kataliza) metalnieorganiczna

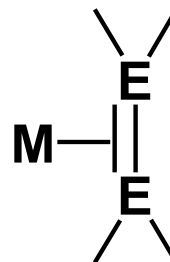
metal-węgiel



chemia metaloorganiczna

13	14	15	16
B	C	N	O
Al	Si	P	S
Ga	Ge	As	Se
In	Sn	Sb	Te
Tl	Pb		

metal-heteroatom

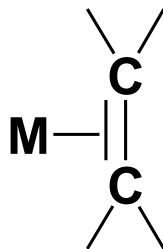


chemia metalnieorganiczna

1. P. Fehlner et.al., *Inorganometallic Chemistry*, Plenum Press, N.Y. (1992);
2. B. Marciniec, P. Pawluć, C. Pietraszuk, *Inorganometallic Chemistry*, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), ed. I. Bertini, Eolss Publ., Co. Ltd 2007 (on line)

Organometallics vs. silicometallics

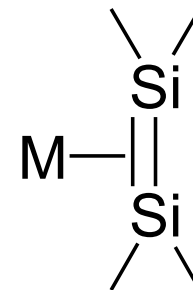
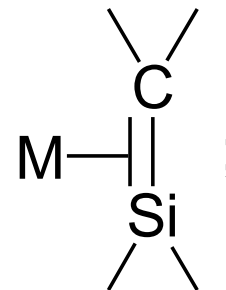
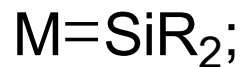
metal-węgiel



Chemia metaloorganiczna

	13	14	15	16
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
	Ga	Ge	As	Se
	In	Sn	Sb	Te
	Tl	Pb		

metal-Si



E = Si

silorganometallic chemistry C. Zybilla (1994)

silicometallic chemistry B. Marciniec, *Appl. Organometal. Chem.*, **2000**, 14, 527.

Chemia metaloorganiczna a kataliza

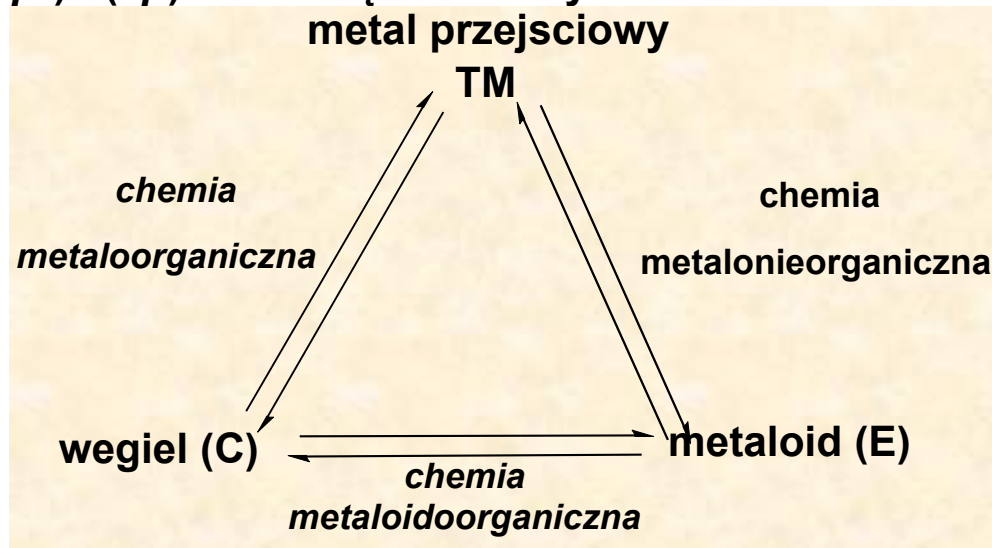
Najważniejsze osiągnięcie **chemii metaloorganicznej**, w XX w. – zastosowanie specyficznych **związków metaloorganicznych** w roli efektywnych (wydajnych i selektywnych) **katalizatorów** nowych procesów (**aktywacja wiązania węgiel-wodór i węgiel-węgiel**) o kluczowym znaczeniu zarówno w wielkotonażowej produkcji nowych materiałów, jak i będących podstawą przemysłu wysokich technologii (high-tech) organicznych.

- Polimeryzacja olefin (katalizatory Zieglera-Natta)
- Metateza olefin (karbenowe kompleksy metali przejściowych)
- Hydroformylacja (kompleksy Co i Rh)
- Uwodornianie alkenów (katalizator Wilkinsona)
- Aktywacja C-H w alkanach
- Sprzęganie C-C

Chemia metalnieorganiczna a kataliza

Zastosowanie **związków metalnieorganicznych** (inorganometallics) w roli **katalizatorów** i aktywnych **związków pośrednich** reakcji prowadzących do syntez i technologii związków (metaloidowych i nieorganicznych) pierwiastków bloku p (E = Si, Ge, Sn, B, P, itd.)

- Addycja E-H do wiązań wielokrotnych
- Addycja E-E do wiązań wielokrotnych
- **Dehydrogenujące sprzężenie alkenów z E-H**
- Trans-metalacja – aktywacja (sp^2) i (sp) C-H i wiązania winyl-E



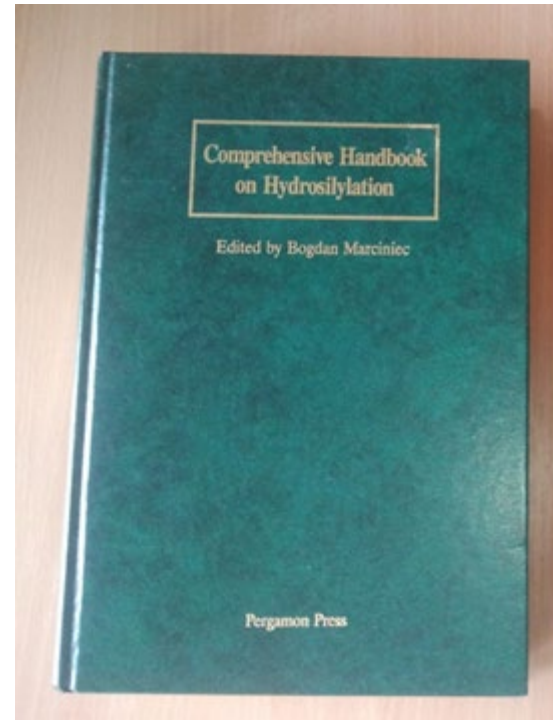
hydrosililowanie
hydrogermylowanie
hydroborowanie
hydrostannylowanie
hydrofosfinowanie

TM – E **TM – H**
inorganometallics and catalysis

"Comprehensive Handbook on Hydrosilylation" (1992) provided the most thorough coverage of all aspects of the subject at the time of its publication and quickly became an obligatory volume for libraries and a highly respected resident of any synthetic chemist's bookshelf. One reviewer of the subject's assessment was that Marciniak's Handbook "is considered by many as the "Bible" on hydrosilylation ...

I have no doubt it will quickly acquire a reputation as the „New Testament" companion to the earlier volume"

*John F. Harrod, McGill University, Montreal,
QC, Canada,
August, 2008*





Series Editor J. Matison
Volume Editor B. Marciniec

Hydrosilylation

A Comprehensive Review
on Recent Advances

 Springer

Bogdan Marciniec
Editor

Hydrosilylation

A Comprehensive Review on Recent
Advances

Contributing authors

Bogdan Marciniec, Hieronim Maciejewski, Cezary
Pietraszuk, Piotr Pawluć

Adam Mickiewicz University, Poland

 Springer

Contents

Part I Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds in synthesis of molecular organosilicon compounds

Chapter 1. Hydrosilylation of alkenes and Their Derivatives

Chapter 2. Hydrosilylation of alkynes and Their Derivatives

Chapter 3. Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds in organic synthesis

Chapter 4. Asymmetric hydrosilylation of prochiral alkenes and Their Derivatives

Part II. Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bond in polymer chemistry and materials science

Chapter 5. Functionalisation and cross-linking of organosilicon polymers

Chapter 6. Hydrosilylation polymerisation

Chapter 7. Functionalized (poly)silsesquioxanes and silicon-containing dendrimers

Chapter 8. Organosilicon – organic hybrid polymers and materials

Part III. Chemo- and enantioselective hydrosilylation of unsaturated carbon-heteroatom bonds

Chapter 9. Hydrosilylation of unsaturated carbon – heteroatom bonds

Chapter 10. Asymmetric hydrosilylation of unsaturated carbon – heteroatom bonds

408 pages – covering literature since 1990

Katalizatory procesów hydrosililowania

Kompleksy platyny

H_2PtCl_6 w $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (kat. Speiera); $[\text{Pt}_2\{(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (kat. Karstedta); $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$; $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$

B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, 2009

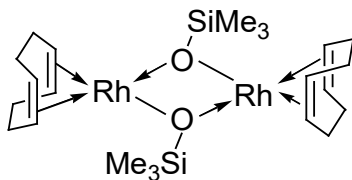
Rhodium siloxide complexes:



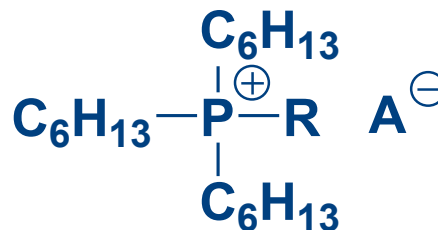
B. Marciniec, P. Błażejewska-Chadyniak, M. Kubicki, *Can. J. Chem.*, 2003, 81, 1292,

B. Marciniec, P. Krzyżanowski, *J. Organometal. Chem.*, 1995, 493, 261

Układy katalityczne z użyciem cieczy jonowych



+



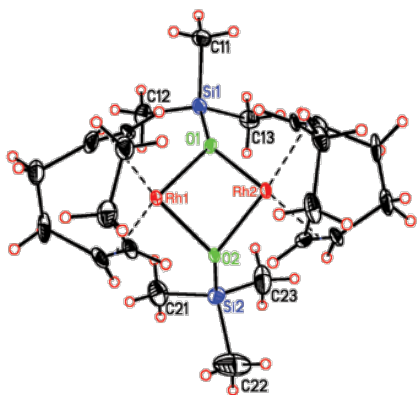
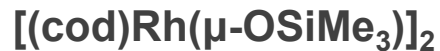
gdzie $\mathbf{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{CH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$

$\mathbf{A} = (\text{CN})_2\text{N}^-$; $(\text{NTf})_2^-$; BF_4^- ; Sac^- , Ace^- ; MeSO_4^-

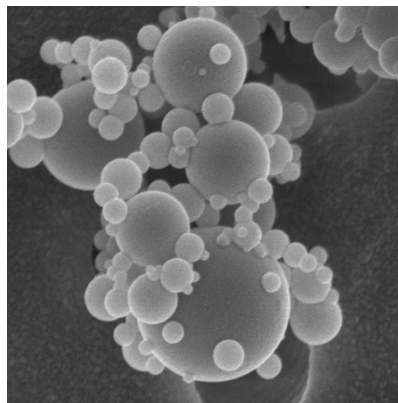
H. Maciejewski, I. Dąbek, K. Szubert, B. Marciniec, *Przemysł Chemiczny*, 2006, 85, 946

H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniec, J. Pernak, *Green Chem.*, 2009, 11, 1045

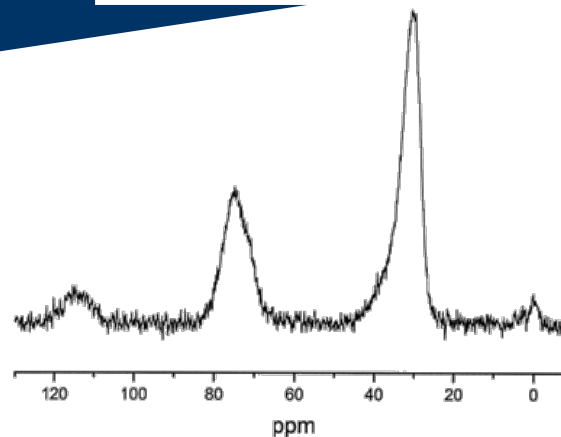
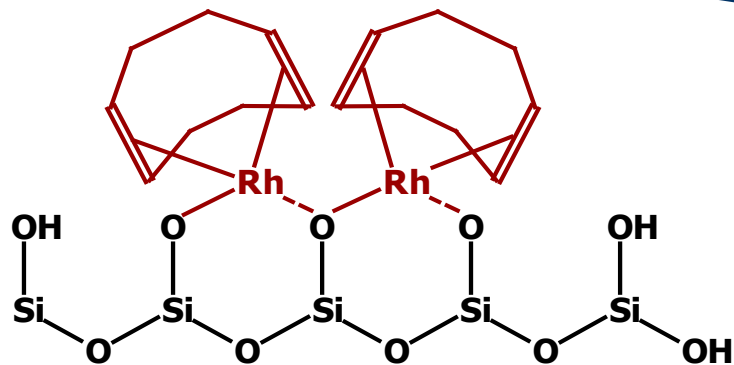
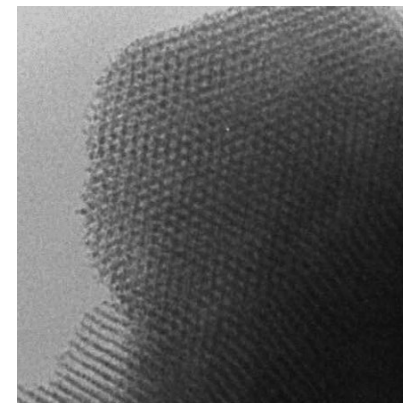
Kompleksy rodu $[(cod)Rh(\mu-O-SiMe_3)_2]$ zakotwiczone na powierzchni krzemionki



Aerosil 200



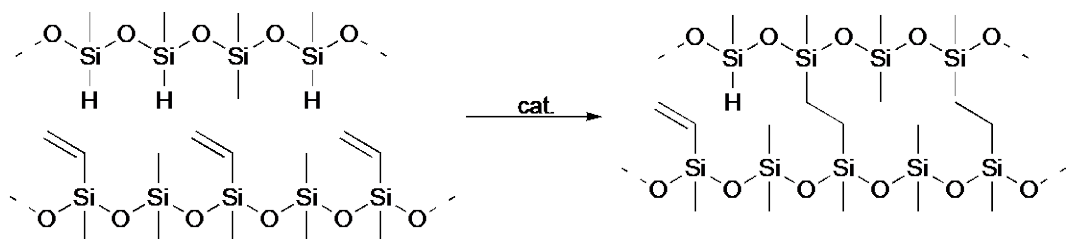
SBA 15



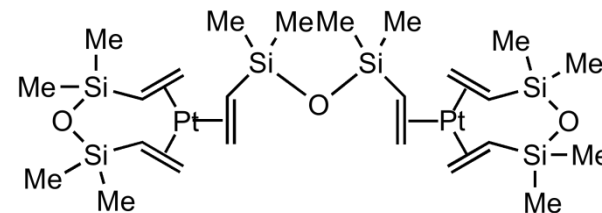
^{13}C CP-MAS ct.250 μ s spin = 4000 Hz

Nowe efektywne katalizatory sieciowania silikonów

Schemat sieciowania

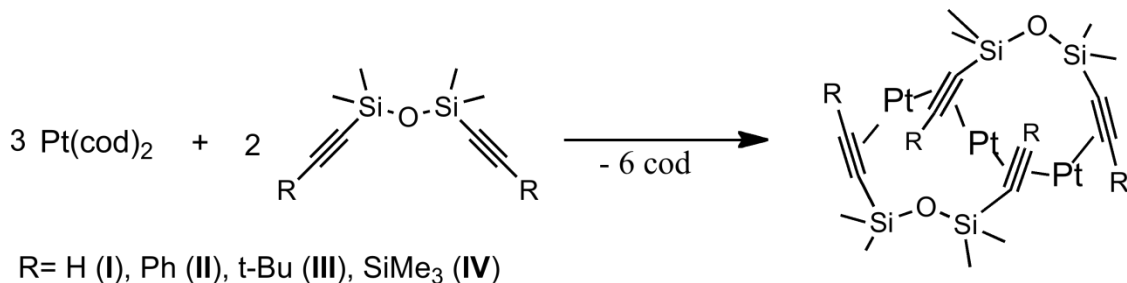


Powszechnie stosowany platynowy katalizator Karstedta

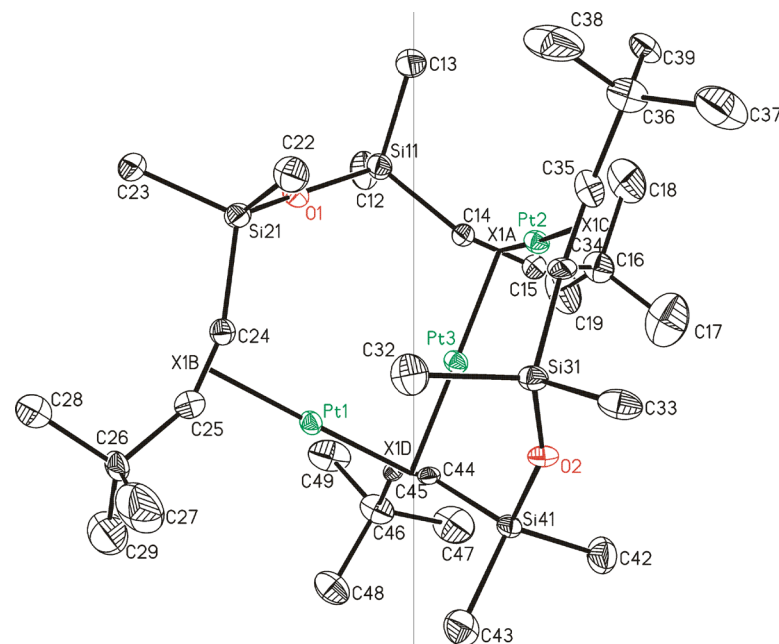


Kompleksy Pt(0) stabilizowane diynami krzemowymi

Nietypowe klastery Pt(0)



Struktura krystaliczna kompleksu III

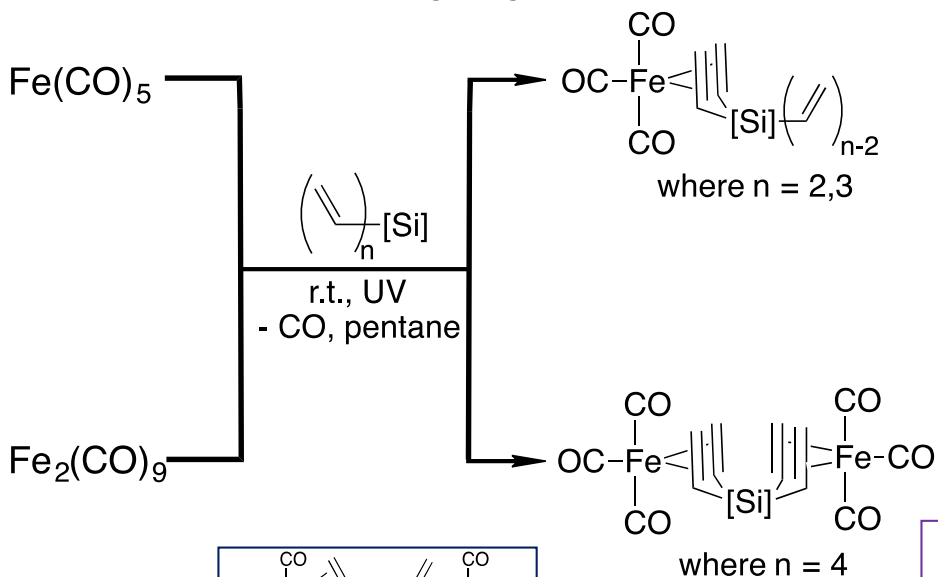


S. E. Cray, B. Marciniak, B. T. Nguyen, A. E. Surgenor, R.G. Taylor, M.-S. Tzou, P. C. Vandort, I. Kownacki, K. Posala *US Patent Appl.* US **2014/0135517 A1**

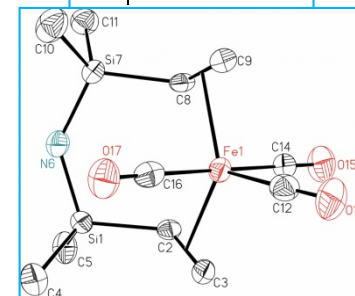
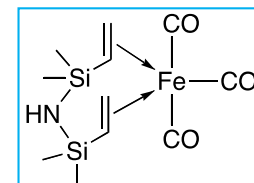
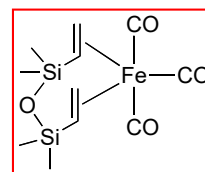
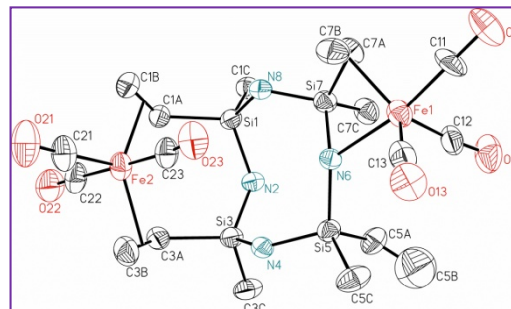
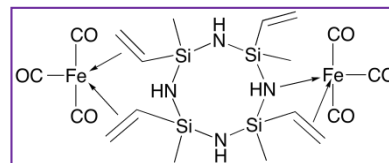
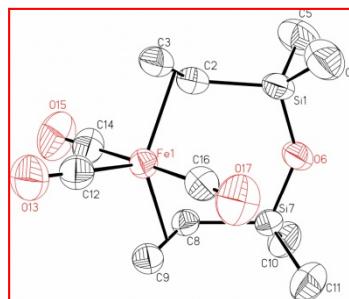
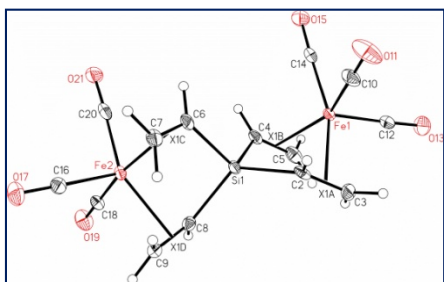
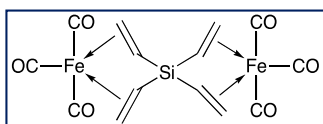
B. Marciniak, K. Posala, I. Kownacki, M. Kubicki, R. Taylor, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1935

Kompleksy Fe(0) stabilizowane różnorodnymi alkenylofunkcyjnymi związkami krzemu

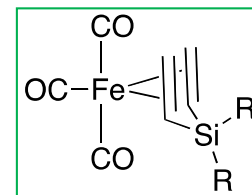
Schemat otrzymywania



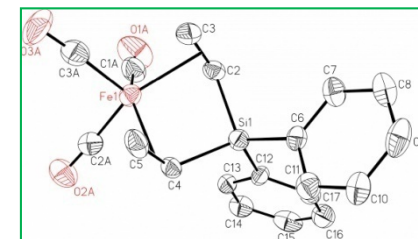
Przykłady syntezowanych związków



R = Me, Ph



Struktura, gdy R = Me



B. Marciniak, I. Kownacki, A. Kownacka, R. Taylor, US Patent US 9,073,950 B2 (2015)

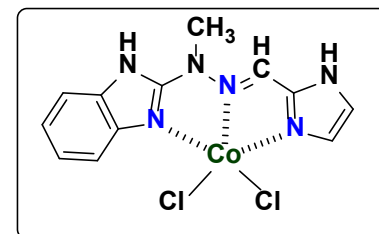
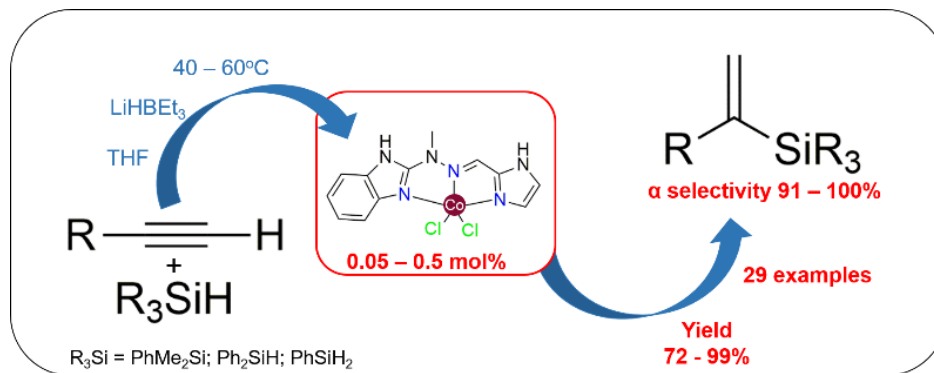
B. Marciniak, A. Kownacka, I. Kownacki, M. Hoffmann, R. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 791, 58

A. Kownacka, I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, R. Taylor *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 132

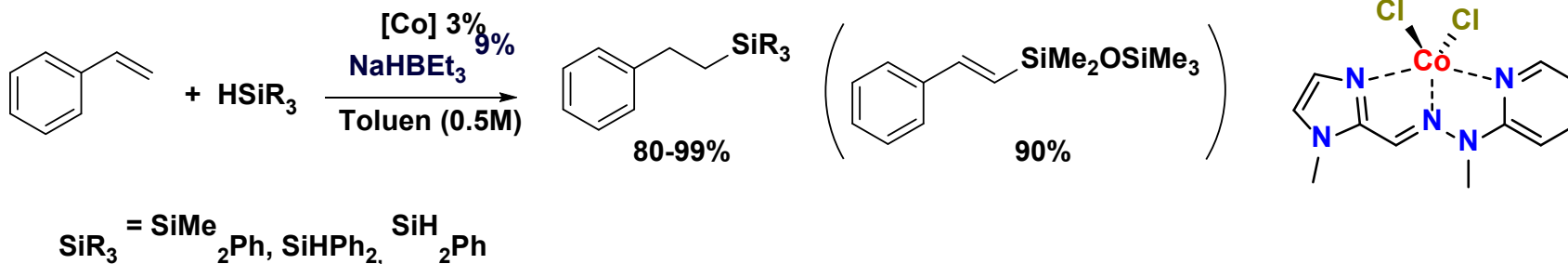
B. Marciniak, A. Kownacka, I. Kownacki, R. Taylor, *Appl. Cat. A: General* **2014**, 486, 230

Poszukiwania alternatyw dla metali szlachetnych w katalizie

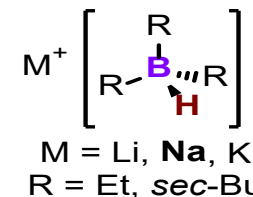
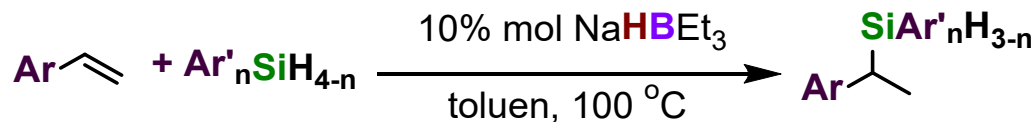
Nowe katalizatory hydrosililowania alkenów i alkinów – kompleksy kobaltu z zasadami Schiffa i trialkilborowodorki metali



Skrodzki, M.; Patroniak, V.; Pawluc, P. *Org. Lett.* **2021**, 10.1021/acs.orglett.0c03721



A. Goczyński, M. ZaraneK, S. Witomska, A. Bocian, A.R. Stefankiewicz, M. Kubicki, V. Patroniak, P. Pawluć, *Catal. Commun.*, 78 (2016) 71-74.



ZaraneK, M.; Witomska, S.; Patroniak, V.; Pawluć, P. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5404-5407;
Nowicki, M.; ZaraneK, M.; Pawluc, P.; Hoffmann, M. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 1066-1072



Dr hab. Ireneusz Kownacki, prof. UAM

Zakład chemii i technologii związków krzemu

Obecnie realizowane projekty

OPUS 19

dr hab. Beata Łuszczynska (PI)

Prof. UAM dr hab. I. Kownacki (**Koordynator projektu**)

Konsorcjanci: Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka (Lider), Uniwersytet Łódzki.

PRELUDIUM BIS1

Prof. UAM dr hab. I. Kownacki (**PI**)

POIR RANB 2

dr. hab. Hubert Morańda (PI)

Prof. UAM dr hab. I. Kownacki (**Koordynator projektu**)

Konsorcjanci: Politechnika Poznańska, AdMoto

SONATINA 3

dr Rafał Januszewski (PI)

PRELUDIUM 15

dr Bartosz Orwat (PI)

Zespół badawczy

dr Bartosz Orwat

dr Rafał Januszewski

mgr Kamila Jankowska

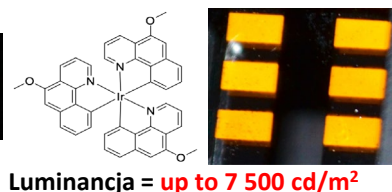
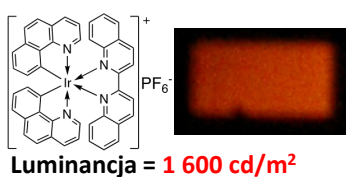
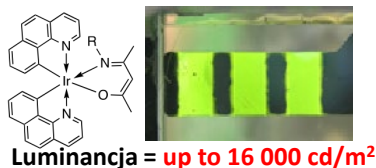
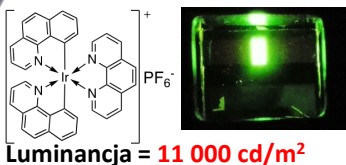
mgr Myong Joon Oh



**Dyplomanci: Julita Nawrocik, Paula Talukder,
Sylwia Raczak, Dominika Król, Grzegorz Krajewski**

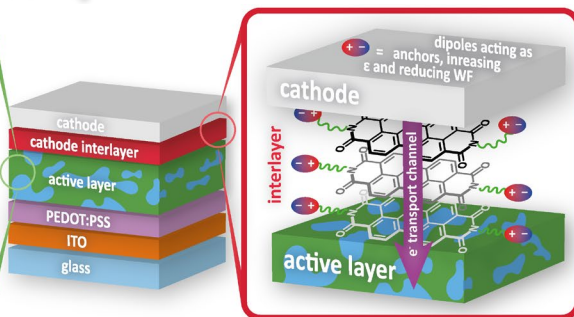
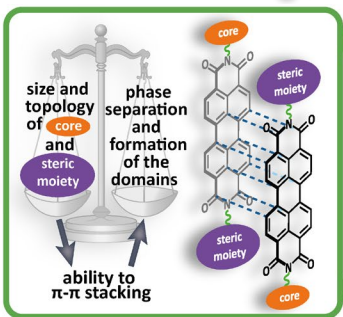
Materiały do zastosowań optoelektronicznych

Nowe irydowe emitory fosforescencyjne do PhOLEDów



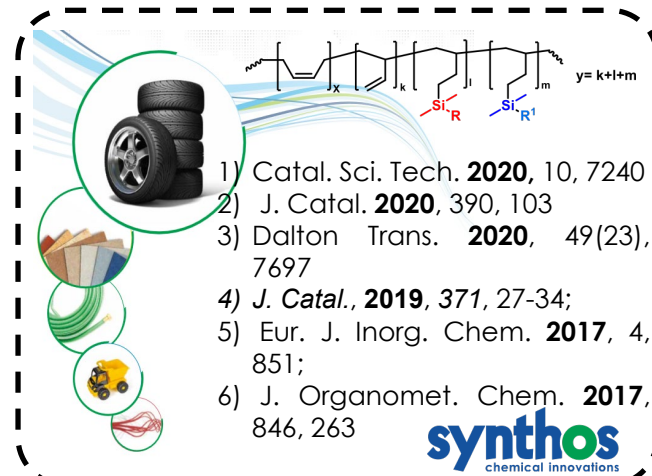
- 1) PL418615; 2) PL418616;
- 3) PL418617; 4) *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 9210;
- 5) *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 8688; 6) *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 1567; 7) *Inorg. Chem.* **2020**, 59(13), 9163.

Związki oparte na perylenodiimidzie dla organicznej fotowoltaiki i fotosensorów



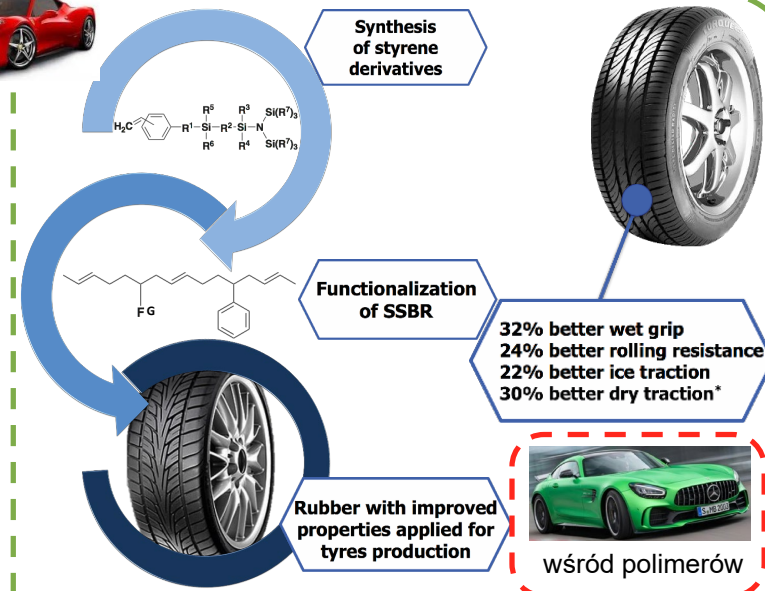
Zastosowanie związków na bazie PDI jako między-warstw katodowych oraz akceptorów w ogniwach słonecznych BHJ

Funkcjonalne polimery i hybrydowe materiały polimerowe na bazie związków krzemu



1) *Catal. Sci. Tech.* **2020**, 10, 7240
2) *J. Catal.* **2020**, 390, 103
3) *Dalton Trans.* **2020**, 49(23), 7697
4) *J. Catal.*, **2019**, 371, 27-34;
5) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4, 851;
6) *J. Organomet. Chem.* **2017**, 846, 263

synthos
chemical innovations

Synthesis of styrene derivatives

Functionalization of SSBR

Rubber with improved properties applied for tyres production

32% better wet grip
24% better rolling resistance
22% better ice traction
30% better dry traction*

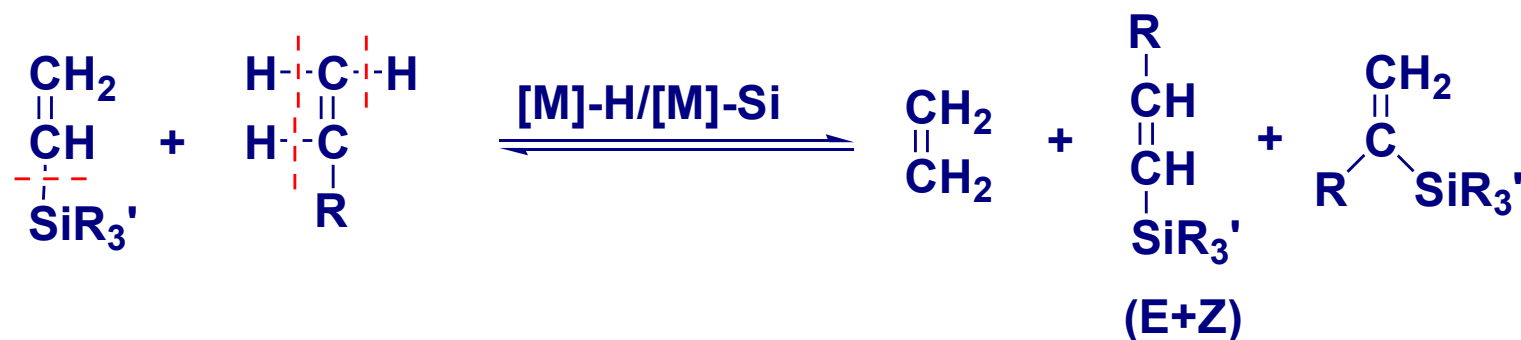
wśród polimerów

EP3280744 (B1), CN107690444 (B), US10259830 (B2), EP3341424 (B1), US20180072101 (A1)

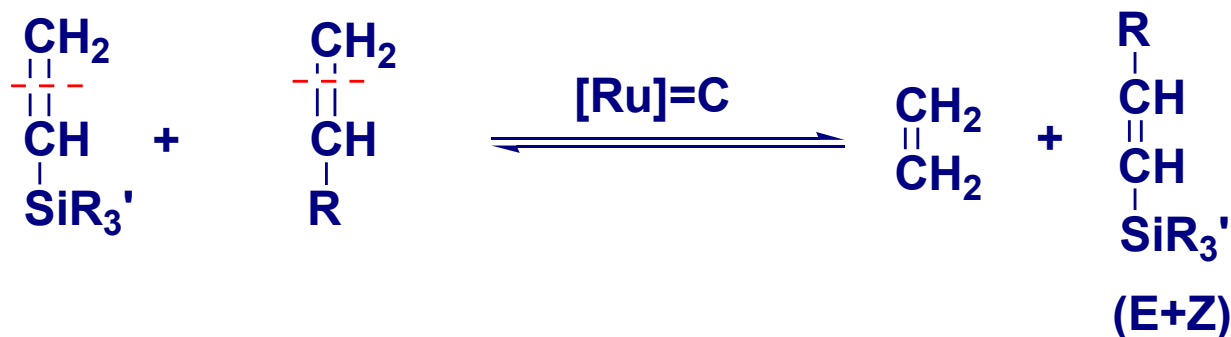
W fazie komercjalizacji

Sililujące sprzężenie vs. metateza krzyżowa olefin z winylopodstawionymi związkami krzemu

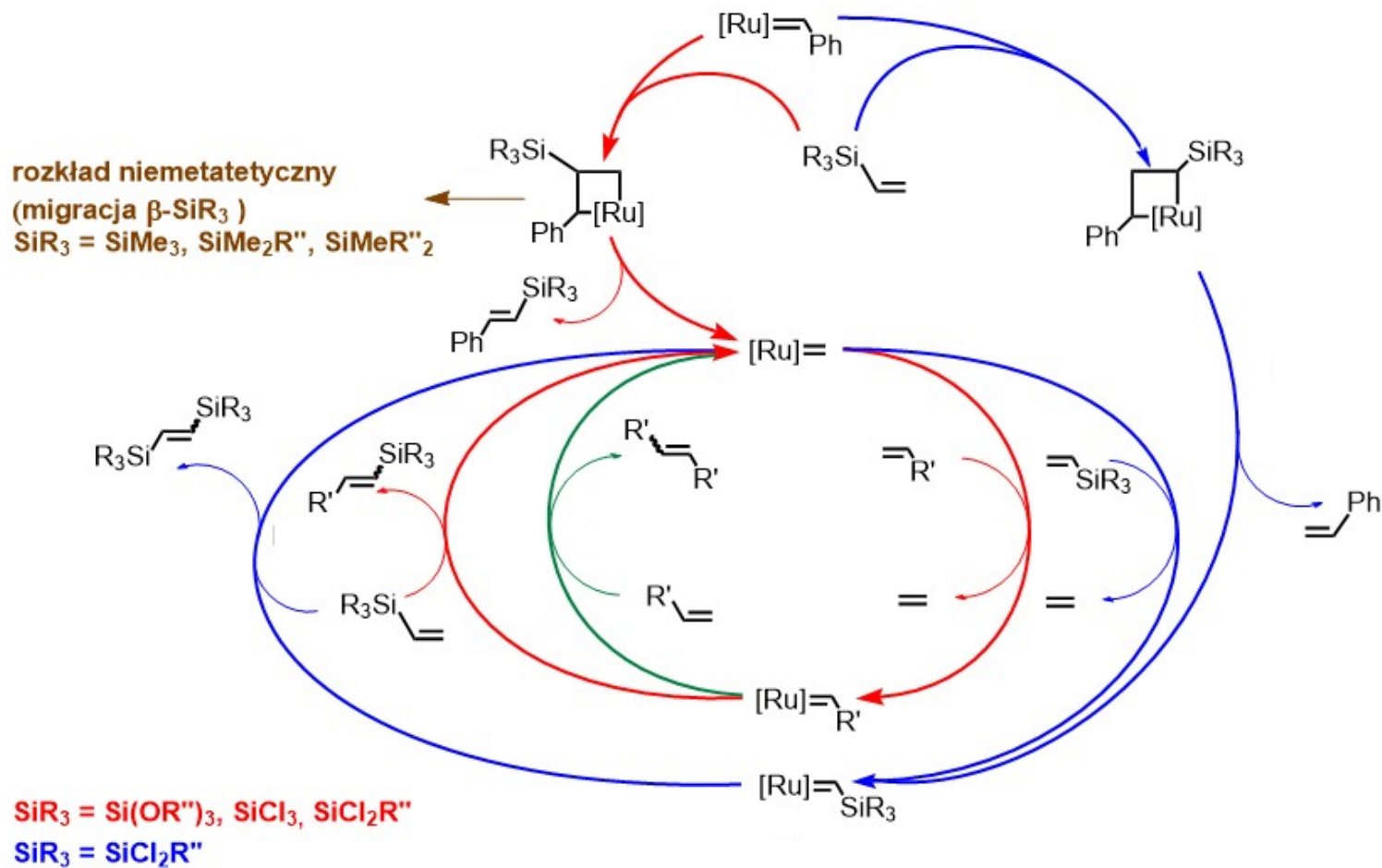
Sililujące sprzężenie (*trans*-silylacja)



Metateza krzyżowa

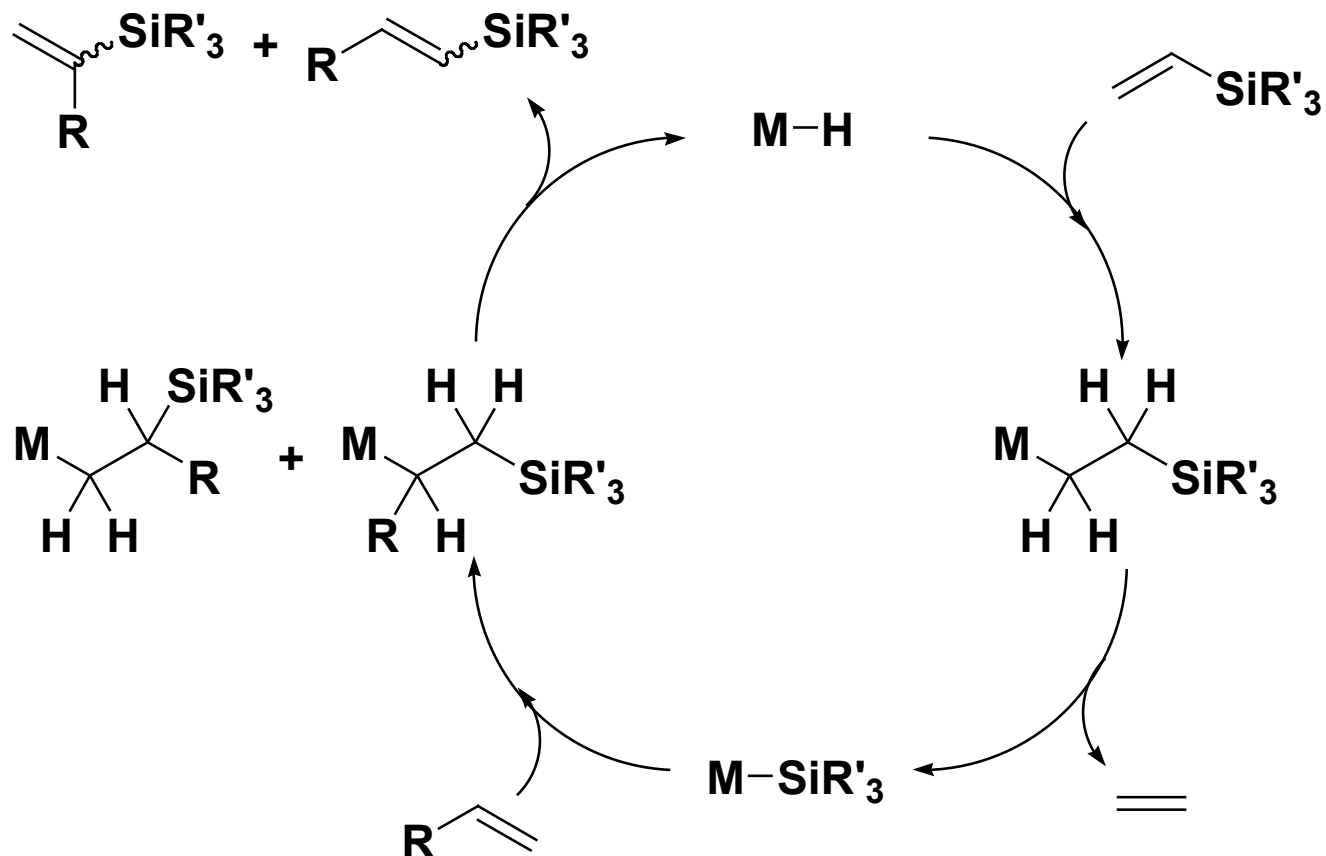


Mechanism of cross-metathesis of vinylsilanes with styrene



Silylative coupling of olefins with vinylsilanes

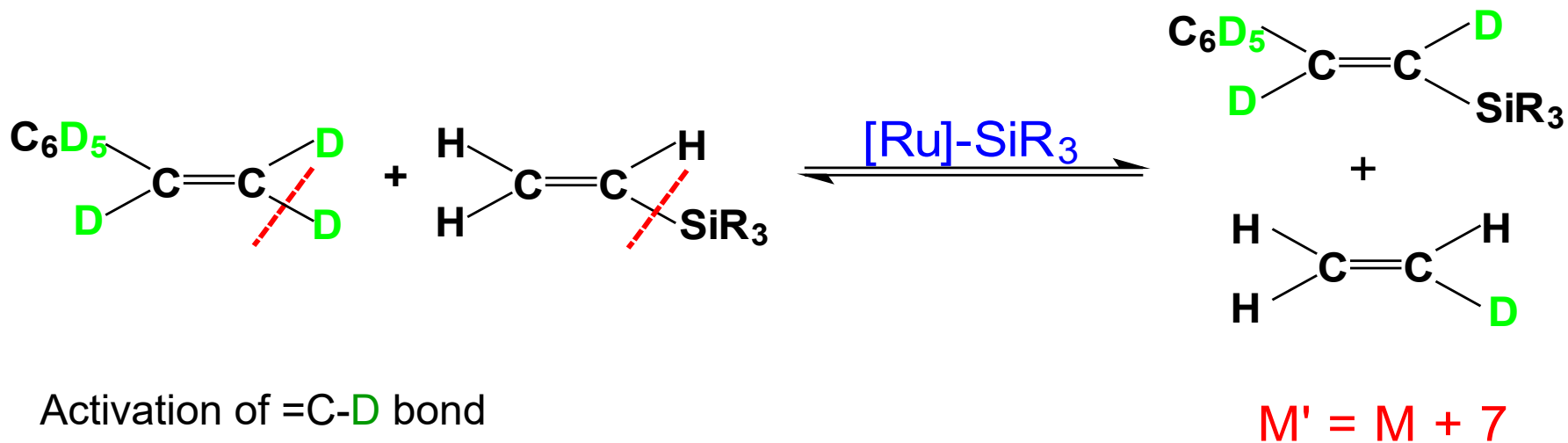
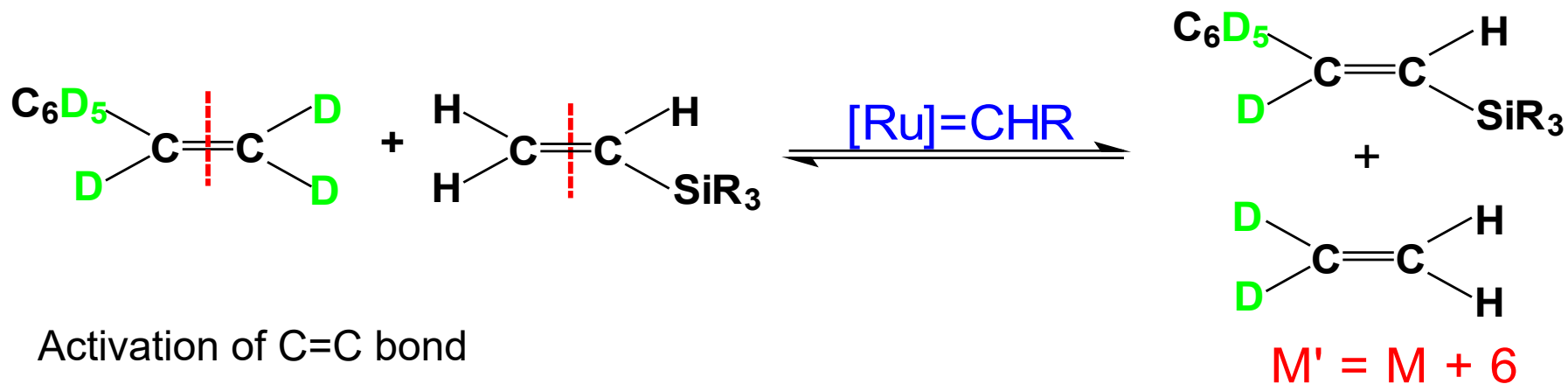
Cat.: Ru [1], Rh [2],
Ir [3], Co[4]



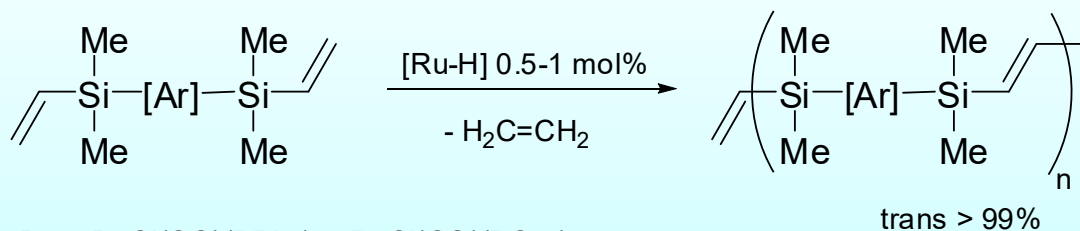
B. Marciniak, J. Guliński,
J. Organometal. Chem.,
1984

- [1] (a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, M. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703;
(b) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Chem. Commun.* **1995**, 2003, (c) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4320 and references therein.
- [2] (a) B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, C. Pietraszuk, *Organometallics* **2001**, *20*, 3423.
(b) B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, C. Pietraszuk, *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 125.
- [3] B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, M. *Organometallics* **2002**, *19*, 3263.
- [4] B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 581.

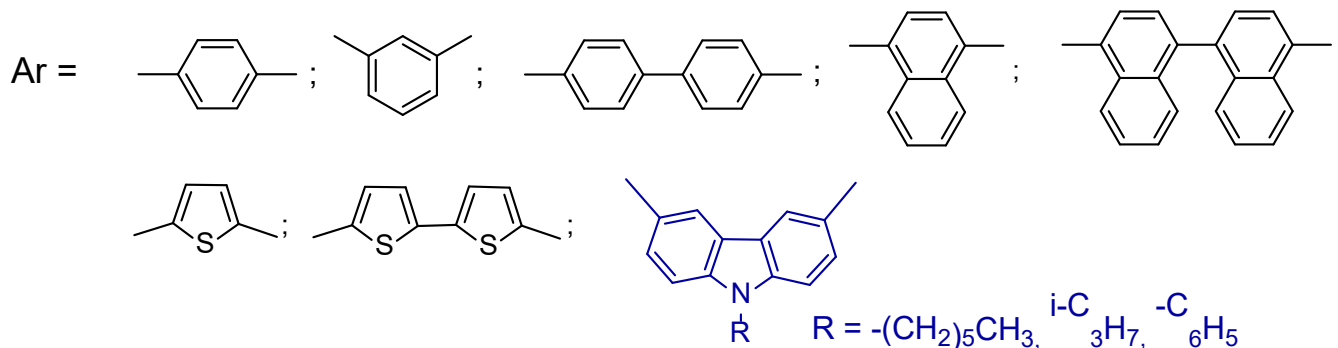
Silylative coupling
vs. cross-metathesis of styrene with vinylsilanes



Polikondensacja diwinylopodstawionych aromatycznych związków krzemooorganicznych



Ru = RuCl(CO)(PPh₃)₃; RuCl(CO)(PCy₃)₂;



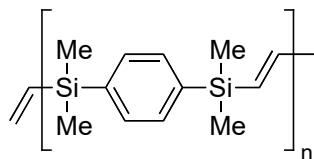
M. Majchrzak, B. Marciniak, Y. Itami, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 1285

B. Marciniak, M. Majchrzak, *J. Organometal. Chem.* **2003**, 686, 228

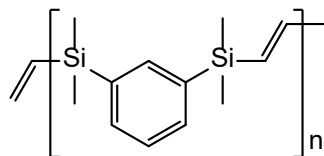
M. Majchrzak, M. Ludwiczak, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46, 127

M. Ludwiczak, M. Majchrzak, M. Bayda, B. Marciniak, M. Kubicki, B. Marciniak, *J. Organometal. Chem.*, **2014**, 750, 150

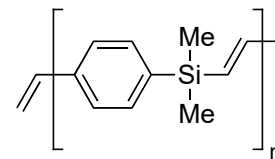
Struktura homopolimerów



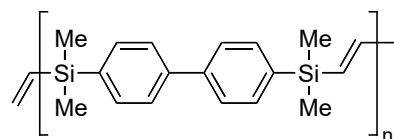
trans- > 99%
 $M_w = 16300$, PDI = 1.6, $n = 47$



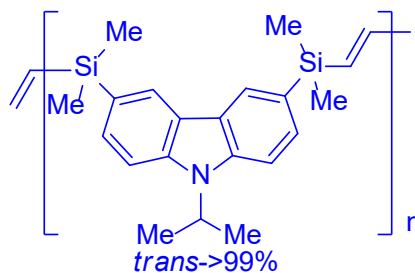
trans- >99%
 $M_w = 16400$, PDI = 1.7, $n = 44$



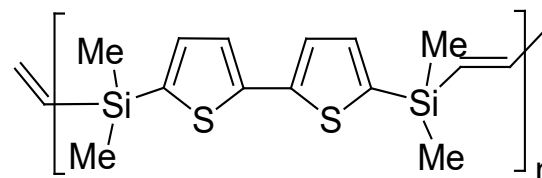
trans- > 99%
 $M_w = 18400$, PDI = 2.1, $n = 55$



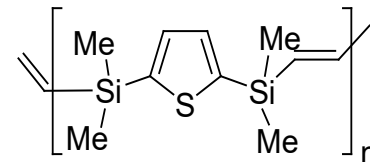
trans- > 99%
 $M_w = 34800$, PDI = 2.5, $n = 47$



$M_w = 8155$, PDI = 1.66, $n = 15$



$M_w = 4700$, PDI = 1.42, $n = 11$



$M_w = 17500$, PDI = 1.62, $n = 48$

Zastosowanie: materiały optoelektroniczne

Badania procesu przeniesienia elektronu pomiędzy chromoforami organicznymi rozdzielonymi mostkiem krzemowym. Projektowanie związków krzemooorganicznych o wydajnej i barwnej emisji – **współpraca z zespołem prof.B. Marciniaka**

B.Marciniak, M.Majchrzak, *J. Organometal.Chem.* **2003**, 686, 228

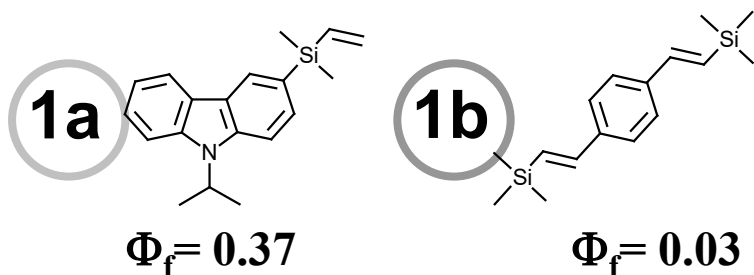
M.Majchrzak, B.Marciniak, Y.Itami, *Adv.Synth.Catal.* **2005**, 347, 1285

M. Majchrzak, M. Ludwiczak, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46, 127

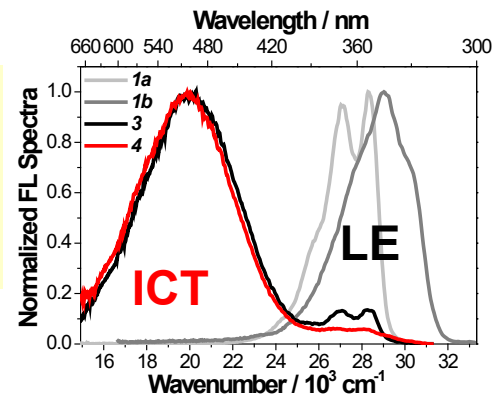
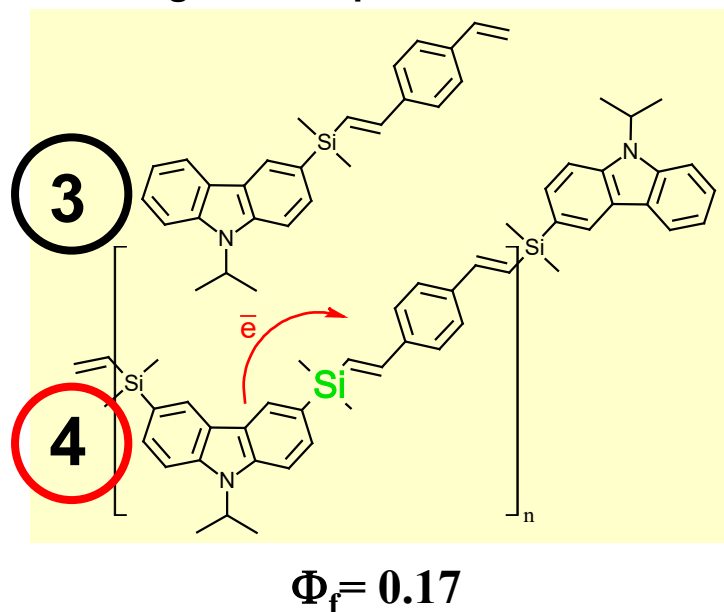
M. Ludwiczak, M. Majchrzak, M. Bayda, B. Marciniak, M. Kubicki, B. Marciniak, *J. Organometal.Chem.* **2014**, 750, 150

Electron Transfer across Silicon Bridges in a Silicon-Based Copolymer Containing Carbazole and Divinylbenzene Chromophores

Reference compounds



Investigated compounds



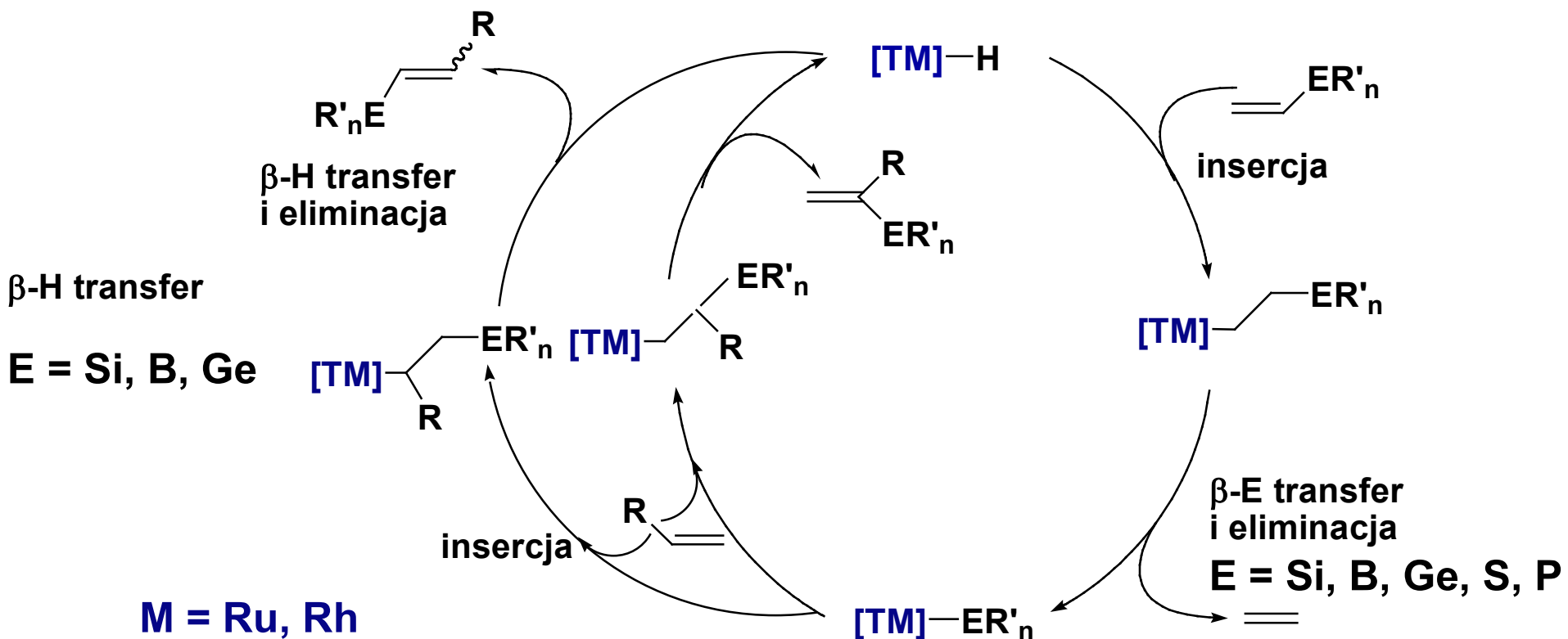
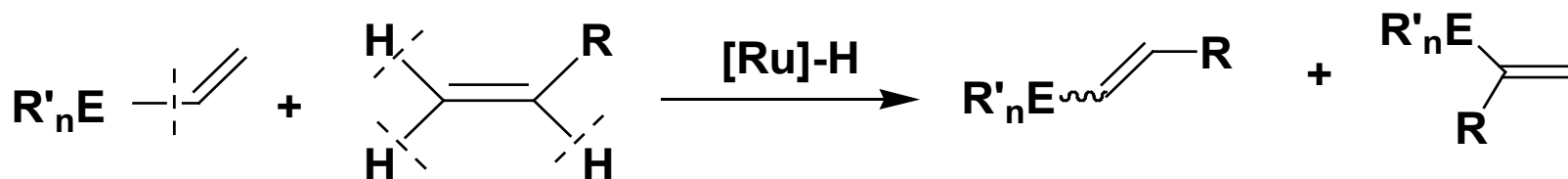
Recently, we have observed **dual emission** of the copolymer containing carbazole (CBL) and divinylbenzene (DVB) linked by dimethylsilyl bridge. This interesting blue/green emission does not come either from carbazole or divinylbenzene which emits in the ultraviolet range (colorless emission, see fluorescence of the reference compounds).

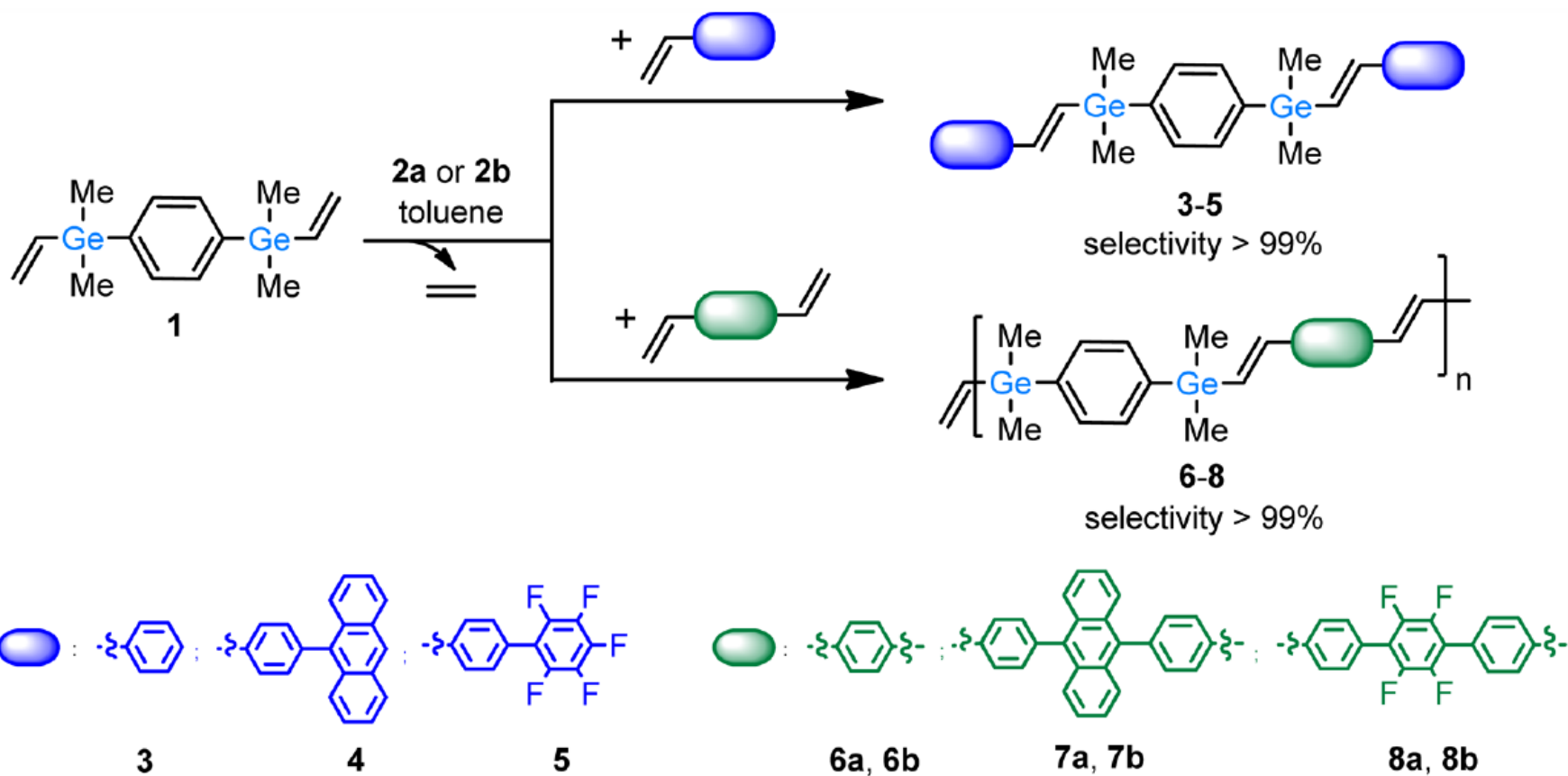
The same phenomena was observed for copolymer (4) and its model compound (3) indicating that the observed emission results from the interaction between adjacent (neighbouring) chromophores **through the silicon atom** which typically acts as an isolator.

Better understanding of the role of the silicon bridges in the photoluminescence of organosilicon polymers should be of interest for those interested in the possibility for applications such as light-emitting diodes.

Aktywacja wiązania =C-H i =C-E

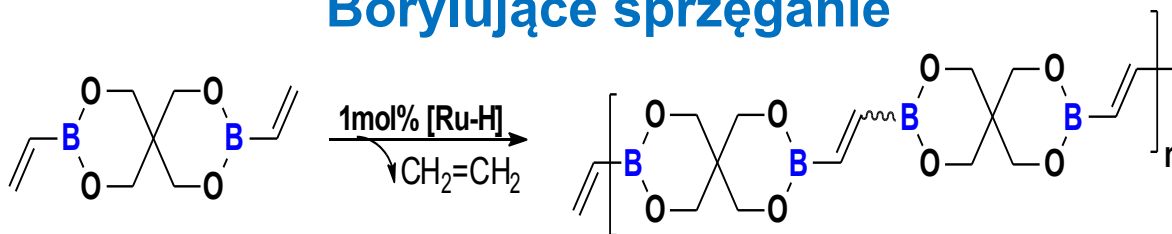
Nowa katalityczna metoda syntezy winylopodstawionych związków E





M. Ludwiczak, M. Bayda, M. Dutkiewicz, D. Frąckowiak, M. Majchrzak, B. Marciniak, B. Marciniak, *Organometallics*, **2016**, 35, 2454-2461

Borylujące sprzężenie



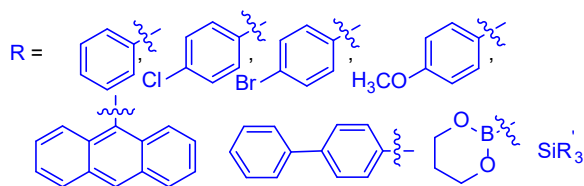
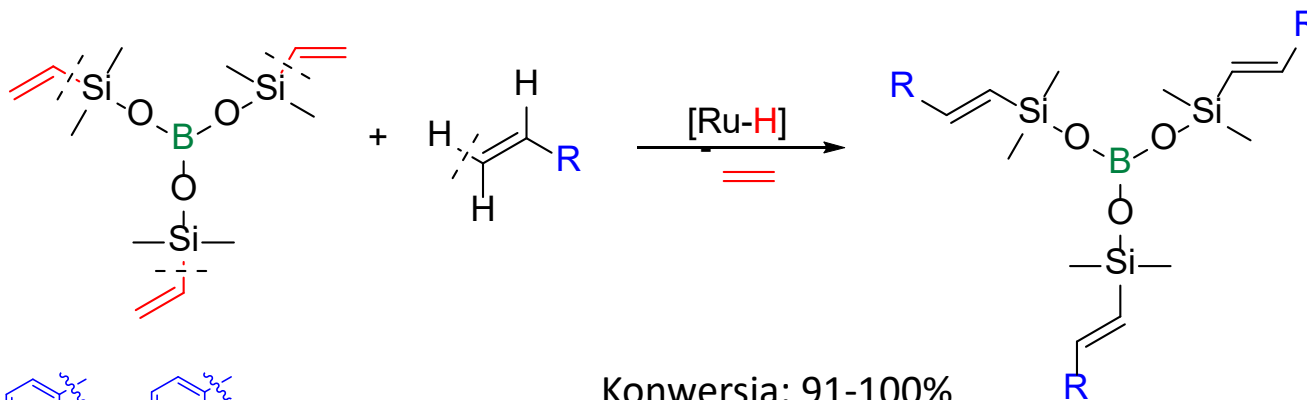
Ru: RuClCO(PCy₃)₂, RuClCO(PPh₃)₃

E:Z = 2:1

< 10 min – obserwuje się strącenie produktu

< 6 godz. – 99% konwersja substratu, toluen (0.25M), 120°C, Ar

Synteza związków o budowie gwiazdziej z atomem boru jako rdzeniem

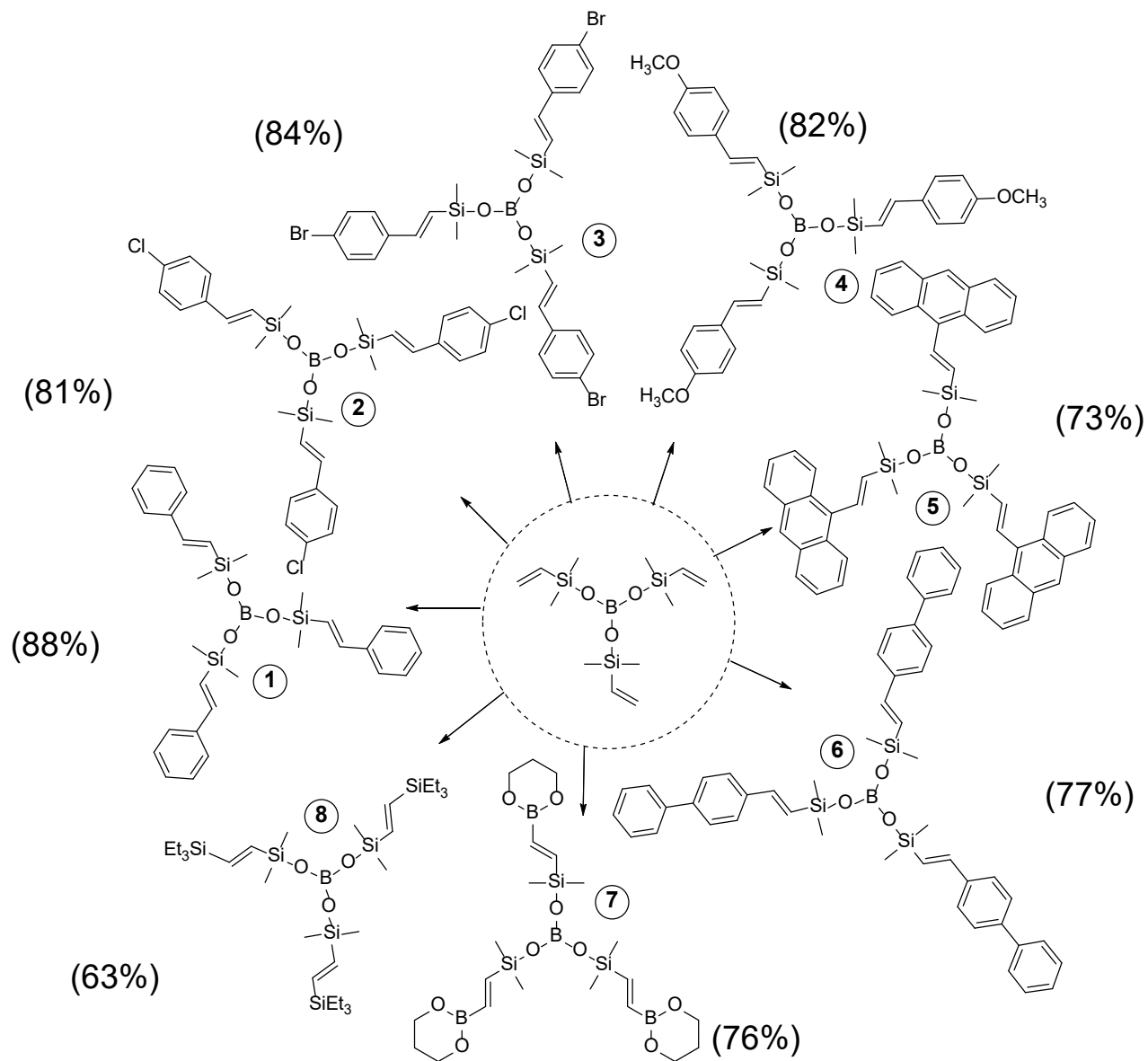


Konwersja: 91-100%

Wydajność izolacyjna: 63 – 88%

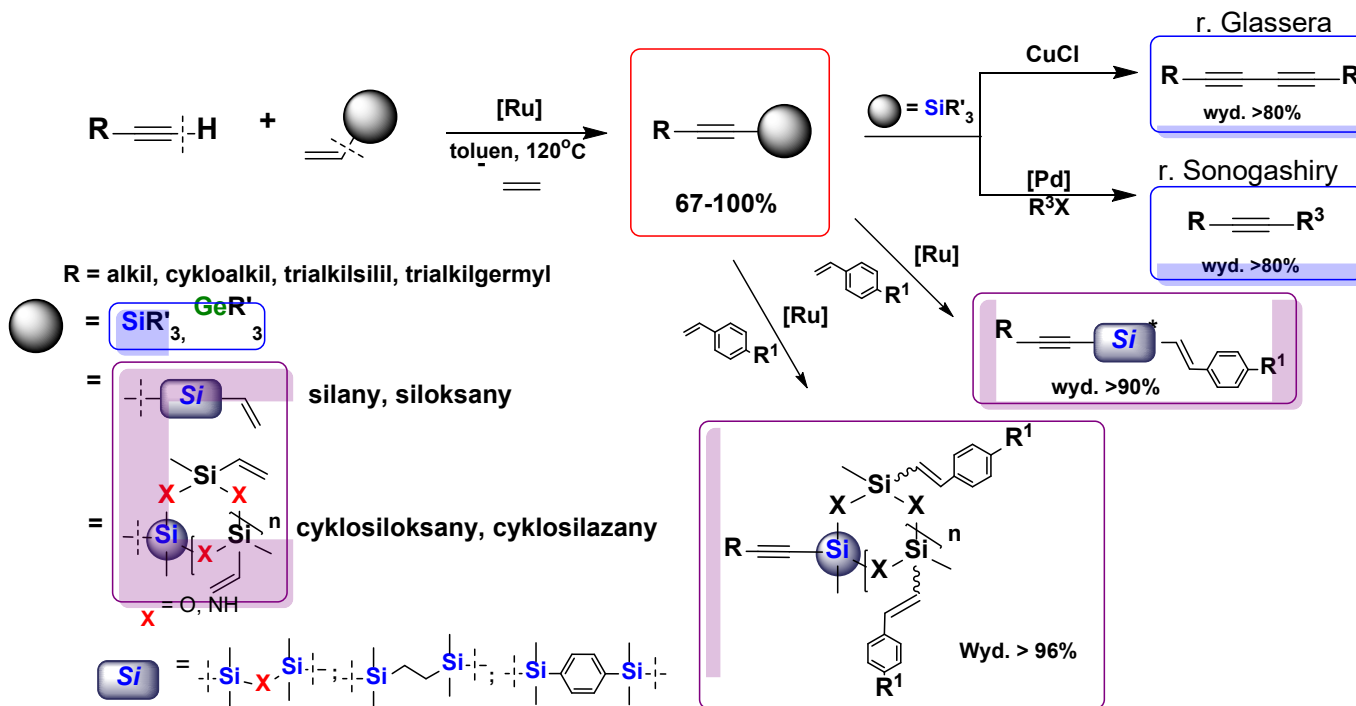
Tworzą się wyłącznie produkty o geometrii *trans*

Warunki reakcji: [Ru-H]:[ester]:[olefina] = 2x10⁻²: 1:3.15-4.5 ; [Ru-H]:[ester]:[winylosilan] = 2x10⁻²:1:6
toluen (0.5M), 80°C, 24 h, [Ru-H] = [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]



Aktywacja wiązania *sp* C-H – nowa katalityczna metoda syntezy funkcjonalizowanych alkinylopodstawionych związków krzem- i germanoorganicznych

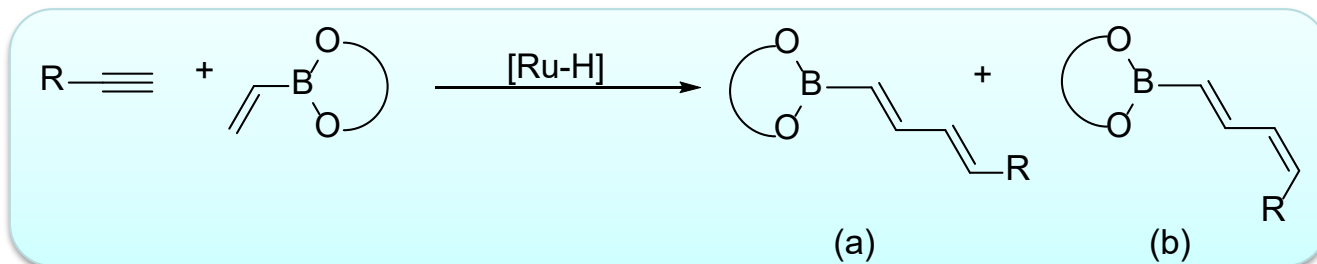
NOWA REAKCJA!!



[Ru]: $[RuHCl(CO)(PR_3)_2]$ R = Cy, *i*-Pr

B. Marciniak, B. Dudziec WO/2008/020774; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8180, B. Marciniak, H. Ławicka, B. Dudziec, *Organometallics*, **2007**, 26, 5188; *Organometallics* **2008**, 27, 5598; *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 527-532

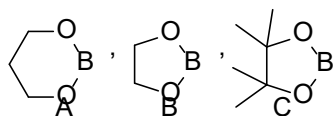
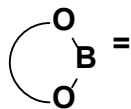
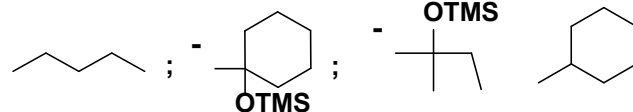
Kodimeryzacja estrów winyloboronowych z terminalnymi alkinami



Wydajność: 46 – 100%
 Wydajności izolacyjne: 51-81%
 Selektywność: a >> 70%

R =

SiMe₃, SiEt₃; Si(*i*-Pr)₃; Si(*t*-Bu)Me₂; SiMe₂Ph

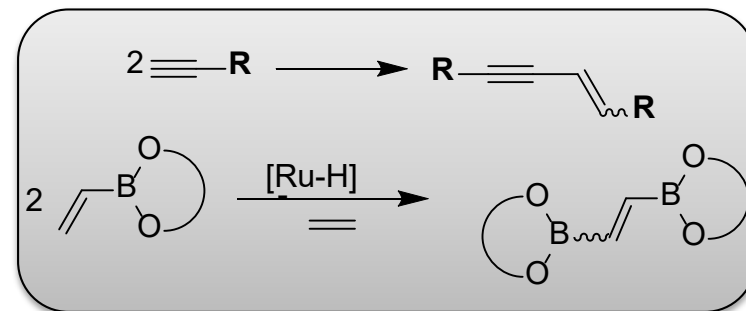


Warunki reakcji:

[alkin]:[CH₂=CHB] = 1:2-3

T = 80-90°C; 18-24 h; toluen (0,5M)

Reakcje
uboczne

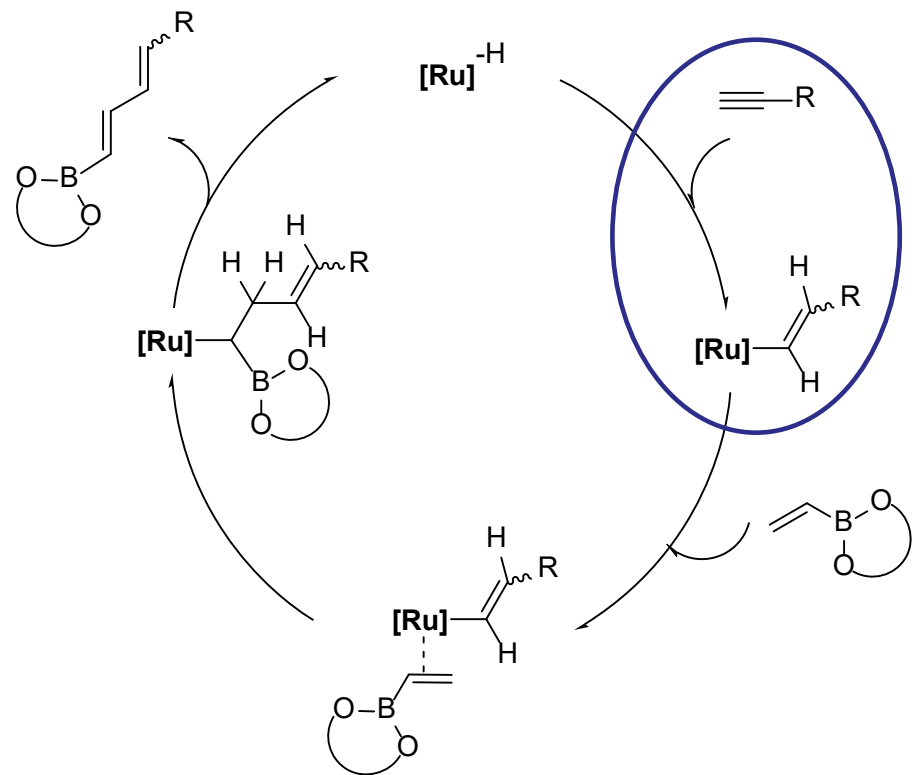


J. Walkowiak, M. Jankowska – Wajda, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6679;

B. Marciniak, J. Walkowiak, M. Jankowska-Wajda, **2012** PL 211856 B1

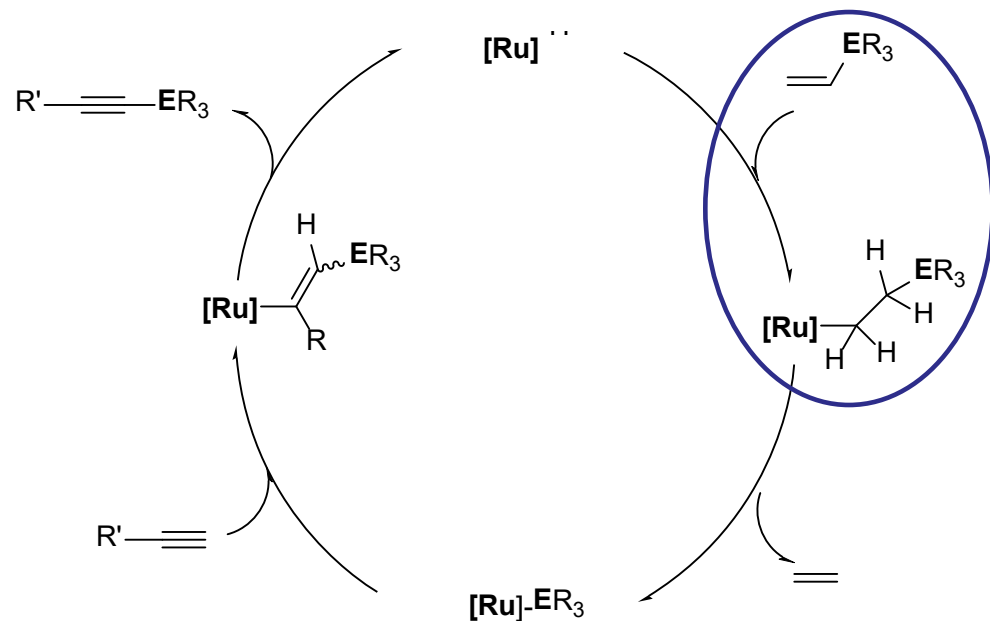
Mechanizmy reakcji kodimeryzacji oraz metalujacego sprzężenia

Kodimeryzacja estrów winylboronowych z terminalnymi alkinami



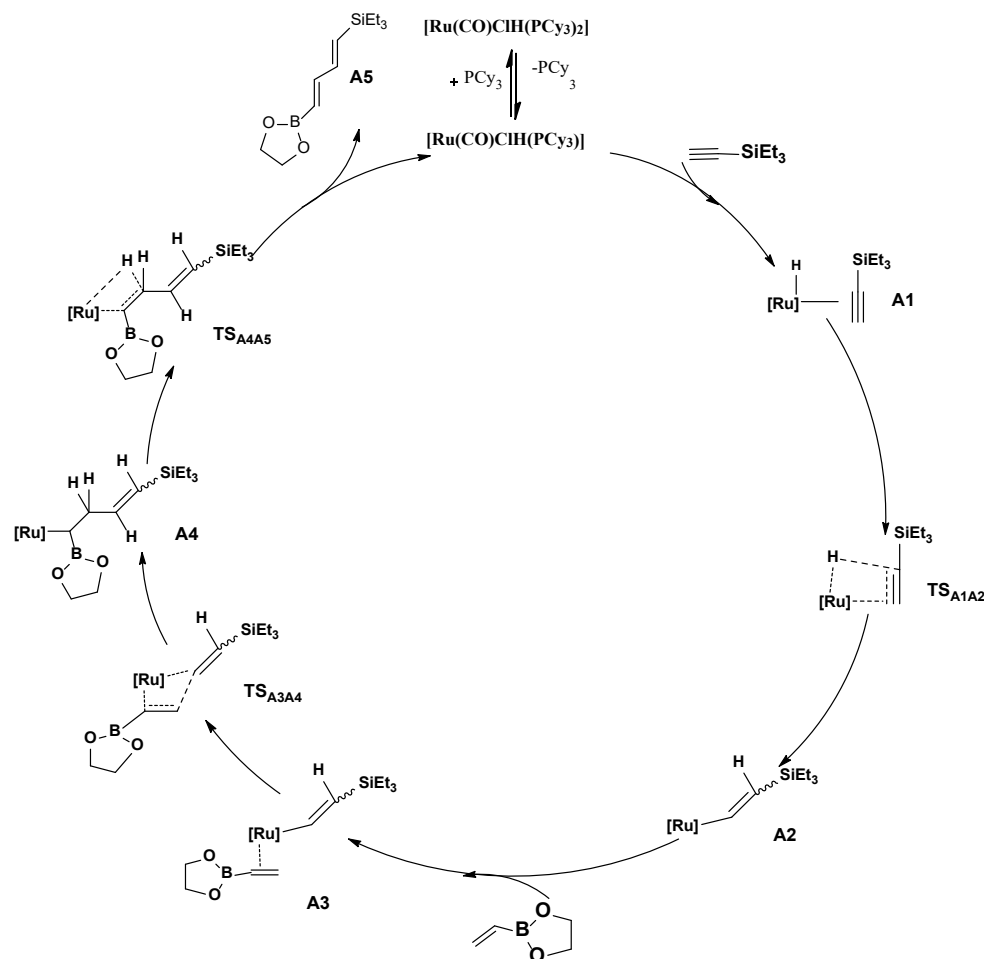
J. Walkowiak, M. Jankowska – Wajda, B. Marciniec, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6679.

Sililujące (germylujące) sprzężenie winylosilanów (winylogermananów) z alkinami

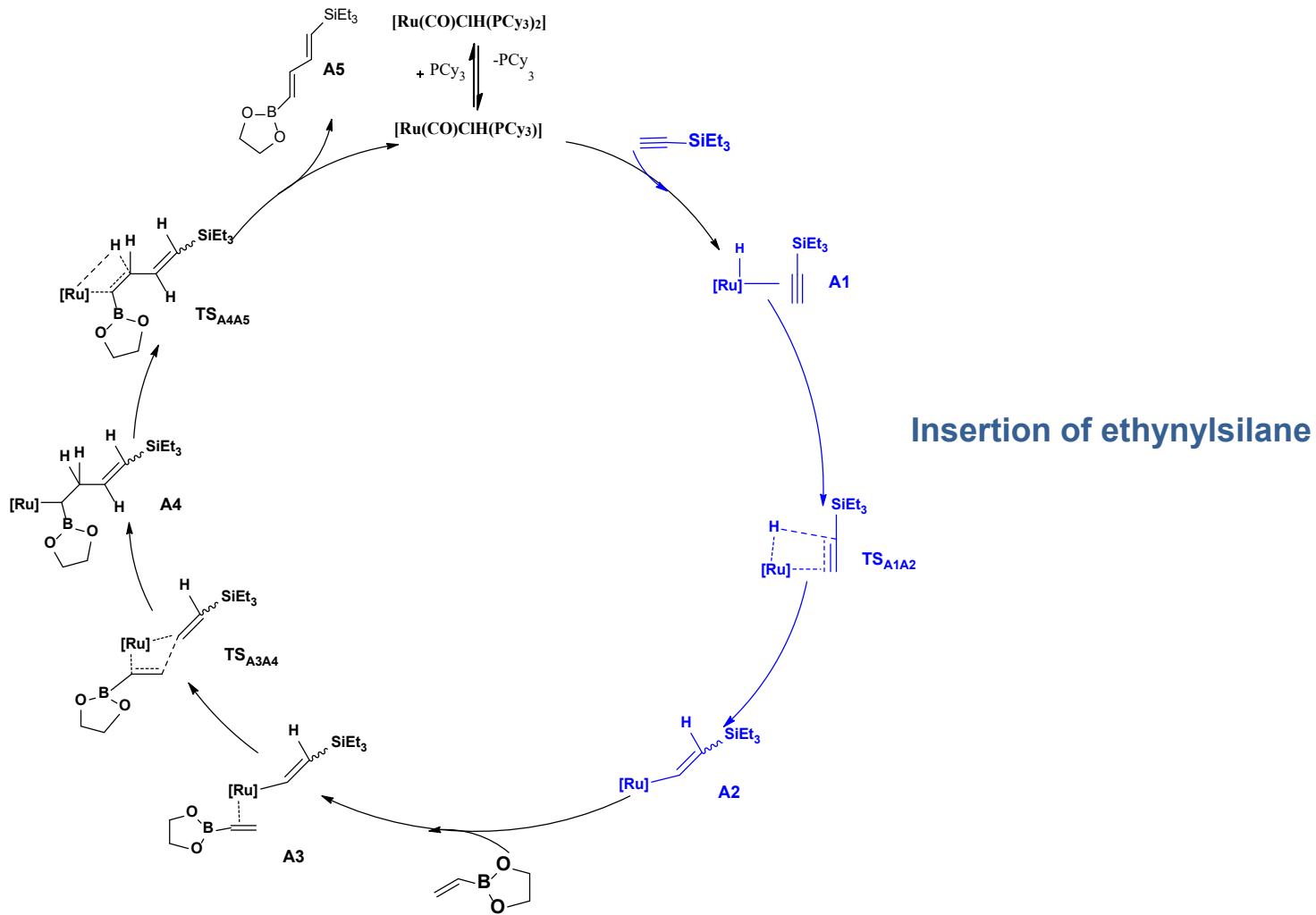


B. Marciniec, B. Dudziec, I. Kownacki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8180; B. Marciniec, H. Ławicka, B. Dudziec, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5188.

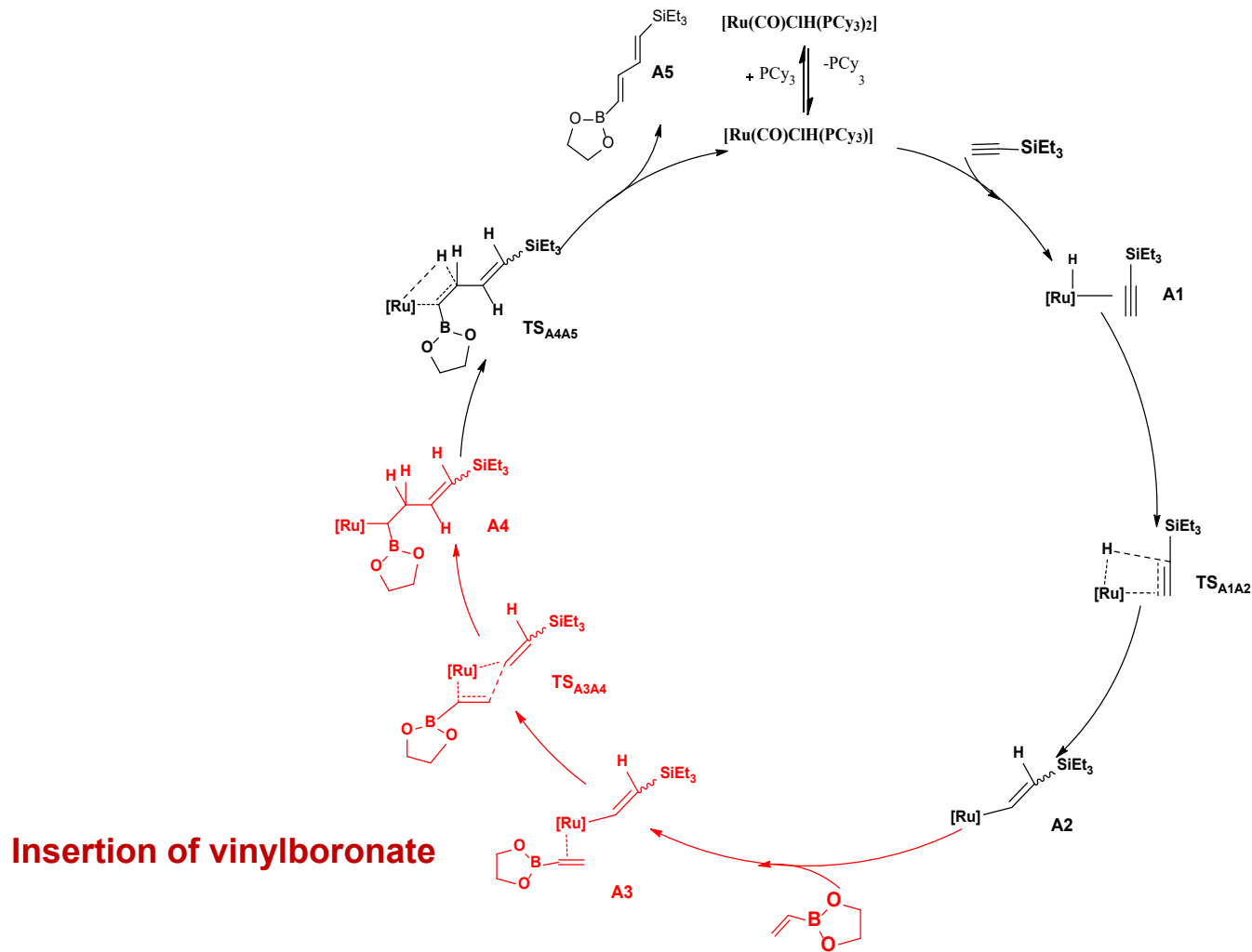
Cykl katalityczny reakcji kodimeryzacji etynylosilanu z estrami winyloboronowymi w obecności kompleksu Ru(II)



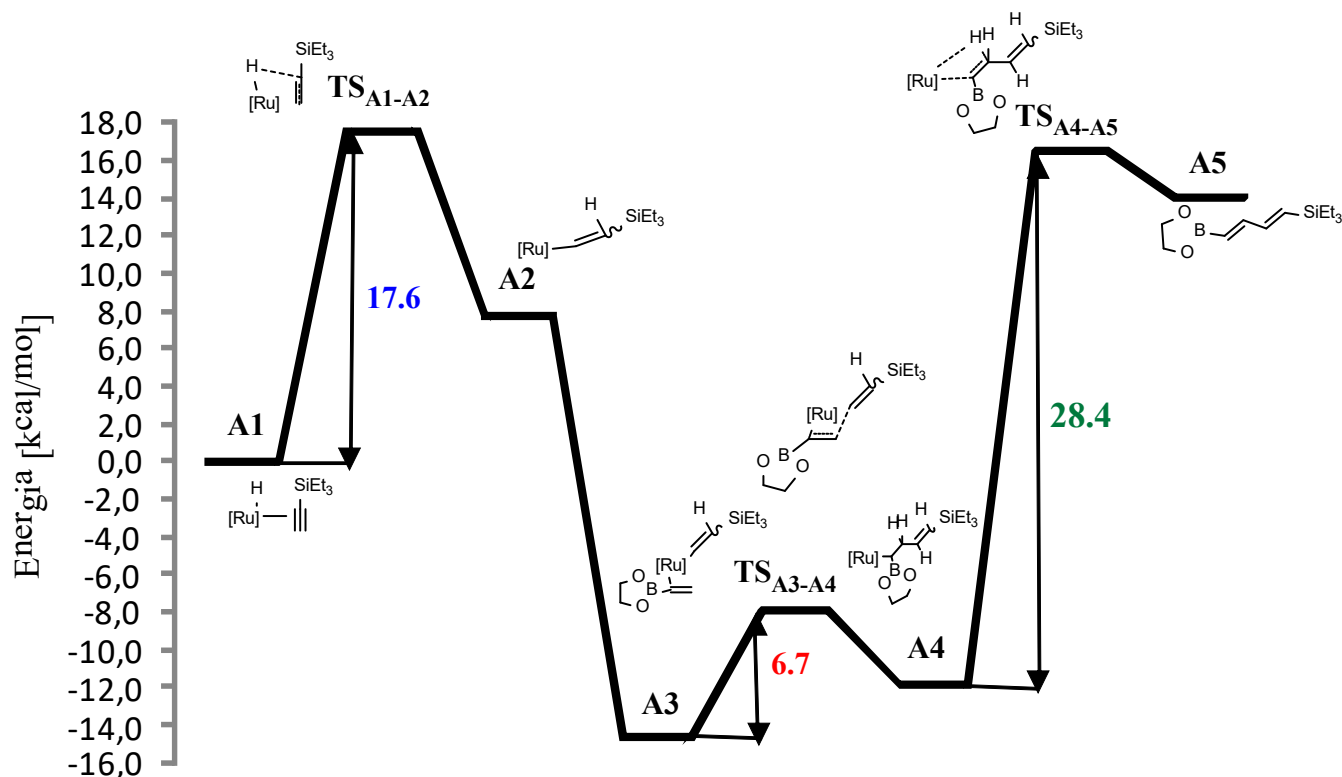
Cykl katalityczny reakcji kodimeryzacji etynylosilanu z estrami winyloboronowymi w obecności kompleksu Ru(II)



Cykl katalityczny reakcji kodimeryzacji etynylosilanu z estrami winylboronowymi w obecności kompleksu Ru(II)

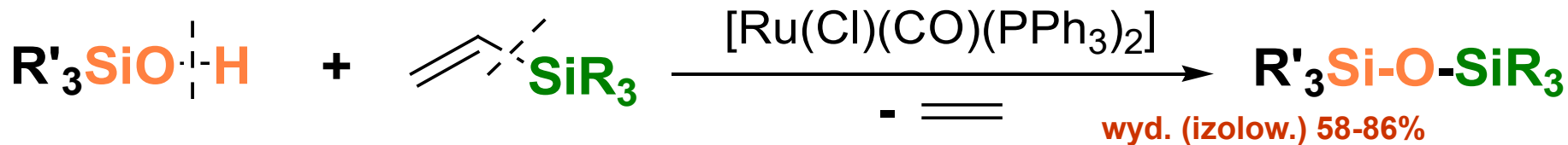


Profil energetyczny proponowanego mechanizmu reakcji kodimeryzacji terminalnych sililoacetylenów z estrami winyloboronowymi obliczony na podstawie metody DFT



Aktywacja wiązania SiO-H

O-sililowanie silanoli winylosilanami



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

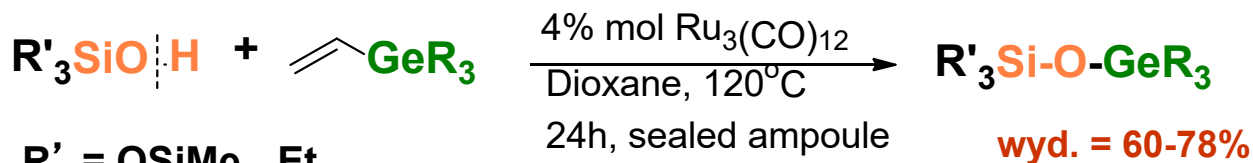
$\text{R}'_3\text{SiOH} = (\text{OSiMe}_3)_3\text{SiOH}, (i\text{-Pr})_3\text{SiOH}, \text{Me}_2\text{PhSiOH}$

B.Marciniec, P.Pawluć, G.Hreczycho,

A.Macina, M.Madalska, *Tetrahedron Lett.*

2008, 49, 1310

O-germylowanie silanoli winylogermananami



$\text{R}' = \text{OSiMe}_3, \text{Et}$

$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

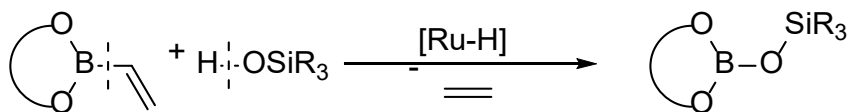
G.Hreczycho, D.Fraćkowiak,

P.Pawluć, B.Marciniec,

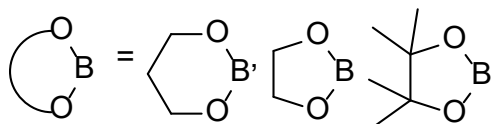
Tetrahedron Lett.

2011, 52, 74

O-borylowanie silanoli winyloboranami



konwersja silanolu: 57-100%,
wyd. (izolow.): 69-82%



$\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3, \text{Si}(i\text{-Pr})_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{Si}(\text{O}-t\text{-Bu})_3,$
 $\text{SiMe}_2(t\text{-Bu})_2, \text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3, \text{SiMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{11})$

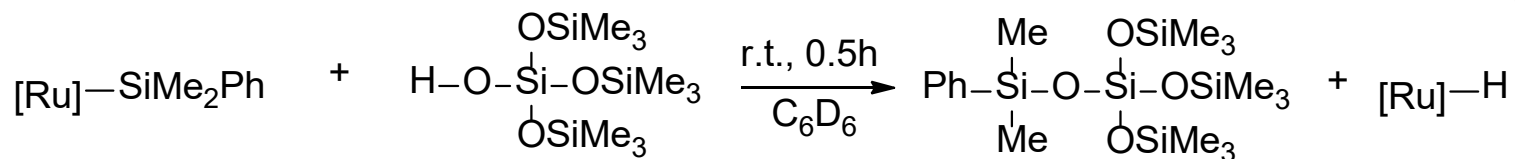
$[\text{Ru}] = [\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (I)

$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ (II)

Warunki reakcji: $[\text{Ru}]:[\text{HOSi}]:[\text{B}] = 1-2 \times 10^{-2}:1:2-3$, $T = 60-130^\circ\text{C}$, $t = 3-18 \text{ h}$, toluen (0.5M)

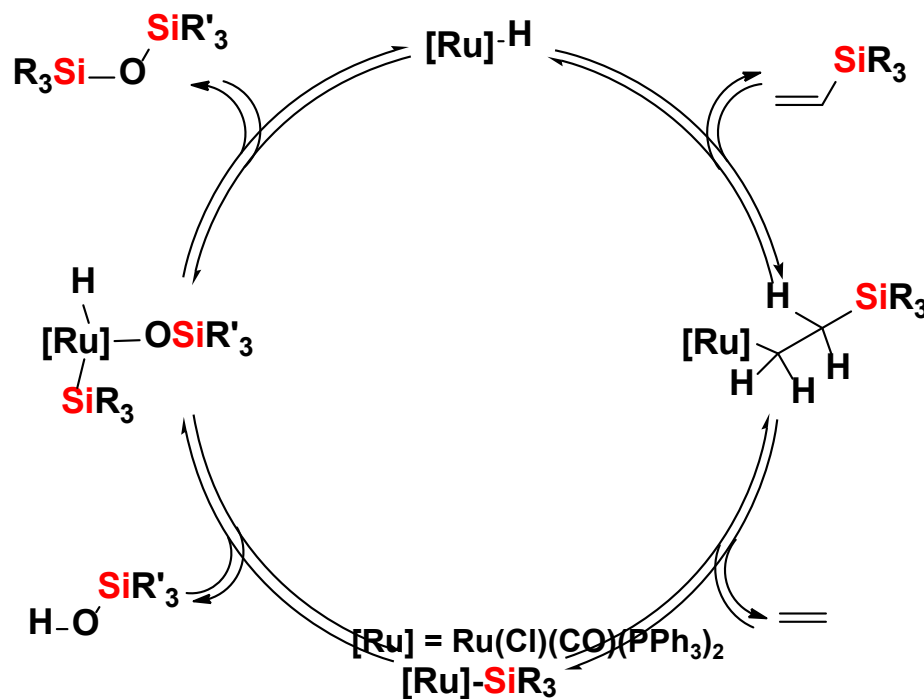
B. Marciniec, J. Walkowiak, *Chem. Commun.* 2008, 2695.

Mechanizm O-sililowania silanoli przez winylosilany w obecności kompleksów Ru(II)

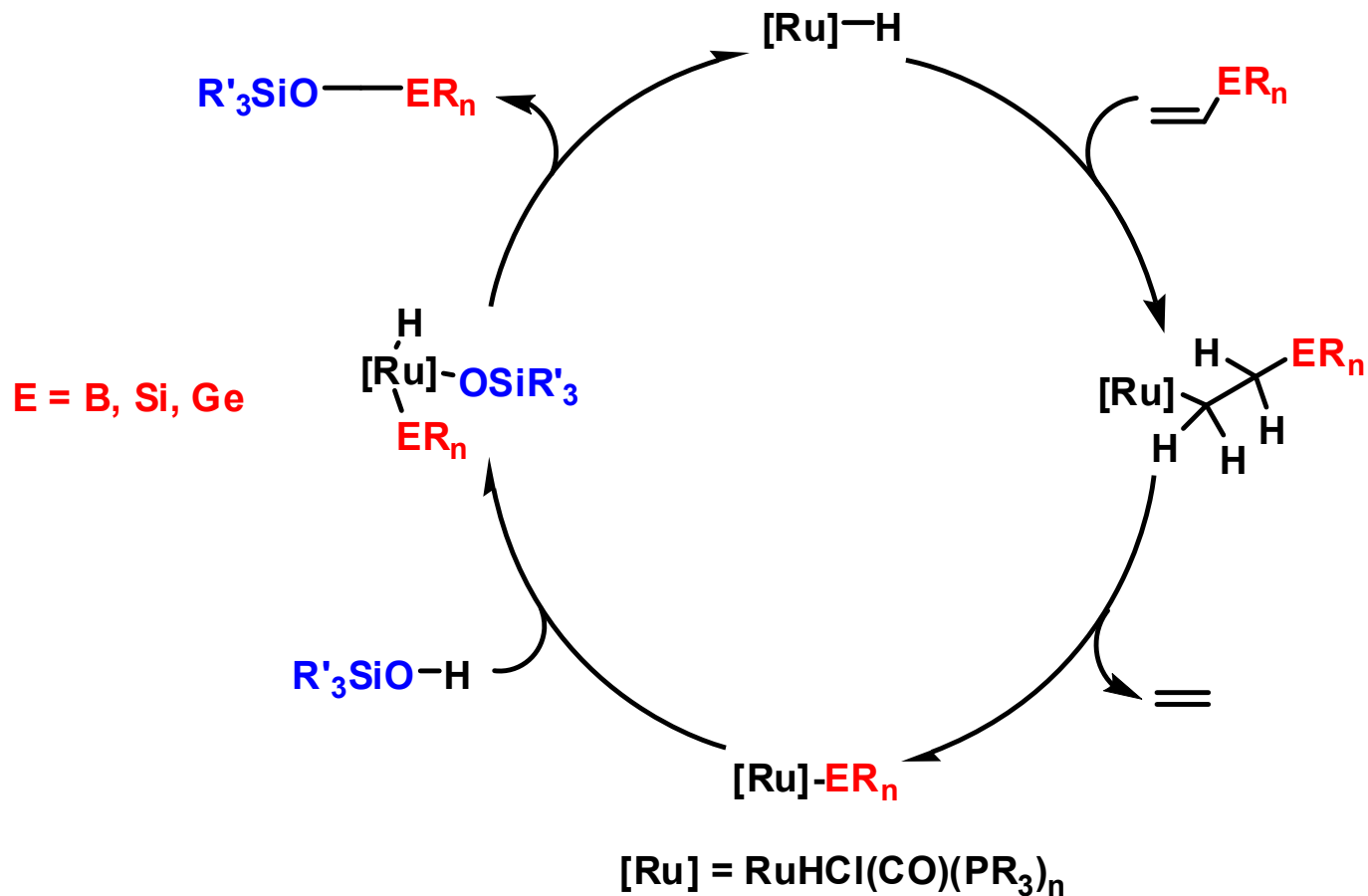


GC/MS

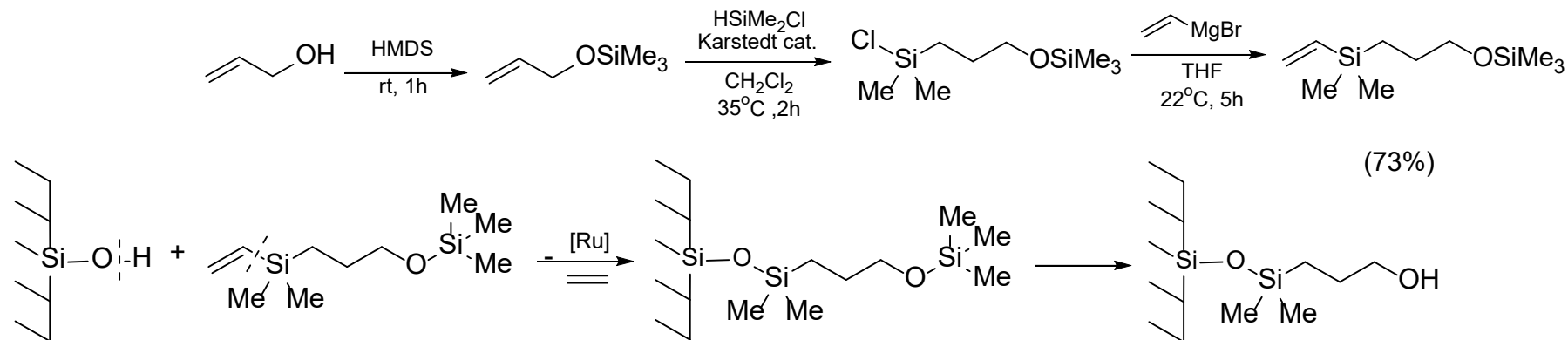
$^1\text{H NMR}$: (-5.43 dt)



Aktywacja wiązania SiO-H: Mechanizm ogólny dla kompleksów Ru(II)

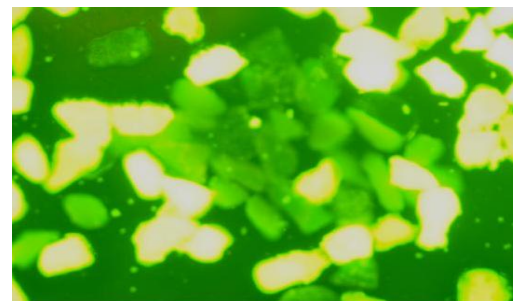


Funkcjonalizacja powierzchni krzemionki winylosilanami katalizowana kompleksami rutenu



Entry	Catalyst	Molar ratio [CH ₂ =CHSiR ₃]:[HO]	Time [h]	Loading [μmol x g ⁻¹]
1	(RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂) [I]	4:1	4	30.21
2	(RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂) [I]	4:1	12	42.11
3	(RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂) [I]	4:1	17	48.8
4	[Ru ₃ (CO) ₁₂] [II]	2:1	24	19.79
5	Ru(COD)(COT) [III]	2:1	24	24.16

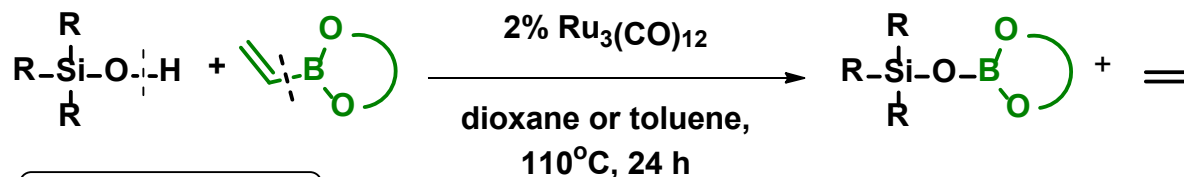
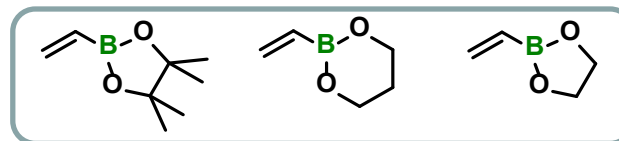
The reaction conditions: toluene (0.1M), 110°C, catalyst loading – 2 mol%



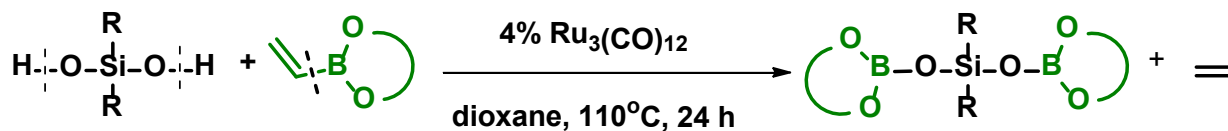
Two types of CPG beads are depicted. Chemical synthesis of DNA was performed only on one of them. However, both of them were included in the hybridization process with a complementary fluorescent probe. Green fluorescence was visualized by a fluorescent microscope after removing the reaction residues. Microscopic magnification: 200 x.

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

Substraty: cykliczne estry kwasu winyloboronowego

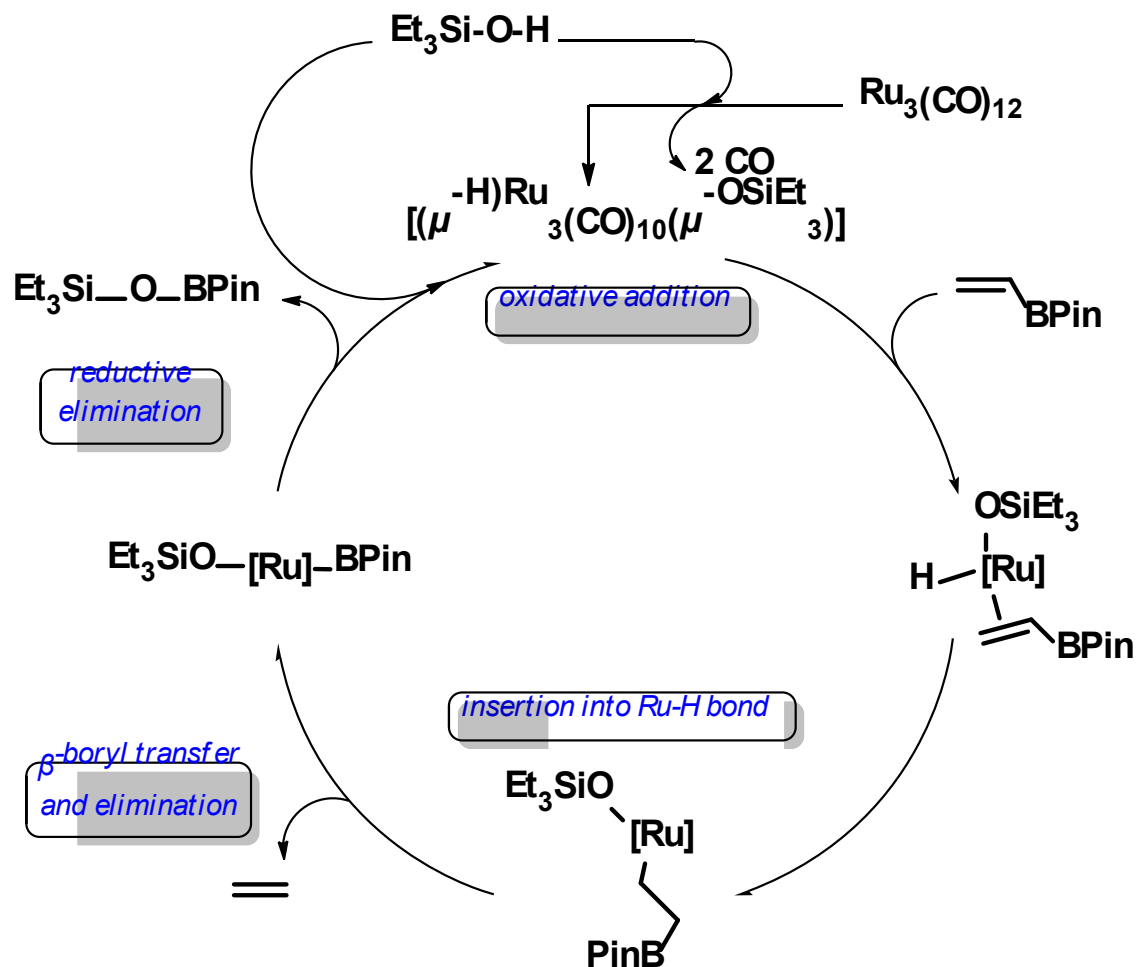


R = Et, *i*Pr, Me₃SiO

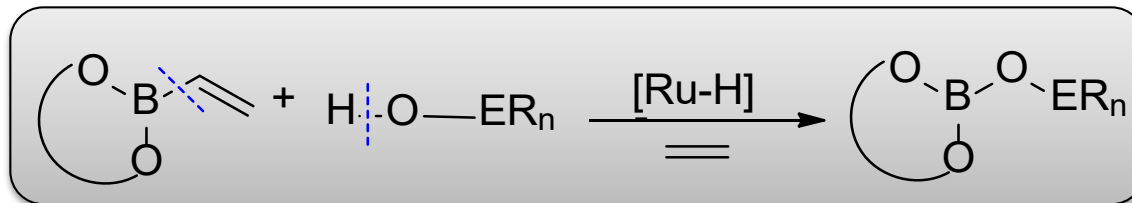


- Brak produktów homosprzęgania estrów winyloboronowych
 - 100% konwersja HO-[Si]-OH
- Synteza związków z długim szkieletem borasiloksanowym

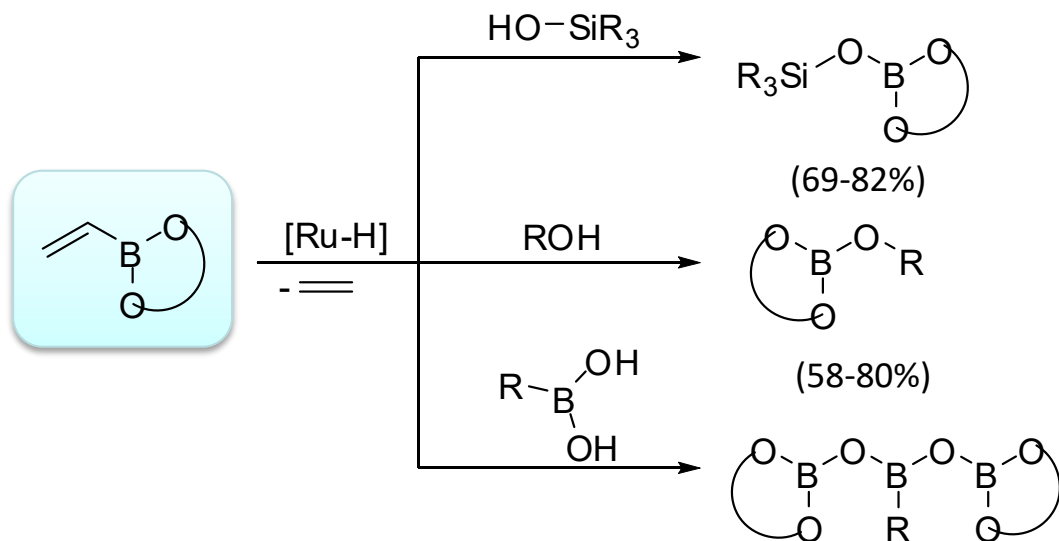
Mechanizm O-borylowania silanoli, silanodioli i siloksanodioli katalizowanego $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$



O-borylowanie – katalityczna aktywacja wiązań H-O-ER_n



Schemat ogólny



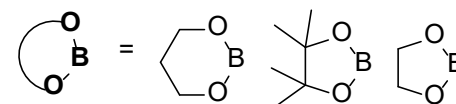
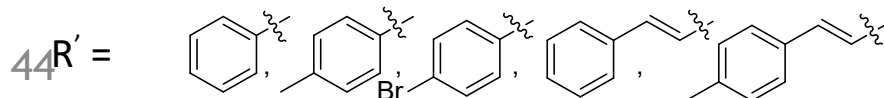
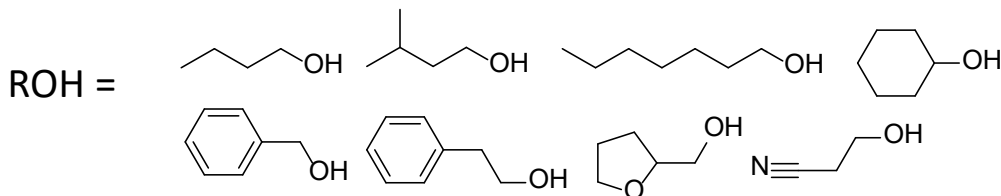
B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 2695

B. Marciniak, J. Walkowiak, *Synlett.*, **2009**, 15, 2433

B. Marciniak, J. Walkowiak, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 6177.

SiR₃ = SiEt₃, Si(*i*-Pr)₃, SiMe₂Ph, Si(O-*t*-Bu)₃, (71-77%)
SiMe₂(*t*-Bu)₂, Si(OSiMe₃)₃, SiMe₂(C₈H₁₁)

[Ru-H] = [Ru(CO)Cl(H)(PCy₃)₂]
[Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃]



Reaction conditions: [Ru]:[HOER_n] = 2x10⁻²:1, toluen (dioksan), 0.5M, argon



Zespół:

Dr hab. inż. Jędrzej Walkowiak
Dr Adrian Franczyk
Dr Kinga Stefanowska
Dr Jakub Szyling
Mgr inż. Tomasz Sokolnicki
Mgr inż. Barbara Krupa
Mgr inż. Konrad Stęsik
Mgr Mostafa Kreik

Współpraca: **RWTH AACHEN UNIVERSITY**



synthos
chemical innovations

Politechnika
Wroclawska

Granty: Beethoven Classic 3,
Sonata Bis, 2xLider, Sonatina,
2xPreludium, Homing Plus
Suma: **8 564 600 PLN**

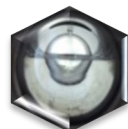


Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej



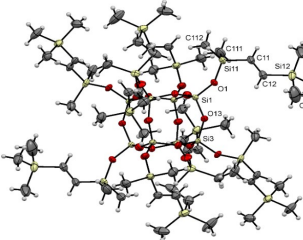
Nowe, zielone rozpuszczalniki



Hydroborowanie w IL: ACS Sus.Chem.Eng. **2018**, 5, 10980
Hydroborowanie w PEG: Adv. Synth. Catal. **2018**, 360, 2966
Hydrosililowanie w scCO₂: J. Catal. **2017**, 356, 206



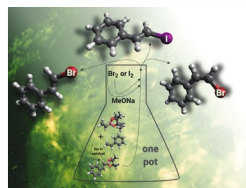
Materiały sztywne na miarę



J. Catal. **2018**, 367, 1
Macromolecules **2017**, 50, 4043
J. Org. Chem., **2019**, 84, 2358



Organic &
Biomolecular
Chemistry

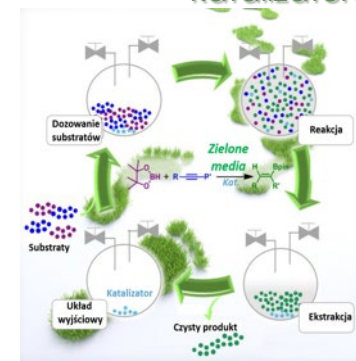


Procesy one-pot

Org. Biol. Chem.
2017, 15, 3207
Org. Lett. **2011**, 13,
1976
Chem. Eur. J. **2017**,
326, 3502

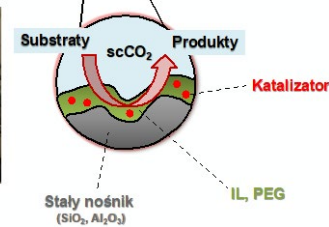
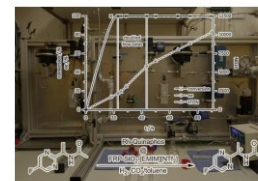


Procesy powtórzeniowe, Efektywna immobilizacja katalizatorów



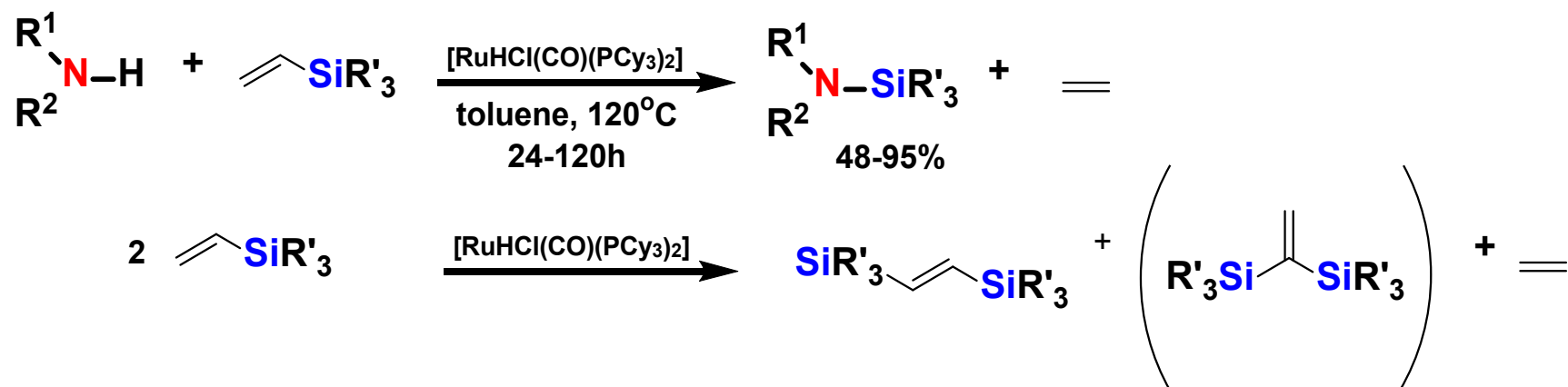
J. Catal. **2019**, 376, 219
ChemCatChem, **2018**, 10, 531
ACS Sustain. Chem. Eng.
2018, 5, 10980

Zrównoważona kataliza, Procesy w przepływie



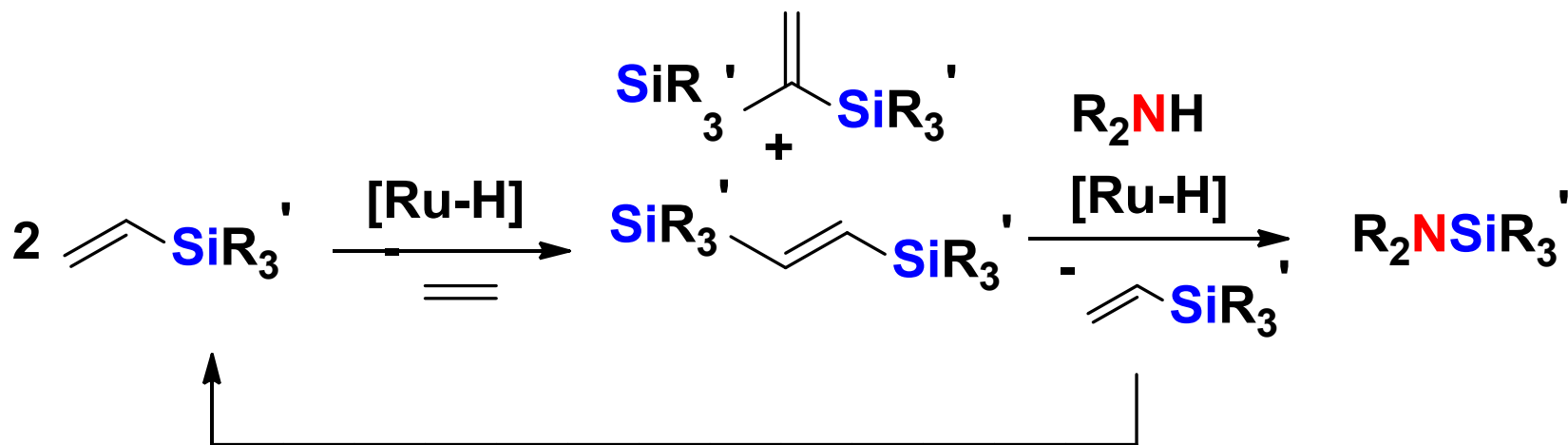
ACS Catalysis **2018**, 8, 3297

Katalityczne *N*-silylowanie amin I i II-rzędowych (AS) przez winylosilany i konkurencyjna reakcja homosprzęgania winylosilanów (HC)

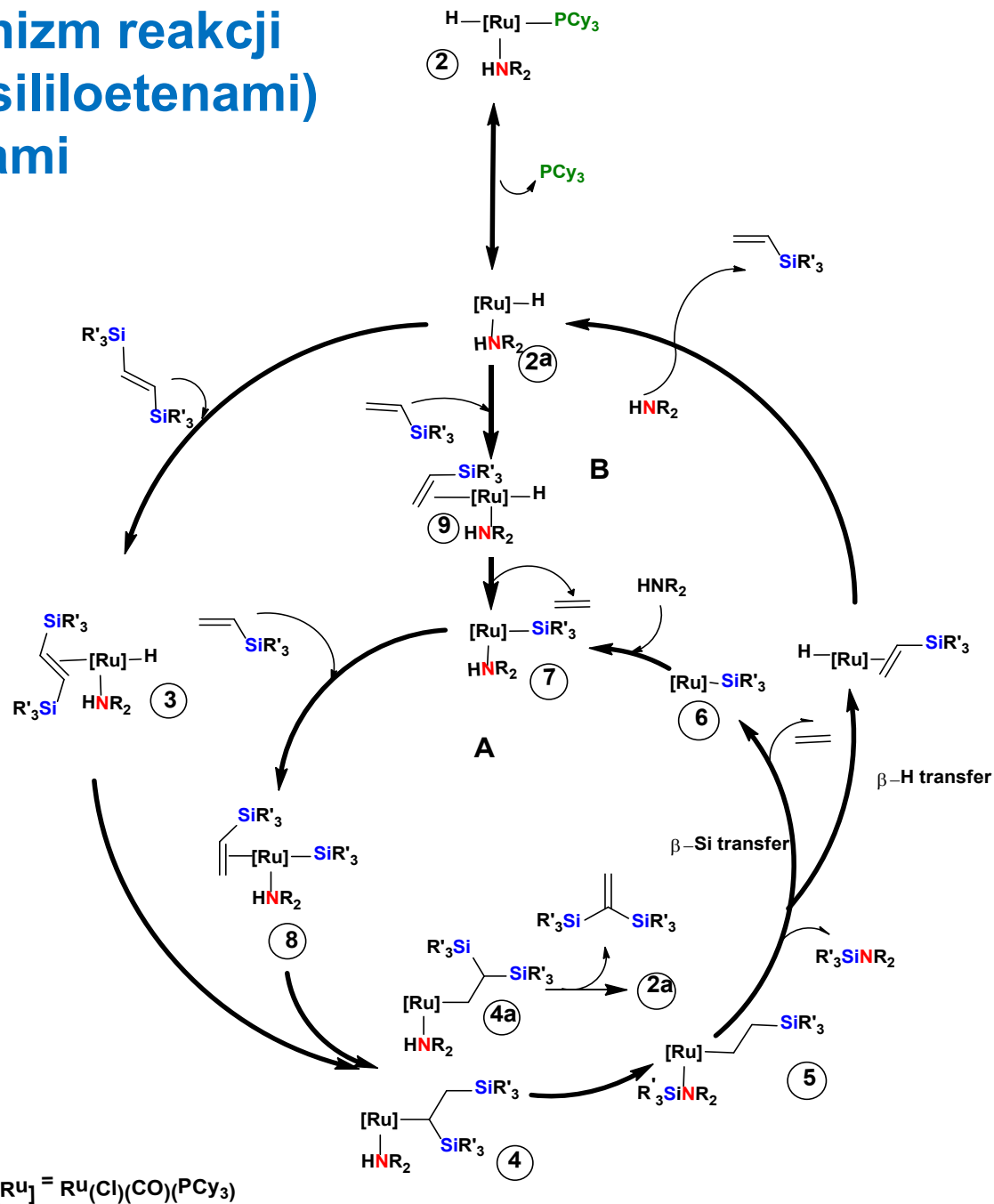
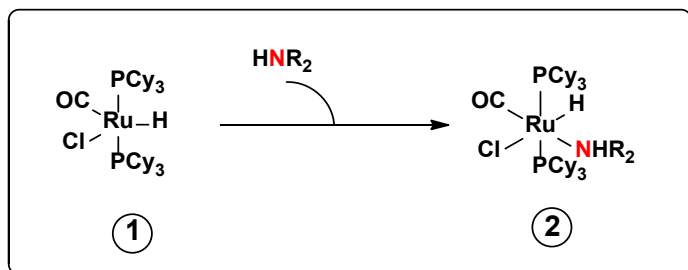


R^1 = alkyl, aryl, H
 R^2 = alkyl, aryl
 SiR'_3 = Si(OEt)₃, Si(OMe)₃, SiMe(OSiMe)₃, Si(OSiMe)₃, SiMe(OEt)₂

Consecutive silylative homo-coupling (HC) and N-silylation of amines by vinylsilanes (AS)



Proponowany mechanizm reakcji N-sililowania amin bis(sililoetenami) i winylosilanami

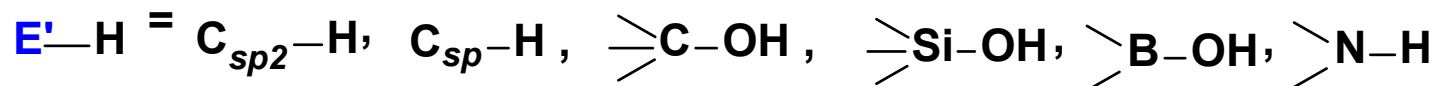


B. Marciniec, S. Kostera,
B. Wyrzykiewicz, P. Pawluć,
Dalton Trans., 2015, 44,782-786

Nowa ogólna reakcja sprzęgania winylometaloidów ze związkami zawierającymi wiązanie węgiel-wodór i heteroatom-wodór

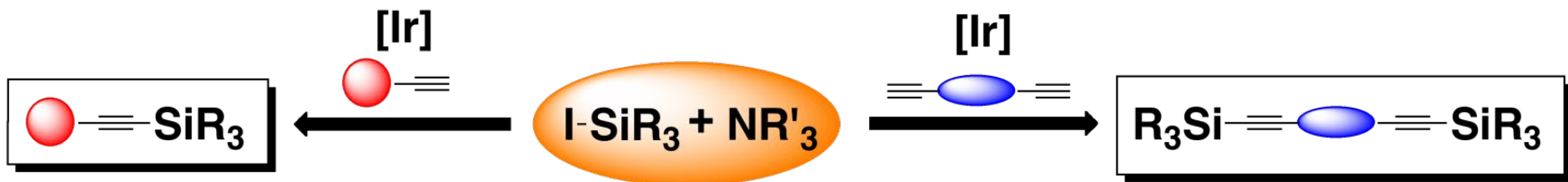


E = Si, B, Ge



B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 943-952

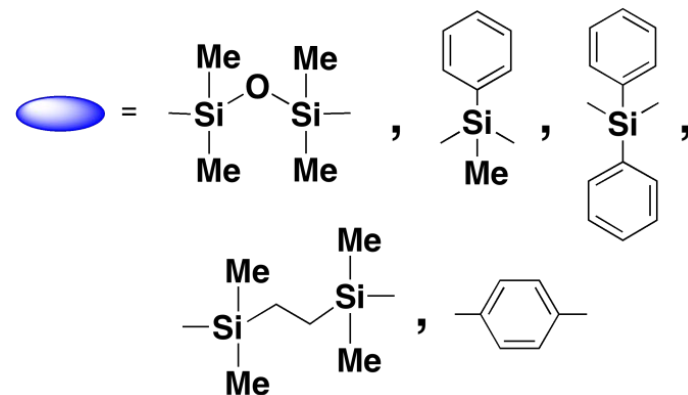
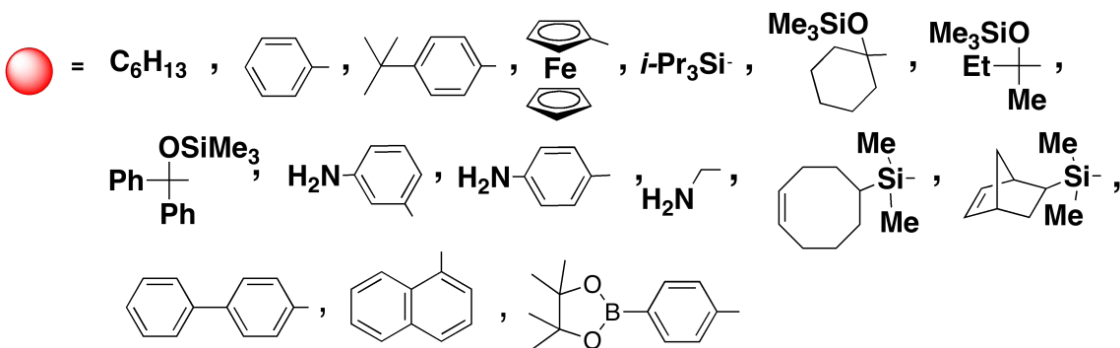
Sililujące sprzężanie terminalnych alkinów/diynów z jodosilanami



wyd. 100 %

wyd. 89 - 100 %

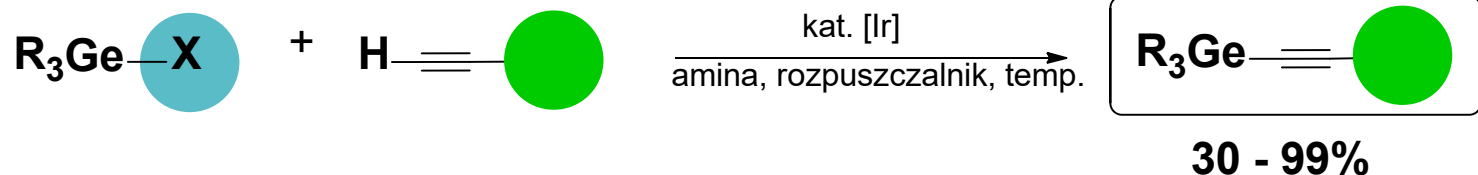
$\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}'_3 = \text{Et}_2(i\text{-Pr})$, $[\text{Ir}] = \{[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_n\}$



Przykład zastosowania *N*-funkcyjnych sililoalkinów w syntezie prekursorów materiałów o potencjalnych właściwościach optoelektronicznych

- 1) Kownacki, I.; Marciniak, B.; Dudziec B.; Kubicki M., *Organometallics* **2011**, *30*, 2539; 2) Kownacki, I.; Marciniak, B.; Dudziec, B.; Kownacka, PL 218555; 3) Kownacki, I.; Marciniak, B.; Dudziec, B.; Majchrzak, M.; Kownacka, A. Zgł. Pat. P 393476, 2010. 4) Kownacki, I.; Marciniak, B. PL 217836.

Reakcja germylującego sprzężenia terminalnych alkinów z halogenogermananami

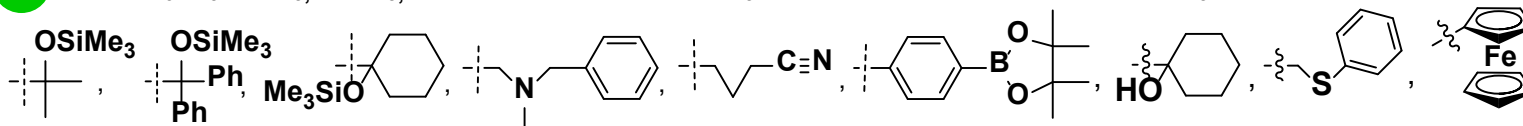


X = I, Cl (+ LiI)

[Ir] = [Ir(L⁻Cl)(CO)₂]₂

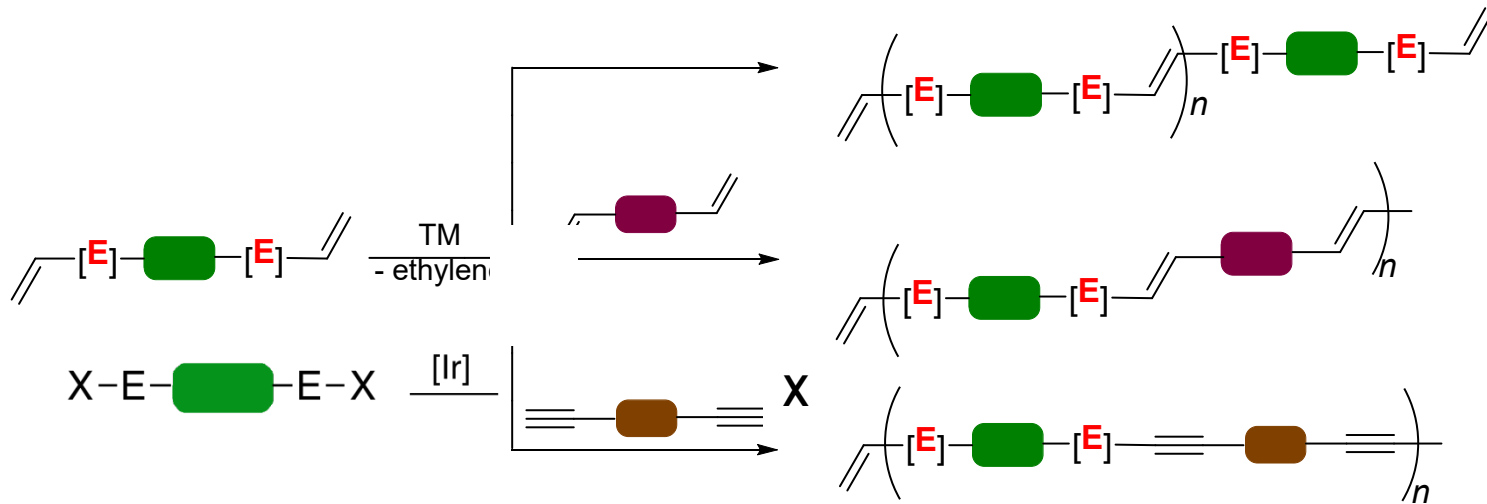
R₃ = Et₃, ⁿBu₃, Me₂Ph, Ph₃, ^tBuMe₂, ⁱPr₃

R' = Ph, C₆H₁₃, SiEt₃, GeEt₃, SiMe₂ⁱPr, SiMe₂Ph, SiⁱPr₃, CH₂CH₂Ph, cykloheksen, GeⁱPr₃



1. M. Rzonsowska, B. Dudziec, I. Kownacki, B. Marciniak, PL404430 (2013);
2. M. Rzonsowska, B. Dudziec, I. Kownacki, B. Marciniak, *Dalton Transactions* 43 (2014) 16795,
3. M. Rzonsowska, B. Woźniak, B. Dudziec, J. Pyziak, I. Kownacki, B. Marciniak, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 339-346

Stereoregularne materiały polimerowe



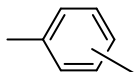
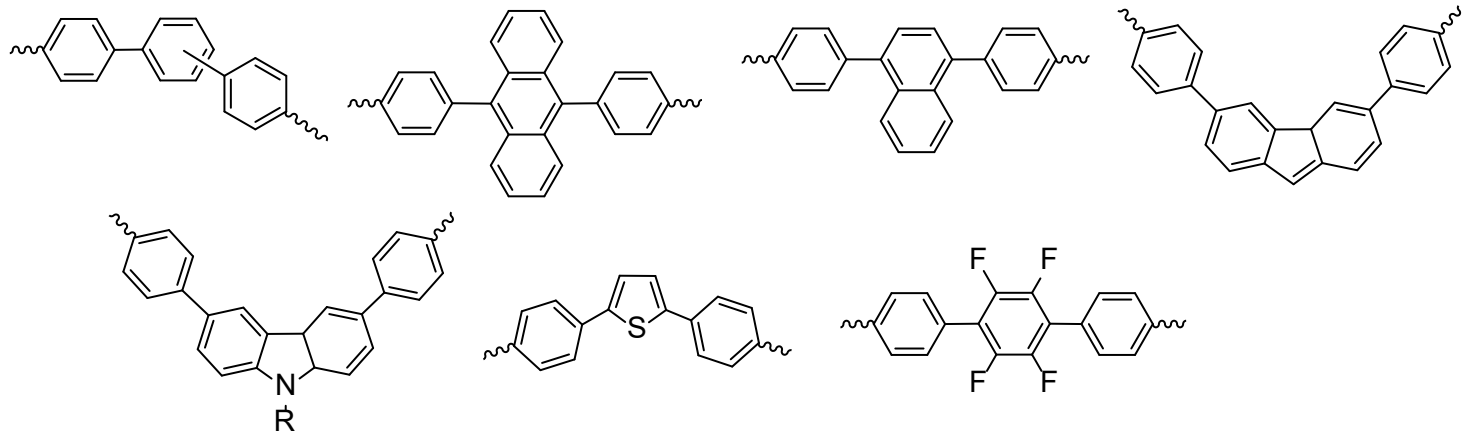
stereoregular polymeric materials



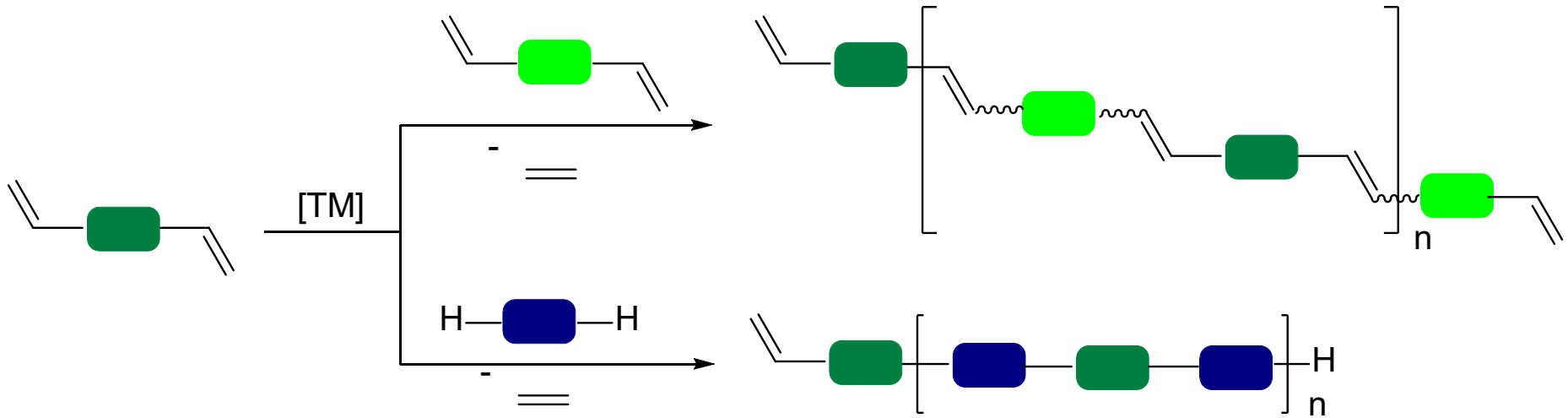
bis(substituted)arenes;

[E] = $-\text{SiR}_2-$, $-\text{GeR}_2-$, $-\text{BR}-$;

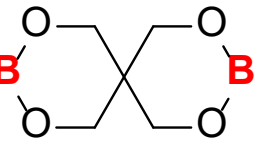
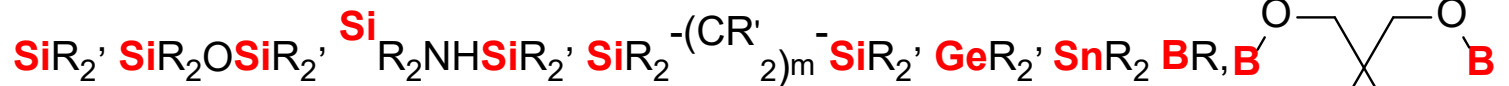
TM - active transition metal species;



Zaproponowanie architektury nowych nanomateriałów (na poziomie molekularnym)

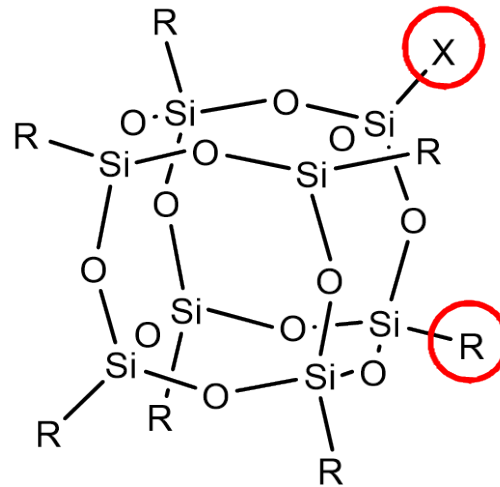


in example



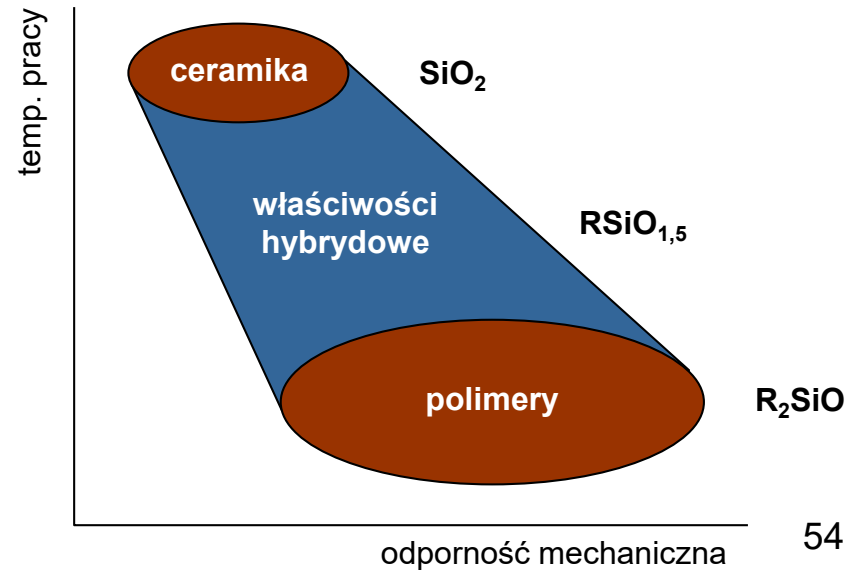
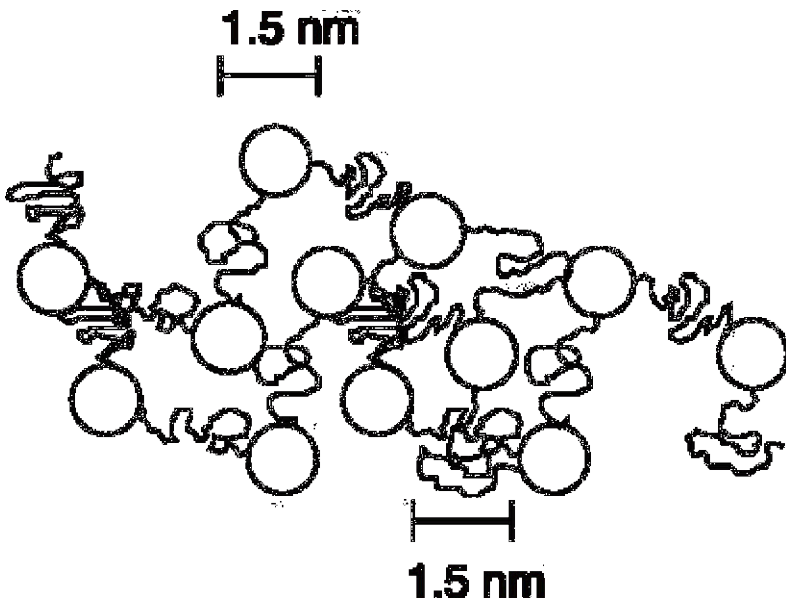
Właściwości POSS

Dobrze zdefiniowana, trójwymiarowa, chemicznie i termicznie odporna struktura hybrydowa o wymiarach nanoskopowych
1 - 3 nm (~0,5 nm)



Grupa reaktywna oddziałująca z polimerami

Grupy niereaktywne wpływają na rozpuszczalność i kompatybilność układu



Główne kierunki zastosowań silseskwioksanów

przemysł elektroniczny – silseskwioksany zmniejszają stałą dielektryczną materiałów, stąd ich zastosowanie w półprzewodnikach oraz elementach konstrukcyjnych wyświetlaczy ciekłokrystalicznych

stomatologia – metakrylowe pochodne silseskwioksanów służą jako kompozyty w stomatologicznych materiałach wypełniających oraz implantach

medycyna – połączenia aminopochodnych silseskwioksanów z niektórymi aminokwasami służą do transmisji genów podczas procesów zapłodnienia *in vitro*. Nanokompozyty na bazie silseskwioksanów są materiałami do produkcji mikronaczyń (krwionośnych) stosowanych do wszczepiania bypassów

optoelektronika – nanokompozyty zawierające polifluorenylo pochodne silseskwioksanów wykazują wysoką intensywność luminescencji

technika kosmiczna – kopolimery silseskwioksanów i poliimidu, w przeciwieństwie do czystego poliimidu, są bezbarwne, stąd ich zastosowanie do produkcji paneli słonecznych w satelitach



Główne kierunki zastosowań silseskwioksanów

materiały izolacyjne – metale przejściowe, takie jak miedź powodują degradację utleniającą izolatora kabla elektrycznego. Dodatek ~200 ppm silseskwioksanów powoduje znaczne osłabienie tego procesu

przemysł opakowań – opakowania z tworzyw z dodatkiem silseskwioksanów są znacznie bardziej odporne na działanie tlenu z powietrza

przemysł motoryzacyjny – produkcja powłok odpornych mechanicznie i na zwilżanie – zabezpieczanie powierzchni karoserii (fluorowane pochodne silseskwioksanów)

przemysł tworzyw sztucznych – silseskwioksany służą jako plastyfikatory w produkcji polichlorku winylu PVC

przemysł chemiczny – katalizatory nowej generacji otrzymywane z silseskwioksanów i związków metali przejściowych wykazują lepsze parametry przy polimeryzacji olefin niż katalizatory dotychczas stosowane

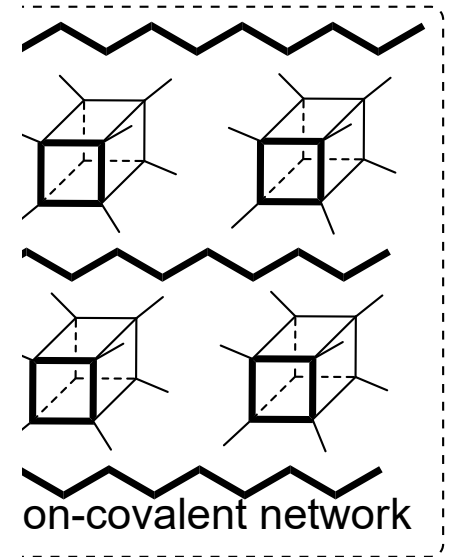
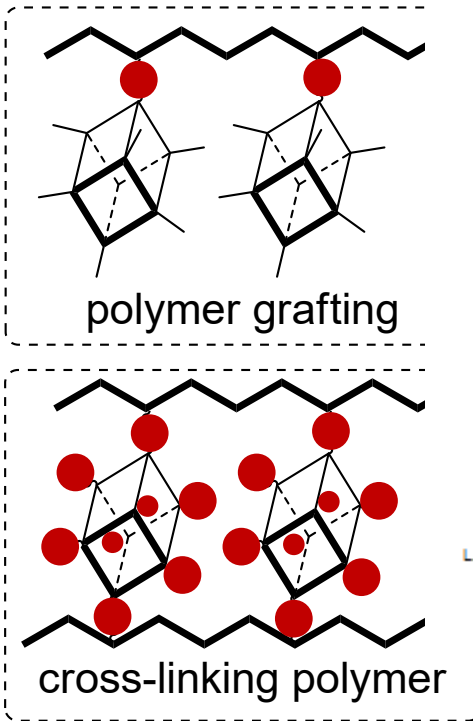
przemysł kosmetyczny – aminopochodne silseskwioksanów są składnikami szamponów stabilizujących skręcanie się włosów



Zastosowanie POSS

Zastosowania POSS

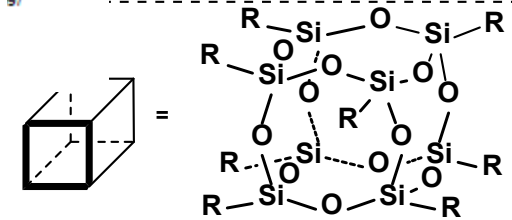
- ❑ Nanonapełniacze
- ❑ Modyfikatory polimerów
- ❑ Rdzenie dendrymerów
- ❑ Ligandy kompleksów
- ❑ Biomateriały
- ❑ Czynniki aktywne biologicznie
- ❑ Materiały preceramiczne
- ❑ Modyfikatory powierzchni



44

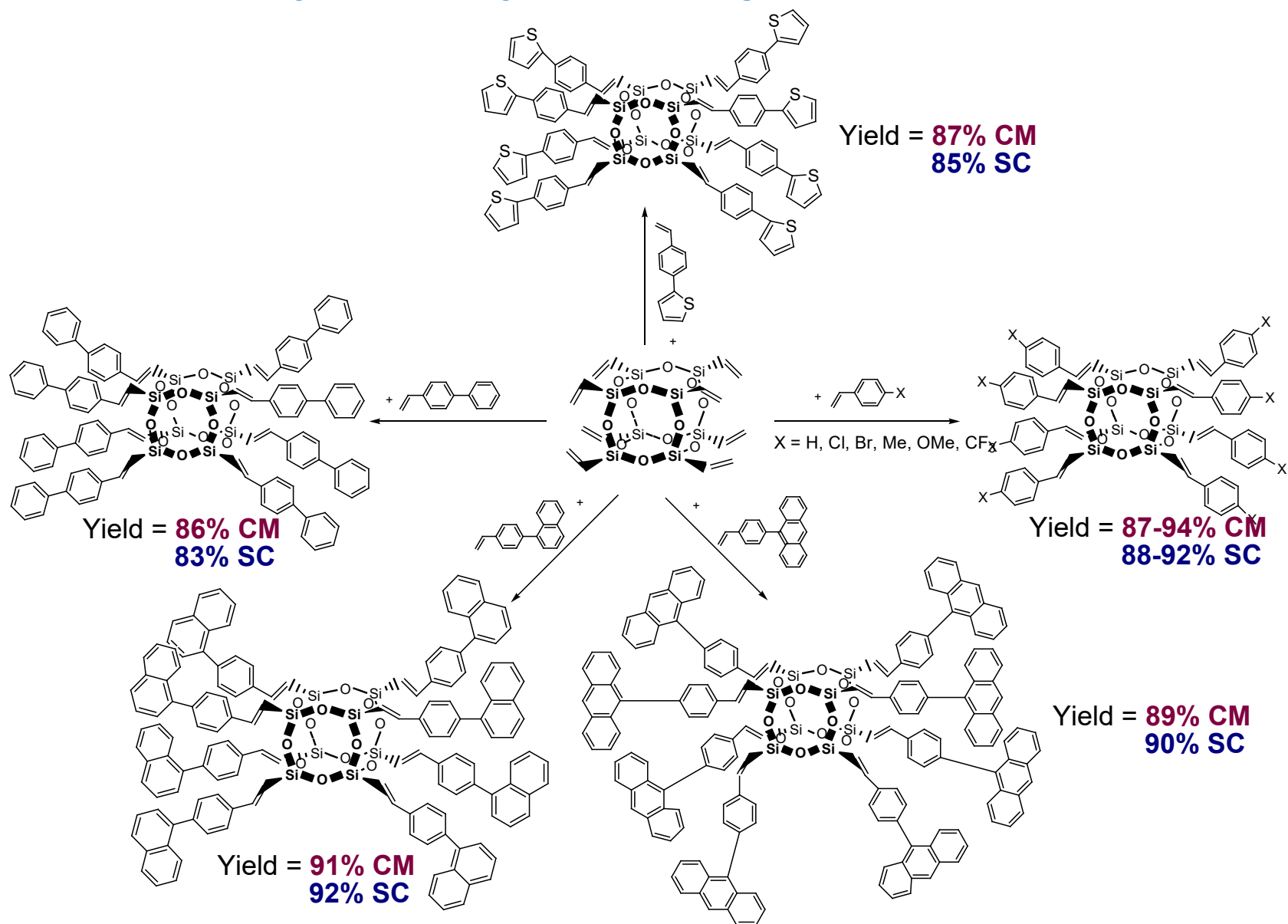
97

44

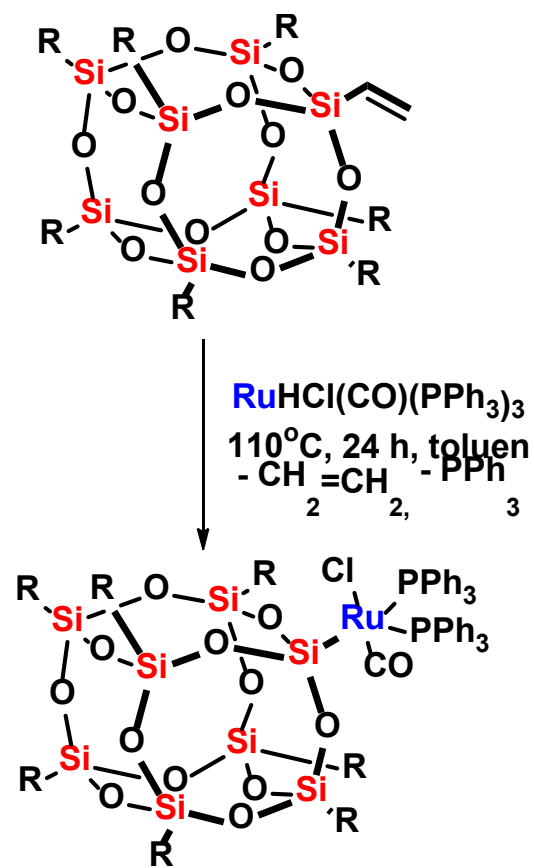


L. Ropartz, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 9, 1997
 M. Sánchez-Soto, David A. Schiraldi, S. Ilescas, *European Polymer Journal* 2009, 45, 341
 J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules* 1995, 28, 8435.
 Marciniec, B.; Kownacki, I.; Franczyk, A.; Kubicki, M., *Dalton Transactions*, 2011, 40, 5073.

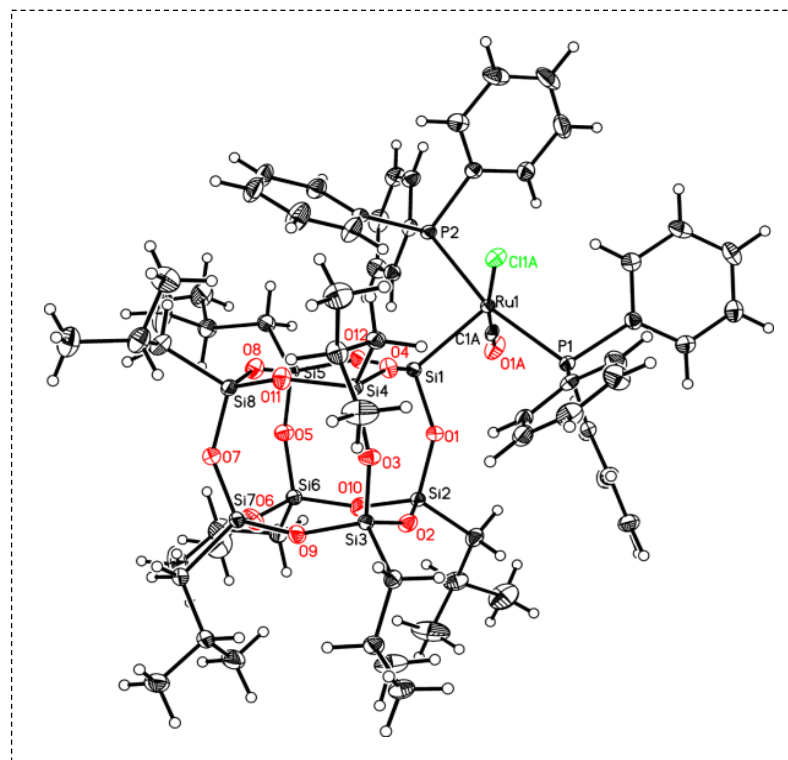
Funkcjonalizacja oktawinylosilseskwiesanu



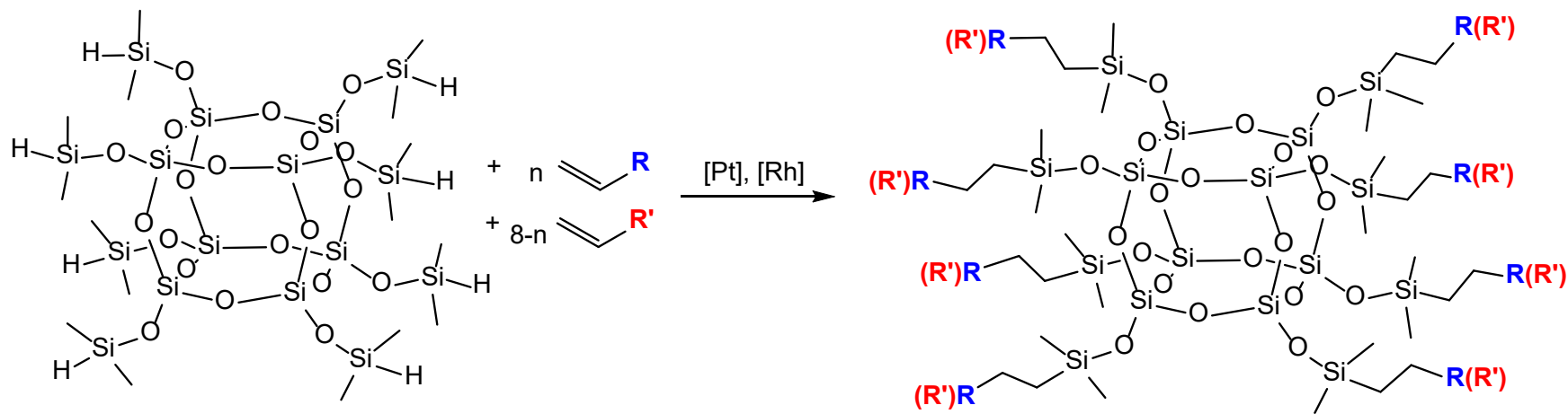
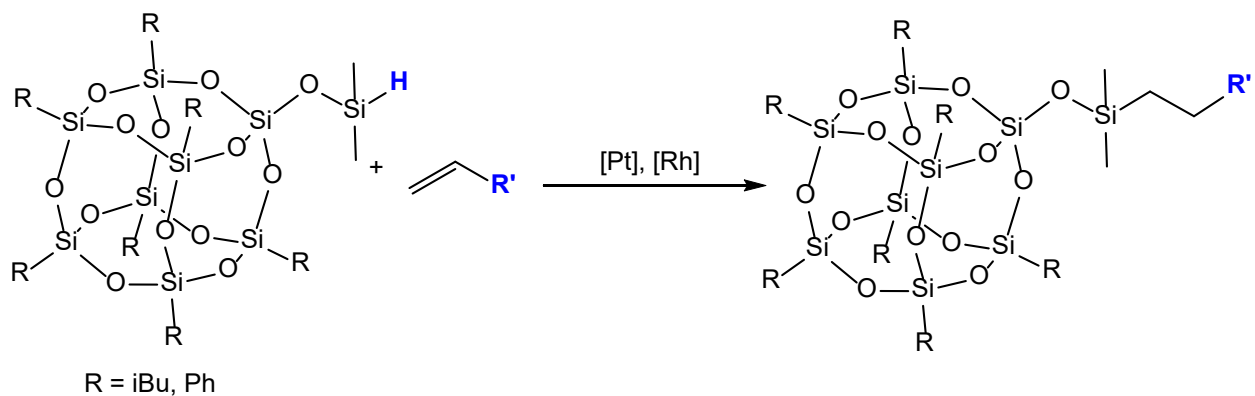
Kompleksy silseskwioksylowe rutenu



R = ⁱBu (89%), Ph (86%)

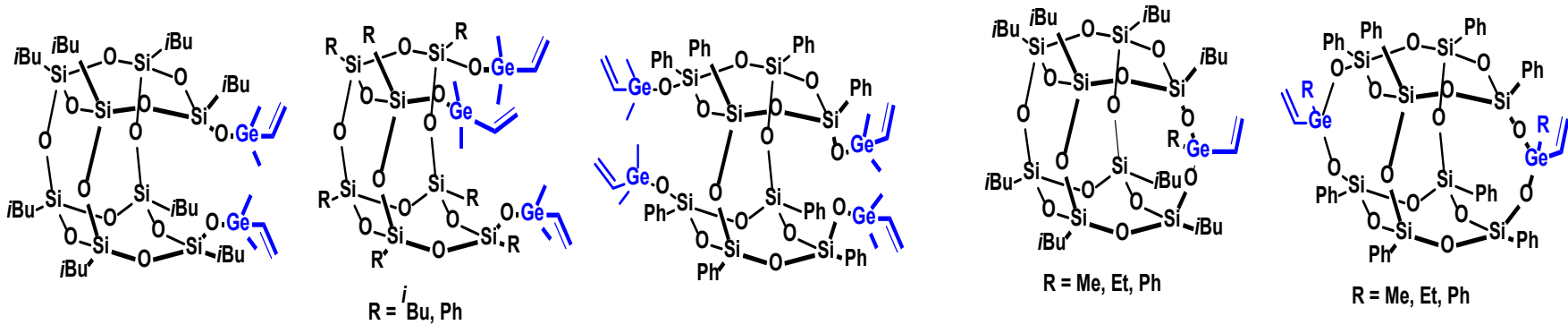


Funkcjonalizacja POSS na drodze reakcji hydrosililowania

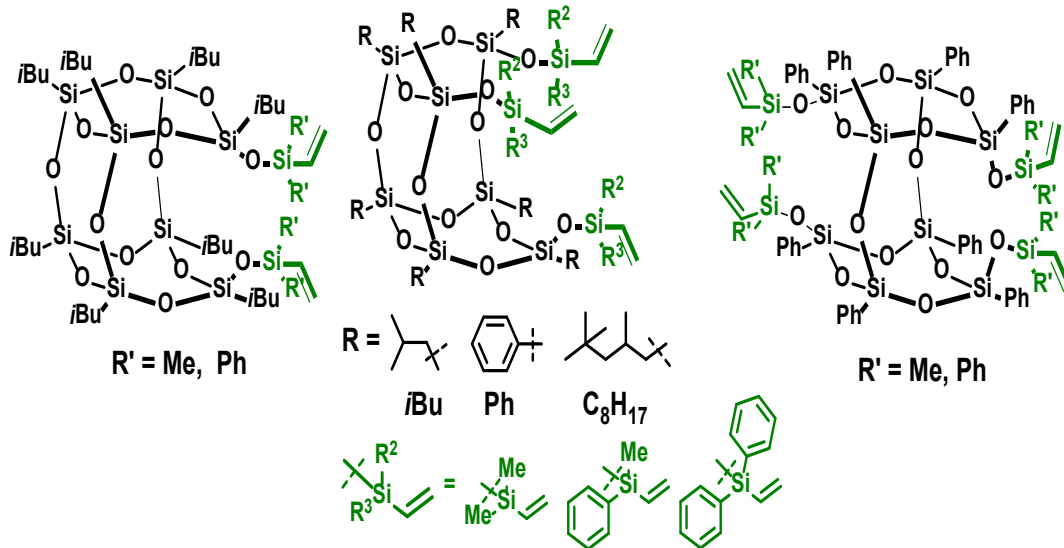


Synteza wielofunkcyjnych silseskwioksanów i germasileskwioksanów

- Synteza di-, tri- oraz tetrawinylo-podstawionych germasileskwioksanów o otwartej strukturze klatki oraz całkowicie skondensowanych germasileskwioksanów typu mono-decker oraz double-decker.



- Synteza multiwinylofunkcyjnych POSS o strukturze otwartej klatki, które zawierają dwie, trzy lub cztery winylo-podstawione grupy sililowe.



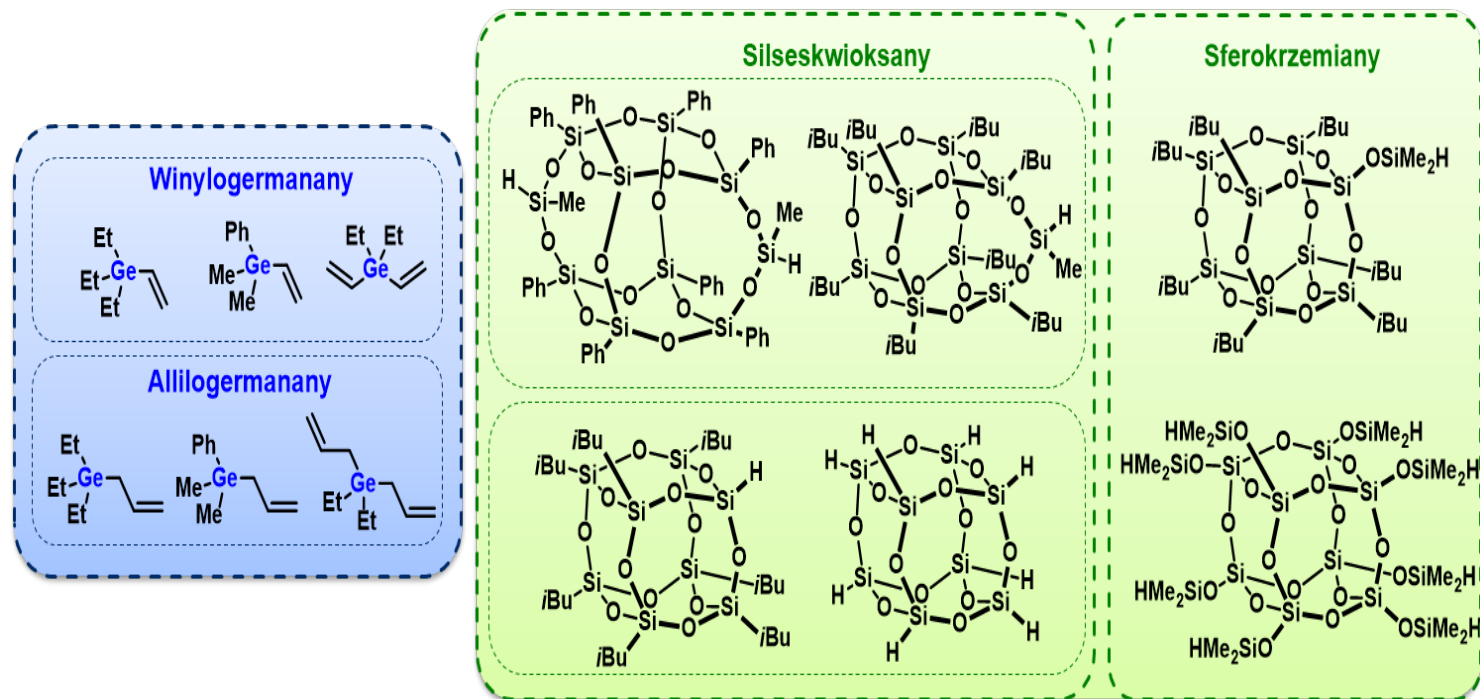
M. Grzelak, R. Januszewski, B. Marciniak, *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59, 11, 7830–7840.

M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniak, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 3337–3342.

P. Żak, D. Frąckowiak, M. Grzelak, M. Bołt, M. Kubicki, B. Marciniak, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2016**, 358, 20, 3265–3276.

D. Frąckowiak, M. Grzelak, B. Dudziec, B. Marciniak, Nowe dwu(winylogerma)sileskwioksanu typu double-decker, PL126041 (B1)

Wprowadzenie ugrupowań organogermylowych do struktur silseskwioxanów

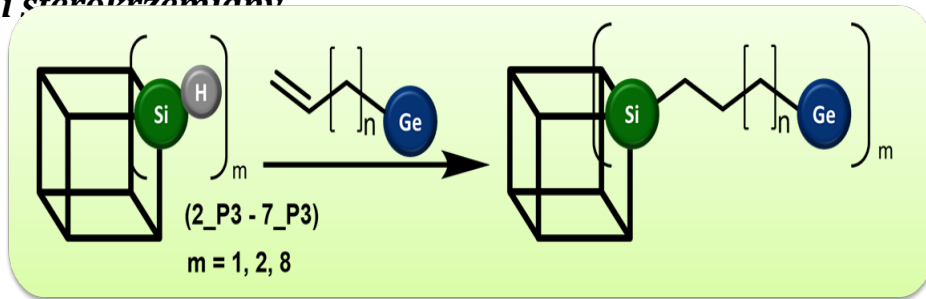


- ❑ Opracowano wydajną i selektywną metodę wprowadzania ugrupowań organogermylowych do silseskwioxanów **na drodze reakcji hydrosylilowania alkenylogermananów wodoropodstawionymi związkami POSS**.
- ❑ Dzięki zastosowaniu *in situ* FT-IR szczegółowo przebadano wpływ struktury reagentów, dobór odpowiedniego katalizatora i warunków reakcji na skuteczność i szybkość procesu hydrosylilowania.

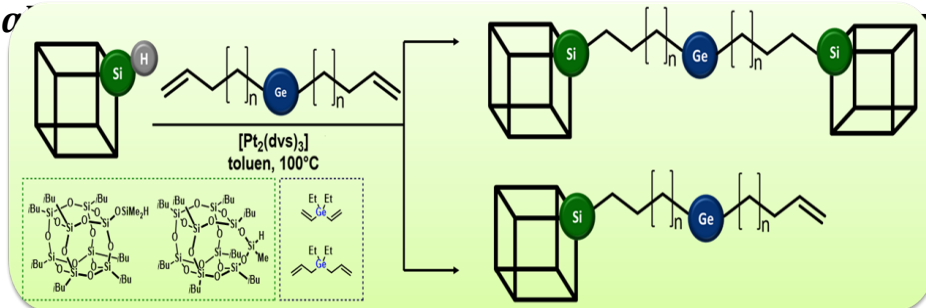
M. Grzelak, D. Frąckowiak, R. Januszewski, B. Marciniak, *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 5055–5063; M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniak, *Chemistry – An Asian Journal*, **2020**, 15, 1598–1604; M. Grzelak, B. Marciniak, *Chemistry – An Asian Journal*, **2020**, 15, 2437–2441.

Wprowadzenie ugrupowań organogermylowych do struktur silseskwioksanów

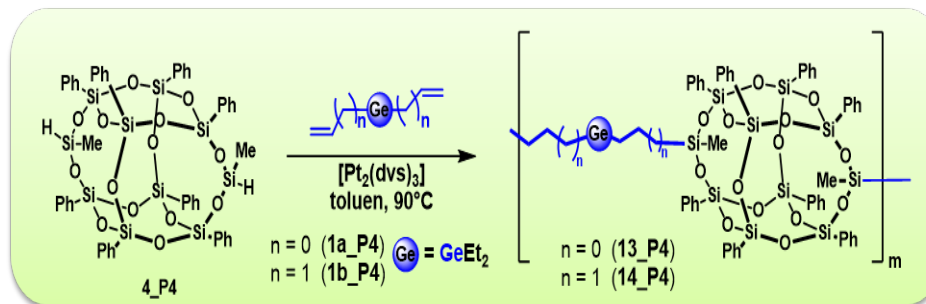
- **Mono-, di- oraz oktagermapodstawione silseskwioksany i sferokrzemiany**



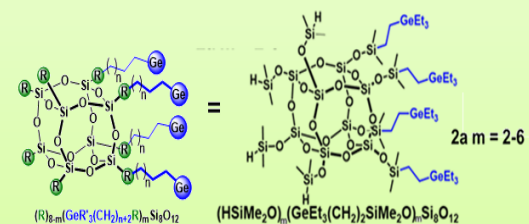
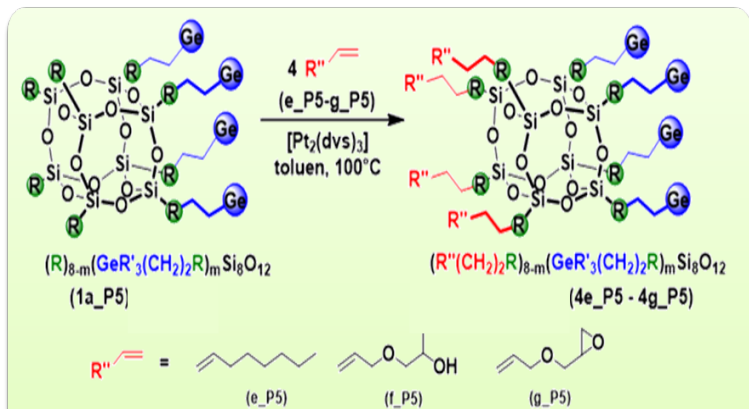
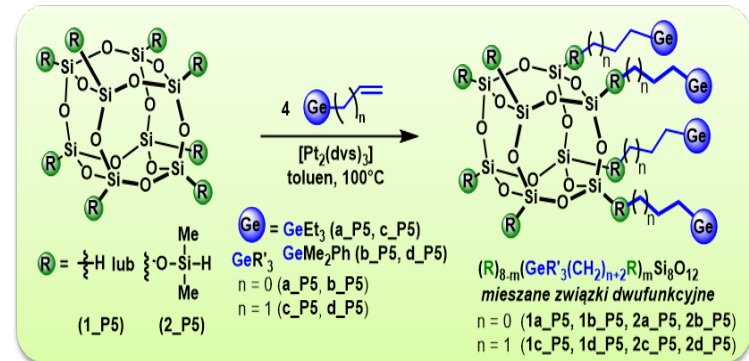
- **Pochodne typu hantli oraz związki z reaktywną grupą**



- **Oligomery/polimery z organogermylowymi łącznikami między silseskwioksanami typu double-decker**

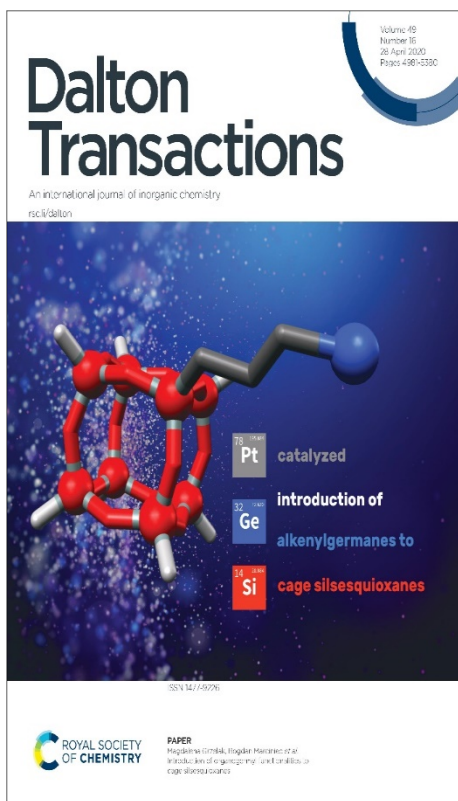


- **Mieszane dwufunkcyjne pochodne POSS**



Wprowadzenie ugrupowań organogermylowych do struktur silseskwioxanów

Trzy publikacje zostały wyróżnione okładkami w czasopiśmie:



DOI:10.1039/D0DT90078H

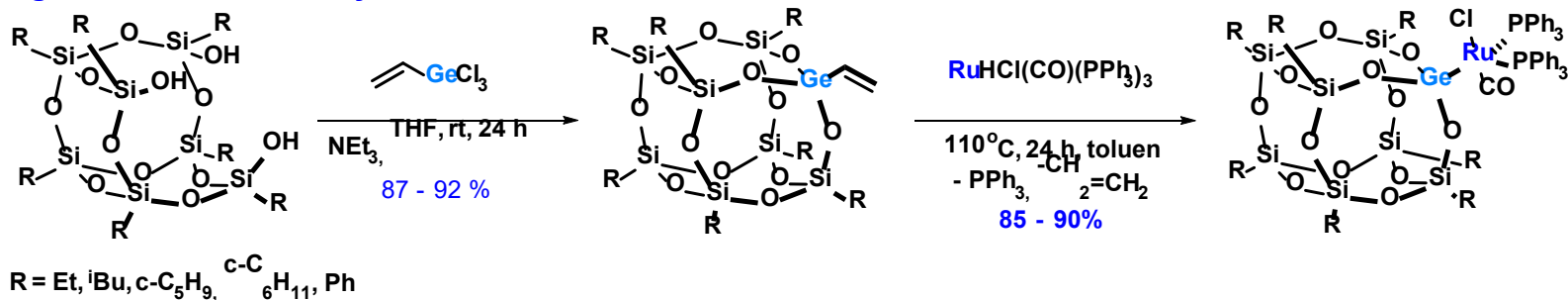
DOI: 10.1002/asia.202000

DOI: 10.1002/asia.202000712

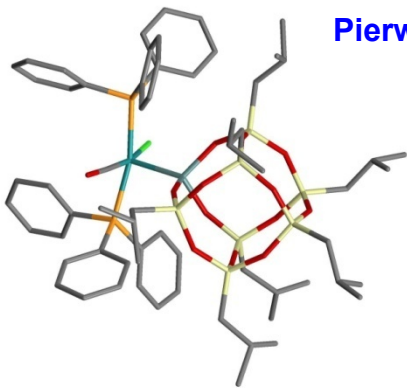
- M. Grzelak, D. Frąckowiak, R. Januszewski, B. Marciniak, *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 5055–5063.
M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniak, *Chemistry – An Asian Journal*, **2020**, 15, 1598–1604.
M. Grzelak, B. Marciniak, *Chemistry – An Asian Journal*, **2020**, 15, 2437–2441.

Nowe winylogermanowe pochodne silseskwioksanów

Winylogermasilseskwioksany



Pierwszy przykład kompleksów gernasilseskwioksanowych z wiązaniem Ge-Ru

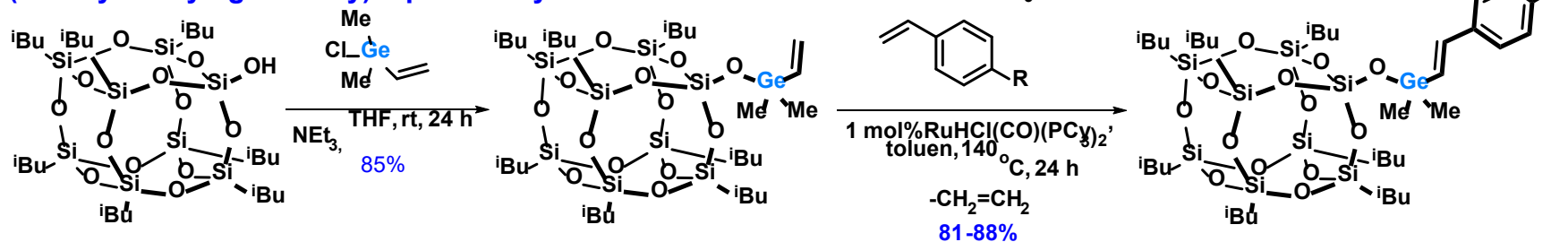


New vinylgermanium derivatives of silsesquioxanes and their ruthenium complexes – synthesis, structure and reactivity, D. Frąckowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak; *Organometallics* **2015**, 32, 3950-3958.

Monowinylogermasilseskwioksany; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.410690) (Dimetylowinylogermoksy)heptapodstawione silseskwioksany oraz sposób ich otrzymywania; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.411195)

Nowe funkcjonalizowane nienasycone pochodne (dimetylowinylogermoksy)heptapodstawionych silseskwioksanów oraz sposób ich otrzymywania; P. Żak, D. Frąckowiak, B. Marciniak (zgłoszenie P.411196)

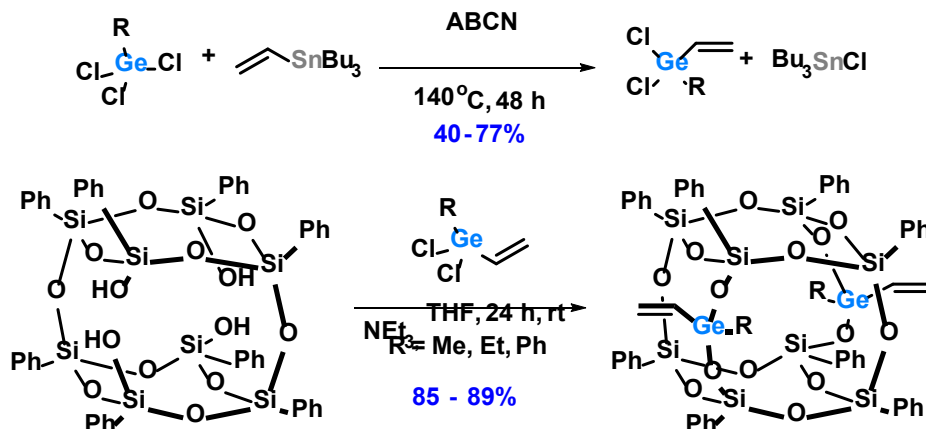
(Dimetylowinylogermoksy)heptaizobutylosilseskwioksan



$R = \text{Me, Br}$ - nie izolowane (wyd. 99% - na podstawie $^1\text{H NMR}$)

Nowe winylogermanowe pochodne silseskwioksanów

Winylogermasilseskwioksany typu „double-decker”



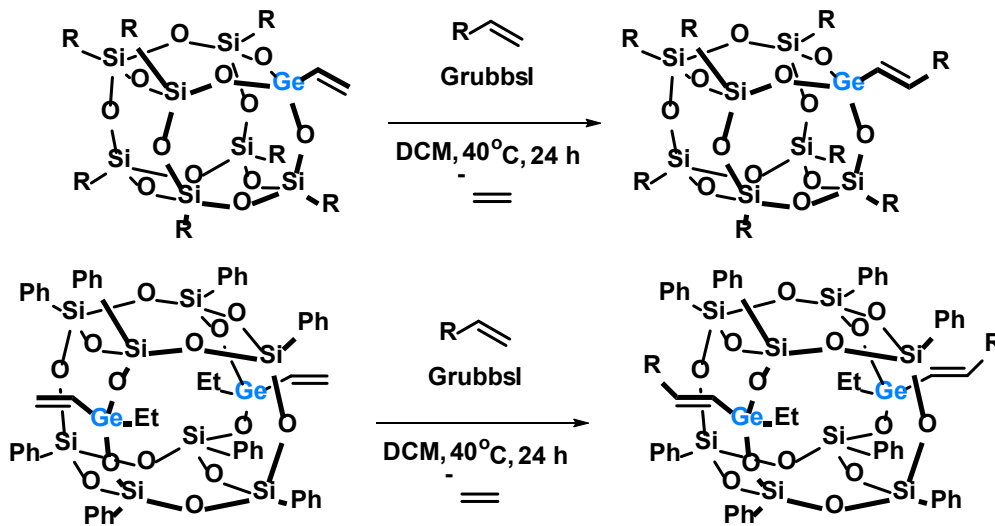
Pierwsze przykłąd reakcji metatezy dla winylo pochodnych germanu

P. Żak, D. Frąckowiak, M. Grzelak, M. Bołt, M. Kubicki, B. Marciniak, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, 358, 20, 3265–3276.

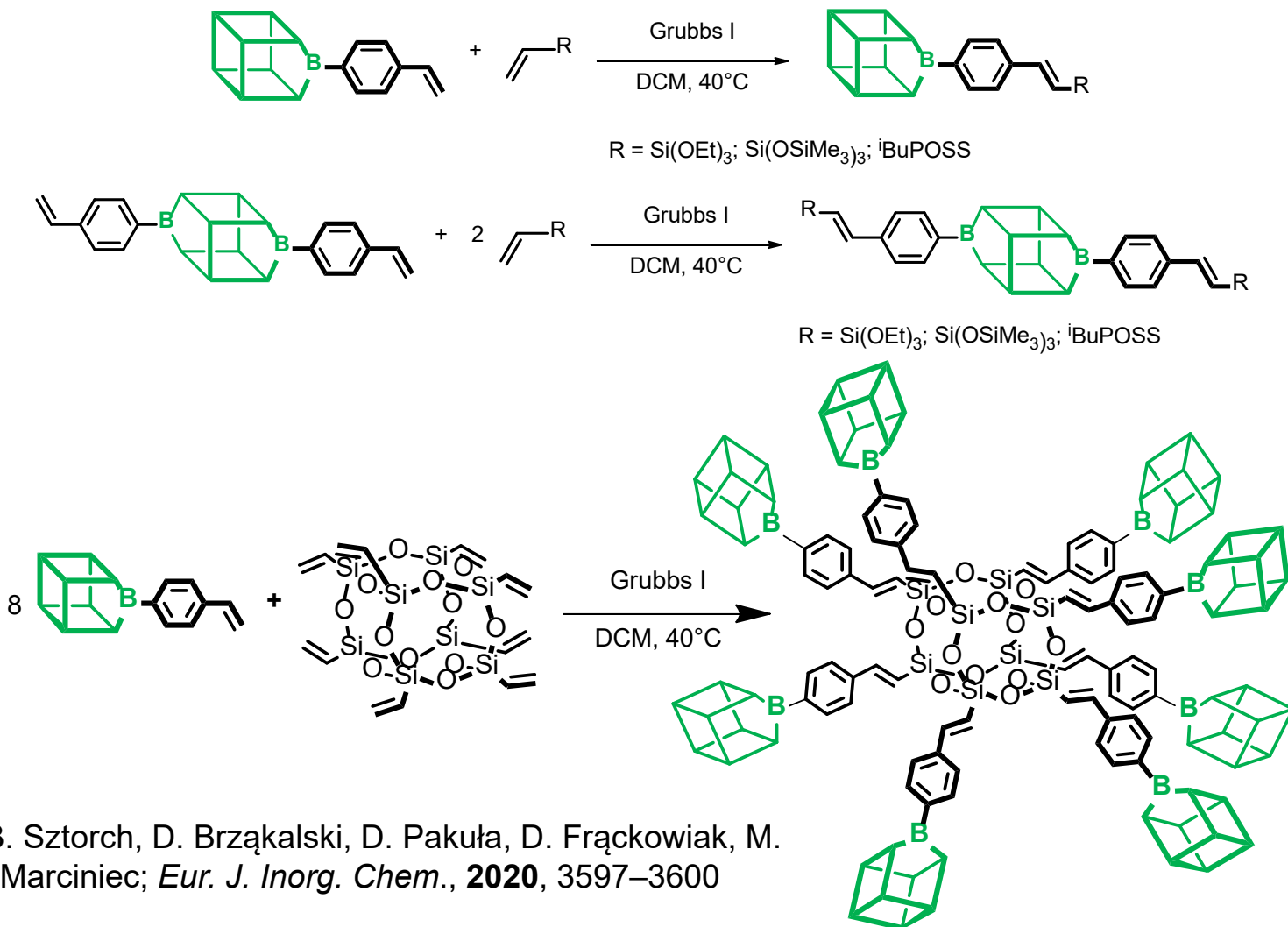
D. Frąckowiak, M. Grzelak, B. Dudziec, B. Marciniak, *Nowe dwu(winylogerma)silseskwioksany typu double-decker*, PL236041(B1)

P. Żak, M. Grzelak, D. Frąckowiak, B. Marciniak, *Nowe nienasycone pochodne dwu(winylogerma)silseskwioksanów typu double-decker oraz sposób ich otrzymywania*, PL236042(B1)

P. Żak, D. Frąckowiak, M. Grzelak, B. Marciniak, *Nienasycone pochodne (monowinylo)germasilseskwioksanów klatkowych oraz sposób ich otrzymywania*, PL232233(B1)

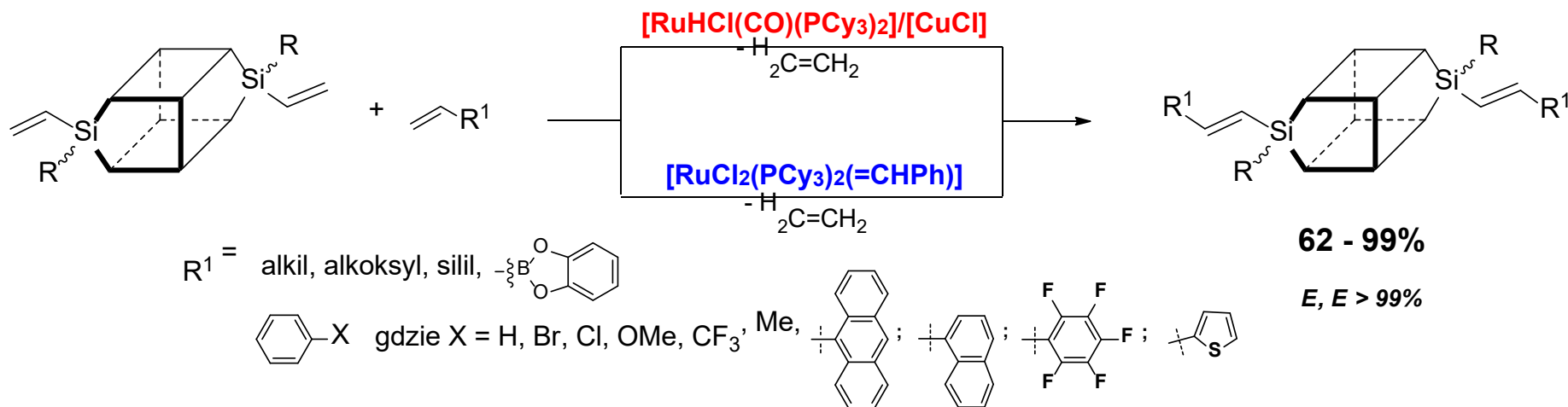


New borasilsesquioxanes obtained *via* metathesis of 4-vinylphenylborasilsesquioxanes with organosilicon compounds

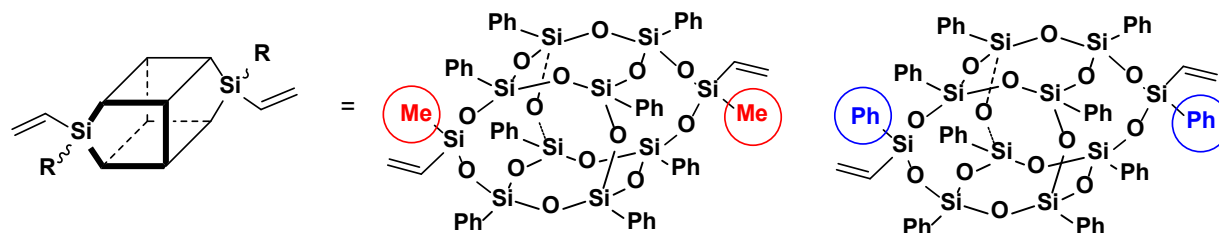


M. Frydrych, B. Sztorch, D. Brząkański, D. Pakuła, D. Frąckowiak, M. Majchrzak, B. Marciniec; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 3597–3600

Sililujące sprzężenie vs. metateza krzyżowa molekularnych pochodnych silseskwioksanów typu double-decker



Silylative Coupling R = Me
Cross Metathesis R = Ph; C₆H₄-OMe-4

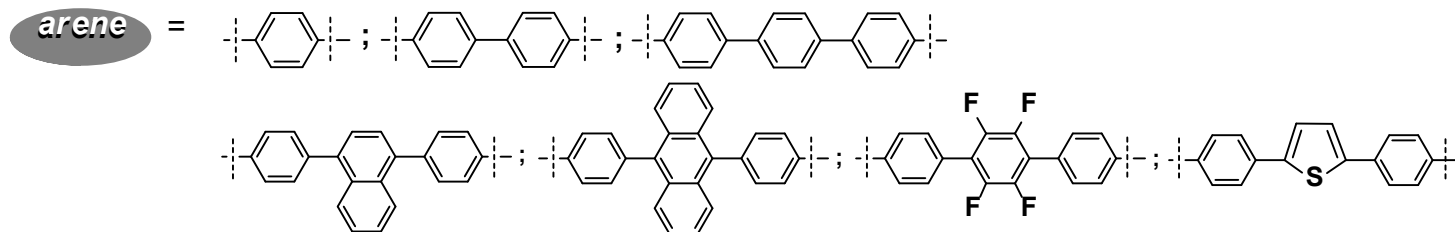
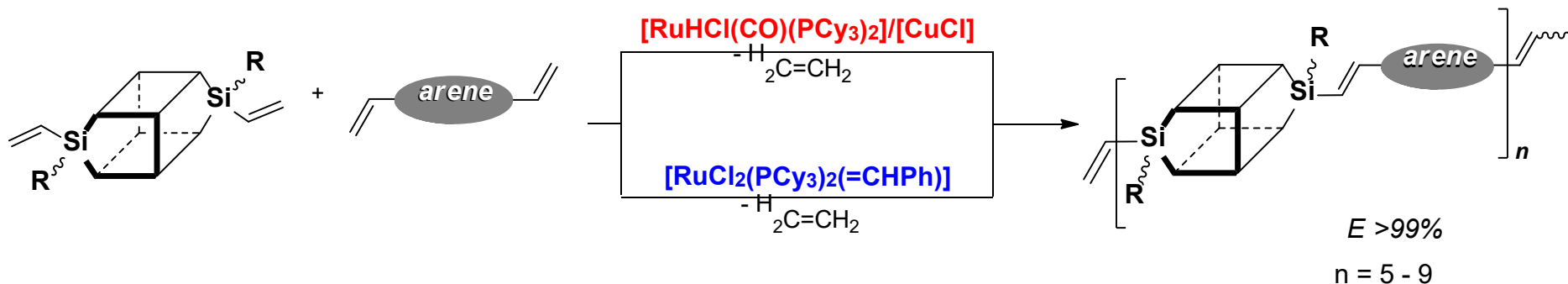


P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chemistry - A European Journal*, **2014**, 20, 9387–9393;

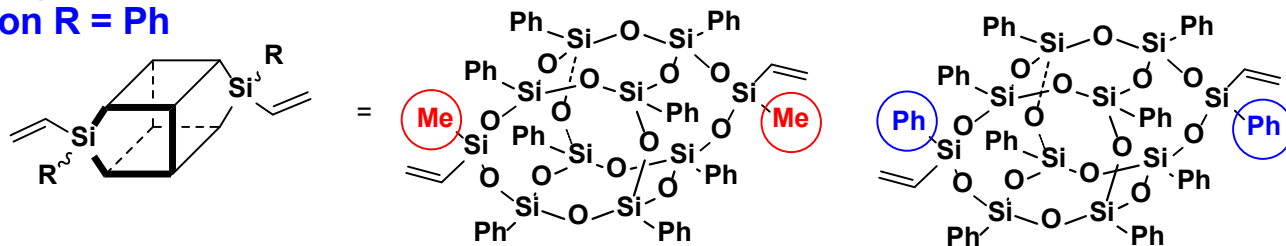
P. Żak, B. Dudziec, B. Marciniak EP 15461513.2; US 14 640 618

P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *RSC Advances*, **2016**, 6, 10054

Silylujące sprzężanie vs. metateza krzyżowa w syntezie makromolekularnych układów z jednostką silseskwioksanu typu double-decker w łańcuchu głównym



Silylative Coupling Copolycondensation R = Me
ADMET Copolymerization R = Ph

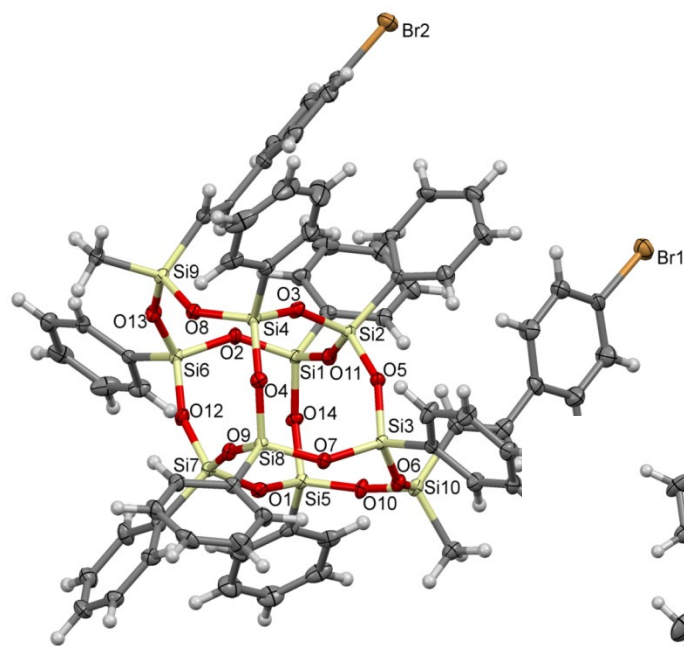


P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9387–9393;

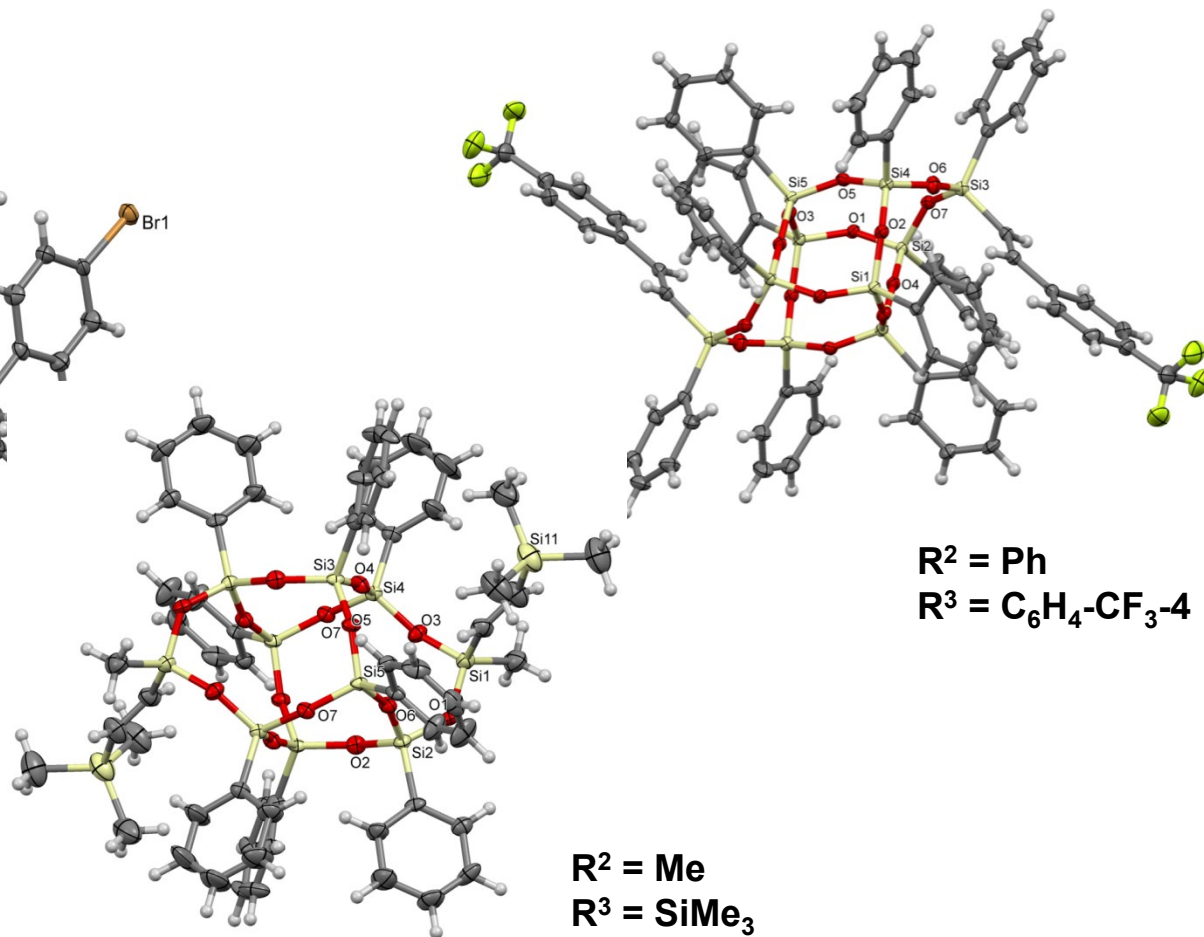
P. Żak, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54

P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak *RSC Advances*, **2016**, 6, 10054-10063,

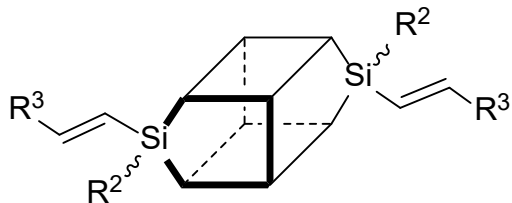
Analiza rentgenograficzna wybranych dialkenylopodstawionych pochodnych silseskwoksanów typu double-decker



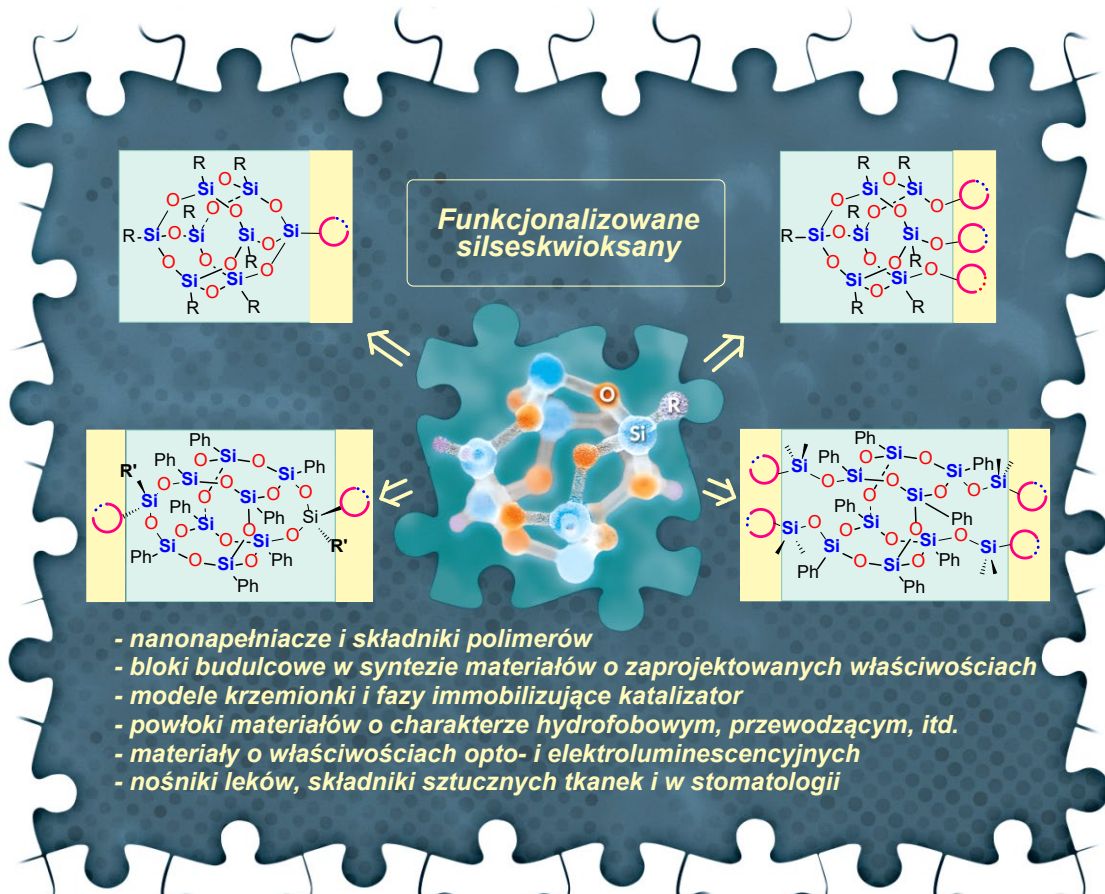
$R^2 = \text{Me}$
 $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-Br-4}$



$R^2 = \text{Ph}$
 $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4}$



$R^2 = \text{Me}$
 $R^3 = \text{SiMe}_3$



Członkowie zespołu badawczego:



dr hab. Beata Dudziec, prof. UAM
Dr Monika Rzonsowska
Mgr Katarzyna Mituła
Mgr Julia Duszczał
Mgr Aleksandra Florkowska

Realizowane projekty:

SONATA 3 (2013 - 2016), OPUS 12 (2017 - 2021),
 ELUDIUM 14 (2018 - 2020), ETIUDA 8 (2020 - 2021)

Łącznie: 1.674 638 PLN

PATENTY: PAT.228312 (B1), 2018. Pat.234668 (B1), 2019. US 9,150,596 (B2), 2015

PUBLIKACJE:

Dalton Trans. **2014**, 43, 13201-13207; *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9387-9393; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 1044 -1055; *RSC Adv.* **2016**, 6, 10054-10063; *Dalton Trans.* **2016**, 45, 17187 – 17194; *Curr. Org. Chem.* **2017**, 28, 2794 – 2813; *New J. Chem.* **2017**, 41, 3290-3; *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10370-10373; *Chem Commun.* **2018**, 54, 4306-4309; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 45, 4905-4910; *ChemCatChem* **2019**, 11, 1086-1091; *Polymers*, **2019**, 11, 504, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 2657-2663; *Polymers* **2020**, 12, 1063; *Organometallics*, **2020**, 39, 74-79; *Materials* **2020**, 13, 4784;



Special Issue of „Materials”
***“Silsesquioxanes—Precursors to Functional Materials: Synthesis
and Applications — A Themed Issue to Honor
Professor Bogdan Marciniak on the Occasion of His 80th
Birthday”***

https://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/Silsesquioxane_Precursor_Funct_Mater_Synth_Appl

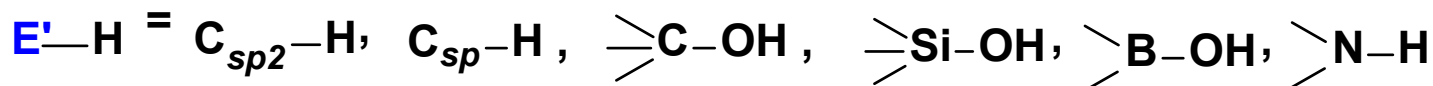
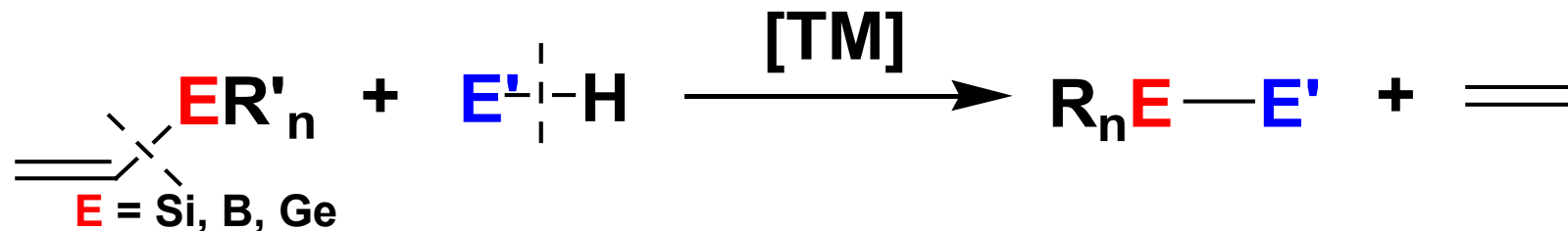
Guest Editor

Prof. UAM Beata Dudzic – UAM Poznań

Prof. Krzysztof Matyjaszewski – Carnegie Mellon, Pittsburgh, USA

Podsumowanie

Nowe reakcje katalityczne reakcja sprzężenia
winylometaloidów ze związkami zawierającymi wiązanie
węgiel-wodór i heteroatom-wodór

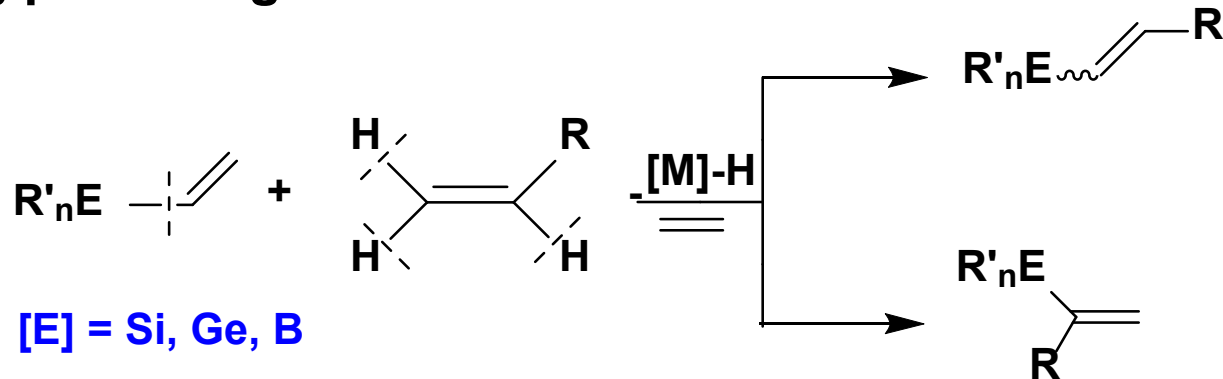


B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 943-952

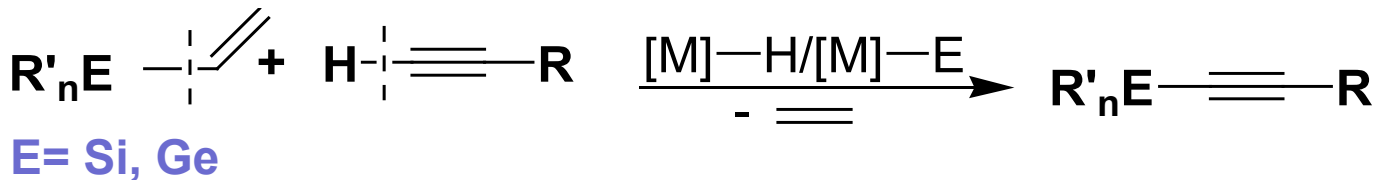
Metateza winylopodstawionych związków krzemu
i germanu z olefinami w obecności katalizatorów
Grubbsa

Nowe reakcje katalityczne

* Winylopodstawione związki **krzemu, germanu i boru** reagują stereo- i regioselektywnie z terminalnymi alkenami w obecności kompleksów metali (Ru, Rh, Ir, Co) zawierających lub generujących wiązanie M-H lub M-E wg poniższego równania:



* Winylopodstawione związki **krzemu i germanu** reagują selektywnie w analogicznych warunkach z terminalnymi alkinami



* Winylopodstawione **borany** ulegają kodimeryzacji z terminalnymi alkinami⁷⁴

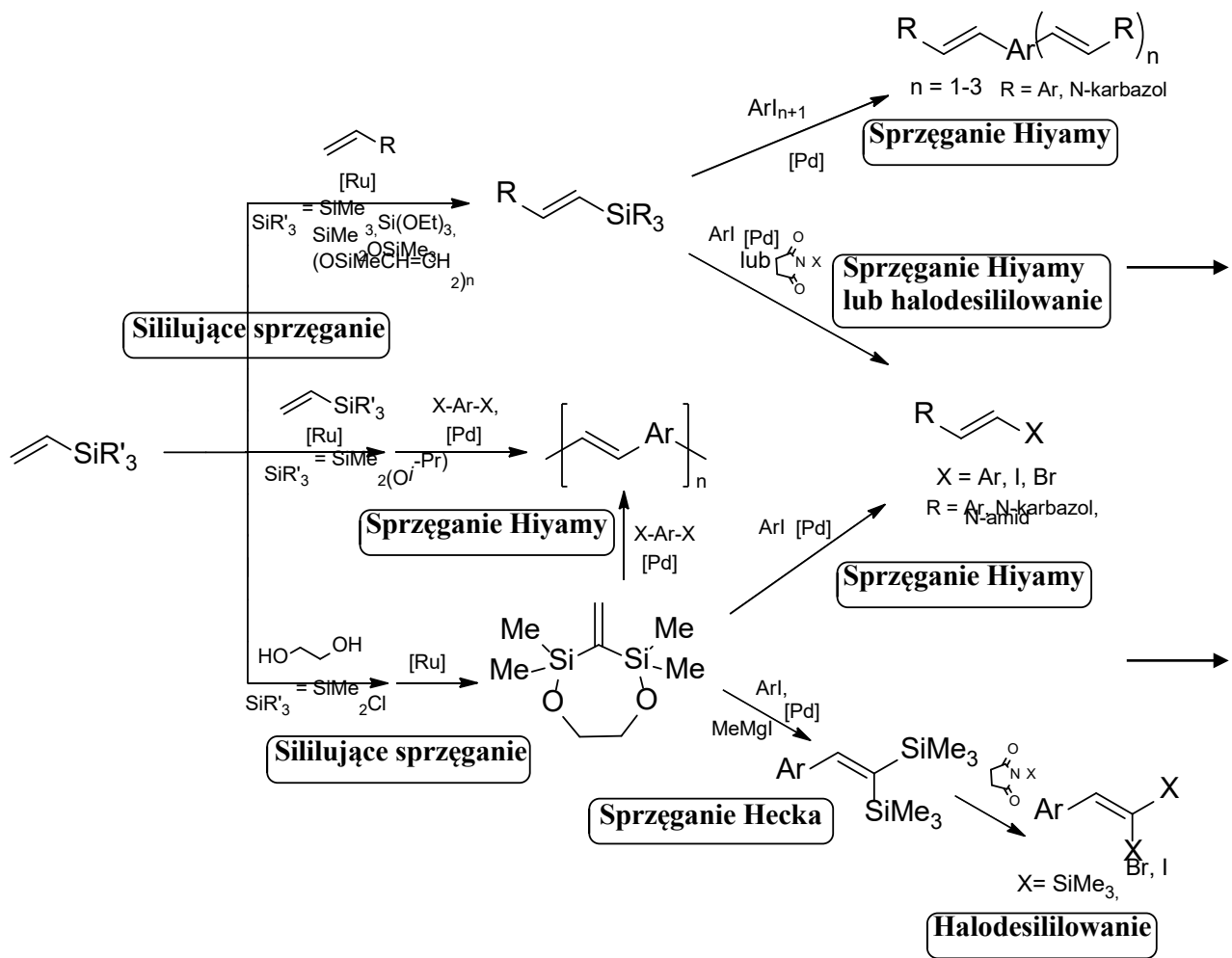
* Ta nowa katalityczna aktywacja wiązania =C-H (również \equiv C-H) oraz =C-E (sprzęganie, cyklizacja, polikondensacja) umożliwia opracowanie efektywnych metod regio- i stereoselektywnych syntez molekularnych i makromolekularnych winylopodstawionych związków metaloidoorganicznych, komplementarnych **do metatezy olefin i acetylenów**.

* Dotychczasowe wyniki badań katalitycznych nie tylko wiązań sp^2 -C-H i sp -C-H, ale także \equiv CO-H i \equiv SiO-H wskazują na rolę winylopodstawionych związków krzemu (germanu i boru) jako **akceptorów wodoru** co prowadzi do ogólnej metody ich sprzęgania (metalacji) z połączeniami zawierającymi wiązanie heteroatom – wodór.

* Terminalne alkiny ulegają reakcjom sprzęgania z halosilanami i halogermananami

O ile tworzenie lub rozerwanie wiązania TM-węgiel odgrywa decydującą rolę w katalizie związków organicznych, która okazała się kamieniem milowym w syntezie organicznej, reaktywność wiązania **TM-heteroatom decyduje o większości transformacji pochodnych** pierwiastków bloku *p* katalizowanych kompleksami metali przejściowych. Prowadzą one do selektywnych syntez wielu molekularnych i makromolekularnych związków hetero- i metaloorganicznych (tj. tworzących wiązanie węgiel-heteroatom). Te ostatnie z kolei **są istotnym etapem tandemowych (sekwencyjnych) reakcji katalitycznych prowadzących w konsekwencji do wysoce wydajnych i selektywnych syntez związków organicznych**

Zastosowanie sekwencyjnych reakcji silylującego sprzężenia i desilylowania w syntezie reagentów organicznych i nanomateriałów



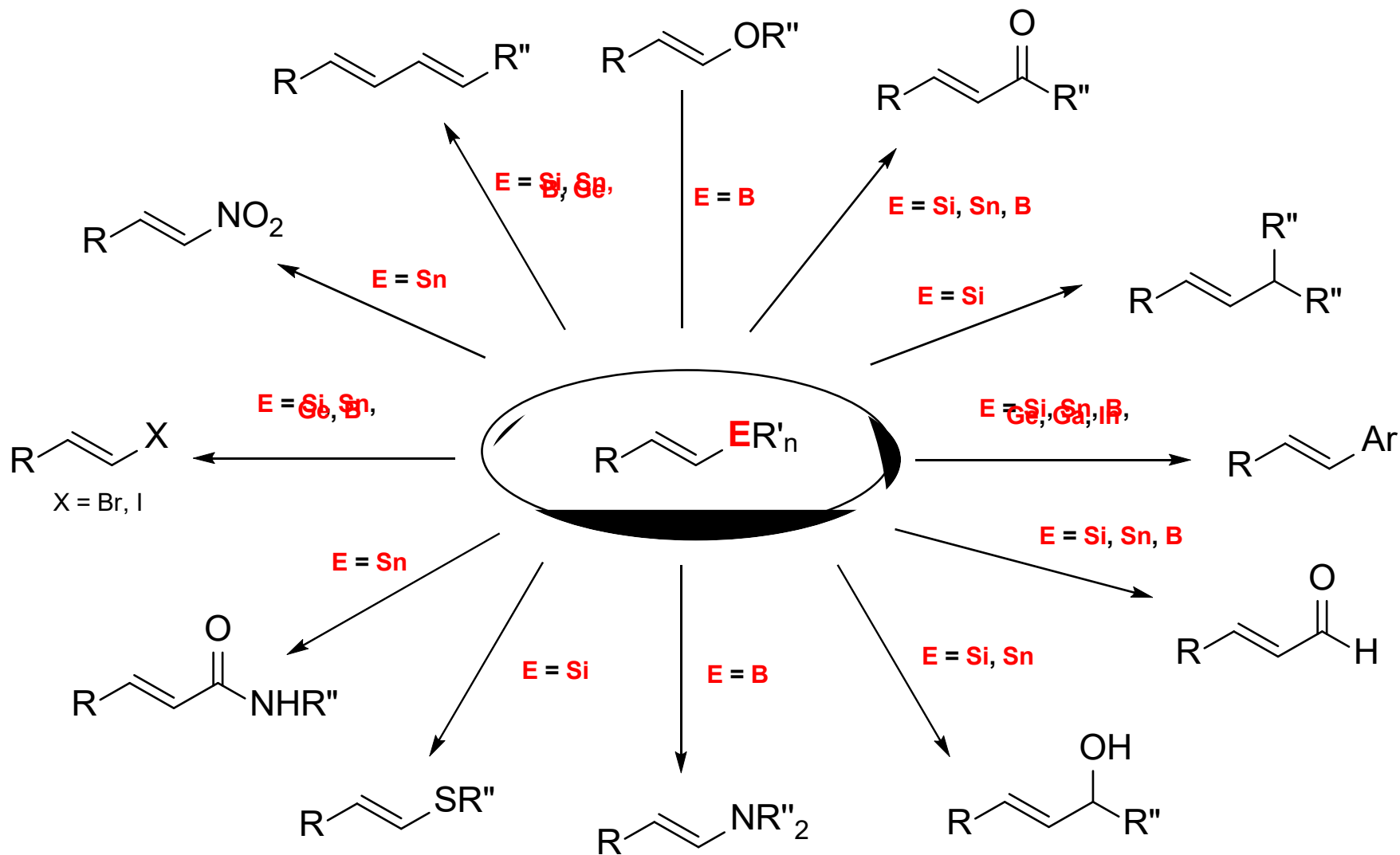
Nieliniowe materiały optyczne
 Polimery przewodzące
 Diody emitujące światło
 Baterie słoneczne
 Tranzystory organiczne
 Sondy fluorescencyjne

Materiały budulcowe w syntezie:

- produktów naturalnych,
- farmaceutyków,
- alkaloidów,
- fungicydów,
- barwników

Sekwencyjne procesy silylującego sprzężenia, sprzężenia Hecka i desilylowania (reakcje Hiyamy, jododesilylowania i bromodesilylowania) są cennym narzędziem w syntezie wysoce π -sprzężonych molekularnych i makromolekularnych związków organicznych

Zastosowanie odczynników metaloorganicznych w syntezie organicznej



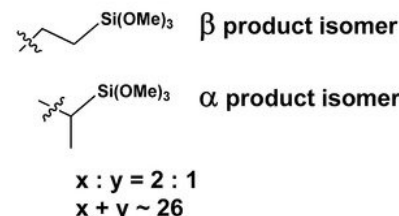
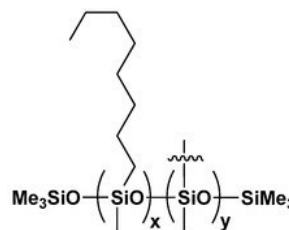
Zespół Hal Technologicznych CZT UAM, interdyscyplinarne badania w zakresie zastosowań związków krzemoorganicznych

Inżynieria materiałowa, inżynieria powierzchni

Hydrophobic and Anti-Icing Behavior of UV-Laser-Treated Polyester Resin-Based Gelcoats, R Kozera, Bartłomiej Przybyszewski, ZD Krawczyk, A Boczkowska, B Sztorch, RE E Przekop, RE Barbucha, Mateusz Tański, Xabier G Casas, Ana Borrás December 2020, **Processes**, 8;12;1642 **IF=2.75**,
Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa

Hybrid Modification of Unsaturated Polyester Resins to Obtain Hydro- and Icephobic Properties, R Kozera, Bartłomiej Przybyszewski, Katarzyna Żołyńska, Anna Boczkowska, B Sztorch, RE E Przekop, December 2020, 8,12,1635, **Processes** ; **IF=2.75** Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa

Współpraca
Politechnika Warszawska



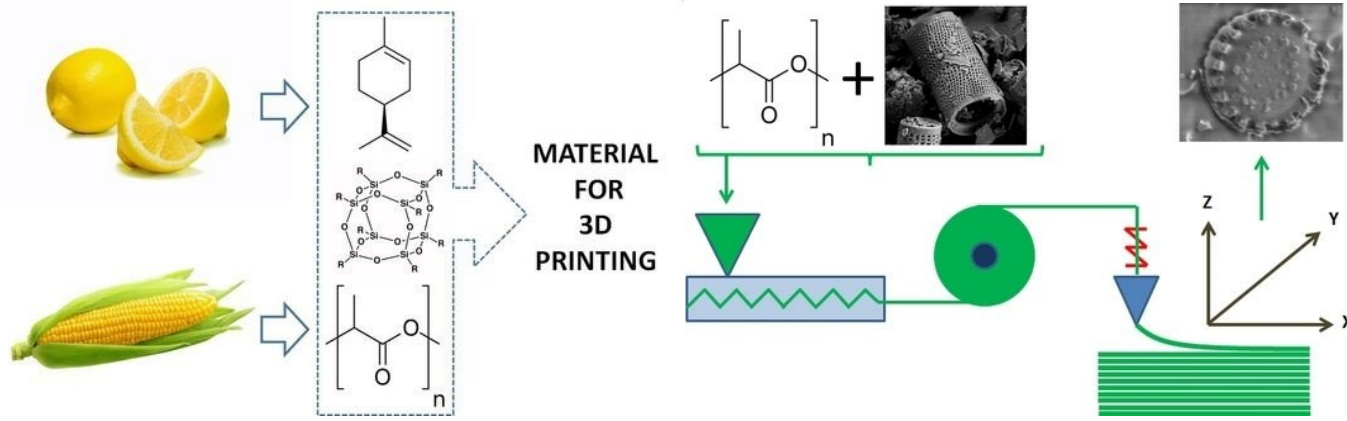
Inżynieria materiałowa, druk 3D, kompozyty, polimery, biomateriały

Limonene Derivative of Spherosilicate as a Polylactide Modifier for Applications in 3D Printing Technology, D Brząkański, B Sztorch, Miłosz Frydrych, Daria Pakuła, Kamil Dydek, R Kozera, Anna Boczkowska, Bogdan Marciniak, RE E Przekop, December 2020, **Molecules** 25,24,5882; **IF=3.098** Dyscyplina : Chemia

Biogenic Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing, Marta Dobrosielska, RE Edward Przekop, B Sztorch, D Brząkański, Izabela Zgłobicka, Magdalena Łępicka, Romuald Dobosz, Krzysztof Jan Kurzydłowski, October 2020, **Materials**,13,20,4632;; **IF= 3.057**, Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa



Współpraca
Politechnika Warszawska,
Politechnika Białostocka



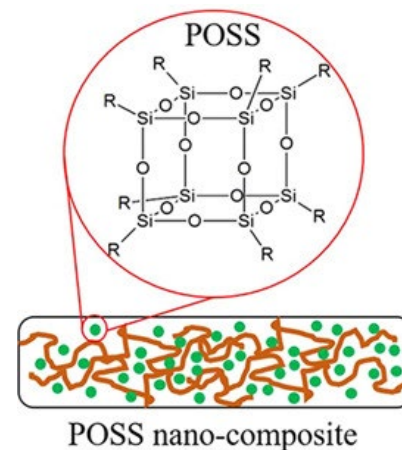
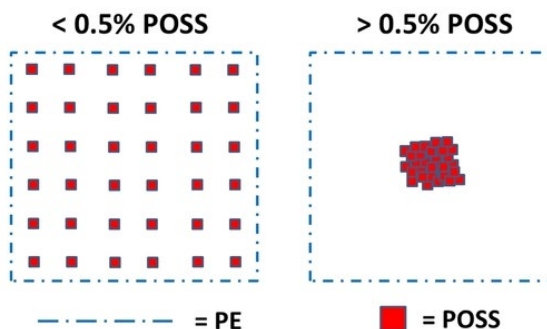
Zespół Hal Technologicznych CZT UAM, interdyscyplinarne badania w zakresie zastosowań związków krzemoorganicznych

Kompozyty polimerowe

Silsesquioxane Derivatives as Functional Additives for Preparation of Polyethylene-Based Composites: A Case of Trisilanol Melt-Condensation, D Brząkałski, RE Przekop, B Sztorch, P Jakubowska, M Jałbrzykowski, B Marciniak October 2020, **Polymers** 12,10,2269, ; IF=3.54 **Dyscyplina : Chemia**

Highly bulky spherosilicates as functional additives for polyethylene processing—Influence on mechanical and thermal properties, D Brząkałski, RE Przekop, M Dobrosielska, B Sztorch, P Marciniak, B Marciniak, May 2020, **Polymer Composites** ; IF =2.082 **Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa**

Współpraca –
Politechnika Białostocka



Trybologia, druk 3D, inżynieria materiałowa

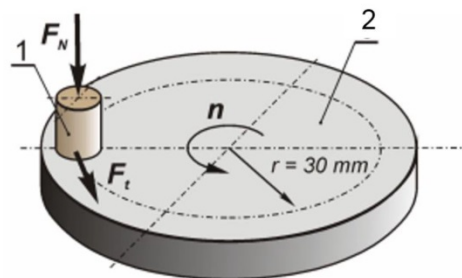
Graphite Modified Polylactide (PLA) for 3D Printed (FDM/FFF) Sliding Elements, RE Przekop, M Kujawa, W Pawlak, M Dobrosielska, B Sztorch, W Wieleba June 2020, **Polymers** 12,6,1250 ; IF=3.54 **Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa**

On the tribological properties of polyacitide (PLA) applied in 3D printing technology, W Pawlak, P Kowalewski, RE Przekop, March 2020, **Tribologia** ; **Dyscyplina : Inżynieria Materiałowa**



Współpraca
Politechnika Wroclawska

Politechnika
Wroclawska



(a)



(b)

Chemical Reviews

Inorganometallics and catalysis

AUTHORS: Bogdan Marciniec, Cezary Pietraszuk, Piotr Pawluć,
Hieronim Maciejewski

The following processes are planned to be discussed in the review.

- Addition of metalloid-hydrogen bond to unsaturated compounds (hydrosilylation, hydrostannylation, hydrogermylation, hydroboration)
- Addition of metalloid-metalloid bond to unsaturated compounds (bis-silylation, bis-germylation, bis-stannylation, bis-borylation)
- Activation of C-H bond via dehydrogenative coupling of arenes, alkenes and alkynes with hydrometalloids (silylation, germylation, borylation)
- Dehydrocoupling of hydrometalloids
- Trans-metallation – activation of $=C(sp^2)-H$ and $(sp)C-H$ bonds as well as heteroatom (O, N)-H bonds with vinylmetalloids.

Podziękowania

Prof. dr hab. Hieronim Maciejewski
Prof. dr hab. Cezary Pietraszuk
Prof. dr hab. Piotr Pawluć
Prof. UAM dr hab. Jędrzej Walkowiak
Prof. UAM dr hab. Beata Dudzic
Prof. UAM dr hab. Ireneusz Kownacki
Prof. UAM dr hab. Robert Przekop
Prof. UAM dr hab. Patrycja Żak
Prof. UAM dr hab. Mariusz Majchrzak
Prof. UAM dr hab. Grzegorz Hreczycho
Dr Karol Szubert
Dr Szymon Rogalski
Dr Michał Dutkiewicz

Dr Monika Ludwiczak
Dr hab. Wiesław Prukala
Dr Krystian Posala
Dr Agnieszka Kownacka
Dr Adrian Franczyk
Dr Dawid Frąckowiak
Dr Monika Rzonsowska
Dr Jadwiga Pyziak
Dr Justyna Szudkowska-Frątczak
Dr Mariusz Szotyga
Dr Magdalena Grzelak
Dr Rafał Januszewski
Dr Bogna Sztorch

Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii UAM, Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, Projekty badawcze NCN UMO-2011/02/A/ST5/0472; „Opus 4” DEC-2012/07/B/ST5/03042, Projekt rozwojowy N R05 0005 04, PO IG 01.03.01-173/09-04, Dow Corning Corp., INNOTECH-K1/IN1/15/156000/NCBR/12, PBS3/A1/16/2015, OPUS 14, UMO-2017/27/B/ST5/00149

Współpraca

Prof. B. Marciniak, Prof. R. Fiedorow, Prof. Maciej Kubicki – UAM Poznan ; Prof. M. Potrzebowski CBMM Lodz; Prof. M. Zaidlewicz –UMK Toruń, Prof. T.Sterzyński, Prof. T.Jesionowski, Prof.K.Pielichowski, Prof. M.Zaborski, PIW „UNISIL”, PPN-T Poznań, Prof. K. Czaja – Uniwersytet Opolski
Prof. A. Noels i Prof. A. Demonceau - University of Liege, Prof. H. Fischer - University of Konstanz, Prof. K. Wagener - University of Florida, Gainesville



Dziękuję za uwagę!