

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236042**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416588**

(22) Data zgłoszenia: **23.03.2016**

(51) Int.Cl.

C07F 7/21 (2006.01)

C07F 7/30 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)

(54) **Nowe nienasycone pochodne dwu(winylogerma)silseskwioksanów typu double-decker
oraz sposób ich otrzymania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2020 WUP 19/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PATRYCJA ŻAK, Poznań, PL
MAGDALENA GRZELAK, Wałcz, PL
DAWID FRĄCKOWIAK, Poznań, PL
BOGDAN MARCINIEC, Swarzędz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 236042 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe nienasycone pochodne dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker oraz sposób ich otrzymywania.

Silsekwioksany typu double-decker to osobna klasa POSS, o odmiennej strukturze niż symetryczne, sześciennie klatki silsekwioksanów o wzorze $(RSiO_{3/2})_n$, gdzie $n = 8$. W składzie ww. silsekwioksanu można wyróżnić dwa pierścienie cyklosiloksanowe ułożone w płaszczyźnie, równoległe do siebie, z ośmioma inertnymi grupami fenyłowymi przy atomach krzemu każdego pierścienia. Pierścienie te są połączone między sobą dwoma typami mostków: jeden typ stanowią atomy tlenu, natomiast dwa pozostałe naprzeciwległe mostki, to ugrupowania O_2SiR_2 . W takiej strukturze grupy R przy atomach krzemu są po dwu przeciwległych stronach cząsteczki, stanowiąc o jej asymetrii w stosunku do grup fenyłowych przy atomach krzemu pierścieni siloksanowych.

W odróżnieniu do kubicznych monowinylogermasilsekwioksanów, POSS typu double-decker zawierają w swoim szkielecie dwie grupy $O_2SiRCH=CH_2$, znajdujące się po naprzeciwległych stronach cząsteczki, dzięki czemu są idealnymi prekursorami dla dwufunkcyjnych układów mono-, oligo- i polimerycznych otrzymywanych z wykorzystaniem reakcji katalitycznych, tj. sililującego sprzęgania oraz metatezy krzyżowej (P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, B. Marciniak, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9387–9393).

Znane są doniesienia o germanowych pochodnych sześciennych POSS. Feher i wsp. (F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (5), 1741–1748) opisali syntezę oraz charakterystykę germasilsekwioksanu, w którym atom germanu podstawiony jest grupą metylową, a przy atomach krzemu tworzących szkielet znajduje się siedem grup cykloheksylowych. Z uwagi na inertność grupy metylowej, znajdującej się przy atomie germanu, nie jest możliwa bezpośrednia katalityczna funkcjonalizacja tego związku.

Niedawno doniesiono o syntezie monowinylogermasilsekwioksanów, które zawierają w szkielecie jeden atom germanu podstawiony grupą winylową oraz siedem atomów krzemu podstawionych grupami etylowymi, izobutyłowymi, cyklopentylowymi, cykloheksylowymi, fenyłowymi a także preparatyka ich kompleksów z rutenem, w których atom germanu połączony jest bezpośrednio z atomem rutenu (D. Frąckowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak *Organometallics* **2015**, *34*, 3950–3958). Monowinylogermasilsekwioksany zawierają tylko jedną grupę winylową, co nie daje możliwości wykorzystania ich jako rdzeni w syntezie oligo- i polimerów.

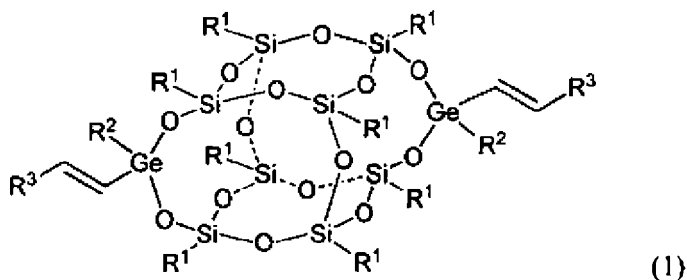
Funkcjonalizacja winylosilanów na drodze metatezy krzyżowej jest procesem znanym i dobrze opisanym w literaturze (np. C. Pietraszuk, H. Fischer, M. Kujawa, B. Marciniak *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (6), 1175–1178). W przypadku analogów zawierających atomy germanu, np. trietylowinylogermananu, źródła literaturowe wskazują na brak reaktywności w reakcji metatezy (B. Marciniak, H. Ławicka, M. Majchrzak, M. Kubicki, I. Kownacki *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 244–250).

W literaturze opisano również syntezę germasilsekwioksanu, który posiada w szkielecie klatki więcej niż jeden atom germanu (U. N. Nehete, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, J. Magull *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 281–284). W związku tym cztery atomy germanu (podstawione atomami wodoru) są zaincorporowane w kubiczny szkielet, natomiast atomy krzemu połączone są z identycznymi podstawnikami aromatycznymi generującymi dużą zawadę steryczną. Do tej pory w literaturze nie pojawiły się na ten temat żadne doniesienia dotyczące dalszej ich funkcjonalizacji.

W strukturze pochodnych dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker można wyróżnić dwa pierścienie cyklosiloksanowe ułożone w dwóch płaszczyznach, równoległych do siebie, z ośmioma inertnymi grupami fenyłowymi przy atomach krzemu każdego pierścienia. Pierścienie te są połączone między sobą dwoma typami mostków: jeden typ stanowią atomy tlenu z dwu naprzeciwległych stron, natomiast dwa pozostałe naprzeciwległe mostki, to ugrupowania $O_2Ge-CH=CHR^3$. Takie położenie tych ugrupowań sprawia, że związki według wynalazku są dwufunkcyjnymi, funkcjonalizowanymi pochodnymi, które dalej można rozbudowywać, np. jako bloki budulcowe dla układów oligo- i polimerycznych.

Celem wynalazku było wytworzenie cząsteczek dwu(winylogerma)silsekwioksanów zawierających w szkielecie silsekwioksanowym w dwóch naprzeciwległych stronach atomy germanu, zawierające rozbudowany podstawnik alkenylowy oraz sposób wytwarzania cząsteczek germasilsekwioksanów typu double-decker, zawierających w szkielecie silsekwioksanowym dwa atomy germanu, podstawione rozbudowanym podstawnikiem alkenylowym.

W pierwszym aspekcie przedmiotem wynalazku są nowe funkcjonalizowane nienasycone pochodne dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker o wzorze ogólnym 1,



w którym

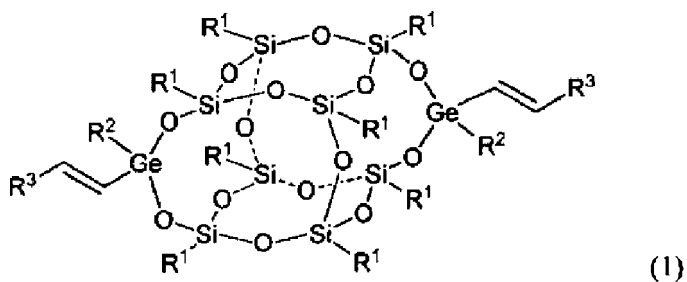
- R¹ są takie same i oznaczają grupę fenylową
- R² są takie same i oznaczają:
 - grupę alkilową C₂
 - grupę benzyłową
 - niepodstawioną grupę fenylową
 - grupę pentafluorofenylową
- R³ są takie same i oznaczają
 - grupę o wzorze 2:



gdzie R⁴ oznacza grupę metylenową, a R⁵ oznacza grupę trimetylosililową lub niepodstawioną grupę fenylową

- niepodstawioną grupę fenylową lub naftyłową zawierającą od 1 do 2 pierścieni
- jednopodstawioną grupę fenylową, zawierającą w dowolnym miejscu w pierścieniu:
 - grupę alkilową od C₁ do C₂
 - grupę alkoksyłową zawierającą grupę alkilową od C₁ do C₂
 - halogen X = F, Cl, Br
 - halogenoalkil CX₃ lub C₂X₅ gdzie X oznacza F lub Cl.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania funkcjonalizowanych nienasyconych pochodnych dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker o wzorze 1,



w którym

- R¹ są takie same i oznaczają grupę fenylową
- R² są takie same i oznaczają:
 - grupę alkilową C₂
 - grupę benzyłową
 - niepodstawioną grupę fenylową
 - grupę pentafluorofenylową
- R³ są takie same i oznaczają:
 - grupę o wzorze 2:

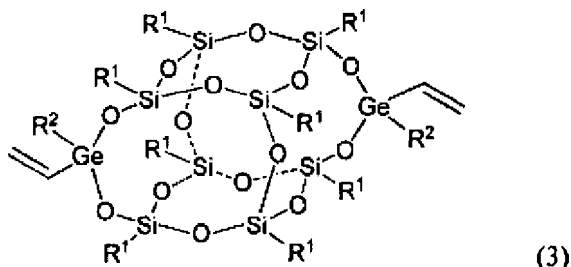


gdzie R⁴ oznacza grupę metylenową, a R⁵ oznacza grupę trimetylosililową lub niepodstawioną grupę fenylową

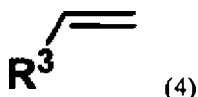
- niepodstawioną grupę fenylową lub naftyłową

- o jednopodstawioną grupę fenylową, zawierającą w dowolnym miejscu w pierścieniu:
 - grupę alkilową od C₁ do C₂
 - grupę alkoksyłową zawierającą grupę alkilową od C₁ do C₂
 - halogen X = F, Cl, Br
 - halogenoalkil CX₃ lub C₂X₅ gdzie X oznacza F lub Cl,

polegający na reakcji metatezy krzyżowej dwu(winylogerma)silseskwioksanów typu double-decker o ogólnym wzorze 3:

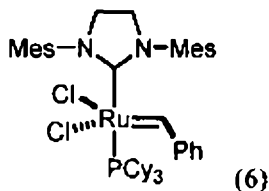
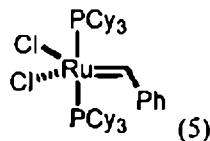


w którym R¹, R² ma podane wyżej znaczenie, z olefinami o ogólnym wzorze 4,



w którym R³ ma podane wyżej znaczenie, w obecności kompleksu rutenu jako katalizatora.

Jako katalizator stosuje się kompleksy Grubbsa pierwszej generacji o wzorze 5, bądź drugiej generacji o wzorze 6



Katalizator stosuje się w ilości od 1×10^{-3} do 1×10^{-1} mola Ru na każdy mol ugrupowania nienasyconego biorącego udział w reakcji dwu(winylogerma)silseskwioksanu o wzorze 3, przy czym korzystne jest stosowanie od 1×10^{-2} do 5×10^{-2} , a najkorzystniejsze jest stosowanie 2×10^{-2} mola. Korzystne jest stosowanie kompleksu Grubbsa pierwszej generacji z uwagi na brak konieczności stosowania nadmiaru olefin oraz wyższą selektywność procesu w kierunku pożądaných produktów.

Reakcje prowadzi się w rozpuszczalniku w atmosferze gazu obojętnej w układzie otwartym, przy czym korzystne jest stosowanie gazu oczyszczonego z tlenu i wilgoci. Korzystne, ale niekonieczne, jest stosowanie nadmiaru olefiny względem dwu(winylogerma)silseskwioksanu w celu przyspieszenia przebiegu reakcji. Korzystny jest nadmiar od 1,1 do 1,5 moli olefiny na każdy mol ugrupowań CH₂=CH w dwu(winylogerma)silseskwioksanie o wzorze 3, najlepiej ok. 1,2. Reakcje prowadzi się w rozpuszczalnikach wybranych z grup: aromatycznych związków organicznych, korzystnie w toluenie, benzenie, chlorowanych związkach alifatycznych lub ich mieszaninach. Korzystne jest prowadzenie reakcji w 1,2-dichloroetanie lub w chlorku metylenu, najkorzystniej w chlorku metylenu.

W sposobie według wynalazku do reaktora wprowadza się odpowiednią ilość dwu(winylogerma)silseskwioksanu, po czym układ poddaje się odtlenieniu i odwodnieniu korzystnie i w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz. Następnie do układu wprowadza się rozpuszczalnik, alken i katalizator. Mieszaninę

reakcyjną miesza się ogrzewając korzystnie w temperaturze od 40°C do 50°C. Korzystne jest utrzymywanie stałej temperatury przez cały czas prowadzenia procesu. Reakcje prowadzi się w czasie 1–48 godzin. Korzystnie jest, aby wszystkie reagenty były osuszone i odtlenione przed reakcją.

Wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej surowego produktu prowadzi się poprzez wytrącenie rozpuszczalnikiem z grupy: węglowodorów alifatycznych od C₃ do C₁₀, MeOH, najkorzystniej *n*-heksan lub poprzez usunięcie rozpuszczalnika. W drugim przypadku po odparowaniu rozpuszczalnika katalizator wymywa się rozpuszczalnikiem z grupy: węglowodorów alifatycznych od C₅ do C₁₀, które selektywnie rozpuszczają tylko katalizator. Surowy produkt można, ale nie jest to konieczne, poddać dalszemu oczyszczaniu na kolumnie chromatograficznej przy użyciu eluentu: mieszaniny węglowodoru alifatycznego i chloropochodnej węglowodoru alifatycznego, korzystnie *n*-heksan : chlorek metylenu, w zakresie stosunków 10-0 : 0-10, najkorzystniej w stosunku 1:2. Po oczyszczeniu odparowuje się eluent, uzyskując czysty produkt.

Jak wykazały m.in. badania Huanga i wsp. (Agnes S. Huang, Yehuda Arie, Clyde C. Neil, Jacob M. Hammer, *Appl. Opt.* **1986**, 25, 1879–1879) wprowadzenie ugrupowania Ge-O-Si do nieorganicznych oraz metaloorganicznych układów Si-O-Si znacząco zwiększa wartości współczynnika refrakcji względem analogicznych siloksanów, dzięki czemu materiały takie są stosowane do wytwarzania wyspecjalizowanych szkieł spinowych, szklanych filmów, mikrosoczewek, laserów oraz warstw adhezyjnych w materiałach optycznych. Zjawisko to zostało wykorzystane m.in. w patentach US6248852 i US 9187602. Związki według wynalazku zawierają w swojej strukturze wiązania Ge-O-Si, a zatem łączą cechy znanych silseskwioxanów z właściwościami związków zawierających ugrupowanie Ge-O-Si, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie jako element kompozytowych materiałów optycznych. Obecność grupy winylowej przy każdym z dwóch atomów germanu zawartych w szkielecie germasilseskwioxanu typu double-decker daje możliwość wykorzystania tych związków, jako substratów w syntezie funkcjonalizowanych oligomerów lub polimerów o specyficznych właściwościach elektronowych, determinowanych zarówno przez podstawniki organiczne połączone z atomem germanu jak i przez samo wiązania Ge-O-Si.

Sposób według wynalazku umożliwia syntezę funkcjonalizowanych, nienasyconych germanowych pochodnych silseskwioxanów z dużą wydajnością i selektywnością.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków stosowania sposobu syntezy według wynalazku.

Analiza produktów została wykonana na:

- widma ¹H i ¹³C NMR zostały wykonane na spektrometrze BRUKER ULTRASHIELD 300 przy 300 i 75 MHz
- widma ²⁹Si NMR zostały wykonane na spektrometrze BRUKER ASCEND 400 NANOBAY przy 79 MHz
- widma masowe – na aparacie 4000 Q TRAP firmy Applied Biosystems.

W tabeli 1 podano wzory oraz charakterystykę produktów otrzymanych w poszczególnych przykładach

Przykład I

W reaktorze o pojemności 5 mL, zaopatrzonym w mieszkadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i nasadkę umożliwiającą podłączenie układu reakcyjnego do linii próżniowo-gazowej umieszczono 0,10 g ($7,56 \times 10^{-5}$ mol) dwu(winylogerma)silseskwioxanu. Układ poddano odtlenieniu w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz, a następnie dodano do niego kolejno 2 mL chlorku metylenu i 17 μ L ($1,51 \times 10^{-4}$ mol) styrenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do 45°C stale mieszając, po czym dodano do niej 0,0012 g ($1,51 \times 10^{-6}$ mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 18 godzin w temperaturze 45°C. Następnie odparowano pod próżnią rozpuszczalnik, a do pozostałości dodano 2 mL *n*-heksanu w celu wymycia katalizatora. Po odfiltrowaniu otrzymany osad rozpuszczono w mieszaninie heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 1:2 i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną krzemionką w celu oczyszczenia produktu od pozostałości katalizatora. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 95%.

Przykład II

Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy 0,12 g ($9,07 \times 10^{-5}$ mol) dwu(winylogerma)silseskwioxanu a 24 μ L ($1,81 \times 10^{-4}$ mol) 4-bromostyrenu w obecności 0,0015 g ($1,81 \times 10^{-6}$ mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 94%.

Przykład III

Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy 0,15 g ($1,13 \times 10^{-4}$ mol) dwu(winylogerma)silseskwioxanu a 27 μ L ($2,26 \times 10^{-4}$ mol) 4-chlorostyrenu w obecności 0,0019 g ($2,26 \times 10^{-6}$ mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 94%.

mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 95%.

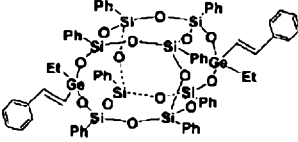
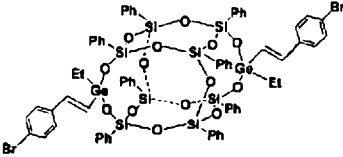
Przykład IV

Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy 0,12 g ($9,07 \times 10^{-5}$ mol) dwu(winylogerma)silsekwioksanu a 24 μL ($1,81 \times 10^{-4}$ mol) 4-metylostyrenu w obecności 0,0015 g ($1,8 \times 10^{-6}$ mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 93%.

Przykład V

Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy 0,10 g ($7,56 \times 10^{-5}$ mol) dwu(winylogerma)silsekwioksanu a 20 μL ($1,51 \times 10^{-4}$ mol) 4-metoksystyrenu w obecności 0,0012 g ($1,5 \times 10^{-6}$ mol) katalizatora Grubbsa pierwszej generacji. Otrzymano produkt w postaci białego proszku z wydajnością 91%.

Tabela

PRZYKŁAD I	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR i HRMS	<p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): 1,17 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, CH_3), 1,32-1,43 (m, 4H, CH_2), 6,57 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 19,0$ Hz, $=\text{CHGe}$), 6,88-7,58 (m, 54H, $=\text{CH-C}_6\text{H}_5$ i C_6H_5);</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): 6,98 (CH_2), 11,32 (CH_3), 122,32, 126,94, 127,45, 127,64, 128,51, 129,92, 129,88, 131,65, 133,42, 134,18 (d, $J = 6,5$ Hz), 136,61, 147,05;</p> <p>$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): -75,77, -79,96;</p> <p>MS (ES+): m/z (%): 1493,08 (28), 1494,08 (31), 1495,08 (67), 1496,08 (68), 1497,08 (100), 1498,08 (91), 1499,08 (97), 1500,07 (77), 1501,07 (58), 1502,08 (37), 1503,08 (21);</p> <p>HRMS (ES+) obliczone dla $\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{Ge}_2\text{O}_{14}\text{Si}_8\text{Na}$: 1499,0771; wyzn.: 1499,0785</p>
PRZYKŁAD II	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR i HRMS	<p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): 1,17 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, CH_3), 1,33-1,43 (m, 4H, CH_2), 6,53 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 19,0$ Hz, $=\text{CHGe}$), 6,90-7,60 (m, 52H, $=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$ i C_6H_5);</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): 6,95 (CH_2), 11,33 (CH_3), 122,79, 123,32, 127,49, 127,68, 128,36, 130,06 (d, $J = 10,8$ Hz), 131,55, 131,60, 133,28, 134,14 (d, $J = 5,4$ Hz), 135,48, 145,71;</p> <p>$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3, δ, ppm): -75,75, -80,00;</p> <p>MS (ES+): m/z (%): 1650,90 (34), 1651,90 ((38), 1652,90 (70), 1653,89 (85), 1654,90 (99), 1655,90 (86), 1656,90 (100), 1657,90 (80), 1658,90 (62), 1659,90 (42);</p> <p>HRMS (ES+) obliczone dla $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{Ge}_2\text{O}_{14}\text{Si}_8\text{Br}_2\text{Na}$: 1654,8982; wyzn.: 1654,8993</p>

PRZYKŁAD III	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR i HRMS	<p>¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,17 (t, 6H, <i>J</i>_{HH} = 7,8 Hz, CH₃), 1,32-1,43 (m, 4H, CH₂), 6,52 (d, 2H, <i>J</i>_{HH} = 18,7 Hz, =CHGe), 6,97-7,57 (m, 52H, =CH-C₆H₄-Cl i C₆H₅);</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 6,95 (CH₂), 11,32 (CH₃), 123,12, 127,47, 127,66, 128,07, 128,62, 130,04 (d, <i>J</i> = 10,3 Hz), 131,54, 133,27, 134,12 (d, <i>J</i> = 5,7 Hz), 134,47, 135,04, 145,62;</p> <p>²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -75,75, -79,99;</p> <p>MS (ES⁺): m/z (%): 1529,04 (21), 1530,04 (22), 1531,04 (31), 1532,04 (30), 1533,04 (35), 1534,04 (28), 1535,03 (34), 1536,04 (20), 1561,00 (19), 1562,01 (33), 1563,00 (51), 1564,00 (51), 1565,00 (81), 1566,00 (82), 1567,00 (100), 1568,00 (87), 1569,00 (75), 1570,00 (57), 1570,99 (39), 1572,00 (24);</p> <p>HRMS (ES⁺) obliczone dla C₆₈H₆₂Ge₂O₁₄Si₈Cl₂Na: 1566,9992; wyzn.: 1566,9994</p>
PRZYKŁAD IV	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR i HRMS	<p>¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1,17 (t, 6H, <i>J</i>_{HH} = 7,5 Hz, CH₃), 1,33-1,42 (m, 4H, CH₂), 2,36 (s, 6H, <i>p</i>-CH₃), 6,51 (d, 2H, <i>J</i>_{HH} = 19,1 Hz, =CHGe), 6,92-7,61 (m, 52H, =CH-C₆H₄-CH₃ i C₆H₅);</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7,01 (CH₂), 11,33 (CH₃), 21,32 (<i>p</i>-CH₃), 120,92, 127,47, 126,88, 127,42 (t, <i>J</i> = 7,3 Hz), 127,61, 129,18, 129,88, 129,94, 130,04, 133,46, 133,95, 134,18 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz), 138,82, 146,96;</p> <p>²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -75,78, -79,96;</p> <p>MS (ES⁺): m/z (%): 1521,11 (24), 1522,12 (29), 1523,11 (64), 1524,11 (73), 1525,11 (99), 1526,11 (92), 1527,11 (100), 1528,11 (77), 1529,11 (60),</p>

	1530,11 (36), 1531,11 (22); HRMS (ES+) obliczone dla $C_{70}H_{68}Ge_2O_{14}Si_8Na$: 1527,1084; wyzn.: 1527,1110
PRZYKŁAD V	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR i HRMS	1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1,17 (t, 6H, $J_{HH} = 7,7$ Hz, CH_3), 1,32-1,42 (m, 4H, CH_2), 3,83 (s, 6H, $p-OCH_3$), 6,41 (d, 2H, $J_{HH} = 19,0$ Hz, $=CHGe$), 6,69-6,78 i 6,91-7,61 (m, 52H, $=CH-C_6H_4-OCH_3$ i C_6H_5); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7,03 (CH_2), 11,31 (CH_3), 55,34 ($p-OCH_3$), 113,86, 119,45, 127,45 (t, $J = 5,6$ Hz), 127,62, 128,33, 129,63, 129,89, 129,96, 130,04, 131,56, 131,75, 131,92, 130,51, 134,16, 134,21, 134,24, 146,46; ^{29}Si NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): -75,81, -80,00; MS (ES+): m/z (%): 1553,10 (25), 1554,10 (30), 1555,10 (68), 1556,10 (69), 1557,10 (93), 1558,10 (91), 1559,10 (100), 1560,10 (78), 1561,09 (56), 1562,10 (37), 1563,10 (21); HRMS (ES+) obliczone dla $C_{70}H_{68}Ge_2O_{16}Si_8Na$: 1559,0983; wyzn.: 1559,0995

Przykłady zastosowania dwu(winylogerma)silseskwioksanu typu double-decker do otrzymywania produktów oligomerycznych (2A) o zmienionych współczynnikach refrakcji w porównaniu z analogiem krzemowym (1A).

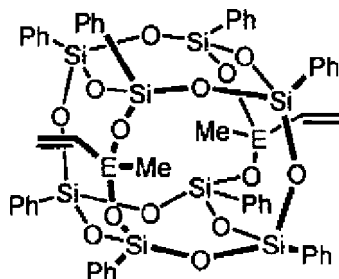
Sposób zastosowania dwu(winylogerma)silseskwioksanu typu double-decker przedstawiony na poniższych przykładach nie ogranicza zakresu stosowania wynalazku.

Przykład 1

E = Si,

Przykład 2

E = Ge



E = Si, 1
E = Ge, 2

Procedura: związek **1** zsyntezowano na podstawie publikacji (P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9387).

Przykład 2

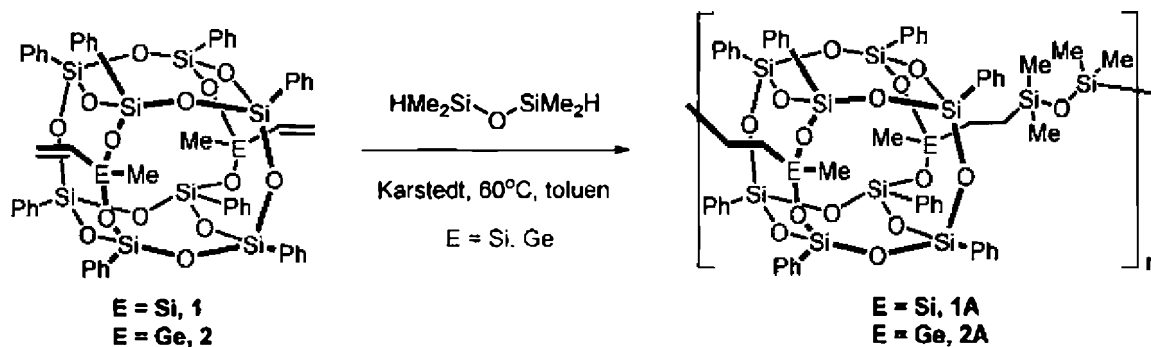
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu objętego z kranem jednodrożnym oraz płuczkę Zajcewa, umieszczono w atmosferze argonu tetrasilanol POSS (4 g; 3,74 mmol), odtleniony i osuszony tetrahydrofuran (200 mL) i trietyloaminę (16,38 mmol). Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono w temperaturze pokojowej dichlorometylowinylogermanan (1,53 g; 8,24 mmol), co spowodowało wytrącenie się białego osadu chlorku trietyloamoniowego. Zawiesinę mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym przesączono ją na powietrzu na szklanym spieku podłączonym do pompki membranowej. Osad przepłukano tetrahydrofuranem (1x10 mL), a otrzymany przesącz odparowano do sucha. Następnie, do pozostałości dodano niewielkiej (ok. 20 mL) ilości heksanu, co zaowocowało strąceniem się białego osadu, który przesączono na lejku ze szklanym spiekem i przemywano zimnym heksanem oraz metanolem. Otrzymano produkt **2** w postaci białego proszku z wydajnością 85%.

Przykład 3

E = Si

Przykład 4

E = Ge



W szklanym reaktorze o pojemności 10 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,1 g [0,08293 mmol związku **1** lub 0,07722 mmol związku **2** (1 eq.)],

1 eq. 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu oraz 5 mL toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C stale mieszając, a następnie dodano 10^{-4} mol platyny (w postaci katalizatora Karstedta [Pt₂(dvds)₃]). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 30 godzin w temperaturze 60°C. Następnie zatężono roztwór i dodano metanolu w celu wytrącenia produktu. Otrzymany osad przemyto metanolem i osuszono na próżni.

Dla otrzymanych produktów oligomerycznych **1A** i **2A** oraz ich próbek referencyjnych **1**, **2** przeprowadzono pomiary współczynnika refrakcji (n_{D20}) w temp. 20°C. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu ATGAO RX-7000a. Próbkę wykonano w postaci roztworów w THF o objętości 2 mL – dla **1** i **2** rozpuszczono 20 mg substancji; w przypadku **1A** i **2A** – przygotowano serie po 5 i 20 mg.

Wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 1.

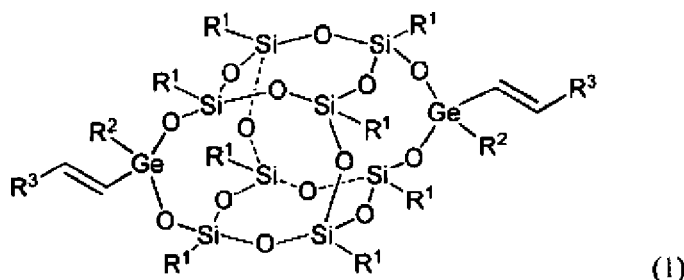
Tabela 1. Pomiary współczynnika refrakcji

Układ	n_{D20}
THF	1,407328
1	1,408732
2	1,408687
1A (5 mg)	1,407680
1A (20 mg)	1,408697
2A (5 mg)	1,407655
2A (20 mg)	1,408600

Pomiary wykazały, że wartości współczynników refrakcji ulegają zmianie zarówno dla produktów oligomerycznych **1A** i **2A** oraz ich próbek referencyjnych **1**, **2**. Uzyskane wartości współczynników refrakcji n_{D20} mieszczą się w zakresie definiowanych i opisywanych w literaturze dla szkła i kryształów optycznych (n_{D20} w zakresie od 1,4 do 2,8) (S. S. Ballard, J. S. Browder, J. F. Ebersole. *Refractive Index of Special Crystals and Certain Glasses*, American Institute of Physics Handbook, 3rd, 1972; W. J. Prof. M. E. Thomas, T. J. Harris, *Chapter 33: Properties of crystals and glasses*, Handbook of Optics: Devices, Measurements, and Properties, Volume II, Second Edition, 1995).

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe funkcjonalizowane nienasycone pochodne dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker o wzorze ogólnym 1,



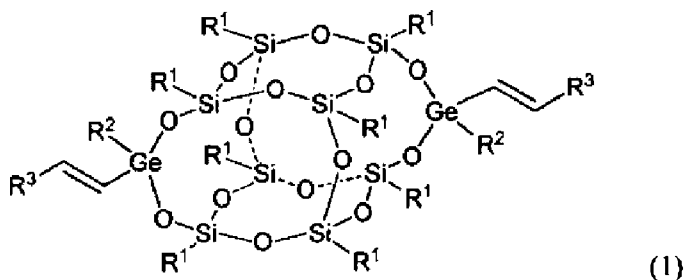
w którym

- R^1 są takie same i oznaczają grupę fenylową
- R^2 są takie same i oznaczają:
 - grupę alkilową C_2
 - grupę benzylową
 - niepodstawioną grupę fenylową
 - grupę pentafluorofenylową
- R^3 są takie same i oznaczają:
 - grupę o wzorze 2:



gdzie R^4 oznacza grupę metylenową, a R^5 oznacza grupę trimetylosililową lub niepodstawioną grupę fenylową

- niepodstawioną grupę fenylową lub naftyłową zawierającą od 1 do 2 pierścieni
 - jednopodstawioną grupę fenylową, zawierającą w dowolnym miejscu w pierścieniu:
 - grupę alkilową od C_1 do C_2
 - grupę alkoksyłową zawierającą grupę alkilową od C_1 do C_2
 - halogen $X = F, Cl, Br$
 - halogenoalkil CX_3 lub C_2X_5 gdzie X oznacza F lub Cl .
2. Sposób otrzymywania funkcjonalizowanych nienasyconych dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker o wzorze 1,



w którym

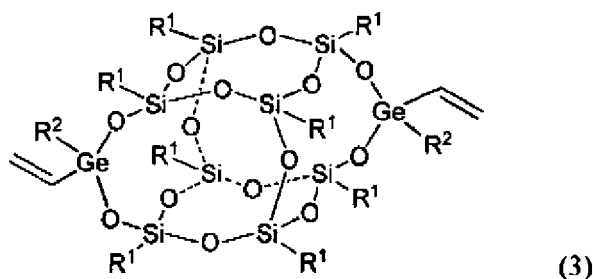
- R^1 są takie same i oznaczają grupę fenylową
- R^2 są takie same i oznaczają:
 - grupę alkilową C_2
 - grupę benzylową
 - niepodstawioną grupę fenylową
 - grupę pentafluorofenylową
- R^3 są takie same i oznaczają:
 - grupę o wzorze 2:



gdzie R^4 oznacza grupę metylenową, a R^5 oznacza grupę trimetylosililową lub niepodstawioną grupę fenylową

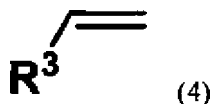
- niepodstawioną grupę fenylową lub naftyłową
- jednopodstawioną grupę fenylową, zawierającą w dowolnym miejscu w pierścieniu:
 - grupę alkilową od C_1 do C_2
 - grupę alkoksyłową zawierającą grupę alkilową od C_1 do C_2
 - halogen $X = F, Cl, Br$
 - halogenoalkil CX_3 lub C_2X_5 gdzie X oznacza F lub Cl ,

znamienny tym, że polega polegający na reakcji metatezy krzyżowej dwu(winylo-germa)silseskwioksanów typu double-decker o ogólnym wzorze 3,



w którym

- R^1 są takie same i oznaczają grupę fenylową
 - R^2 są takie same i oznaczają:
 - grupę alkilową C_2
 - grupę benzylową
 - niepodstawioną grupę fenylową
 - grupę pentafluorofenylową
- z olefinami o ogólnym wzorze 4,



w którym R^3 oznacza:

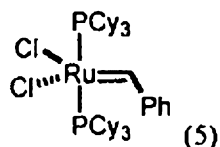
- grupę o wzorze 2:



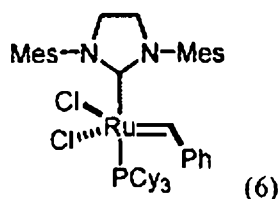
gdzie R^4 oznacza grupę metylenową, a R^5 oznacza grupę trimetylosililową lub niepodstawioną grupę fenylową

- niepodstawioną grupę fenylową lub naftyłową
- jednopodstawioną grupę fenylową, zawierającą w dowolnym miejscu w pierścieniu:
 - grupę alkilową od C_1 do C_2

- grupę alkoksyłową zawierającą grupę alkilową do C₁ do C₂
 - halogen X = F, Cl, Br
 - halogenoalkil CX₃ lub C₂X₅ gdzie X oznacza F lub Cl,
 - w obecności kompleksu rutenu jako katalizatora.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kompleksy pierwszej generacji o wzorze 5,



4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kompleksy Grubbsa drugiej generacji o wzorze 6



5. Sposób według zastrz. 3 lub 4 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości od $1 \times 10^{-3} \times 10^{-1}$ mola Ru na każdy mol ugrupowania nienasyconego biorącego udział w reakcji dwu(winylogerma)silsekwioksanu.
6. Sposób według zastrz. 3 lub 4 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości 2×10^{-2} mola.