

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237475**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421843**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(51) Int. Cl.

C07F 7/30 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

(54)

Nowy sposób otrzymywania gernasilseskwioksanów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2021 WUP 08/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOANNA KAŻMIERCZAK, Stęszew, PL
GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 237475 B1

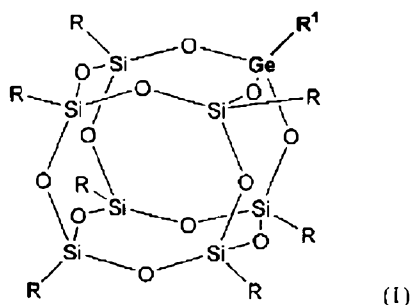
Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania gernasilsekwioksanów z atomem Ge wbudowanym w naroże klatki POSS.

Poliedryczne oligomeryczne silsekwioksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej regularnej strukturze klatki. Także heterosilsekwioksany 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, w który wbudowany jest heteroatom oraz różnego rodzaju podstawników organicznych R przyłączonych do naroży.

Szerokie zastosowanie w chemii materiałowej znajdują gernasilsekwioksany posiadające atom Ge wbudowany w naroże klatki.

Znane są gernasilsekwioksany o wzorze 1 z atomem Ge wbudowanym w naroże POSS:



gdzie

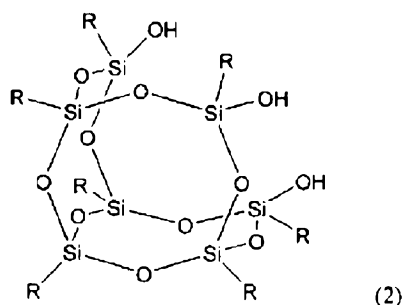
- R oznacza etyl lub izobutyl lub cykloheksyl lub cyklopentyl lub fenyl
- R¹ oznacza metyl lub etyl lub CH=CH₂ lub CH=CHAr.

Silsekwioksany z wbudowanym atomem Ge w narożu są bardziej stabilne termicznie, posiadają lepsze właściwości fizyczne, optyczne i mechaniczne niż niesfunkcjonalizowane POSS.

Ze względu na swoją hybrydową strukturę, nanometryczne rozmiary i obecność atomu Ge pochodne te mogą być kompatybilne z szeroką gamą polimerów organicznych i stosowane w syntezie nanokompozytów (*ang.* POSS-polymer nanocomposites). Nanokompozyty na bazie silsekwioksanów posiadają lepsze właściwości mechaniczne i termicznych niż niezmodyfikowane polimery, dzięki temu znajdują szereg zastosowań m.in. w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych, izolatorów oraz molekularnych i makromolekularnych związków hybrydowych.

Gernasilsekwioksany z atomem Ge w narożu klatki są grupą germano-funkcjonalizowanych układów krzemoorganicznych – gernasilsekwioksanów posiadających wbudowany atom Ge w narożu klatki POSS. Związki te wykazują potencjał aplikacyjny i znajdują zastosowanie w chemii materiałowej w syntezie nowych germano-funkcjonalizowanych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach.

Znany jest sposób wytwarzania gernasilsekwioksanów o wzorze ogólnym 1 w reakcji niecałkowicie domkniętej cząsteczki trisilanol POSS o wzorze 2:



gdzie R są równe i oznaczają izobutyl lub izooktyl

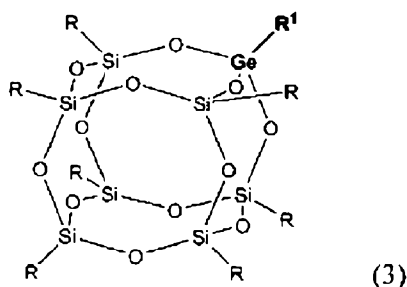
z organotrichlorogermananami, produktem reakcji jest silseskwioxsan o w pełni skondensowanej klatce, z wbudowanym w jedno naroże atomem Ge do którego przyłączony jest podstawnik (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chemical Reviews, 2010, 110, strony 2086–20883). Jednak użycie wrażliwych na wilgoć i reaktywnych organotrichlorogermananów uniemożliwia wprowadzenie reaktywnych grup funkcyjnych z dobrą wydajnością i selektywnością ze względu na wydzielający się w tej reakcji reaktywny produkt uboczny HCl reagujący z wiązaniami wielokrotnymi, dlatego metoda wymaga użycia amin w celu wiązania i neutralizacji HCl. Ponadto, substraty – chlorogermanany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Niewielkie wydajności i brak selektywności liczne produkty uboczne, m.in. produkty homokondensacji substratów sprawiają, że metoda ta jest mało przydatna w produkcji przemysłowej.

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, Organometallics, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-germylowanie silanoli R_3SiOH gdzie R oznacza prostą grupę alkilową za pomocą 2-metyloallilogermananów w obecności $Sc(OTf)_3$, trifluorometanosulfonianu skandu(III), tzn. ze związku R_3SiOH otrzymuje się związek o wzorze $R_3SiO-GeR'_3$ z podstawnikiem germoksylowym w miejscu grupy OH. Metoda jednak ogranicza się do wprowadzania grup GeR'_3 zawierających proste podstawniki alkilowe (grupy etylowe), bez zawady sterycznej, inertne i nierozgałęzione. Ponadto, metoda również 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. Zatem metoda ogranicza się do syntezy związków z prostymi podstawnikami.

W publikacji ujawniono także reakcję sprzęgania silanoli i silanodioli (związków zawierających grupy Si-OH) podstawionych prostą, inertną grupą z 2-metyloallilosilanami w obecności $Sc(OTf)_3$, trifluorometanosulfonianu skandu (III) jak katalizatora. Metoda ogranicza się jedynie do sprzęgania silanoli i silanodioli z prostymi i nierozbudowanymi podstawnikami, gdzie do atomu Si przyłączone są inertne grupy alkilowe i grupa Si-OH nie jest sterycznie zablokowana. Silseskwioxsany niecałkowicie skondensowane posiadają grupę Si-OH, ale atom krzemu grupy silanolowej sąsiaduje z trzema atomami tlenu w klatce. W publikacji opisano również reakcję sprzęgania silanodioli z bis(2-metyloallilo)silanami czyli związkami z dwiema grupami 2-metyloallilowymi. W wyniku reakcji odczynnik sililujący przyłączył się do jednej grupy Si-OH w efekcie uzyskano produkt liniowy. Rozpuszczalnikiem w opisanym procesie sprzęgania silanoli z 2-metyloallilosilanami lub 2-metyloallilogermananami jest acetonitryl. W przypadku, gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu reakcję prowadzono w acetonitrylu z dodatkiem niewielkiej ilości THF, 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.

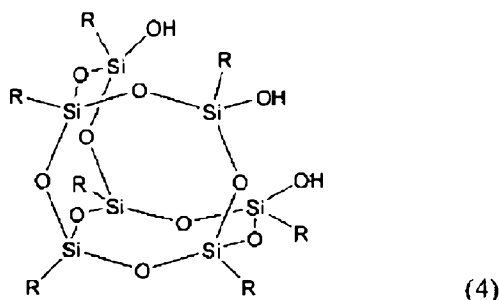
Celem wynalazku było opracowanie prostej metody syntezy germasilseskwioxsanów z atomem Ge wbudowanym w naroże klatki POSS.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania germasilseskwioxsanów o wzorze 3, w którym:

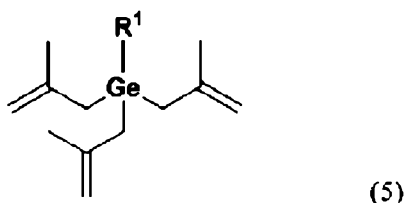


- R są równe i oznaczają etyl lub izobutyl lub izooktyl
- R' oznacza metyl lub etyl lub $CH=CH_2$.

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 3 na drodze na katalitycznej reakcji sprzęgania cząsteczki trisilanolu POSS o wzorze 4:



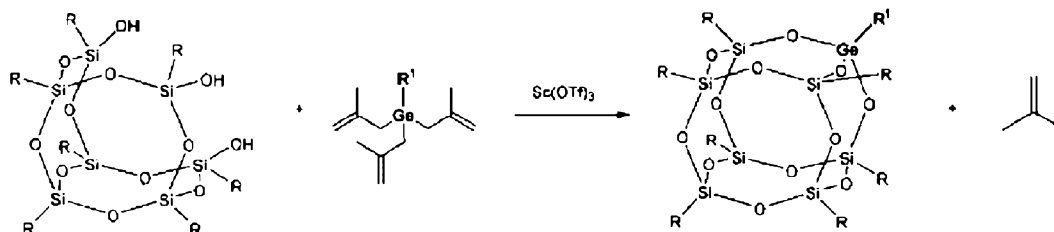
gdzie R są równe i oznaczają etyl lub izobutyl lub izooktyl z tris(2-metyloallilo)germananem o wzorze 5 jako odczynnikami germylującymi:



gdzie R¹ oznacza metyl lub etyl lub CH=CH₂ w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

Metoda polega na dobudowie naroża w niecałkowicie skondensowanych cząsteczkach trisilanolu POSS o strukturze otwartej klatki i trzech grupach Si-OH (wzór 4) na drodze katalitycznej reakcji O-germylowania grup Si-OH w cząsteczkach za pomocą tris(2-metyloallilo)germananów o wzorze 5 w obecności Sc(OTf)₃, trifluorometanosulfonianu skandu (III). Produktem reakcji jest gernasilsekwiksian o strukturze całkowicie skondensowanej klatki.

Reakcję przedstawia schemat, w którym:



R, R¹ posiadają wyżej podane znaczenie.

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 względem trisilanolu POSS o wzorze 4, najkorzystniej 4% mol. Reakcję według wynalazku prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych wybranych z grupy obejmującej benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny. Korzystne jest prowadzenie reakcji w bezwodnym toluenie. Rozpuszczalnik do syntezy musi być osuszony (np. nad sitami molekularnymi), aby pozbyć się śladów wilgoci. Jest to warunek konieczny, ponieważ katalizator z grupy triflatów jest wrażliwy na wilgoć.

Nie powinno się stosować nadmiaru trisilanolu POSS o wzorze 4, gdyż trudno oddzielić nieprereagowany silseskwiksian od produktu. W celu wbudowania atomu Ge w naroże klatki i uniknięcia produktów ubocznych korzystnie prowadzić reakcję przy stosunku stechiometrycznym 1:1 tris(2-metyloallilo)germananu do trisilanolu POSS.

W sposobie według wynalazku trisilanol POSS rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku niepolarnym aromatycznym i następnie do roztworu wprowadza się tris(2-metyloallilo)germanan, po czym dodaje się katalizator np. Sc(OTf)₃, trifluorometanosulfonianu skandu (III). Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 4% mol w stosunku do trisilanolu POSS. Mieszaninę reakcyjną miesza się korzystnie w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania. Podwyższona temperatura mogłaby wpłynąć negatywnie na trwałość związków i katalizatora. Czas trwania syntezy wynosi na ogół od 30 min

do 2 h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie produkt oddziela się od katalizatora za pomocą rozpuszczalnika z grupy: *n*-heksan, pentan, eter naftowy, który rozpuszcza produkt, a nie rozpuszcza katalizatora. Po oddzieleniu osadu katalizatora od roztworu produktu, rozpuszczalnik odparowuje się i uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni germasilsekwoksan.

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

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

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

Przedstawiona nowa katalityczna reakcja pozwala otrzymać germasilsekwoksany na drodze O-germylowania trisilanolu POSS posiadającego trzy grupy Si-OH za pomocą tris(2-metyloallilo)germananów jako odczynników germylujących w obecności triflatów.

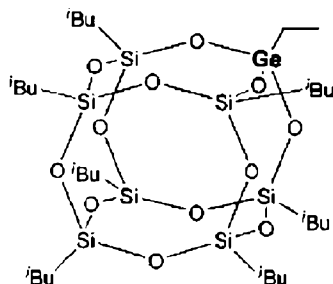
Metoda jest efektywna i można ją wykorzystać w syntezie germasilsekwoksanów, które wykazują potencjał aplikacyjny w chemii materiałowej np. w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Otrzymane tą metodą związki mogą znaleźć wiele zastosowań, 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 silsekwoksanów zawierających Ge. Polimery modyfikowane silsekwoksanami charakteryzuje stabilność termiczna i fotochemiczna, trwałość, dobre właściwości optyczne i elektryczne, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice, syntezie materiałów optycznych, izolatorów, elastomerów i matryc w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej w celu wytwarzania materiałów biomedycznych. Ze względu na swoją klatkową strukturę mogą służyć w medycynie jako nośniki leków oraz w katalizie jako nośniki katalizatorów.

Sposób według wynalazku posiada szereg zalet:

- zachodzi w łagodnych warunkach – w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania
- krótki czas reakcji – 2 h
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 87–93%
- w wyniku reakcji nie powstają szkodliwe produkty uboczne
- reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten – obojętna olefina, łatwa do usunięcia.
- wymagana jest niewielka ilość katalizatora – 2% mol.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich wariantów struktury związków o wzorze 3. Strukturę otrzymanych związków krzemoorganicznych potwierdzono przy użyciu następujących technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300) oraz techniki EI-MS (stosując aparat 320 MS/450 GC Bruker).

Przykład 1



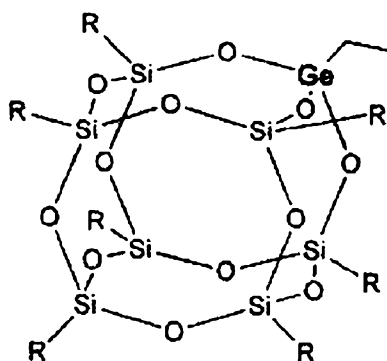
Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutyli trisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,068 g tris(2-metyloallilo)etylogermananu ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,98 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, trifluorometanosulfonianu skandu (III) ($1,0 \times 10^{-5}$ 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 uzyskano produkt reakcji gernasilseskwioksan z wydajnością 93%.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,85 (d, 14H, $J = 7,0$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,02 (q, 2H, GeCH_2); 1,06-1,12 (m, 45H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3$), 2,03-2,15 (m, 7H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 6,3; 9,5; 22,8; 22,9; 23,3; 24,1; 24,2; 25,6; 25,7.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -65,8; -67,9.

Przykład 2



$\text{R} = i\text{-oktyl}$

Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,275 g heptaizooktyli trisilanolu POSS ($2,32 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), 0,062 g tris(2-metyloallilo)etylogermananu ($2,32 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,57 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, trifluorometanosulfonianu skandu (III) ($9,28 \times 10^{-6}$ 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 uzyskano produkt reakcji gernasilseskwioksan z wydajnością 87%.

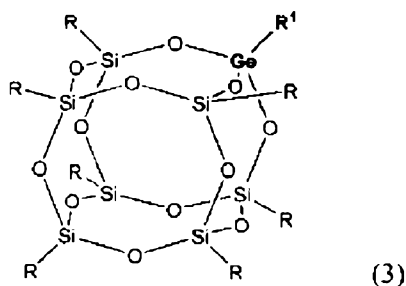
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,78-0,93 (m, 16H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, GeCH_2); 1,00 (s, 63H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,22 (t, 3H, GeCH_2CH_3); 1,24 (d, 21H, $J = 6,5$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,42-1,51 (m, 14H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,00-2,19 (m, 7H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 6,4; 9,6; 24,1; 24,4; 25,2; 25,8; 30,1; 31,0; 54,0.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -66,0; -68,2.

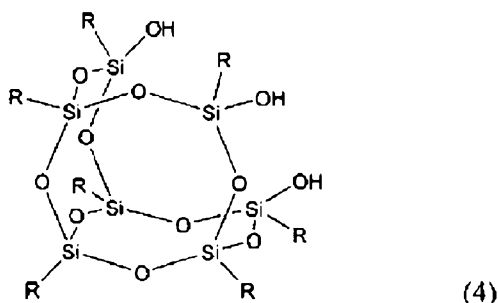
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania germasilsekwioxsanów o wzorze 3, w którym:

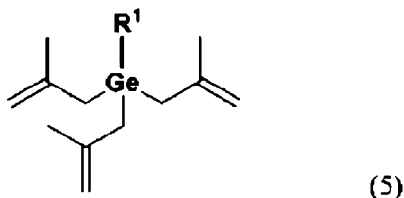


- R są równe i oznaczają etyl lub izobutyl lub izooktyl
- R¹ oznacza metyl lub etyl lub CH=CH₂.

znamienny tym, że polega na reakcji trisilanolu POSS o wzorze 4:



gdzie R są równe i oznaczają etyl lub izobutyl lub izooktyl z tris(2-metyloallilo)germananami o wzorze 5 jako odczynnikami germylującymi:



gdzie R¹ oznacza metyl lub etyl lub CH=CH₂ w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości nie mniejszej niż 2% względem trisilanolu POSS o wzorze 4.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu skandu (III).
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych wybranych z grupy obejmującej benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w toluenie.