

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235668**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421832**

(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 monopodstawione siloksysilsekwioksany
oraz sposób otrzymywania monopodstawionych siloksysilsekwioksanów**

(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 KAŻMIERCZAK, Stęszew, PL
KRZYSZTOF KUCIŃSKI, Krosno, PL
GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL

PL 235668 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe monopodstawione siloksy-silsekwioxany oraz sposób otrzymywania monopodstawionych siloksy-silsekwioxanów.

Poliedryczne oligomeryczne silsekwioxany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej strukturze. Złuszczają silsekwioxany o wzorze ogólnym $(RSiO_{3/2})_8$ i regularnej strukturze klatki znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej. Związki te są zbudowane z nieorganicznego rdzenia utworzonego z atomów krzemu i tlenu, którego średnica wynosi ok. 1–1,5 nm oraz różnego rodzaju podstawników organicznych R przyłączonych do naroży.

Ze względu na swoją klatkową strukturę silsekwioxany mogą być stosowane jako nośniki leków oraz jako nośniki katalizatorów w procesach katalizacyjnych.

Hybrydowa struktura, nanometryczne rozmiary silsekwioxanów i kompatybilność z szeroką gamą polimerów organicznych sprawia, że związki te są stosowane do otrzymywania nanokompozytów (*ang.* POSS-polymer nanocomposites) o lepszych właściwościach mechanicznych i termicznych niż niezmodyfikowane polimery.

Obecnie poszukuje się nowych związków o hybrydowej strukturze posiadających różnego rodzaju podstawniki np. grupę siloksylową, która umożliwi tworzenie kolejnych pochodnych w wyniku dalszych modyfikacji. Tego typu związki można wykorzystać w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Ze względu na obecność siloksylowych grup funkcyjnych siloksy – funkcjonalizowane silsekwioxany mogą być użyte jako bloki budulcowe do otrzymywania nanokompozytów. Obecnie poszukuje się związków o nanometrycznym rozmiarach, które wykazują dobre powinowactwo do polimerów i które można wykorzystać do funkcjonalizacji polimerów i ulepszania ich właściwości (mechanicznych, optycznych, termicznych). Tego typu zmodyfikowane polimery na bazie silsekwioxanów znajdują szereg zastosowań m.in. w wielu gałęziach przemysłu, w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych oraz izolatorów.

Najczęściej stosowane metody otrzymywania silsekwioxanów są oparte na reakcji hydrolytycznej kondensacji organotrichlorosilanów $RSiCl_3$ lub katalizowanej kwasem hydrolyzie i kondensacji organotrialkoksylsyanów (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chemical Reviews, 2010, 110, strony 2083–2086). Długi czas reakcji, nawet do kilku miesięcy, niewielkie wydajności (max. 30–50%) i brak selektywności sprawiają, że te metody są mało przydatne w produkcji przemysłowej. Na strukturę produktu silnie wpływają czynniki takie jak czas trwania procesu i temperatura. Produktem ubocznym w reakcji hydrolytycznej kondensacji chlorosilanów jest reaktywny HCl, który może reagować z wieloma grupami funkcyjnymi, np. z ugrupowaniami nienasyconymi i grupami winylowymi tworząc szereg niepożądanych produktów ubocznych. Przykładowo niemalże niemożliwe jest wprowadzenie z wysoką wydajnością i chemoselektywnością do cząsteczki silsekwioxanu 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. Obie metody nie są wydajne, ponieważ prowadzą do otrzymania wielu produktów ubocznych – m.in. produktów homokondensacji substratów. Ponadto, substraty – chlorosilany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Ograniczeniem powyższych metod jest również to, że pozwalają na syntezę silsekwioxanów zawierających w cząsteczkach tylko jeden rodzaj grup R, dlatego prowadzą do otrzymania jedynie produktu z ośmioma identycznymi podstawnikami.

Bardzo ważną z punktu widzenia dalszych zastosowań grupę monofunkcjonalizowane silsekwioxany zawierających jeden podstawnik reaktywny np. grupę siloksylową w otoczeniu siedmiu inertych, niereaktywnych grup, np. alkilowych, izobutylowych itp., ponieważ w tego typu układach krzemoorganicznych można selektywnie modyfikować tylko jeden podstawnik – reaktywną grupę, dlatego stanowią one cenny substrat w syntezie i chemii materiałowej.

Silsekwioxany zawierające siedem podstawników jednego rodzaju oraz jeden innego typu można uzyskać stosując jako substrat niecałkowicie domkniętą strukturę POSSu np. POSS trisilanol o strukturze otwartej klatki bez jednego naroża i trzech grupach Si-OH, oraz organotrihalogenosilan lub organotrietoksylsyan ($RSiX_3$ [X=Cl, Br, OEt]). Atom Si z podstawnikiem R wbudowuje się jako brakujące naroże i tworzy w pełni skondensowaną klatkę z nowym podstawnikiem R. (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chemical Reviews, 2010, 110, strony 2086–2088). Jednak użycie $RSiX_3$ utrudnia wprowadzenie niektórych grup funkcyjnych z dobrą wydajnością i selektywnością, np. grupy OH ze względu na

zachodzącą homokondensację substratów. Wydzielający się w tej reakcji reaktywny produkt uboczny HX reaguje z wiązaniami wielokrotnymi, dlatego trudno wprowadzić również podstawniki z ugrupowaniami nienasyconymi np. grupą winylową.

W celu otrzymania pochodnych POSS można zastosować znaną reakcję hydrosililowania silsekwioksanów zawierających podstawniki z grupami Si-H lub ugrupowaniami nienasyconymi 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, w których grupy Si-H lub ugrupowania nienasycone są oddalone od rdzenia silsekwioksanów, ponieważ pomiędzy wprowadzoną grupą a rdzeniem POSS jest np. grupa $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, zatem nie można tą metodą, otrzymać silsekwioksanów z grupami siloksyłowymi bezpośrednio przyłączonych do atomu Si w narożu.

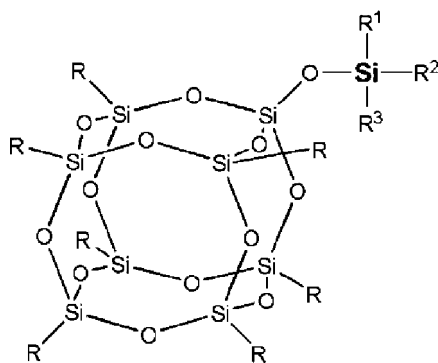
Marciniec ujawnił katalityczną metodę funkcjonalizacji silsekwioksanów w reakcji sililującego sprzęgania winylowych pochodnych POSS z podstawionymi styrenami i innymi olefinami w obecności hydrydowych katalizatorów Ru, Rh, Ir lub Co (np. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$), a także przeprowadziła 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 rdzeniu POSS, dlatego reakcja prowadzi do otrzymania pochodnych POSS zawierających podstawniki z wprowadzonymi ugrupowaniami oddalonymi od rdzenia silsekwioksanów, a nie bezpośrednio przy atomie krzemu z naroża klatki silsekwioksanu. Pomiedzy wprowadzoną grupą a rdzeniem POSS jest np. grupa $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ (od ugrupowania winylowego). Metoda nie pozwala otrzymać silsekwioksanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomu Si w narożu. Nie można tą metodą katalityczną wprowadzić grupy funkcyjnej bezpośrednio przy narożu POSS.

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, *Organometallics*, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-sililowania silanoli R_3SiOH , gdzie R oznacza prostą grupę alkilową, za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ jako katalizatora. Reakcja umożliwia wprowadzanie grup siloksylowych do związków posiadających wiązanie Si-OH i prowadzi do utworzenia wiązania Si-O-Si. tzn. ze związku R_3SiOH (R = alkil) otrzymujemy związek o wzorze $\text{R}_3\text{SiO-SiR}'_3$ z podstawnikiem siloksylowym w miejscu grupy OH. Związki posiadające grupę OH wykazują dużą reaktywność w reakcji sprzęgania z 2-metyloallilosilanami w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. 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 ogranicza się do sprzęgania silanoli 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. Oznacza to, że atom krzemu jest połączony z minimum dwoma wiązaniami z atomami węgla. Metoda co prawda umożliwia użycie 2-metyloallilosilanów z maksymalnie jednym podstawnikiem nienasyconym (np. grupą winylową), jednakże większa ilość ugrupowań nienasyconych w podstawnikach przyłączonych do atomu Si w allilosilanie może stanowić konkurencję dla grupy 2-metyloallilowej, która uczestniczy w mechanizmie reakcji i sprzęga się z grupą OH.

W opisaney 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 ilości 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 pochodnych monopodstawionych siloksyilsilsekwioksanów oraz opracowanie prostej metody syntezy monopodstawionych siloksyilsilsekwioksanów.

Przedmiotem wynalazku są nowe monopodstawione siloksyilsilsekwioksany o wzorze ogólnym 1, w którym:



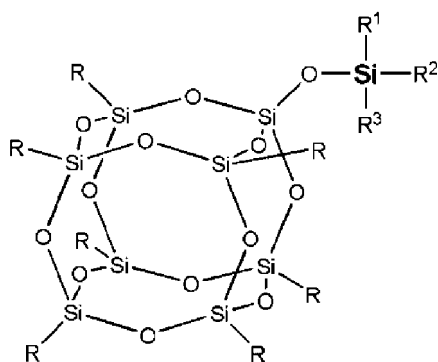
(I)

- 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: $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub *i*Pr lub grupę OSiMe_3 .
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub n-Bu lub grupę $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr, wówczas trzeci oznacza H.

Związki według wynalazku są grupą nowych układów krzemoorganicznych – silseskwioxanów z podstawnikiem siloksylowym, które 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, w szczególności zawierających ugrupowanie nienasycone, ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silseskwioxany mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i służyć jako bloki budulcowe i prekursorzy nanokompozytów.

Ponadto, grupa nowych pochodnych silseskwioxanów ujawniona w niniejszym wynalazku posiada reaktywne grupy np. OH, grupę $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, która może dalej ulec substytucji nukleofilowej i w miejscu atomu Cl uzyskamy nowy podstawnik i nową pochodną POSS. 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 hydrosilowania, sililującego sprzęgania lub metatezy, co sprawia, że mogą być potencjalnymi prekursorami wielu funkcjonalnych materiałów. Mogą być dalej użyte w syntezie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych.

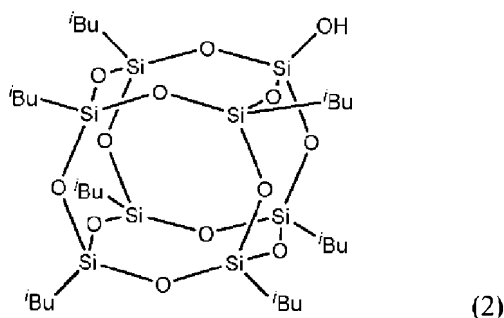
W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania monopodstawionych siloksyilsilseskwioxanów o wzorze ogólnym 1, w którym:



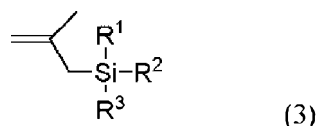
(1)

- 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: $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub *i*Pr lub grupę OSiMe_3 .
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ lub grupę $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ lub łańcuch alkilowy od C_1 do C_4 ;
 - 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 1 na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania cząsteczki hepta(izo-butylo)monosilanol POSS o wzorze 2

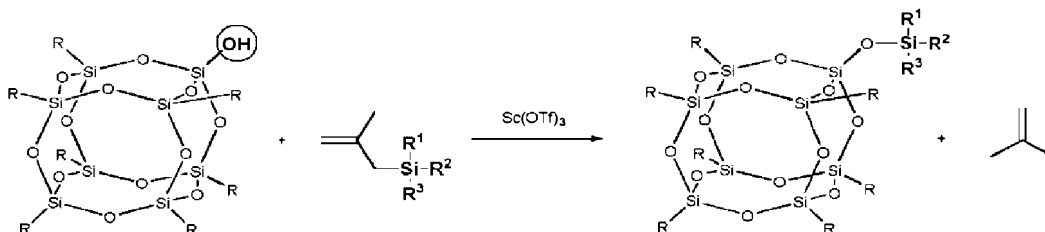


z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3 jako odczynnikami sililującymi:



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 silseskwioxanów zawierających grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów np. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ przedstawia schemat:



gdzie R , 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 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ trifluorometanosulfonianu skandiu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 2.

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.

Reakcja przebiega przy dowolnym nadmiarze 2-metyloallilosilanu o wzorze 3 w stosunku do POSS silanolu o wzorze 2, jednakże ze względu na trudności w oddzieleniu nieprzereagowanego silseskwioxanu od produktu nie powinno stosować się nadmiaru POSS silanolu o wzorze 2.

Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym 1:4 POSS silanolu o wzorze 2 do 2-metyloallilosilanu o wzorze 3 lub przy dowolnym większym nadmiarze 2-metyloallilosilanu, ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy.

W sposobie według wynalazku POSS silanol o wzorze 2 rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku niepolarnym aromatycznym i następnie do roztworu wprowadza się 2-metyloallilosilan o wzorze 3, po czym dodaje się katalizator. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 2% mol w stosunku do

POSS silanolu o wzorze 2. 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 katalizator od produktu oddziela 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 i po oddzieleniu warstwy acetonitrylu uzyskuje się produkt reakcji, którym jest odpowiedni monopodstawiony siloksyilseskwioksan. W przypadku gdy w reakcji użyto nadmiar POSS silanolu produkt będzie zanieczyszczony nieprzereagowanym POSS silanolem. Ze względu na trudności w usunięciu nieprzereagowanego POSS silanolu wskazane jest stosowanie odpowiednich ilości stechiometrycznych.

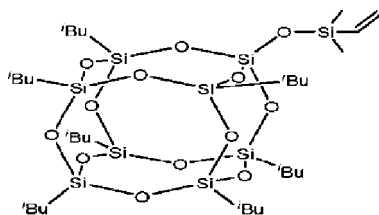
W trakcie prowadzonych badań okazało się, odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy a następnie dzięki specyficznej sekwencji rozdziału z zastosowaniem różnych, ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

Sposób według wynalazku otrzymywania monopodstawionych siloksyilseskwioksanów w reakcji O-sililowania silseskwioksanu posiadającego grupę Si-OH 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 – 1 h,
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 79–98%,
- w wyniku reakcji nie powstają reaktywne produkty uboczne,
- reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten – obojętna olefina, łatwa do usunięcia,
- stosowana jest niewielka ilość katalizatora – 2% mol,
- umożliwia wprowadzania podstawników z grupami funkcyjnymi – np. OH.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich wariantów struktury związków o wzorze 1. Strukturę otrzymanych związków krzemooorganicznych 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).

Przykład 1



Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,200 g związku (2) (heptaizobutylo monosilanolu POSS) ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,134 g dimetylowinylo(2-metyloallilo)silanu ($9,6 \times 10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02 eq=2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 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 (dimetylowinylosiloksy)hepta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 92%.

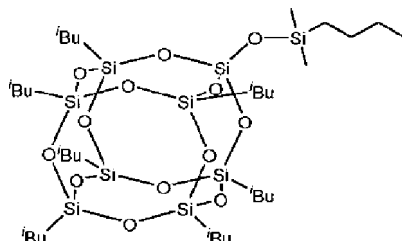
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,30 (s, 6H, SiCH₃); 0,83 (d, 14H, *J*=7,0 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,08 (d, 42H, *J*=6,6 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 2,01–2,08 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 5,88 (dd, 1H, *J*=20,3; 3,8 Hz, CH=CH₂); 5,95 (dd, 1H, *J*=15,0; 3,8 Hz, CH=CH₂); 6,25 (dd, 1H, *J*=20,3; 15,0 Hz, CH=CH₂).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -0,3; 1,0; 22,5; 22,6; 24,0; 25,6; 132,2; 138,1.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -21,8; -66,6; -67,5; -109,2.

MS (EI) m/z (rel. int.): 916 (2%, M⁺), 902 (45, M⁺-CH₃), 861 (80), 860 (100), 803(15), 747 (10), 691 (10), 635 (10), 577 (10), 523 (10), 477 (5), 444 (40), 423 (10), 395 (20), 338 (15), 275 (20), 129 (2), 44 (15), 42 (20), 41 (45).

Przykład 2



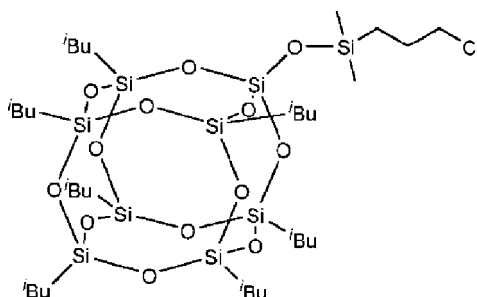
Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku (2) (heptaizobutylo monosilanolu POSS) ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,163 g n-butyldimetylo-(2-metyloallilo)silanu ($9,6 \times 10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02 eq=2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 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 (n-butyldimetylosiloksy)hepta(izobutylo) silseskwioksan z wydajnością 79%.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,11–0,29 (m, 6H, SiCH₃); 0,66–0,72 (m, 2H, SiCH₂); 0,84 (d, 14H, J=7,0 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 0,94 (t, 3H, J=7,6 Hz, (CH₃)); 1,8 (d, 42H, J=6,6 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,35–1,41 (m, 4H, CH₂CH₂); 2,01–2,09 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,4; 13,7; 17,7; 22,4; 22,6; 23,9; 24,0; 25,5; 25,6; 26,5; 29,8.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 11,6; -66,7; -67,5; -109,3.

Przykład 3



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku (2) (heptaizobutylo monosilanolu POSS) ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,183 g [(3-chloropropyl)dimetylo] (2-metyloallilo)silanu ($9,6 \times 10^{-4}$ mol, 4 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02 eq=2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 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 [(3-chloropropyl)dimetylosiloksy] hepta(izobutylo) silseskwioksan z wydajnością 92%.

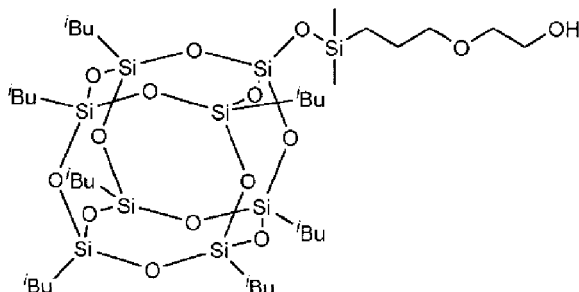
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,16 (s, 6H, SiCH₃); 0,57 (m, 2H, SiCH₂); 0,83 (d, 14H, J=7,6 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,8 (d, 42H, J=6,6 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,69–1,74 (m, 2H, CH₂); 2,01–2,11 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 3,19 (t, 2H, J=7,0 Hz, CH₂Cl).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -0,6; 15,3; 22,6; 24,0; 25,6; 26,8; 47,2.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 11,0; -66,6; -67,5; -109,3.

MS (EI) m/z (rel. int.): 967 (2%, M⁺), 893 (20), 872 (25), 870.5 (40), 869 (80), 867 (100), 815 (10), 755 (5), 699 (5), 643 (5), 587 (5), 531 (5), 450 (10), 447 (45), 426 (20), 405 (5), 377 (20), 300 (20), 167 (2), 95 (15), 93 (35), 42 (80), 41 (35), 39 (20).

Przykład 4



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g związku (2) (heptaizobutylo monosilanolu POSS) ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,078 g (2-metyloallilo)silanu ($3,6 \times 10^{-4}$ mol, 1,5 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02 eq=2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 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 siloksy – podstawiony silseskwioxsan z wydajnością 96%.

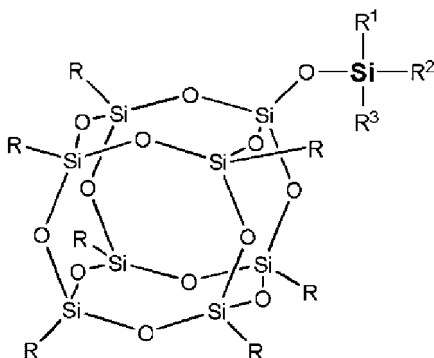
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,25 (s, 6H, SiCH₃); 0,63-0,69 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 0,83 (d, 14H, *J*=7,0 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,03-1,15 (m, 42H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,68-1,73 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 2,02-2,15 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 3,26 (t, 2H, *J*=6,8 Hz, CH₂O); 3,41 (t, 2H, *J*=6,7 Hz, CH₂O); 3,56 (t, 2H, *J*=6,7 Hz, CH₂O).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,5; 13,8; 22,6; 24,0; 25,6; 27,3; 61,7; 71,6; 73,7.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 11,7; -66,7; -67,5; -109,3.

Zastrzeżenia patentowe

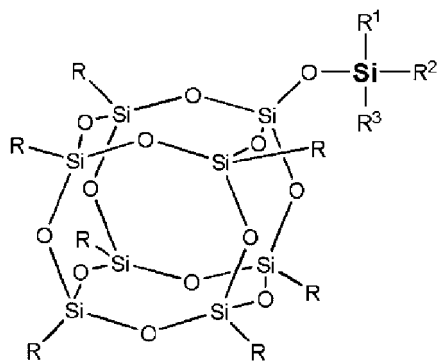
1. Nowe monopodstawione siloksy-sileskwioxsany o wzorze ogólnym 1, w którym:



(1)

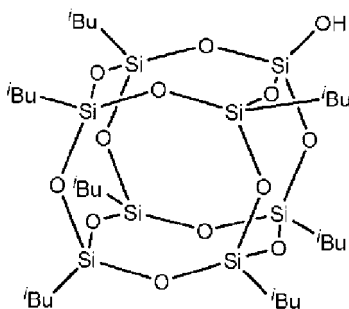
- R są równe i oznaczają izobutył,
- R¹, R², R³ są równe lub różne i oznaczają:
 - gdy R¹, R², R³ są równe, oznaczają: CH=CH₂ lub *t*Pr lub grupę OSiMe₃.
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: CH=CH₂ lub *n*-Bu lub grupę (CH₂)₃O(CH₂)₂OH
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *t*Pr, wówczas trzeci oznacza H.

2. Sposób otrzymywania monopodstawionych siloksylsieskwioksanów o wzorze ogólnym 1, w którym:



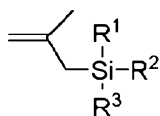
(1)

- 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: $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub *i*Pr lub grupę OSiMe_3 .
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza; H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ lub grupę $(\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ lub łańcuch alkilowy od C_1 do C_4 ;
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr, wówczas trzeci oznacza H,
- znamienny tym**, że polega na reakcji sprzęgania cząsteczki hepta(izobutylo)monosilanol POSS o wzorze 2



(2)

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 cząsteczki hepta(izobutylo)monosilanol POSS.
 4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu skandiu (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.