



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **421842**

(51) Int.Cl.  
**C07F 7/30 (2006.01)**  
**C07F 7/21 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

---

(54) **Pochodne silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki oraz sposób otrzymywania pochodnych silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**04.12.2017 BUP 25/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.04.2020 WUP 04/20**

(73) Uprawniony z patentu:  
**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza,  
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**JOANNA KAŻMIERCZAK, Stęszew, PL**  
**GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL**

---

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są pochodne silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki oraz sposób otrzymywania pochodnych silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki.

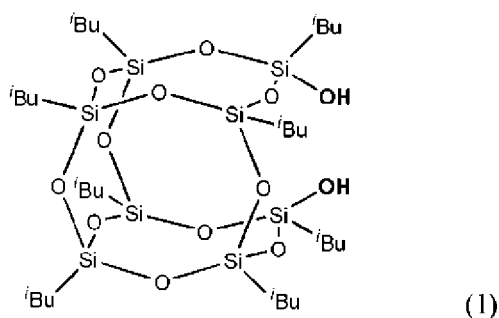
Poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (ang. Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej strukturze klatki. Wyróżniamy także silseskwioxany z heteroatomami wbudowanymi w strukturę klatki znane jako heterosilseskwioxany. Znane są germasilseskwioxany posiadające wbudowany atom germanu w naroże klatki POSS lub posiadające atomy Ge wbudowane w dwie przeciwne krawędzie klatki POSS.

Związki te znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej. Obecność atomów Ge w krawędzi POSS sprawia, że związki te są stabilniejsze termicznie, posiadają lepsze właściwości fizyczne, optyczne i mechaniczne niż niesfunkcjonalizowane silseskwioxany.

Hybrydowa struktura, nanometryczne rozmiary znanych germasilseskwioxanów i ich kompatybilność z szeroką gamą polimerów organicznych sprawia, że związki te mogą być stosowane w syntezie nanokompozytów (ang. POSS-polymer nanocomposites) o lepszych właściwościach mechanicznych i termicznych niż niezmodyfikowane polimery. Nanokompozyty na bazie silseskwioxanów znajdują szereg zastosowań m.in. w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych, izolatorów oraz molekularnych i makromolekularnych związków hybrydowych.

Ze względu na swoją regularną, klatkową strukturę germasilseskwioxany o strukturze całkowicie skondensowanej klatki mogą służyć w katalizie jako nośniki katalizatorów oraz w medycynie jako nośniki leków. Ponadto, są nietoksyczne, cechuje je stabilność termiczna i biologiczna oraz biokompatybilność, dlatego mogą służyć jako nośniki leków uwalniające je w konkretnym miejscu w organizmie, nośniki gazów, jonów, zarówno małych cząsteczek jak i biomolekuł.

Znana jest metoda otrzymywania silseskwioxanów o strukturze zamkniętej klatki z dobudowaną krawędzią i wbudowanym dodatkowym atomem Si. Metoda ta jest oparta na reakcji hydrolitycznej kondensacji organodichlorosilanów lub organodialkoksylanów z POSS disilanolami o strukturze nie w pełni skondensowanej klatki i dwóch grupach Si-OH (wzór 1) (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chemical Reviews*, 2010, 110, strony 2083–2086).



Długi czas reakcji, niewielkie wydajności (ok. 40%) i brak selektywności sprawiają, że ta metoda jest mało przydatna w produkcji przemysłowej. Na strukturę produktu silnie wpływają czynniki takie jak czas trwania procesu i temperatura. Produktem ubocznym w reakcji hydrolitycznej kondensacji chlorosilanów jest reaktywny HCl, który może reagować z wieloma grupami funkcyjnymi, tworząc szereg niepożądanych produktów ubocznych, w tym także powstają produkty homokondensacji wrażliwych na wilgoć substratów. Metoda ogranicza się do wbudowywania w niecałkowicie skondensowane cząsteczki POSS nowych krawędzi z dodatkowym atomem Si, ale podstawionym jedynie małymi, inertnymi, niereaktywnymi grupami alkilowymi (Me, Et bez reaktywnych grup funkcyjnych).

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniak, *Organometallics*, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-germylowania silanolu  $R_3SiOH$  gdzie R oznacza prostą grupę alkilową za pomocą 2-metyloallilogermananów w obecności  $Sc(OTf)_3$  tzn. ze związku  $R_3SiOH$  otrzymuje się związek o wzorze  $R_3SiO-GeR'_3$  z podstawnikiem germoksylovym w miejscu grupy OH. Metoda jednak ogranicza się do wprowadzania grup  $GeR_3$  zawierających proste podstawniki alkilowe (grupy etylowe), bez

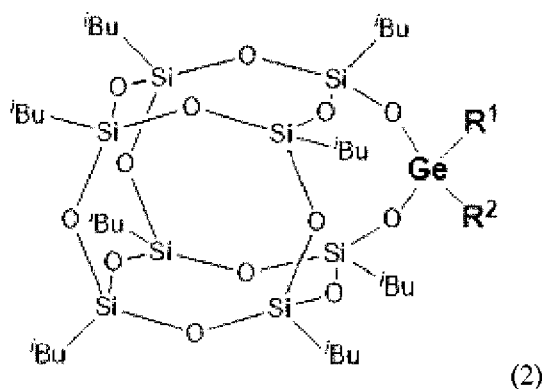
zawady sferycznej, inertne i nierozgałęzione. Ponadto, metoda również ogranicza się do sprzęgania silanolu  $R_3SiOH$  z prostymi podstawnikami, gdzie do atomu Si, grupy Si-OH, przyłączone są grupy alkilowe, inertne i nierozbudowane, z tym że atom krzemu jest połączony bezpośrednio z co najmniej dwoma grupami alkilowymi. Zatem metoda ogranicza się do syntezy związków z prostymi podstawnikami.

W publikacji ujawniono także reakcję sprzęgania silanolu i silanodioli z 2-metyloallilosilanami w obecności  $Sc(OTf)_3$  jak katalizatora. Metoda ogranicza się jedynie do sprzęgania silanolu i silanodioli z prostymi i nierozbudowanymi podstawnikami, gdzie do atomu Si przyłączone są inertne grupy alkilowe i grupa Si-OH nie jest sferycznie zablokowana. Silseskwioksany niecałkowicie skondensowane posiadają grupę Si-OH, ale atom krzemu grupy silanolowej sąsiaduje z trzema atomami tlenu w klatce. W publikacji opisano również reakcję sprzęgania silanodioli z bis(2-metyloallilo)silanami czyli związkami z dwiema grupami 2-metyloallilowymi. W wyniku reakcji odczynnik sililujący przyłączył się do jednej grupy Si-OH i w efekcie uzyskano produkt liniowy.

Rozpuszczalnikiem w opisanej metodzie sprzęgania silanolu z 2-metyloallilosilanami lub 2-metyloallilogermananami jest acetonitryl. W przypadku gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu reakcję prowadzono w acetonitrylu z dodatkiem niewielkiej ilości THF (tetrahydrofuranu), ale nie więcej niż 1 część THF na 9 części acetonitrylu. Większy dodatek THF w stosunku do acetonitrylu dezaktywuje katalizator reakcji. Metoda ta nie jest skuteczna w przypadku substratów nierozpuszczalnych w acetonitrylu lub mieszaninie acetonitrylu z niewielkim dodatkiem THF.

Celem wynalazku było opracowanie pochodnych silseskwioksanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki oraz opracowanie prostej metody syntezy pochodnych silseskwioksanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki.

Przedmiotem wynalazku są pochodne silseskwioksanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki o ogólnym wzorze ogólny 2,



w którym:

$R^1$ ,  $R^2$  są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl,

$iBu$  oznacza izobutyl.

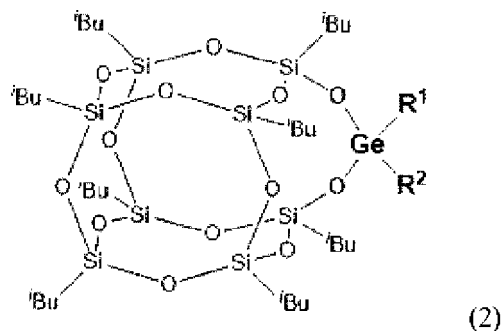
Związki według wynalazku są grupą nowych układów krzemoorganicznych zawierających atomy germanu – gernasilseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej zamkniętej klatki z dobudowaną jedną krawędzią i wbudowanym w jedną krawędź klatki dodatkowym atomem Ge.

Związki te podobnie jak ich znane POSS'y zawierające dwa atomy Ge wbudowane w przeciwne krawędzie klatki POSS mogą znaleźć zastosowanie w chemii materiałowej w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Ze względu na obecność dodatkowego atomu Ge wbudowanego w krawędź klatki ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silseskwioxany mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i służyć jako bloki budulcowe i prekursorzy nanokompozytów. Nanokompozyty zawierające cząsteczki POSS cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi niż polimery, ze względu na stabilność termiczną silseskwioxanów. Polimery modyfikowane silseskwioxanami charakteryzuje stabilność termiczna i fotochemiczna, trwałość, dobre właściwości optyczne i elektryczne, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice, syntezie materiałów optycznych, izolatorów, elastomerów i matryc

w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej celu wytwarzania materiałów biomedycznych.

Nowe pochodne silseskwioxanów posiadają strukturę zamkniętej klatki, dlatego mogą służyć jako nośniki. Stanowią one cenne substraty w syntezie i chemii materiałowej. Mogą również służyć do funkcjonalizacji polimerów.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pochodnych silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie krzemu w krawędź klatki posiadających o wzorze ogólnym 2,

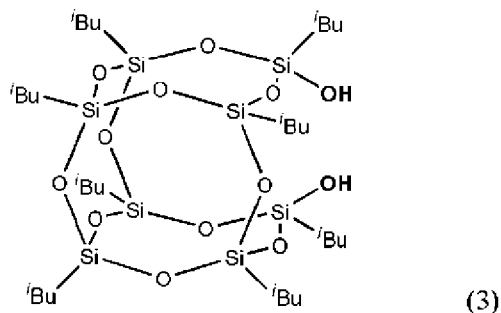


w którym:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl,

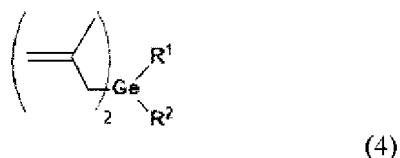
iBu oznacza izobutyl.

W trakcie prowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że po zastosowaniu specyficznego układu rozpuszczalników w fazie syntezy jak również izolacji produktów możliwe jest przeprowadzenie syntezy związków o wzorze ogólnym 2 na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania cząsteczki POSS z dwoma grupami Si-OH, o strukturze nie w pełni skondensowanej klatki (disilanolu POSS) o wzorze ogólnym 3



w którym

iBu oznacza izobutyl, z bis(2-metyloallilo)germananami o wzorze 4 jako odczynnikami germylującymi:



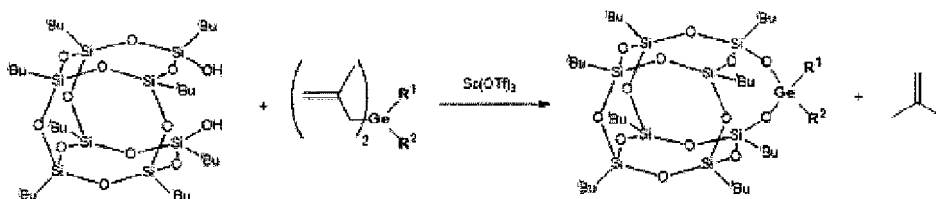
gdzie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl, w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

Silseskwioxan niecałkowicie skondensowany (disilanol POSS) o wzorze 3, posiada dwie grupy Si-OH, które można modyfikować np. przeprowadzając reakcję dobudowy krawędzi w cząsteczce związku i zamknięcia klatki. Jako produkt uzyskuje się POSS o dodatkowym atomie Ge wbudowanym w krawędź klatki i o strukturze całkowicie skondensowanej.

Katalizatorem reakcji jest kwas Lewisa z grupy triflatów, najkorzystniej używać jako katalizatora  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  trifluorometanosulfonianu skandu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 3 korzystnie stosować 4% mol.

Metoda polega na dobudowie krawędzi w niecałkowicie skondensowanych cząsteczkach disilanolu POSS o strukturze otwartej klatki i dwóch grupach Si-OH na drodze katalitycznej reakcji O-germylowania grup Si-OH w cząsteczkach za pomocą bis(2-metyloallilo)germananów w obecności triflatów. Produktem reakcji jest gernasilseskwioksan o strukturze całkowicie skondensowanej zamkniętej klatki i wbudowanym dodatkowym atomie Ge w krawędź klatki, który sprawia, że jedna krawędź klatki jest bardziej wysunięta.

Reakcję przedstawia schemat,



w którym:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl,

$\text{Bu}$  oznacza izobutyl.

Metoda jest efektywna i można ją wykorzystać w syntezie gernasilseskwioksanów o strukturze całkowicie skondensowanej zamkniętej klatki i wbudowanym dodatkowym atomie Ge w krawędź klatki. Umożliwia otrzymanie układów krzemoorganicznych – nowych gernasilseskwioksanów, które wykazują potencjał aplikacyjny w chemii materiałowej np. w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Otrzymane tą metodą związki mogą znaleźć wiele zastosowań. Obecność dodatkowego atomu Ge w krawędzi klatki, powoduje, że jedna krawędź klatki jest bardziej wysunięta. Ze względu na zmodyfikowaną strukturę klatki silseskwioksanu mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i służyć jako bloki budulcowe i prekursorzy nanokompozytów. Nanokompozyty zawierające cząsteczki POSS cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi niż polimery, ze względu na stabilność termiczną silseskwioksanów. Polimery modyfikowane silseskwioksanami (zwłaszcza zawierającymi atomy Ge) charakteryzuje stabilność termiczna i fotochemiczna, trwałość, dobre właściwości optyczne i elektryczne, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice, syntezie materiałów optycznych, izolatorów, elastomerów i matryc w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej w celu wytwarzania materiałów biomedycznych. Ze względu na swoją klatkową strukturę mogą służyć w medycynie jako nośniki leków i innych cząsteczek i gazów oraz w katalizie jako nośniki katalizatorów.

Reakcję według wynalazku prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych tj. benzen, toluen, ksylen. Korzystne jest prowadzenie reakcji w bezwodnym toluenie. Rozpuszczalnik do syntezy musi być osuszony (np. nad sitami molekularnymi), aby pozbyć się śladów wilgoci. Jest to warunek konieczny, ponieważ katalizator z grupy triflatów jest wrażliwy na wilgoć.

Nie powinno się stosować nadmiaru disilanolu POSS, gdyż trudno oddzielić nieprzereagowany silseskwioksan od produktu. W celu wbudowania krawędzi i uniknięcia tworzenia produktów ubocznych trudnych do oddzielenia korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku 1:1 POSS o wzorze 3 do bis(2-metyloallilo)germananu.

W sposobie według wynalazku disilanol POSS, o wzorze 3, rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku niepolarnym aromatycznym i następnie do roztworu wprowadza się bis(2-metyloallilo)germanan, o wzorze 4, po czym dodaje się katalizator. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 4% mol w stosunku do disilanolu POSS. Mieszaninę reakcyjną miesza się korzystnie w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania. Podwyższona temperatura mogłaby wpłynąć negatywnie na trwałość związków i katalizatora. Czas trwania syntezy wynosi na ogół od 30 min do 2 h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie produkt oddziela się od katalizatora np.  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  za pomocą rozpuszczalnika z grupy: n-heksan, pentan, eter naftowy, który rozpuszcza produkt, a nie rozpuszcza katalizatora. Po oddzieleniu osadu katalizatora

od roztworu produktu, rozpuszczalnik odparowuje się i uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni germasilsekwioksan.

Alternatywna metoda izolacji produktu polega na odparowaniu rozpuszczalnika po zakończeniu reakcji i następnie produkt oddziela się od katalizatora za pomocą rozpuszczalnika: acetonitrylu, który rozpuszcza katalizator, a nie rozpuszcza silsekwioksanów. Produkt reakcji otrzymujemy jako ciało stałe.

Podsumowując, obie metody izolacji produktu – oddzielenia produktu od katalizatora wykorzystują różnicę rozpuszczalności silsekwioksanów i katalizatora. Toluen będący rozpuszczalnikiem podczas prowadzenia reakcji i medium reakcji rozpuszcza zarówno silsekwioksany jak i katalizator. Aby oddzielić pochodną POSS – produkt od katalizatora można zastosować np. rozpuszczalnik z grupy eter naftowy, *n*-heksan, pentan, w których rozpuszczają się silsekwioksany, a nie rozpuszcza się katalizator (i następnie oddzielić osad katalizatora i odparować rozpuszczalnik) albo można dodać acetonitryl, który nie rozpuszcza POSS, a dobrze rozpuszcza katalizator. Wtedy produkt strąca się jako osad i należy go przesączyć.

W trakcie prowadzonych badań okazało się, odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy a następnie dzięki specyficznej sekwencji rozdziału z zastosowaniem różnych, ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

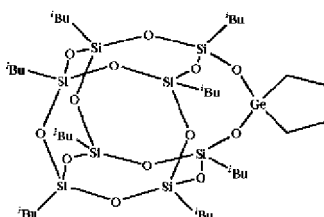
Przedstawiona nowa katalityczna reakcja pozwala otrzymać cenne reagenty – całkowicie skondensowane germasilsekwioksany na drodze *O*-germylowania disilanol POSS posiadającego dwie grupy Si-OH za pomocą bis(2-metyloallilo)germananów jako odczynników germylujących w obecności triflatów.

Sposób według wynalazku posiada szereg zalet:

- zachodzi w łagodnych warunkach – w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania
- krótki czas reakcji – 2 h
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 89–97%
- zachodzi z pominięciem reaktywnych produktów ubocznych
- reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten – objęta olefina, łatwa do usunięcia
- wymagana jest niewielka ilość katalizatora – 2% mol

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich wariantów struktury związków o wzorze 2. Strukturę otrzymanych związków krzemooorganicznych potwierdzono przy użyciu następujących technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300) oraz techniki EI-MS (stosując aparat 320 MS/450 GC Bruker).

Przykład 1



Do kolby zawierającej mieszało magnetyczne dodano 0,200 g oktaizobutyliu disilanolu POSS ( $2,25 \times 10^{-4}$  mol, 1eq), 0,054 g dietylobis(2-metyloallilo)germananu ( $2,25 \times 10^{-4}$  mol, 1eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano  $4,43 \times 10^{-3}$  g  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  ( $9,0 \times 10^{-6}$  mol, 0,04eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszało przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i uzyskano germasilsekwioksan jako produkt reakcji z wydajnością 89%.

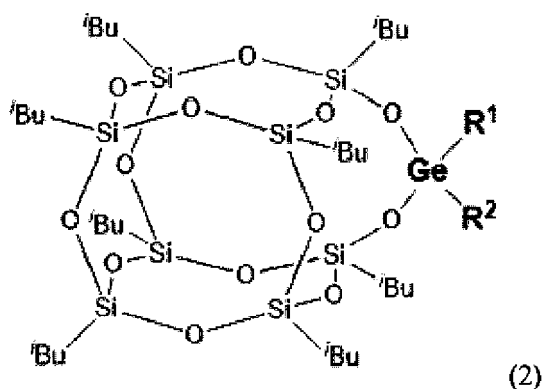
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 0,80-0,85 (m, 16H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,02 (q, 4H,  $\text{GeCH}_2$ ); 1,05-1,15 (m, 48H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,17 (t, 6H,  $\text{GeCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,05-2,16 (m, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 6,9; 10,9; 22,7; 23,5; 24,2; 24,5; 24,8; 25,6; 25,8; 25,9.

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = -66,3; -66,8; -69,0.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Pochodne silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie germanu w krawędź klatki o ogólnym wzorze ogólny 2,

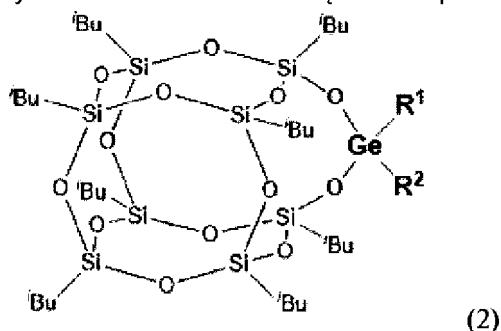


w którym:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl,

iBu oznacza izobutyl.

2. Sposób otrzymywania pochodnych silseskwioxanów o strukturze całkowicie skondensowanej klatki i wbudowanym atomie krzemu w krawędź klatki posiadających o wzorze ogólnym 2,

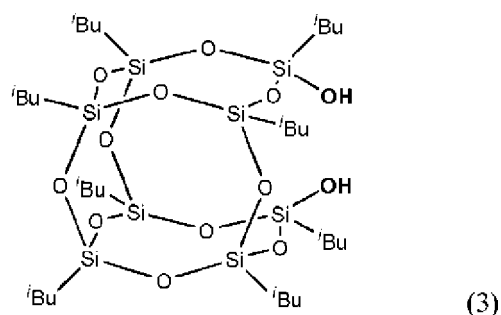


w którym:

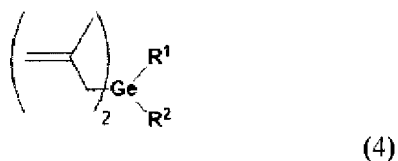
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl,

iBu oznacza izobutyl,

**znamienny tym**, że polega na reakcji sprzęgania disilanolu POSS o wzorze ogólnym 3



w którym iBu oznacza izobutyl, z bis(2-metyloallilo)germananami o wzorze 4



gdzie  $R^1$ ,  $R^2$  są równe i oznaczają: metyl lub etyl lub n-butyl, w obecności kwasu Lewisa triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości nie mniejszej niż 2% względem disilanol POSS.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3 **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu skandu (III).
5. Sposób według zastrz. 2 albo 3 albo 4 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych wybranych z grupy benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w toluenie.