RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235669**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421833**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(51) Int.Cl.
C07F 7/21 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/02 (2006.01)

(54) Nowe dwupodstawione disiloksysilseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki oraz sposób otrzymywania dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA, Poznań, PL

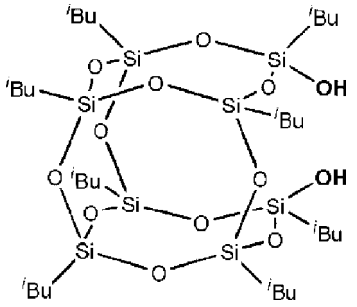
(72) Twórca(y) wynalazku:
JOANNA KAŹMIERCZAK, Stęszew, PL
KRZYSZTOF KUCIŃSKI, Krosno, PL
GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL

PL 235669 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe dwupodstawione disiloksysilseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki oraz sposób otrzymywania dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej, regularnej strukturze. Także niecałkowicie skondensowane silseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki (np. disilanol POSS (wzór 1) o strukturze niecałkowicie skondensowanej posiadający 2 grupy Si-OH) znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej.



(1)

Hybrydowa struktura, nanometryczne rozmiary silseskwioksanów i 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. Poszukuje się nowych związków o hybrydowej, nie w pełni skondensowanej strukturze posiadających różnego rodzaju podstawniki np. grupy siloksylowe, które umożliwią tworzenie kolejnych pochodnych w wyniku dalszych modyfikacji. Poszukiwane są również efektywne metod otrzymywania silseskwioksanów niecałkowicie skondensowanych o strukturze otwartej klatki, zawierających dwa reaktywne podstawniki w miejscu grup OH (np. grupy siloksylowe) w otoczeniu ośmiu inertnych, niereaktywnych grup (np. alkilowych, izobutylowych). Tego typu związki krzemoorganiczne można dalej przekształcać i stanowią one cenne substraty w syntezie i chemii materiałowej. Ze względu na obecność siloksylowych grup funkcyjnych siloksy – funkcjonalizowane silseskwioksany mogą być użyte jako bloki budulcowe do otrzymywania nanokompozytów, mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i można je stosować do funkcjonalizacji polimerów i ulepszania ich właściwości (mechanicznych, optycznych, termicznych). Zmodyfikowane polimery na bazie silseskwioksanów znajdują szereg zastosowań m.in. w wielu gałęziach przemysłu, w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych oraz izolatorów.

Ponadto, tego typu związki mogą znaleźć zastosowanie w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach.

Najczęściej stosowane metody otrzymywania nie w pełni skondensowanych silseskwioksanów są oparte na reakcji hydrolitycznej kondensacji organotrichlorosilanów $RSiCl_3$ lub organotrialkoksysilanów (M. Przybylak, H. Maciejewski, B. Marciniec, Polimery 2013, 58, nr 10, 741–747). Produktem ubocznym w reakcji hydrolitycznej kondensacji chlorosilanów jest reaktywny HCl, który może reagować z wieloma grupami funkcyjnymi, np. z ugrupowaniami nienasyconymi i grupami winylowymi. Przykładowo niemalże niemożliwe jest wprowadzenie z wysoką wydajnością i chemoselektywnością do cząsteczki silseskwioksanu podstawnika zawierającego grupę hydroksylową używając jako substratu organotrichlorosilanu $RSiCl_3$ gdzie podstawnik R zawiera grupę OH, ponieważ chlorosilany reagują z grupą OH i tworzy się wiele produktów ubocznych, w tym także produkty homokondensacji substratów. Ponadto, substraty – chlorosilany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Metody te nie są wydajne, ponieważ prowadzą do otrzymania wielu produktów ubocznych, w tym także produktów homokondensacji substratów. Na strukturę produktu silnie wpływa wiele czynników takich jak czas trwania procesu, temperatura. Istotny jest również rodzaj podstawnika R w organotrichlorosilanie lub organotrialkoksysilanie $RSiX_3$ (X=Cl, OEt) gdyż jest on czynnikiem decydującym, czy dany uzyskany produkt będzie miał strukturę klatki niecałkowicie lub w pełni skondensowanej, a produkt całkowicie skondensowany jest w tym przypadku niepożądany lub stanowi trudny do oddzielenia produkt uboczny. W metodach tych tylko silan z dużym podstawnikiem może utworzyć niecałkowicie skondensowaną klatkę. Innym istotnym

czynnikiem jest rodzaj zastosowanego w syntezie rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki polarne stabilizują niecałkowicie skondensowane silseskwioksany, ponieważ oddziaływają wiązaniami wodorowymi z grupami OH w cząsteczce POSS o strukturze otwartej klatki. Długi czas reakcji, nawet do kilku miesięcy, niewielkie wydajności (max. 30–50%) i brak selektywności, wiele produktów ubocznych sprawia, że metody te są mało przydatne w produkcji przemysłowej.

W celu otrzymania pochodnych POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki można zastosować znaną katalityczną reakcję hydrosililowania silseskwioksanów zawierających podstawniki z grupami Si-H lub ugrupowania nienasycone (bezpośrednio przy narożach POSS lub w dalszych fragmentach podstawników) w obecności katalizatora platynowego (np. H_2PtCl_6 lub katalizatora Karstedta) (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chemical Reviews, 2010, 110, strony 2090–2092). Reakcja jednakże umożliwia uzyskanie pochodnych POSS zawierających podstawniki z wprowadzonymi ugrupowaniami oddalonymi od niecałkowicie skondensowanej klatki silseskwioksanów, ponieważ pomiędzy wprowadzoną grupą a klatką POSS jest np. grupa – CH_2CH_2 pochodząca od ugrupowania nienasyconego. Zatem nie można tą metodą otrzymać silsekswioksanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomów Si niecałkowicie skondensowanej klatki.

Marciniec ujawnił katalityczną metodę funkcjonalizacji siliseskwioksanów, która może być zastosowana do wprowadzania grup funkcyjnych do POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki i polega na sililującym sprzęganiu winylowych pochodnych POSS z podstawionymi styrenami i innymi olefinami w obecności hydrydowych katalizatorów Ru, Rh, Ir lub Co (np. $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ lub $[RuHCl(CO)(PCy_3)_2]$), a także przeprowadził reakcję krzyżowej metatezy winylowych pochodnych POSS z olefinami w obecności karbenowych kompleksów typu Grubbsa. (P. Żak, B. Marciniec, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, Journal of Organometallic Chemistry, 2011, 696, 887–891). Wyjściowe substraty tej katalitycznej reakcji muszą zawierać ugrupowania nienasycone np. grupy winylowe przy niecałkowicie skondensowanej klatce POSS, dlatego reakcja prowadzi do otrzymania pochodnych POSS zawierających podstawniki z wprowadzonymi ugrupowaniami oddalonymi od niecałkowicie skondensowanej klatki, a nie bezpośrednio przy atomach krzemu klatki. Pomiędzy wprowadzoną grupą a klatką POSS jest np. grupa $-CH_2CH_2-$ (od ugrupowania winylowego). Metoda nie pozwala otrzymać silsekswioksanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomu Si w niecałkowicie skondensowanej klatce.

Satoh wraz ze współpracownikami (Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, ACS Catalysis 2017, 7, 1836–1840) przedstawili katalityczną metodę syntezy pochodnych POSS o strukturze niedomkniętej klatki w reakcji cząsteczek silseskwioksanów zawierających grupy silanolowe Si-OH z arylotriwodorosilanami w obecności katalizatora srebra $AuCl(PPh_3)$ lub AuCl oraz fosfiny PPh_3 lub $P(n\text{-}Bu)_3$. Reakcja jest selektywna, jednak można otrzymać tą metodą jedynie POSS z grupami arylodiwodorosililowymi. Metoda nie prowadzi do otrzymania siloksy – podstawionych niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanów z grupami siloksylowymi bezpośrednio przyłączonymi do atomu Si w niecałkowicie skondensowanej klatce, ponieważ substratami ulegającymi tej katalitycznej reakcji są tylko arylotriwodorosilany.

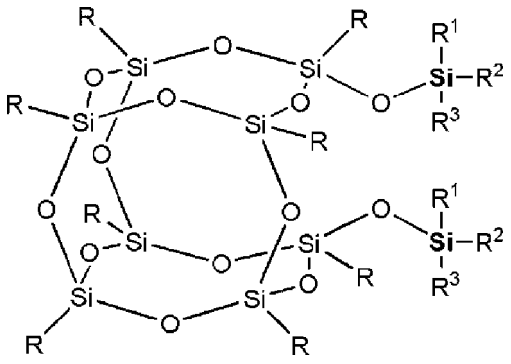
Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, Organometallics, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-sililowania silanodioli podstawionych prostą grupą izopropylową za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności $Sc(OTf)_3$ jako katalizatora. Reakcja umożliwia wprowadzanie grup siloksylowych do związków posiadających wiązanie Si-OH i prowadzi do utworzenia wiązania Si-O-Si. Związki posiadające grupę OH wykazują dużą reaktywność w reakcji sprzęgania z 2-metyloallilosilanami w obecności $Sc(OTf)_3$. Mechanizm tej reakcji polega na aktywacji grupy OH (wiązania O-H) przez katalizator, a następnie zachodzi sprzęganie ze związkami zawierającymi grupę 2-metyloallilową (czyli z 2-metyloallilosilanami). Metoda jednak ogranicza się do sprzęgania silandioli z prostymi podstawnikami izopropylowymi, gdzie do atomu Si przyłączone są inertne grupy alkilowe i grupa Si-OH nie jest sterycznie zablokowana. Metoda co prawda umożliwia użycie 2-metyloallilosilanów z maksymalnie jednym podstawnikiem nienasyconym grupą winylową, jednakże większa ilość ugrupowań nienasyconych w podstawnikach 2-metyloallilosilanów może stanowić konkurencję dla ugrupowania nienasyconego grupy 2-metyloallilowej, która uczestniczy w mechanizmie reakcji sprzęga się z gr OH.

W opisanej metodzie sprzęgania silanoli z 2-metyloallilosilanami rozpuszczalnikiem jest acetonitryl. W przypadku gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu reakcję prowadzono w acetonitrylu z dodatkiem niewielkiej ilość THF, 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 nowych dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki oraz opracowanie prostej metody syntezy dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki.

Przedmiotem wynalazku są nowe dwupodstawione disiloksysilseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



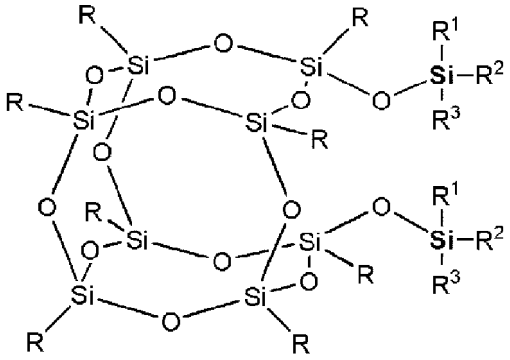
(2)

- R są równe i oznaczają izobutyl
- R^1, R^2, R^3 są równe lub różne i oznaczają:
  – gdy R^1, R^2, R^3 są równe, oznaczają: $CH{=}CH_2$ lub *i*Pr
  – gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $CH{=}CH_2$ lub $(CH_2)_3Cl$ lub $(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$
  – gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr wówczas trzeci oznacza H.

Związki według wynalazku są grupą nowych układów krzemoorganicznych – silseskwioksanów o strukturze niecałkowicie skondensowanej otwartej klatki z podstawnikami siloksylowym. Związki te wykazują potencjał aplikacyjny i mogą znaleźć zastosowanie w chemii materiałowej w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Ze względu na obecność siloksylowych grup funkcyjnych ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silseskwioksany mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i służyć jako bloki budulcowe i prekursory nanokompozytów. Nanokompozyty zawierające cząsteczki POSS cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi niż polimery, ze względu na stabilność termiczną silseskwioksanów. Polimery modyfikowane silseskwioksanami 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 przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej w celu wytwarzania materiałów biomedycznych.

Ponadto, grupa nowych pochodnych silseskwioksanów ujawniona w niniejszym wynalazku posiada reaktywne grupy np. grupę OH, grupę $(CH_2)_3Cl$, która dalej może ulec substytucji nukleofilowej i możemy uzyskać pochodne POSS z nowym podstawnikiem w miejscu atomu Cl. Nowe związki posiadają także grupy Si-H i ugrupowania winylowe usytuowane przy atomie krzemu grupy siloksylowej wprowadzonej do kostki, które mogą być dalej modyfikowane np. w reakcji hydrosililowania, sililującego sprzęgania lub metatezy, co sprawia, że mogą być potencjalnymi prekursorami wielu funkcjonalnych materiałów. Mogą być dalej użyte w syntezie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych.

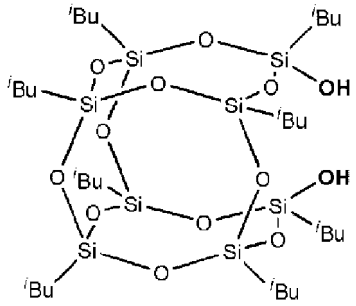
W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

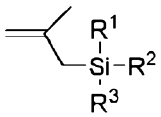
- R są równe i oznaczają izobutyl
- R^1, R^2, R^3 są równe lub różne i oznaczają:
  – gdy R^1, R^2, R^3 są równe, oznaczają: $CH{=}CH_2$ lub Me lub Et lub *i*Pr.
  – gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $CH{=}CH_2$ lub $(CH_2)_3Cl$ lub $(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$
  – gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr wówczas trzeci oznacza H.

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 disilanol POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki, o wzorze 1 posiadającej dwie grupy Si-OH:



(1)

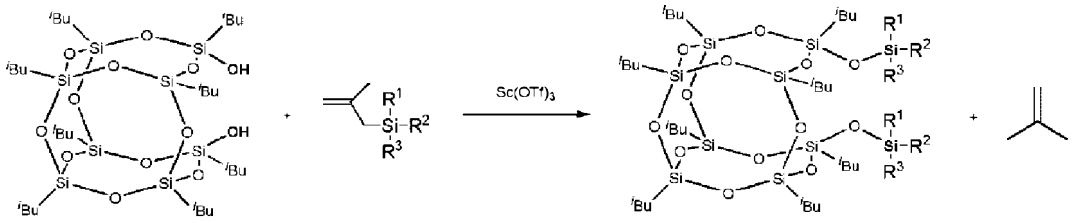
z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3 jako odczynnikami sililującymi:



(3)

gdzie R^1, R^2, R^3 mają wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

Katalityczną metodę *O*-sililowania cząsteczek silseskwioksanów o strukturze otwartej, niecałkowicie skondensowanej klatki, zawierających dwie grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów, np. $Sc(OTf)_3$ przedstawia schemat:



gdzie – R^1, R^2, R^3 mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję według wynalazku prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych wybranych z grupy benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny. Korzystne jest prowadzenie reakcji w bezwodnym toluenie.

Katalizatorem reakcji jest kwas Lewisa z grupy triflatów, najkorzystniej używać jako katalizatora $Sc(OTf)_3$ trifluorometanosulfonianu skandu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 1, korzystnie w ilości 4% mol. 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 reagenta disilanolu POSS o wzorze 1, gdyż trudno oddzielić nieprzereagowany silseskwioksan od produktu. Reakcja przebiega przy minimum dwukrotnym nadmiarze 2-metyloallilosilanu o wzorze 3 w stosunku do substratu o wzorze 1. Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym 1:4disilanolu POSS o wzorze 1 do 2-metyloallilosilanu o wzorze 3 ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy lub przy dowolnym większym niż 1:4 nadmiarze 2-metyloallilosilanu.

W sposobie według wynalazku związek o wzorze 1 rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku niepolarnym aromatycznym i następnie do roztworu wprowadza się związek o wzorze 3, po czym dodaje się katalizator. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 4% mol w stosunku do związku 1. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania. Podwyższona temperatura mogłaby wpłynąć negatywnie na trwałość związków i katalizatora. Czas trwania syntezy wynosi 30 min – 2 h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie katalizator od produktu usuwa się za pomocą rozpuszczalnika z grupy: łańcuchowych nasyconych węglowodorów o 5–7 atomach węgla w cząsteczce lub ich mieszaniny. Rozpuszczalnik ten rozpuszcza produkt i nieprzereagowane substraty, a nie rozpuszcza katalizatora. Po oddzieleniu osadu katalizatora od roztworu produktu, rozpuszczalnik odparowuje się i do otrzymanej pozostałości dodaje się acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Acetonitryl dobrze rozpuszcza silany, natomiast nie rozpuszcza silseskwioksanów, dlatego po oddzieleniu warstwy acetonitrylu uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni dwupodstawiony disiloksysiloksysilseskwioksan. W przypadku gdy w reakcji użyto nadmiar disilanolu POSS produkt będzie zanieczyszczony nieprzereagowanym disilanolem POSS. Ze względu na trudności w usunięciu nieprzereagowanego disilanolu POSS wskazane jest stosowanie odpowiednich ilości stechiometrycznych.

W trakcie prowadzonych badań okazało się, że odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy oraz wprowadzenie do POSS z grupami Si-OH grup siloksylowych z reaktywnymi ugrupowaniami, tj. 3 ugrupowania nienasycone, grupa OH. Następnie dzięki specyficznej sekwencji rozdziału z zastosowaniem różnych, ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

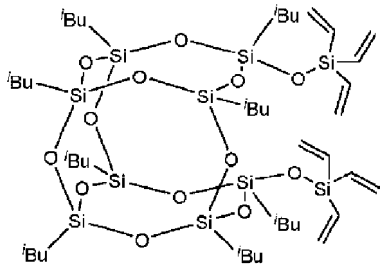
Sposób według wynalazku otrzymywania nowych dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów w reakcji *O*-sililowania silseskwioksanu posiadającego 2 grupy Si-OH o strukturze niecałkowicie skondensowanej, otwartej klatki za pomocą 2-metyloallilosilanów jako odczynników sililujących w obecności triflatów posiada 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 76–96%
- w wyniku reakcji nie powstają szkodliwe produkty uboczne
- reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten – obojętna olefina, łatwa do usunięcia

- stosowana jest niewielka ilość katalizatora – 2% mol
- synteza umożliwia wprowadzania podstawników z grupami funkcyjnymi – np. OH.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich wariantów struktury związków o wzorze 2. Strukturę otrzymanych związków krzemoorganicznych potwierdzono przy użyciu następujących technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300) oraz techniki EI-MS (stosując aparat 320 MS/450 GC Bruker).

P r z y k ł a d 1



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2{,}25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,147 g triwinylo(2-metyloallilo)silanu ($9{,}0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4{,}43\times10^{-3}$ g $Sc(OTf)_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora.

Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji bis(triwinylosiloksy)okta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 93%.

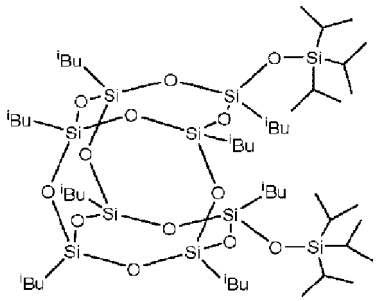
^{1}NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,91 (d, 16H, *J* =7,0 Hz, $SiCH_2CH(CH_3)_2$); 1,13 (d, 48H, *J* =6,6 Hz, $SiCH_2CH(CH_3)_2$; 2,00–2,13 (m, 8H, $SiCH_2CH(CH_3)_2$); 6,05 (dd, 6H, *J* =20,2; 3,9 Hz $CH=CH_2$); 6,14 (dd, 6H, *J* =14,9; 3,9 Hz, $CH=CH_2$); 6,38 (dd, 6H, *J* =20,2; 14,9 Hz, $CH=CH_2$).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 22,7; 23,8; 24,0; 24,0; 24,1; 25,2; 25,6; 25,8; 25,9; 26,0; 135,0; 135,3.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -25,2; -65,5; -67,6.

MS (EI) m/z (rel. int.): 999 (5%), 997 (25), 994 (50), 914 (10), 828 (2), 713 (2), 629 (2), 561 (2), 476 (2), 413 (20), 329 (10), 109 (100), 110 (20), 43 (50), 42 (10), 41 (25).

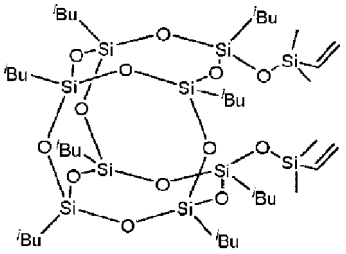
P r z y k ł a d 2



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2{,}25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,191 g triizopropylo(2-metyloallilo)silanu ($9{,}0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4{,}43\times10^{-3}$ g $Sc(OTf)_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego

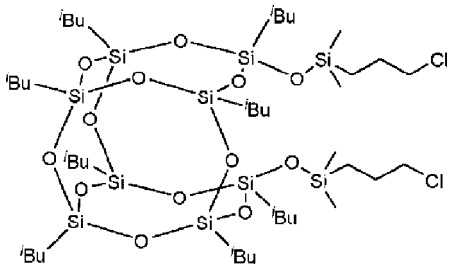
– 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji bis(triizopropylosiloksy)okta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 81%.
^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,81 (d, 16H, *J*=7,0 Hz, $SiC\underline{H_2}CH(CH_3)_2$); 1,08 (d, 48H, *J*=6,6 Hz, $SiCH_2CH(C\underline{H_3})_2$); 1,22 (d, 36H, *J*=6,7 Hz, $SiCH(C\underline{H_3})_2$); 1,35–1,41 (m, 6H, $SiC\underline{H}(CH_3)_2$); 2,01–2,16 (m, 8H, $SiCH_2C\underline{H}(CH_3)_2$).
^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 12,6; 18,0; 22,8; 23,3; 24,1; 25,7; 25,8.
^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 9,4; -67,5; -68,1.

Przykład 3



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2,25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,126 g dimetylowinylo(2-metyloallilo)silanu ($9,0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,43\times10^{-3}$ g $Sc(OTf)_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji bis(dimetylowinylosiloksy)-okta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 96%.
^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,43 (s, 12H, $SiC\underline{H_3}$); 0,83 (d, 16H, *J*=7,0 Hz, $SiC\underline{H_2}CH(CH_3)_2$); 1,09 (d, 48H, *J*=6,6 Hz, $SiCH_2CH(C\underline{H_3})_2$); 2,01-2,20 (m, 8H, $SiCH_2C\underline{H}(CH_3)_2$); 5,90 (dd, 2H, *J*=20,4; 3,8 Hz, $CH=C\underline{H_2}$); 6,02 (dd, 2H, *J*=14,9; 3,8 Hz, $CH=\underline{CH_2}$); 6,37 (dd, 2H *J*=7 = 20,4; 14,9 Hz, $CH=CH_2$).
^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ(ppm) = 0,4; 22,7; 23,8; 24,0; 24,1; 24,2; 25,2; 25,6; 25,7; 25,8; 26,0; 132,0; 139,0.
^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -2,0; -65,5; -67,6.
MS (EI) m/z (rel. int.): 1058 (5%, M^+), 1007 (15), 1005 (30), 1002 (55), 948 (70), 946 (90), 933 (25), 890 (40), 817 (15), 663 (10), 563 (15), 480 (10), 410 (25), 309 (2), 304 (20), 127 (5), 85 (100), 56 (15), 41 (30), 43 (50).

Przykład 4



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2,25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,171 g [(3-chloropropylo)dimetylo](2-metyloallilo)silanu ($9,0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,43\times10^{-3}$ g $Sc(OTf)_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq =4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru od-

czynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji bis[(3-chloropropylo)dimetylosiloksy]okta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 76%.

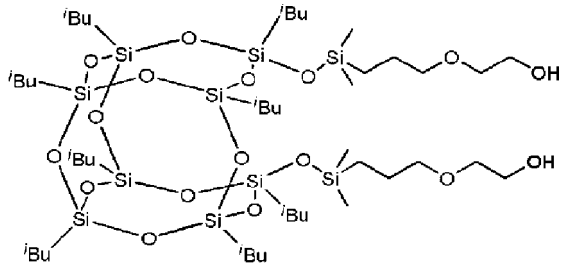
^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,29 (s, 12H, SiC$\underline{H}_3$); 0,69–0,75 (m, 4H, SiC$\underline{H}_2$); 0,83 (d, 16H, *J*=7,0 Hz, SiC$\underline{H}_2$CH(CH$_3$)$_2$); 1,08 (d, 48H, *J*=6,6 Hz, SiCH$_2$CH(C$\underline{H}_3$)$_2$); 1,78–1,84 (m, 4H, C$\underline{H}_2$); 2,02–2,20 (m, 8H SiCH$_2$C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$); 3,35 (t, 4H *J*=6,9 Hz, C$\underline{H}_2$Cl).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,1; 15,8; 22,7; 23,8; 24,0; 24,1; 24,2; 25,2; 25,6; 25,7; 25,8; 25,9; 27,0.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 9,2; -65,5; -67,4.

MS (EI) m/z (rel. int.): 1026 (2%), 1022 (20), 1020 (50), 867 (5), 791 (2), 671 (2), 559 (2), 435 (2), 315 (1), 209 (2), 137 (20), 135 (80), 59 (45), 45 (5), 42 (100), 41 (20).

P r z y k ł a d 5



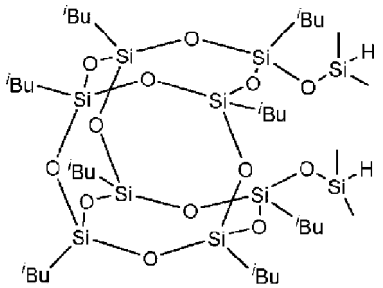
Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2{,}25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,194 g (2-metyloallilo)silanu ($9{,}0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4{,}43\times10^{-3}$ g Sc(OTf)$_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq =4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji z wydajnością 78%.

^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,06–0,42 (m, 12H, SiC$\underline{H}_3$); 0,52–0,75 (m, 4H, SiC$\underline{H}_2$CH$_2$); 0,85 (d, 16H, *J*=7,0 Hz, SiC$\underline{H}_2$CH(CH$_3$)$_2$); 0,98–1,16 (m, 48H, SiCH$_2$CH(C$\underline{H}_3$)$_2$); 1,68–1,81 (m, 4H, SiCH$_2$C$\underline{H}_2$); 2,03–2,20 (m, 8H SiCH$_2$C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$); 3,24 (t, 2H *J*=6,8 Hz, C$\underline{H}_2$O); 3,28 (t, 2H, *J*=6,7 Hz, C$\underline{H}_2$O); 3,33 (t, 2H, *J* =6,7 Hz, C$\underline{H}_2$O); 3,37 (t, 2H, *J*=6,8 Hz, C$\underline{H}_2$O); 3,56 (t, 2H, *J*=6,8 Hz, C$\underline{H}_2$O); 3,62 (t, 2H, *J*=6,7 Hz, C$\underline{H}_2$O).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,3; 14,4; 22,8; 23,7; 23,9; 24,2; 25,4; 25,8; 26,1; 61,7; 72,4; 74,0.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 10,1; -65,4; -67,5.

P r z y k ł a d 6

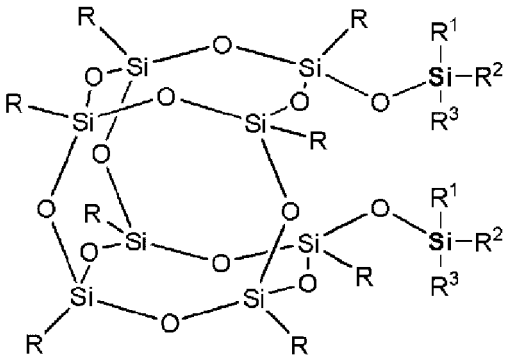


Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku o wzorze 1 (oktaizobutylo disilanolu POSS) ($2{,}25\times10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,103 g dimetylo(2-metyloallilo)silanu ($9{,}0\times10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4{,}43\times10^{-3}$ g Sc(OTf)$_3$ (9×10^{-6} mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie

dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji bis(dimetylosiloksy)okta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 94%.
^{1}NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,39 (s, 12H, $SiCH_3$); 0,80 (d, 16H, J=7,0 Hz, $SiCH_2CH(CH_3)_2$); 0,99–1,12 (m, 48H, $SiCH_2CH(CH_3)_2$); 2,01–2,13 (m, 8H, $SiCH_2CH(CH_3)_2$); 5,14 (s, 2H, SiH).
^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,6; 22,7; 23,7; 24,0; 24,1; 24,2; 24,9; 25,6; 25,7; 25,8; 25,9.
^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -5,0; -65,7; -67,8.

Zastrzeżenia patentowe

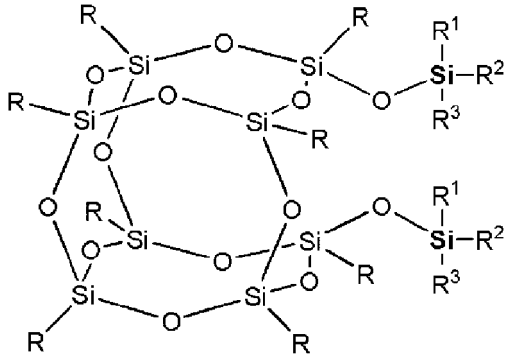
1. Nowe dwupodstawione disiloksysilseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki o wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

- R są równe i oznaczają izobutyl
- R^1, R^2, R^3 są równe lub różne i oznaczają:
  - gdy R^1, R^2, R^3 są równe, oznaczają: $CH{=}CH_2$ lub *i*Pr
  - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $CH{=}CH_2$ lub $(CH_2)_3Cl$ lub $(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$
  - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr wówczas trzeci oznacza H.

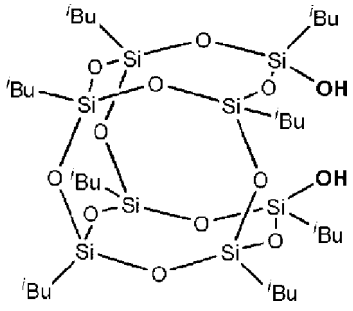
2. Sposób otrzymywania dwupodstawionych disiloksysilseskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki o wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

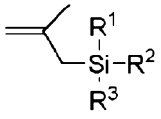
- R są równe i oznaczają izobutyl
- R^1, R^2, R^3 są równe lub różne i oznaczają:
  - gdy R^1, R^2, R^3 są równe, oznaczają: $CH{=}CH_2$ lub Me lub Et lub *i*Pr.
  - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $CH{=}CH_2$ lub $(CH_2)_3Cl$ lub $(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$
  - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr wówczas trzeci oznacza H

znamienny tym, że polega na reakcji disilanol POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki, o wzorze 1



(1)

z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3



(3)

gdzie R^1, R^2, R^3 mają wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu Lewisa z grupy 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 disilanolu 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.