

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235670**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421834**

(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 trójpodstawione trisiloksysilseskwiksany o strukturze niedomkniętej klatki
oraz sposób otrzymywania trójpodstawionych trisiloksysilseskwiksanów
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:

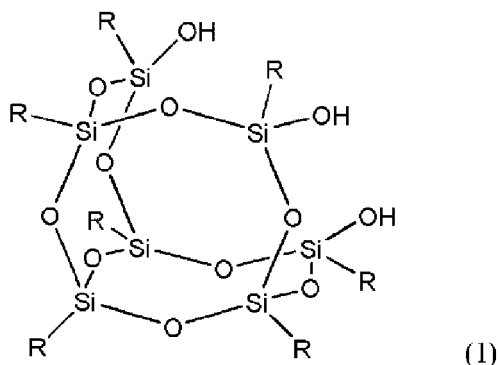
**JOANNA KAŻMIERCZAK, Stęszew, PL
KRZYSZTOF KUCIŃSKI, Krosno, PL
GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL**

PL 235670 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe trójpodstawione trisiloksylsilseskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki oraz sposób otrzymywania trójpodstawionych trisiloksylsilseskwioksanów 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. trisilanol POSS o wzorze 1 o strukturze niecałkowicie skondensowanej posiadający 3 grupy Si-OH) znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej.



gdzie R oznacza izobutyl lub izooktyl.

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 siloksylove, które umożliwią tworzenie kolejnych pochodnych w wyniku dalszych modyfikacji. Poszukiwane są również efektywne metody otrzymywania silseskwioksanów niecałkowicie skondensowanych o strukturze otwartej klatki, zawierających trzy reaktywne podstawniki w miejscu grup OH (np. grupy siloksylove) w otoczeniu siedmiu inertych, niereaktywnych grup (np. alkilowych, izobutyloowych). 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 organotrchlorosilanów RSiCl_3 lub organotrialkoksylsylanów (M. Przybylak, H. Maciejewski, B. Marciniak, *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. Ponadto, substraty – chlorosilany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Obie metody 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 organotrchlorosilanie lub organotrialkoksylsilanie RSiX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, 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 silan musi zawierać duże grupy przestrzenne z zawadą steryczną (np. grupę cykloheksylową, fenyłową, t-

butylową), aby utworzyć niecałkowicie skondensowaną klatkę. Innym istotnym czynnikiem jest rodzaj zastosowanego w syntezie rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki polarne stabilizują niecałkowicie skondensowane silseskwioxany, ponieważ oddziałują wiązaniami wodorowymi z grupami OH w cząsteczce POSS o strukturze otwartej klatki. Długi czas reakcji, nawet do 1,5 roku, 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 niedomkniętej klatki można zastosować znaną reakcję hydrosililowania silseskwioxanów 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 silseskwioxanów, ponieważ pomiędzy wprowadzoną grupą a klatką POSS jest np. grupa $-CH_2CH_2$ pochodząca od ugrupowania nienasyconego. Zatem nie można tą metodą otrzymać silseskwioxanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomów Si niecałkowicie skondensowanej klatki.

Marciniec ujawnił katalityczną metodę funkcjonalizacji silseskwioxanów, którą można wykorzystać do wprowadzania grup funkcyjnych do POSS o strukturze niedomkniętej klatki, która polega na reakcji sililującego sprzęgania 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. Pomiedzy wprowadzoną grupą a klatką POSS jest np. grupa $-CH_2CH_2$. Metoda nie umożliwia otrzymywania silseskwioxanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomu Si w niecałkowicie skondensowanej klatce.

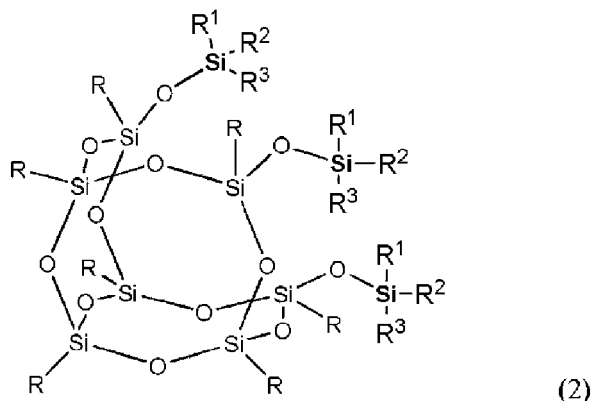
Satoh wraz ze współpracownikami (Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *ACS Catalysis* 2017, 7, 1836–1840) przedstawili katalityczną metodę syntezy pochodnych POSS o strukturze niedomkniętej klatki w reakcji cząsteczek silseskwioxanów zawierających grupy silanolowe Si-OH z arylotriwodorosilanami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

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, *Organometallics*, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-sililowania silanoli i silanodioli podstawionych prostą grupą izopropylową za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności $Sc(OTf)_3$ jak 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 silanoli i silandioli, ale nie związków z trzema grupami silanolowymi w cząsteczce, ze względu na możliwość wzajemnych oddziaływań grup OH. Im więcej grup OH w cząsteczce tym większe prawdopodobieństwo wytwarzania m.in. wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych między tymi grupami, co sprawia, że nie będą one aktywne i dostępne dla katalizatora. Ponadto, możliwe jest tylko użycie w tej metodzie silanoli i 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, gdyż większa ilość ugrupowań nienasyconych w podstawnikach 2-metyloallilosilanów może stanowić konkurencję dla grupy 2-metyloallilowej, która uczestniczy w mechanizmie reakcji i reaguje 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 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 trójpodstawionych trisiloksysilsekwioksanów oraz opracowanie prostej metody syntezy trójpodstawionych trisiloksysilsekwioksanów.

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

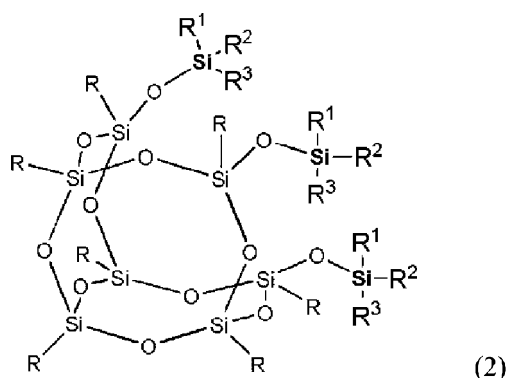


- R są równe i oznaczają izobutyl lub izooktyl
- gdy R oznacza izobutyl, R^1 , R^2 , R^3 są równe lub różne i oznaczają:
 - gdy R^1 , R^2 , R^3 są równe i oznaczają grupę $\text{CH}=\text{CH}_2$
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *iPr*, wówczas trzeci oznacza: H.
- gdy R oznacza izooktyl, R^1 , R^2 , R^3 są różne i oznaczają:
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *iPr*, wówczas trzeci oznacza: H.

Związki według wynalazku są grupą nowych układów krzemoorganicznych – silsekwioksanów o strukturze niecałkowicie skondensowanej otwartej klatki z podstawnikami siloksyłowymi. 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 siloksyłowych grup funkcyjnych ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silsekwioksany 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 silsekwioksanów. Polimery modyfikowane silsekwioksanami 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.

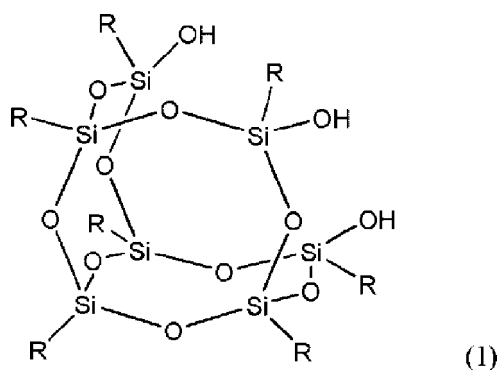
Ponadto, grupa nowych pochodnych silsekwioksanów ujawniona w niniejszym wynalazku posiada reaktywne grupy grupę $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, która dalej może ulec substytucji nukleofilowej i możemy uzyskać pochodne POSS z nowym podstawnikiem w miejscu atomu Cl. Nowe związki posiadają także grupy Si-H i ugrupowania winylowe. Nowe związki posiadają także grupy Si-H i ugrupowania winylowe usytuowane przy atomie krzemu grupy siloksyłowej 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 trójpodstawionych trisiloksysilsekwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:

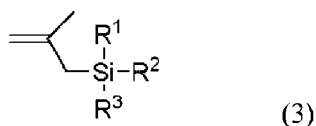


- R są równe i oznaczają grupę alkilową zawierającą od 2 do 8 atomów węgla.
- R¹, R², R³ są równe lub różne i oznaczają:
 - gdy R¹, R², R³ są równe, wówczas oznaczają grupę CH=CH₂
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H lub CH=CH₂ lub (CH₂)₃Cl
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *t*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 trisilanu POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki, posiadającej trzy grupy Si-OH o wzorze ogólnym 1:

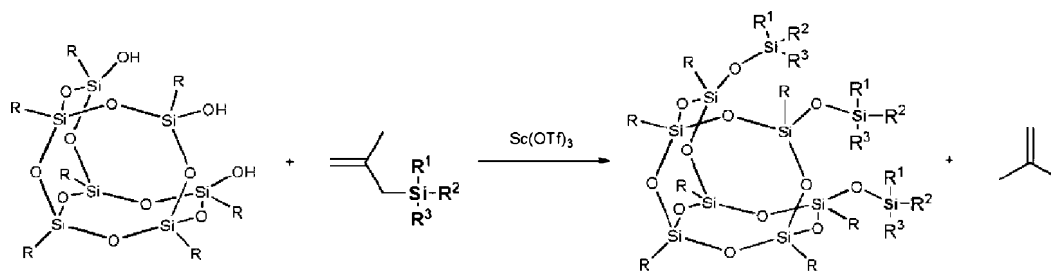


gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową zawierającą od 2 do 8 atomów węgla z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3 jako odczynnikami sililującymi:



gdzie R¹, R², R³ 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 trzy grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów, np. Sc(OTf)₃ przedstawia schemat:



gdzie R, R¹, R², R³ 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 skandiu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 1, najkorzystniej 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 POSS o wzorze 1, gdyż trudno oddzielić nieprze-reagowany silseskwioxan od produktu. Reakcja przebiega przy minimum trzykrotnym nadmiarze 2-metyloallilosilanu o wzorze 3 w stosunku do substratu o wzorze 1. Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym 1 :6 trisilanolu POSS o wzorze 1 do 2-metyloallilosilanu o wzorze 3, ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy lub przy dowolnym większym niż 1:6 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 substratu, 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 silseskwioxanów, dlatego po oddzieleniu warstwy acetonitrylu uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni trójpodstawiony trisiloksysiloksysilseskwioxan. W przypadku gdy w reakcji użyto nadmiar trisilanolu POSS produkt będzie zanieczyszczony nieprzereagowanym trisilanolem POSS. Ze względu na trudności w usunięciu nieprzereagowanego trisilanolu POSS 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 rozdzielenia z zastosowaniem różnych ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

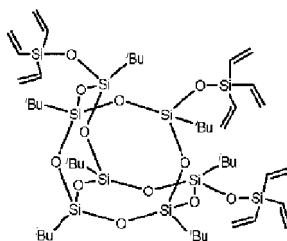
Przedstawiona katalityczna metoda otrzymywania nowych trójpodstawionych trisiloksysiloksysilseskwioxanów w reakcji O-sililowania silseskwioxanu posiadającego 3 grupy Si-OH o strukturze niecałkowicie skondensowanej, otwartej klatki za pomocą 2-metyloallilosilanów jako odczynników sililujących w obecności triflatu 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 82–98%,
- 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,
- umożliwia wprowadzania podstawników z grupami funkcyjnymi, np. grupy winylowe.

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).

Przykład 1



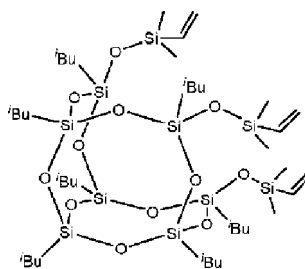
Do kolby zawierającej mieszaninę magnetyczną dodano 0,200 g heptaizobutylo trisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,249 g trivinyl(2-metyloallilo)silanu ($1,52 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,92 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($1,0 \times 10^{-5}$ 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 tris(trivinyllosiloksy)hepta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 96%.

¹NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,72–0,90 (m, 14H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,03–1,20 (m, 42H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 2,04–2,17 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 6,05 (dd, 9H, $J=20,2$; 4,2 Hz, CH=CH₂); 6,13 (dd, 9H, $J=14,9$; 4,2 Hz, CH=CH₂); 6,36 (dd, 9H, $J=20,2$; 14,9 Hz, CH=CH₂).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 22,6; 23,3; 24,0; 24,1; 24,2; 25,3; 25,5; 25,9; 26,0; 135,1; 135,2.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -25,5; -66,9; -67,3; -67,7.

Przykład 2



Do kolby zawierającej mieszaninę magnetyczną dodano 0,200 g heptaizobutylo trisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,213 g dimetylowinyl(2-metyloallilo)silanu ($1,52 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,92 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($1,0 \times 10^{-5}$ 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 tris(dimetylowinyllosiloksy)hepta(izobutylo) – silseskwioksan z wydajnością 94%.

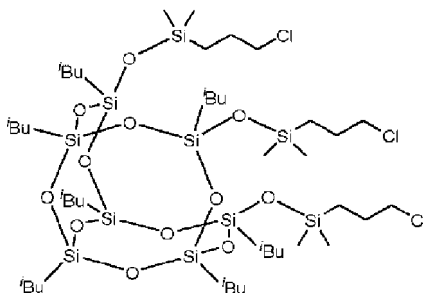
¹NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,43 (s, 18H, SiCH₃); 0,81–0,92 (m, 14H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,09–1,18 (m, 42H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 2,01–2,18 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 5,91 (dd, 3H, *J*=20,4; 3,8 Hz, CH=CH₂); 6,02 (dd, 3H, *J*=14,9; 3,8 Hz, CH=CH₂); 6,36 (dd, 3H, *J*=20,4; 14,9 Hz, CH=CH₂).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,4; 22,6; 24,0; 24,1; 24,2; 25,3; 25,5; 25,8; 26,0; 132,0; 139,0.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -2,3; -66,9; -67,5; -67,8.

MS (EI) *m/z* (rel. int.): 1042 (10%, M⁺), 990 (15), 987 (30), 886 (2), 875 (20), 821 (2), 745 (15), 675 (5), 578 (2), 491 (2), 423 (2), 309 (2), 231 (2), 157 (20), 133 (35), 131 (50), 74 (5), 59 (100), 57 (20).

Przykład 3



Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutylo trisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,290 g [(3-chloropropyl)dimetylo](2-metyloallilo)silanu $1,52 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq, oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,92 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($1,0 \times 10^{-5}$ 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 silylującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji tris[(3-chloropropyl)dimetylosiloksyl]hepta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 82%.

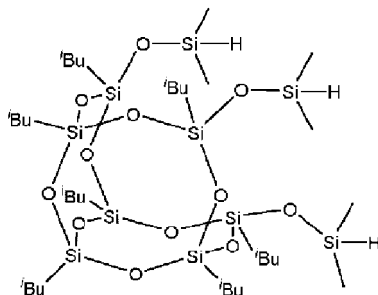
¹NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,28 (s, 18H, SiCH₃); 0,64–0,69 (m, 6H, SiCH₂); 0,83 (d, 14H, *J*=7,0 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,09 (d, 42H, *J*=6,6 Hz; SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,74–1,86 (m, 6H, CH₂); 1,98–2,11 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 3,32 (t, 6H, *J*=6,9 Hz, CH₂Cl).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,2; 15,7; 22,5; 23,9; 24,1; 24,2; 25,2; 25,5; 25,8; 25,9; 27,0; 47,4

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 9,0; -66,9; -67,2; -67,6.

MS (EI) *m/z* (rel. int.): 1013 (5%), 862 (5), 723 (2), 558 (2), 387 (2), 303 (2), 233 (2), 155 (5), 136 (25), 135 (100), 93 (45), 74 (5), 59 (20), 42 (60).

Przykład 4



Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutylo trisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,173 g dimetylo(2-metyloallilo)silanu ($1,52 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,92 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($1,0 \times 10^{-5}$ 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 po-

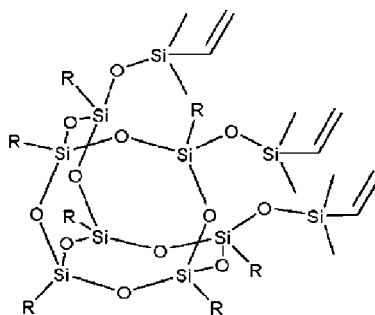
zostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji tris(dimetylosiloksy)hepta(izobutylo)silsekwioksan z wydajnością 96%.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,40 (s, 18H, SiCH₃); 0,83 (d, 14H, J=7,0 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 1,09 (d, 42H, J=6,6 Hz, SiCH₂CH(CH₃)₂); 2,00–2,19 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)₂); 5,15 (s, 3H, SiH).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,6; 22,6; 23,8; 24,1; 24,2; 24,9; 25,5; 25,8; 25,9.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -5,2; -66,7; -67,5; -67,7.

Przykład 5



R=i-octyl

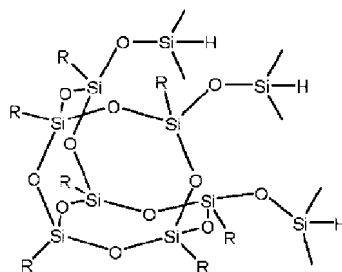
Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,250 g heptaizooktylo trisilanolu POSS ($2,11 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,178 g dimetylowinylo(2-metyloallilo)silanu ($1,27 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,15 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($8,44 \times 10^{-6}$ 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 tris(dimetylowinylosiloksy)hepta(izooktylo) – silsekwioksan z wydajnością 94%.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,43 (s, 18H, SiCH₃); 0,78–0,95 (m, 14H, SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃); 1,03 (s, 63H, SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃); 1,25 (d, 21H, J=6,5 Hz, SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃); 1,35–1,49 (m, 14H, SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃); 2,02–2,15 (m, 7H, SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃); 5,92 (dd, 3H, J=20,2; 3,8 Hz, CH=CH₂); 6,06 (dd, 3H, J=15,0; 3,8 Hz, CH=CH₂); 6,38 (dd, 3H, J=20,2; 15,0 Hz, CH=CH₂).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0,6; 25,4; 25,9; 26,6; 30,2; 31,1; 55,1; 132,0; 139,0.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = -21,9; -67,1; -67,9.

Przykład 6



R=i-octyl

Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,250 g heptaizooktylo trisilanolu POSS ($2,11 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,145 g dimetylo(2-metyloallilo)silanu ($1,27 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,15 \times 10^{-3}$ g Sc(OTf)₃ ($8,44 \times 10^{-6}$ 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 silylującego – 2-metyloallosilanu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji tris(dimetylosiloksy)hepta(izobutylo)silsekwioksan z wydajnością 98%.

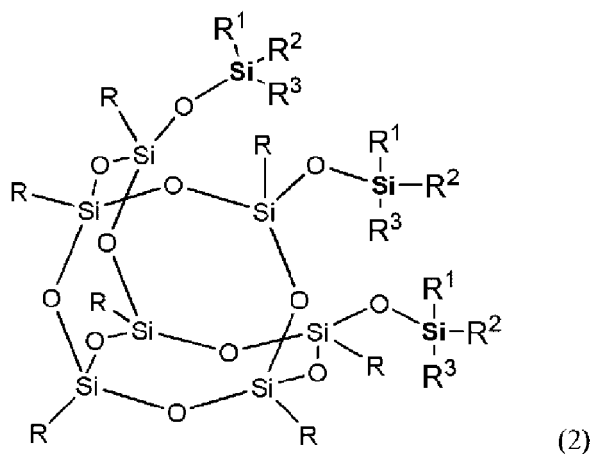
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,42 (s, 18H, SiCH_3); 0,78–0,96 (m, 14H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,03 (s, 63H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,20–1,26 (m, 21H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,35–1,53 (m, 14H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,03–2,17 (m, 7H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 5,17 (s, 3H, SiH).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1,1; 25,3; 25,4; 25,9; 30,2; 31,1; 55,0.

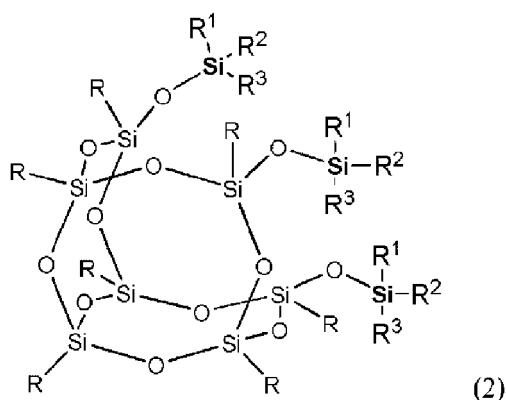
$^{29}\text{Si NMR}$ (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -5,3; -66,9; -67,7.

Zastrzeżenia patentowe

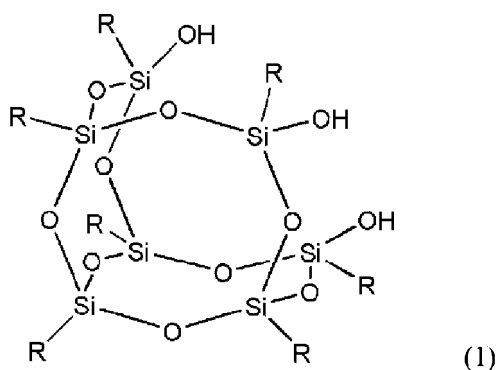
1. Nowe trójpodstawione trisiloksysilsekwioksany o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



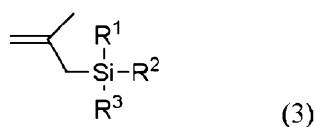
- R są równe i oznaczają izobutyl lub izooktyl
 - gdy R oznacza izobutyl, R^1 , R^2 , R^3 są równe lub różne i oznaczają:
 - gdy R^1 , R^2 , R^3 są równe i oznaczają grupę $\text{CH}=\text{CH}_2$
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$ lub $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr, wówczas trzeci oznacza: H.
 - gdy R oznacza izooktyl, R^1 , R^2 , R^3 są różne i oznaczają:
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr, wówczas trzeci oznacza: H.
2. Sposób otrzymywania trójpodstawionych trisiloksysilsekwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



- R są równe i oznaczają grupę alkilową zawierającą od 2 do 8 atomów węgla.
 - R¹, R², R³ są równe lub różne i oznaczają:
 - gdy R¹, R², R³ są równe, wówczas oznaczają grupę CH=CH₂
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me wówczas trzeci oznacza: H lub CH=CH₂ lub (CH₂)₃Cl
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają *i*Pr, wówczas trzeci oznacza: H
- znamienny tym**, że polega na reakcji trisilanol POSS o wzorze ogólnym 1



gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową zawierającą od 2 do 8 atomów węgla z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3



gdzie R¹, R², R³ 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 zastr. 2, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości nie mniejszej niż 2% względem trisilanol POSS.
4. Sposób według zastr. 2 albo 3, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu skandu (III).
5. Sposób według zastr. 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 zastr. 5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w toluenie.