

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235934**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415876**

(22) Data zgłoszenia: **22.01.2016**

(51) Int.Cl.
C07F 5/05 (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01)
B32B 18/00 (2006.01)

(54)

Nowy diwinylodiborasilseskwioksan i sposób jego otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.07.2017 BUP 16/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JĘDRZEJ WALKOWIAK, Poznań, PL
ADRIAN FRANCZYK, Kutno, PL
BOGDAN MARCINIEC, Swarzędz, PL
JAKUB SZYLING, Włocławek, PL

PL 235934 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy diwinylodiborasilsekwioxsan o wzorze 1 oraz sposób jego otrzymywania.

Znany jest sposób otrzymywania silsekwioxsanów zawierających atom boru w swojej strukturze na drodze kondensacji w temperaturze pokojowej trisilanolu [(c-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃] (gdzie c-C₆H₁₁ oznacza grupę cykloheksylową) z triodkiem boru (B₃) w benzenie, w obecności trietyloaminy, jako akceptora wydzielającego się HI (F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1992, 5100–5105). W wyniku reakcji otrzymano układ [(c-C₆H₁₁)₇Si₇O₁₂]₂B₂, składający się z dwóch cząsteczek trisilanolu, w których atomy wodoru zostały zastąpione atomem boru, przyjmującego pozycję planarną, tak aby zmaksymalizować π-oddziaływanie z przyległymi atomami tlenu i atom ten pełni rolę łącznika pomiędzy dwoma cząsteczkami silsekwioxsanu. Otrzymany związek nie posiada jednak żadnej organicznej grupy funkcyjnej przyłączonej do atomu boru, co uniemożliwia dalszą modyfikację tego związku na drodze reakcji chemicznych.

Z publikacji (R. A. Metcalfe, D. J. Kreller, J. Tian, H. Kim, N. I. Taylor, J. F. Corrigan, S. Collins, *Organometallics* 2005, 21, 1719–1726) znany jest niecałkowicie skondensowany silsekwioxsan [(c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OBR₂)₃] (gdzie c-C₅H₉ oznacza grupę cyklopentylową, natomiast R = C₆F₅), posiadający w łańcuchach bocznych grupy borylowe połączone ze szkieletem silsekwioxsanu wiązaniem Si-O-B. Otrzymuje się go w reakcji kondensacji trisilanolu [(c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃] z trzema ekwiwalentami (C₆F₅)₂BH lub (C₆F₅)₂BCl w toluenie. Produkt ten wykorzystuje się jako ligand – model krzemionki – w syntezie katalizatora cyrkonowego stosowanego w polimeryzacji olefin. Związek [(c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OBR₂)₃], posiadający atomy boru w łańcuchu bocznym, przyłączonym do struktury silsekwioxsanu w formie wiązania B-O-Si, charakteryzuje się niską stabilnością chemiczną i termiczną.

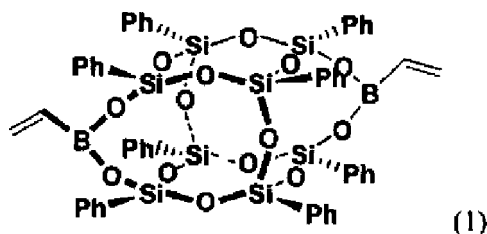
Silsekwioxsany, posiadają dobrze zdefiniowaną, nanometryczną wielkość, a dodatkowo obecność reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia ich chemiczną modyfikację prowadzącą do otrzymania nasyconych lub nienasyconych mało- lub wielkocząsteczkowych produktów.

Szczególnym przypadkiem dobrze zdefiniowanych silsekwioxsanów są dwupoziomowe układy (double-decker), które oprócz tradycyjnych połączeń Si-O-Si i niereaktywnych podstawników np. fenylowych, w dwóch przeciwległych narożach posiadają reaktywne grupy funkcyjne umożliwiające, w zależności od zastosowanego drugiego substratu, jak i rodzaju katalitycznej bądź niekatalitycznej przemiany (kondensacja, hydrosyfilowanie, sprzęganie) uzyskać mało- i wielkocząsteczkowe hybrydowe (nieorganiczno-organiczne) produkty, o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych, stosowane są w nowoczesnych materiałach dla optyki i elektroniki.

Wprowadzenie heteroatomów w strukturę silsekwioxsanu dodatkowo wpływa na zmianę właściwości tych związków. Modyfikacja silsekwioxsanów atomami boru, ze względu na obecność wiązań B-O-Si może znaleźć zastosowanie w wielu materiałach np. ceramicznych, wyraźnie wpływając na ich właściwości mechaniczne i termiczne.

Celem wynalazku było opracowanie nowego heterosilsekwioxsanu typu double-decker, zawierającego atomy boru, nadającego się do dalszej modyfikacji chemicznej.

Przedmiotem wynalazku jest nowy diwinylodiborasilsekwioxsan o wzorze 1.



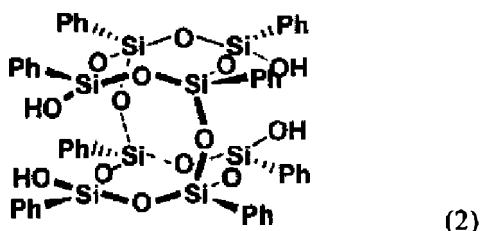
zwany zwyczajowo [9,19-dibora]-[9,19-diwinyl]-1,3,5,7,11,13,15,17-okta(fenyl)pentacyklo-[11,7,1,1,3,11,15,17,17,15]dekasiloksanem, dalej nazywany diwinylodiborasilsekwioxsanem.

Diwinylodiborasilsekwioxsan stanowi pierwszy przykład funkcjonalizowanego, dwupoziomego (ang. double-decker) heterosilsekwioxsanu posiadającego w narożach, w pozycjach 9 i 19, atom boru połączony z grupą winylową, potencjalnie umożliwiającą jego dalszą modyfikację na drodze

szeregu procesów chemicznych; katalitycznych i niekatalitycznych, prowadzących w zależności od zastosowanego drugiego substratu i/lub katalizatora do produktów mało- lub wielkocząsteczkowych.

W drugim aspekcie wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania nowego diwinyloborasilsekwioksanu o wzorze 1.

Sposób według wynalazku otrzymywania diwinyloborasilsekwioksanu o wzorze 1 polega na reakcji kondensacji 1,3,5,7,9,11,14,17-oktafenylotrycyklo[7.3.3.3]oktasiloksan-5,11,14,17-tetraolu o wzorze 2 dalej zwanym tetrasilanolem



z dichlorowinyloboranem o wzorze 3,



w obecności aminy o ogólnym wzorze 4,

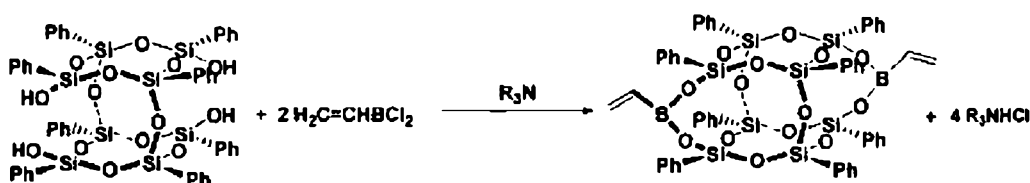


w której podstawniki R mogą być takie same lub różne i oznaczają grupę alifatyczną liniową lub rozgałęzioną zawierającą od 1 do 8 atomów węgla.

Ze względu na egzotermiczność reakcji i niską temperaturę wrzenia dichlorowinyloboranu, reakcję należy prowadzić przy intensywnym chłodzeniu zaś dichlorowinyloboran należy sukcesywnie wprowadzać do środowiska reakcji, tak, aby temperatura procesu nie przekraczała 40°C. Syntezę prowadzi się przy dowolnym stosunku molowym reagentów, ale w celu zapewnienia pełnej kondensacji należy prowadzić reakcję przy co najmniej dwukrotnym nadmiarze dichlorowinyloboranu w stosunku do tetrasilanolu korzystnie przy 2–10 krotnym nadmiarze, najkorzystniej przy 2,5–4 krotnym nadmiarze.

Odpowiedni nadmiar dichlorowinyloboranu w stosunku do tetrasilanolu, zapewnia kondensację związku o wzorze 2 i wprowadzenie dwóch grup winyloborylowych w strukturę związku.

Syntezę zgodnie z wynalazkiem prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym pozbawionym wody i odtlenionym, w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze nie wyższej niż 40°C, korzystnie w temperaturze 25°C, przez 3–48 godz., korzystnie przez 18–24 godz. Poniżej przedstawiono schemat reakcji.



Schemat 1

Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku, wybranym z grupy: węglowodory alifatyczne o łańcuchu zawierającym od 5 do 9 atomów węgla, węglowodory aromatyczne, cykloheksan, tetrahydrofuran, dioksan lub ich mieszaniny. Korzystnie reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku wybranym z grupy: toluen, węglowodory alifatyczne o łańcuchu zawierającym od 5 do 9 atomów węgla lub ich mieszaniny.

nach. Najkorzystniejsze jest prowadzenie reakcji w mieszaninie rozpuszczalników toluen/oktan lub toluen/heksan korzystnie w proporcjach od 1/1 do 3/1.

Sposób według wynalazku umożliwia syntezę diwinyloborasilsekwioksanu o wzorze 1 przy całkowitej konwersji tetrasilanolu. Wydajność surowego produktu wynosiła nie mniej niż 87% wydajności teoretycznej.

Związek według wynalazku jest borasilsekwioksanem z atomami boru w przeciwległych narożach związku o budowie klatkowej zawierającym reaktywne grupy winylowe w pozycjach 9 oraz 19. Obecność grup winylowych w narożach związku umożliwia jego modyfikację na drodze szerokiej palety katalitycznych procesów chemicznych prowadzących, w zależności od zastosowanych reagentów do otrzymania produktów mało- lub wielkocząsteczkowych. Takie układy hybrydowe zawierające jednocześnie wiązania B-O-Si, które wpływają na właściwości mechaniczne i termiczne, a także podnoszą odporność tych związków na wysokie temperatury, a ponadto grupy organiczne przy atomach krzemu, tworzą klasę związków o bardzo dobrym powinowactwie zarówno do układów organicznych, jak i nieorganicznych umożliwiając stosowanie ich także jako modyfikatorów osnów polimerowych i nanonapełniaczy.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które obrazują sposób otrzymywania związku według wynalazku w różnych środowiskach i warunkach syntezy, przy czym wszystkie dotyczą tego samego sposobu syntezy i nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków stosowania sposobu syntezy według wynalazku. Strukturę otrzymanego diwinyloborasilsekwioksanu potwierdzono przy użyciu technik spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), widm ^1H , ^{13}C , ^{11}B i ^{29}Si NMR.

Przykład I

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i trietyloaminę (2,1 g, 20,55 mmol). Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkrapiano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL oktanu w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C , a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (25°C). Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielenia produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilsekwioksan z wydajnością surową 92%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność, pozwoliło uzyskać 4,37 g produktu z wydajnością 83% czystego produktu.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 5.54 (dd, 1H, $J(\text{H,H}) = 19.3, 13.1$ Hz.), 5.82 (dd, 1H, $J(\text{H,H}) = 13.1, 4.1$ Hz), 6.11 (dd, 1H, $J(\text{H,H}) = 19.3, 4.1$ Hz.), 7.1–7.72 (m, 40H, C_6H_5).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 127.87, 128.03, 130.70, 130.79, 131.30, 134.22, 134.28, 138.55 (C_6H_5 , $\text{HC}=\text{C}$)

^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): -78.93 (4Si, Q^3), -79.33 (4Si, Q^3).

Przykład II

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i tri(izo-propylo)aminę (2,86 g, 20,55 mmol).

Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkrapiano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL oktanu, w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C , a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (25°C). Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielenia produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilsekwioksan z wydajnością surową 89%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność, pozwoliło, uzyskać 4.21 g produktu z wydajnością 79% czystego produktu. Wynik analizy identyfikacyjnej był identyczny jak w przykładzie I.

Przykład III

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i tributylloaminę (3,81 g, 20,55 mmol). Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkrapiano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL oktanu

w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C, a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (25°C). Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielania produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilseskwioxsan z wydajnością surową 87%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność, pozwoliło uzyskać 3,94 g produktu z wydajnością 74% czystego produktu. Wynik analizy identyfikacyjnej był identyczny jak w przykładzie I.

Przykład IV

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i trietyloaminę (2,1 g, 20,55 mmol). Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkraplano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL heksanu, w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C, a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (25°C). Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielania produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilseskwioxsan z wydajnością surową 90%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność pozwoliło uzyskać produkt z wydajnością 80% czystego produktu. Wynik analizy identyfikacyjnej był identyczny jak w przykładzie I.

Przykład V

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i trietyloaminę (2,1 g, 20,55 mmol). Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkraplano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL oktanu w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C, a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (25°C). Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielania produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilseskwioxsan z wydajnością surową 92%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność, pozwoliło uzyskać 4,37 g produktu z wydajnością 83% czystego produktu. Wynik analizy identyfikacyjnej był identyczny jak w przykładzie I.

Przykład VI

W reaktorze o pojemności 500 mL, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 5 g (4,67 mmol) tetrasilanolu, a następnie kolejno 150 mL toluenu i trietyloaminę (2,1 g, 20,55 mmol). Do tak przygotowanej zawiesiny tetrasilanolu wkraplano roztwór 1,27 g (11,68 mmol) dichlorowinyloboranu w 100 mL oktanu w czasie około 30 minut uważając, aby temperatura procesu nie przekroczyła 40°C, a następnie reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 40°C. Konwersja tetrasilanolu wyniosła 100%. W celu rozdzielania produktu od chlorowodoru aminy, roztwór przesączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik uzyskując diwinyloborasilseskwioxsan z wydajnością surową 89%. Dalsze oczyszczanie produktu od pozostałości dichlorowinyloboranu, a także aminy na drodze przemycania rozpuszczalnikami – pentanem, heksanem, w których to produkt miał znikomą rozpuszczalność, pozwoliło uzyskać 4,10 g produktu z wydajnością 77% czystego produktu. Wynik analizy identyfikacyjnej był identyczny jak w przykładzie I.

Przykład VII

W reaktorze o pojemności 500 mL zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką do wprowadzania argonu i mieszadło, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 25 g (0,25 mol) metakrylanu metylu, a następnie kolejno 250 mL suchego, odtlenionego toluenu oraz 0,57 g (0,0005 mol) diwinyloborasilseskwioxsanu. Mieszaninę mieszano w atmosferze argonu przez godzinę. Następnie dodano 0,082 g (0,0005 mol) azobis(izobutyronitrylu) (AIBN). Układ ogrzano do temperatury 60°C i mieszano, aż do uzyskania żelu/lub przez 5 godzin. Reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 150 mL metanolu w celu odmycia nieprzereagowanego monomeru. Uzyskany w ten sposób polimer przesączono na lejku ze spiekami i przemyto trzykrotnie 100 mL metanolu. Otrzymany polimer suszo-

no pod próżnią przez 24 godziny. W rezultacie otrzymano 15,5 g polimeru, z wydajnością 60%. Badania termogravimetryczne w atmosferze azotu wykazały, iż otrzymany polimer charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną od liniowego poli(metakrylanu metylu). 5% ubytek masy ($T_{5\%}$) badany w atmosferze azotu, w przypadku uzyskanego powyżej polimeru był obserwowany w temperaturze 232°C, a dla referencyjnego liniowego polimetakrylanu metylu) w 220°C.

W tabeli przedstawiono wyniki zastosowania diwinylobenzenu DVB jako dodatek do polimeru PMMA, widać wyraźnie, że diwinyloborasilseskwioksan ma zdecydowanie lepsze właściwości jak chodzi o podwyższenie stabilności termicznej, a przy tym stosowany może być w zdecydowanie mniejszej ilości.

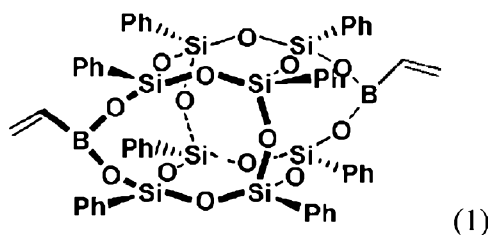
T a b e l a

Onset temperatures of degradation (5 and 10%) and char formation of methyl methacrylate-divinylbenzene cross-linked polymers

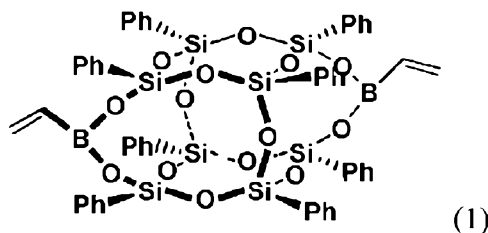
MMA:DVB	Ar			Air		
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Char _{100°C} (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Char _{100°C} (%)
PMMA	162	203	0	161	201	0
90:10	214	266	2	202	252	6
80:20	242	285	5	219	273	11
70:30	241	303	9	254	302	19
60:40	294	341	14	256	318	25

Zastrzeżenia patentowe

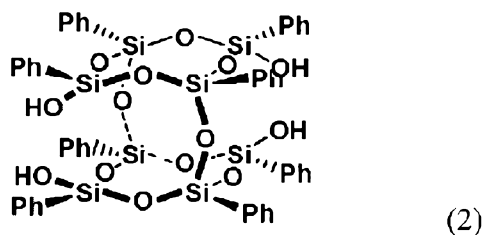
1. Diwinyloborasilseskwioksan o wzorze 1



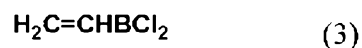
2. Sposób otrzymywania diwinyloborasilseskwioksanu o wzorze 1



znamienny tym, że na reakcji kondensacji 1,3,5,7,9,11,14,17-oktafenylotrycyklo[7.3.3.3]oktasiloksan-5,11,14,17-tetraolu o wzorze 2



z dichlorowinyloboranem o wzorze 3,



w obecności aminy o ogólnym wzorze 4,



w której podstawniki R mogą być takie same lub różne i oznaczają grupę alifatyczną liniową lub rozgałęzioną zawierającą od 1 do 8 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku wybranym z grupy: węglowodory alifatyczne o łańcuchu zawierającym od 5 do 9 atomów węgla, węglowodory aromatyczne, cykloheksan, tetrahydrofuran, dioksan lub ich mieszaniny.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w mieszaninie rozpuszczalników toluen/oktan lub toluen/heksan korzystnie w proporcjach od 1/1 do 3/1.