



Mgr Ewelina Klimek

Rozprawa doktorska

**„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów
procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”**

„Application of cobalt complexes as efficient catalysts in the coupling
reactions of organosilicon compounds”

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych

w czasopismach naukowych

Promotor

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho

Poznań 2025

Pragnę serdecznie podziękować

Prof. dr hab. Grzegorzowi Hreczycho
*za nieocenione wsparcie naukowe, inspirujące
wskazówki oraz okazaną życzliwość, cierpliwość
i stworzenie przyjaznej, motywującej atmosfery.*

Z całego serca dziękuję

Mojemu Mężowi Igorowi
*za niezmiennie dodawanie mi otuchy, wiarę
w moje możliwości oraz pomoc na każdym
etapie drogi do realizacji moich celów*

Wyrazy wdzięczności kieruję również do

Moich Rodziców i Sióstr
*za nieustające wsparcie, wyrozumiałość
i ogrom cierpliwości.*

Serdeczne podziękowania dla

Zespołu Chemii i Technologii Związków Krzemu:

Dr hab. Krzysztofa Kucińskiego, Prof. UAM

Dr Hanny Stachowiak-Dłużyńskiej

Dr Dariusza Lewandowskiego

Mgr Konstancji Broniarz

Mgr Marcina Gruszczyńskiego

Narodowego Centrum Nauki

*za dofinansowanie badań w ramach programu
SONATA BIS 8 (UMO- 2018/30/E/ST5/00045).*

Spis treści

Życiorys naukowy	6
Lista publikacji	8
Streszczenie w języku polskim.....	10
Streszczenie w języku angielskim	11
Skróty	12
Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską	13
1. Wstęp literaturowy.....	13
1.1 Wprowadzenie ogólne.....	13
1.2 Metody otrzymywania oraz zastosowanie siloksanów, alkoksylanów i silazanów	14
1.3 Dehydrogenujące sprzężanie silanów	16
1.3.1 Synteza siloksanów oraz alkoksylanów na drodze procesu dehydrogenującego sprzężania.....	17
1.3.1.1 Synteza alkoksylanów oraz siloksanów z wykorzystaniem katalizatorów opartych o metale pierwszego szeregu bloku d.	17
1.3.2 Synteza silazanów na drodze procesu dehydrogenującego sprzężania.....	26
1.3.2.1 Synteza silazanów z wykorzystaniem katalizatorów opartych o metale bloku d.	26
1.3.3 Podsumowanie	30
2. Cel pracy	31
3. Omówienie wyników badań własnych	32
3.1 Dehydrogenujące sprzężanie silanów z alkoholami	35
3.2 Dehydrogenujące sprzężanie silanów z silanolami.	40
3.3 Dehydrogenujące sprzężanie silanów z aminami.....	49
3.4 Dehydrogenujące sprzężanie silanów z silanolami, alkoholami oraz aminami z wykorzystaniem kompleksów kobaltu typu salen	57
4. Wnioski.....	64
Bibliografia.....	66

Życiorys naukowy

A. Dane personalne i teleadresowe:

Imię i nazwisko: Ewelina Klimek
Tytuł naukowy: magister
Data i miejsce urodzenia: 17.01.1997, Turek
Adres: ul. Św. Leonarda 6B/2, 60-654 Poznań
Email: ewesza1@amu.edu.pl

B. Przebieg wykształcenia

Studia doktoranckie: Szkoła Nauk Ścisłych, Wydział Chemii, UAM w Poznaniu od 2021

Studia magisterskie: Wydział Chemii, UAM w Poznaniu 2019-2021
(specjalność: analityka chemiczna)

Studia licencjackie: Wydział Chemii, UAM w Poznaniu 2016-2019
(specjalność: synteza i analiza chemiczna)

C. Udział w projektach naukowych

1. Numer projektu: UMO-2018/30/E/ST5/00045

Tytuł projektu: „Zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu w syntezie związków metaloidoorganicznych”

Okres uczestnictwa: 2019-2023
Funkcja: wykonawca

2. Numer projektu: Minigrant doktorancki nr 054/13/SNŚ/0018, ID-UB UAM

Tytuł projektu: „Synteza siloksanów z wykorzystaniem kompleksów kobaltu oparta na procesie dehydrogenującego sprzęgania”

Okres uczestnictwa: 2022 – 2023
Funkcja: kierownik

D. Udział w konferencjach naukowych

1. Data i miejsce konferencji: 05.10.2022-06.10.2022, Poznań, Polska

Nazwa konferencji: 30 Colloquy on Organometallic Chemistry for Catalysis

Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa

Typ wystąpienia: wystąpienie ustne

Tytuł wystąpienia: „Synthesis of alkoxysilanes by dehydrogenative coupling process using cobalt pincer compounds”

2. Data i miejsce konferencji: 10.07.2023-12.07.2023, Montpellier, Francja

Nazwa konferencji: 10th European Silicon Days

Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa

Typ wystąpienia: plakat

Tytuł wystąpienia: „Efficiency method for the synthesis of silyl ethers using cobalt complexes”

3. Data i miejsce konferencji: 28.08.2023-31.08.2023, Montpellier, Francja

Nazwa konferencji: *2nd French-Polish Chemistry Congress*

Zasięg konferencji: *konferencja międzynarodowa*

Typ wystąpienia: *plakat*

Tytuł wystąpienia: „*Highly selective synthesis of siloxanes catalyzed by cobalt complexes*”

4. Data i miejsce konferencji: 11.09.2023-13.09.2023, Bayreuth, Niemcy

Nazwa konferencji: *31st Colloquy on Organometallic Chemistry for Catalysis*

Zasięg konferencji: *konferencja międzynarodowa*

Typ wystąpienia: *plakat*

Tytuł wystąpienia: „*Cobalt-catalyzed synthesis of functionalized siloxanes and silsesquioxanes*”

5. Data i miejsce konferencji: 29.05.2024-31.05.2024, Alicante, Hiszpania

Nazwa konferencji: *XV International School on Organometallic Chemistry „Marcial Moreno Manas”*

Zasięg konferencji: *konferencja międzynarodowa*

Typ wystąpienia: *plakat*

Tytuł wystąpienia: „*Efficient Synthesis of Siloxanes via Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-coupling of Silanols and Hydrosilanes*”

6. Data i miejsce konferencji: 15.06.2025-19.06.2025, Gargnano, Włochy

Nazwa konferencji: *XLIX “A. Corbella” International Summer School on Organic Synthesis - ISOS 2025*

Zasięg konferencji: *konferencja międzynarodowa*

Typ wystąpienia: *plakat*

Tytuł wystąpienia: „*Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Coupling: A Sustainable Route to Siloxanes, Silyl Ethers, and Aminosilanes*”

Lista publikacji

A. Lista publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe, o którym mowa w art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, rozprawę doktorską pt. „Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzężania związków krzemoorganicznych”:

1. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Synthesis of Silyl Ethers via Cross-Dehydrogenative Coupling Between Alcohols and Hydrosilanes*

Green Chemistry Letters and Reviews, **2022**, 15, 757-764

(IF = 5,1/6,6/7,0; punkty MNiSW= 70)

2. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes*

Journal of Catalysis, **2023**, 423, 1-9

(IF = 6,5/6,5/6,8; punkty MNiSW = 140)

3. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis*

ChemCatChem **2024**, 16, e202400143

(IF = 3,9/3,9/4,2; punkty MNiSW = 100)

4. **E. Szafoni**, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*

Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

(IF= 4,2/4,2/4,1; punkty MNiSW= 200)

*Impact factor (IF) publikacji naukowych podano: bieżący/w roku publikacji/pięćoletni
Punkty ministerialne za publikacje naukowe podano wartość bieżącą.*

Sumaryczny wskaźnik IF: 19,7/21,2/22,1

Średni wskaźnik IF za publikację: 4,92/4,24/5,52

Sumaryczna liczba punktów MNiSW: 510

Średnia liczba punktów MNiSW za publikację: 127,5

B. Lista pozostałych publikacji doktoranta:

5. H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński, K. Broniarz, **E. Szafoni**, M. Gruszczyński, D. Lewandowski, G. Consiglio, G. Hreczycho, *Access to germasiloxanes and alkynylgermanes mediated by earth-abundant species*

Scientific Reports, **2023**, 13, 5618

(IF = 3,8/3,8/4,3; punkty MNiSW = 140)

Całkowity dorobek doktoranta na dzień 04.12.2025

Liczba publikacji: 5

Sumaryczny wskaźnik IF: 23,5/25,0/26,4

Średni wskaźnik IF za publikację: 4,7/5,0/5,2

Sumaryczna liczba punktów MNiSW: 650

Średnia liczba punktów MNiSW za publikację: 130

Streszczenie w języku polskim

Celem rozprawy doktorskiej pt. „Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemoorganicznych” było opracowanie nowych, selektywnych i wydajnych metod syntezy związków krzemoorganicznych – w szczególności siloksanów, alkoksylanów oraz silazanów – opartych na reakcjach dehydrogenującego sprzęgania katalizowanych kompleksami kobaltu. Głównym założeniem pracy było wykorzystanie tanich, nietoksycznych i łatwo dostępnych związków koordynacyjnych kobaltu jako alternatywy dla tradycyjnych katalizatorów zawierających metale szlachetne.

Na podstawie analizy dotychczasowej literatury postawiono hipotezę, że odpowiedni dobór kompleksów kobaltu oraz warunków reakcji umożliwi uzyskanie pożądaných produktów sprzęgania przy jednoczesnym ograniczeniu powstawania produktów ubocznych. W toku badań opracowano i szczegółowo przebadano dwie klasy kompleksów kobaltu – pincerowe układy typu PNP oparte na szkielecie triazyny oraz kompleksy oparte na ligandach typu salen. Obie grupy wykazały wysoką aktywność i selektywność katalityczną w procesach sprzęgania, umożliwiając wydajną syntezę szerokiego zakresu związków krzemoorganicznych w łagodnych, przyjaznych środowisku warunkach reakcji, zgodnych z zasadami zielonej chemii.

Rozprawa obejmuje cykl czterech publikacji naukowych (**P1–P4**). Pierwsza z nich (**P1**) dotyczy reakcji katalitycznego sprzęgania alkoholi z wodorosilanami, prowadzącej do powstawania eterów silylowych w obecności pincerowych kompleksów kobaltu. Opracowany układ umożliwił funkcjonalizację szerokiego spektrum substratów alifatycznych i aromatycznych, z wysoką selektywnością oraz bez konieczności stosowania zewnętrznych aktywatorów. Druga publikacja (**P2**) opisuje szereg reakcji pomiędzy różnymi wodorosilanami a silanolami, które pozwalają na kontrolowane tworzenie układu wiązań Si–O–Si (w tym również złożonych struktur zawierających silseskwioxany), z wysoką wydajnością procesu. Trzecia praca (**P3**) koncentruje się na transformacji odpowiednich silanów do silazanów (aminosilanów) na drodze reakcji z aminami, którą prowadzono bez dodatkowych aktywatorów dla stosowanych prekatalizatorów. W rezultacie wykazano, że katalizatory kobaltu typu pincer cechuje wysoka selektywność w kierunku tworzenia mono- i/lub disilazanów. Czwarta publikacja (**P4**) przedstawia zastosowanie kompleksów kobaltu typu salen jako efektywnych katalizatorów w reakcjach sprzęgania silanów z alkoholami, silanolami i aminami, co pozwoliło na opracowanie uniwersalnej platformy katalitycznej umożliwiającej otrzymywanie związków zawierających wiązania Si–O i Si–N w jednym układzie reakcyjnym.

Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką aktywność, selektywność i stabilność katalityczną zastosowanych związków koordynacyjnych kobaltu, co znacząco zwiększa potencjał aplikacyjny proponowanych metod. Wszystkie otrzymane produkty zostały dokładnie scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F), spektrometrii mas oraz innych technik analitycznych, co jednoznacznie potwierdziło ich strukturę i czystość.

Opracowane procedury katalityczne dehydrogenującego sprzęgania doskonale wpisują się w koncepcję zrównoważonej i przyjaznej środowisku chemii, oferując alternatywę dla tradycyjnych układów opartych na metalach szlachetnych. Wyniki badań poszerzają wiedzę z zakresu chemii kompleksów kobaltu i stanowią solidną podstawę dla dalszego rozwoju zielonych metod syntezy związków krzemoorganicznych o istotnym znaczeniu przemysłowym i materiałowym.

Streszczenie w języku angielskim

The aim of the doctoral dissertation titled „*Application of cobalt complexes as efficient catalysts in the coupling reactions of organosilicon compounds*” was to develop new, selective and efficient methods for the synthesis of organosilicon compounds – in particular siloxanes, alkoxysilanes and silazanes – based on dehydrogenative coupling reactions catalyzed by cobalt complexes. The main assumption of the work was to use inexpensive, non-toxic and easily available cobalt coordination compounds as an alternative to traditional catalysts containing noble metals.

Based on the analysis of the literature, a hypothesis was formulated that the appropriate selection of cobalt complexes and reaction conditions would make it possible to obtain the desired coupling products while limiting the formation of by-products. During the research, two classes of cobalt complexes were developed and thoroughly studied – pincer PNP systems based on a triazine backbone and complexes based on salen-type ligands. Both groups showed high catalytic activity and selectivity in coupling processes, enabling the efficient synthesis of a wide range of organosilicon compounds under mild, environmentally friendly reaction conditions consistent with the principles of green chemistry.

The dissertation includes a series of four scientific publications (**P1–P4**). The first of them (**P1**) concerns the catalytic coupling of alcohols with hydrosilanes, leading to the formation of silyl ethers in the presence of cobalt pincer complexes. The developed system enabled the functionalization of a wide range of aliphatic and aromatic substrates, with high selectivity and without the need for external activators. The second publication (**P2**) describes a series of reactions between various hydrosilanes and silanols, which allow controlled formation of Si–O–Si bonds (including complex structures containing silsesquioxanes) with high process efficiency. The third work (**P3**) focuses on the transformation of suitable silanes into silazanes (aminosilanes) through reactions with amines, carried out without additional activators for the precatalysts used. As a result, it was shown that cobalt pincer catalysts exhibit high selectivity toward the formation of mono- and/or disilazanes. The fourth publication (**P4**) presents the use of salen-type cobalt complexes as efficient catalysts in coupling reactions of silanes with alcohols, silanols and amines, which made it possible to develop a universal catalytic platform for obtaining compounds containing Si–O and Si–N bonds within one reaction system.

The obtained results confirmed the high activity, selectivity and catalytic stability of the applied cobalt coordination compounds, which significantly increases the application potential of the proposed methods. All obtained products were thoroughly characterized using NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F), mass spectrometry and other analytical techniques, which clearly confirmed their structure and purity.

The developed catalytic dehydrogenative coupling procedures fit perfectly into the concept of sustainable and environmentally friendly chemistry, offering a real alternative to traditional noble-metal-based systems. The research results expand the knowledge in the field of cobalt complex chemistry and provide a solid basis for the further development of green methods for the synthesis of organosilicon compounds of significant industrial and material importance.

Skróty

Me	metyl
Et	etyl
<i>n</i> -Pr	n-propyl
<i>i</i> -Pr	izopropyl
<i>n</i> -Bu	n-butyl
<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
<i>i</i> -Bu	izobutyl
<i>n</i> -Hp	n-heptyl
<i>n</i> -Oc	n-oktyl
<i>n</i> -Hex	n-heksyl
Cy	cykloheksyl
Ph	fenyl
Bn	benzyl
Ar	aryl
Alk	alkil
<i>p</i> -Tol	4-metylofenylo
TMS	trimetylosililo
acac	acetyloaceton
py	pirydyna
ACN	acetonitryl
THF	tetrahydrofuran
2-MeTHF	2-metylotetrahydrofuran
DMF	dimetyloformamid
Bpin	ester kwasu 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaboronowego
KHMDS	bis(trimetylosililo)amidek potasu
TEMPO	2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksy
POSS	poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”

1. Wstęp literaturowy

1.1 Wprowadzenie ogólne

Chemia związków krzemu stanowi dynamicznie rozwijającą się dziedzinę nauk chemicznych, która obejmuje zarówno podstawowe badania nad właściwościami związków krzemooorganicznych oraz ich zastosowaniami w przemyśle i technologii.^[1] Krzem to drugi pod względem rozpowszechnienia pierwiastek w skorupie ziemskiej. Pomimo położenia w grupie węglowców, krzem oraz jego związki charakteryzują się nierzadko odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi z większego promienia atomowego, mniejszej elektroujemności oraz obecności orbitali d. Do kluczowych związków krzemu zaliczamy karbosilany zawierające wiązania Si–C, siloksany (oraz alkoksosilany), w których występują wiązania Si–O oraz halosilany o wzorze R_3Si-X (gdzie $X = F, Cl, Br, \text{ oraz } I$). Razem stanowią jedną z najczęściej badanych grup związków chemicznych, zaraz po klasycznych związkach organicznych, ciesząc się dużym zainteresowaniem w wielu dziedzinach chemii.^[2]

Spośród wielu przemian chemicznych w których uczestniczą związki krzemu, szczególne miejsce zajmuje reakcja dehydrogenującego sprzęgania.^[2] Proces ten polega na katalitycznym tworzeniu nowych wiązań między silanami zawierającymi wiązania Si–H, a nukleofilami takimi jak alkohole, silanole czy aminy, przy jednoczesnym uwolnieniu cząsteczki wodoru. Procesy dehydrogenującego sprzęgania często przebiegają w łagodnych warunkach, przy użyciu katalizatorów metali przejściowych. Są one szczególnie atrakcyjne, gdyż umożliwiają kontrolowanie chemoselektywności reakcji, zwiększając tym samym znaczenie całego procesu.^[3]

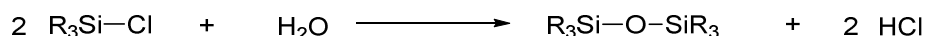
Powstające w ten sposób związki krzemooorganiczne posiadają szerokie spektrum zastosowań. W przemyśle materiałowym są wykorzystywane do produkcji żywic silikonowych, elastomerów oraz powłok ochronnych o wysokiej odporności chemicznej, jak i termicznej. W chemii materiałowej związki te odgrywają istotną rolę jako prekursorzy nanomateriałów i funkcjonalnych powierzchni. Dodatkowo, ich właściwości biologiczne sprawiają, że coraz częściej bada się ich potencjalne zastosowania w medycynie, np. jako składniki systemów dostarczania leków czy bioaktywne powłoki implantów. W elektronice krzem pełni rolę materiału półprzewodnikowego, a jego nieorganiczne związki, takie jak tlenek krzemu(IV), są wykorzystywane jako dielektryki.^[4] Dzięki możliwości precyzyjnego modyfikowania ich struktury chemicznej, można dostosować ich właściwości do konkretnych potrzeb aplikacyjnych.^[5–10]

Chemia związków metaloidoorganicznych, w tym związków krzemu, to obecnie jedna z najszybciej rozwijających się gałęzi chemii. Trwają intensywne badania nad opracowaniem nowych, bardziej wydajnych, selektywnych i ekologicznych metod syntezy, które pozwoliłyby jeszcze szerzej wykorzystać potencjał tych związków.^[11,12] Szczególnym zainteresowaniem cieszy się rozwój metod nie wymagających użycia rozpuszczalników oraz tych wykorzystujących katalizatory metali powszechnie występujących w naturze. Dodatkowo, coraz większy nacisk kładzie się na badania dotyczące mechanizmów reakcji, co umożliwi lepsze poznanie natury danego procesu, a w rezultacie skuteczniejszą kontrolę selektywności danej reakcji chemicznej. Podsumowując, tak ukierunkowany rozwój chemii krzemu pozwala zwiększać jej znaczenie w tworzeniu innowacyjnych technologii przyszłości.^[13]

1.2 Metody otrzymywania oraz zastosowanie siloksanów, alkoksylanów i silazanów

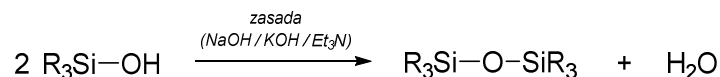
Siloksany stanowią ważną grupę związków chemicznych zawierających powtarzające się jednostki strukturalne o ogólnym wzorze $(R_2SiO)_n$, gdzie R oznacza grupy organiczne, takie jak alkilowe (np. $-CH_3$, $-C_2H_5$) lub arylowe (np. $-C_6H_5$).^[14] Podstawowym elementem budulcowym struktury tych związków jest mostek tlenowy łączący dwa atomy krzemu, który tworzy charakterystyczne wiązanie krzem-tlen-krzem (Si-O-Si).^[15] Struktura siloksanów może przyjmować formę liniową, cykliczną lub przestrzenną, w zależności od długości łańcucha, stopnia rozgałęzienia oraz rodzaju podstawników związanych z atomem krzemu.^[14,16] Ich właściwości fizykochemiczne w dużej mierze determinowane są przez budowę szkieletu oraz charakter grup organicznych przyłączonych do krzemu.^[17,18] Mogą one przyjmować postać cieczy, żywicy, gumy lub elastomerów co można kontrolować poprzez wspomnianą wcześniej długość oraz ilość rozgałęzień łańcucha polimerowego oraz rodzaj grup pobocznych.^[18]

Jedną z najstarszych i najczęściej stosowanych metod laboratoryjnych i przemysłowych otrzymywania siloksanów to reakcja, która polega na hydrolizie i kondensacji chlorosilanów (Rys. 1).^[19-21]



Rys.1 Klasyczna metoda otrzymywania siloksanów.

Siloksany można również efektywnie otrzymywać w wyniku reakcji kondensacji związków krzemu zawierających grupy $-SiOH$, prowadzonej w obecności katalizatorów zasadowych, takich jak NaOH, KOH, aminy organiczne, węglany metali alkalicznych lub silne zasady organiczne (Rys. 2).^[22-29]



Rys.2 Otrzymywanie siloksanów w reakcji kondensacji silanoli.

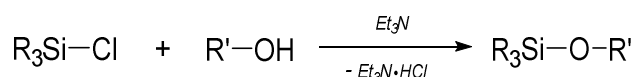
Cykliczne oligosiloksany są często stosowanymi monomerami/substratami do syntezy liniowych lub usieciowanych siloksanów w procesach polimeryzacji kationowej lub anionowej. Za pomocą tych reakcji możemy uzyskać siloksany o kontrolowanej długości łańcucha oraz strukturze, co będzie determinowało ich unikalne właściwości.^[30]

Związki krzemoorganiczne zawierające wiązania Si-O-Si cechują się wysoką odpornością termiczną i chemiczną, mają również właściwości hydrofobowe. Głównym czynnikiem determinującym ich stabilność termiczną jest wysoka energia wiązania Si-O, co przewyższa wartość energii wiązań C-C oraz C-O. Ponadto, atom krzemu posiada dostępne orbitale d, które umożliwiają interakcje z nukleofilami, ułatwiając funkcjonalizację struktury siloksanowej poprzez podstawienie grup funkcyjnych.^[31] Siloksany stanowią podstawę do syntezy silikonów – polimerów wykorzystywanych szeroko w przemyśle chemicznym, elektronicznym, budowlanym, kosmetycznym oraz w medycynie, gdzie stosowane są m.in. jako materiały implantacyjne, składniki opatrunków, powłoki biomedyczne oraz elastyczne materiały o wysokiej biogodności.^[32] Ich właściwości fizykochemiczne można w szerokim zakresie modyfikować, co czyni je niezwykle wszechstronnymi materiałami do zastosowań technologicznych i biomedycznych.^[33-36]

Alkoksylany to zazwyczaj bezbarwne, lotne ciecze, które są jedną z kluczowych grup związków w chemii krzemu o ogólnym wzorze $R-O-SiR_2$.^[37] Związki te cechują się zdecydowanie większą reaktywnością w stosunku do wspomnianych wcześniej siloksanów.^[38] Obecność grup

alkoksylowych w strukturze tych związków powoduje, że łatwo ulegają one reakcji hydrolizy, co ułatwia podstawianie innych pochodnych siloksanowych.^[39] Ich budowa umożliwia tworzenie sieci krzemionkowych bez potrzeby użycia wysokich temperatur i ciśnień. Związki te zostały wykorzystane w rozwoju technologii sol-gel, a także w chemicznej funkcjonalizacji powierzchni materiałów, które przeprowadzono zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. W minionych latach zaobserwowano szczególne zainteresowanie funkcjonalizowanymi alkoksycilanami, które mogą zawierać w swojej strukturze aktywne grupy, takie jak aminowe czy epoksydowe, co pozwala na zastosowanie ich w reakcjach biokoniugacji, inżynierii powierzchni czy w konstrukcji układów hybrydowych.^[40] Dzięki wysokiej reaktywności są w stanie tworzyć trwale związane warstwy na powierzchniach, takich jak szkło, metal czy tworzywa sztuczne.^[41]

Jedną z najbardziej popularnych i najczęściej stosowanych metod otrzymywania alkoksycilanów jest reakcja chlorosilanów z alkoholami w warunkach bezwodnych. Jednak powstający w niej kwas solny wymaga użycia zasadowych akceptorów takich jak trzeciorzędowe aminy, które pozwolą go związać w postaci czwartorzędowej soli amoniowej (Rys. 3).^[42,43]

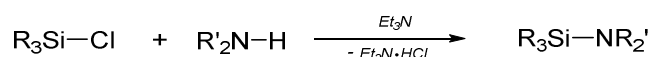


Rys.3 Reakcja otrzymywania alkoksycilanów.

Alkoksycilany stanowią istotną grupę związków o szerokim zakresie zastosowań, wynikającym z ich zdolności do tworzenia trwałych powłok oraz struktur tlenkowych w procesach hydrolizy i kondensacji. Dzięki możliwości wykorzystania ich jako prekursorów w chemii sol-gel oraz modyfikatorów powierzchni, związki te odgrywają kluczową rolę w nowoczesnej chemii materiałów i inżynierii zaawansowanych technologii.^[44-49]

Silazany (aminosilany) to grupa związków chemicznych zawierających w swojej strukturze wiązanie krzem–azot. Mogą one występować w postaci prostych cząsteczek zwanych monosilazanami, które posiadają jedno wiązanie Si–N, disilazany zawierające grupę Si–N–Si oraz jako bardziej złożone polisilazany, w których wiązania krzem–azot powtarzają się naprzemiennie.^[50] Długość i energia wiązań Si–N jest porównywalna do wiązań Si–O, dzięki czemu wykazują wysoką trwałość termiczną.^[51] Jest ono jednak dużo bardziej podatne na hydrolizę (zarówno w warunkach kwasowych jak i zasadowych), co jest wykorzystywane w chemii materiałowej.^[52] Ich reaktywność jest uzależniona od podstawników organicznych oraz struktury cząsteczki.^[53] Jeśli zawierają grupy –NH bądź –NH₂ mogą zostać wykorzystane w procesach umożliwiających dalszą funkcjonalizację związków organicznych.^[54]

Istnieje kilka metod otrzymywania silazanów. Jedną z najczęściej stosowanych jest reakcja chlorosilanów z aminami, w której dochodzi do eliminacji chlorowodoru (Rys. 4). W tej metodzie konieczne są warunki bezwodne oraz obecność środowiska zasadowego. Często dodaje się zasady pomocnicze, takie jak trietyloamina lub pirydyna, które wychwytyją powstający HCl, zapobiegając zakwaszeniu środowiska reakcji i zwiększając wydajność syntezy aminosilanów.^[50,55-59]



Rys.4 Reakcja otrzymywania silazanów.

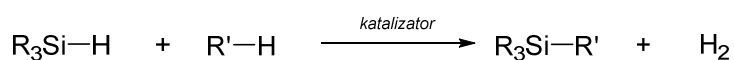
Silazany znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach nauki i technologii. Polisilazany są wykorzystywane jako prekursorzy ceramiki, ich wysokotemperaturowa piroliza skutkuje otrzymaniem nieorganicznych materiałów ceramicznych o wysokiej odporności.^[60] Wykorzystuje się je również do produkcji cienkowarstwowych powłok ochronnych na szkło, metalach, czy też polimerach. Silazany są często używane jako reagenty w chemii organicznej i metaloorganicznej, gdzie wykorzystuje się je jako zasady nieorganiczne oraz do ochrony grup funkcyjnych.^[50,61]

1.3 Dehydrogenujące sprzężanie silanów

Dehydrogenujące sprzężanie to proces, w którym dwa substraty zawierające wiązania C–H lub X–H ulegają połączeniu (gdzie X = heteroatom), tworząc cząsteczki z wiązaniami C–C lub C–X, przy jednoczesnym wydzieleniu cząsteczki wodoru.^[62] W odróżnieniu od klasycznych reakcji sprzężania takich jak Suzuki, Hecka czy Sonogashiry, proces dehydrogenującego sprzężania nie wymaga wcześniejszej funkcjonalizacji substratów, co stanowi istotną zaletę tego typu reakcji.^[63]

W ostatnich dwóch dekadach nastąpił intensywny rozwój badań, związanych z reakcjami dehydrogenującego sprzężania, w szczególności tych wykorzystujących katalizę metalami przejściowymi.^[64–66] W przypadku procesów katalizowanych metalami bloku d takimi jak pallad, ruten, czy też iryd, reakcja przebiega według typowego mechanizmu, który obejmuje aktywację wiązania C–H bądź E–H (gdzie E to np. N, O, Si, B), następnie utworzenie wiązania metal–substrat, której następstwem jest etap redukującej eliminacji powiązany z wydzieleniem pożądanego produktu. Cykl katalityczny zamyka usunięcie cząsteczki wodoru i regeneracja katalizatora.^[67–70]

W rezultacie w szeroko rozumianej chemii syntetycznej dehydrogenującemu sprzężaniu ulegają różne klasy związków zawierających aktywne wiązania X–H, w tym układy aromatyczne, heteroatomowe oraz nienasycone.^[69,71,72] W przypadku silanów, polega ono na rozerwaniu wiązania Si–H, utworzeniu trwałego połączenia Si–R (gdzie R = O, N, C), kończąc na wydzieleniu cząsteczki wodoru (Rys. 5). W chemii metaloorganicznej jest to jedna z powszechnie stosowanych metod otrzymywania związków krzemooorganicznych bez otrzymywania uciążliwych (korozyjnych) produktów ubocznych reakcji. W procesie dehydrogenującego sprzężania silanów niezbędne jest dobranie odpowiedniego katalizatora. W większości przypadków są to związki koordynacyjne metali przejściowych takich jak rod, ruten, iryd, platyna czy nikiel.^[73–76]



Rys.5 Schemat reakcji dehydrogenującego sprzężania.

Reakcje dehydrogenującego sprzężania posiadają dużo zalet. Główną korzyścią jest wysoka selektywność, która umożliwia otrzymanie produktów reakcji przy minimalnej ilości produktów ubocznych oraz prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach.^[77,78] Wodór, który powstaje w procesie jest nieszkodliwy dla środowiska i łatwy do usunięcia dzięki czemu etap izolacji produktu jest mniej skomplikowany. Co więcej, coraz częściej stanowi on dodatkowy, cenny produkt reakcji, przy czym wejściowe wodorosilany traktuje się jako ciekłe organiczne związki będące nośnikami wodoru (ang. *liquid organic hydrogen carriers (LOHCs)*).^[79] Dehydrogenujące sprzężanie jest szeroko stosowane w syntezie siloksanów, alkoksylanów (eterów sililowych), silazanów oraz do tworzenia funkcjonalnych powłok.^[80] Współczesna chemia metaloorganiczna koncentruje się na doskonaleniu reakcji dehydrogenującego sprzężania poprzez opracowywanie wydajniejszych układów z użyciem tanich i łatwo dostępnych katalizatorów oraz przeprowadzeniu procesu w łagodnych warunkach.^[81,82]

1.3.1 Synteza siloksanów oraz alkoksylanów na drodze procesu dehydrogenującego sprzęgania.

Proces dehydrogenującego sprzęgania stanowi jedno z najważniejszych narzędzi współczesnej chemii krzemoorganicznej, umożliwiając otrzymywanie zarówno alkoksylanów, jak i siloksanów w sposób efektywny i zgodny z zasadami zielonej chemii. Skuteczność tego procesu w dużym stopniu zależy od rodzaju katalizatora, a w szczególności od metalu stanowiącego centrum aktywne. W literaturze wskazuje się szeroką gamę pierwiastków, które mogą pełnić tę rolę, począwszy od metali grup głównych układu okresowego, aż po związki koordynacyjne metali przejściowych.^[3]

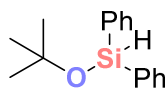
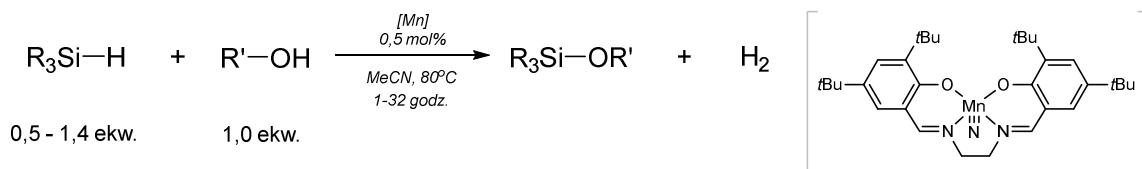
W przypadku metali grup głównych istotne znaczenie mają przede wszystkim związki sodu, potasu, wapnia i magnezu, które wykazują zdolność do inicjowania sprzęgania i są cenione za niski koszt oraz łatwą dostępność.^[2,83,84] Istnieją też metody oparte na wykorzystaniu katalizatorów niemetalicznych, wśród których szczególną rolę odgrywają związki boru, które w ostatnich latach stały się ważną alternatywą wobec klasycznych katalizatorów.^[85,86]

Zainteresowanie budzą też katalizatory oparte na metalach bloku d. Do najczęściej badanych należą kompleksy rutenu, rodu, irydu, palladu i platyny.^[3,87,88] Metale te odznaczają się wyjątkową aktywnością katalityczną i wysoką selektywnością, co sprawia, że stanowią obecnie punkt odniesienia w badaniach nad reakcjami dehydrogenującego sprzęgania.

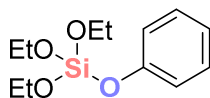
1.3.1.1 Synteza alkoksylanów oraz siloksanów z wykorzystaniem katalizatorów opartych o metale pierwszego szeregu bloku d.

Wśród metali bloku d opisano liczne układy katalityczne zdolne do efektywnego przeprowadzania reakcji dehydrogenującego sprzęgania, prowadzących do tworzenia wiązań krzem-tlen (Si-O).^[3] Literatura przedstawia różnorodne przykłady katalizatorów jednak w niniejszej pracy szczególna uwaga została poświęcona metalom pierwszego szeregu bloku d. Poniżej przedstawiono zestawienie wybranych metod katalitycznych.

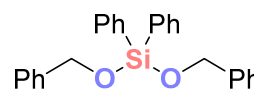
W 2016 r. Du i współpracownicy opracowali metodę dehydrogenującego sprzęgania pomiędzy alkoholami (w tym także fenolami oraz kwasami karboksylowymi) z wodorosilanami katalizowaną związkami koordynacyjnymi manganu (Rys. 6). W reakcjach, użyto różnych substratów, w tym alkohole alifatyczne (pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe), alkohole cykliczne oraz fenole. W odpowiednich warunkach większość z nich uległa łatwej konwersji do pożądaných eterów silylowych. W przeciwieństwie do alkoholi pierwszorzędowych, dehydrogenujące sprzęganie alkoholi drugorzędowych i trzeciorzędowych z diwodorosilanami (np. Ph_2SiH_2) powodowało otrzymanie produktów monosprzęgania w postaci monoalkoksylanów - nawet przy zastosowaniu nadmiaru alkoholu. Wskazuje to, że sprzęganie kolejnego wiązania Si-H z drugą cząsteczką alkoholu było utrudnione ze względu na znaczną zawadę steryczną.^[89]



97%



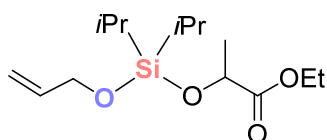
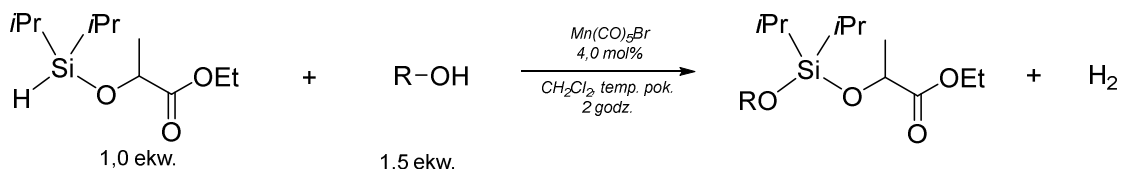
98%



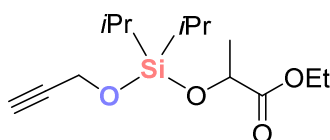
95%

Rys.6 Synteza alkoksylanów w obecności katalizatora manganu.

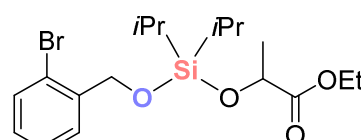
W innym przypadku kompleks manganu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ okazał się skutecznym katalizatorem reakcji sprzęgania monoalkoksylanów z alkoholami zawierającymi nienasycone wiązania C–C (Rys. 7). Umożliwiło to syntezę niesymetrycznych eterów silylowych. Alkohole zawierające terminalne wiązania podwójne lub potrójne są zazwyczaj podatne na hydrosylilowanie podczas alkoholizy katalizowanej metalami przejściowymi, jednak w tym przypadku pozostały nienaruszone.^[90]



68%



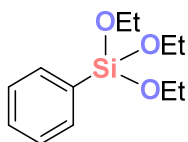
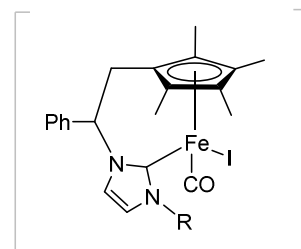
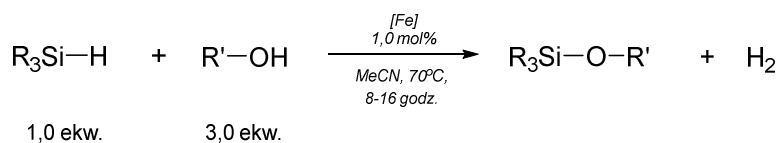
70%



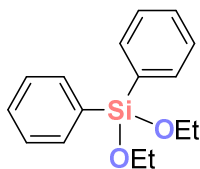
75%

Rys.7 Synteza siloksanów z użyciem katalizatora $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$.

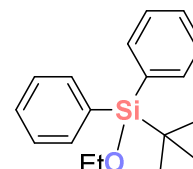
Grupa Royo wykazała, że kompleksy żelaza(II) z ligandami typu NHC są wydajnymi katalizatorami dehydrogenacyjnego sprzęgania alkoholi z silanami (Rys. 8). Ich aktywność katalityczną początkowo badano używając etanolu i PhSiH_3 jako substratów modelowych. Reakcję przeprowadzono w acetonitrylu w temperaturze 70°C w obecności 1 mol% katalizatora. Wszystkie spośród badanych kompleksów żelaza wykazały wysoką aktywność w procesie sprzęgania etanolu z PhSiH_3 . Co więcej, inne silany, tj. difenylosilan, czy też trietoksylan, również były wydajnymi substratami w reakcji z etanolem. W każdym przypadku, proces przebiegał z wysoką wydajnością prowadząc do otrzymania odpowiednich eterów silylowych. Gdy reakcję przeprowadzono z *tert*-butylodifenylosilanem, uzyskano nieco mniejszą wydajność odpowiedniego eteru silylowego, na co wpływ miała duża zawada steryczna w cząsteczce substratu.^[91]



92%



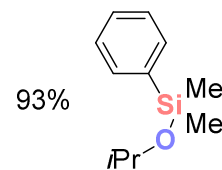
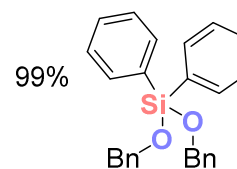
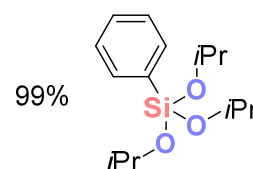
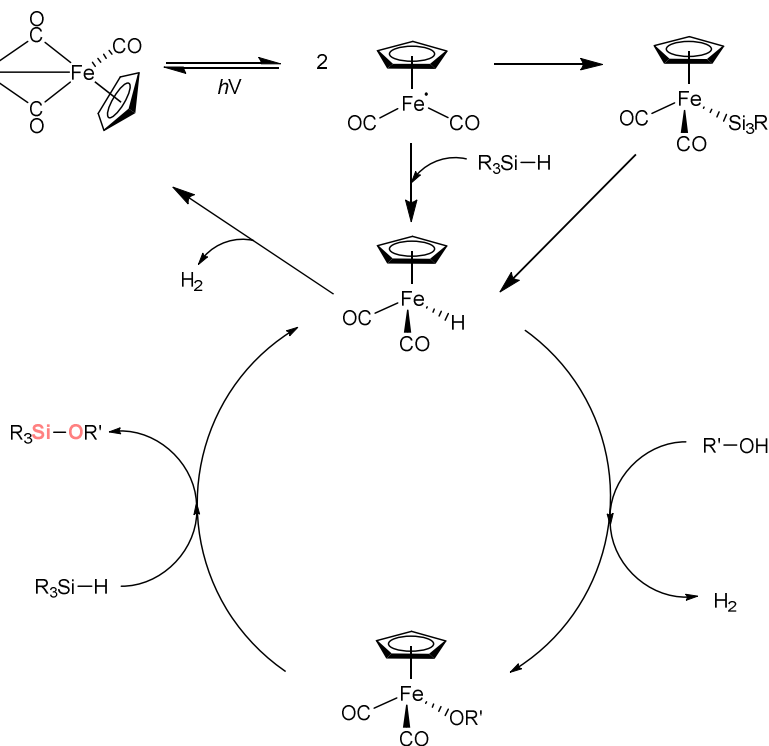
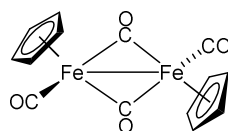
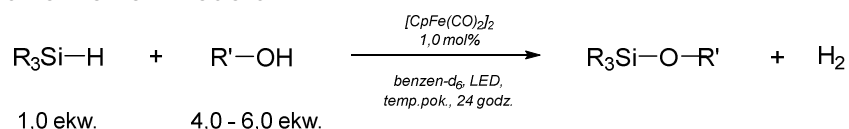
77%



70%

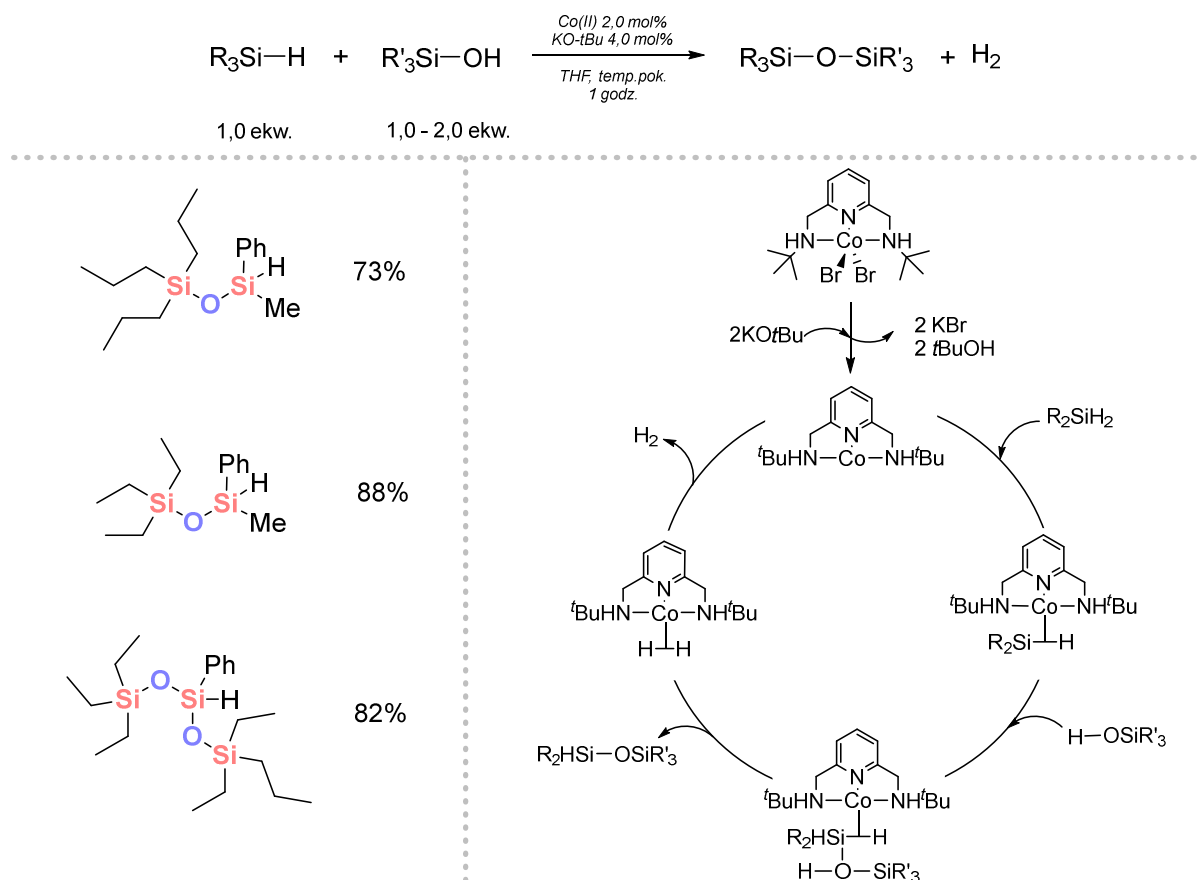
Rys.8 Synteza alkoksylsylanów z użyciem katalizatora żelaza.

W 2020 roku, Waterman opisał strategię tworzenia wiązania Si–O katalizowanego związkami żelaza (Rys. 9). Ich aktywacja przebiegała pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego. W tym przypadku komercyjnie dostępny dimer dikarbonyloželaza(II) cyklopentadienyłowy $[CpFe(CO)_2]_2$ wykazał wysoką aktywność w tym procesie. W większości przykładów ilość użytego katalizatora wynosiła 2 mol%. Pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe wodorosilany zostały selektywnie przekształcone w odpowiednie etery silylowe przy użyciu alkoholi alifatycznych. Pod wpływem światła widzialnego kompleks $[CpFe(CO)_2]_2$ przechodzi w stan wzbudzony, co umożliwia aktywację wiązań Si–H i O–H oraz utworzenie nowych wiązań Si–O z uwolnieniem wodoru.^[92]



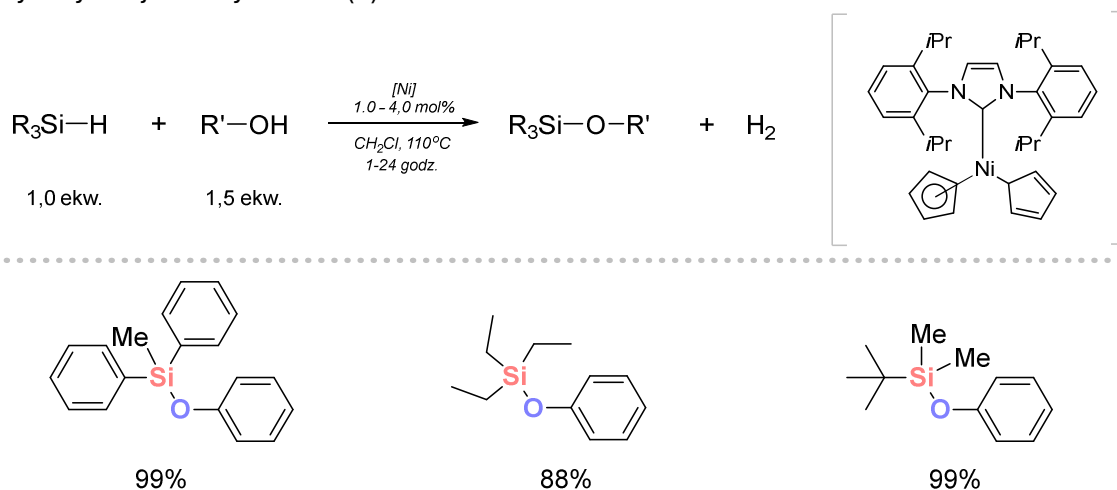
Rys.9 Synteza alkoksylsylanów z użyciem katalizatora $[CpFe(CO)_2]_2$.

zachodzi metateza wiązania, czego efektem jest utworzenie siloksanu, a następnie uwolnienie cząsteczki wodoru.^[95]



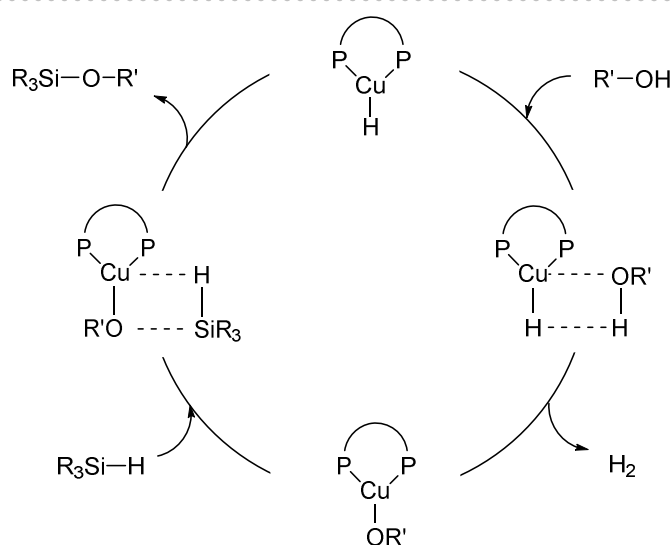
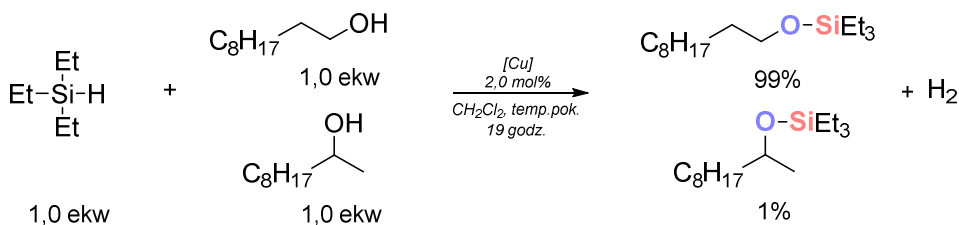
Rys. 12 Synteza siloksanów przy użyciu pincerowego katalizatora kobaltu(II).

W 2015 roku Ohta i Watanabe przedstawili metodę syntezy eterów siliowych na drodze dehydrogenującego sprzęgania alkoholi z wodorosilanami. Ich strategia opiera się na użyciu odpowiedniego kompleksu niklu(II) typu NHC (Rys. 13). Cechuje się on wysoką stabilnością wobec wilgoci oraz tlenu. Reakcje prowadzono w toluenie, w temperaturze 110 °C, wykorzystując 1-4 mol% katalizatora, a jako substraty stosowano zarówno fenole, jak i alkohole alifatyczne. Otrzymano szereg produktów z wysoką wydajnością procesu. Udało się także zaobserwować, że reakcja przebiega z wyraźnym okresem indukcji, związanym z przejściem kompleksu Ni(II) do formy aktywnej katalitycznie Ni(0).^[96]



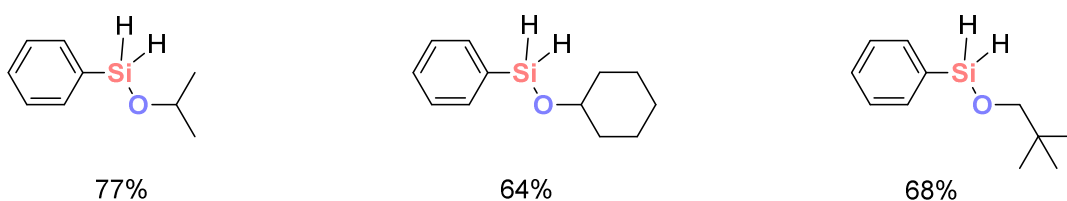
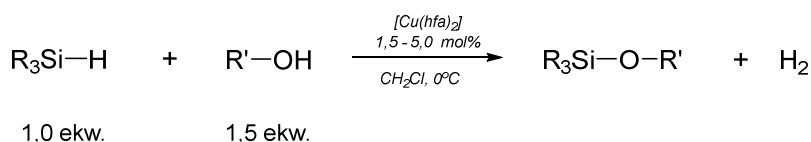
Rys. 13 Synteza alkoksylsyanów z użyciem katalizatora niklu(II) typu NHC.

Grupa Sawamury wykorzystwała kompleks miedzi(I) z difosfinami na bazie ksantanu (Rys. 14). Reakcja pozwalała osiągnąć wysokie wydajności oraz dobrą chemoselektywność. Zaproponowano również cykl katalityczny dla tej reakcji inicjowany przez fosfino-chelatowany wodorek Cu(I) (forma aktywna), który pozostaje w równowadze z mniej aktywną lub nieaktywną formą dimeru. Następnie, metateza wiązania σ z alkoholem dostarcza grupę alkoksyłową i uwalnia cząsteczkę wodoru. Analogiczna metateza z cząsteczką wodorosilanu prowadzi do utworzenia spodziewanego produktu i zamknięcia cyklu katalitycznego.^[97]



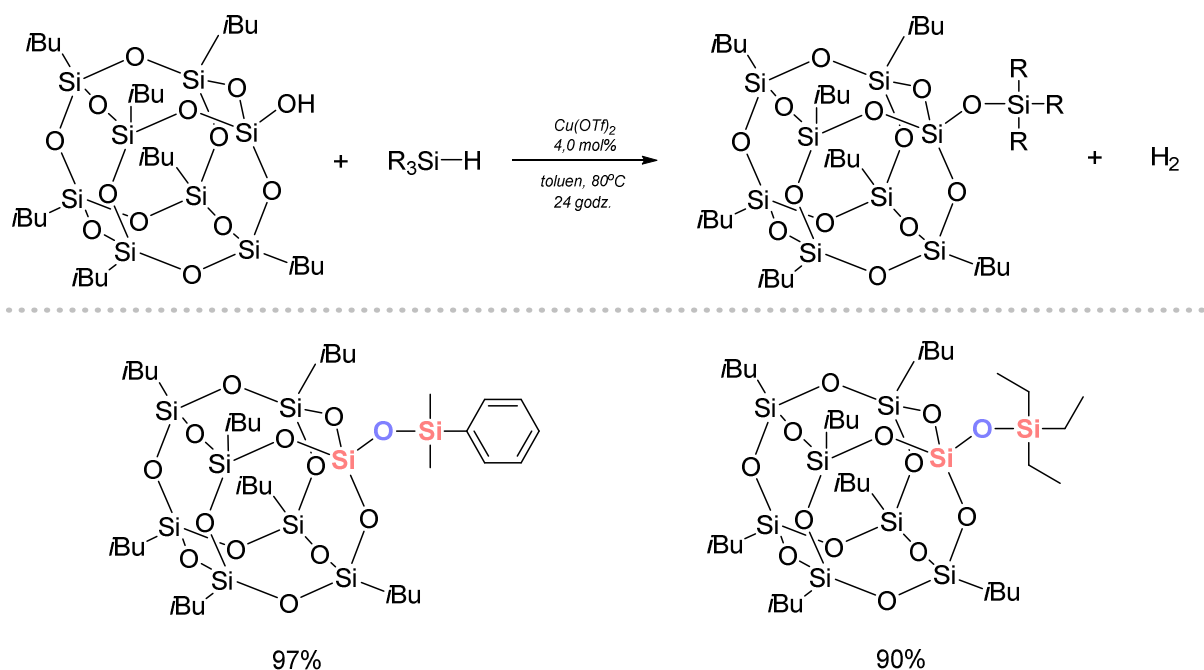
Rys. 14 Synteza alkoksylanów z użyciem kompleksu miedzi(I) z difosfinami na bazie ksantanu.

Gunji i współpracownicy opracowali selektywną metodę syntezy eterów sililowych, poprzez dehydrogenujące sprzężenie fenylsilanu z różnymi alkoholami pierwszorzędowymi, drugorzędowymi i trzeciorzędowymi (Rys. 15). Reakcja katalizowana jest przez kompleks $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ - heksafluoroacetyloacetonian miedzi(II). W badaniach wykorzystano alkohole o zróżnicowanej budowie: proste (np. etanol), rozgałęzione (np. izopropanol, *tert*-butanol) oraz cykliczne (np. heksanol).^[98]



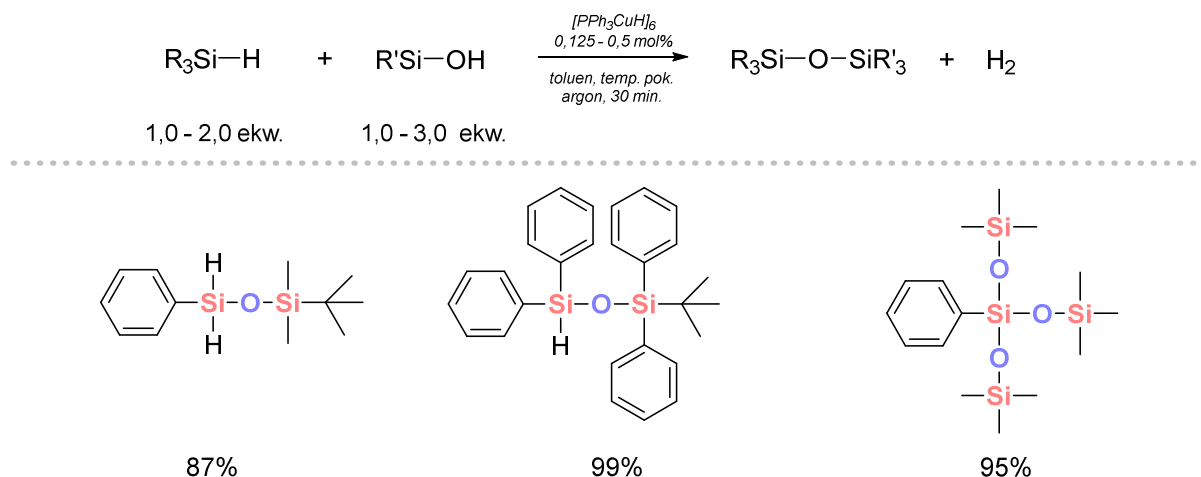
Rys. 15 Synteza alkoksylanów z użyciem kompleksu $\text{Cu}(\text{hfa})_2$.

Stworzono również efektywną metodę sprzęgania POSS-silanoli z wodorosilanami z wykorzystaniem triflanu miedzi(II) ($\text{Cu}(\text{OTf})_2$). Jest on wysoce aktywny w selektywnej syntezie funkcjonalizowanych pochodnych POSS w łagodnych warunkach reakcji (Rys. 16). Mechanizm reakcji katalizowanej przez $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ rozpoczyna się od rozkładu triflanu i redukcji $\text{Cu}(\text{II})$ do $\text{Cu}(\text{0})$ przy jednoczesnym utworzeniu triflanu silylowego i wydzieleniu wodoru. Następnie POSS silanol reaguje z powstałym triflanem silylowym, tworząc pożądany produkt. Cały proces przebiega selektywnie, bez rozkładu wiązań Si-O-Si w strukturze silseskwioxanów. Różnorodne substraty, zarówno symetryczne, jak i niesymetryczne wodorosilany, pozwoliły na uzyskanie zróżnicowanych struktur POSS.^[99]



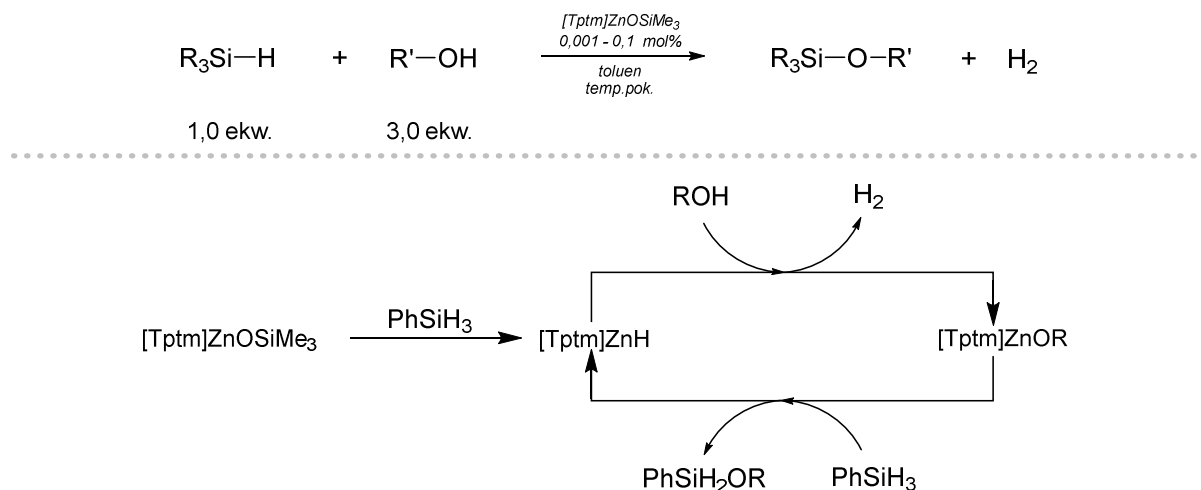
Rys.16 Synteza siloksanów przy użyciu katalizatora triflanu miedzi(II) ($\text{Cu}(\text{OTf})_2$).

Powszechnie znany odczynnik Strykera ($[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$) użyto w syntezie siloksanów w procesie dehydrogenującego sprzęgania (Rys. 17). Zastosowanie katalizatora miedziowego okazało się kluczowe dla uzyskania wysokiej wydajności i chemoselektywności reakcji. Reakcję przeprowadzano w toluenie jako rozpuszczalniku, w temperaturze pokojowej, w obecności od 0,125 do 0,5 mol% katalizatora, w atmosferze argonu. Proponowany mechanizm opiera się na aktywacji wiązania Si-H w obecności katalizatora miedziowego, który umożliwia rozerwanie tego wiązania pod wpływem protonu pochodzącego z silanolu ($\text{R}_3\text{Si-OH}$), co następnie prowadzi do powstania wiązania Si-O oraz uwolnienia cząsteczki wodoru.^[100]



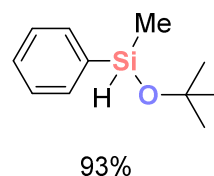
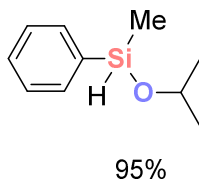
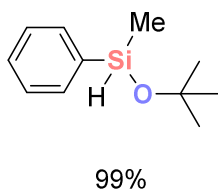
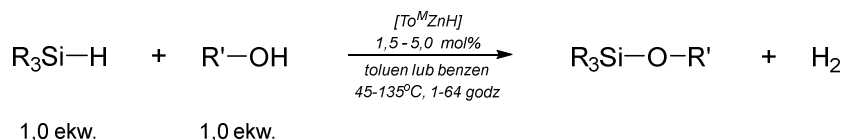
Rys.17 Synteza siloksanów przy użyciu katalizatora $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$.

Grupa Parkina wykorzystwała cynkowe (pre)katalizatory do otrzymywania eterów siliowych, której celem było szybkie i efektywne uwalnianie wodoru (Rys. 18). Zastosowany przez nich kompleks $[\kappa^3\text{-Tptm}]\text{ZnH}$ (Tptm = tris(2-pirydylotio)metylo) umożliwił również hydrosililowanie karbonyków i dwutlenku węgla. Godne uwagi jest także niskie stężenie katalizatora, zaledwie 0,001 mol % umożliwiło wydzielenie trzech cząsteczek wodoru z PhSiH_3 w ciągu kilku minut - co odpowiadało $\text{TOF} \approx 1,6 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$.^[101]



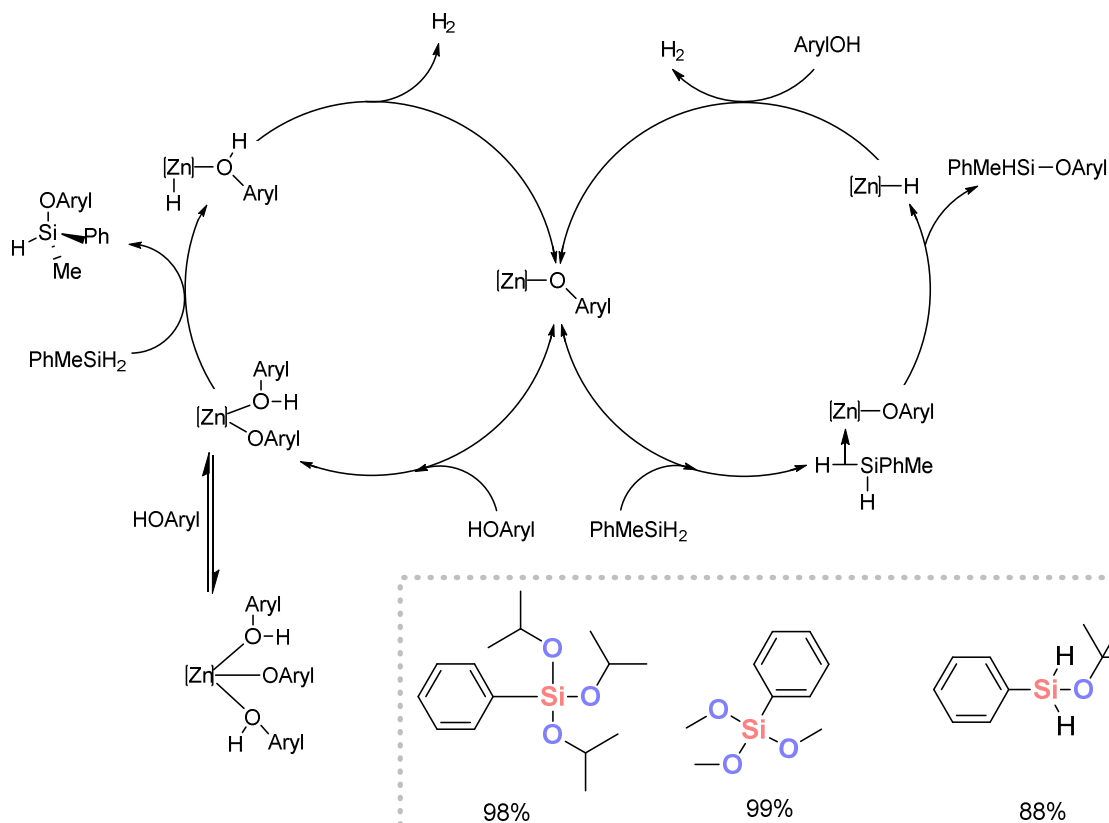
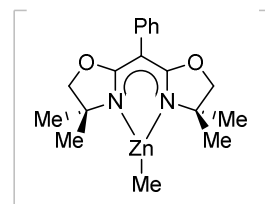
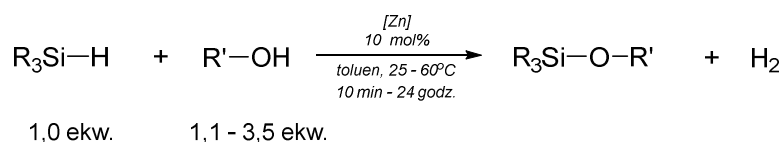
Rys.18 Synteza siloksanów przy użyciu kompleksu cynku.

Mukherjee opracował skuteczną metodę syntezy alkoksylanów katalizowaną przez hydrydowy kompleks cynku $\text{To}^{\text{M}}\text{ZnH}$ (gdzie To^{M} = tris(4,4-dimetylo-2-oksazoliny)fenyloboran), który umożliwił selektywną syntezę monoalkoksy-pochodnych silanów w łagodnych warunkach reakcji (Rys. 19). W tym przypadku drugorzędowe (PhMeSiH_2 i Ph_2SiH_2) i trzeciorzędowe (BnMe_2SiH) wodorosilany zostały selektywnie przekształcone w ich alkoksylowe analogi przy użyciu 1, 2 i 3-rzędowych alkoholi, a także dioli.^[102]



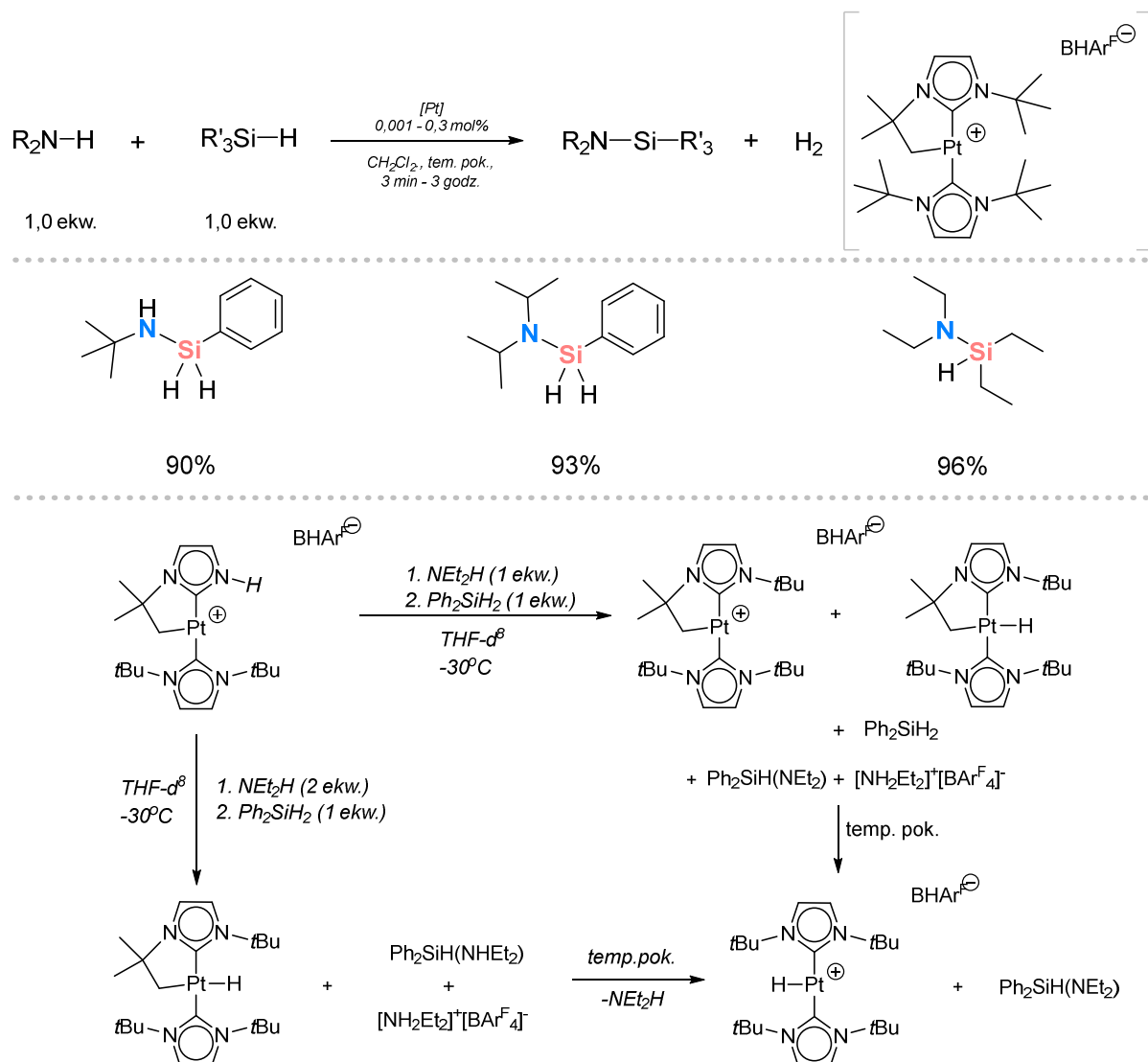
Rys.19 Synteza alkoksylsianów z użyciem kompleksu cynku $To^M ZnH$.

Grupa Sadow przedstawiła badania obejmujące zastosowanie trójkoordynacyjnych elektronowo nienasyconych kompleksów cynku w dehydrogenującym sprzęganiu między wodorosilanami i alkoholami, co prowadzi do powstania od mono- do tripodstawionych alkoksylsianów w zależności od struktury i stężenia substratu (Rys. 20). Jednak w przypadku trzeciorzędowych silanów, takich jak trietylosilan lub metylo-difenylosilan, nie dawały one produktów reakcji w testowanych warunkach.^[103]



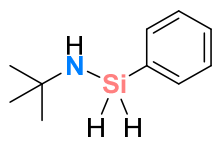
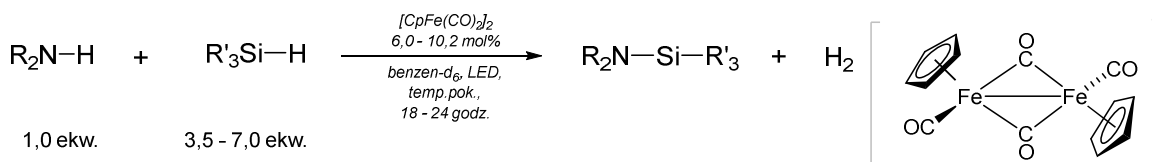
Rys.20 Synteza alkoksylsianów z użyciem związków koordynacyjnych cynku

niskie stężenia katalizatora na poziomie kilku ppm. Ponadto, uzyskano kontrolę selektywności reakcji prowadzącą do monosilazanów lub disilazanów poprzez użycie odpowiedniej ilości aminy. Proponowany mechanizm zakłada utworzenie wodorkowych form kompleksów platyny.^[110]

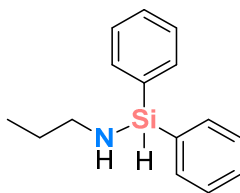


Rys.22 Synteza silazanów z użyciem związków koordynacyjnych platyny.

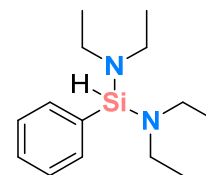
Grupa Fernández-Álvarez wykorzystwała kompleks irydu $[Ir(H)(CF_3SO_3)(NSiN)(coe)]$ w celu otrzymania aminosilanów z odpowiednich wodorosilanów i amin (Rys. 23). Reakcja przebiegała przy użyciu 1 mol% kompleksu irydu w temperaturze $50^\circ C$ dla amin alifatycznych i amin aromatycznych. Zaproponowano mechanizm, który zachodzi z udziałem aktywnej formy kompleksu irydu. Umożliwia aktywację wiązania Si-H oraz transfer grupy silylowej na aminę z wydzielaniem cząsteczki wodoru. Cały proces przebiega w sposób wydajny i selektywny dzięki przemyślanej konstrukcji liganda i obecności stabilizującej interakcji $Ir \cdots H-C$.^[74]



89%



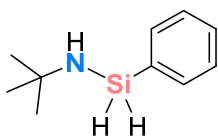
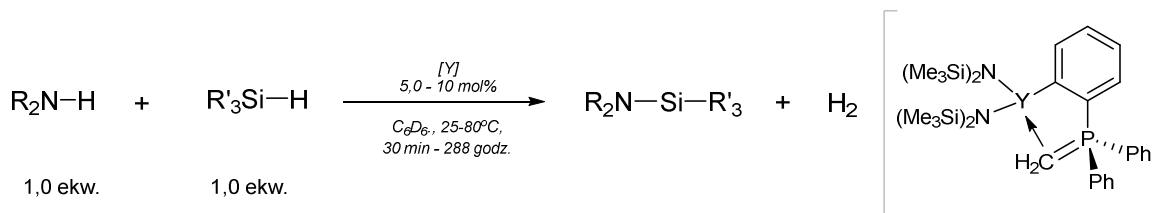
74%



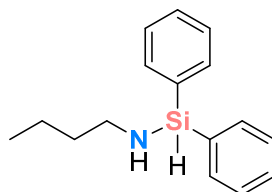
71%

Rys.25 Synteza silazanów z użyciem kompleksu żelaza $[CpFe(CO)_2]_2$.

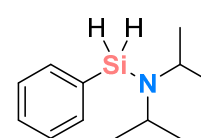
W badaniach grupy Crimmina zastosowano kompleksy itru, w tym pochodną zawierającą ligand fosfinowy, które okazały się szczególnie skuteczne w tego typu transformacjach (Rys. 26). Reakcje prowadzono w łagodnych warunkach, zazwyczaj w temperaturze pokojowej (ok. 25 °C), przy użyciu stosunkowo niewielkich ilości katalizatora (5 - 10 mol%) oraz w rozpuszczalniku takim jak benzen- d_6 . W tych warunkach uzyskiwano wysokie konwersje w odpowiednim czasie, zarówno dla amin pierwszorzędowych, jak i drugorzędowych, które sprzęgano z fenylosilanem oraz difenylosilanem.^[111]



99%



99%



95%

Rys.26 Synteza silazanów z użyciem kompleksu kompleksu itru.

1.3.3 Podsumowanie

Pomimo licznych opracowanych metod syntezy związków zawierających wiązania Si–O lub Si–N na drodze dehydrogenującego sprzęgania, wciąż istnieje potrzeba poszukiwania nowych układów katalitycznych. Wiele obecnie dostępnych metod charakteryzuje się ograniczoną selektywnością, co często prowadzi do powstawania mieszanin produktów i utrudnia otrzymanie wyłącznie pożądanego związku. Ponadto nie wszystkie systemy katalityczne są efektywne w przypadku określonej gamy substratów, a niektóre wymagają trudnych do kontrolowania warunków reakcji, co ogranicza ich praktyczne zastosowanie. Opracowanie nowych, selektywnych i wydajnych układów katalitycznych pozwoli nie tylko na precyzyjne formowanie wiązań Si–O i Si–N, ale także na zwiększenie różnorodności w kontekście stosowanych substratów oraz poprawę ogólnej wydajności reakcji.

2. Cel pracy

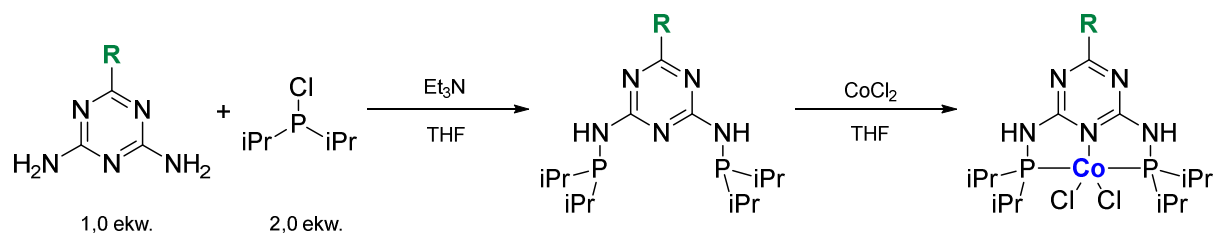
Celem niniejszej pracy było opracowanie nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy wybranych związków krzemoorganicznych, w szczególności siloksanów, alkoksylanów oraz silazanów, z wykorzystaniem reakcji dehydrogenującego sprzężenia katalizowanych związkami koordynacyjnymi kobaltu.

Założono, że zastosowane katalizatory powinny cechować się wysoką aktywnością, selektywnością, niskim kosztem oraz prostą metodą syntezy, co zwiększa ich potencjał aplikacyjny. Przyjęta hipoteza badawcza zakładała, że odpowiedni dobór ligandów, kompleksów kobaltu oraz warunków reakcji umożliwi opracowanie efektywnych procedur syntezy, zgodnych z zasadami zielonej chemii, w których wodór jest jedynym produktem ubocznym. Realizacja celu obejmowała syntezę i charakterystykę związków koordynacyjnych kobaltu oraz ich zastosowanie w reakcjach sprzężenia silanów z alkoholami, silanolami i aminami, a także ocenę aktywności i selektywności otrzymanych katalizatorów.

3. Omówienie wyników badań własnych

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje cykl czterech oryginalnych prac (publikacje oznaczone kolejno **P1–P4**), które skupiają się na badaniu wysokiej aktywności katalitycznej związków koordynacyjnych kobaltu w reakcjach dehydrogenującego sprzęgania. W ramach przeprowadzonych badań szczególną uwagę poświęcono kompleksom zawierającym ligandy PNP typu pincer oraz kompleksom opartych na ligandach typu salen.

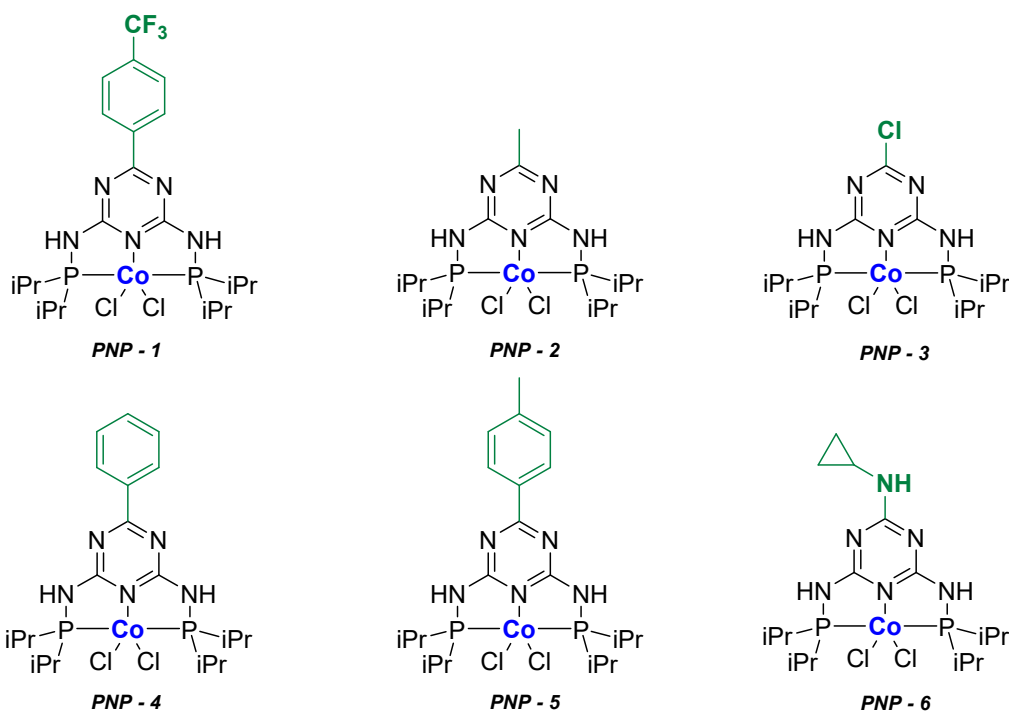
Punktem wyjścia dla prac naukowych **P1–P3** była synteza odpowiednich prekatalizatorów kobaltowych przeprowadzona w dwóch etapach. Najpierw przeprowadzono reakcję chlorofosfiny z pochodną 2,6-diamino-1,3,5-triazyny, a następnie kompleksowanie uzyskanych ligandów z chlorkiem kobaltu(II). Schemat tego procesu syntetycznego został przedstawiony poniżej (Rys. 27).



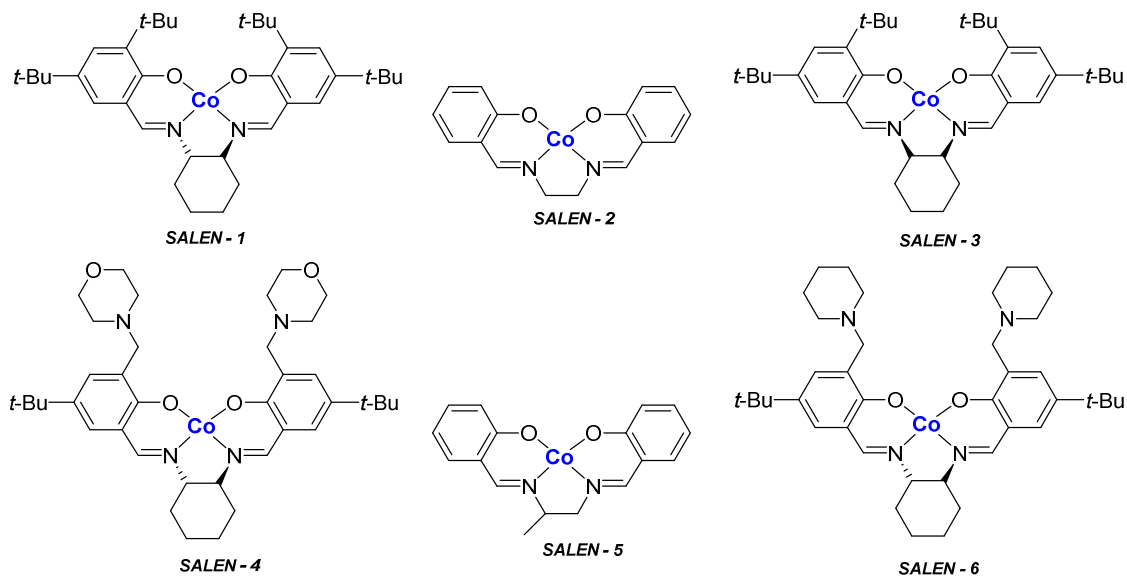
Rys.27 Strategia syntezy badanych katalizatorów kobaltu.

Zgodnie z opracowaną procedurą udało się uzyskać serię sześciu ligandów pincerowych typu PNP opartych na szkielecie triazyny różniących się charakterem podstawników w pierścieniu aromatycznym od grup elektronodonorowych poprzez elektronoakceptorowe.

Badane związki koordynacyjne kobaltu zostały wcześniej otrzymane i szczegółowo scharakteryzowane w zespole prof. R. Kempe z wykorzystaniem analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni oraz krystalografii rentgenowskiej. Szczegółowy opis przeprowadzonych prac, uwzględniający kompletny zestaw danych strukturalnych, spektroskopowych i analitycznych, został opublikowany w postaci dwóch artykułów naukowych.^[112,113] W związku z tym zarówno procedury syntezy, jak i dane analityczne nie zostały ponownie zamieszczone w publikacjach składających się na niniejszą rozprawę doktorską.



W ramach publikacji **P4** jako układy katalityczne wykorzystano kompleksy oparte o ligandy typu salen (Rys. 29), czyli związki powstające w wyniku kondensacji aldehydu salicylowego i etylenodiaminy, które dzięki swojej stabilnej strukturze mogą koordynować wiele metali.^[114] Ponieważ metodyka ich otrzymywania jest dobrze znana i wielokrotnie opisywana w literaturze, szczegóły syntezy nie zostały ponownie przedstawione w niniejszej rozprawie. Proces przygotowania tych kompleksów obejmował reakcję odpowiednich ligandów salenowych z czterowodnym octanem kobaltu(II). W wyniku tej reakcji otrzymano serię sześciu katalizatorów charakteryzujących się wysoką wydajnością oraz dobrą stabilnością. Kompleksy te, podobnie jak wcześniej opisane związki kobaltu, zachowywały trwałość w warunkach przechowywania i mogły być bezpośrednio zastosowane w dalszych badaniach nad reakcjami krzemooorganicznymi.^[115]



Ze względu na fakt, iż omawiane kompleksy były już wcześniej otrzymywane i opisane w literaturze, szczegółowe procedury syntetyczne oraz wyniki analiz nie zostały włączone do treści niniejszej pracy. W rozprawie skoncentrowano się natomiast na ich wykorzystaniu jako aktywnych układów katalitycznych w badaniach przedstawionych w publikacji **P4**.

3.1 Dehydrogenujące sprzężenie silanów z alkoholami

W pracy pt. „Cobalt-catalyzed synthesis of silyl ethers via cross-dehydrogenative coupling between alcohols and hydrosilanes” (**P1**) zaprezentowano użycie pincerowych kompleksów kobaltu jako katalizatorów dehydrogenującego sprzężenia silanów z alkoholami.

Aby określić optymalne warunki reakcji, przeprowadzono serię badań wstępnych, które dotyczyły katalitycznego silylowania wiązania O–H w 3-metylo-3-pentanolu. Wyniki tych badań zestawiono w Tabeli 1. Najlepsze rezultaty początkowe uzyskano stosując fenylosilan jako reagent silylujący oraz związek koordynacyjny kobaltu **PNP-2** jako prekatalizator. W obecności THF jako rozpuszczalnika, w temperaturze 40 °C, układ ten pozwolił na otrzymanie produktu **I** (Tabela 1, wpis 1, wydajność procesu = 83%).

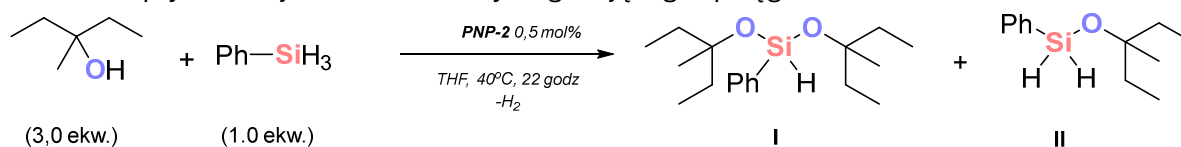
Eksperymenty kontrolne wykazały, że inne prekatalizatory kobaltu są również aktywne w tych reakcjach (Tabela 1, wpisy 7–9), jednak uzyskane w tych przypadkach rezultaty były mniej korzystne, zarówno w kontekście niższego stopnia konwersji substratów oraz obniżonej chemoselektywności. Próba przeprowadzona bez katalizatora potwierdziła kluczowe znaczenie katalizy opartej na metalach przejściowych z bloku 3d (Tabela 1, wpis 2). Aby wykluczyć wpływ nawet śladowych ilości innych metali, reakcję przeprowadzono w nowej kolbie typu Schlenka oraz z użyciem nowego dipola magnetycznego.^[116]

W kolejnym etapie zbadano aktywność chlorku kobaltu(II) (Tabela 1, wpis 3), jednak nie zaobserwowano powstawania produktu. Analogicznie, zastosowanie układu CoCl_2 z trifenylfosfiną (Tabela 1, wpis 4) nie przyniosło satysfakcjonujących efektów, ponieważ otrzymano jedynie śladowe ilości produktu (<5%). Należy podkreślić, że podobne układy katalityczne oparte na związkach miedzi są znane w reakcjach dehydrogenującego sprzężenia.^[97,117,118]

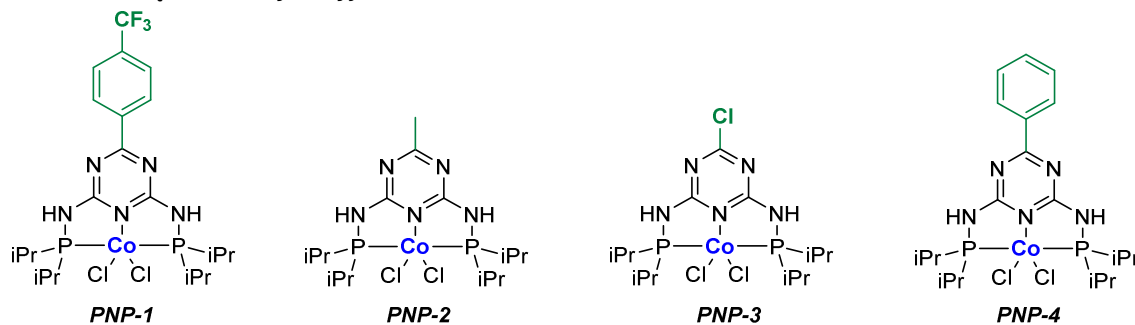
Dalsze badania wykazały, że zastosowanie jedynie 0,25 mol% kompleksu **PNP-2** prowadzi do nieznacznie obniżonej konwersji (Tabela 1, wpis 5), jednak przy równoczesnym wzroście udziału produktu monosprzężania. Ponadto wykazano, że proces może być skutecznie prowadzony również w temperaturze pokojowej, choć wówczas stopień konwersji był nieco niższy (~94%; Tabela 1, wpis 12).

Analiza różnych rozpuszczalników wykazała, że najlepsze rezultaty, zarówno pod względem konwersji, jak i wydajności procesów, uzyskano w THF i toluenie (Tabela 1, wpisy 1 i 10). Z kolei zastosowanie dioksanu prowadziło do otrzymania produktu **I** z gorszą wydajnością procesu (Tabela 1, wpis 11). W tym przypadku dodatkowym czynnikiem ograniczającym był istotnie niższy poziom rozpuszczalności prekatalizatora, co przełożyło się na obniżenie konwersji oraz chemoselektywności.

Tabela 1. Optymalizacja warunków dehydrogenującego sprzęgania alkoholi z silanami. [a]



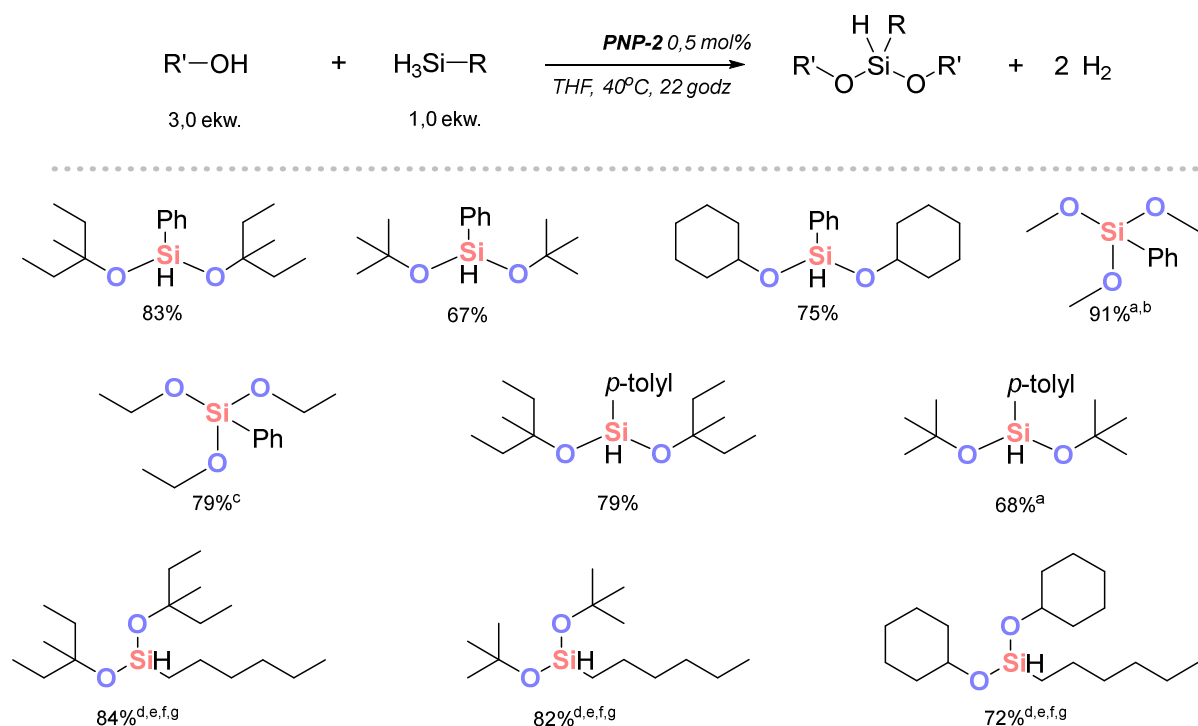
Testowane związki koordynacyjne kobaltu:



Nr	Modyfikacja warunków standardowych	Konwersja fenylosilanu [%] ^[b]	Selektywność [%] ^[d] [I] : [II]
1	Bez zmian	100 (83) ^[c]	100 : 0
2	Bez katalizatora	0	-
3	CoCl ₂ zamiast PNP-2	0	-
4	CoCl ₂ /PPh ₃ zamiast PNP-2	<5	100 : 0
5	Z 0,25% PNP-2	97	92 : 8
6	Z 2,5 ekw. 3-metylo-3-pentanolu	98	95 : 5
7	PNP-1 zamiast PNP-2	98	94 : 6
8	PNP-3 zamiast PNP-2	21	71 : 24
9	PNP-4 zamiast PNP-2	96	29 : 71
10	w toluenie ^[e]	91	96 : 4
11	w dioksanie ^[e]	88	54 : 46
12	W temperaturze pokojowej	94	95 : 5

[a] Ogólne warunki reakcji: 3-metylo-3-pentanol (3,0 ekw.), fenylosilan (1,0 ekw.), **PNP-2** (0,5 mol%), w atmosferze argonu, 40°C, 22 godz. [b] Konwersja fenylosilanu oznaczona metodą GC w n-heksanie. [c] Wydajność izolowana I. [d] Selektywność produktów sprzęgania dehydrogenacyjnego oznaczona metodą GC. [e] **PNP-2** (1,0 mol%).

Po ustaleniu optymalnych warunków reakcji zbadano szerokie spektrum alkoholi w procesie dehydrogenującego sprzęgania z wodorosilanami, takimi jak fenylosilan, p-tolylosilan, n-heksylosilan, metylofenylosilan oraz difenylosilan. W ten sposób otrzymano zróżnicowaną gamę alkoksylanów z bardzo dobrą wydajnością, przy niskich stężeniach katalizatora i w łagodnych warunkach reakcji (Rys. 30).



[a] temperatura pokojowa, [b] 0,3 mol% w MeOH, [c] 0,6 mol% w EtOH, [d] **PNP-1** (0,5 mol%), [e] 3 godz., [f] (2,5 ekw.) alkoholu, [g] bez rozpuszczalnika.

Rys.30 Produkty dehydrogenującego sprzęgania silanów pierwszorzędowych.

Co istotne, metoda ta z powodzeniem obejmowała także alkohole drugorzędowe i trzeciorzędowe, których funkcjonalizacja stanowi szczególne wyzwanie w analogicznych układach katalizowanych zasadami. Należy jednak zaznaczyć, że selektywna synteza produktów monoalkoksyloowanych nie była możliwa, z uwagi na tworzenie się mieszaniny produktów mono- i dipodstawionych.

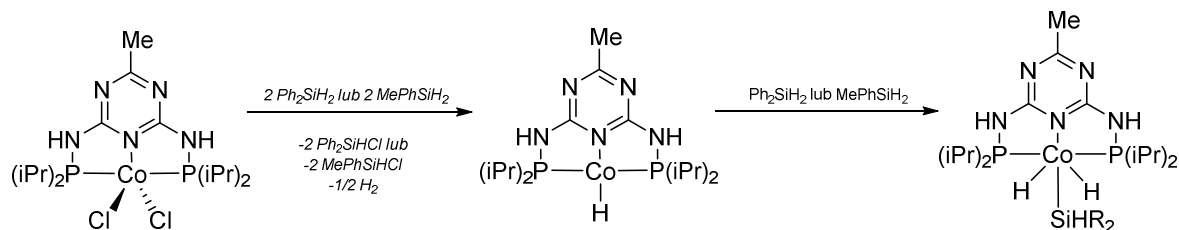
W dalszej kolejności przeprowadzono reakcję pomiędzy fenylosilanem a 1,4-pentanodiolem. Niezależnie od warunków prowadzenia procesu, konsekwentnie uzyskiwano równo molową mieszaninę kilku produktów. Podjęto również próby zastosowania tiofenolu oraz aniliny jako substratów w procesie dehydrogenującego sprzęgania. W przypadku tiolu nie otrzymano pożądanego produktu, zaobserwowano jedynie śladową ilość produktu ubocznego w postaci disulfidu (~2%). Z kolei w reakcji z aniliną wykryto powstawanie pożądanego aminosilanu, jednak konwersja oraz końcowa wydajność procesu były niskie (<10%). Stanowiło to jednak wstęp do dalszych badań i optymalizacji procesu z użyciem amin, opisanych ostatecznie w publikacji **P3**.

W oparciu o uzyskane wcześniej wyniki podjęto dalsze badania, skupiając się na zastosowaniu diwodorosilanów (fenyłometylosilanu i difenylosilanu). Wszystkie związki umożliwiły otrzymanie oczekiwanych produktów zawierających jedną grupę alkoksyłową (Rys. 31). Procesy te przebiegały z wysokimi wydajnościami, mieszczącymi się w zakresie od 70% do 87%. Wśród przedstawionych przykładów znajdują się zarówno pochodne zawierające grupy halogenowe (zarówno chloro- jak i perfluorowane), jak również związki z obecnością grup tioeterowych. W tym przypadku konieczne było zastosowanie nieco wyższego stężenia prekatalizatora **PNP-1**, wynoszącego 1 mol%. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na szeroki zakres możliwości omawianego procesu dehydrogenującego sprzęgania za pomocą kompleksów kobaltu z uwagi na zastosowanie różnych substratów reakcji. Podkreśla to wyjątkową

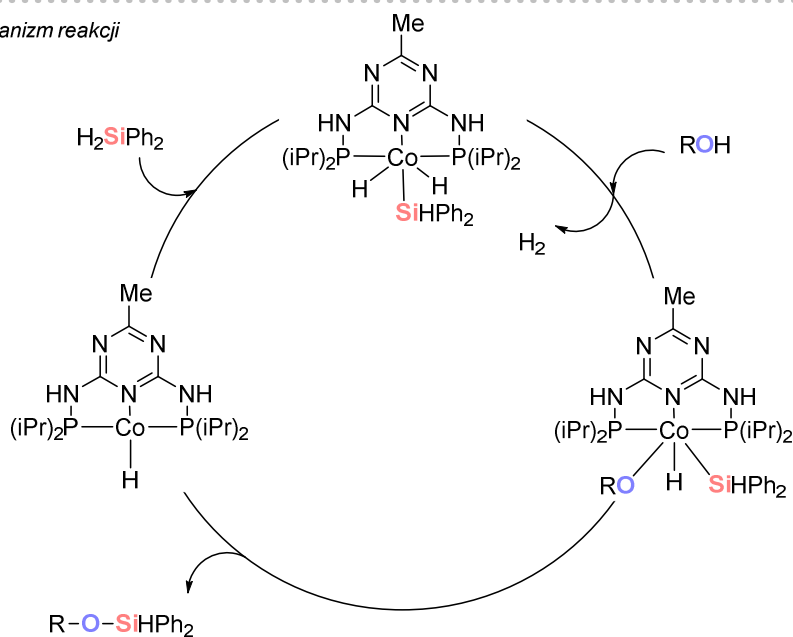
i mieszaninę pozostawiono w temperaturze 40°C przez 24 h. Wyniki wskazują na utworzenie kompleksu $(PN_5P)Co^{III}H_2(SiHPh_2)$ (Rys.33). Ponadto, przebieg reakcji poprzez ścieżkę Co/Co^{III} jest zgodny z wcześniejszymi badaniami.^[119,120]

Na podstawie dostępnej literatury oraz uzyskanych wyników eksperymentalnych przedstawiono prawdopodobny cykl katalityczny na Rysunku 33. W wyniku aktywacji wyjściowego prekatalizatora tworzy się jego forma wodorkowa, w której kobalt znajduje się na I stopniu utlenienia. W wyniku utleniającej addycji z udziałem cząsteczki wodorosilanu, tworzy się kompleks silylowy, z kobaltem występującym na III stopniu utlenienia. Ten ostatni ulega wymianie jednego liganda wodorkowego z alkoholem przy jednoczesnym uwolnieniu cząsteczki H_2 . Następnie, w wyniku redukującej eliminacji otrzymany zostaje pożądany produkt reakcji, a regeneracji ulega wyjściowy aktywny kompleks $Co(I)$.

proponowana aktywacja prekatalizatora **PNP-2**



proponowany mechanizm reakcji



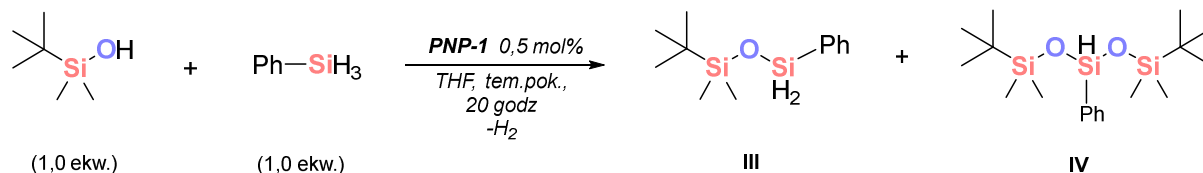
Rys.33 Proponowany mechanizm reakcji dehydrogenującego sprzężenia silanów z alkoholami.

Podsumowując, opracowano nową, wysoce wydajną metodę katalitycznego silylowania alkoholi pierwszorzędowych, drugorzędowych oraz trzeciorzędowych przy użyciu wodorosilanów. Proces ten przebiega na drodze reakcji dehydrogenującego sprzężenia z zastosowaniem katalizatora kobaltowego. Reakcja przebiega bez potrzeby stosowania dodatkowych aktywatorów i w łagodnych warunkach (40°C). Ponadto, zastosowanie strategii niewymagającej zewnętrznych aktywatorów może ułatwić opracowywanie różnorodnych ścieżek syntetycznych z wykorzystaniem wodorosilanów jako reagentów.

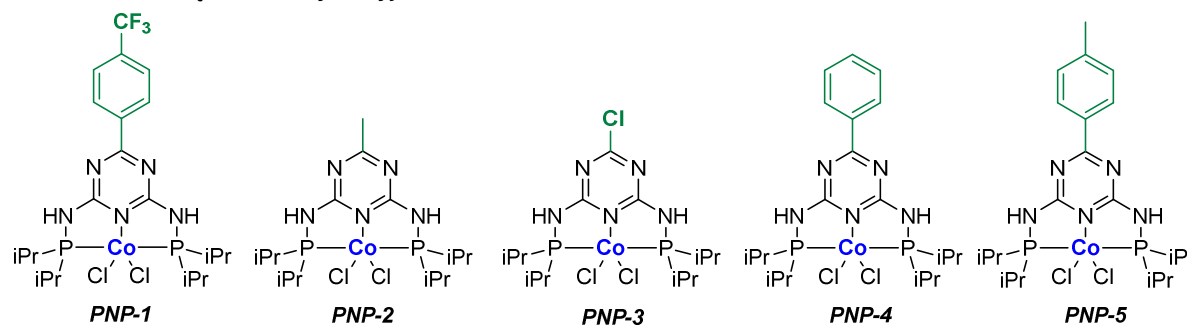
3.2 Dehydrogenujące sprzężenie silanów z silanolami.

W publikacji **P2**, zatytułowanej „Cobalt-catalyzed dehydrogenative cross-coupling reaction: Selective access to dihydrosiloxanes, hydrosiloxanes and functionalized silsesquioxanes”, przedstawiono zastosowanie pincerowych kompleksów kobaltu w procesie sprzężenia silanów z silanolami.

Tabela 2. Optymalizacja warunków dehydrogenującego sprzężenia silanoli z silanami.^[a]



Testowane związki koordynacyjne kobaltu:

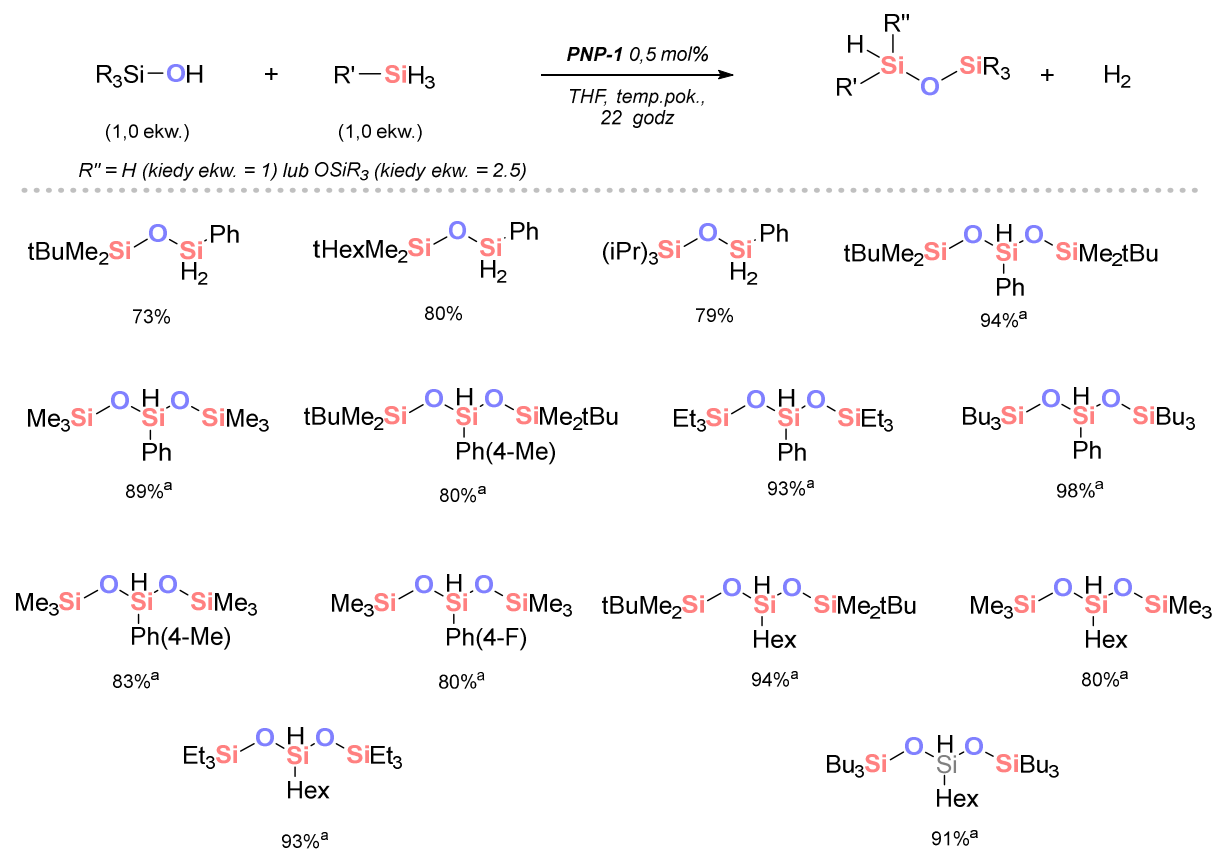


Nr	Modyfikacja warunków standardowych	Konwersja fenylosilanu [%] ^[b]	Selektywność [%] ^[d] [III] : [IV]
1	Bez zmian	99 (73) ^[c]	93 : 7
2	Bez katalizatora	0	-
3	CoCl ₂ zamiast PNP-1	7	-
4	Z 2 ekw. PhSiH ₃	99	92 : 8
5	PNP-2 zamiast PNP-1	99	92 : 8
6	PNP-3 zamiast PNP-1	91	89 : 11
7	PNP-4 zamiast PNP-1	94	90 : 10
8	PNP-5 zamiast PNP-1	90	90 : 10
9	Z 0,25 mol% PNP-1	83	91 : 9
10	W 40°C	99	90 : 10
11	W toluenie	90	64 : 35
12	W dioksanie	89	79 : 21
13	W acetonitrylu	72	81 : 19

[a] Ogólne warunki reakcji: *tert*-butylodimetylosilanol (1,0 ekw.), fenylosilan (1,0 ekw.), **PNP-1** (0,5 mol%), w atmosferze argonu, temperatura pokojowa, 20 godz. [b] Konwersja fenylosilanu oznaczona metodą GC. [c] Wydajność izolowana III. [d] Selektywność produktów oznaczona metodą GC.

W badaniach wstępnych, zestawionych w Tabeli 2, przeanalizowano reakcję dehydrogenującego sprzęgania pomiędzy fenylosilanem a *tert*-butyloдимetylosilanolem. Wszystkie testy prowadzono w nowych kolbach typu Schlenka z użyciem nowych mieszadek magnetycznych, co miało kluczowe znaczenie dla wyeliminowania wpływu nawet śladowych ilości zanieczyszczeń metalami przejściowymi. Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze argonu.

W pierwszej kolejności zbadano reaktywność i selektywność wcześniej zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych kobaltu od **PNP-1** do **PNP-5** w omawianym procesie (Tabela 2). Optymalne wyniki uzyskano w THF jako rozpuszczalniku (temperatura pokojowa, 20 godz.), przy zastosowaniu 0,5 mol% prekatalizatora **PNP-1**. W tych warunkach otrzymano pożądany produkt **III** z wydajnością procesu 73% (Tabela 2, wpis 1). Reakcja kontrolna wykazała, że proces nie jest efektywny zarówno bez udziału jakiegokolwiek katalizatora (Tabela 2, wpis 2), jak i w obecności prostego chlorku kobaltu(II) (<10%; Tabela 2, wpis 3). Stwierdzono natomiast, że pozostałe prekatalizatory typu PNP-Co są również aktywne w tym procesie, jednakże w ich obecności uzyskano mniej satysfakcjonujące wyniki zarówno w kontekście poziomu konwersji reagentów, jak i selektywności reakcji (Tabela 2, wpisy 5–8). Próba obniżenia stężenia katalizatora skutkowała zmniejszeniem konwersji fenylosilanu (Tabela 2, wpis 9). W dalszej kolejności przebadano różne rozpuszczalniki takie jak toluen, dioksan oraz acetonitryl (Tabela 2, wpisy 11–13), przy czym najlepsze rezultaty uzyskano w THF, który zapewniał najwyższą chemoselektywność. Po ustaleniu optymalnych warunków przeprowadzono reakcje z wykorzystaniem różnych silanoli oraz silanów pierwszorzędowych (Rys. 34).

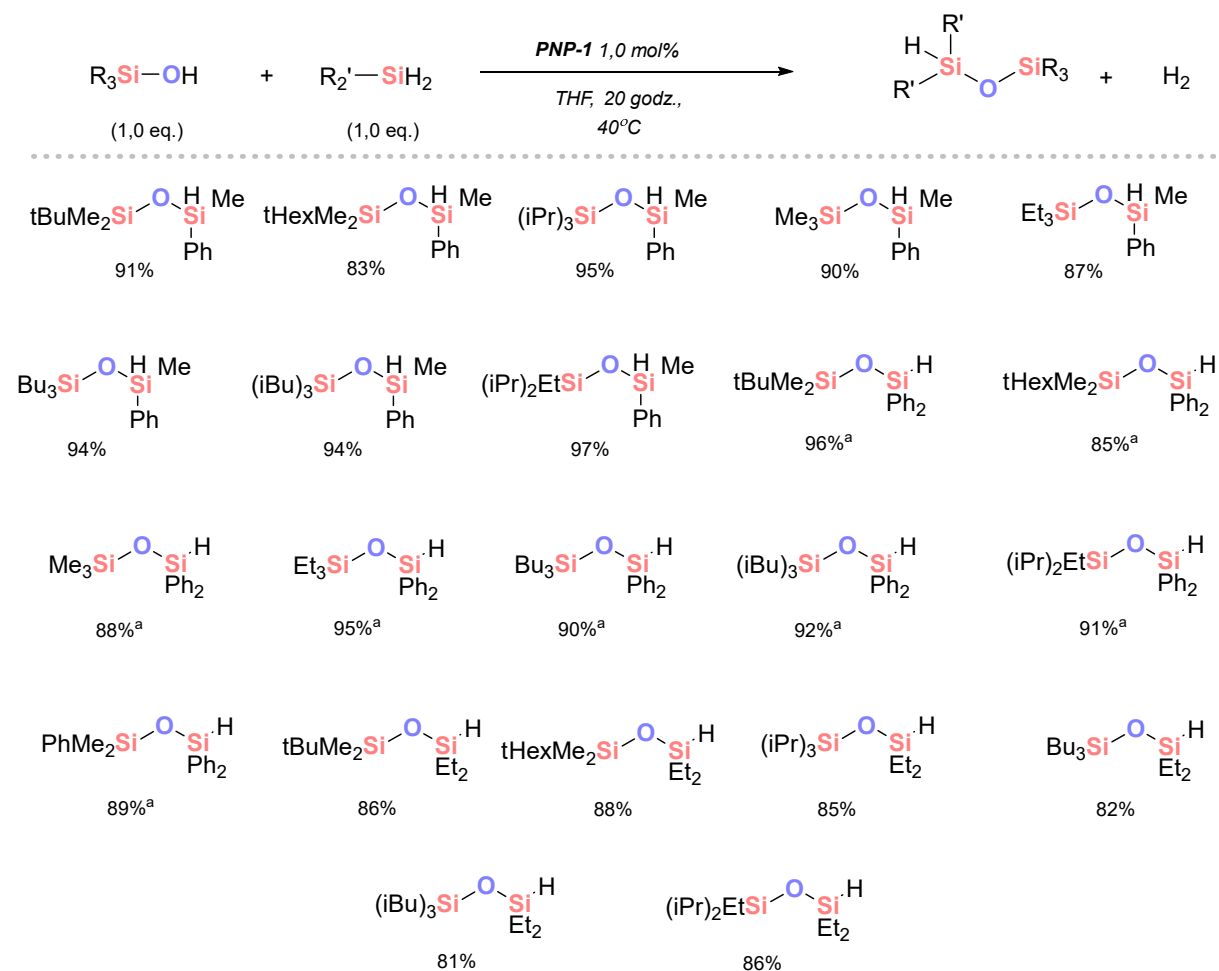


[a] (2,5 ekw.) silanolu.

Rys.34 Produkty dehydrogenującego sprzęgania silanów pierwszorzędowych.

Wykazano, że odpowiedni dobór stosunku substratów umożliwi selektywną syntezę siloksanów zawierających fragment $-\text{SiH}_2$. Wyniki te są zgodne z danymi opisywanymi w reakcjach katalizowanych kompleksem złotem, które również wskazują, że nawet silanole z podstawnikami metylowymi mogą prowadzić selektywnie do powstawania diwodorosiloksanów. W przeciwieństwie do tego, kompleks PNNP-Fe(0) oraz katalizator baru okazywały się skuteczne w syntezie siloksanów zawierających fragment $-\text{SiH}_2$ jedynie wtedy, gdy cząsteczka silanolu posiadała trzy silnie rozbudowane podstawniki przy atomie krzemu.^[121,122] Z kolei katalizatory takie jak bis(trimetylosilylo)amid potasu czy kompleks NNN-Co(II) kierowały reakcją wyłącznie w stronę monowodorosiloksanów.^[95,123] Zmiana stosunku reagentów poprzez zwiększenie ilości silanolu do 2,5 ekwiwalentu pozwoliła na przesunięcie chemoselektywności w kierunku siloksanów zawierających fragment $-\text{SiH}$. W tych warunkach zarówno fenylosilan, jak i heksylosilan ulegały wydajnej konwersji do odpowiednich monowodorosiloksanów (wydajność procesu w zakresie 80–98%, Rys. 34).

Kierując się wysoką wydajnością i chemoselektywnością uzyskaną w przypadku pierwszorzędowych silanów, podjęto dalsze badania dotyczące zastosowania silanów drugorzędowych w reakcjach dehydrogenującego sprzęgania z wykorzystaniem katalizatora kobaltowego (Rys. 35).



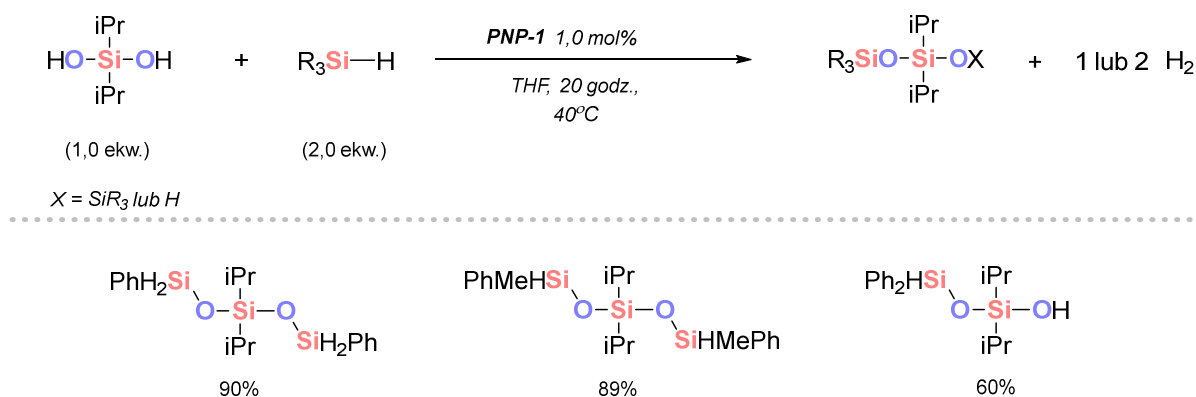
[a] silanol (1,2 ekw.)

Rys.35 Produkty dehydrogenującego sprzęgania silanów drugorzędowych.

Uzyskane wyniki wykazały, że układ ten umożliwi również skuteczną syntezę produktów siloksanowych. Jak przedstawiono na Rysunku 35, wodorosilany, takie jak metylofenylosilan,

difenylosilan czy dietylosilan ulegały selektywnej konwersji do cennych monowodorosiloksanów. Wyniki te są zgodne z tymi uzyskanymi w ramach dotychczas znanych metod wykorzystujących katalizatory metali przejściowych, natomiast wyraźnie różnią się od reakcji katalizowanych metalami bloku s. Na przykład, w obecności KHMDS reakcja przebiegała w kierunku powstawania trisiloksanów (z wyjątkiem Et_2SiH_2),^[123] podczas gdy katalizator baru prowadził do powstania monowodorosiloksanów. Jednak selektywność ta była obserwowana jedynie w przypadku rozbudowanych substratów, takich jak tris(trimetylosilylo)silanol. Co więcej, $\text{Ba}(\text{HMDS})_2$ nie katalizował reakcji z udziałem dietylosilanu.^[121] Podsumowując, opracowany prekatalizator kobaltowy umożliwia syntezę monowodorosiloksanów z bardzo wysoką chemoselektywnością i doskonałą wydajnością procesu (81–97%). Wymagało to jednak zastosowania nieco większego stężenia prekatalizatora (1 mol%) oraz podwyższonej temperatury (40 °C).

Skuteczność metody potwierdzona dla monosilanoli skłoniła do zastosowania jej również w badaniach nad silanodiolami. Jak pokazano na Rysunku 36, reakcji poddano diizopropylsilanodiol z 2° wodorosilanami.

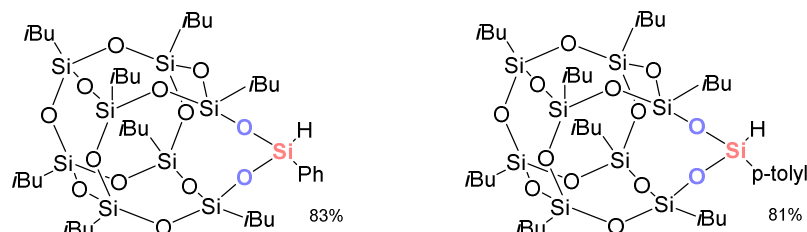
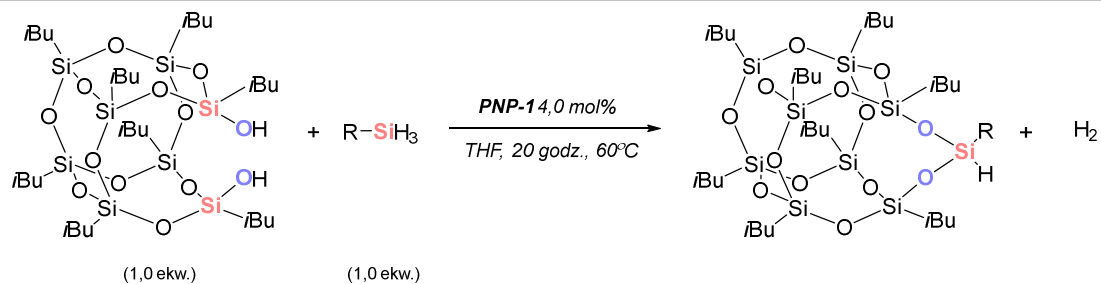
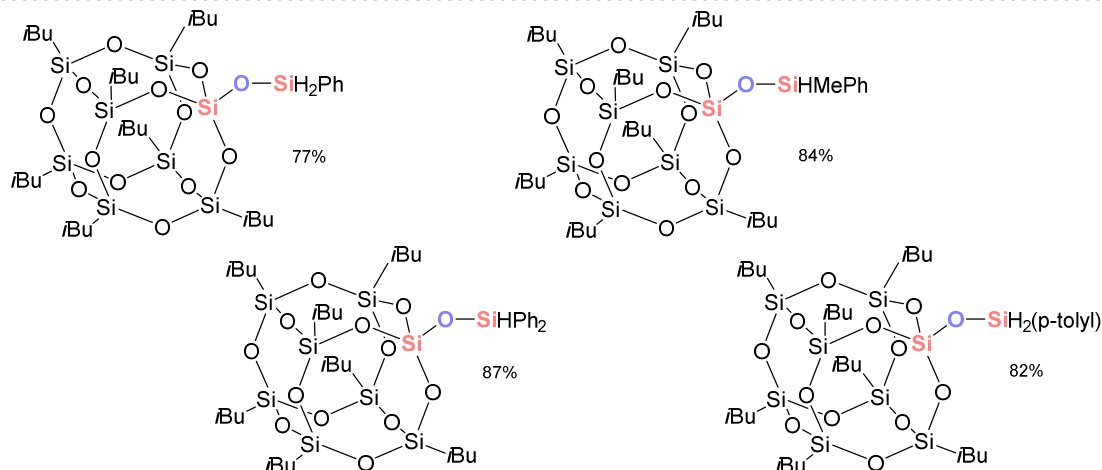
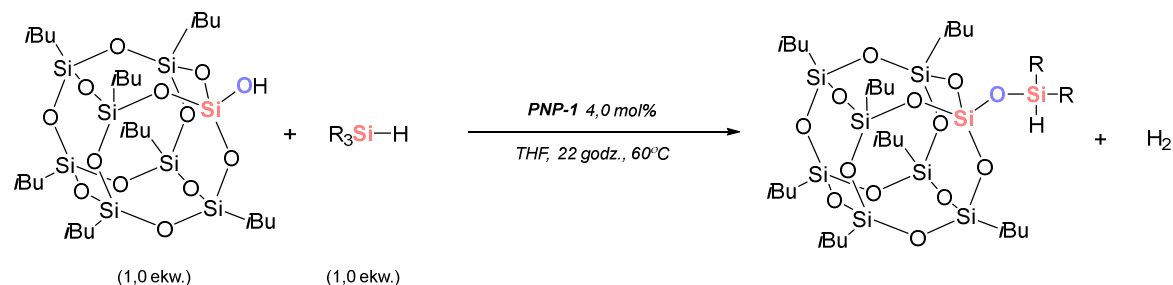


Rys.36 Produkty dehydrogenującego sprzężenia silanodiolu.

Otrzymano w ten sposób trzy różne produkty. Na szczególną uwagę zasługuje reakcja z difenylosilanem, w której jedna grupa hydroksylowa pozostała nienaruszona. Doprowadziło to do powstania wyjątkowo interesującego produktu disiloksanu, zawierającego jednocześnie grupy –SiH i –SiOH. Możliwość tak selektywnej monofunkcjonalizacji wynikała najpewniej z przyczyn sterycznych, co znacząco utrudniało przyłączenie kolejnej cząsteczki wodorosilanu. Uzyskano w ten sposób produkt zawierający dwie różne grupy funkcyjne, trudny do uzyskania dotychczas znanymi metodami. W uprzednio opracowanych protokołach, np. syntezie siloksanów z użyciem katalizatorów złota lub z użyciem prostej zasady – bis(trimetylosilylo)amidku potasu – nie można było selektywnie otrzymać takiego produktu.^[124] Pierwsza z wspomnianych metod zawsze prowadziła bowiem do całkowitej konwersji silanodiolu, podczas gdy KHMDS w ogóle nie wykazywał aktywności wobec silanodiolu. Natomiast inne z opisywanych wcześniej doniesień literaturowych nie zawierały informacji o reaktywności tych substratów.

Po wykazaniu uniwersalności opracowanej strategii, dalsze badania ukierunkowano na funkcjonalizację silseskwioxanów (POSS). Warto podkreślić, że rozwój nowych metod syntezy i modyfikacji POSS, a także ich zastosowań w chemii materiałowej, stanowi obecnie jeden z kluczowych kierunków badań w chemii krzemorganicznej. Opracowany protokół umożliwił wydajną funkcjonalizację POSS mono- i disilanoli w reakcjach dehydrogenującego sprzężenia z różnymi wodorosilanami, prowadząc do odpowiednich produktów (wydajność procesu = 77–87%; Rys. 37). Proces ten wymagał jednak wyższego stężenia prekatalizatora (4 mol%) oraz podwyższonej temperatury (60°C).

W przypadku POSS disilanoli opracowana metoda okazała się skuteczna w reakcjach typu „corner-capping” z triwodorosilanami. Należy zaznaczyć, że jedynie metoda katalizowana złotem obejmowała dotychczas O-sililowanie silseskwioxanów, a w pracy Shimady przedstawiono tylko jeden przykład, w którym 1,3,5,7,9,11,14-heptaisobutylo-tricyklo[7.3.3.15,11]heptasiloksano-endo-3,7,14-triol został przekształcony w produkt trisililowany.^[124] Pozostałe doniesienia literaturowe nie dostarczały żadnych informacji na temat reaktywności POSS silanoli.

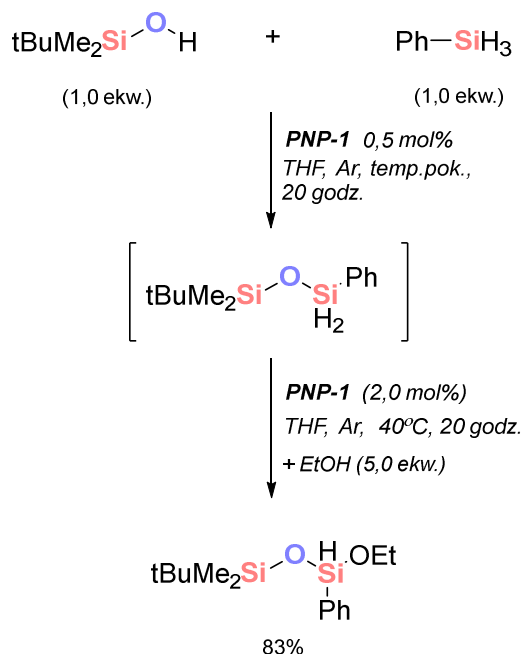


Warunki ogólne: POSS silanol (1,0 ekw.), silan (1,0 ekw.), **PNP-1** (4.0 mol%), w atmosferze argonu, 60°C, 20 godz.

Rys.37 Produkty dehydrogenującego sprzęgnięcia POSS silanoli z wodorosilanami.

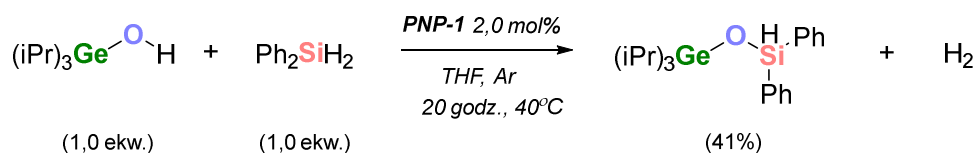
W kolejnym etapie badań skoncentrowano się na poszerzeniu zakresu zastosowań opracowanej metody katalitycznej. Wykazano, że katalizowana kobaltem silanoliza może być

skutecznie połączona z procesem alkoholizy w układzie typu „one-pot” (Rys. 38). W reakcji O-sililowania *tert*-butyldimetylosilanolu za pomocą fenylosilanu uzyskano diwodorosiloksan, który następnie bez izolacji poddano dalszej reakcji z nadmiarem etanolu w obecności dodatkowej ilości prekatalizatora kobaltu (2 mol%). Pozwoliło to na otrzymanie trudno dostępnego, bifunkcjonalizowanego siloksanu, zawierającego jednocześnie grupy –SiH i –SiOEt. Proces ten przebiegał z wysoką wydajnością równą 83%.



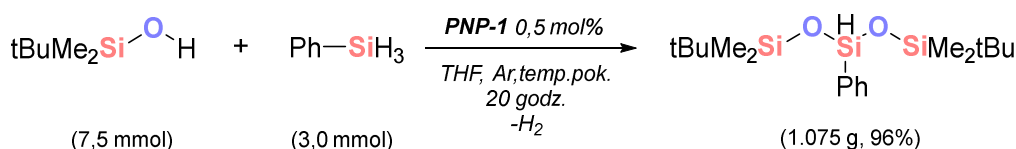
Rys.38 Reakcja otrzymywania bifunkcjonalizowanego siloksanu na drodze transformacji typu „one-pot”

W dalszym toku badań zwrócono również uwagę na germasiloksany, które w wielu przypadkach wykazują odmienne właściwości niż odpowiadające im siloksany. Podobnie jak inne związki germanoorganiczne, budzą one coraz większe zainteresowanie wśród chemików zajmujących się syntezą organiczną.^[125–127] Syntezę fragmentów Ge–O–Si dotychczas opisywało tylko kilka metod, zarówno w układach stechiometrycznych, jak i katalitycznych między innymi poprzez reakcje sprzęgania, pomiędzy silanolami a wodorogermanami, lub silanolami a karbogermananami.^[122–125] Nie mniej jednak, w literaturze nie odnotowano dotychczas bezpośredniej reakcji sprzęgania germanolu z wodorosilanem (Rys. 39). W celu oceny możliwości zastosowania opracowanej metody w syntezie germasiloksanów przeprowadzono reakcję triizopropylogermanolu z difenylosilanem. W jej wyniku uzyskano difenylo((triizopropylogermyno)oksy) silan z wydajnością 41%. Niższą efektywność tego procesu przypisano powstawaniu produktu ubocznego w postaci digermoksanu, co utrudniało izolację.



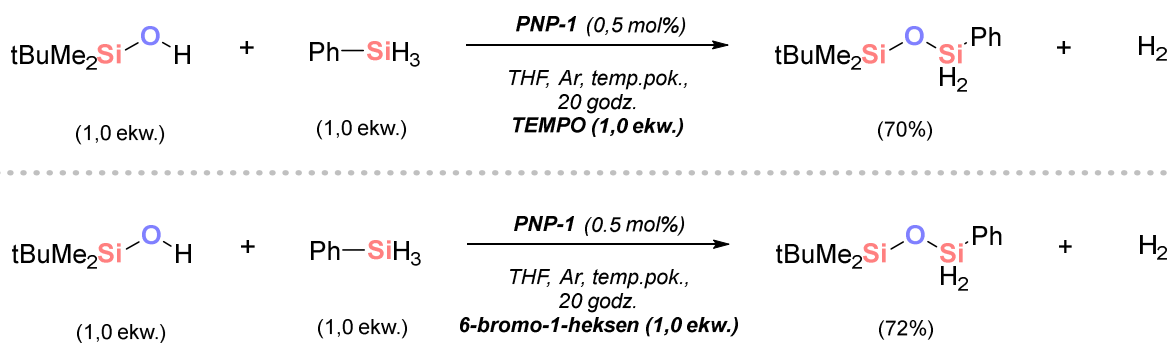
Rys.39 Reakcja dehydrogenującego sprzęgania GeO–H/Si–H.

Przeprowadzenie reakcji w większej skali potwierdziło jej niezawodność oraz użyteczność syntetyczną, przy zachowaniu prostych i wygodnych procedur eksperymentalnych (Rys. 40).

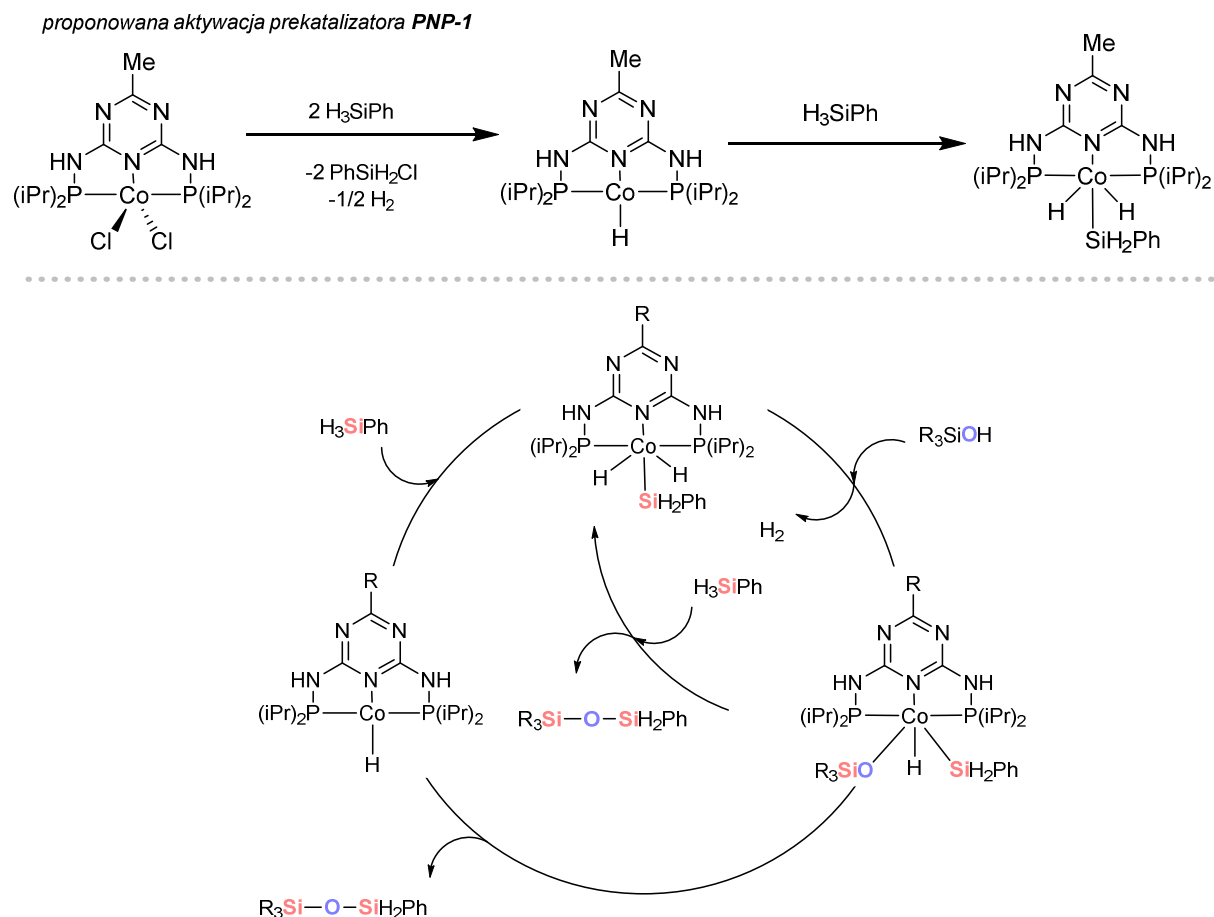


Rys.40 Synteza siloksanu w większej skali.

Aby uzyskać wstępne informacje dotyczące mechanizmu opracowanej metody katalitycznej, przeprowadzono liczne eksperymenty. W pierwszym kroku (Rys. 41) wykonano standardową reakcję w obecności TEMPO (2,2,6,6-tetrametylopiperdydno-1-oksy). Przewidywany produkt otrzymano z niemal taką samą wydajnością procesu, co wskazuje na brak udziału mechanizmu rodnikowego. Potwierdzono to dodatkowo eksperymentem typu „radical clock” (Rys. 41), gdzie standardową reakcję prowadzono w obecności 6-bromo-1-heksenu. Następnie wykorzystano prekatalizator **PNP-2** do dalszych badań mechanistycznych, ponieważ jego formy pośrednie mogły być łatwo zidentyfikowane. Do oddzielnych prób dodano 10 ekwiwaleatów wodorosilanów – fenylosilanu i difenylosilanu, a następnie 1 ekwiwaleat prekatalizatora **PNP-2**, prowadząc reakcje w THF-d₈ w temperaturze 40 °C. Po 24 godzinach zaobserwowano zmianę barwy roztworu (z ciemnoczerwonej na żółtą). Analiza ¹H NMR potwierdziła powstawanie kompleksów (PN₅P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph) oraz (PN₅P)Co^{III}H₂(SiHPh₂) (Rys. 42). Dane te jednoznacznie potwierdziły udział aktywnych form [Co–H]. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi badaniami, w których również sugerowano ścieżkę Co/Co^{III}.^[80,119,120,128] Następnie do próbki NMR zawierającej aktywną formę katalizatora [(PN₅P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph)] dodano 10 ekwiwaleatów *tert*-butylodimetylosilanolu. W tym przypadku zaobserwowano nowe sygnały w zakresie charakterystycznym dla kompleksów [Co–H], co najprawdopodobniej potwierdza powstawanie [(PN₅P)Co^{III}H(OSiR₃)(SiH₂Ph)].



Rys.41 Reakcje dehydrogenującego sprzężenia z użyciem TEMPO oraz 6-bromo-1-heksenem.



Rys.42 Proponowany mechanizm reakcji dehydrogenującego sprzężenia silanów z silanolami.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano dwa możliwe cykle katalityczne (Rys. 42). Nie można jednoznacznie wykluczyć żadnego z nich. W pierwszym wariantcie kompleks kobaltu $(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})$ ulega podstawieniu przez cząsteczkę silanolu, z równoczesnym wydzieleniem cząsteczki wodoru, co prowadzi do powstania kompleksu kobaltu z ligandem siloksylovym. Następnie proces przebiega na drodze redukującej eliminacji, dając niesymetryczny disiloksan i regenerując aktywny katalizator $\text{Co}(\text{I})$. Alternatywna ścieżka zakłada, że kompleks $[(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}(\text{OSiR}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ ulega transmetalacji z PhSiH_3 , w wyniku której powstaje niesymetryczny disiloksan, a kompleks $(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})$ zostaje odtworzony. Propozycja ta jest również zgodna z doniesieniami literaturowymi.^[129] Biorąc pod uwagę stosunkowo niską energię dysocjacji wiązania Si-H w fenylosilanie^[130] oraz wysokie powinowactwo krzemu do tlenu, druga z propozycji wydaje się wysoce prawdopodobna.

Podsumowując, katalizowana kobaltiem reakcja dehydrogenującego sprzężenia silanoli z wodorosilanami stanowi konkurencyjną alternatywę dla dotychczasowych metod. Wynika to zarówno z łatwej dostępności kompleksów kobaltu typu pincer, jak i faktu, że wodorosilany pełnią w tej reakcji podwójną rolę substratów oraz aktywatorów. Opracowane reakcje są nie tylko prowadzone w łagodnych warunkach, ale także cechują się wysoką chemoselektywnością. Co więcej, charakteryzuje się ono szerszym zakresem zastosowań, dotychczas trudnych lub niemożliwych do osiągnięcia innymi metodami. Wykazano m.in. możliwość przeprowadzenia reakcji typu „one-pot” (silanolizy połączonej z następczą alkoholizą) oraz - po raz pierwszy - bezpośrednią reakcją pomiędzy germanolem a wodorosilanem. Ponadto potwierdzono

skalowalność i praktyczność procesu. Wstępne badania mechanistyczne i dane empiryczne wskazują na dwa możliwe cykle katalityczne.

3.3 Dehydrogenujące sprzężenie silanów z aminami.

W trzeciej publikacji, zatytułowanej „Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis” (P3), skupiono się na możliwości wykorzystania związków koordynacyjnych kobaltu jako katalizatorów w reakcji dehydrogenującego sprzężenia silanów z aminami.

Na początkowym etapie badań przeprowadzono analizę reakcji N-sililowania z udziałem piperydyny oraz fenylosilanu. Do jej realizacji wykorzystano uprzednio zsyntezowane kompleksy kobaltu **PNP-1**, **PNP-2**, **PNP-3** oraz **PNP-6** (Tabela 3), otrzymane zgodnie z opisanymi wcześniej procedurami. W ramach optymalizacji warunków reakcji zbadano również wpływ rodzaju rozpuszczalnika, stosując szereg układów typowych dla tego typu procesów, co zestawiono w Tabeli 3. Z uwagi na wysoką wrażliwość powstających sililoamin na kontakt z wilgocią, wszystkie mieszaniny reakcyjne przygotowywano w komorze rękawicowej. Reakcje prowadzono dwoma metodami: w pierwszej z nich proces przebiegał w atmosferze argonu, a izolację produktu prowadzono na powietrzu. W drugim wariantcie reakcję wykonywano w deuterowanym benzenie, a stopień konwersji określano wykorzystując analizę NMR, stosując 1,3,5-trimetoksybenzen jako standard wewnętrzny.

Eksperymenty kontrolne jednoznacznie potwierdziły aktywność wszystkich prekatalizatorów kobaltu typu PNP w reakcji dehydrogenującego sprzężenia fenylosilanu z piperydyną, prowadzącej do powstania monowodorosilazanu (Tabela 3, wpisy 1, 2, 7–12). Z kolei próba przeprowadzona bez katalizatora wykazała kluczową rolę kompleksów opartych na metalach przejściowych 3d w badanym procesie (Tabela 3, wpis 3).

W kolejnym etapie badań zastosowano prosty chlorek kobaltu(II), jednak w tym przypadku nie zaobserwowano tworzenia się produktu reakcji (Tabela 3, wpis 4). Analiza spektroskopowa NMR potwierdziła natomiast wysoką aktywność katalityczną badanych układów. Co istotne, w reakcjach z katalizatorami **PNP-6** i **PNP-1** można było przeprowadzić izolację produktu **VI** na powietrzu (Tabela 3, wpisy 1 i 8), natomiast kompleksy **PNP-2** i **PNP-3**, mimo że wykazywały dobrą aktywność w warunkach gazu obojętnego (Tabela 3, wpisy 9 i 11), prowadziły do niższych konwersji piperydyny oraz do powstawania disiloksanu, co wskazuje na podatność uzyskanych silazanów na hydrolizę (Tabela 3, wpisy 10 i 12).

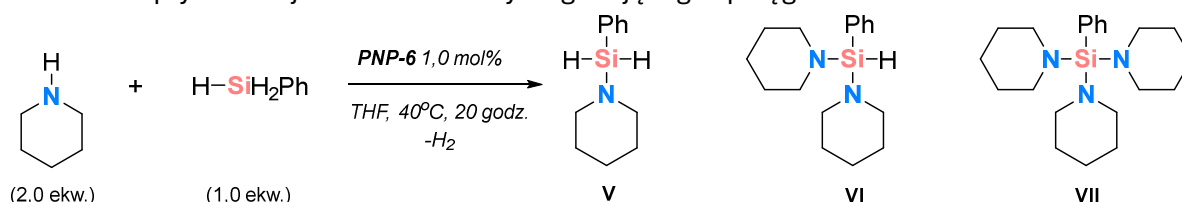
Dla porównania przebadano również dodatkowe kompleksy kobaltu, w tym typu NNN i NNNN, kompleksy salenowe oraz dikobalt oktakarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Z wyjątkiem kompleksu $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, wszystkie pozostałe katalizatory wykazywały istotnie niższą konwersję (Tabela 3, wpisy 13–24). Ponadto stwierdzono, że zmniejszenie ilości katalizatora **PNP-6** do 0,5 mol% skutkowało jedynie nieznacznym spadkiem konwersji (Tabela 3, wpis 25). Wykazano również, że proces może przebiegać w temperaturze pokojowej, choć wówczas obserwowano nieco niższy stopień konwersji (Tabela 3, wpis 26).

Badania nad wpływem rozpuszczalnika wykazały, że najlepsze wyniki uzyskano w przypadku tetrahydrofuranu i benzenu deuterowanego, natomiast toluen i 2-MeTHF prowadziły do mniej korzystnych rezultatów, co prawdopodobnie wynika z przyspieszonej hydrolizy otrzymywanych silazanów (Tabela 3, wpisy 27 i 28).

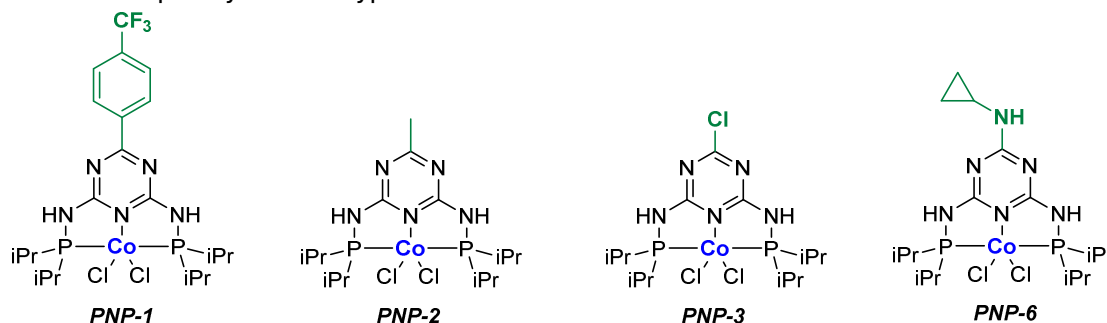
W ostatnim etapie badań optymalizacyjnych podjęto próbę syntezy diwodorosilazanów w reakcji prowadzonej z równo molową ilością reagentów (Tabela 3, wpisy 5 i 6). Uzyskane wyniki jednoznacznie wykazały, że produkty zawierające fragment $\text{SiH}_2\text{-N}$ charakteryzują się niższą

stabilnością wobec wilgoci niż ich monowodorosilazanowe analogi (Tabela 3, wpis 5). Co szczególnie istotne, reakcja przeprowadzona w deuterowanym benzenie w atmosferze argonu potwierdziła aktywność katalityczną badanego kompleksu kobaltu w wymagającym procesie syntezy diwodorosilazanu (Tabela 3, wpis 6). Warto podkreślić, że w żadnym z przypadków nie zaobserwowano powstawania trójpodstawionego silanu (Tabela 3, produkt VII), którego synteza wciąż stanowi istotne wyzwanie badawcze.

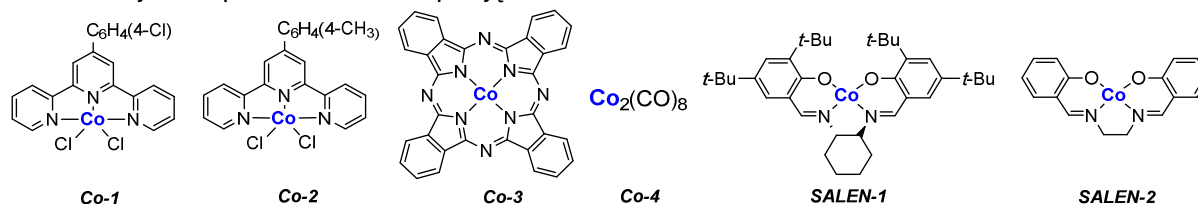
Tabela 3. Optymalizacja warunków dehydrogenującego sprzęgnięcia amin z silanami.^[a]



Testowane kompleksy kobaltu typu PNP:



Inne rodzaje kompleksów kobaltu podjęte testom:

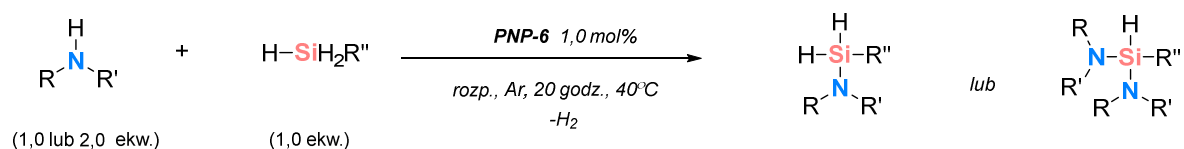


Nr	Modyfikacja warunków standardowych	Konwersja piperydyny [%] ^[b]	Selektywność [%] ^[d] [V] : [VI] : [VII]
1	Bez zmian	95 (77) ^[c]	0:100:0
2	Bez zmian (w C ₆ D ₆)	99 ^[e]	0:100:0
3	Bez katalizatora	0	-
4	CoCl ₂ zamiast PNP-6	0	-
5	Z 1 ekw. piperydyny	0 ^[f]	-
6	Z 1 ekw. piperydyny (w C ₆ D ₆)	99 ^[e]	100:0:0
7	PNP-1 zamiast PNP-6 (w C ₆ D ₆)	99 ^[e]	0:100:0
8	PNP-1 zamiast PNP-6	90 ^[f]	0:100:0
9	PNP-2 zamiast PNP-6 (w C ₆ D ₆)	99 ^[e]	0:100:0
10	PNP-2 zamiast PNP-6	0 ^[f]	-
11	PNP-3 zamiast PNP-6 (w C ₆ D ₆)	70 ^[e]	0:100:0

12	PNP-3 zamiast PNP-6	60 ^[f]	0:100:0
13	Co-1 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	10 ^[e]	0:100:0
14	Co-1 zamiast PNP-6	0 ^[f]	-
15	Co-2 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	15 ^[e]	0:100:0
16	Co-2 zamiast PNP-6	0 ^[f]	-
17	Co-3 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	30 ^[e]	0:100:0
18	Co-3 zamiast PNP-6	55 ^[f]	-
19	Co-4 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	90	0:100:0
20	Co-4 zamiast PNP-6	0	-
21	SALEN-1 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	5 ^[e]	0:100:0
22	SALEN-1 zamiast PNP-6	0	-
23	SALEN-2 zamiast PNP-6 (w C₆D₆)	70 ^[e]	45:50:0
24	SALEN-2 zamiast PNP-6	45 ^[f]	-
25	Z 0,5 mol% PNP-6	83	0:100:0
26	W temperaturze pokojowej	84	0:100:0
27	W toluenie	39	0:100:0
28	W 2-Me-THF	76	0:100:0

[a] Ogólne warunki reakcji: piperydyna (2,0 ekw.), fenylosilan (1,0 ekw.), **PNP-6** (1,0 mol%), w atmosferze argonu, 40°C, 20 godz. [b] Konwersja piperydyny oznaczona metodą GC-MS. [c] Wydajność izolowanego produktu. [d] Selektowność produktów **V** : **VI** : **VII** oznaczona metodą GC-MS. [e] Konwersje mierzona za pomocą NMR w próbówce typu J-Young metodą spektroskopii ¹H NMR wykorzystując 1,3,5-trimetoksybenzen jako standard wewnętrzny. [f] Obserwowano disiloksan.

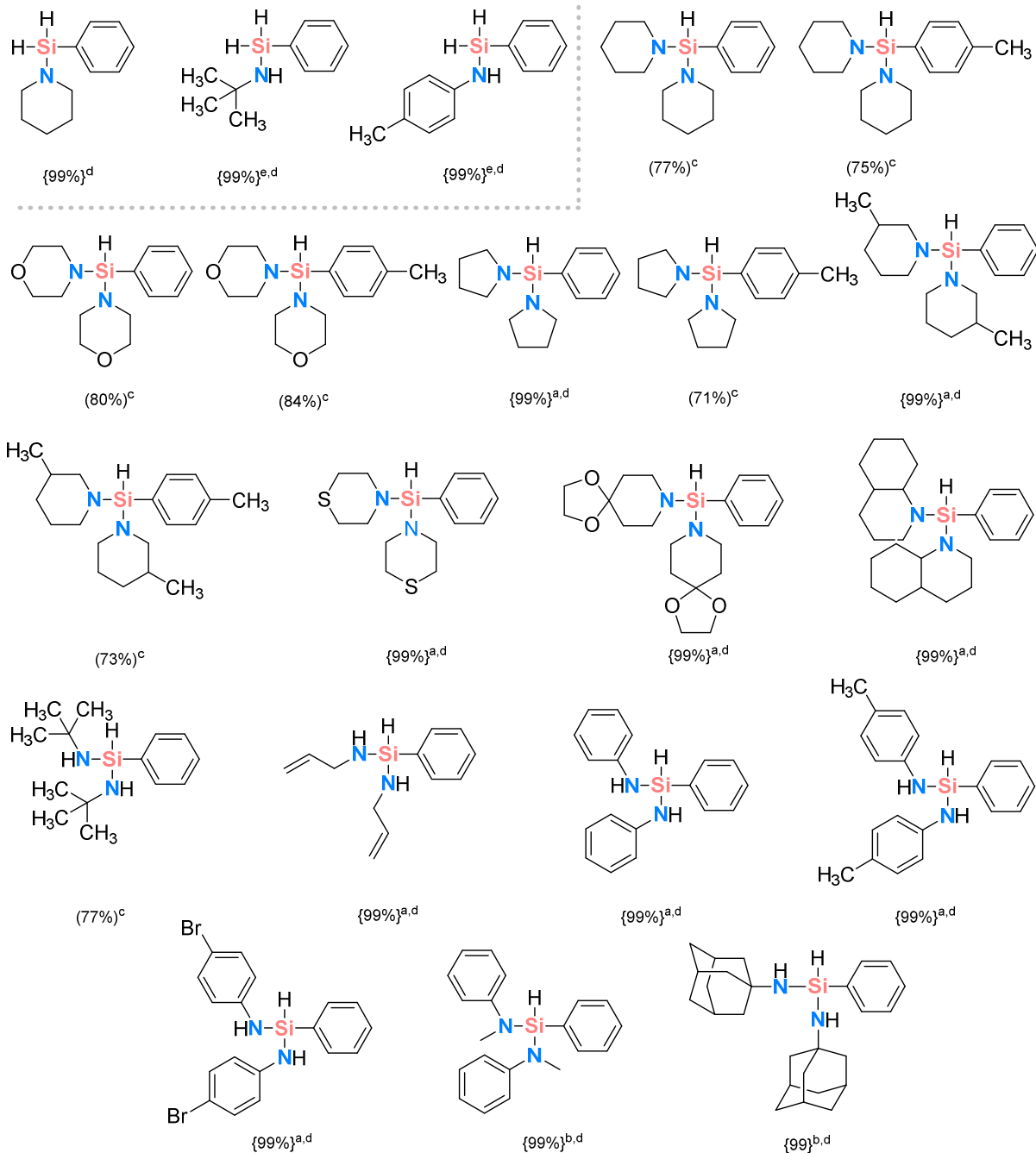
Szeroki zakres amin alifatycznych i aromatycznych, a także silanów pierwszorzędowych, reagował efektywnie w ustalonych warunkach reakcji, prowadząc do otrzymania szeregu di- oraz monowodorosilazanów. W trakcie badań prowadzono systematyczne próby izolacji każdego z uzyskanych produktów (reakcje w takich przypadkach realizowano w rozpuszczalniku THF). Niestety, izolacja diwodorosilazanów okazała się niemożliwa ze względu na ich wysoką podatność na hydrolizę (Rys. 43, Wydajność podano w nawiasach klamrowych {}). Z kolei niektóre monowodorosilazany charakteryzowały się wystarczającą stabilnością, co umożliwiło przeprowadzenie pełnej procedury izolacyjnej (Rys. 43, Wydajność izolacji podano w nawiasach okrągłych ()). Dla związków niestabilnych skuteczność procesu oceniano na podstawie analizy widm NMR (reakcje prowadzono w C₆D₆).



R = C; R' = C lub H; R'' = C;

stosunek substratów 1:1

stosunek substratów 2:1

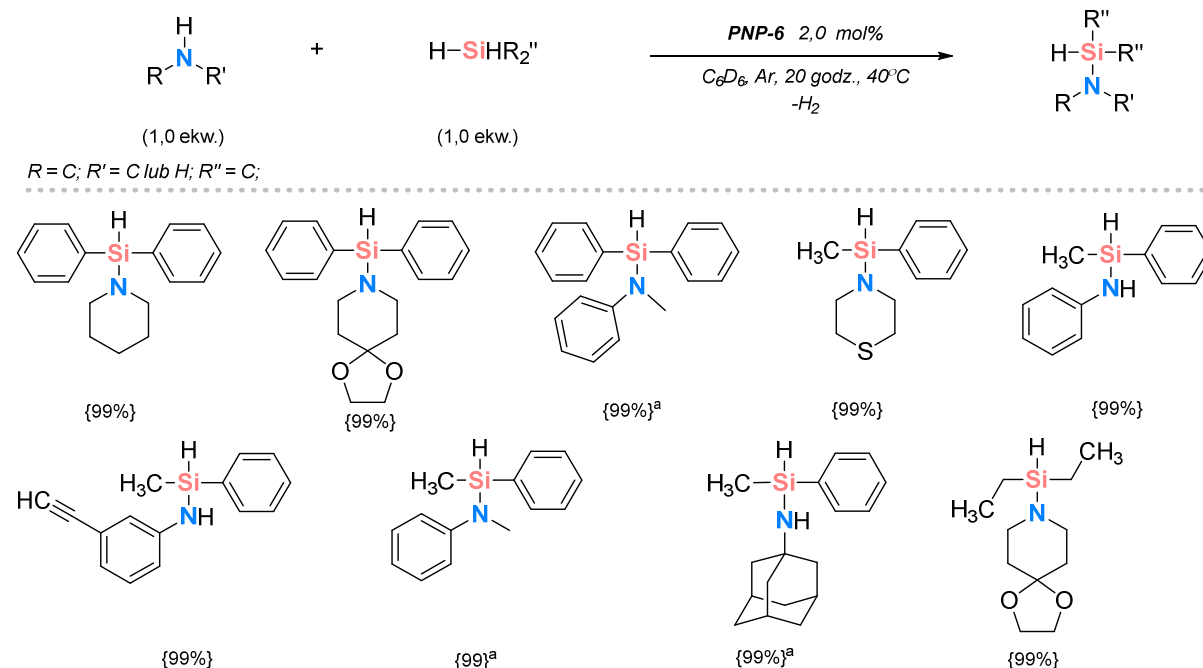


Wydajność izolacji podano w nawiasach okrągłych (), natomiast wydajność NMR ujęto w nawiasy klamrowe { }. [a] PNP-6 (2,0 mol%), [b] PNP-6 (3,0 mol%), [c] w THF, [d] w C₆D₆, [e] PNP-6 (2,0 mol%).

Rys.43 Produkty dehydrogenującego sprzęgnięcia amin z silanami pierwszorzędowymi.

Wykazano, że odpowiednie ustalenie proporcji reagentów pozwala na selektywne otrzymywanie odpowiednich silanów mono- oraz dipodstawionych. Zgodnie z wynikami uzyskanymi dla piperydyny, wysoką reaktywność wykazywały również inne aminy drugorzędowe, takie jak morfolina, pirolidyna, 3-metylopirydyna, tiomorfolina, 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan oraz dekahydrochinolina. Dla wymienionych układów uzyskano bardzo wysokie wydajności reakcji, sięgające do 99% według analizy NMR oraz 71–84% w przypadku wydajności izolowanych. Co istotne, opracowane warunki reakcji okazały się skuteczne także dla amin pierwszorzędowych, takich jak *tert*-butyloamina, alliloamina oraz szczególnie wymagające aniliny zawierające podstawniki elektronodonorowe lub elektronoakceptorowe. Na szczególną uwagę zasługuje reakcja fenylosilanu z alliloaminą, która przebiegała z wyjątkową chemoselektywnością, przy zachowaniu nienaruszonego wiązania podwójnego C=C (Rys. 43). Zjawisko to ma istotne znaczenie w kontekście potencjalnego występowania reakcji konkurencyjnych, takich jak hydrosylilowanie czy uwodornienie, powszechnie obserwowanych w wielu procesach katalitycznych. Dodatkowo potwierdzono możliwość syntezy diwodorosilazanów poprzez zastosowanie równo molowych ilości reagentów, co doprowadziło do powstania trzech odrębnych produktów (Rys. 43).

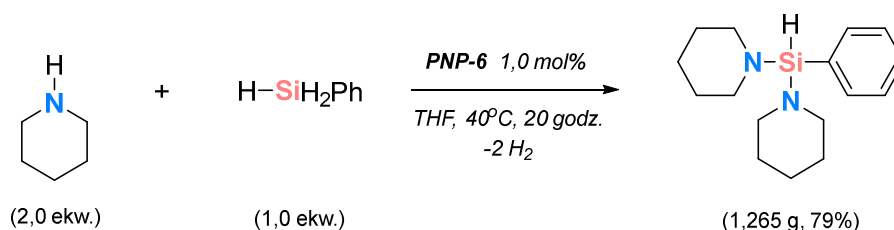
Kolejnym etapem badań była ocena reaktywności silanów drugorzędowych i trzeciorzędowych w kontekście procesu N-sililowania amin. Opracowany układ katalityczny okazał się całkowicie nieaktywny wobec silanów trzeciorzędowych. W przeciwieństwie do nich, silany drugorzędowe wykazywały wysoką reaktywność w reakcjach dehydrogenującego sprzęgania z aminami, prowadząc do monofunkcjonalizacji silanów pozostawiając ponownie wiązanie Si-H nienaruszone. (Rys. 44). Wszystkie badane diwodorosilany, w tym difenylosilan, fenylo-metylosilan oraz dietylosilan, charakteryzowały się wyjątkową aktywnością, a odpowiadające im produkty otrzymano z wydajności sięgające 99% według analizy NMR. Wysoką chemoselektywność procesu potwierdzono między innymi w reakcji fenylo-metylosilanu z 3-etynyloaniliną. Pomimo obecności wiązania potrójnego C≡C, reakcja przebiegała wyłącznie poprzez dehydrogenujące sprzęganie Si-H/N-H, pozostawiając wiązanie potrójne nienaruszone.



Wydajność NMR ujęto w nawiasy klamrowe { }. [a] PNP-6 (3,0 mol%)

Rys.44 Produkty dehydrogenującego sprzęgania amin z silanami drugorzędowymi.

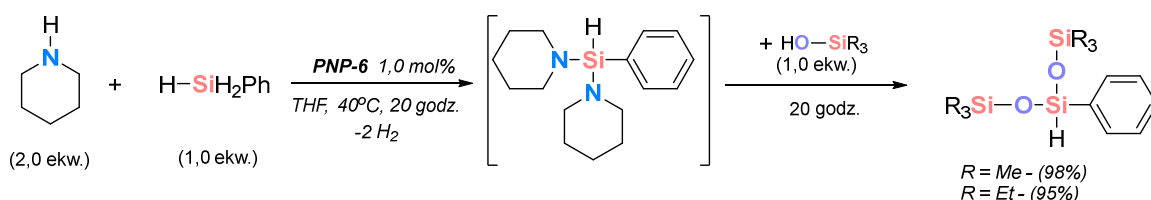
Reakcję dehydrogenującego sprzęgania aniliny z fenylosilanem przeprowadzono również w znacząco zwiększonej skali, uzyskując 79% wydajności (1,265 g) produktu N-sililowanego (Rys. 45). Otrzymany wynik ponownie potwierdza wysoką efektywność oraz praktyczną użyteczność opracowanej metodyki.



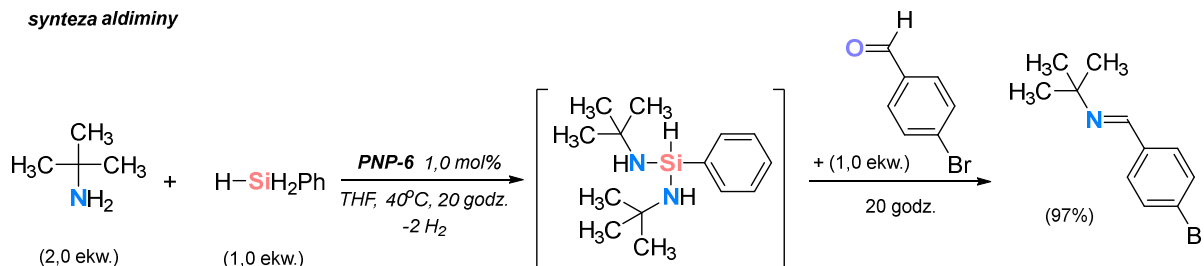
Rys.45 Synteza silazanu w skali gramowej.

Dodatkowo praktyczną wartość otrzymanych silazanów zilustrowano na kilku przykładach reakcji prowadzących do syntezy odpowiednich siloksanów oraz imin (Rys. 46).

silanoliza aminosilanów

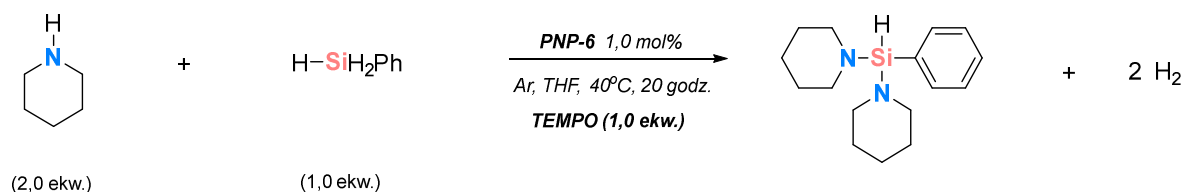


synteza aldiminy



Rys.46 Zastosowanie aminosilanów.

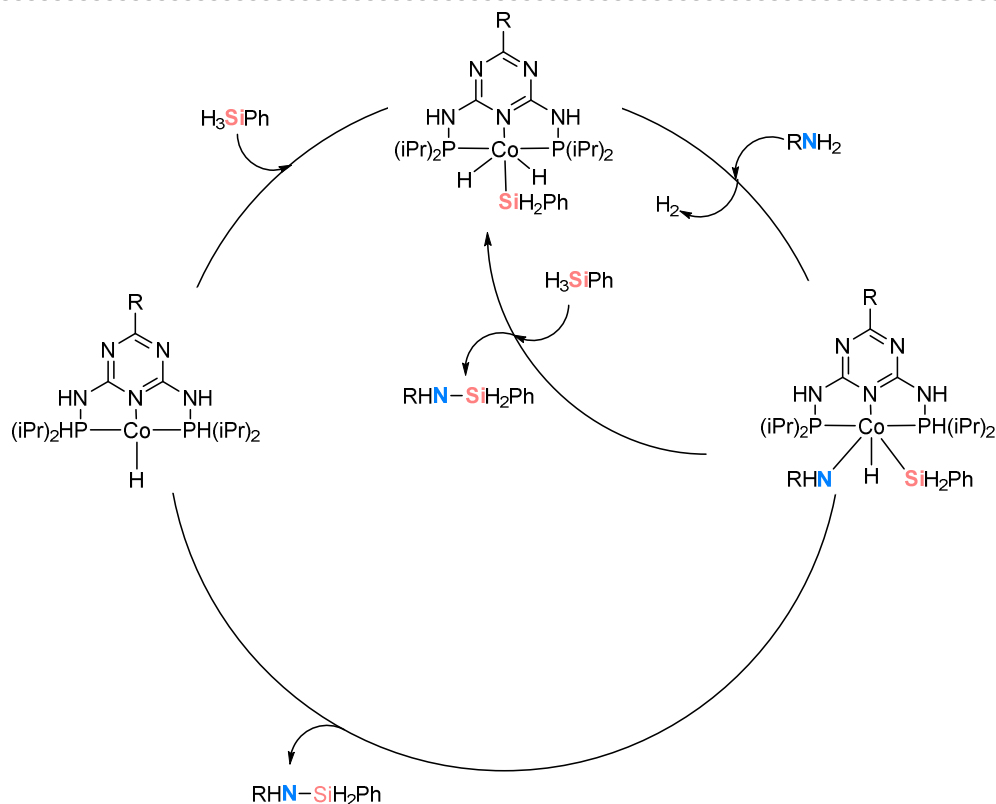
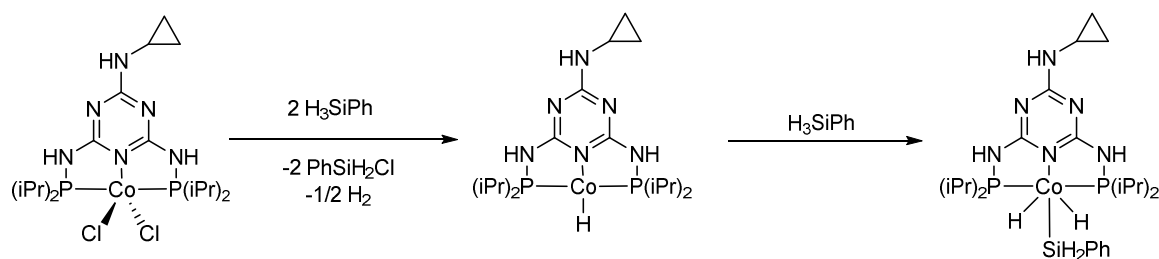
Wykazano, że zastosowanie sililoamin jako czynników sililujących umożliwia przeprowadzenie reakcji w układzie *one-pot*. W wyniku tego procesu otrzymano dwa wodorotrisiloksany z wysokimi wydajnościami izolacyjnymi (95–98%). Dodatkowo, inspirowane badaniami Bertranda dotyczącymi wykorzystania borylowanych amin w syntezie imin,^[131] przeprowadzono analogiczne doświadczenie, które pozwoliło na uzyskanie produktu typu aldiminy z wysoką wydajnością (97%, również w układzie *one-pot*).



Rys.47 Reakcje dehydrogenującego sprzęgania z użyciem TEMPO.

W celu pogłębienia wiedzy na temat mechanistycznych aspektów katalizy z udziałem związków koordynacyjnych kobaltu przeprowadzono badania wstępne. W pierwszym doświadczeniu reakcję prowadzono w obecności TEMPO (2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksy), przy czym zaobserwowano powstawanie pożądanego produktu. Wynik ten wskazuje, że mechanizm rodnikowy nie odgrywa istotnej roli w badanym procesie (Rys. 47). W dalszej części badań wykonano szczegółową analizę układu katalicznego z wykorzystaniem spektroskopii NMR, mającą na celu identyfikację potencjalnych produktów pośrednich powstających w trakcie reakcji. Do próbki NMR wprowadzono dziesięciokrotny nadmiar fenylosilanu oraz jeden ekwiwalent prekatalizatora **PNP-6**. Reakcję prowadzono w C_6D_6 w temperaturze $40^\circ C$. Po 24 godzinach zaobserwowano wyraźną zmianę barwy mieszaniny z ciemnoczerwonej na żółtą. Analiza widma 1H NMR wykazała powstawanie związku $(PN_5P)Co^{III}H_2(SiH_2Ph)$, co zilustrowano na Rysunku 48. Uzyskane wyniki sugerują obecność aktywnych form typu $[Co-H]$ i pozostają w zgodzie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi.^[80,119,120,128]

proponowana aktywacja prekatalizatora **PNP-6**



Rys.48 Proponowany mechanizm reakcji dehydrogenującego sprzężenia silanów z aminami.

W dalszej części badań do układu zawierającego aktywną formę katalizatora, $[(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})]$, wprowadzono dziesięciokrotny nadmiar 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekanu. W tym przypadku po 30 minutach oraz po 1 godzinie obserwowano pojawienie się nowych sygnałów w widmach NMR. Wyniki te sugerują powstawanie nowych form związków zawierających wiązanie kobalt-wodór (w zakresie od $-8,0$ do $-9,0$ ppm), będących jednocześnie kompleksami amidowymi. Co istotne, w przeciwieństwie do wcześniejszych doniesień postulujących powstawanie początkowego kompleksu amidowego, nasze obserwacje nie wykazały obecności takiego kompleksu podczas reakcji z p-toluidyną w przypadku braku fenylosilanu. Dopiero po dodaniu fenylosilanu do układu zawierającego prekatalizator **PNP-6** i p-toluidynę ponownie zaobserwowano formy charakteryzujące się obecnością wiązań kobalt-wodór, w zakresie od $-8,5$ do $-10,5$ ppm. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano dwa możliwe cykle katalityczne (Rys. 48). Na obecnym etapie badań nie można jednoznacznie wykluczyć żadnego z proponowanych mechanizmów. W pierwszym wariantcie kompleks kobaltu $(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})$ ulega wymianie ligandu z cząsteczką aminy, czemu towarzyszy równoczesna eliminacja cząsteczki wodoru. Prowadzi to do powstania kompleksu amidowego kobaltu, który następnie ulega eliminacji, dając silazan i regenerując aktywną formę katalizatora kobaltu(I). Alternatywny mechanizm zakłada, że kompleks amidowy $[(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}(\text{NHR})(\text{SiH}_2\text{Ph})]$ podlega transmetalacji z cząsteczką H_3SiPh , co prowadzi do powstania silazanu przy jednoczesnej regeneracji kompleksu $(\text{PN}_5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})$.

Dotychczas nie potwierdzono zastosowania kompleksów kobaltu w wysoce chemoselektywnej syntezie silazanów poprzez dehydrogenujące sprzęganie silanów pierwszo- i drugorzędowych z aminami. W ramach przeprowadzonych badań po raz pierwszy wykazano, że w łagodnych warunkach reakcji, przy użyciu niewielkich ilości prekatalizatorów kobaltu, możliwa jest wyjątkowo chemoselektywna synteza związków zawierających wiązania krzem-azot. Spośród 25 otrzymanych produktów aż 16 stanowiło nowe, dotychczas nieopisane w literaturze związki. Opracowany układ katalityczny wyróżnia się niezwykle wysoką chemoselektywnością, trudną do osiągnięcia przy użyciu wcześniej znanych systemów katalitycznych. Co szczególnie istotne, pomimo dobrze udokumentowanej aktywności analogicznych kompleksów kobaltu w konkurencyjnych procesach hydrosililowania i uwodornienia, opracowana metoda umożliwia efektywną syntezę silazanów również z udziałem substratów nienasyconych, zachowując przy tym pełną chemoselektywność. Dodatkowym atutem przedstawionej metodyki jest brak konieczności stosowania zewnętrznych aktywatorów w postaci silnych zasad. Wynika to z podwójnej roli pełnionej przez wodorosilany, które działają zarówno jako aktywatory prekatalizatora, jak i jako kluczowe substraty reakcji. Ponadto wstępne badania mechanistyczne wskazują, że proces ten przebiega według mechanizmu odmiennego od tradycyjnie proponowanych dla syntezy sililoamin, pozostając jednak zgodnym z ogólnym schematem reakcji dehydrogenującego sprzęgania katalizowanych kompleksami kobaltu.

3.4 Dehydrogenujące sprzężanie silanów z silanolami, alkoholami oraz aminami z wykorzystaniem kompleksów kobaltu typu salen

W czwartej publikacji, zatytułowanej „*Streamlining Si–O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*” (**P4**), przedstawiono zastosowanie salenowych kompleksów kobaltu w procesie dehydrogenującego sprzężania silanów z silanolami, alkoholami oraz aminami.

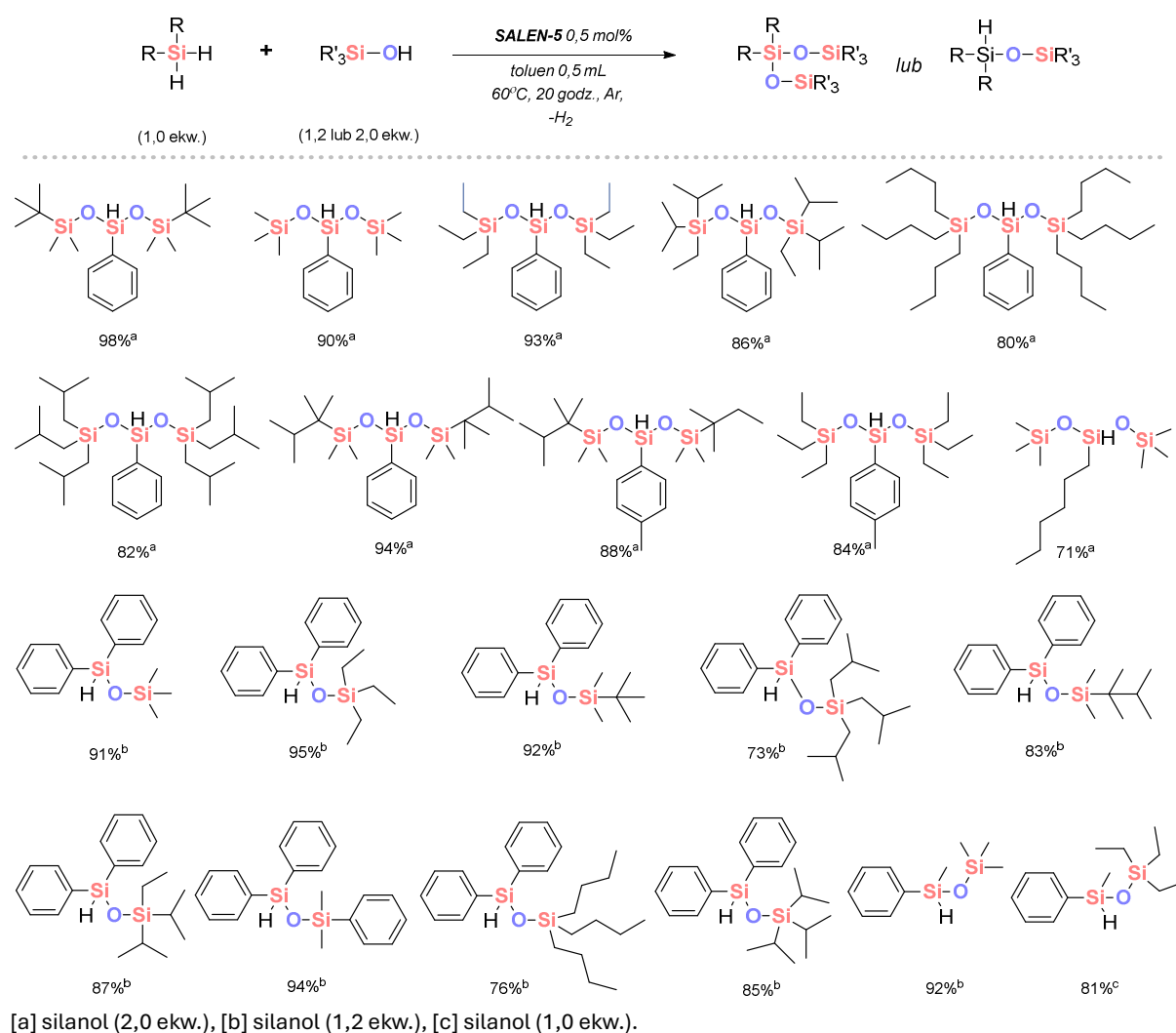
Kompleksy kobaltu z ligandami typu salen otrzymano zgodnie z wcześniej opisaną procedurą syntezy. Zastosowana metodologia umożliwiła uzyskanie stabilnych, dobrze zdefiniowanych układów katalitycznych, które mogły być bezpośrednio wykorzystane w dalszych badaniach nad reakcjami dehydrogenującego sprzężania.

Proces optymalizacji rozpoczęto od wybierania *tert*-butylodimetylosilanolu jako substrat modelowy (Tabela 4). Już w pierwszym doświadczeniu wykazano wysoką skuteczność reakcji - zastosowanie dwóch ekwiwalentów silanolu oraz jednego ekwiwalentu fenylosilanu w obecności 0,5 mol% katalizatora **SALEN-5**, w toluenie i w temperaturze 60 °C, pozwoliło na uzyskanie produktu O–silylowanego **IX** z 98% wydajnością (Tabela 4, pozycja 1). Z kolei użycie stechiometrycznych ilości obu substratów w obecności katalizatora **SALEN-6** prowadziło ilościowo do powstania mono-O–silylowanego produktu **VIII** (Tabela 4, pozycja 3). Co istotne, reakcja nie zachodziła w przypadku braku katalizatora kobaltowego (Tabela 4, pozycja 2), co jednoznacznie potwierdza konieczność zastosowania układu katalitycznego. Dalsze badania wykazały, że zastąpienie katalizatora **SALEN-5** innymi kompleksami kobaltu skutkowało obniżeniem konwersji (Tabela 4, pozycje 4 -9). Warto jednak podkreślić, że katalizatory **SALEN-4** i **SALEN-6** zachowywały porównywalną aktywność, ustępując jedynie nieznacznie pod względem konwersji fenylosilanu (Tabela 4, pozycje 8 i 9).

Przeprowadzone testy z różnymi rozpuszczalnikami wykazały, że toluen stanowi najefektywniejsze medium reakcyjne, ponieważ w innych rozpuszczalnikach obserwowano niższe konwersje fenylosilanu (Tabela 4, pozycje 13 i 14). Interesującym wynikiem okazała się również reakcja prowadzona w warunkach bezrozpuszczalnikowych, w której uzyskano aż 89% konwersji fenylosilanu do produktu. Wynik ten otwiera perspektywę prowadzenia reakcji dehydrogenującego sprzężania w bardziej przyjaznych środowisku warunkach, bez konieczności stosowania dodatkowych rozpuszczalników (Tabela 4, pozycja 15).

Warto także zauważyć, że produkt **IX** można było otrzymać w atmosferze powietrza, choć w tym przypadku konwersja fenylosilanu była istotnie niższa (Tabela 4, pozycja 12). Obserwacja ta sugeruje możliwość prowadzenia syntezy niesymetrycznych siloksanów w obecności tlenu, co może mieć znaczenie aplikacyjne w dalszym rozwoju tej metodyki.

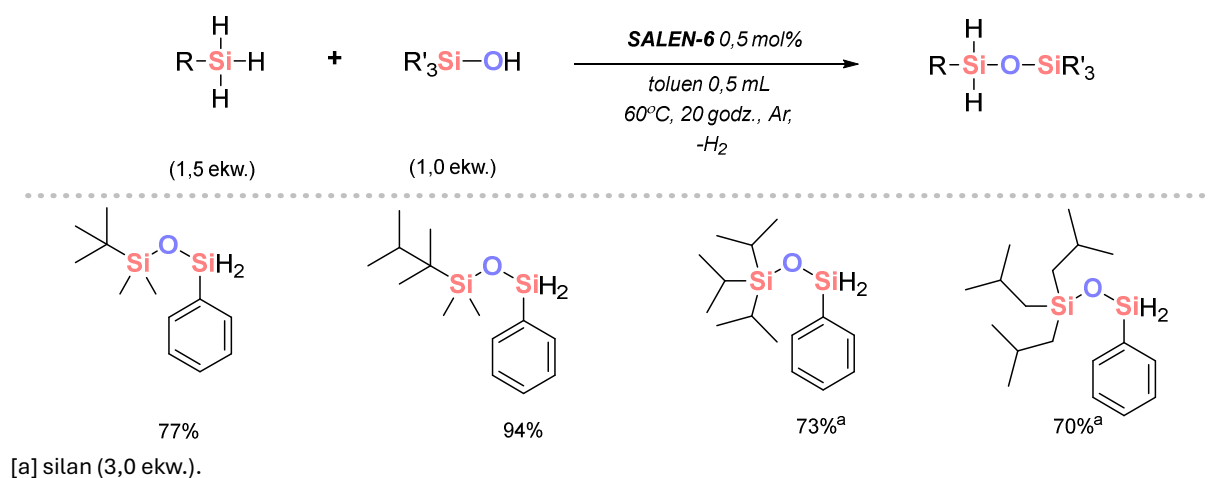
Po ustaleniu optymalnych warunków reakcji przystąpiono do zastosowania opracowanej metody w syntezie z wykorzystaniem zróżnicowanych substratów (Rys. 49). Wszystkie badane silany pierwszorzędowe wykazywały wysoką reaktywność, a w wyniku podwójnego dehydrogenującego sprzężenia uzyskano szereg monowodorosiloksanów (Rys. 49). Również silany drugorzędowe okazały się kompatybilne z opracowanymi warunkami, prowadząc do powstania kilku niesymetrycznych disiloksanów z bardzo dobrymi wydajnościami (Rys. 49). W obu przypadkach zachowane było jedno wiązanie Si–H, co nadaje otrzymanym produktom szczególną wartość syntetyczną, umożliwiając ich dalsze wykorzystanie w reakcjach funkcjonalizacji, takich jak hydrosililowanie. Należy jednak zaznaczyć, że silany trzeciorzędowe pozostają poza zakresem tej metody, prawdopodobnie ze względu na czynniki steryczne ograniczające przebieg reakcji.



Rys.49 Produkty dehydrogenującego sprzężenia silanoli z silanami pierwszorzędowymi oraz drugorzędowymi.

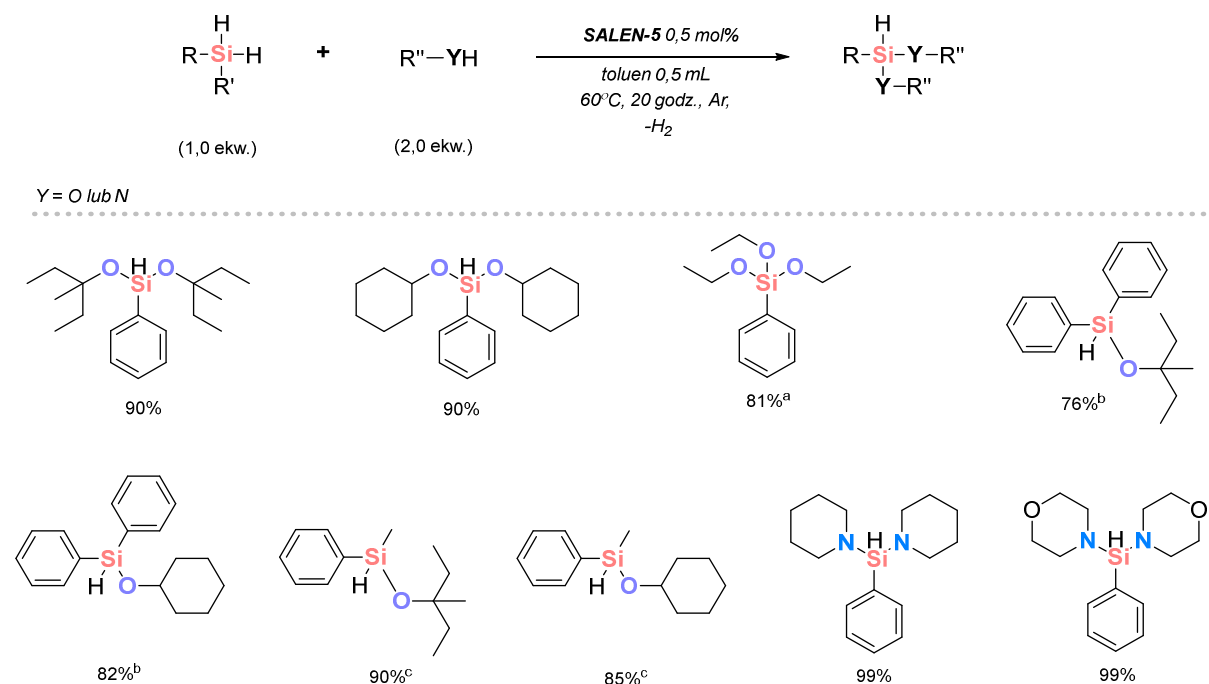
Po pomyślnym przeprowadzeniu syntezy monowodorosiloksanów kolejnym etapem badań było zastosowanie opracowanego systemu katalitycznego do otrzymywania diwodorosiloksanów. W tym celu skupiono się na wykorzystaniu katalizatora **SALEN-6** w połączeniu z silanami pierwszorzędowymi, które mogły potencjalnie prowadzić do powstania siloksanów zawierających dwa atomy wodoru związane z krzemem. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, reakcję dehydrogenującego sprzężenia przeprowadzono z użyciem nadmiaru

fenylosilanu oraz w obecności różnych silanoli (Rys. 50). Pozwoliło to na otrzymanie czterech diwodorosiloksanów z wydajnościami sięgającymi 94%.



Rys.50 Syntezy monohydrosiloksanów.

Mając na uwadze wcześniejsze doniesienia dotyczące zastosowania kompleksów kobaltu w reakcjach alkoholi z silanami, podjęto próbę oceny aktywności katalizatorów typu salen w syntezie eterów sililowych. Jak zilustrowano na Rysunku 51, wszystkie otrzymane produkty uzyskano z wysokimi wydajnościami, niezależnie od rzędowości zastosowanego alkoholu.



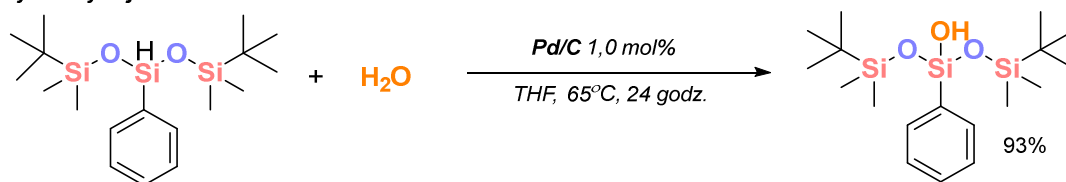
Rys.51 Synteza alkoksylanów oraz silazanów.

Rozwinięciem przeprowadzonych badań było również zastosowanie amin jako substratów reakcji. W procesie dehydrogenującego sprzężania amin z silanami wykazano, że zarówno piperydyna, jak i znacznie mniej nukleofilowa morfolina, mogą z powodzeniem uczestniczyć w reakcji aminolizy (Rys.51).

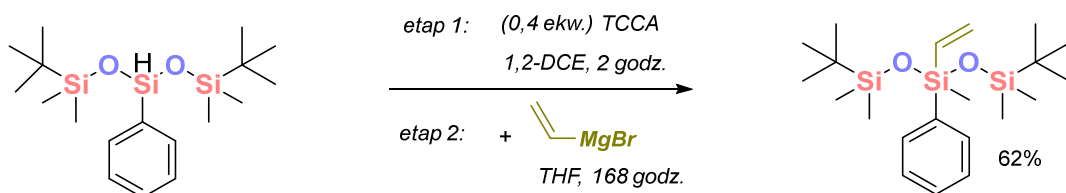
Podsumowując ten etap badań, wykazano, że łatwo dostępne związki koordynacyjne kobaltu zawierające ligandy typu salen charakteryzują się wysoką aktywnością w syntezie zróżnicowanych klas związków, co potwierdza uniwersalność i szeroki potencjał opracowanego układu katalitycznego.

W kolejnym etapie prac skupiono się na zademonstrowaniu potencjału funkcjonalizacji otrzymanych wodorosiloksanów (Rys. 52). Punktem wyjścia była hydroksylacja wcześniej otrzymanego produktu, prowadzona w obecności 1 mol% Pd/C, która umożliwiła uzyskanie silanolu z wysoką wydajnością 93%.^[132] Następnie przeprowadzono reakcję chlorowania, a w dalszej kolejności reakcję Grignarda, co pozwoliło na syntezę winylosilanu.

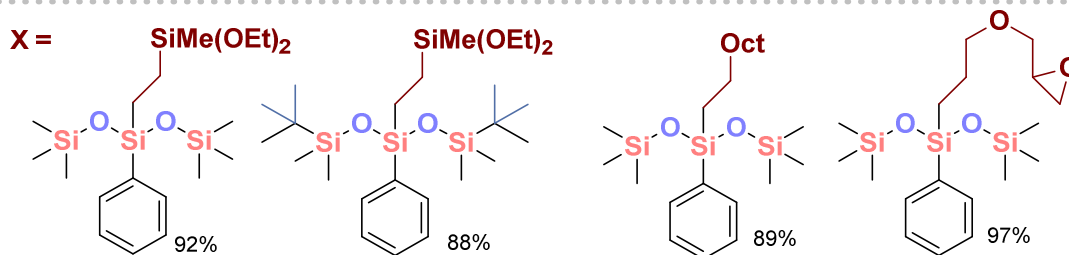
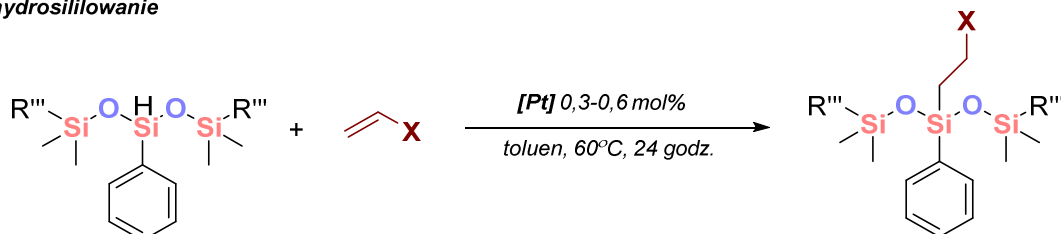
hydroksylacja



chlorowanie / reakcja Grignarda



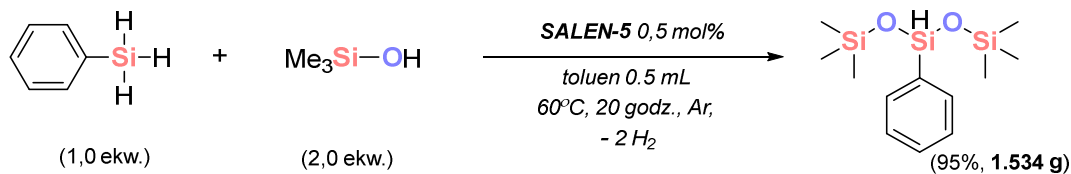
hydrosililowanie



Rys.52 Funkcjonalizacja wodorosiloksanów.

W kolejnym etapie badań skoncentrowano się na wykorzystaniu otrzymanych związków siloksanów w reakcjach hydrosililowania prowadzonych w obecności katalizatora platynowego zawierającego ligandy P,N-donorowe.^[133] Kompleksy platyny stanowią jedną z najlepiej poznanych i najczęściej stosowanych klas katalizatorów w tego typu procesach. Przeprowadzone reakcje z udziałem różnych alkenów prowadziły do powstania produktów hydrosililowania z bardzo wysokimi wydajnościami, sięgającymi 97%.

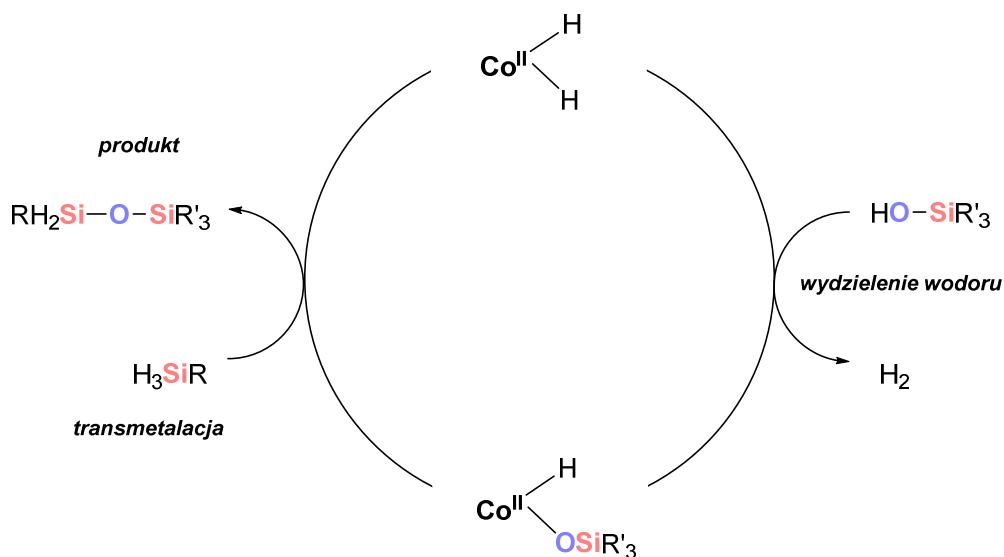
Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają wysoki potencjał aplikacyjny wodorosiloksanów otrzymanych w ramach niniejszej pracy, wskazując na możliwość ich dalszego wykorzystania w reakcjach funkcjonalizacji krzemoorganicznej. Co istotne, reakcję udało się również przeprowadzić w skali gramowej, co pozwoliło na otrzymanie pożądanego produktu z równie wysoką wydajnością (Rys. 53).



Rys.53 Synteza siloksanu w skali gramowej.

W celu pogłębienia wiedzy na temat mechanizmu reakcji katalizowanej kompleksem kobaltu przeprowadzono serię wstępnych badań eksperymentalnych. Reakcja prowadzona w obecności TEMPO przebiegała z porównywalną wydajnością, co wskazuje, że udział mechanizmu rodnikowego jest mało prawdopodobny. Natomiast zastosowanie Quadra-Pure TU całkowicie zahamowało powstawanie produktu.

Analiza mieszaniny reakcyjnej metodą NMR nie pozwoliła jednoznacznie zidentyfikować potencjalnych form związków, jednak na podstawie uzyskanych obserwacji oraz dostępnych danych literaturowych zaproponowano prawdopodobny mechanizm reakcji (Rys. 54).^[134–136]



Rys.54 Proponowany mechanizm reakcji dehydrogenującego sprzęgania.

Podsumowując, opracowano prostą i efektywną metodę dehydrogenującego sprzęgania silanów z silanolami, alkoholami oraz aminami, stanowiącą cenne uzupełnienie dotychczas znanych strategii syntezy niesymetrycznych siloksanów, eterów silylowych oraz aminosilanów. Proponowany układ katalityczny, oparty na łatwo dostępnych kompleksach kobaltu z ligandami typu salen, znacząco zwiększa praktyczność całego procesu, jednocześnie obniżając jego koszt i czyniąc metodę bardziej dostępną w porównaniu z układami wykorzystującymi metale szlachetne.

Co istotne, przeprowadzone badania wykazały, że system ten charakteryzuje się wysoką chemoselektywnością i stabilnością, co otwiera możliwości jego zastosowania zarówno w projektowaniu nowych materiałów krzemoorganicznych, jak i w procesach o potencjale przemysłowym.

4. Wnioski

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy związków krzemooorganicznych – w szczególności siloksanów, alkoksylanów oraz silazanów – w oparciu o reakcje dehydrogenującego sprzęgania katalizowane kompleksami kobaltu. Szczególny nacisk położono na wykorzystanie tanich, nietoksycznych i łatwo dostępnych katalizatorów kobaltowych jako alternatywy dla tradycyjnych układów opartych na metalach szlachetnych oraz na opracowanie metod zgodnych z zasadami zielonej chemii.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano i szczegółowo przebadano dwie klasy katalizatorów kobaltu: pincerowe kompleksy typu PNP oparte na szkielecie triazyny oraz kompleksy typu salen. Wykorzystano je w opracowaniu nowych procedur syntezy związków Si–O oraz Si–N, prowadzących do powstania szeregu siloksanów, alkoksylanów i silazanów w łagodnych, bezpiecznych dla środowiska warunkach.

Przeprowadzone badania doprowadziły do następujących osiągnięć:

- Udowodniono wysoką aktywność katalityczną pincerowych kompleksów kobaltu(II) typu PNP w reakcjach dehydrogenującego sprzęgania alkoholi z wodorosilanami, prowadząc do wydajnej syntezy eterów sililowych bez konieczności stosowania aktywatorów zewnętrznych.
- Opracowano selektywną metodę syntezy siloksanów poprzez dehydrogenujące sprzęganie silanów z silanolami, umożliwiającą kontrolowane tworzenie wiązań Si–O i otrzymywanie zarówno prostych, jak i złożonych struktur POSS z wysokimi wydajnościami procesów.
- Wykazano zdolność kompleksów kobaltu do katalizowania reakcji sprzęgania silanów z aminami, prowadzącą do otrzymywania silazanów w warunkach bez udziału dodatkowych aktywatorów, z możliwością kontroli selektywności reakcji w kierunku mono- lub disilazanów.
- Udowodniono uniwersalny charakter katalizatorów typu salen, które wykazały wysoką aktywność w reakcjach sprzęgania silanów z alkoholami, silanolami i aminami, umożliwiając opracowanie uniwersalnej platformy katalitycznej do tworzenia wiązań Si–O oraz Si–N w jednym układzie reakcyjnym.
- Wykazano wysoką stabilność i trwałość stosowanych kompleksów kobaltu, co stwarza możliwość ich ponownego użycia w łagodnych warunkach zgodnych z zasadami zrównoważonej chemii.
- Potwierdzono strukturę i czystość otrzymanych produktów przy użyciu technik analitycznych (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F NMR, MS), co pomogło ustalić najbardziej prawdopodobny mechanizm reakcji.
- Wykazano, że opracowane reakcje stanowią zrównoważoną alternatywę dla metod opartych na metalach szlachetnych, ograniczając odpady i emisję toksycznych produktów, a jednocześnie pozostając skalowalne i powtarzalne, co potwierdza ich potencjał aplikacyjny.
- Zaproponowano możliwe mechanizmy katalityczne zachodzących reakcji, oparte na aktywacji wiązań Si–H przez centrum aktywne, co przyczynia się do pogłębienia wiedzy o mechanizmach sprzęgania dehydrogenującego w chemii metaloorganicznej.

Opracowane w ramach pracy metody stanowią istotny wkład w rozwój współczesnej chemii kobaltu i katalizy metaloorganicznej. Wyniki badań potwierdzają, że kompleksy kobaltu

mogą być efektywną, tanią i przyjazną środowisku alternatywą wobec katalizatorów zawierających metale szlachetne, otwierając nowe możliwości w zakresie zielonej syntezy związków krzemoorganicznych o znaczeniu przemysłowym.

Bibliografia

- [1] E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, "Catalysis in service of main group chemistry offers a versatile approach to p-block molecules and materials" *Nature Chem* **2013**, *5*, 817–829.
- [2] R. L. Melen, "Dehydrocoupling routes to element–element bonds catalysed by main group compounds" *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775–788.
- [3] K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, "Catalytic silylation of O–nucleophiles via Si–H or Si–C bond cleavage: A route to silyl ethers, silanols and siloxanes" *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *459*, 214456.
- [4] N. Hong, Y. Zhang, Q. Sun, W. Fan, M. Li, M. Xie, W. Fu, N. Hong, Y. Zhang, Q. Sun, W. Fan, M. Li, M. Xie, W. Fu, "The Evolution of Organosilicon Precursors for Low-k Interlayer Dielectric Fabrication Driven by Integration Challenges" *Materials* **2021**, *14*,
- [5] A. C. Cavazos Sepulveda, M. S. Diaz Cordero, A. A. A. Carreño, J. M. Nassar, M. M. Hussain, "Stretchable and foldable silicon-based electronics" *Applied Physics Letters* **2017**, *110*, 134103.
- [6] D. Fine, A. Grattoni, R. Goodall, S. S. Bansal, C. Chiappini, S. Hosali, A. L. Van De Ven, S. Srinivasan, X. Liu, B. Godin, L. Brousseau, I. K. Yazdi, J. Fernandez-Moure, E. Tasciotti, H. Wu, Y. Hu, S. Klemm, M. Ferrari, "Silicon Micro- and Nanofabrication for Medicine" *Adv Healthcare Materials* **2013**, *2*, 632–666.
- [7] A. B. Pawar, B. Falk in *Surface Science and Adhesion in Cosmetics* (Eds.: K.L. Mittal, H.S. Bui), Wiley, **2021**, pp. 151–182.
- [8] E. G. Rochow, "The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963–965.
- [9] M. A. Brook, "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry" ISBN: 978-0-471-19658-7, John Wiley & Sons, **1999**.
- [10] L. Liu, H. Klaasen, M. C. Witteler, B. Schulze Lammers, A. Timmer, H. Kong, H. Mönig, H.-Y. Gao, J. Neugebauer, H. Fuchs, A. Studer, "Polymerization of silanes through dehydrogenative Si–Si bond formation on metal surfaces" *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 350–357.
- [11] J. Mao, M. Chen, Y. Zhong, R.-J. Song, "Recent developments in difunctionalization of unsaturated hydrocarbons with organosilicon reagents" *Organic & Biomolecular Chemistry* **2025**, *23*, 59–77.
- [12] N. S. Sarai, B. J. Levin, J. M. Roberts, D. E. Katsoulis, F. H. Arnold, "Biocatalytic Transformations of Silicon—the Other Group 14 Element" *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 944–953.
- [13] R. Przekop, "Synteza bezpośrednia związków krzemu. Cz. II. Na drodze do metody bezchlorowej" *Chemical Review* **2018**, *1*, 124–130.
- [14] K. Karimi Nikoo, P. R. Dvornic, J. L. Self, T. E. Long, "Siloxane-containing polymers: from synthesis and characterization to advanced applications and sustainability" *Polymer International* **2025**, *74*, 633–650.
- [15] K. Glosz, A. Stolarczyk, T. Jarosz, "Siloxanes—Versatile Materials for Surface Functionalisation and Graft Copolymers" *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 6387.
- [16] J.-F. Kannengießer, B. Morgenstern, O. Janka, G. Kickelbick, "Oligo-Condensation Reactions of Silanediols with Conservation of Solid-State-Structural Features." *Chemistry – A European Journal* **2024**, *30*, e202303343.
- [17] O. Kunik, D. Saribekova, L. Saleba, H. Ivakhnenko, Y. Panchenko, "Research of Physical and Chemical Properties of Cosmetic Emulsions of Oil-in-Water Type Based on Polyorganosiloxanes and their Alternative Substitute" *ChChT* **2019**, *13*, 526–534.
- [18] T. Hayashi, A. Shimojima, "Self-healing materials based on dynamic properties of siloxane networks" *J Sol-Gel Sci Technol* **2025**.
- [19] G. Szabó, D. Szieberth, L. Nyulászi, "Theoretical study of the hydrolysis of chlorosilane" *Struct Chem* **2015**, *26*, 231–238.

- [20] J. Cai, B. Huang, Q. Ma, W. Zhang, "A new process of acidic hydrolysis of residual chlorosilane liquid for the preparation of silica and hydrochloric acid" *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 1793–1800.
- [21] L. H. Shaffer, E. M. Flanigen, "The Hydrolysis of Alkyl and Aryl Chlorosilanes. II. Rates and Mechanism of Hydrolysis in Homogeneous Solution," *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 12, 1595–1600.
- [22] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, "Silylation of Alcohols, Phenols, and Silanols with Alkynylsilanes – an Efficient Route to Silyl Ethers and Unsymmetrical Siloxanes" *European Journal of Organic Chemistry* **2020**, *2020*, 4042–4049.
- [23] E. Le Coz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, "Barium Siloxides and Catalysed Formation of Si–O–Si Motifs" *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 13509–13513.
- [24] F. L. Bideau, T. Coradin, J. Hénique, E. Samuel, "On a new catalyzed silylation of alcohols by phenylhydrosilanes" *Chem. Commun.* **2001**, 1408–1409.
- [25] A. Weickgenannt, M. Oestreich, "Potassium tert-Butoxide-Catalyzed Dehydrogenative Si–O Coupling: Reactivity Pattern and Mechanism of an Underappreciated Alcohol Protection" *Chemistry – An Asian Journal* **2009**, *4*, 406–410.
- [26] A. Harinath, J. Bhattacharjee, S. Anga, T. K. Panda, "Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes and Alcohols by Alkali Metal Catalysts for Facile Synthesis of Silyl Ethers" *Aust. J. Chem.* **2016**, *70*, 724–730.
- [27] A. A. Toutov, K. N. Betz, M. C. Haibach, A. M. Romine, R. H. Grubbs, "Sodium Hydroxide Catalyzed Dehydrocoupling of Alcohols with Hydrosilanes" *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5776–5779.
- [28] U. Kaya, U. P. N. Tran, D. Enders, J. Ho, T. V. Nguyen, "N-Heterocyclic Olefin Catalyzed Silylation and Hydrosilylation Reactions of Hydroxyl and Carbonyl Compounds" *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1398–1401.
- [29] M. Skrodzki, M. Zaranek, S. Witomska, P. Pawluc, "Direct Dehydrogenative Coupling of Alcohols with Hydrosilanes Promoted by Sodium tri(sec-butyl)borohydride" *Catalysts* **2018**, *8*, 618.
- [30] L. Shi, A. Boulègue-Mondière, D. Blanc, A. Baceiredo, V. Branchadell, T. Kato, "Ring-opening polymerization of cyclic oligosiloxanes without producing cyclic oligomers" *Science* **2023**, *381*, 1011–1014.
- [31] J. J. Petkowski, W. Bains, S. Seager, "On the Potential of Silicon as a Building Block for Life" *Life* **2020**, *10*, 84.
- [32] T. Mladenovic, F. Zivic, N. Petrovic, S. Njezic, J. Pavic, N. Kotorcevic, S. Milenkovic, N. Grujovic, "Application of Silicone in Ophthalmology: A Review" *Materials* **2024**, *17*, 3454.
- [33] N. A. Chekina, V. N. Pavlyuchenko, V. F. Danilichev, N. A. Ushakov, S. A. Novikov, S. S. Ivanchev, "A new polymeric silicone hydrogel for medical applications: synthesis and properties" *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, *17*, 872–877.
- [34] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, "Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes" *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173.
- [35] A. C. Marmo, M. A. Grunlan, "Biomedical Silicones: Leveraging Additive Strategies to Propel Modern Utility" *ACS Macro Lett.* **2023**, *12*, 172–182.
- [36] P. Bains, S. Kaur, "Silicone in Dermatology: An Update" *J Cutan Aesthet Surg* **2023**, *16*, 14–20.
- [37] A. A. Issa, A. S. Luyt, "Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review" *Polymers (Basel)* **2019**, *11*, 537.
- [38] A. A. Issa, M. El-Azazy, A. S. Luyt, "Kinetics of alkoxysilanes hydrolysis: An empirical approach" *Sci Rep* **2019**, *9*, 17624.
- [39] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review" *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, *6*, 127–149.
- [40] S. N. Adamovich, A. M. Nalibayeva, Y. N. Abdikalykov, I. A. Ushakov, E. N. Oborina, I. B. Rozentsveig, "New Functional Alkoxysilanes and Silatranes: Synthesis, Structure, Properties, and Possible Applications" *Int J Mol Sci* **2023**, *24*, 13818.

- [41] H. Apsey, D. Hill, A. R. Barron, S. Alexander, "Slippery Alkoxysilane Coatings for Antifouling Applications" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 17353–17363.
- [42] S. Kim, H. Chang, "1,1,3,3-Tetramethylguanidine: An Effective Catalyst for the t-Butyldimethylsilylation of Alcohols" *Synthetic Communications* **1984**, *14*, 899–904.
- [43] S. K. Chaudhary, O. Hernandez, "4-dimethylaminopyridine: an efficient and selective catalyst for the silylation of alcohols" *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 99–102.
- [44] E. Pouget, J. Tonnar, P. Lucas, P. Lacroix-Desmazes, F. Ganachaud, B. Boutevin, "Well-architected poly(dimethylsiloxane)-containing copolymers obtained by radical chemistry" *Chem Rev* **2010**, *110*, 1233–1277.
- [45] F. Hoffmann, M. Fröba, "Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions--PMOs and related hybrid materials" *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 608–620.
- [46] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, "Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis" *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [47] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, "Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors" *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 789–800.
- [48] C.-W. Chang, K.-T. Lu, "Organic-inorganic hybrid linseed oil-based urethane oil wood coatings" *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134*.
- [49] C. Ruecker, "The Triisopropylsilyl Group in Organic Chemistry: Just a Protective Group, or More?" *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1009–1064.
- [50] K. Kuciński, G. Hreczycho, "Catalytic Formation of Silicon-Heteroatom (N, P, O, S) Bonds" *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1868–1885.
- [51] M. T. Rayez, A. Fritsch, J. C. Rayez, H. Fournier, C. Brochon, A. Soum, "Structures and Si-N bond strengths of some cyclodi- and cyclotrisilazanes" *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *487*, 241–250.
- [52] Y. Ding, Q. Mou, T. wang, J. zhang, "Mechanism of cyclization-degradation of silazanes: A DFT study" *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2025**, *137*, 109008.
- [53] R. Sønderbæk-Jørgensen, S. Meier, K. Dam-Johansen, A. L. Skov, A. E. Daugaard, "Reactivity of Polysilazanes Allows Catalyst-Free Curing of Silicones" *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, *307*, 2200157.
- [54] M. Fedel, F. J. Rodríguez Gómez, S. Rossi, F. Deflorian, "Characterization of Polyorganosilazane-Derived Hybrid Coatings for the Corrosion Protection of Mild Steel in Chloride Solution" *Coatings* **2019**, *9*, 680.
- [55] K. Kuciński, H. Stachowiak, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, P. Lampasiak, G. Hreczycho, "A review of the R₃Si-NH-SiR₃-type disilazanes: From synthesis to applications" *Journal of Organometallic Chemistry* **2022**, *961*, 122127.
- [56] M. B. Reuter, K. Hageman, R. Waterman, "Silicon-Nitrogen Bond Formation via Heterodehydrocoupling and Catalytic N-Silylation" *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 3251–3261.
- [57] B. E. Leland, J. Mondal, R. J. Trovitch, "Sustainable preparation of aminosilane monomers, oligomers, and polymers through Si-N dehydrocoupling catalysis" *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 3665–3684.
- [58] V. Verma, A. Koperniku, P. M. Edwards, L. L. Schafer, "N-Silylamines in catalysis: synthesis and reactivity" *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9174–9189.
- [59] M. B. Reuter, D. M. Seth, D. R. Javier-Jiménez, E. J. Finfer, E. A. Beretta, R. Waterman, "Recent advances in catalytic pnictogen bond forming reactions via dehydrocoupling and hydrofunctionalization" *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1258–1273.
- [60] D. Bahloul, M. Pereira, C. Gerardin, "Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to siliconcarbonitride" *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 109–116.
- [61] V. Verma, A. Koperniku, P. M. Edwards, L. L. Schafer, "N-Silylamines in catalysis: synthesis and reactivity" *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9174–9189.

- [62] C.-J. Li, "On Inventing Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Forming C—C Bond from Two Different C—H Bonds" *Chinese Journal of Chemistry* **2022**, *40*, 838–845.
- [63] S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, "The Cross-Dehydrogenative Coupling of C—H Bonds: A Versatile Strategy for C-C Bond Formations" *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 74–100.
- [64] H. Yu, F. Xu, "Non-noble metal-catalyzed cross-dehydrogenation coupling (CDC) involving ether α -C(sp³)-H to construct C—C bonds" *Beilstein J Org Chem* **2023**, *19*, 1259–1288.
- [65] H. Diao, Y. Chen, F. Liu, "Iron-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling" *Molecules* **2025**, *30*, 250.
- [66] C. S. Yeung, V. M. Dong, "Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon–Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon–Hydrogen Bonds" *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292.
- [67] H. Diao, Y. Chen, F. Liu, "Iron-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling" *Molecules* **2025**, *30*, 250.
- [68] B. V. Varun, J. Dhineshkumar, K. R. Bettadapur, Y. Siddaraju, K. Alagiri, K. R. Prabhu, "Recent advancements in dehydrogenative cross coupling reactions for CC bond formation" *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 803–824.
- [69] M. K. Lakshman, P. K. Vuram, "Cross-dehydrogenative coupling and oxidative-amination reactions of ethers and alcohols with aromatics and heteroaromatics" *Chemical Science* **2017**, *8*, 5845–5888.
- [70] M. Lin, L.-X. Dai, J. Gu, L.-Q. Kang, Y.-H. Wang, R. Si, Z.-Q. Zhao, W.-C. Liu, X. Fu, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, "Moderate oxidation levels of Ru nanoparticles enhance molecular oxygen activation for cross-dehydrogenative-coupling reactions via single electron transfer" *RSC Advances* **2017**, *7*, 33078–33085.
- [71] G. Albano, "Palladium-catalyzed cross-dehydrogenative coupling of (hetero)arenes" *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 1495–1622.
- [72] S. Guo, Y. Li, Y. Wang, X. Guo, X. Meng, B. Chen, "Iron-Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling (CDC) of Indoles and Benzylic C-H Bonds" *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, *357*, 950–954.
- [73] Z. Huang, Q. Lin, J. Li, S. Xu, S. Lv, F. Xie, J. Wang, B. Li, "Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Intermolecular O-H/Si-H/C-H Silylation: Synthesis of (E)-Alkenyl Silyl-Ether and Silyl-Ether Heterocycle" *Molecules* **2023**, *28*, 7186.
- [74] M. Padilla, M. Batuecas, P. García-Orduña, I. Fernández, F. J. Fernández-Álvarez, "Cross-Dehydrogenative Coupling of Secondary Amines with Silanes Catalyzed by Agostic Iridium-NSi Species" *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 255–267.
- [75] S. Wu, T. Su, S. Liu, D. Cheng, R. Zeng, X. Ma, S. Liang, S. Ding, C. Chen, "Charge Modified Porous Organic Polymer Stabilized Ultrasmall Platinum Nanoparticles for the Catalytic Dehydrogenative Coupling of Silanes with Alcohols" *Catal Lett* **2022**, *152*, 1711–1718.
- [76] D. Schmidt, T. Zell, T. Schaub, U. Radius, "Si–H bond activation at {(NHC)₂Ni⁰} leading to hydrido silyl and bis(silyl) complexes: a versatile tool for catalytic Si–H/D exchange, acceptorless dehydrogenative coupling of hydrosilanes, and hydrogenation of disilanes to hydrosilanes" *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816–10827.
- [77] Y. Zheng, Y. Long, H. Gong, J. Xu, C. Zhang, H. Fu, X. Zheng, H. Chen, R. Li, "Ruthenium-Catalyzed Divergent Acceptorless Dehydrogenative Coupling of 1,3-Diols with Arylhydrazines: Synthesis of Pyrazoles and 2-Pyrazolines" *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3878–3883.
- [78] T. Zheng, Y. Xu, X. Xiao, Y. Wang, Z. Li, L. Gu, W. Ma, "Remote Selective Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions of Aryl C–H Bonds with Carboxylic Acids at Room Temperature" *European Journal of Organic Chemistry* **2024**, *27*, e202400939.
- [79] D. Ventura-Espinosa, A. Carretero-Cerdán, M. Baya, H. García, J. A. Mata, "Catalytic Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Alcohols for the Production of Hydrogen On-demand: Application of a Silane/Alcohol Pair as a Liquid Organic Hydrogen Carrier" *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 10815–10821.

- [80] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, "Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative C–H Silylation of Alkynylsilanes" *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28*, e202103629.
- [81] V. Arun, K. Mahanty, S. De Sarkar, "Nickel-Catalyzed Dehydrogenative Couplings" *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2243–2259.
- [82] K. M. Das, A. Thakur, "Oxidative cross dehydrogenative coupling directed carbamates synthesis using Cu(II) pincer complex as active catalyst under mild reaction condition" *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2023**, *60*, 1165–1178.
- [83] A. S. Lozano-Pérez, P. Kulyabin, A. Kumar, "Rising Opportunities in Catalytic Dehydrogenative Polymerization" *ACS Catal.* **2025**, *15*, 3619–3635.
- [84] L. Yu, R. Qian, X. Deng, F. Wang, Q. Xu, "Calcium-catalyzed reactions of element-H bonds" *Science Bulletin* **2018**, *63*, 1010–1016.
- [85] M. Rippke, X. Tian, F. Reiß, L. Wu, T. Beweries, "Dehydrocoupling of Ammonia/Amine Boranes and Related Transformations Catalysed by Group 4 Metal Complexes" *Chemistry – A European Journal* **2025**, *31*, e202403982.
- [86] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, "B(C₆F₅)₃-Catalyzed Silylation of Alcohols: A Mild, General Method for Synthesis of Silyl Ethers" *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [87] L. Zhang, Y. Wu, C. Wang, Y. Zhao, W. Wei, Z. Zhang, "Palladium-Catalyzed Dehydrogenation Cross-Coupling Reactions of Hydrosilanes: Facile Synthesis of Silanols and Silyl Ethers" *Asian Journal of Organic Chemistry* **2025**, *14*, e202400471.
- [88] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, D. Lewandowski, G. Hreczycho, "Ru-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of POSS-Silanols with Hydrosilanes: Its Introduction to One-Pot Synthesis" *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1201–1207.
- [89] S. Vijamarri, V. K. Chidara, J. Rousova, G. Du, "Dehydrogenative coupling of alcohols and carboxylic acids with hydrosilanes catalyzed by a salen–Mn(V) complex" *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3886–3892.
- [90] C. N. Scott, C. S. Wilcox, "A Mild Synthesis of Unsymmetrical Bisalkoxysilanes through Catalyzed Alcoholysis of Hydrosilanes Containing C–C Multiple Bonds and Aryl Halides" *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 253–256.
- [91] J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, "Dehydrogenative silylation of alcohols catalysed by half-sandwich iron N-heterocyclic carbene complexes" *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *775*, 173–177.
- [92] M. B. Reuter, M. P. Cibuzar, J. Hammerton, R. Waterman, "Photoactivated silicon–oxygen and silicon–nitrogen heterodehydrocoupling with a commercially available iron compound" *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2972–2978.
- [93] D. Gasperini, A. K. King, N. T. Coles, M. F. Mahon, R. L. Webster, "Seeking Heteroatom-Rich Compounds: Synthetic and Mechanistic Studies into Iron Catalyzed Dehydrocoupling of Silanes" *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6102–6112.
- [94] X. Wang, P. Li, Z. Li, W. Chen, H. Zhou, Y. Zhao, X. Wang, L. Zheng, J. Dong, Y. Lin, X. Zheng, W. Yan, J. Yang, Z. Yang, Y. Qu, T. Yuan, Y. Wu, Y. Li, "2D MOF induced accessible and exclusive Co single sites for an efficient O-silylation of alcohols with silanes" *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6563–6566.
- [95] S. Pattanaik, C. Gunanathan, "Cobalt-Catalyzed Selective Synthesis of Disiloxanes and Hydrodisiloxanes" *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5552–5561.
- [96] H. Ohta, N. Miyoshi, Y. Sakata, Y. Okamoto, M. Hayashi, Y. Watanabe, "A N-heterocyclic carbene Ni(II) complex bearing bis(cyclopentadienyl) ligands as a precatalyst for the dehydrogenative silylation of alcohols with hydrosilanes" *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 2910–2912.
- [97] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, "Versatile Dehydrogenative Alcohol Silylation Catalyzed by Cu(I)–Phosphine Complex" *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869–1871.
- [98] Y. Gunji, Y. Yamashita, T. Ikeno, T. Yamada, "Convenient and Selective Preparation of Mono-alkoxyphenylsilanes from Phenylsilane and Alcohols" *chem. Lett.* **2006**, *35*, 714–715.

- [99] J. Kaźmierczak, G. Hreczycho, "Copper(II) triflate-mediated synthesis of functionalized silsesquioxanes via dehydrogenative coupling of POSS silanols with hydrosilanes" *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6341–6346.
- [100] M. Markwitz, K. Łyczek, Q. Bu, K. Kuciński, "Copper-driven formation of siloxanes via dehydrocoupling between hydrosilanes and silanols" *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 4855–4866.
- [101] W. Sattler, G. Parkin, "Zinc Catalysts for On-Demand Hydrogen Generation and Carbon Dioxide Functionalization" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17462–17465.
- [102] D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, "Coordinatively Saturated Tris(oxazolonyl)borato Zinc Hydride-Catalyzed Cross Dehydrocoupling of Silanes and Alcohols" *ACS Catal.* **2011**, 1, 698–702.
- [103] S. Patnaik, U. Kanbur, A. Ellern, A. D. Sadow, "Hydrosilane σ -Adduct Intermediates in an Adaptive Zinc-Catalyzed Cross-dehydrocoupling of Si–H and O–H Bonds" *Chemistry – A European Journal* **2021**, 27, 10428–10436.
- [104] M. B. Reuter, D. R. Javier-Jiménez, C. E. Bushey, R. Waterman, "Group I Alkoxides and Amylates as Highly Efficient Silicon–Nitrogen Heterodehydrocoupling Precatalysts for the Synthesis of Aminosilanes" *Chemistry – A European Journal* **2023**, 29, e202302618.
- [105] M.-M. Liu, Y. Xu, C. He, "Catalytic Asymmetric Dehydrogenative Si–H/N–H Coupling: Synthesis of Silicon-Stereogenic Silazanes" *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 11727–11734.
- [106] M. P. Cibuzar, R. Waterman, "Si–N Heterodehydrocoupling with a Lanthanide Compound" *Organometallics* **2018**, DOI 10.1021/acs.organomet.8b00372.
- [107] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, "Heterodehydrocoupling of silanes and amines by heavier alkaline earth catalysis" *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4212–4222.
- [108] C. Bellini, C. Orione, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, "Tailored Cyclic and Linear Polycarbosilazanes by Barium-Catalyzed N–H/H–Si Dehydrocoupling Reactions" *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, 55, 3744–3748.
- [109] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, "Catalytic dehydrogenative Si–N coupling of pyrroles, indoles, carbazoles as well as anilines with hydrosilanes without added base" *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1506–1508.
- [110] P. Ríos, M. Roselló-Merino, O. Rivada-Wheelaghan, J. Borge, J. López-Serrano, S. Conejero, "Selective catalytic synthesis of amino-silanes at part-per million catalyst loadings" *Chem. Commun.* **2018**, 54, 619–622.
- [111] A.E. Nako, W. Chen, A. J. P. White, M. R. Crimmin "Yttrium-Catalyzed Amine–Silane Dehydrocoupling: Extended Reaction Scope with a Phosphorus-Based Ligand" *Organometallics* **2015**, 34, 17, 4369–4375.
- [112] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, "A Highly Active and Easily Accessible Cobalt Catalyst for Selective Hydrogenation of C=O Bonds" *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7998–8001.
- [113] S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, "Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols" *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 15046–15050.
- [114] L. Canali, D. C. Sherrington, "Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis" *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85–93.
- [115] Y. Seino, Y. Yamaguchi, A. Suzuki, M. Yamashita, Y. Kamei, F. Kamiyama, T. Yoshino, M. Kojima, S. Matsunaga, "Synthesis of Polysubstituted Enamides by Hydrogen Atom Transfer Alkene Isomerization Using Dual Cobalt/Photoredox Catalysis" *Chemistry – A European Journal* **2023**, 29, e202300804.
- [116] E. O. Pentsak, D. B. Eremin, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, "Phantom Reactivity in Organic and Catalytic Reactions as a Consequence of Microscale Destruction and Contamination-Trapping Effects of Magnetic Stir Bars" *ACS Catal.* **2019**, 9, 3070–3081.
- [117] G. Liu, H. Zhao, T. Thiemann, "Two New Catalysts for the Dehydrogenative Coupling Reaction of Carboxylic Acids with Silanes—Convenient Methods for an Atom-Economical Preparation of Silyl Esters" *Synthetic Communications* **2007**, 37, 2717–2727.

- [118] C. Lorenz, U. Schubert, "An Efficient Catalyst for the Conversion of Hydrosilanes to Alkoxysilanes" *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 1267–1269.
- [119] S. P. Semproni, C. C. H. Atienza, P. J. Chirik, "Oxidative addition and C–H activation chemistry with a PNP pincer-ligated cobalt complex" *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1956–1960.
- [120] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, "Cobalt-Catalyzed C(sp²)-H Borylation: Mechanistic Insights Inspire Catalyst Design" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645–10653.
- [121] E. Le Coz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, "Barium Siloxides and Catalysed Formation of Si–O–Si Motifs" *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 13509–13513.
- [122] T. Takeshita, K. Sato, Y. Nakajima, "Selective hydrosiloxane synthesis via dehydrogenative coupling of silanols with hydrosilanes catalysed by Fe complexes bearing a tetradentate PNNP ligand" *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17004–17010.
- [123] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, "Silylation of silanols with hydrosilanes via main-group catalysis: the synthesis of unsymmetrical siloxanes and hydrosiloxanes" *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4190–4196.
- [124] Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, "Highly Selective Synthesis of Hydrosiloxanes by Au-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction of Silanols with Hydrosilanes" *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1836–1840.
- [125] M. Kamitani, K. Fukumoto, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa, "Catalytic Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Mediated by an Iron Complex" *Organometallics* **2012**, *31*, 2957–2960.
- [126] A. Skoczeń, D. Frąckowiak, R. E. Przekop, M. Frydrych, M. Kasperkowiak, P. Jeleń, M. Sitarz, B. Marciniak, "New Ceramics Precursors Containing Si and Ge Atoms—Cubic Germasilsesquioxanes—Synthesis, Thermal Decomposition and Spectroscopic Analysis" *Molecules* **2022**, *27*, 1441.
- [127] A. Dahiya, F. Schoenebeck, "Orthogonal and Modular Arylation of Alkynylgermanes" *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8048–8054.
- [128] H. H. Cramer, S. Ye, F. Neese, C. Werlé, W. Leitner, "Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Carbon Dioxide to the Formic Acid, Formaldehyde, and Methanol Level—How to Control the Catalytic Network?" *JACS Au* **2021**, *1*, 2058–2069.
- [129] T. Tokuyasu, S. Kunikawa, A. Masuyama, M. Nojima, "Co(III)-Alkyl Complex- and Co(III)-Alkylperoxy Complex-Catalyzed Triethylsilylperoxidation of Alkenes with Molecular Oxygen and Triethylsilane" *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3595–3598.
- [130] Y.-D. Wu, C.-L. Wong, "Substituent Effect on the Dissociation Energy of the Si–H Bond: A Density Functional Study" *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 821–828.
- [131] G. P. Junor, E. A. Romero, X. Chen, R. Jazzar, G. Bertrand, "Readily Available Primary Aminoboranes as Powerful Reagents for Aldimine Synthesis" *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 2875–2878.
- [132] D. Brząkałski, M. Walczak, J. Duszczak, B. Dudziec, B. Marciniak, "Chlorine-Free Catalytic Formation of Silsesquioxanes with Si–OH and Si–OR Functional Groups" *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 4905–4910.
- [133] H. Stachowiak-Dłużyńska, M. Gruszczyński, M. Kubicki, G. Hreczycho, "Pt(II) complexes bearing P,N-donor ligands as catalysts in chemoselective hydrosilylation, hydrogermylation, and hydroboration of terminal alkenes" *Journal of Catalysis* **2024**, *433*, 115494.
- [134] A. J. Chalk, J. F. Harrod, "Homogeneous Catalysis. IV. Some Reactions of Silicon Hydrides in the Presence of Cobalt Carbonyls" *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1640–1647.
- [135] P. Schiltz, N. Casaretto, A. Auffrant, C. Gosmini, "Cobalt Complexes Supported by Phosphinoquinoline Ligands for the Catalyzed Hydrosilylation of Carbonyl Compounds" *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28*, e202200437.

- [136] A. T. Latha, P. C. A. Swamy, “Unveiling the Reactivity of Part Per Million Levels of Cobalt-Salen Complexes in Hydrosilylation of Ketones” *Chemistry – A European Journal* **2024**, 30, e202401841.



Cobalt-catalyzed synthesis of silyl ethers via cross-dehydrogenative coupling between alcohols and hydrosilanes

Ewelina Szafoni, Krzysztof Kuciński & Grzegorz Hreczycho

To cite this article: Ewelina Szafoni, Krzysztof Kuciński & Grzegorz Hreczycho (2022) Cobalt-catalyzed synthesis of silyl ethers via cross-dehydrogenative coupling between alcohols and hydrosilanes, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 15:3, 757-764, DOI: [10.1080/17518253.2022.2133554](https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2133554)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2133554>



© 2022 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group



[View supplementary material](#)



Published online: 14 Oct 2022.



[Submit your article to this journal](#)



Article views: 517



[View related articles](#)



[View Crossmark data](#)

Cobalt-catalyzed synthesis of silyl ethers via cross-dehydrogenative coupling between alcohols and hydrosilanes

Ewelina Szafoni , Krzysztof Kuciński  and Grzegorz Hreczycho 

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan, Poland

ABSTRACT

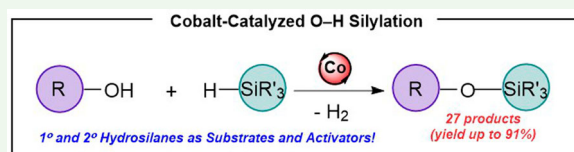
Various commercially available primary and secondary hydrosilanes were exploited for versatile direct dehydrocoupling with alcohols and phenols through cobalt catalysis. The protocol enables efficient Si–O bond formation with a host of O–nucleophiles and silanes (27 examples, 67–91% yield), with precatalyst loadings of 0.5–2 mol%. Beyond enabling a practical and greener approach to silyl ethers, this type of pincer-supported cobalt catalysis provides a blueprint for the development of a broad range of efficient reactions leading to synthetically relevant organometalloids. Moreover, the use of silanes as substrates and precatalyst activators permits the use of inexpensive and easily accessible Earth-abundant metal complexes and avoids the presence of additional activators.

ARTICLE HISTORY

Received 3 August 2022
Accepted 4 October 2022

KEYWORDS

'Sustainable chemistry';
cobalt; silanes; silylation;
'silyl ethers'






1. Introduction

Silyl ethers (alkoxysilanes) have found broad applications and thus the development of efficient and practical routes for their synthesis has been a long-standing goal of organic and organometalloidal synthesis (1). Moreover, typically, a direct silylation (mainly trimethylsilylation) arguably represents an important strategy for the protection of the reactive moieties (2–7), including O–H bonds (8–13). To bypass the limitations of stoichiometric approaches that employ sensitive reagents and require large amounts of Brønsted bases to neutralize corrosive by-products, (8,14) dehydrogenative coupling methods have been introduced (1,9,10,15,16). From the viewpoint of atom economy, the dehydrocoupling between alcohols and hydrosilanes seems to be the most attractive route, due to the formation of dihydrogen as the sole by-product (17–31). While the use of earth-abundant metals as catalysts and primary/secondary hydrosilanes as substrates remains challenging, the most severe drawback of the vast majority of the current methods continues to be reliance upon strongly

basic species (32–37) or expensive transition-metal species (30,38) as catalysts. Moreover, narrow scope of some protocols (39) significantly minimizes their practicability.

Sustainable synthetic methods that proceed in the presence of Earth-abundant catalysts have gained significant attention recently (40–45). In general, these approaches enable cheaper synthesis, which, coupled with lower toxicity and eco-friendly character of 3d-metals is a highly attractive alternative to traditional routes based on noble metal species. Among numerous types of complexes, those stabilized by pincer ligands are known as very robust, chemo-, and regioselective catalysts (46–55). Despite the indisputable progress, cobalt-catalyzed functionalization within the field of organosilicon chemistry is still largely limited to a few examples (56–61). Among these, Chang and Park developed a cobalt-catalyzed hydrosilylation of 3-alkynes with accompanying π -bond migration. The Pawluc group reported on regioselective hydrosilylation of terminal alkynes mediated by Schiff base cobalt(II) complexes (62,63). Then, Gunanathan and co-workers developed a Co-catalyzed synthesis of

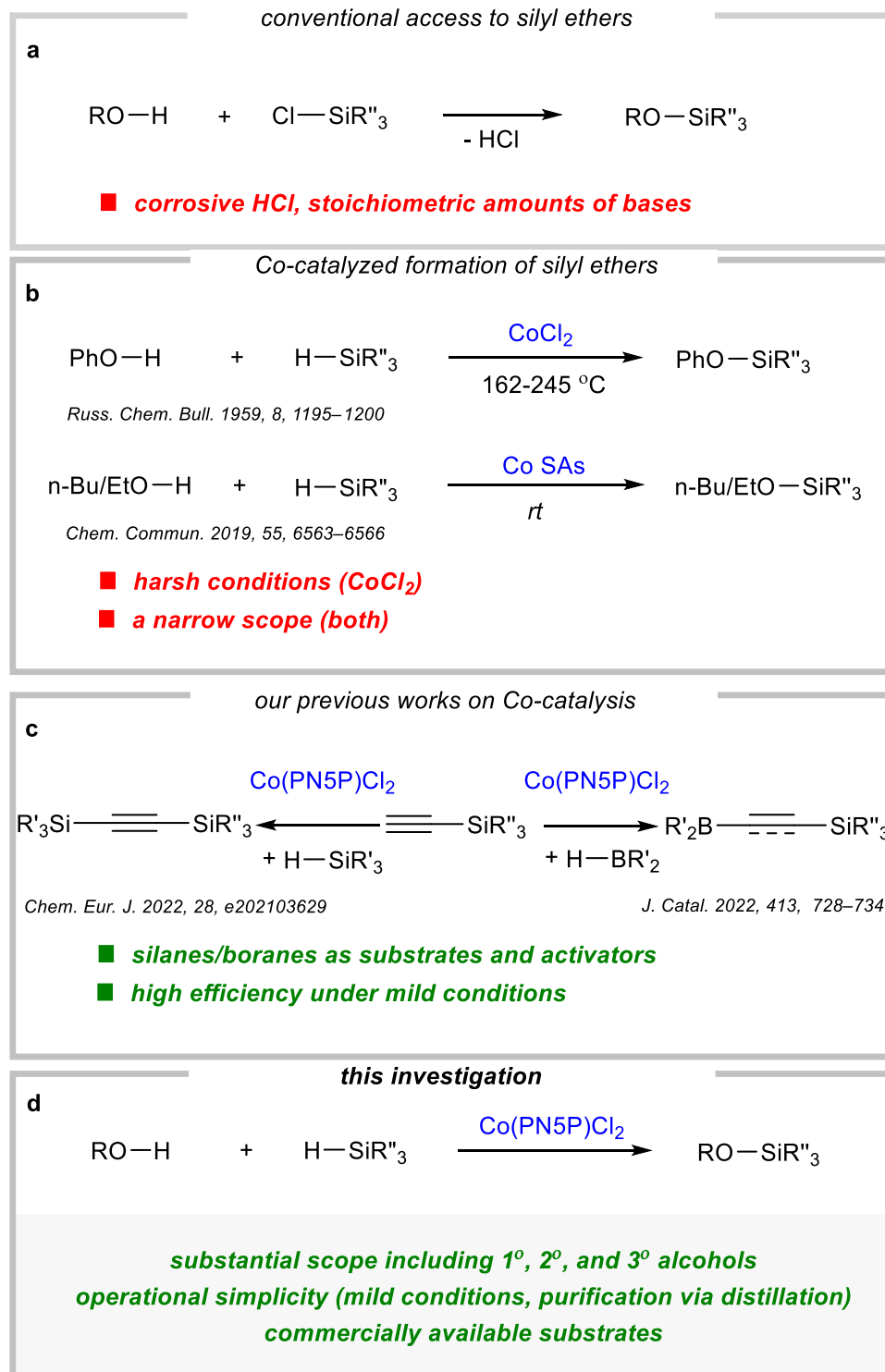
CONTACT Grzegorz Hreczycho  g.h@amu.edu.pl  Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Ul. Uniwersytetu Poznanskiego 8, 61-614 Poznan (Poland)

 Supplemental data for this article can be accessed online at <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2133554>.

© 2022 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

symmetrical and unsymmetrical disiloxanes (64). Very recently, the Ye group and the Arzumanyan group reported on independent hydroxylations of hydrosilanes, featuring the utilization of the earth-abundant cobalt catalysts (65,66). Finally, two heterogeneous systems based on cobalt were developed for hydrolysis (67) and alcoholysis (39) of hydrosilanes.

Within our program on cobalt catalysis (68,69), we wondered whether Co-mediated Si-H alkoxylation would be viable. In this article, we report on the catalytic silylation of alcohols and phenols with hydrosilanes for the selective formation of several silyl ethers, by using cobalt complexes stabilized by PN5P ligands as the (pre)-catalysts (Scheme 1). In the context of green and



Scheme 1. Context of the investigation.

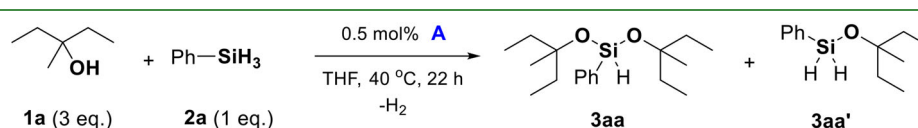
sustainable chemistry, several important challenges have been addressed. With the motivation to move away from precious metal complexes and strong bases as well as highly sensitive reagents, we developed an efficient silylation strategy making use of Earth-abundant 3d-metal catalysis (Co) and robust Si sources (hydrosilanes). Notably, considering the combination of desirable features, such as operational simplicity, high chemoselectivity, a wide scope of substrates including challenging tertiary alcohols, excellent atom economy, no need for an external activator, and benign reaction conditions, the presented reaction system provides a promising alternative to existing methodologies. Moreover, some of the reactions were performed under solvent-free conditions (16 examples).

2. Results and discussion

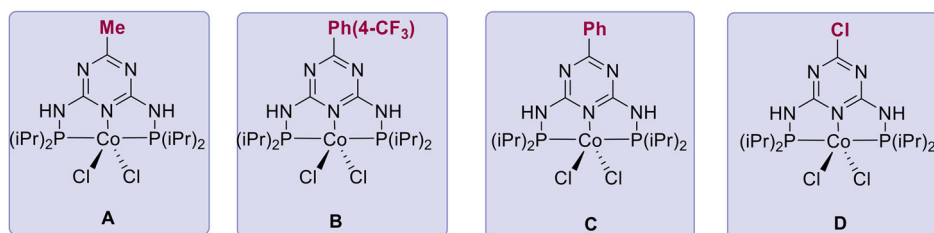
In optimization studies, summarized in Table 1, we investigated catalytic O–H silylation of 3-methyl-3-pentanol (**1a**). Initial success was achieved using phenylsilane (**2a**) as the silylating agent, and cobalt complex **A** as the precatalyst. Using THF as a solvent at 40 °C, this combination of reagents afforded the desired product **3aa** in 83% yield (Table 1, entry 1). Control experiments showed

that other cobalt precatalysts (**B–D**) were also active in this transformation (Table 1, entries 7–9), but gave inferior results (e.g. worse chemoselectivity and conversion). The catalyst-free attempt was also carried out and proved the essential role of the 3d metal catalysis (Table 1, entry 2). Here, the reaction was performed in a brand-new Schlenk tube and magnetic stirrer, which is highly important to exclude the influence of even traces of other transition metals (70). Subsequently, a simple cobalt chloride was also examined in this process (Table 1, entry 3), but gave no product as well. Then, we also tried CoCl₂ with triphenylphosphine (Table 1, entry 4). It is worth noting that a similar combination with copper is known to be an efficient system for dehydrocoupling reactions (71–73). In this case, we observed only traces of the desired product (<5%). Moreover, it turned out, that 0.25 mol% of **A** enables only slightly lower conversion (Table 1, entries 5), but the presence of monoalkoxylated product was higher as well. We also demonstrated that our process can be performed at room temperature, although the conversion rate was slightly lower (~94%; Table 1, entry 12). Screening of the solvents showed that THF and toluene gave the best conversions and isolated yields (Table 1, entries 1 and 10), with dioxane giving only 30% yield of **3aa**. In

Table 1. Optimization of cobalt-catalyzed O–H silylation.^a

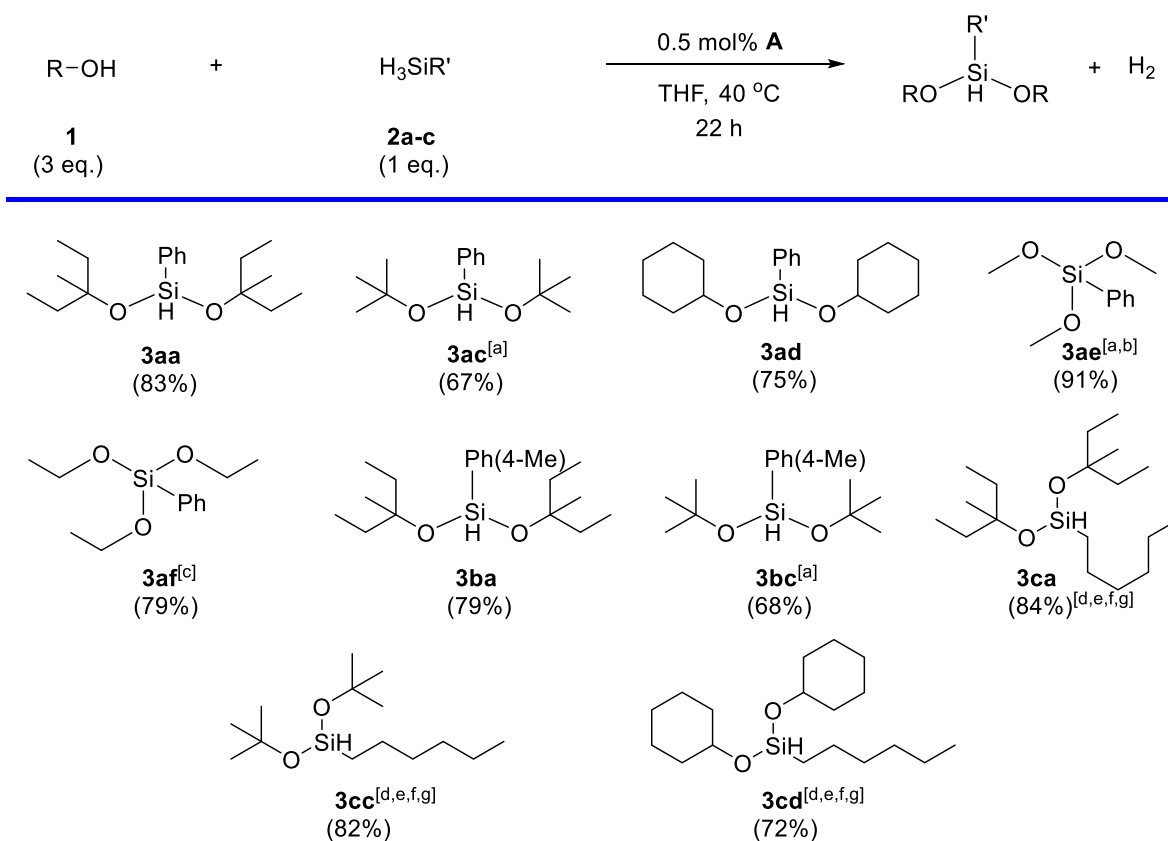


Examined cobalt complexes:



Entry	Variation from standard condition	Conversion of 2a [%] ^b	Yield of 3aa [%] ^c	Selectivity [%] ^d [3aa]: [3aa']
1	no change	100	83	100: 0
2	no catalyst	0	–	–
3	CoCl ₂ instead of A	0	–	–
4	CoCl ₂ /PPh ₃ instead of A	<5	–	100: 0
5	0.25% of A	97	78	92: 8
6	2.5 eq of 1a	98	79	95: 5
7	B instead of A	98	74	94: 6
8	C instead of A	96	60	76: 24
9	D instead of A	21	–	29: 71
10	in toluene ^e	91	74	96: 4
11	in dioxane ^e	88	30	54: 46
12	at room temperature	94	77	95: 5

^aGeneral reaction conditions: **1a** (3 eq.), **2a** (1 eq.), **A** (0.5 mol%), under argon atmosphere, 40 °C, 22 h. ^bConversion of **2a** determined by GC with n-hexane. ^cIsolated yield. ^dSelectivity of [double]:[mono] dehydrogenative coupling products determined by GC. ^e**A** (1 mol%).



General condition: **1a** (3 eq.), **2a-c** (1 eq.), **A** (0.5 mol%), under argon atmosphere, in THF, 40 °C, 22 h; [a] room temperature, [b] 0.3 mol% in MeOH, [c] 0.6 mol% in EtOH, [d] **B** (0.5 mol%), [e] 3 h, [f] (2.5 eq.) of alcohol, [g] under solvent-free conditions.

Scheme 2. Scope of dehydrogenative coupling products from primary silanes.

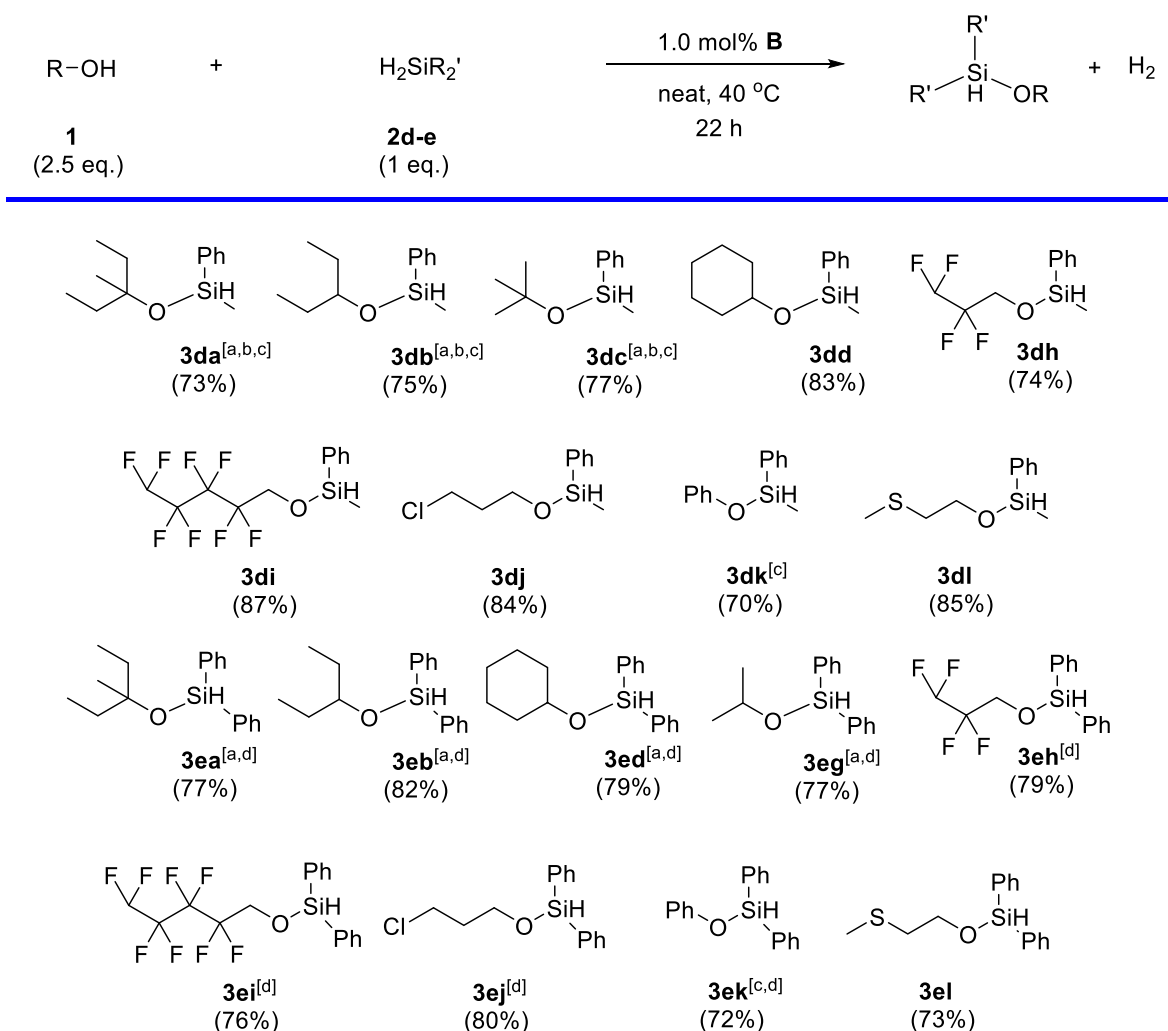
this particular case (Table 1, entry 11), it is worth noting, that precatalyst was much less soluble. Finally, this led to lower conversion and chemoselectivity.

With optimized reaction conditions, we investigated a wide variety of alcohols in the dehydrogenative coupling process with hydrosilanes such as phenylsilane (**2a**), *p*-tolylsilane (**2b**), *n*-hexylsilane (**2c**), methylphenylsilane (**2d**) and diphenylsilane (**2e**). In this way, we obtained a wide variety of alkoxy silanes in very good yields with low catalyst concentrations and under mild reaction conditions (Scheme 2). Notably, for simple aliphatic alcohols such as methanol (**1e**) or ethanol (**1f**), we specifically obtained trisubstituted products (**3ae** and **3af**). Gratifyingly, 2° and 3° alcohols were readily adopted in this protocol, which is quite challenging, especially for analogous base-catalyzed approaches. Unfortunately, selective obtainment of monoalkoxylated products was not possible, whereas a mixture of mono-substituted and disubstituted products was detected. Subsequently, we performed the reaction between **2a** and 1,4-pentanediol. Under different conditions, it consistently led to an equimolar mixture of several products.

Moreover, we also tested thiophenol and aniline as the coupling partners. In the case of thiol, we observed no product, only traces of disulfide byproduct (~2%). On the other hand, the desired silylamine was observed, but the conversion and isolated yield were low (<10%).

Encouraged by these results, we then investigated the use of secondary hydrosilanes (**2d** and **2e**). All of them afforded the expected monoalkoxylated products (Scheme 3) in high yields (**3da–3dl** and **3ea–3el**, 70–87%). These examples include ones bearing halogen (chloro and perfluorinated derivatives), and thioether functionalities. Here, a slightly higher concentration of precatalyst **A** was required (1 mol%). All these examples highlight both the electronic generality of this method and its tolerance for typically existing organic motifs, showcasing the unique robustness and versatility of our strategy.

Later, we also performed the hydroxylation of **2e**. It resulted with 7% of disiloxane product and no traces observed for the corresponding silanol (standard conditions, 24 h). Subsequently, we also investigated the use of tertiary hydrosilanes such as triethylsilane and



General conditions: **1a** (2.5 eq.), **2d-e** (1 eq.), **B** (1 mol%), under argon atmosphere, 40 °C, 22 h, [a] 3 eq. of alcohol, [b] **A** (1 mol%), [c] in THF, [d] **B** (2 mol%).

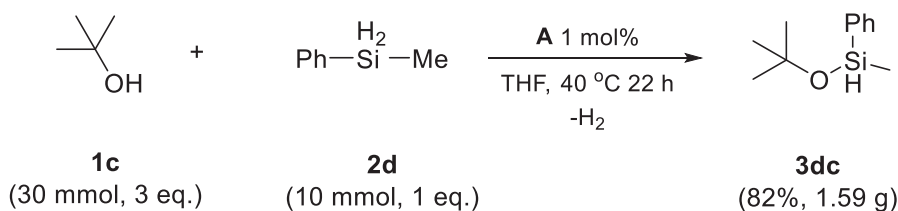
Scheme 3. Scope of dehydrogenative coupling products from secondary silanes.

dimethylphenylsilane. Unfortunately, they were not reactive under tested conditions. This outcome is in line with our previous studies, where we have shown that tertiary hydrosilanes cannot serve as precatalyst activators.

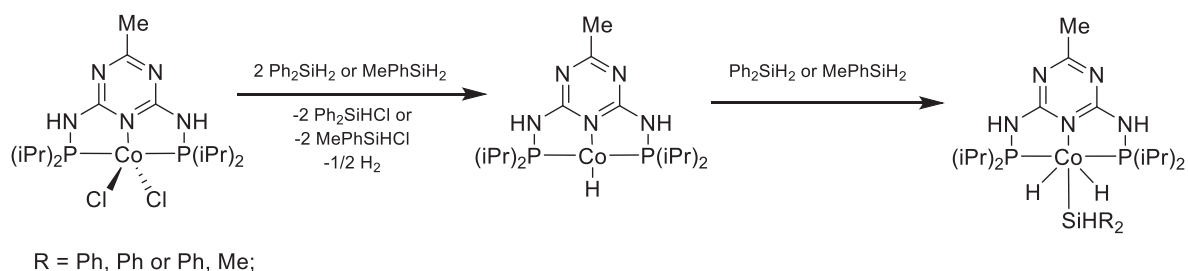
Finally, our protocol was scaled up to a 10 mmol scale yielding 82% (1.59 g) of the silylated product **3dc**

(Scheme 4). This once again makes it clear that the proposed methodology has significant application potential.

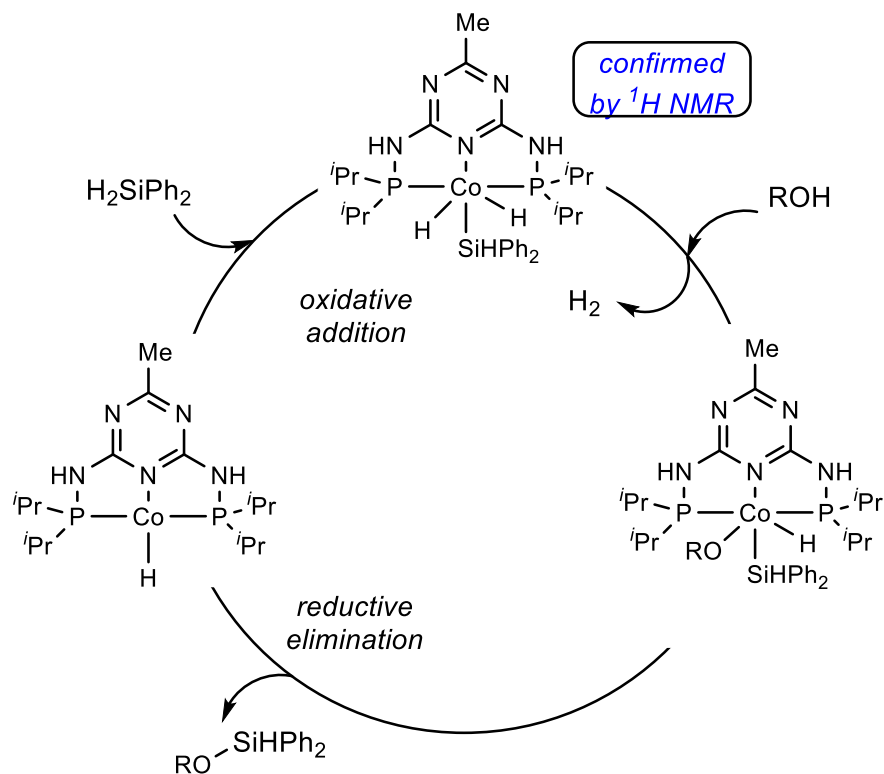
To gain some mechanistic insights into this 3d metal catalysis, we conducted preliminary experiments. Considering our previous investigations (68), again, we confirmed the formation of silyl Co-H species by using



Scheme 4. Scaled up synthesis of **3dc**.



Scheme 5. Proposed activation of the precatalyst **A**.



Scheme 6. The plausible mechanism.

^1H NMR analysis (please see SI). In this regard, 10 eq. of **2e** were added to 1 eq. of precatalyst **A** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ and stirred at 40°C for 24 h. The result indicates the generation of $(\text{PN}5\text{P})\text{Co}^{\text{III}}\text{H}_2(\text{SiHPh}_2)$ (Scheme 5). Moreover, the $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{III}}$ pathway is in line with previous investigations (74,75).

A plausible catalytic cycle based on previous literature and our experimental results is presented in Scheme 6. The silyl $\text{Co}-\text{H}$ species underwent ligand replacement with alcohol, with simultaneous liberation of H_2 . Consequently, the alkoxy silyl cobalt complex is generated, but due to the large thermodynamic driving force, a reductive elimination immediately occurred to give the desired silyl ether. Finally, the active cobalt(I) catalyst is regenerated.

3. Conclusions

In conclusion, we have developed a very efficient protocol for catalytic O–H silylation of primary, secondary, and tertiary alcohols with primary or secondary hydrosilanes under 3d metal catalysis. This transformation does not require any additional activator or harsh conditions (40°C), making it a sustainable alternative to traditional stoichiometric and catalytic reactions. In a broader context, this new example of dehydrogenative coupling significantly expands the scope of this emerging class of reactions. We expect that this external activator-free strategy will streamline the development of several synthetic pathways involving hydrosilanes as the reagents. Thus, further investigations are ongoing in our laboratory.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This work was supported by a National Science Centre (Poland) [grant number UMO-2018/30/E/ST5/00045] (G.H.).

ORCID

Ewelina Szafoni  <http://orcid.org/0000-0002-5627-4524>

Krzysztof Kuciński  <http://orcid.org/0000-0002-9339-6395>

Grzegorz Hreczycho  <http://orcid.org/0000-0002-3606-7114>

References

- [1] Kuciński, K.; Stachowiak-Dłużyńska, H.; Hreczycho, G. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *459*, 214456.
- [2] Kadam, S.T.; Kim, S.S. *Green Chem.* **2010**, *12*, 94–98.
- [3] Arde, P.; Reddy, V.; Anand, R.V. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49775–49779.
- [4] Kuciński, K.; Hreczycho, G. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1043–1048.
- [5] Kuciński, K.; Hreczycho, G. *ChemCatChem* **2022**, *accepted article*, *14*, e202200794.
- [6] Kuciński, K.; Gruszczynski, M.; Hreczycho, G. *ChemCatChem* **2022**, *accepted article*, e202200961. doi:10.1002/cctc.202200961.
- [7] Kuciński, K.; Hreczycho, G. *Chem. Commun.* **2022**, doi: 10.1039/D2CC04413G.
- [8] Crouch, R.D. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2265–2279.
- [9] Melen, R.L. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775–788.
- [10] Kuciński, K.; Hreczycho, G. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1868–1885.
- [11] Kuciński, K.; Stachowiak, H.; Hreczycho, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 4042–4049.
- [12] Kuciński, K.; Stachowiak, H.; Hreczycho, G. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4190–4196.
- [13] Gao, H.; Battley, A.; Leitao, E.M. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7451–7465.
- [14] Mittersteiner, M.; Voigt, M.A.; de Jesus, P.C.; Brondani, P.B. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 10717–10720.
- [15] Lv, H.; Laishram, R.D.; Chen, J.; Khan, R.; Zhu, Y.; Wu, S.; Zhang, J.; Liu, X.; Fan, B. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3660–3663.
- [16] Dolgov, B.N.; Khudobin, Y.I.; Kharitonov, N.P. *Russ. Chem. Bull.* **1959**, *8*, 1195–1200.
- [17] Luo, X.L.; Crabtree, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535.
- [18] Chang, S.; Scharrer, E.; Brookhart, M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *130*, 107–119.
- [19] Blackwell, J.M.; Foster, K.L.; Beck, V.H.; Piers, W.E. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [20] Mukherjee, D.; Thompson, R.R.; Ellern, A.; Sadow, A.D. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698–702.
- [21] Fukumoto, K.; Kasa, M.; Nakazawa, H. *Inorgan. Chim. Acta* **2015**, *431*, 219–221.
- [22] Drosos, N.; Morandi, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8814–8818.
- [23] Dong, X.; Weickgenannt, A.; Oestreich, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15547.
- [24] Cheng, G.-J.; Drosos, N.; Morandi, B.; Thiel, W. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1697–1702.
- [25] Dong, X.; Kita, Y.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10728–10731.
- [26] Pramanik, S.; Fernandes, A.; Liautard, V.; Pucheault, M.; Robert, F.; Landais, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 728–732.
- [27] Hill, M.S.; Morris, L.J.; Mahon, M.F.; Manners, I.; McMenamy, F.; Whittell, G.R. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2954–2966.
- [28] Patnaik, S.; Kanbur, U.; Ellern, A.; Sadow, A.D. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10428–10436.
- [29] Farcaş-Johnson, M.A.; Kyne, S.H.; Webster, R.L. *Chem. Eur. J.* **2022**, *accepted article*, e202201642. doi:10.1002/chem.202201642
- [30] Sorribes, I.; Ventura-Espinosa, D.; Assis, M.; Martín, S.; Concepción, P.; Bettini, J.; Longo, E.; Mata, J.A.; Andrés, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 2912–2928.
- [31] Gasperini, D.; King, A.K.; Coles, N.T.; Mahon, M.F.; Webster, R.L. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6102–6112.
- [32] Weickgenannt, A.; Oestreich, M. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 406–410.
- [33] Grajewska, A.; Oestreich, M. *Synlett* **2010**, *16*, 2482–2484.
- [34] Toutov, A.A.; Betz, K.N.; Haibach, M.C.; Romine, A.M.; Grubbs, R.H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5776–5779.
- [35] Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Anga, S.; Panda, T.K. *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 724–730.
- [36] Voronova, E.D.; Golub, I.E.; Pavlov, A.; Belkova, N.V.; Filippov, O.A.; Epstein, L.M.; Shubina, E.S. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12240–12251.
- [37] Even, D.; Berklund, C. *Int. J. Chem. Kin.* **2022**, *54*, 478–487.
- [38] Wu, S.; Su, T.; Liu, S.; Cheng, D.; Zeng, R.; Ma, X.; Liang, S.; Ding, S.; Chen, C. *Catal. Lett.* **2022**, *152*, 1711–1718.
- [39] Wang, X.; Li, P.; Li, Z.; Chen, W.; Zhou, H.; Zhao, Y.; Wang, X.; Zheng, L.; Dong, J.; Lin, Y.; Zheng, X.; Yan, W.; Yang, J.; Yang, Z.; Qu, Y.; Yuan, T.; Wu, Y.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6563–6566.
- [40] Obligacion, J.V.; Chirik, P.J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- [41] Formenti, D.; Ferretti, F.; Scharnagl, F.K.; Beller, M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2611–2680.
- [42] Gandeepan, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452.
- [43] Irrgang, T.; Kempe, R. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2524–2549.
- [44] Bao, U.; Muschin, T.; Bao, A.; Bao, Y.-S.; Jia, M. *Green Chem. Lett. Rev.* **2021**, *14*, 565–577.
- [45] Akbarzadeh, Z.; Safaei-Ghomi, J. *Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13*, 141–154.
- [46] Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681–2751.
- [47] Junge, K.; Papa, V.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143.
- [48] Belkova, N.V.; Filippov, O.A.; Osipova, E.S.; Safronov, S.V.; Epstein, L.M.; Shubina, E.S. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *438*, 213799.
- [49] Borthakur, I.; Sau, A.; Kundu, S. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *451*, 214257.
- [50] Zhang, G.; Irrgang, T.; Schlagbauer, M.; Kempe, R. *Chem Catalysis* **2021**, *1*, 681–690.
- [51] Mastalir, M.; Glatz, M.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15543–15546.
- [52] Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201–213.

- [53] Kostera, S.; Peruzzini, M.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4625–4631.
- [54] Pecak, J.; Eder, W.; Tomsu, G.; Stöger, B.; Pignitter, M.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4280–4285.
- [55] Fertig, R.; Irrgang, T.; Freitag, F.; Zander, J.; Kempe, R. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8525–8530.
- [56] Yu, W.-L.; Luo, Y.-C.; Yan, L.; Liu, D.; Wang, Z.-Y.; Xu, P.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10941–10945.
- [57] Li, M.; Gupta, S.K.; Dechert, S.; Demeshko, S.; Meyer, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14480–14487.
- [58] Bai, W.; Sun, J.; Wang, D.; Bai, S.-D.; Deng, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, *36*, e6694.
- [59] Kuriyama, S.; Wei, S.; Tanaka, H.; Konomi, A.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5190–5195.
- [60] Sahoo, M.K.; Kim, D.; Chang, S.; Park, J.-W. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12777–12784.
- [61] Park, J.-W. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 491–504.
- [62] Skrodzki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 663–667.
- [63] Skrodzki, M.; Ortega Garrido, V.; Csáky, A.G.; Pawluć, P. *J. Catal.* **2022**, *411*, 116–121.
- [64] Pattanaik, S.; Gunanathan, C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5552–5561.
- [65] Guo, P.; Cheng, L.-C.; He, X.; Ye, K.-Y. *Org. Chem. Front.* **2022**, accepted article, doi:10.1039/D2QO01294D.
- [66] Goncharova, I.K.; Tukhvatshin, R.S.; Novikov, R.A.; Volodin, A.D.; Korlyukov, A.A.; Lakhtin, V.G.; Arzumanyan, A.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202200871.
- [67] Yang, F.; Liu, Z.; Liu, X.; Feng, A.; Zhang, B.; Yang, W.; Li, Y. *Green Chem.* **2021**, *23*, 1026–1035.
- [68] Stachowiak, H.; Kuciński, K.; Kallmeier, F.; Kempe, R.; Hreczycho, G. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103629.
- [69] Lewandowski, D.; Cytlak, T.; Kempe, R.; Hreczycho, G. *J. Catal.* **2022**, *413*, 728–734.
- [70] Pentsak, E.O.; Eremin, D.B.; Gordeev, E.G.; Ananikov, V.P. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3070–3081.
- [71] Lorenz, C.; Schubert, U. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267–1269.
- [72] Ito, H.; Watanabe, A.; Masaya, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869–1871.
- [73] Liu, G.-B.; Zhao, H.-Y.; Thiemann, T. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 2717–2727.
- [74] Semproni, S.P.; Atienza, C.C.H.; Chirik, P.J. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1956–1960.
- [75] Obligacion, J.V.; Semproni, S.P.; Pappas, I.; Chirik, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645–10653.



Cobalt-catalyzed dehydrogenative cross-coupling reaction: Selective access to dihydrosiloxanes, hydrosiloxanes and functionalized silsesquioxanes



Ewelina Szafoni^a, Krzysztof Kuciński^a, Grzegorz Hreczycho^{a,*}

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Uniwersytetu Poznanskiego St. 8, 61-614 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2023

Revised 19 April 2023

Accepted 21 April 2023

Available online 26 April 2023

Keywords:

Cobalt
Silsesquioxanes
Siloxanes
Silanols
Hydrosilanes
Dehydrogenative coupling

ABSTRACT

Disclosed is a mild, scalable, and chemoselective cross-dehydrogenative functionalization protocol for the construction of Si–O–Si moieties under cobalt catalysis. The reaction has a broad scope and can be used to synthesize a wide range of silicon building blocks, including challenging dihydrosiloxanes and functionalized silsesquioxanes. Most importantly, the results are placed into context by benchmarking with state-of-the-art methods. Remarkably, the utilized PNP-Co catalyst enables the development of further synthetic strategies such as a one-pot sequential silanolysis/alcoholysis process or unprecedented dehydrocoupling reaction between germanol and hydrosilane.

© 2023 The Author(s). Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Siloxane motifs are ubiquitous building blocks in chemical synthesis and industry [1]. They are highly valued for their unique properties, being used in a myriad of different fields including medicine, cosmetology, textile industry, and *etc* [2–8]. Siloxanes can be accessed *via* well-developed stoichiometric methods, mainly by the use of chlorosilanes (Fig. 1). Unfortunately, the formation of corrosive byproduct requires stoichiometric amounts of Brønsted base, and consequently hampers easy isolation from a created salt. What is more, it disallows a synthesis of complex silicon molecules [1]. Importantly, there is not only a demand to construct Si–O–Si bonds but particular emphasis is based on the chemoselectivity and sustainability of this process. Therefore, in recent years, there have been extensive investigations on other methods proceeding *via* catalytic cross-coupling reactions between silanols with different silylating agents (such as hydrosilanes [9–13], vinylsilanes [14–18] allylsilanes [19–23], ethynylsilanes [24], *etc.*; Fig. 1) [1]. From the viewpoint of atom economy, the SiO–H/Si–H dehydrocoupling seems to be the most attractive route, due to the formation of H₂ as the sole by-product. Of particular interest is the direct synthesis of SiH- and SiH₂-containing siloxanes. While

reactions leading to monohydrosiloxanes are known, the inherently higher reactivity of dihydro analogs makes their construction still rather challenging. Thus, so far, almost all methods for dehydrocoupling reactions leading to hydrosiloxanes required the use of expensive 4d/5d metal catalysts [25,26] or strong base catalysis [27,28]. Among recent developments, Shimada developed a gold-catalyzed approach utilizing phosphines as additional ligands [26]. Subsequently, Nakajima reported on iron-based complexes requiring sodium triethylborohydride as an external activator [29]. Finally, Gunanathan disclosed an elegant method exploiting NNN-Co(II) complex and potassium *tert*-butoxide as the activator [30].

The application of Earth-abundant 3d metals as catalysts has gained recent significant attention in organic chemistry [31–38]. Among numerous types of complexes, these stabilized by pincer ligands are known as very robust, chemo-, and regioselective catalysts. Beller [39–43], Kempe [44–48], Kirchner [49–54], and Milstein [55–57] turned such pincer-type complexes into perfectly working synthetic tools. Considering our recent success in activating hydrosilanes/hydroboranes under sustainable catalysis (proceeding *via* H₂-liberation scenarios) [58–60], we reasoned that an appropriate catalytic manifold could provide an efficient platform to generate diversified libraries of unsymmetrical siloxanes. To address the limitations of previously mentioned methods, herein we report the Co-catalyzed dehydrogenative cross-coupling reaction between a variety of silanols with hydrosilanes.

* Corresponding author.

E-mail address: g.h@amu.edu.pl (G. Hreczycho).

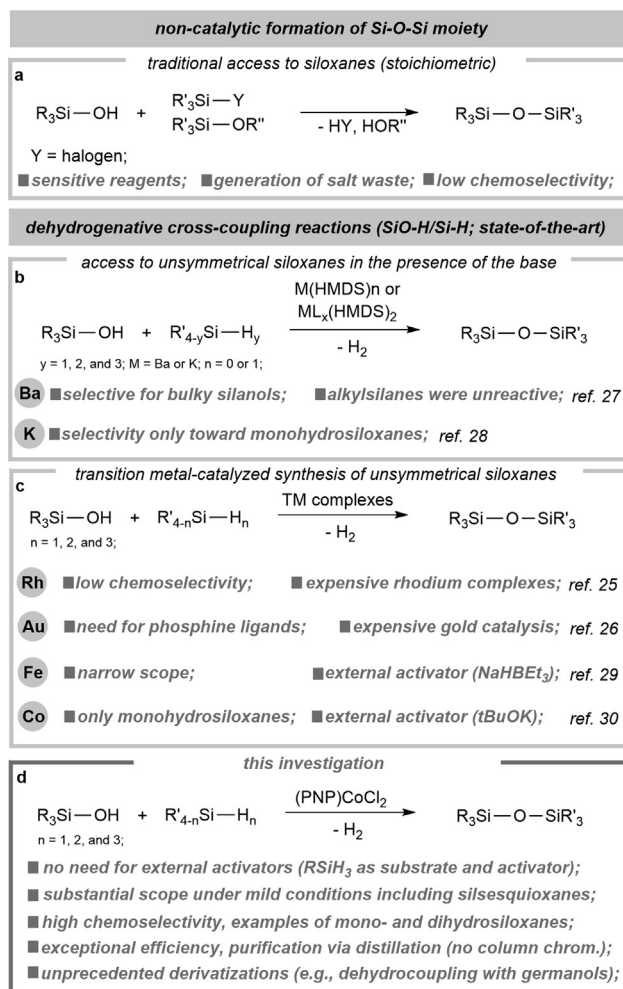


Fig. 1. Context of the investigation.

2. Methods

2.1. General information

Air- and moisture-sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or a glove box. Solvents used for all experiments were purchased from Honeywell or Sigma Aldrich (Merck), dried over calcium hydride (CaH₂), and purified by distillation. THF was additionally dried over sodium with a benzophenone system. Ligands and Co-complexes were prepared following previously reported methods, using reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck) or ABCR GmbH. Commercially available hydrosilanes (e.g., phenylsilane, n-hexylsilane, methylphenylsilane, diethylsilane, and diphenylsilane) as well as silanols (e.g., trimethylsilanol, triethylsilanol, dimethyl(phenyl)silanol, etc.) were purchased from Sigma Aldrich (Merck), ABCR GmbH or Ambeed, dried over calcium hydride and purified by distillation. Other silanols (e.g., triisopropylsilanol, tributylsilanol, ethyldiisopropylsilanol or (2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilanol) were synthesized from corresponding chlorosilanes by using well-known procedure. The progress of reactions (conversion of silanol and hydrosilane) was monitored by GC chromatography using Bruker Scion 460-GC and Agilent 5977B GC/MSD with Agilent 8860 GC System. The structures of products were determined by NMR spectroscopy and MS spectrometry. The ¹H NMR (400 or 600 MHz), ¹³C NMR (101 or 151 MHz), and ²⁹Si NMR (79 or 119 MHz) spectra were recorded on Bruker Avance

III HD NanoBay spectrometer, using benzene d₆ (C₆D₆) or chloroform-d (CDCl₃) as the solvents. Deuterated solvents were purchased from Sigma Aldrich (Merck) (C₆D₆ 99.8 atom% D, THF-d₈ 99.5 atom% D) and used as received.

2.2. General synthetic procedures

All procedures can be found in [Supporting Information File](#). Here, we present two example procedures.

2.2.1. The synthesis of compounds 3aa, 3ab, 3ac

To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, 0.03 M solution of pre-catalyst **A** in THF (0.5 mol%), hydrosilane (phenylsilane; 1 eq.), silanol (tert-butyltrimethylsilanol, (2,3-dimethylbutan-2-yl)dimethylsilanol and triisopropylsilanol; 1 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at room temperature for 20 h. After this time, the reaction mixture was dosed with 2 mL of pentane and left for 15 min to precipitate. The suspension was filtered and the resulting clear solution was evaporated to yield a pure product. The pure products were identified by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR spectroscopies and MS spectrometry.

2.2.2. The synthesis of compounds 3aa', 3ad, 3ae, 3af, 3ba, 3bd, 3be, 3bf, 3fa, 3fd, 3gd

To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, 0.03 M solution of pre-catalyst **A** in THF (0.5 mol%), hydrosilane (phenylsilane, n-hexylsilane, p-tolylsilane, (4-fluorophenyl)silane; 1 eq.), silanol (e.g., tert-butyltrimethylsilanol, trimethylsilanol, tributylsilanol, etc.; 2.5 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at room temperature for 20 h. After this time, the reaction mixture was dosed with 2 mL of pentane and left for 15 min to precipitate. The suspension was filtered and the resulting clear solution was evaporated to yield a pure product. The pure products were identified by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR spectroscopies and MS spectrometry.

3. Results and discussion

In optimization studies, summarized in [Table 1](#), we investigated the cross-coupling reaction between phenylsilane (**2a**) and tert-butyltrimethylsilanol (**1a**). Notably, all tests were conducted using brand-new Schlenk tubes and magnetic stirrers. This is highly important to eliminate the influence of traces of other transition metal impurities [61]. Since the activated forms of the catalysts are air-sensitive, we performed all reactions under an argon atmosphere. Importantly, comprehensive details related to optimization studies can be found in the [Supporting Information file](#) ([Table S1](#), [S2](#), and [S3](#)).

Initially, we tested the reactivity and selectivity of previously synthesized Co-complexes **A-E** in a dehydrogenative cross-coupling reaction ([Table 1](#)). The optimal attempt was conducted in THF as a solvent (rt, 20 h), in the presence of 0.5 mol% of pre-catalyst **A**. As a result, we obtained the desired product **3aa** in 73% yield (entry 1). Control reaction revealed that the process does not proceed without the catalyst (entry 2), as well as in the presence of simple cobalt(II) chloride (<10%; entry 3). Instead, it was found that the reaction still works fine, when other PNP-Co pre-catalysts were used. Specifically, slightly inferior results were observed considering both conversion and selectivity (entries 5–8). Attempt to decrease the loading of the catalyst gave a bit inferior conversion (entry 9). Finally, several solvents including toluene, dioxane, and acetonitrile were utilized (entries 11–13). We demonstrated that tetrahydrofuran was the solvent of choice (other mediums were also suitable but provided noticeably lower

Table 1
Optimization studies for a dehydrogenative cross-coupling reaction leading to dihydrosiloxanes.^[a]

Entry	Variation of standard condition	Conversion of 2a [%] ^[b]	Selectivity [%] ^[d] [3aa]: [3aa']
1	no change	99 (73) ^[c]	93: 7
2	no catalyst	0	–
3	CoCl ₂ instead of A	7	–
4	2 eq. of 2a	99	92: 8
5	B instead of A	99	92: 8
6	C instead of A	90	90: 10
7	D instead of A	94	90: 10
8	E instead of A	91	89: 11
9	0.25 mol% of A	83	91: 9
10	in 40 °C	99	90: 10
11	in toluene	90	64: 35
12	in dioxane	89	79: 21
13	in acetonitrile	72	81: 19

[a] General reaction conditions: **1a** (1 eq.), **2a** (1 eq.), **A** (0.5 mol%), under an argon atmosphere, room temperature, 20 h. [b] Conversion of **2a** determined by GC. [c] Isolated yield. [d] Selectivity of [mono]:[di] silylated products determined by GC.

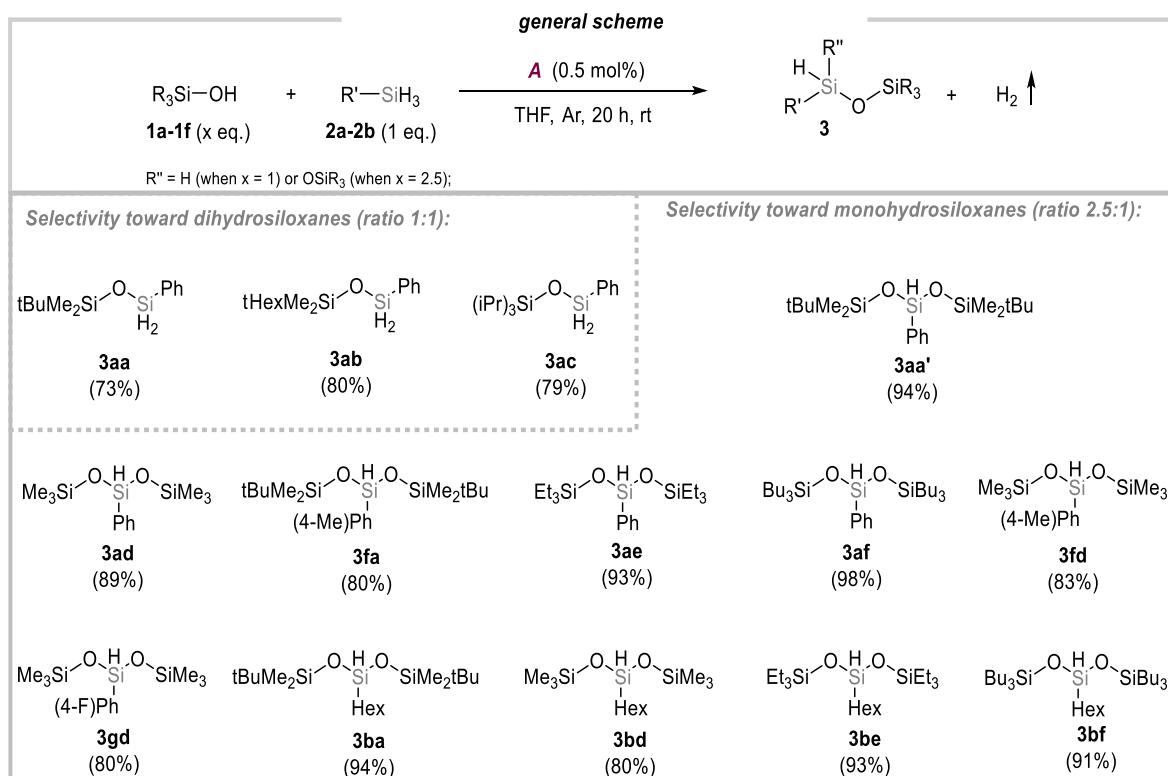


Fig. 2. Substrate scope for dehydrogenative cross-coupling reaction between silanols and primary silanes.

chemoselectivity). The previously described processes can also be utilized to obtain monohydrosiloxanes. Please refer to [Table S2](#) in the [Supporting Information](#) for more information.

With the optimized conditions in hand, a variety of different silanols and primary silanes were tested to show the generality of our protocol ([Fig. 2](#)). Firstly, we have shown that the proper choice of the substrate ratio enables the selective formation of SiH_2 -containing siloxanes (**3aa-3ac**). In this particular case, our outcomes are in line with those included in the Au-mediated process [26]. Both protocols have shown that even silanols with methyl substituents can selectively lead to dihydrosiloxanes. In contrast, PNNP-Fe(0) complex and barium catalyst worked fine toward SiH_2 -containing siloxanes only when the silanol molecule possessed three bulky substituents at the silicon atom [27,29]. Moreover, the catalysts such as potassium bis(trimethylsilyl)amide and NNN-Co(II) complex directed the reaction only toward monohydrosiloxanes [28,30]. Subsequently, we increased the amount of silanol to 2.5 eq. to shift the chemoselectivity toward SiH -containing siloxanes. Thus, phenylsilane and hexylsilane were readily converted into the corresponding monohydrosiloxanes in very high yields (80–98%, [Fig. 2](#)).

Intrigued by the high efficiency and chemoselectivity of the transformation, we next pursued the development of further applications of our catalytic system. Encouragingly, this strategy also enabled the dehydrocoupling of secondary silanes with silanols. As shown in [Fig. 3](#) (top), hydrosilanes such as methylphenylsilane (**2c**), diphenylsilane (**2d**), and diethylsilane (**2e**) were exclusively converted into valuable monohydrosiloxanes. This is in line with other TM-mediated methods. However, this is more complicated with s-block metal disilazides. KHMDS mediated the reaction toward trisiloxanes (with one exception for Et_2SiH_2) [28], whilst barium analog catalyzed the synthesis of monohydrosiloxanes [27]. But it should be noted, that mentioned selectivity was observed only for bulky silanol such as tris(trimethylsilyl)silanol. What is more, $\text{Ba}(\text{HMDS})_2$ did not catalyze the reaction when diethylsilane was used as a substrate [27]. Summing up, our cobalt precatalyst enables the synthesis of several monohydrosiloxanes with extremely high chemoselectivity and excellent efficiency (81–97%). Notably, a slightly higher precatalyst concentration (1 mol%), as well as a higher temperature (40 °C) were required. Since monosilanols were successfully used by us, we subsequently turned our attention to silanediols (see [Fig. 3](#), bottom). As shown,

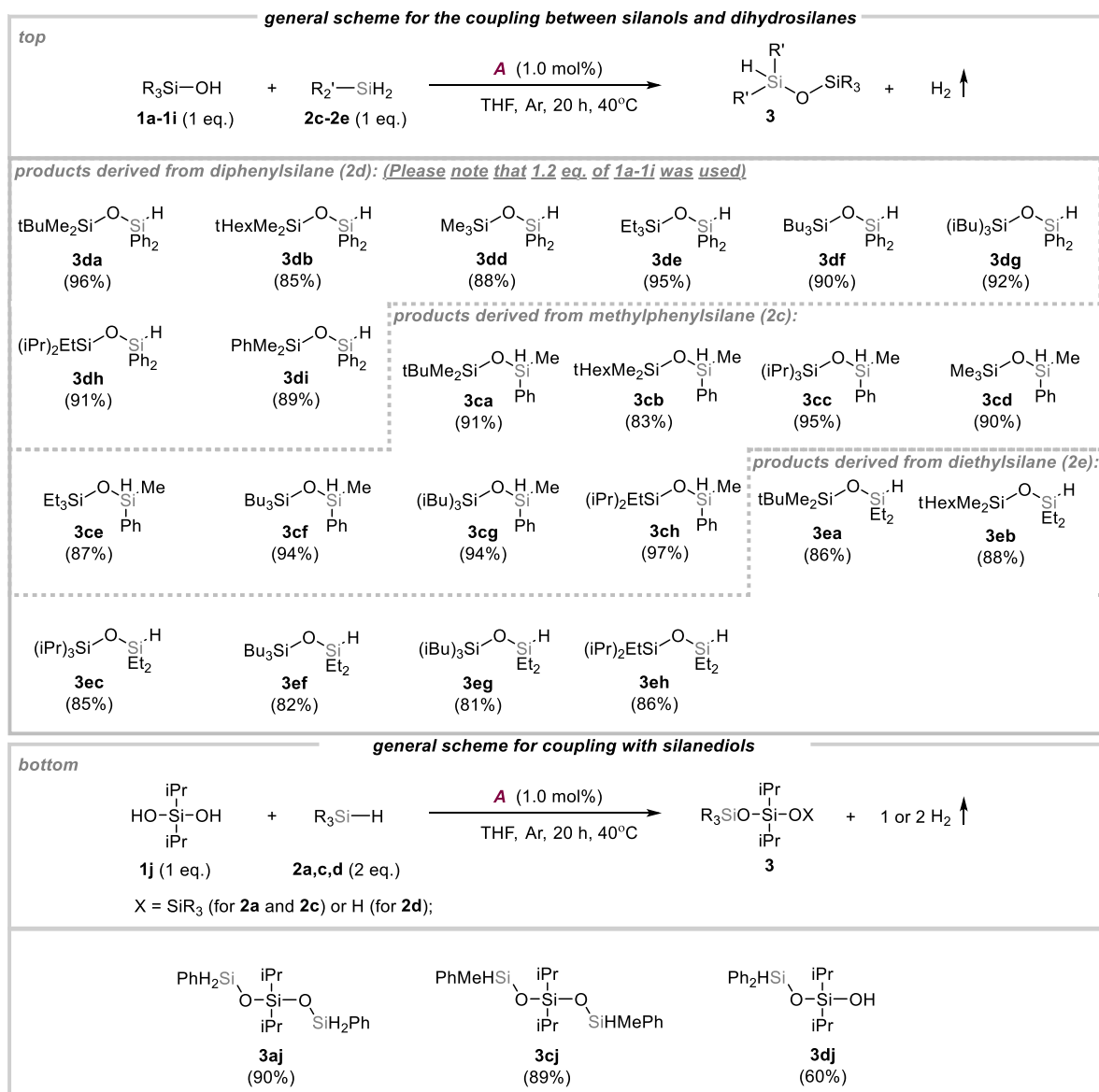


Fig. 3. Substrate scope for dehydrogenative cross-coupling reaction between *top*) silanols and secondary silanes; *bottom*) silanediols and hydrosilanes.

three cross-coupling products derived from diisopropylsilanediol were afforded. Importantly, in the case of diphenylsilane, one of the hydroxyl moieties remained during the reaction. Thereby, an extremely challenging disiloxane **3dj** with both SiH and SiOH groups was afforded. This observation can be associated with enough bulkiness of monocoupling product. The latter one is especially important because it can be used in further catalytic processes. The dataset used for benchmarking indicates the uniqueness of our protocol. The Au-catalyzed method also worked fine with silanediols leading exclusively to products with no hydroxyl groups [26]. Notably, the KHMDS protocol presented no reactivity of silanediols as one of its limitations. Other compared articles gave no knowledge about the reactivity of mentioned diols.

Having demonstrated the unique robustness and versatility of our strategy, we sought to explore the functionalization of silsesquioxanes (POSS - polyhedral oligomeric silsesquioxanes). It is worth noting, that novel methods of POSS synthesis and functionalization, as well as their use in material chemistry are a key part of current extensive studies in the field of organosilicon chemistry [62–71]. Pleasingly then, the corresponding POSS mono- and disilanol were efficiently utilized in silanalysis of different hydrosilanes, and subsequently isolated in good to excellent yield (**4a–4f**; 77–87%; Fig. 4).

Notably, a higher precatalyst concentration (4 mol%), as well as a higher temperature (60 °C) were required. Since POSS monosilanol were successfully functionalized by us, we subsequently

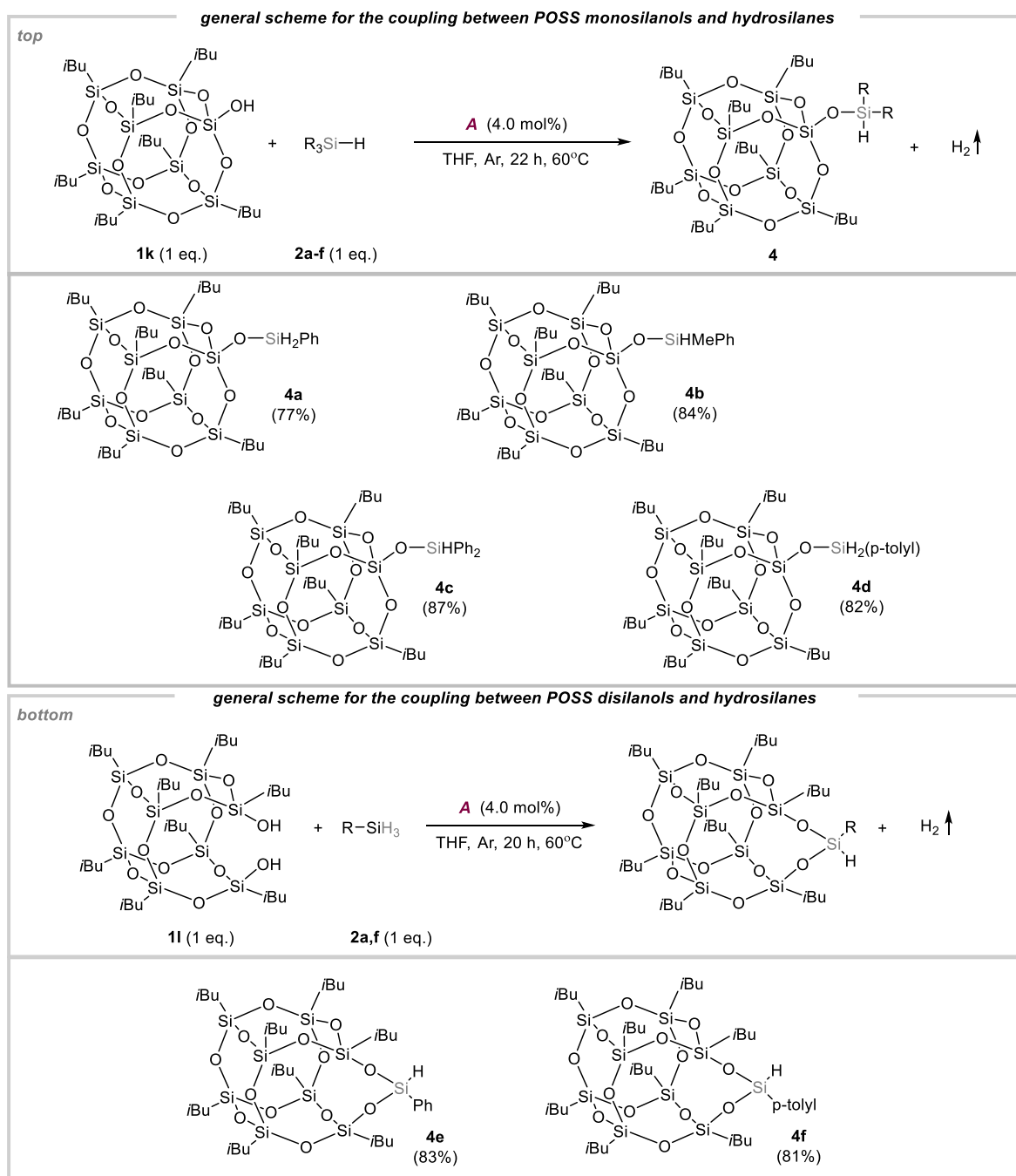


Fig. 4. Dehydrogenative cross-coupling reaction utilizing *top*) POSS monosilanols; *bottom*) POSS disilanols.

turned our attention to POSS disilanols (see Fig. 4, bottom). As shown, our strategy provides an efficient corner-capping reaction with trihydrosilanes (**4e** and **4f**). It is worth mentioning, that only gold-catalyzed protocol touched upon the O-silylation of silsesquioxanes. However, Shimada and coworkers reported only one example. In this particular case, 1,3,5,7,9,11,14-heptaisobutyl tricyclo[7.3.3.15,11]heptasiloxane-endo-3,7,14-triol was converted into its trisilylated derivative [26]. Other compared articles gave no knowledge about the reactivity of POSS silanols.

We next proceeded to investigate novel applications of our catalytic method. Firstly, we have shown that Co-catalyzed silanolysis can be combined with an alcoholysis process in a one-pot manner (Fig. 5). In this specific case, the O-silylation of tert-butyl dimethylsilanol was carried out to afford dihydrosiloxane **3aa**. Next, omitting the isolation step, an excess of ethanol and an additional portion of cobalt precatalyst (2 mol%) were added. This strategy gives access to challenging bifunctionalized siloxane **5a** with both hydrogen and alkoxy substituents attached to the same silicon atom (83%).

The germasiloxanes in some cases demonstrate improved properties relative to the corresponding siloxanes and as the rest of the organogermanium compounds are garnering increased attention from synthetic chemists [72–76]. There are known several available reaction manifolds to forge Ge–O–Si moieties. They can be readily accessed via well-developed stoichiometric methods [77] or catalytic approaches *via* dehydrogenative (*between silanols and hydrogermanes*) [78], dealkylative [78], dealkynative [79], and dealkenative [23] coupling reactions. However, to the best of our knowledge, a direct coupling reaction between germanol and hydrosilane has been unknown until now (Fig. 6). Thus, to evaluate our method for germasiloxane synthesis, we subjected triisopropylgermanol to the catalytic silylation conditions, successfully providing diphenyl((triisopropylgermyl)oxy)silane **6a** (41%). The lower efficiency of this process was caused by obtaining a mixture of digermoxane and desired product, and the resulting isolation issues. However, further investigations involving germanols and hydrosilanes are ongoing in our laboratory.

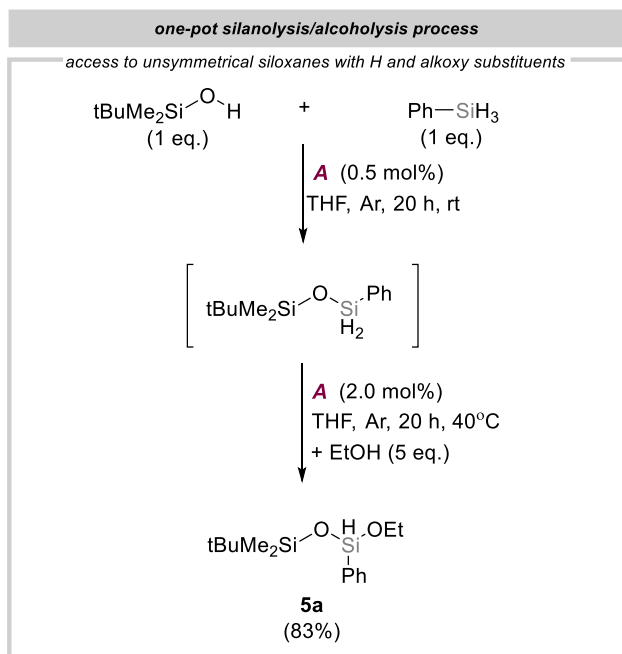


Fig. 5. One-pot silanolysis/alcoholysis reaction.

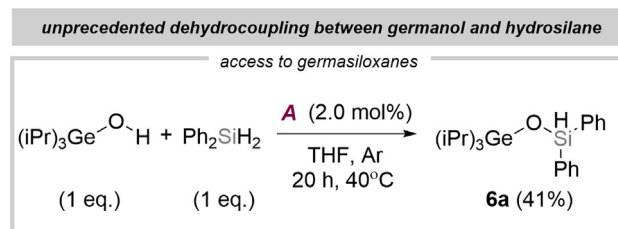


Fig. 6. GeO–H/Si–H dehydrocoupling reaction.

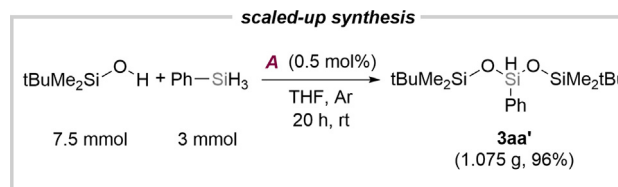


Fig. 7. Scaled-up synthesis of **3aa'**.

Lastly, the reaction on a larger scale demonstrated the robustness and preparative scale utility of the process, under procedurally convenient conditions (Fig. 7).

To gain some mechanistic insights into the cobalt catalysis, we conducted preliminary experiments (Fig. 8). As a first step (Fig. 8, A), we carried out the reaction in the presence of a radical trap - TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) [80,81] - and obtained the desired product **3aa** with almost the same efficiency. We then proceeded to perform a radical clock experiment (Fig. 8, B) and obtained the same result, suggesting that the radical pathway was likely not involved in the reaction. Next, the cobalt precatalyst **B** was used to perform other mechanistic tests, whilst this particular complex and its intermediates were conveniently determined. Both hydrosilanes (10 eq.), phenylsilane (**2a**) and diphenylsilane (**2d**) were respectively added to separate NMR tubes. Subsequently, 1 eq. of precatalyst **B** was added, and each reaction was carried out in [D8]THF at 40 °C. After 24 h, a clear color change was obtained (from dark red to yellow). Using ¹H NMR analysis, we observed the formation of (PN5P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph) or (PN5P)Co^{III}H₂(SiHPh₂) respectively. These data, which are presented in Fig. 8 (C) and SI, clearly confirmed the involvement of active [Co–H] species. Moreover, this is consistent with previous studies, where Co^I/Co^{III} pathway was also suggested [58,82–84]. Subsequently, we also added 10 eq. of tertbutyldimethylsilanol to the NMR tube containing the active form of the cobalt catalyst [(PN5P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph)]. In this specific case, we tracked new signals at the region characteristic for [Co–H] species (for details please see SI), likely confirming the formation of [(PN5P)Co^{III}H(OSiR₃)(SiH₂Ph)].

Considering the above-mentioned results, two plausible catalytic cycles are presented in Fig. 8 (D). Currently, the authors are not able to exclude any of the presented mechanisms. The first one assumes that cobalt complex (PN5P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph) undergoes ligand replacement with the silanol molecule, with simultaneous liberation of a dihydrogen molecule. Consequently, the siloxyl cobalt complex is generated. Finally, the reaction proceeds by reductive elimination to afford the unsymmetrical disiloxane and regenerates the active cobalt(I) catalyst. On the other hand, the second proposal assumes that siloxyl cobalt complex [(PN5P)Co^{III}-H(OSiR₃)(SiH₂Ph)] undergoes transmetalation with H₃SiPh. As a result of this step, an unsymmetrical disiloxane is formed and

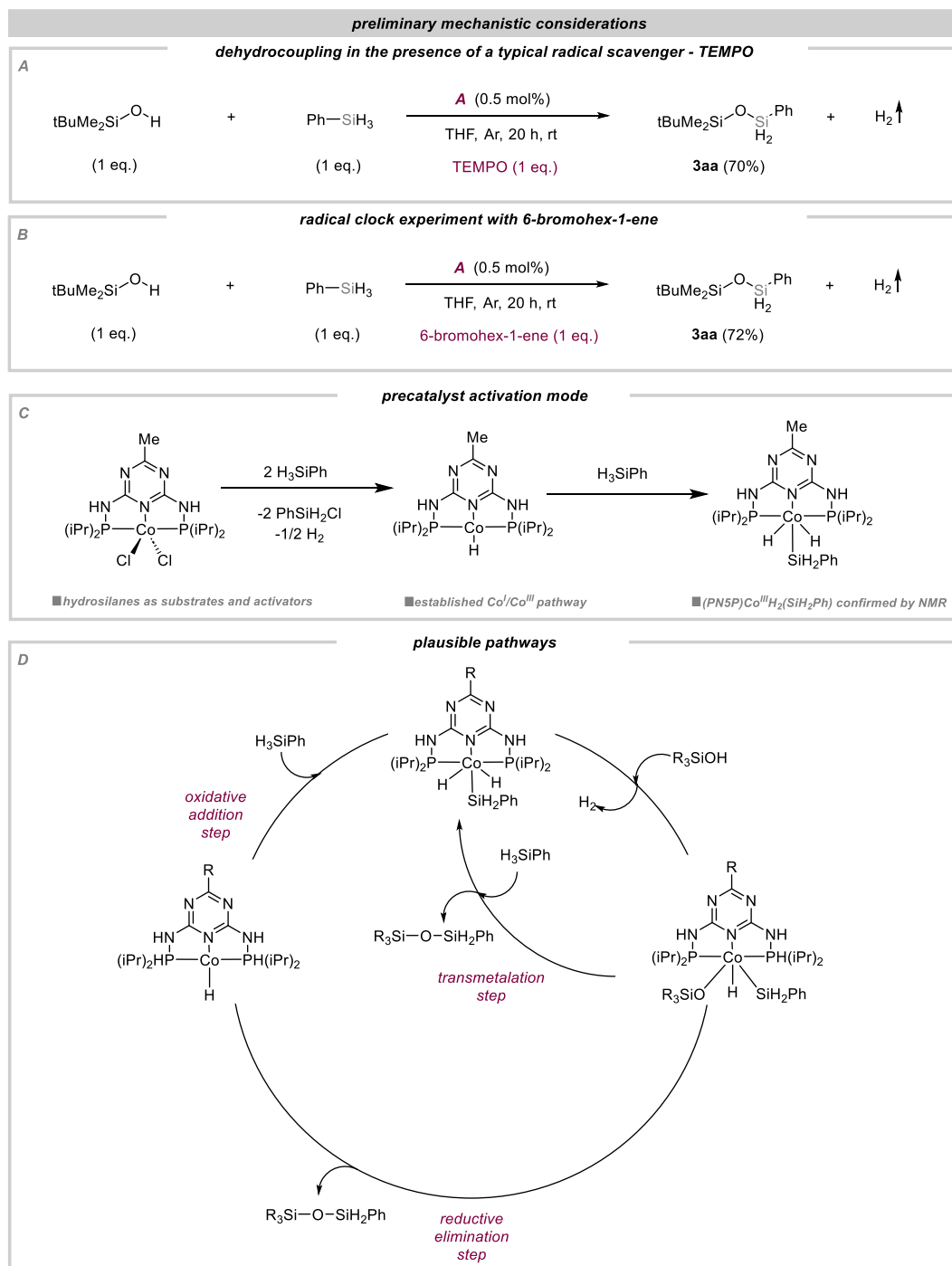


Fig. 8. Plausible mechanism.

the complex (PN5P)Co^{III}H₂(SiH₂Ph) is regenerated. This alternative pathway is also consistent with the literature [85]. Combining the two aspects, the relatively small dissociation energy of the Si-H bond in phenylsilane [86] and the high affinity of silicon to oxygen [1], we should consider this proposal to be highly probable.

4. Conclusions

In conclusion, the cobalt-catalyzed dehydrogenative cross-coupling between silanols and hydrosilanes has been enabled to

stand out against the previous methods. This is due to the use of pincer-type cobalt complexes as the catalysts, which are readily available, and the fact that hydrosilanes serve as both substrates and activators. This approach is not only cost-effective and mild but also highly chemoselective. Additionally, it has a broader range of applications, which are currently not possible or difficult to achieve through other means. Hence, a one-pot sequential silanol-ysis/alcoholysis process, as well as unprecedented dehydrocoupling between germanol and hydrosilane, further demonstrated the synthetic potential of the transformation. The scalability and practicality of this reaction were also demonstrated by a scaled-

up experiment. The preliminary mechanistic studies and empirical results point to a mechanism that is analogous to previously disclosed cross-dehydrogenative cobalt-catalyzed reactions involving Co^I/Co^{III} pathway.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Grzegorz Hreczycho reports financial support was provided by National Science Centre Poland.

Acknowledgements

This work was supported by a National Science Centre (Poland) Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045 (G.H.). This work was also supported by the Adam Mickiewicz University in Poznań (E.S.; ID-UB project no. 054/13/SNŚ/0018).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.04.013>.

References

- [1] K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłuzżyńska, G. Hreczycho, *Coord. Chem. Rev.* 459 (2022).
- [2] N.A. Chekina, V.N. Pavlyuchenko, V.F. Danilichev, N.A. Ushakov, S.A. Novikov, S. S. Ivanchev, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 872–877.
- [3] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2081–2173.
- [4] M.J. Owen, in: *Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials*, American Chemical Society, vol. 1051, 2010, pp. 13–18.
- [5] E. Markovic, K. Constantopolous, J.G. Matisons, in: C. Hartmann-Thompson (Ed.), *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011, pp. 1–46.
- [6] H. Ghanbari, S. M. Marashi, Y. Rafiei, K. Chaloupka, A.M. Seifalian, in: C. Hartmann-Thompson (Ed.), *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011, pp. 363–399.
- [7] J.J. Chruściel, in: T.J. Gutiérrez (Ed.), *Reactive and Functional Polymers Volume One: Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones*, Springer International Publishing, Cham, 2020, pp. 329–414.
- [8] A.C. Marmo, M.A. Grunlan, *ACS Macro Lett.* 12 (2023) 172–182.
- [9] S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* 3 (2007) 243–249.
- [10] J. Kaźmierczak, G. Hreczycho, *Dalton Trans.* 48 (2019) 6341–6346.
- [11] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 1201–1207.
- [12] J. Kaźmierczak, G. Hreczycho, *J. Catal.* 378 (2019) 90–96.
- [13] J. Kaźmierczak, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 9206–9214.
- [14] J.-W. Park, H.-J. Chang, C.-H. Jun, *Synlett* 2006 (2006) 771–775.
- [15] J.-W. Park, C.-H. Jun, *Org. Lett.* 9 (2007) 4073–4076.
- [16] J.-W. Park, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7268–7269.
- [17] J.-W. Park, D.-S. Kim, M.-S. Kim, J.-H. Choi, C.-H. Jun, *Polym. Chem.* 6 (2015) 555–560.
- [18] B. Marciniak, P. Pawluć, G. Hreczycho, A. Macina, M. Madalska, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 1310–1313.
- [19] Y.R. Yeon, Y.J. Park, J.S. Lee, J.W. Park, S.G. Kang, C.H. Jun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 109–112.
- [20] G. Hreczycho, P. Pawluć, B. Marciniak, *New J. Chem.* 35 (2011) 2743–2746.
- [21] G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniak, *Organometallics* 32 (2013) 5001–5004.
- [22] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 9337–9342.
- [23] K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorgan. Chim. Acta* 490 (2019) 261–266.
- [24] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Eur. J. Org. Chem.* 2020 (2020) 4042–4049.
- [25] Z.M. Michalska, *Transit. Met. Chem.* 5 (1980) 125–129.
- [26] Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *ACS Catal.* 7 (2017) 1836–1840.
- [27] E.L. Coz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 13509–13513.
- [28] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 4190–4196.
- [29] T. Takeshita, K. Sato, Y. Nakajima, *Dalton Trans.* 47 (2018) 17004–17010.
- [30] S. Pattanaik, C. Gunanathan, *ACS Catal.* 9 (2019) 5552–5561.
- [31] J.V. Obligation, P.J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* 2 (2018) 15–34.
- [32] T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2524–2549.
- [33] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 122–143.
- [34] D. Wei, C. Darcel, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2550–2610.
- [35] P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2192–2452.
- [36] D. Formenti, F. Ferretti, F.K. Scharnagl, M. Beller, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2611–2680.
- [37] L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2681–2751.
- [38] S. Weber, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* 55 (2022) 2740–2751.
- [39] S. Elangovan, J. Neumann, J.-B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, M. Beller, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12641.
- [40] M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Catal., Sci. Technol.* 10 (2020) 3994–4001.
- [41] P. Piehl, R. Amuso, E. Alberico, H. Junge, B. Gabriele, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 26 (2020) 6050–6055.
- [42] N.F. Both, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Organometallics* 41 (2022) 1797–1805.
- [43] V. Papa, J. Fessler, F. Zaccaria, J. Hervochon, P. Dam, C. Kubis, A. Spannenberg, Z. Wei, H. Jiao, C. Zuccaccia, A. Macchioni, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 29 (2023), e202202774.
- [44] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Amer. Chem. Soc.* 137 (2015) 7998–8001.
- [45] T. Schwob, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 15175–15179.
- [46] F. Kallmeier, T. Irrgang, T. Dietel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 11806–11809.
- [47] G. Zhang, T. Irrgang, M. Schlagbauer, R. Kempe, *Chem Catalysis* 1 (2021) 681–690.
- [48] R. Fertig, F. Leowsky-Künstler, T. Irrgang, R. Kempe, *Nat. Commun.* 14 (2023) 595.
- [49] F. Bertini, M. Glatz, B. Stöger, M. Peruzzini, L.F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *ACS Catal.* 9 (2019) 632–639.
- [50] S. Kostera, M. Peruzzini, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *ChemCatChem* 12 (2020) 4625–4631.
- [51] S. Weber, M. Glavic, B. Stöger, E. Pittenauer, M. Podewitz, L.F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 17825–17832.
- [52] S. Weber, D. Zobernig, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 24488–24492.
- [53] S. Kostera, S. Weber, M. Peruzzini, L.F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *Organometallics* 40 (2021) 1213–1220.
- [54] R.A. Farrar-Tobar, S. Weber, Z. Csendes, A. Ammaturo, S. Fleissner, H. Hoffmann, L.F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* 12 (2022) 2253–2260.
- [55] U.K. Das, T. James, A. Kumar, D. Milstein, *Green Chem.* 22 (2020) 3079–3082.
- [56] M. Rauch, S. Kar, A. Kumar, L. Avram, L.J.W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 14513–14521.
- [57] Q.-Q. Zhou, Y.-Q. Zou, S. Kar, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *ACS Catal.* 11 (2021) 10239–10245.
- [58] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.* 28 (2022), e202103629.
- [59] D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, *J. Catal.* 413 (2022) 728–734.
- [60] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem. Lett. Rev.* 15 (2022) 757–764.
- [61] E.O. Pentsak, D.B. Eremin, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, *ACS Catal.* 9 (2019) 3070–3081.
- [62] B. Dudziec, B. Marciniak, *Curr. Org. Chem.* 21 (2017) 2794–2813.
- [63] B. Dudziec, P. Żak, B. Marciniak, *Polymers* 11 (2019) 504.
- [64] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemSusChem* 12 (2019) 1043–1048.
- [65] K. Stefanowska, J. Szyling, J. Walkowiak, A. Franczyk, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 11006–11013.
- [66] M. Rzosnowska, K. Mituła, J. Duszczyk, M. Kasperkowiak, R. Januszewski, A. Grzeškiewicz, M. Kubicki, D. Głowacka, B. Dudziec, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 379–390.
- [67] G.S. Astakhov, V.N. Khrestalev, M.S. Dronova, E.I. Gutsul, A.A. Korlyukov, D. Gelman, Y.V. Zubavichus, D.A. Novichkov, A.L. Trigub, E.S. Shubina, A.N. Bilyachenko, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 4525–4537.
- [68] A. Władczyn, A. Gągor, K. Ślepokura, Ł. John, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 3999–4008.
- [69] J.R. Jagannathan, K. Targos, A.K. Franz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202110417.
- [70] J. Duszczyk, A. Mrzygłód, K. Mituła, M. Dutkiewicz, R. Januszewski, M. Rzosnowska, B. Dudziec, M. Nowicki, M. Kubicki, *Inorg. Chem. Front.* 10 (2023) 888–899.
- [71] A. Władczyn, A. Simiczjew, D. Nowak, J. Władzyńska, Ł. John, *Biomaterials Adv.* 146 (2023).
- [72] M. Kamitani, K. Fukumoto, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Organometallics* 31 (2012) 2957–2960.
- [73] A. Skoczeń, D. Frąckowiak, R.E. Przekop, M. Frydrych, M. Kasperkowiak, P. Jeleń, M. Sitarz, B. Marciniak, *Molecules* 27 (2022) 1441.
- [74] A. Dahiya, F. Schoenebeck, *Org. Lett.* 24 (2022) 2728–2732.
- [75] A. Dahiya, F. Schoenebeck, *ACS Catal.* 12 (2022) 8048–8054.
- [76] H. Bloux, A. Dahiya, A. Hébert, F. Fabis, F. Schoenebeck, T. Cailly, *Chem. Eur. J.* 29 (2023) e202203366.
- [77] H. Schmidbaur, H. Hussek, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 235–243.

- [78] L. Ignatovich, V. Muravenko, S. Grinberga, E. Lukevics, *Chem. Heterocycl. Compd.* 42 (2006) 268–271.
- [79] H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński, K. Broniarz, E. Szafoni, M. Gruszczyński, D. Lewandowski, G. Consiglio, G. Hreczycho, *Sci. Rep.* 13 (2023) 5618.
- [80] S. Wu, Y. Zhang, H. Jiang, N. Ding, Y. Wang, Q. Su, H. Zhang, L. Wu, Q. Yang, *Tetrahedron Lett.* 61 (2020).
- [81] H. Lv, R.D. Laishram, J. Chen, R. Khan, Y. Zhu, S. Wu, J. Zhang, X. Liu, B. Fan, *Chem. Commun.* 57 (2021) 3660–3663.
- [82] J.V. Obligacion, S.P. Semproni, I. Pappas, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10645–10653.
- [83] S.P. Semproni, C.C.H. Atienza, P.J. Chirik, *Chem. Sci.* 5 (2014) 1956–1960.
- [84] H.H. Cramer, S. Ye, F. Neese, C. Werlé, W. Leitner, *JACS Au* 1 (2021) 2058–2069.
- [85] T. Tokuyasu, S. Kunikawa, A. Masuyama, M. Nojima, *Org. Lett.* 4 (2002) 3595–3598.
- [86] Y.-D. Wu, C.-L. Wong, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 821–828.

Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis

Ewelina Szafoni,^[a] Krzysztof Kuciński,^{*[a]} and Grzegorz Hreczycho^{*[a]}

Dedicated to Prof. B. Marciniec on his 83rd birthday for his profound contributions to advancing organosilicon chemistry.

Cobalt complexes featuring triazine-based PNP ligands have proven to be exceptionally active and chemoselective pre-catalysts in facilitating the dehydrogenative coupling between silanes and amines, leading to the synthesis of diverse aminosilanes. Notably, even challenging substrates exhibited high reactivity. The catalyst's unique feature of avoiding coupling with tertiary silanes enhances process chemoselectivity. It facilitates a more precise synthesis of silylamines possessing of SiH₂-N and SiH-N motifs, overcoming challenges associated

with broader reactivity seen in previous systems. In terms of its remarkable chemoselectivity, it is also noteworthy that the catalytic system exhibits both versatility and efficacy in converting substrates with untouched double and triple carbon-carbon bonds. This accomplishment is particularly significant, given previous challenges brought about by the activity of commonly employed catalysts in the competitive hydrosilylation process.

Introduction

Silylamines (aminosilanes) are chemical compounds characterized by a direct silicon-nitrogen bond within their molecular structure. Initially regarded as a scientific curiosity, research on them was confined to fundamental studies. Nevertheless, the acquired insights and observations have paved the way for the identification of numerous practical applications for silylamines. Notably, they exhibit high effectiveness as silyl-transfer reagents in silylation reactions^[1,2] and prove valuable in the synthesis of heterocyclic compounds. Moreover, their polymeric counterparts, polysilazanes, play a pivotal role and find applications as coating materials.^[3]

Various methodologies for synthesizing aminosilanes have been developed, and a comprehensive overview can be gleaned from recent review articles.^[4-9] However, the most significant pathways are rooted in coupling reactions (Figure 1). Among these, the coupling of chlorosilanes with amines stands out. Despite the numerous advantages of this approach, such as the availability of a diverse range of commercial reagents, it is also marked by certain drawbacks. These include the exceptionally high sensitivity of halosilanes, the generation of substantial quantities of salts or acidic wastes, and challenges associated with achieving chemoselectivity. Consequently, researchers have embarked on a quest for catalytic alternatives, focusing on activating compounds containing silicon-carbon and silicon-hydrogen bonds. In the former case, both

alkenylsilanes^[10] and alkynylsilanes^[11,12] have proven to be effective silylating agents. Marciniec pioneered a method employing vinylsilanes in the presence of ruthenium catalysts.^[10] More recently, our research group harnessed bis(trimethylsilyl)acetylene as an exceptionally potent donor of TMS groups, enabling the mono-silylation of primary (hetero)aromatic amines in a highly chemoselective manner.^[12] This was achieved using a commercially available catalyst – potassium bis(trimethylsilyl)amide.

The catalyst mentioned earlier demonstrated equal efficacy in facilitating the dehydrogenative coupling reaction between hydrosilanes and amines.^[13] This transformation emerges as the most appealing route, primarily attributed to the generation of H₂ as a by-product, fueling significant interest in this method for aminosilane synthesis. Various catalysts were employed to accomplish this, ranging from *s*-block species^[13-25] to *f*-block metal compounds,^[26-31] and culminating in the use of *d*-block metal complexes.^[32-41] Due to the depleting resources of specific metals and the subsequent surge in the costs of their catalysts, increased attention is currently focused on first-row *d*-block metals.^[42-52] While the literature documents the use of metals like iron,^[35,36] manganese,^[53] titanium,^[54,55] zinc,^[37] and others in N-H/Si-H dehydrocoupling, only one example involving cobalt is known. Very recently, Trovitch developed a coupling method for siloxanes (specifically polymethylhydrosiloxane) and amines, employing the phosphine-substituted aryl diimine cobalt catalyst.^[56] However, to the best of our knowledge, there is no known instance of utilizing cobalt complexes in the highly chemoselective synthesis of aminosilanes through the dehydrocoupling of primary and secondary silanes with amines.

Building on our recent achievements in activating Si-H and B-H bonds through sustainable catalysis,^[57-65] we have identified that employing a suitable catalytic manifold could serve as a highly effective platform for creating diverse libraries of aminosilanes. In response to the constraints observed in prior

[a] E. Szafoni, Prof. Dr. K. Kuciński, Prof. Dr. G. Hreczycho
 Faculty of Chemistry
 Adam Mickiewicz University in Poznań
 Uniwersytetu Poznańskiego St. 8, 61-614 Poznań (Poland)
 E-mail: kucinski.k@amu.edu.pl
 g.h@amu.edu.pl

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202400143>

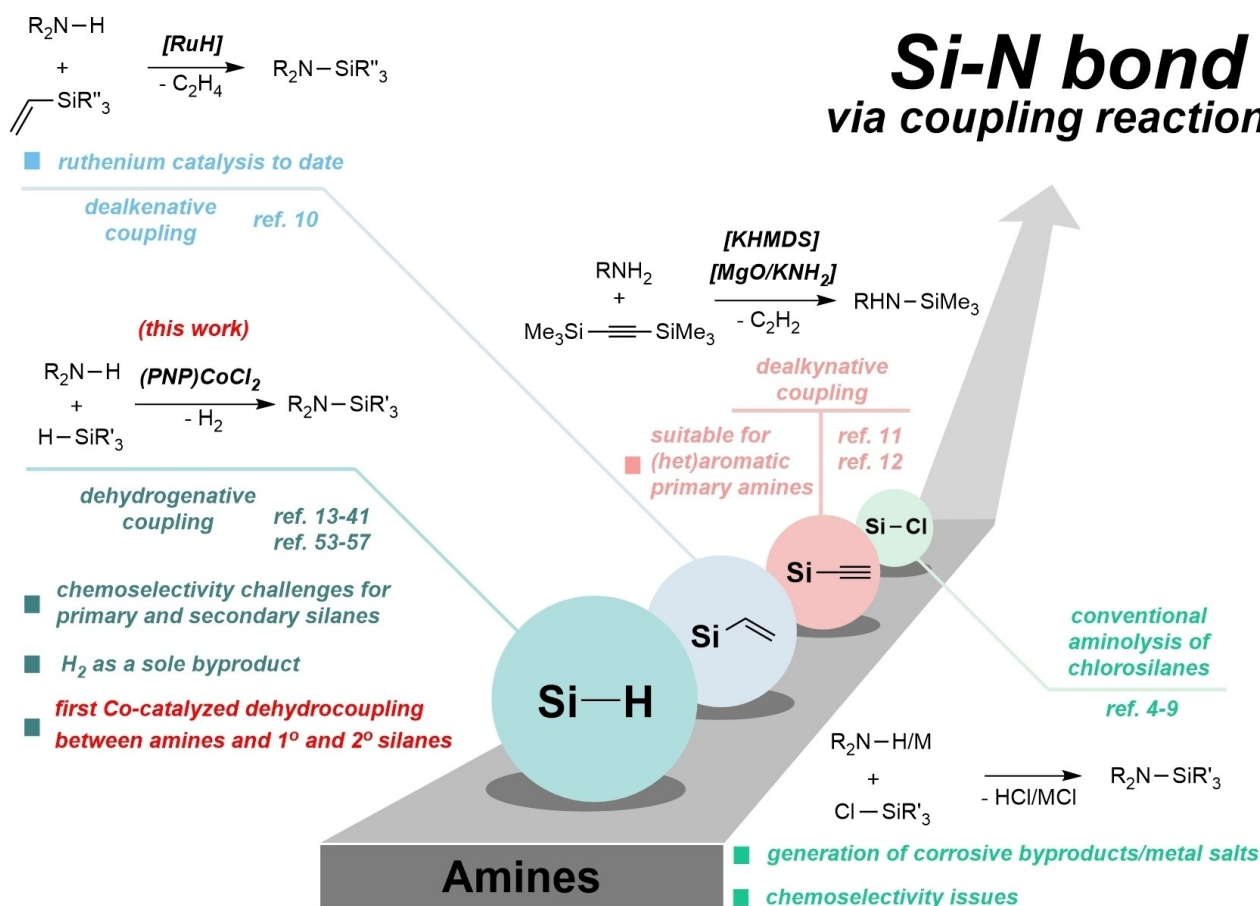


Figure 1. Context of the investigation.

methods, we present herein a novel approach: The Co-catalyzed dehydrogenative cross-coupling reaction involving a range of 1° and 2° silanes with amines. The advantageous aspect of our catalyst lies in its ability to avoid coupling with tertiary silanes, a characteristic that enhances the chemoselectivity of the process. Unlike many earlier catalytic systems, which exhibited activity towards all hydrosilane groups, our catalyst facilitates a more precise synthesis of silylamines containing $\text{SiH}_2\text{-N}$ and SiH-N moieties, overcoming the challenges posed by broader reactivity.

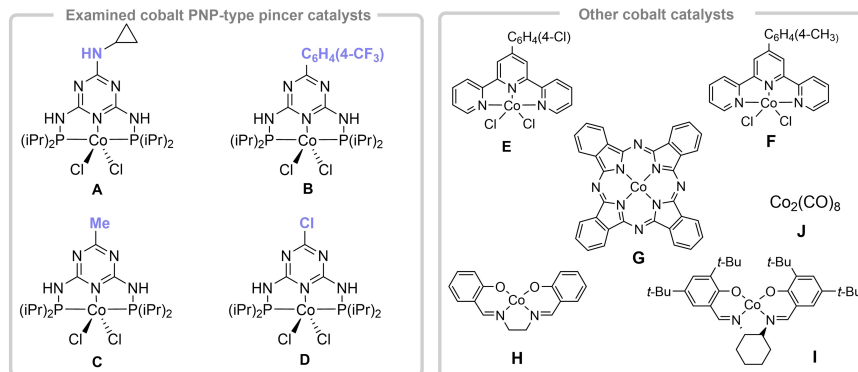
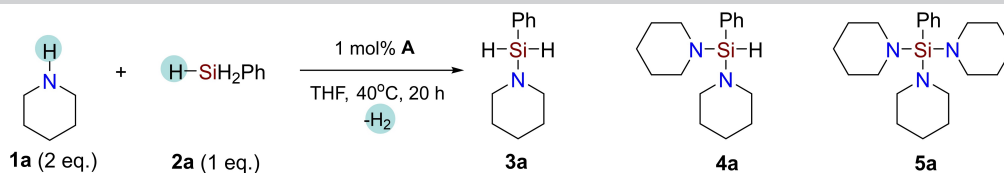
Results and Discussion

In the initial phase of our study, we explored the N-silylation reaction involving piperidine (**1a**) and phenylsilane (**2a**). This investigation employed pre-synthesized cobalt complexes **A**, **B**, **C**, and **D** (Table 1), which were synthesized in accordance to previously reported methodologies.^[66] Various solvents commonly employed in such reactions were systematically evaluated, as detailed in Table 1. Notably, we also examined reaction conditions in the absence of a Co-precatalyst and in the presence of Co-starting material for comprehensive insights. An important aspect to highlight is that the test reactions with each catalyst (**A–D**) were conducted in two distinct manners,

with each instance involving the setup of reactions within a glovebox. This precaution is essential due to the inherent instability of the obtained silylamines in the presence of moisture. The initial approach encompassed synthesis within a glovebox, yet the subsequent isolation of the potential product took place in an open-air environment. In the second approach, the synthesis occurred in deuterated benzene, and the conversion was determined through NMR analysis using an appropriate standard (1,3,5-trimethoxybenzene).

Control experiments affirmed the efficacy of all cobalt precatalysts (**A–D**) in driving the formation of monohydrosilazane **4a**, resulting in outstanding conversion of piperidine in each case (Table 1, entries 1, 2, 7–9, 11, and 12). The catalyst-free attempt underscored the essential nature of 3d metal catalysis in the process (Table 1, entry 3).

Following this, we investigated the use of simple cobalt chloride, only to find that it did not yield any product (Table 1, entry 4). The verification of high catalytic activity was ascertained through NMR analysis. Furthermore, the presence of catalysts **A** and **B** did not hinder the successful isolation of the desired product **4a** under ambient air conditions (Table 1, entries 1 and 8). On the other hand, catalysts **C** and **D**, while showing good conversion to aminosilane under inert atmosphere (Table 1, entries 9 and 11), resulted in reduced product yield and the formation of disiloxane, emphasizing the

Table 1. Optimization studies for a dehydrogenative cross-coupling reaction leading to dihydrosilazanes.^[a]

Entry	Variation of standard condition	Conversion of 1a [%] ^[b]	Selectivity [%] ^[d] [3a]:[4a]:[5a]
1	no change	95 (77) ^[c]	0:100:0
2	no change (in C_6D_6)	99 ^[e]	0:100:0
3	no catalyst	0	–
4	CoCl_2 instead of A	0	–
5	1 eq. of 1a	0 ^[f]	–
6	1 eq. of 1a (in C_6D_6)	99 ^[e]	100:0:0
7	B instead of A (in C_6D_6)	99 ^[e]	0:100:0
8	B instead of A	90 ^[f]	0:100:0
9	C instead of A (in C_6D_6)	99 ^[e]	0:100:0
10	C instead of A	0 ^[f]	–
11	D instead of A (in C_6D_6)	70 ^[e]	0:100:0
12	D instead of A	60 ^[f]	0:100:0
13	E instead of A (in C_6D_6)	10 ^[e]	0:100:0
14	E instead of A	0 ^[f]	–
15	F instead of A (in C_6D_6)	15 ^[e]	0:100:0
16	F instead of A	0 ^[f]	–
17	G instead of A (in C_6D_6)	30 ^[e]	0:100:0
18	G instead of A	55 ^[f]	–
19	H instead of A (in C_6D_6)	70 ^[e]	45:50:0
20	H instead of A	45 ^[f]	–
21	I instead of A (in C_6D_6)	5 ^[e]	0:100:0
22	I instead of A	0	–
23	J instead of A (in C_6D_6)	90	0:100:0
24	J instead of A	0	–
25	0.5 mol% of A	83	0:100:0
26	at room temperature	84	0:100:0
27	in toluene	39	0:100:0
28	in 2Me-THF	76	0:100:0

[a] General reaction conditions: **1a** (2 eq.), **2a** (1 eq.), **A** (1 mol%), under an argon atmosphere, 40°C, 20 h. [b] Conversion of **1a** determined by GC-MS. [c] Isolated yield. [d] Selectivity of **3a**:**4a**:**5a** products determined by GC-MS. [e] Conversions were measured in J-Young type NMR tube by ^1H NMR spectroscopy by integrating residual silane vs. product. [f] Disiloxane was observed.

sensitivity of the obtained aminosilanes to hydrolysis (Table 1, entries 10 and 12). Subsequently, for comparison, we explored additional cobalt complexes, including NNN-type and NNNN-type ones (E, F, and G), salen-type complexes (H and I), and octacarbonyldicobalt (Co–Co) (J). With the exception of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, a significantly lower conversion of substrates was observed (Table 1, entries 13–24). Furthermore, it was discovered that a catalyst loading of 0.5 mol% of **A** resulted in a slightly lower conversion (Table 1, entries 25). Additionally, we illustrated that our process is viable at room temperature, albeit with a slightly diminished conversion rate (Table 1, entry 26). Solvent screening revealed that both tetrahydrofuran and deuterated benzene exhibited optimal conversions, while toluene and 2-MeTHF yielded less favorable results (likely due to the accelerated degradation of the obtained aminosilanes *via* hydrolysis; see Table 1, entries 27 and 28). Finally, our exploration focused on the potential synthesis of dihydrosilazanes through a reaction conducted with reagents in an equimolar ratio (Table 1, entries 5 and 6). The findings unequivocally

demonstrate that products featuring the $\text{SiH}_2\text{-N}$ motif in their structure exhibit even lower moisture stability compared to their monohydrosilazane counterparts (Table 1, entry 5). Notably, when the reaction was carried out in deuterated benzene under an argon atmosphere, it substantiated the catalytic activity of the employed cobalt complex in the intricate task of synthesizing dihydrosilazane (Table 1, entry 6). It is important to highlight that, in every instance, the creation of silazane lacking a Si–H bond (Table 1, product **5a**) was not observed – a task that has proven to be particularly challenging thus far.

With the optimal conditions established for conducting the cross-dehydrogenative coupling between silanes and amines, we initiated an exploration of the substrate scope (Figure 2).

A wide range of aliphatic/aromatic amines and primary silanes worked efficiently under the reaction conditions leading to several di- and monohydrosilazanes (**3a–3c** and **4a–4s**). It is crucial to highlight that, during the research, we made diligent attempts to isolate each reaction product (in such cases, the reactions were conducted in THF). Unfortunately, obtaining

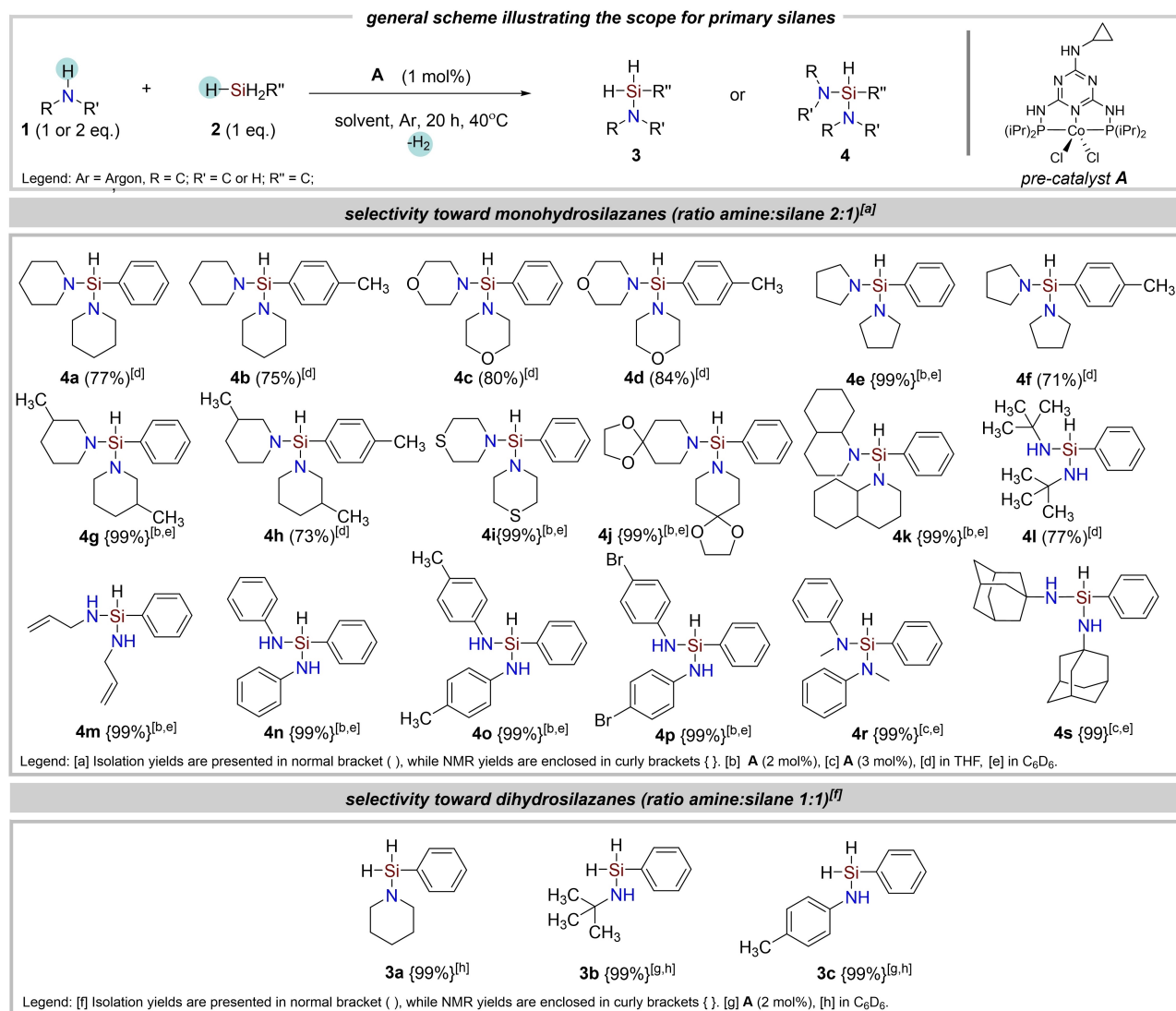


Figure 2. Substrate scope for dehydrogenative cross-coupling reaction between amines and primary silanes.

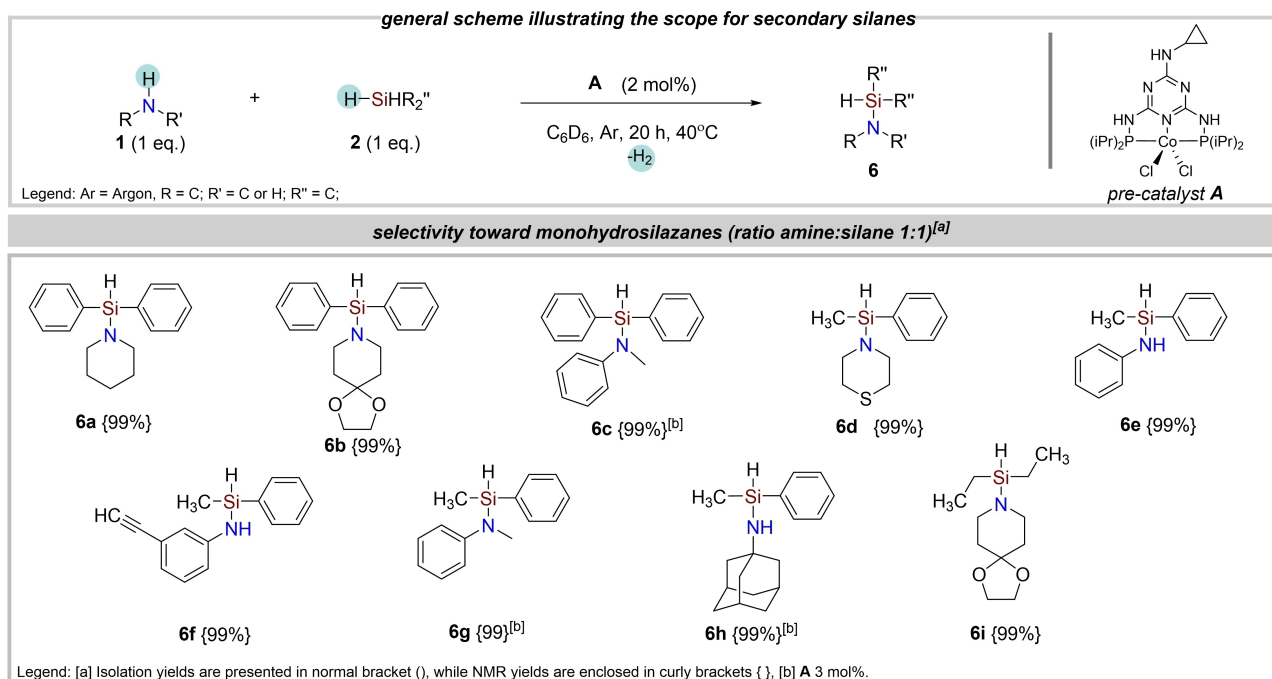


Figure 3. Substrate scope for dehydrogenative cross-coupling reaction between amines and secondary silanes.

dihydrosilazanes proved unattainable due to their susceptibility to hydrolysis (Figure 2, products: **3a–3c**). Conversely, certain monohydrosilazanes displayed notable stability, facilitating the successful completion of the entire isolation procedure (Figure 2, products: **4a–4d**, **4f**, **4h**, and **4l**). The efficiency of the process for all unstable silazanes was determined through NMR analysis (the reactions were conducted in C_6D_6).

Firstly, we have shown that the proper choice of the substrate ratio enables the selective formation of *SiH*-containing silazanes (**4a–4s**). In accordance with the initial piperidine (**1a**), also other secondary amines including morpholine (**1b**), pyrrolidine (**1c**), 3-pipecoline (**1d**), thiomorpholine (**1e**), 1,4-dioxo-8-azaspiro[4.5]decane (**1f**), and decahydroquinoline (**1g**), demonstrated remarkable reactivity (NMR yields: up to 99%, isolated yields: 71–84%). Encouragingly, this protocol readily accommodated primary amines including *tert*-butyl amine (**1h**), allyl amine (**1i**), as well as highly challenging anilines (featuring electron-donating and electron-withdrawing groups; **1j–1l**). It is noteworthy that the reaction between phenylsilane and allylsilane exhibited remarkable chemoselectivity, preserving the carbon-carbon double bond without alteration (Figure 2, product **4m**). This aspect holds particular significance, especially when considering the potential occurrence of competitive hydrosilylation or hydrogenation, which are feasible in numerous catalytic systems. Following that, we showcased our capability to synthesize dihydrosilazanes by employing equal amounts of reagents. This methodology led to the generation of three distinct products Figure 2, products **3a–3c**).

A logical progression of this research involved delving into secondary and tertiary silanes in the context of N-silylation of amines. Notably, the developed catalytic system proved inactive when applied to tertiary silanes. Conversely, secondary silanes

exhibited high reactivity during the cross-dehydrocoupling with amines, enabling the selective formation of *SiH*-containing silazanes (Figure 3, **6a–6i**). Importantly, all of the tested dihydrosilanes including diphenylsilane (**2c**), phenylmethylsilane (**2d**), and diethylsilane (**2e**) demonstrated remarkable reactivity (99% yield in accordance with NMR analysis). In this instance, the excellent chemoselectivity of the process has been verified during the reaction involving **2d** and 3-ethynylaniline (**1o**). Despite the existence of a carbon-carbon triple bond, the reaction exclusively advances through *Si–H/N–H* dehydrocoupling, preserving the unsaturated bond unaltered.

To underscore the resilience of our catalytic system, we substantially increased the scale of our reaction, resulting in a noteworthy 79% yield (1.265 g) of the N-silylated product **4a** (refer to Figure 4). This, once more, emphasizes the substantial practicality of the proposed methodology.

Additionally, the practical utility of the synthesized amino-silanes was demonstrated through various examples, yielding siloxanes and imines (Figure 5).

When employing silylamines as silylating agents, we have demonstrated that the reaction can be conducted in a *one-pot*

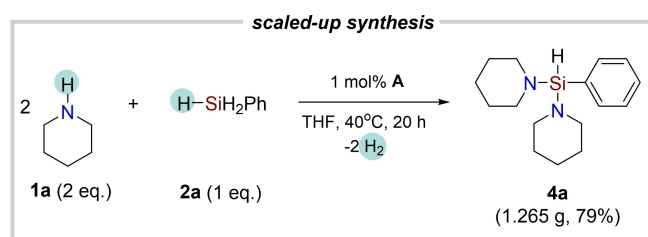


Figure 4. Scaled-up synthesis of **4a**.

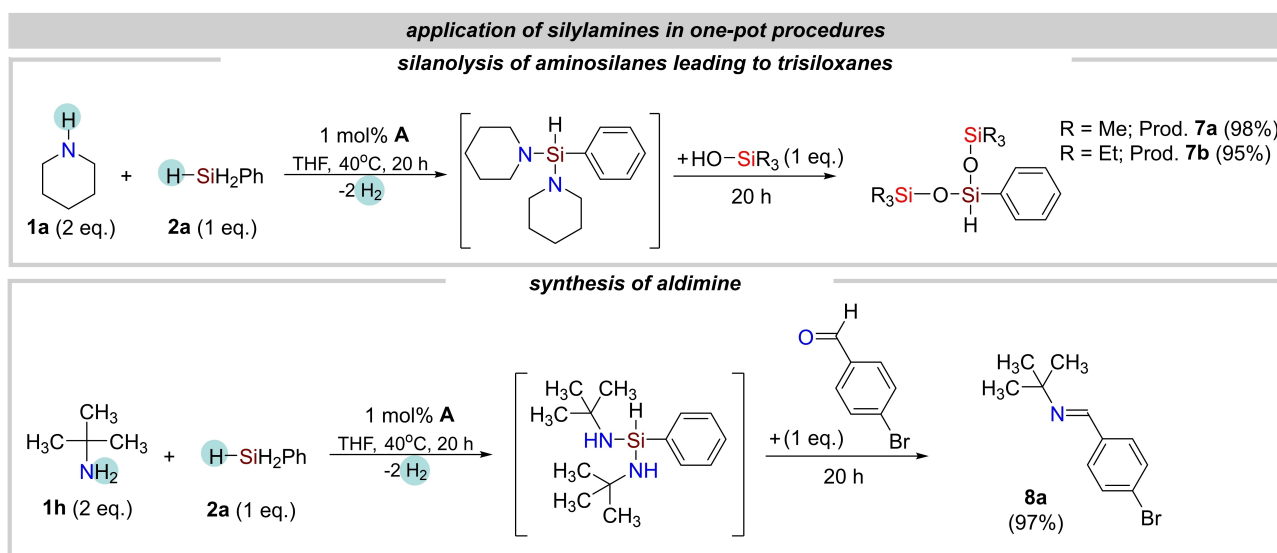


Figure 5. Applications of aminosilanes.

manner. As a result, we synthesized two hydrotrisiloxanes in excellent yield (95–98%). Additionally, inspired by Bertrand's research utilizing borylated amines in the synthesis of imines,^[67] we have explored a similar approach. As a result, we achieved the aldimine product in excellent yield (97%, also in one-pot).

In our pursuit of understanding the mechanistic aspects of cobalt catalysis, we carried out initial experiments illustrated in Figure 6. Firstly, we conducted a reaction in the presence of TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) – and observed the formation of the desired product **4a** with the same efficiency (conversion = 97%). This result suggests that the radical pathway was likely not involved in the reaction (Figure 6, part a). Following that, we delved into a comprehensive examination of the catalytic system using NMR spectroscopy. This was aimed at gaining insights into potential intermediates that emerge throughout the process. Ten equivalents of phenylsilane (**2a**) were introduced into an NMR tube. Following this, one equivalent of pre-catalyst **A** was added, and the reaction proceeded in C_6D_6 at 40 °C. After 24 hours, a distinct color change was observed, transitioning from a dark red to yellow. Utilizing 1H NMR analysis, we discerned the emergence of $(PN5P)Co^{III}H_2(SiH_2Ph)$, as illustrated in Figure 5, part b (for details, please see SI, Supplement 1). These findings unequivocally validate the presence of active $[Co-H]$ species. Furthermore, this aligns with prior investigations where the Co^I/Co^{III} pathway was previously proposed.^[58,68–70] Subsequently, we introduced 10 equivalents of 1,4-dioxo-8-azaspiro[4.5]decane (**1f**) into the NMR tube containing the active form of the cobalt catalyst $[(PN5P)Co^{III}H_2(SiH_2Ph)]$. In this specific instance, we monitored new signals at 30 minutes and 1 hour. The experiments likely indicated the formation of new intermediates containing cobalt-hydrogen bond (in the range of –8.0 to –9.0 ppm), simultaneously being amide complexes (see Supplementary Information, Supplement 2 and 3). Notably, unlike previous studies that hypothesized the formation of the initial amide complex, our observations did not detect any signals

from such a complex during the reaction with p-toluidine (**1k**) in the absence of phenylsilane (for detailed information, please see Supplementary Information, Supplement 5). However, with the introduction of phenylsilane into the system containing pre-catalyst **A** and amine **1k**, the reappearance of species featuring cobalt-hydrogen bonding was observed, with signal ranges spanning from –8.5 to –10.5 ppm. Considering the above-mentioned results, two plausible catalytic cycles are presented in Fig. 6 (part c). Currently, the authors are not able to exclude any of the presented routes. The first scenario postulates that the cobalt complex $(PN5P)Co^{III}H_2(SiH_2Ph)$ undergoes ligand replacement with the amine molecule, accompanied by the concurrent release of a dihydrogen molecule. This process leads to the formation of the amide cobalt complex. Subsequently, the reaction progresses through reductive elimination, yielding the aminosilane and regenerating the active cobalt(I) catalyst. Conversely, the second proposal suggests that the N-amide cobalt complex $[(PN5P)Co^{III}H(NHR)(SiH_2Ph)]$ undergoes transmetalation with H_3SiPh . This step results in the formation of an aminosilane while simultaneously regenerating the complex $(PN5P)Co^{III}H_2(SiH_2Ph)$.

Conclusions

To date, there have been no documented instances of cobalt complexes being employed in the highly chemoselective synthesis of aminosilanes through the dehydrocoupling of primary and secondary silanes with amines. In our research, we have successfully demonstrated that, under mild conditions and utilizing small quantities of cobalt pre-catalysts, it is feasible to achieve a remarkably chemoselective synthesis of compounds featuring silicon-nitrogen bonds. Notably, among the 25 synthesized compounds, 16 were previously unreported in the literature. What sets our catalytic system apart is its exceptional chemoselectivity, a challenging feat with previously developed

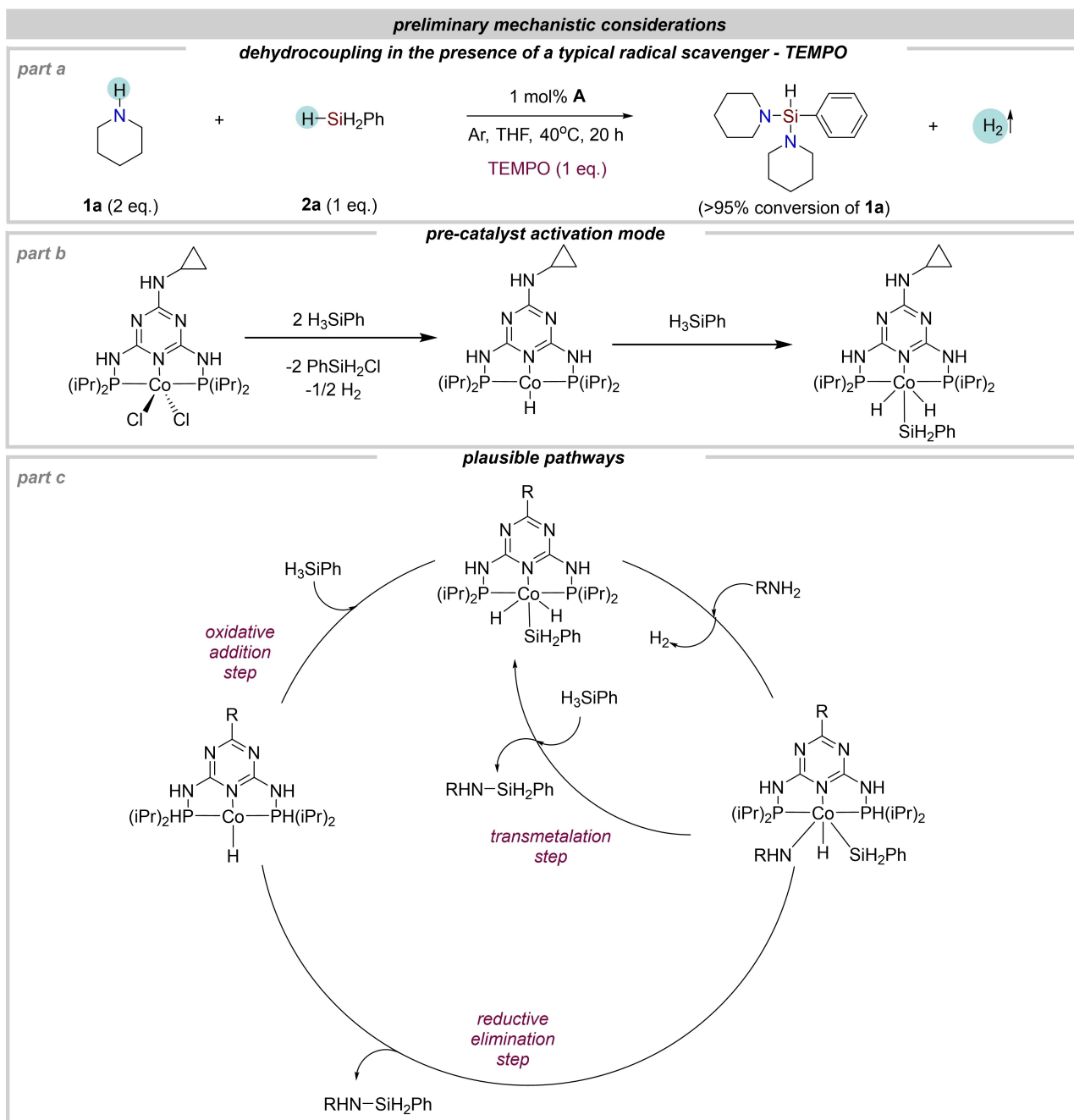


Figure 6. Plausible mechanism.

catalysts. By capitalizing on the inert nature of tertiary silanes and employing cobalt complexes with PNP-type ligands, we can produce products featuring SiH_2-N and $SiH-N$ motifs. Furthermore, despite the recognized activity of analogous cobalt complexes in competitive hydrosilylation and hydrogenation processes, our system excels in the synthesis of aminosilanes with unsaturated bonds while maintaining excellent chemoselectivity. A notable strength of our work lies in the elimination of the necessity for additional activators in the form of strong bases. This is attributed to the dual role played by hydrosilanes, acting both as pre-catalyst activators and as integral reagents in the process. Additionally, preliminary

mechanistic studies point to a mechanism that deviates from traditional explanations in silylamine formation reactions. Nonetheless, this mechanism aligns with previously disclosed cross-dehydrogenative cobalt-catalyzed reactions involving the Co^I/Co^{III} pathway.

Experimental section

General information: Air- and moisture-sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or a glove box. Solvents used for all experiments were purchased from Honeywell or Sigma Aldrich (Merck), dried over

calcium hydride (CaH₂), and purified by distillation. THF was additionally dried over sodium with a benzophenone system. Ligands and Co-complexes were prepared following previously reported methods, using reagents purchased from Sigma Aldrich (Merck) or ABCR GmbH. Commercially available hydrosilanes (e.g., phenylsilane, methylphenylsilane, diethylsilane and diphenylsilane) as well as amines (e.g., tert-butylamine, piperidine, aniline, etc.) were purchased from Sigma Aldrich (Merck), ABCR GmbH or Ambeed, dried over calcium hydride and purified by distillation. The progress of reactions (conversion of amine and hydrosilane) was monitored by GC chromatography using Bruker Scion 460-GC and Agilent 5977B GC/MSD with Agilent 8860 GC System. The structures of products were determined by NMR spectroscopy and MS spectrometry. The ¹H NMR (400 or 600 MHz), ¹³C NMR (101 or 151 MHz), and ²⁹Si NMR (79 or 119 MHz) spectra were recorded on Bruker Avance III HD NanoBay spectrometer, using benzene-d₆ (C₆D₆) as the solvents. Deuterated solvents were purchased from Sigma Aldrich (Merck) (C₆D₆ 99.8 atom% D) and used as received.

All procedures can be found in Supporting Information File. Here, two examples are provided.

The synthesis of compounds 3a–c: To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, we add 2 mol% of pre-catalyst **A** in 0.3 mL C₆D₆, hydrosilane (phenylsilane; 1 eq.), amine (tert-butylamine, piperidine etc. 1 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at 40 °C for 20 hours. After this time, we add 1 eq. of 1,3,5-trimethoxybenzene as chemical standard in J-Young type NMR tube. Aminosilane conversions were measured by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR spectroscopy by integrating residual silane vs. product.

The synthesis of compounds 4a–d, 4f, 4h, 4l: To a 12 mL vial equipped with a magnetic stirring bar, we add 1 mol% of pre-catalyst **A** in 0.3 mL THF, hydrosilane (phenylsilane; 1 eq.), amine (tert-butylamine, aniline, piperidine etc. 2 eq.) were added under inert gas atmosphere (glove box). Subsequently, the reaction mixture was stirred at 40 °C for 20 hours. After this time, the reaction mixture was dosed with 2 mL of hexane and left for 5 minutes to precipitate. The suspension was filtered and the resulting clear solution was evaporated to yield a pure product. The pure products were identified by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR spectroscopies and MS spectrometry.

Supporting Information

The authors have cited additional references within the Supporting Information.^[71–73]

Acknowledgements

This work was supported by a National Science Centre (Poland) Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045 (G.H.).

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: dehydrocoupling · silanes · amines · cobalt · aminosilanes

- [1] S. T. Kadam, S. S. Kim, *Green Chem.* **2010**, *12*, 94–98.
- [2] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1043–1048.
- [3] G. Barroso, M. Döring, A. Horcher, A. Kienzle, G. Motz, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 1901952.
- [4] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1868–1885.
- [5] M. B. Reuter, K. Hageman, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3251–3261.
- [6] K. Kuciński, H. Stachowiak, D. Lewandowski, M. Gruszczynski, P. Lampasiak, G. Hreczycho, *J. Organomet. Chem.* **2022**, *961*, 122127.
- [7] B. E. Leland, J. Mondal, R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 3665–3684.
- [8] V. Verma, A. Koperniku, P. M. Edwards, L. L. Schafer, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9174–9189.
- [9] M. B. Reuter, D. M. Seth, D. R. Javier-Jiménez, E. J. Finfer, E. A. Beretta, R. Waterman, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1258–1273.
- [10] B. Marciniak, S. Kostera, P. Pawluc, B. Wyrzykiewicz, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 782–786.
- [11] T. Baba, Y. Kawanami, H. Yuasa, S. Yoshida, *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 31–34.
- [12] K. Kuciński, G. Hreczycho, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11386–11389.
- [13] S. Anga, Y. Sarazin, J. F. Carpentier, T. K. Panda, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1373–1378.
- [14] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16782–16785.
- [15] C. Bellini, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7679–7683.
- [16] C. Bellini, V. Dorcet, J. F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *4564–4583*.
- [17] C. Bellini, C. Orione, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3744–3748.
- [18] A. Baishya, T. Peddarao, S. Nembenna, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5880–5887.
- [19] N. V. Forosenko, I. V. Basalov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, E. S. Shubina, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12570–12581.
- [20] M. Rauch, R. C. Roberts, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *494*, 271–279.
- [21] N. Li, B.-T. Guan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2231–2235.
- [22] L. J. Morris, G. R. Whittell, J.-C. Eloi, M. F. Mahon, F. Marken, I. Manners, M. S. Hill, *Organometallics* **2019**, *38*, 3629–3648.
- [23] L. Wirtz, J. Lambert, B. Morgenstern, A. Schäfer, *Organometallics* **2021**, *40*, 2108–2117.
- [24] M. B. Reuter, C. E. Bushey, D. R. Javier-Jiménez, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 13497–13506.
- [25] M. B. Reuter, D. R. Javier-Jiménez, C. E. Bushey, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302618.
- [26] J. X. Wang, A. K. Dash, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 49–57.
- [27] W. Xie, H. Hu, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11141–11144.
- [28] A. Pindwal, A. Ellern, A. D. Sadow, *Organometallics* **2016**, *35*, 1674–1683.
- [29] M. P. Cibuzar, R. Waterman, *Organometallics* **2018**, *37*, 4395–4401.
- [30] X. Zhang, S. Zhou, X. Fang, L. Zhang, G. Tao, Y. Wei, X. Zhu, P. Cui, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9683–9692.
- [31] Y. A. Rina, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2022**, *41*, 2974–2984.
- [32] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [33] N. Li, B.-T. Guan, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3526–3531.
- [34] K. A. Erickson, M. P. Cibuzar, N. T. Mucha, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2138–2142.
- [35] D. Gasperini, A. K. King, N. T. Coles, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6102–6112.
- [36] M. B. Reuter, M. P. Cibuzar, J. Hammerton, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2972–2978.
- [37] A. Harinath, H. Karmakar, D. A. Kisan, H. P. Nayek, T. K. Panda, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 4237–4244.
- [38] M.-M. Liu, Y. Xu, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11727–11734.

- [39] P. Ríos, M. Roselló-Merino, O. Rivada-Wheelaghan, J. Borge, J. López-Serrano, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 619–622.
- [40] C. Biran, Y. D. Blum, R. Glaser, D. S. Tse, K. A. Youngdahl, R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 183–197.
- [41] A. E. Nako, W. Chen, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2015**, *34*, 4369–4375.
- [42] K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122–143.
- [43] T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2524–2549.
- [44] G. Zhang, T. Irrgang, M. Schlagbauer, R. Kempe, *Chem Catal.* **2021**, *1*, 681–690.
- [45] S. Weber, D. Zobernig, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24488–24492.
- [46] C. Chen, H. Wang, T. Li, D. Lu, J. Li, X. Zhang, X. Hong, Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205619.
- [47] R. Fertig, F. Leowsky-Künstler, T. Irrgang, R. Kempe, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 595.
- [48] J. S. Doll, M. L. Heldner, M. Scherr, J. Ballmann, D.-A. Roşca, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 8770–8782.
- [49] D. P. Zobernig, M. Luxner, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202302455.
- [50] S. Koster, S. Weber, I. Blaha, M. Peruzzini, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5236–5244.
- [51] H. Ahuja, H. Kaur, R. Arevalo, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 6067–6076.
- [52] Z. Cheng, M. Li, X.-Y. Zhang, Y. Sun, Q.-L. Yu, X.-H. Zhang, Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215029.
- [53] T. T. Nguyen, T. K. Mukhopadhyay, S. N. MacMillan, M. T. Janicke, R. J. Trovitch, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 4218–4226.
- [54] J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239–1245.
- [55] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822–827.
- [56] A. Sharma, R. H. Bean, T. E. Long, R. J. Trovitch, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 11172–11180.
- [57] K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4190–4196.
- [58] H. Stachowiak, K. Kuciński, F. Kallmeier, R. Kempe, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103629.
- [59] D. Lewandowski, T. Cytlak, R. Kempe, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2022**, *413*, 728–734.
- [60] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem. Lett. Rev.* **2022**, *15*, 757–764.
- [61] E. Szafoni, K. Kuciński, G. Hreczycho, *J. Catal.* **2023**, *423*, 1–9.
- [62] H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński, B. Wyrzykiewicz, R. Kempe, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300592.
- [63] K. Broniarz, G. Hreczycho, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6528–6533.
- [64] H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300781.
- [65] D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 3656–3663.
- [66] N. Deibl, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10786–10789.
- [67] G. P. Junor, E. A. Romero, X. Chen, R. Jassar, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2875–2878.
- [68] S. P. Semproni, C. C. H. Atienza, P. J. Chirik, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1956–1960.
- [69] J. V. Obligation, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645–10653.
- [70] H. H. Cramer, S. Ye, F. Neese, C. Werlé, W. Leitner, *JACS Au* **2021**, *1*, 2058–2069.
- [71] K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4695–4698.
- [72] Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1836–1840.
- [73] S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426.

Manuscript received: January 23, 2024
Revised manuscript received: May 7, 2024
Accepted manuscript online: May 7, 2024
Version of record online: June 9, 2024




 Cite this: *Chem. Commun.*, 2024, 60, 10886

 Received 16th August 2024,
 Accepted 4th September 2024

DOI: 10.1039/d4cc04144e

rsc.li/chemcomm

Streamlining Si–O bond formation through cobalt-catalyzed dehydrocoupling†

 Ewelina Szafoni, Dariusz Lewandowski, Marcin Gruszczynski, Konstancja Broniarz, Hanna Stachowiak-Dłużyńska, Krzysztof Kuciński * and Grzegorz Hreczycho *

Herein we report a strategy for the synthesis of organosilicons, including siloxanes, silyl ethers, and aminosilanes, via Co-catalyzed dehydrogenative coupling between hydrosilanes and nucleophiles. This discovery represents an expansion of the synthetic toolkit for organosilicon synthesis, forging Si–O and Si–N bonds in the presence of cobalt complexes with salen-type ligands.

The Si–O motif frequently appears in molecules of interest to both chemists and industry.^{1,2} Undoubtedly, the primary use of silyl ethers is their role in protecting OH groups.³ However, it is also worth mentioning their application in coupling reactions.⁴ In contrast, siloxanes – compounds identified by the presence of at least one Si–O–Si motif, have been the subject of numerous discussions not only in the context of fundamental research but also in practical applications.² Silicones are omnipresent in our daily lives,⁵ just as they were when humanity first set foot on the moon. Silazanes, in brief, are classified as compounds containing Si–N bonds and are much less well understood due to their sensitivity to moisture.^{6–10}

The main method for forming Si–O (and Si–N bonds as well) involves the use of halosilanes (Fig. 1, part a).^{1,6} Despite the significant advantages of the widespread availability of chlorosilanes and the simplicity of their transformation, this approach also has several drawbacks. Key issues include the formation of reactive, corrosive by-products and significant challenges in achieving the desired chemoselectivity. As a result, scientists have begun seeking alternatives to chlorosilanes.¹¹ Among the most promising options are hydrosilanes¹ and carbosilanes such as alkenyl-,¹² and alkynylsilanes^{13,14} (Fig. 1, part a). Considering the atom economy of the process and the market availability of substrates, the utilization of hydrosilanes has garnered the most interest (Fig. 1, part b). This interest has spurred the development

of various catalytic methods involving strong bases,^{15,16} Lewis acids,^{17,18} 4d/5d metal complexes,^{19,20} and more recently, 3d metal species. Among the latter, the use of cobalt^{21,22} and iron pincer complexes,²³ as well as the use of copper cluster,²⁴ is well known (Fig. 1, part 3). In the case of Co and Fe, the use of these complexes also required the prior synthesis of their ligands, whereas the Cu compound, although commercially available, is characterized by very high chemical sensitivity. Taking this into account, we concluded that the use of readily available salen-type ligands and their cobalt complexes should provide easy access to a range of organosilicons, such as siloxanes, silyl ethers, and aminosilanes.

Initial optimization of the transformation was performed using *tert*-butyldimethylsilanol (**1a**) as the model substrate (Table 1).

When 2 equiv. of **1a** were mixed with 1 equiv. of phenylsilane (**2a**) in the presence of 0.5 mol% of **C4** in toluene at 60 °C, 98% of the *O*-silylated product **4a** was obtained (Table 1, entry 1). The use of equimolar ratio of both mentioned substrates in the

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Uniwersytetu Poznanskiego St. 8, 61-614, Poznan, Poland. E-mail: kucinski.k@amu.edu.pl, g.h@amu.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: Characterization Data and Spectra. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4cc04144e>

strategies to forge new Si–O bonds starting from silanols

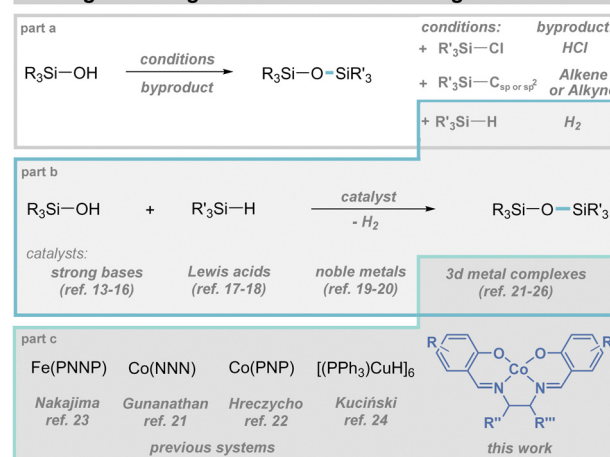
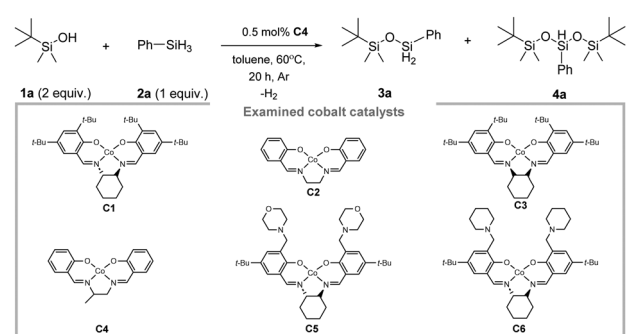


Fig. 1 Context of the investigation.

Table 1 Optimization of SiO–H silylation^a


Entry	Variation from above	Conversion of 2a [%] ^b	Selectivity [%] ^d [3a]:[4a]
1	None	99 (98) ^c	0:100
2	No catalyst	0	—
3	1 equiv. of 1a with C6	99	100:0
4	CoCl ₂ instead of C4	5	—
5	C1 instead of C4	82	12:88
6	C2 instead of C4	80	9:91
7	C3 instead of C4	84	10:90
8	C5 instead of C4	96	0:100
9	C6 instead of C4	98	0:100
10	0.25 mol% of C4	90	0:100
11	In 40 °C	43	0:100
12	Under air	34	0:100
13	In tetrahydrofuran	98	0:100
14	In chlorobenzene	87	14:86
15	Neat	89	0:100

^a General conditions: 1a (2 equiv., 4 mmol), 2a (1 equiv., 2 mmol), C4 (0.5 mol%), under an argon atmosphere, 60 °C, 20 h. ^b Conversion of 2a determined by GC. ^c Isolated yield. ^d Selectivity of [mono]:[double] dehydrocoupling products determined by GC.

presence of catalyst C6 resulted in quantitative formation of mono-*O*-silylated product 3a (Table 1, entry 3). The reaction in the absence of any cobalt catalyst does not proceed (Table 1, entry 2). Substituting C4 with alternative cobalt sources led to a decrease in conversion (Table 1, entries 4–9). Replacing toluene with other solvents led to a slightly decreased yield of 4a (Table 1, entries 13 and 14). Interestingly, when the reaction was performed under solvent-free conditions, a satisfactory 89% conversion of the substrates to 4a was achieved. This result suggests the potential for solvent-free dehydrocoupling (Table 1, entry 15). Finally, product 4a could also be obtained under an air atmosphere, albeit in lower yield, likely indicating the potential for synthesizing unsymmetrical siloxanes in the presence of oxygen (without traces of symmetrical siloxane formation; Table 1, entry 12).

With the optimal conditions in hand, we examined the scope of the transformation (Fig. 2). All primary hydrosilanes exhibited high reactivity, and several trisiloxanes were obtained *via* double dehydrogenative coupling (Fig. 2, part a). Similarly, secondary hydrosilanes were compatible with the reaction, leading to the isolation of several unsymmetrical disiloxanes in very good yields (Fig. 2, part b). In both cases, mono-hydrosiloxanes were formed, retaining one hydrogen atom attached to silicon. This feature allows for their further use in subsequent reactions, such as hydrosilylation. Unfortunately,

tertiary hydrosilanes remain outside the scope of the transformation, likely due to the steric hindrance. After establishing the generality of mono-hydrosiloxane synthesis, we aimed to apply this catalytic system to the production of dihydrosiloxanes. To achieve this, we focused on using catalyst C6 with primary hydrosilanes, which could potentially yield the corresponding siloxanes with two hydrogen atoms attached to silicon. In the case of catalyst C6 (likely due to steric effects), only dihydrosiloxanes were observed when silane was in excess relative to silanol. For the other catalysts studied, traces of monohydrosiloxanes were also observed (<5%). In line with previous results, a dehydrogenative coupling reaction was conducted using an excess of 2a and various silanols (Fig. 2, part c). As a result, we obtained four dihydrosiloxanes with yields of up to 94%. Given that cobalt complexes have already been successfully used in reactions between alcohols and hydrosilanes, we also undertook the task of testing their activity in the synthesis of silyl ethers. As shown in Fig. 2, part d, the desired products were obtained with high yields, regardless of the alcohol's steric hindrance. A natural extension of our research was the application of amines. In recent years, many new catalytic solutions have been developed,¹⁰ including two examples involving cobalt compounds.^{25,26} In this study, it was demonstrated that both piperidine and the much less nucleophilic morpholine can be successfully used in the aminolysis process. In the next phase, our goal was to demonstrate the functionalization potential of the hydrosiloxanes we synthesized (Fig. 2, part e). We began by hydroxylating the previously obtained product 4a using 1 mol% of Pd/C,²⁷ which resulted in the formation of silanol 7a with a 93% yield. Additionally, we performed sequential chlorination followed by a Grignard reaction to produce vinylsilane 7b. We then focused on using products 4a and 4b in a hydrosilylation process with platinum as the catalyst. Pt-based catalysts are extensively used and well-studied in this area.²⁸ The reaction with various alkenes led to the formation of products 7c–7f, with yields reaching up to 97%. These reactions collectively underscore the significant application potential of the hydrosiloxanes synthesized in our study.

Moreover, we successfully demonstrated the scalability of the original siloxane synthesis by performing the reaction on a larger scale (Fig. 3).

To gain mechanistic insights into the Co-catalyzed reaction, we conducted preliminary experiments. Silanolysis in the presence of the radical scavenger TEMPO showed similar efficiency, indicating that radical pathways are unlikely (details in ESI[†]). Testing with the metal scavenger Quadra-Pure TU revealed no product formation, suggesting homogeneous catalysis (details in ESI[†]). NMR experiments did not clarify potential intermediates. However, based on these observations and existing literature,^{29–31} we propose a plausible mechanism (Fig. 4).

In conclusion, we developed a simple dehydrogenative coupling method for forming unsymmetrical siloxanes, silyl ethers, and aminosilanes using cobalt catalysts with salen-type ligands. These ligands also show great potential for asymmetric siloxane synthesis, which will be explored in future research, along with the reaction's mechanism.

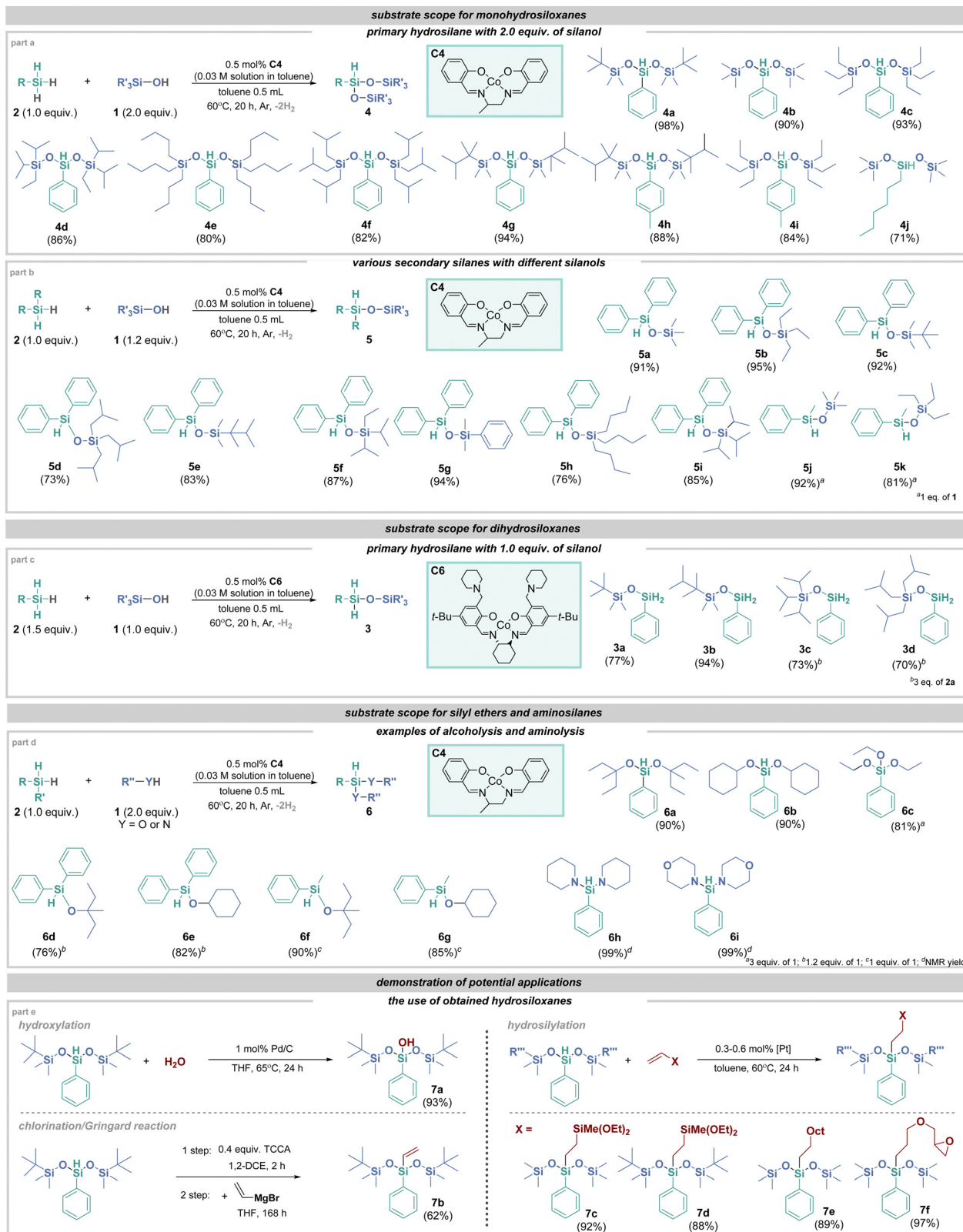


Fig. 2 Substrate scope and potential pathways for derivatization.

This work was supported by a National Science Centre Grant UMO-2018/30/E/ST5/00045 (G.H.). H. S.-D. acknowledges the Foundation for Polish Science (FNP START 2024

Scholarship). D. L. acknowledges an Adam Mickiewicz University Foundation Scholarship in the 2023/2024 academic year.

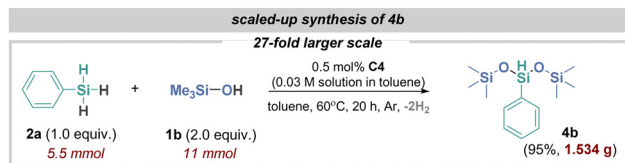
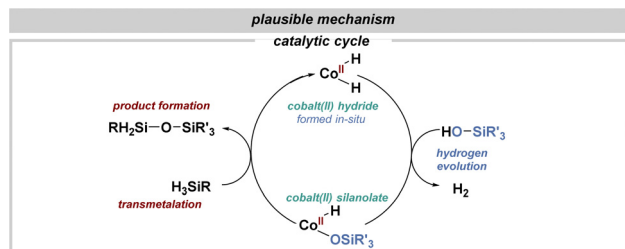
Fig. 3 Gram-scale synthesis of trisiloxane **4b**.

Fig. 4 Plausible mechanism.

Data availability

The data supporting this article have been included as part of the ESI.†

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- 1 K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłużyńska and G. Hreczycho, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **459**, 214456.
- 2 T. Köhler, A. Gutacker and E. Mejía, *Org. Chem. Front.*, 2020, **7**, 4108–4120.
- 3 T. W. Greene and P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 4th edn, 2007.
- 4 P. Nareddy, F. Jordan and M. Szostak, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 341–344.
- 5 A. C. Marmo and M. A. Grunlan, *ACS Macro Lett.*, 2023, **12**, 172–182.
- 6 M. B. Reuter, K. Hageman and R. Waterman, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 3251–3261.
- 7 V. Verma, A. Koperniku, P. M. Edwards and L. L. Schafer, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 9174–9189.
- 8 K. Kuciński, H. Stachowiak, D. Lewandowski, M. Gruszczynski, P. Lampasiak and G. Hreczycho, *J. Organomet. Chem.*, 2022, **961**, 122127.
- 9 B. E. Leland, J. Mondal and R. J. Trovitch, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 3665–3684.
- 10 M. B. Reuter, D. M. Seth, D. R. Javier-Jiménez, E. J. Finfer, E. A. Beretta and R. Waterman, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 1258–1273.
- 11 B.-B. Yang, P. Guo, X. He and K.-Y. Ye, *Org. Chem. Front.*, 2024, **11**, 4125–4130.
- 12 Y. R. Yeon, Y. J. Park, J. S. Lee, J. W. Park, S. G. Kang and C. H. Jun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 109–112.
- 13 K. Kuciński, H. Stachowiak and G. Hreczycho, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **2020**, 4042–4049.
- 14 K. Kuciński and G. Hreczycho, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 11386–11389.
- 15 K. Kuciński, H. Stachowiak and G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 4190–4196.
- 16 E. L. Coz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 13509–13513.
- 17 S. Shinke, T. Tsuchimoto and Y. Kawakami, *Silicon Chem.*, 2007, **3**, 243–249.
- 18 H. Gao, A. Battley and E. M. Leitao, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 7451–7465.
- 19 Z. M. Michalska, *Transition Met. Chem.*, 1980, **5**, 125–129.
- 20 Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato and S. Shimada, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1836–1840.
- 21 S. Pattanaik and C. Gunanathan, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 5552–5561.
- 22 E. Szafoni, K. Kuciński and G. Hreczycho, *J. Catal.*, 2023, **423**, 1–9.
- 23 T. Takeshita, K. Sato and Y. Nakajima, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 17004–17010.
- 24 M. Markwitz, K. Łyczek, Q. Bu and K. Kuciński, *Inorg. Chem. Front.*, 2024, **11**, 4855–4866.
- 25 A. Sharma, R. H. Bean, T. E. Long and R. J. Trovitch, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**, 11172–11180.
- 26 E. Szafoni, K. Kuciński and G. Hreczycho, *ChemCatChem*, 2024, **16**, e202400143.
- 27 D. Brząkański, M. Walczak, J. Duszczak, B. Dudziec and B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 4905–4910.
- 28 H. Stachowiak-Dłużyńska, M. Gruszczynski, M. Kubicki and G. Hreczycho, *J. Catal.*, 2024, **433**, 115494.
- 29 K. Matsubara, T. Mitsuyama, S. Shin, M. Hori, R. Ishikawa and Y. Koga, *Organometallics*, 2021, **40**, 1379–1387.
- 30 P. Schiltz, N. Casaretto, A. Auffrant and C. Gosmini, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e202200437.
- 31 A. T. Latha and P. C. A. Swamy, *Chem. – Eur. J.*, 2024, **30**, e202401841.

Poznań, dn. 05.12.2025

Mgr Ewelina Klimek
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

1. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Synthesis of Silyl Ethers via Cross-Dehydrogenative Coupling Between Alcohols and Hydrosilanes*

Green Chemistry Letters and Reviews, **2022**, *15*, 757-764

2. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes*

Journal of Catalysis, **2023**, *423*, 1-9

3. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis*

ChemCatChem **2024**, *16*, e202400143

4. **E. Szafoni**, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*

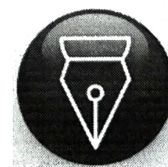
Chemical Communications **2024**, *60*, 10886-10889

Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Współudział w opracowywaniu koncepcji prac (**P2-P4**)
- Optymalizacje procesów oraz dobór katalizatora (**P1-P4**)
- Preparatykę ligandów i kompleksów kobaltu (**P1-P4**)
- Analizę mieszanin poreakcyjnych (**P1-P4**)
- Syntezę, izolację i charakterystykę produktów (**P1-P4**)
- Interpretacje widm NMR (**P1-P4**)



Signed by /
Podpisano przez:

Grzegorz Hreczycho

Date / Data: 2025-
12-04 19:16

- Badania mechanistyczne (P1-P4)
- Przygotowanie i pisanie manuskryptu (P1-P4)
- Przegląd literaturowy (P1-P4)
- Przygotowanie części graficznej pracy (P1-P4)
- Przygotowanie suplementu (P1-P4)
- Naniesienie poprawek recenzenckich (P1-P4)

Mgr Ewelina Klimek

Klimek Ewelina

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho

Poznań, dn. 05.12.2025

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

1. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Synthesis of Silyl Ethers via Cross-Dehydrogenative Coupling Between Alcohols and Hydrosilanes*
Green Chemistry Letters and Reviews, **2022**, *15*, 757-764
2. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes*
Journal of Catalysis, **2023**, *423*, 1-9
3. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis*
ChemCatChem **2024**, *16*, e202400143
4. **E. Szafoni**, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*
Chemical Communications **2024**, *60*, 10886-10889

Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Opracowanie koncepcji pracy (**P1-P4**)
- Omówienie wyników pracy (**P1-P4**)
- Nadzorowanie badań na każdym etapie (**P1-P4**)
- Krytyczną analizę artykułów pod kątem merytorycznym i językowym oraz naniesienie niezbędnych poprawek (**P1-P4**)
- Polemikę z recenzentami (**P1-P4**)

Prof. dr hab. Grzegorz Hreczycho

Poznań, dn. 05.12.2025

Dr hab. Krzysztof Kuciński, Prof. UAM
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

1. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Synthesis of Silyl Ethers via Cross-Dehydrogenative Coupling Between Alcohols and Hydrosilanes* Green Chemistry Letters and Reviews, **2022**, 15, 757-764
2. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction: Selective Access to Dihydrosiloxanes, Hydrosiloxanes and Functionalized Silsesquioxanes* Journal of Catalysis, **2023**, 423, 1-9
3. **E. Szafoni**, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Cobalt-Driven Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines for Silylamine Synthesis* ChemCatChem **2024**, 16, e202400143
4. **E. Szafoni**, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling* Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

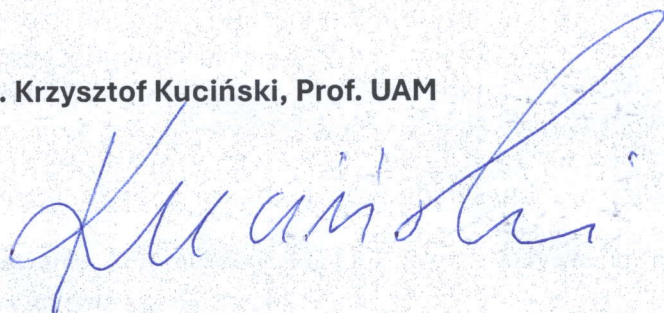
Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemoorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Omówienie wyników pracy
- Redagowanie manuskryptu pod względem poprawności stylistyczno-językowej
- Dyskusje na temat mechanizmów
- Polemikę z recenzentami

Dr hab. Krzysztof Kuciński, Prof. UAM



Poznań, dn. 05.12.2025

Dr Dariusz Lewandowski
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

E. Szafoni, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*
Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Dyskusje wyników
- Funkcjonalizacje produktów
- Przegląd literaturowy

Dr Dariusz Lewandowski

Dariusz Lewandowski

Poznań, dn. 05.12.2025

Mgr Marcin Gruszczyński
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

E. Szafoni, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*
Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemooorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Dyskusje wyników
- Funkcjonalizacje produktów
- Przegląd literaturowy

Mgr Marcin Gruszczyński



Poznań, dn. 05.12.2025

Dr Hanna Stachowiak-Dłużyńska
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓLAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

E. Szafoni, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*
Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

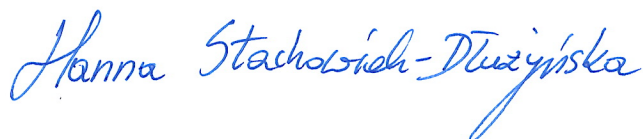
Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemoorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Dyskusje wyników
- Funkcjonalizacje produktów
- Przegląd literaturowy

Dr Hanna Stachowiak-Dłużyńska



Poznań, dn. 05.12.2025

Mgr Konstancja Broniarz
Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydział Chemii UAM
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

DEKLARACJA O WSPÓŁAUTORSTWIE

Oświadczam, że będąc współautorem następujących artykułów:

E. Szafoni, D. Lewandowski, M. Gruszczyński, K. Broniarz, H. Stachowiak-Dłużyńska, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Streamlining Si-O Bond Formation Through Cobalt-Catalyzed Dehydrocoupling*
Chemical Communications **2024**, 60, 10886-10889

Stanowiących części rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

„Zastosowanie kompleksów kobaltu jako efektywnych katalizatorów procesów sprzęgania związków krzemoorganicznych”

Mój udział w tych pracach obejmował:

- Dyskusje wyników
- Funkcjonalizacje produktów
- Przegląd literaturowy

Mgr Konstancja Broniarz

Konstancja Broniarz