



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 719**

(51) Int. Cl.:

C07F 7/08 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

C08G 77/04 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00952570 .0**

(86) Fecha de presentación : **03.08.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1208105**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **29.05.2002**

(54)

Título: **Procedimiento para la formación de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos.**

(30)

Prioridad: **04.08.1999 US 147435 P**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

(73)

Titular/es: **Hybrid Plastics**
18237 Mount Baldy Circle
Fountain Valley, California 92708-6117, US

(72)

Inventor/es: **Lichtenhan, Joseph, D.;**
Schwab, Joseph, J.;
Reinerth, William;
Carr, Michael, J.;
An, Yi-Zhong;
Feher, Frank, J.;
Terroba, Rachel y
Qibo, Liu

(74)

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 273 719 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la formación de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos.

5 Antecedentes de la invención

Esta descripción describe métodos que posibilitan la manipulación selectiva de las estructuras de silicio-oxígeno en las moléculas en forma de celda de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS). Se desea manipular selectivamente las estructuras de los compuestos de POSS porque son útiles como especies químicas que pueden convertirse más o incorporarse a una amplia variedad de materias primas útiles para la preparación de soportes de catalizadores, monómeros, polímeros, y como formas solubilizadas de sílice que se pueden usar para sustituir sílices expuestas a vapores o precipitadas o en aplicaciones biológicas, y para la modificación de superficies. Cuando están incorporados a un material polimérico, los POSS pueden impartir nuevas y mejoradas propiedades térmicas, mecánicas y físicas a los materiales poliméricos comunes.

Se puede preparar una diversidad de estructuras de POSS en cantidades sintéticamente útiles mediante la condensación hidrolítica de alquil- o aril-triclorosilanos. En la mayoría de los casos, sin embargo, las reacciones de condensación hidrolítica de monómeros de organosilicio trifuncionales proporcionan resinas poliméricas complejas y moléculas de POSS que no son adecuadas para usarlas en reacciones de polimerización o de formación de injertos porque no poseen el grado o tipo deseado de funcionalidad reactiva. En vista del hecho de que se pueden preparar muchas resinas de silsesquioxano $[\text{RSiO}_{1.5}]_{\infty}$ estructuralmente bien definidas y de moléculas de POSS de la fórmula homoléptica $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$ (donde R incluye, pero no se limita a, grupos alifáticos, aromáticos, olefínicos o alcoxilo y $n = 4-14$), con rendimientos de buenos a excelentes, a partir de monómeros de organosilicio que se pueden conseguir fácilmente, hay enormes incentivos para desarrollar una metodología capaz de convertir estas especies de POSS en sistemas que llevan funcionalidades que son más deseables para la polimerización, formación de injertos, catálisis, o compatibilización con resinas orgánicas comunes. Ejemplos de tales funcionalidades deseables incluyen, pero no se limitan a: silanos, sililhaluros, silanoles, sililaminas, organohaluros, alcoholes, alcóxidos, aminas, cianatos, nitrilos, olefinas, epóxidos, organoácidos, ésteres, y olefinas deformadas.

La técnica anterior en el campo de los silsesquioxanos ha mostrado procedimientos para la manipulación química de las funcionalidades orgánicas (sustituyentes indicados por R) contenidas en las estructuras de silicio-oxígeno de los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos. Aunque estos métodos son muy útiles para variar la funcionalidad orgánica (sustituyentes) contenida en las moléculas de POSS, no siempre es posible elaborarlos a bajo coste ni hacer que ofrezcan la capacidad de dividir y/o manipular selectivamente las estructuras de silicio-oxígeno de tales compuestos. Por eso, estos métodos no son de utilidad para transformar la multitud de silanos, silicatos, polisilsesquioxano (conocidos como resinas-T o siloxanos tipo-T) o sistemas de POSS, que se pueden conseguir fácilmente y a bajo coste.

La técnica anterior ha registrado que se podían usar bases (por ejemplo, NaOH, KOH, etc.) tanto para catalizar la polimerización del POSS en resinas ligeramente reticuladas o para convertir las resinas de polisilsesquioxano seleccionadas en estructuras homolépticas poliédricas de silsesquioxano oligomérico. Marsmann y colaboradores han mostrado más recientemente que se puede usar una diversidad de bases para redistribuir las celdas homolépticas de POSS más pequeñas en celdas homolépticas de tamaño más grande. (Marsmann, H.C. y Rikowski, E., Polyhedron, 1997, 16, 3357-3361). Aunque en la bibliografía hay precedentes para el tratamiento de silsesquioxanos y sistemas de POSS con una base, la técnica anterior no permite la manipulación selectiva de las estructuras de silicio-oxígeno y la posterior producción controlada de fragmentos de POSS, nanoestructuras homolépticas de POSS, nanoestructuras heterolépticas de POSS y nanoestructuras heterolépticas de POSS funcionalizado. Además, la técnica anterior no proporciona métodos para producir sistemas de POSS adecuados para su funcionalización y las posteriores reacciones de polimerización o de formación de injertos. Este fallo en la técnica anterior es un reflejo del hecho de que la invención de sustancias reaccionantes basadas en el POSS, la tecnología de monómeros y polímeros se ha desarrollado sólo recientemente y por lo tanto en fechas posteriores a esta técnica anterior. De ahí que las composiciones de POSS y los procedimientos que conciernen a los tipos de los sistemas deseados para la tecnología de monómeros/polímeros de POSS no se previeron en la técnica anterior. Además, la técnica anterior no demuestra la acción de las bases sobre las materias primas de silano, silicato, o silsesquioxano adecuadas para producir sistemas de POSS de alta pureza y bajo coste.

En contraste con la técnica anterior (véase, por ejemplo, Brown J.F., Vogt, L.H., y P.I. Prescott J., Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1120-1125; Marsmann, H.C. y Rilowski, E., Polyhedron, 1997, 16, 3357-3361), los procedimientos mostrados aquí específicamente permiten el desarrollo de sistemas de POSS de alta pureza y bajo coste que llevan funcionalidades útiles como sustancias químicas reaccionantes y alimentaciones que se pueden derivar.

60 Sumario de la invención

Esta invención muestra procedimientos que permiten la manipulación y el desarrollo de compuestos de POSS a partir de materias primas, que contienen silicio, fáciles de conseguir y a bajo coste. Ejemplos de estas materias primas de bajo coste incluyen, pero no se limitan a: polisilsesquioxanos $[\text{RSiO}_{1.5}]_{\infty}$, silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) homolépticos $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, POSS homolépticos funcionalizados $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$, POSS heteroléptico $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, POSS heteroléptico funcionalizado $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$, y silicatos oligoméricos poliédricos $[(\text{XSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, y fragmentos de POSS $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]$.

ES 2 273 719 T3

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un silsesquioxano polimérico en un compuesto con nanoestructura de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el silsesquioxano polimérico en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el silsesquioxano polimérico para producir el compuesto con nanoestructura de POSS,

en el que el silsesquioxano polimérico tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_{\infty}$, y el compuesto con nanoestructura de POSS se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica, compuestos que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, ∞ representa el grado de polimerización y es un número mayor, o igual, que 1, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

Preferiblemente, la base y el silsesquioxano polimérico se mezclan agitando la mezcla de reacción.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un silsesquioxano polimérico en un fragmento de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el silsesquioxano polimérico en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el silsesquioxano polimérico para producir el fragmento de POSS,

en el que el silsesquioxano polimérico tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_{\infty}$, y el fragmento de POSS tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]$, donde R representa un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, ∞ representa el grado de polimerización y es un número mayor, o igual, que 1, m y n representan la estequiometría de la fórmula.

Preferiblemente, el fragmento de POSS se aísla por destilación, filtración, evaporación, decantación, cristalización, reducción de presión, o extracción, o una combinación de ellas.

Preferiblemente, en cualquiera de estos aspectos de la invención, el procedimiento comprende además la etapa de purificar el compuesto aislado con nanoestructura de POSS funcionalizado mediante el lavado con agua.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir una mezcla de diferentes compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS en compuestos con nanoestructura heteroléptica de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con la mezcla de diferentes compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con la mezcla de diferentes compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS para producir el compuesto con nanoestructura heteroléptica de POSS,

en el que el silsesquioxano tiene la fórmula general $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, y el compuesto con nanoestructura heteroléptica de POSS se selecciona del grupo consistente en un compuesto no funcionalizado con nanoestructura heteroléptica que tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, y un compuesto funcionalizado con nanoestructura heteroléptica que tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir una pluralidad de fragmentos de POSS en un compuesto de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con la pluralidad de fragmentos de POSS en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con los fragmentos de POSS para producir el compuesto de POSS

en el que los fragmentos de POSS tienen la fórmula $(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n$, y el compuesto de POSS se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tiene la fórmula $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, compuestos funcionalizados con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

Preferiblemente, el compuesto de POSS es $[\text{RSiO}_{1,5}]_4(\text{RXSiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado en un segundo compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado que es diferente al primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado para producir el segundo compuesto con nanoestructura de POSS,

en el que el primer y segundo compuesto con nanoestructura de POSS se selecciona, cada uno, del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos funcionalizados con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un fragmento de POSS y un primer compuesto con nanoestructura de POSS en un compuesto extendido que tiene un número de átomos de silicio igual al número combinado de átomos de silicio presentes en el fragmento de POSS y el primer compuesto con nanoestructura de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el fragmento de POSS y el primer compuesto con nanoestructura de POSS en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el fragmento de POSS y el primer compuesto con nanoestructura de POSS para producir el segundo compuesto extendido con nanoestructura de POSS,

en el que el fragmento de POSS tiene la fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n$, y el primer y segundo compuesto con nanoestructura de POSS se seleccionan, cada uno, del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos funcionalizados con estructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura de silicato que tienen la fórmula $[(\text{XSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

En un séptimo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado en un compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado para producir el compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado,

en el que los compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, y el compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado se selecciona del grupo consistente en compuestos funcionalizados con estructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

En un octavo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para reordenar el compuesto con estructura seleccionado del grupo consistente en fragmentos de POSS que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, compuestos con nanoestructura de silicato que tienen la fórmula $[(\text{XSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RsiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos funcionalizados con estructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RsiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos funcionalizados con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RsiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, procedimiento que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el compuesto en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción,

donde R y R' representan, cada una, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

Preferiblemente, el procedimiento comprende, además, mezclar un co-reactivo con la base y el compuesto en el disolvente.

Preferiblemente, en cualquier aspecto de la invención, el procedimiento comprende, además, mezclar un co-reactivo con la base del silsesquioxano polimérico en el disolvente.

Definición de las representaciones de las fórmulas para las nanoestructuras de POSS

Con el fin de explicar los procedimientos y las composiciones químicas de esta invención se hace la siguiente definición para las representaciones de las fórmulas con celdas nanoestructurales:

Los polisilsesquioxanos son materiales representados por la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$, donde ∞ = grado de polimerización dentro del material, y R = sustituyente orgánico (H, grupos cíclicos o alifáticos lineales o aromáticos que pueden contener además funcionalidades reactivas tales como alcoholes, ésteres, aminas, cetonas, olefinas, éteres o haluros). Los polisilsesquioxanos pueden ser o bien homolépticos o heterolépticos. Los sistemas homolépticos contienen únicamente un tipo de grupo R, mientras que los sistemas heterolépticos contienen más de un tipo de grupo R.

Las composiciones con nanoestructura POSS se representan por las fórmulas

$[\text{RSiO}_{1,5}]_{\Sigma\#}$ para composiciones homolépticas

$[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ para composiciones heterolépticas

$[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$ para composiciones homolépticas funcionalizadas

$[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$ para composiciones heterolépticas funcionalizadas

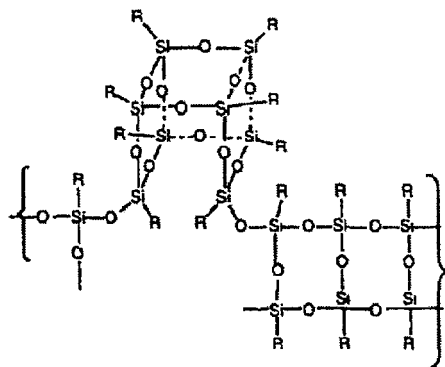
$[\text{XSiO}_{1,5}]_{\Sigma\#}$ para composiciones homolépticas de silicato.

En todo lo anterior, R es la misma que la definida anteriormente y X (el sustituyente de funcionalidad) incluye, pero no se limita a, OH, Cl, Br, alcóxido (OR), acetato (OOCR), amina (NR_2), isocianato (NCO), y R. Los símbolos m y n se refieren a la estequiometría de la composición. El símbolo Σ indica que la composición forma una nanoestructura y el símbolo # se refiere al número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura. El valor de # es, normalmente, la suma de m+n. Habrá que indicar que $\Sigma\#$ no debe confundirse por un producto para determinar la estequiometría, sino que describe solamente las características nanoestructurales globales del sistema de POSS (conocidas como tamaño de la celda).

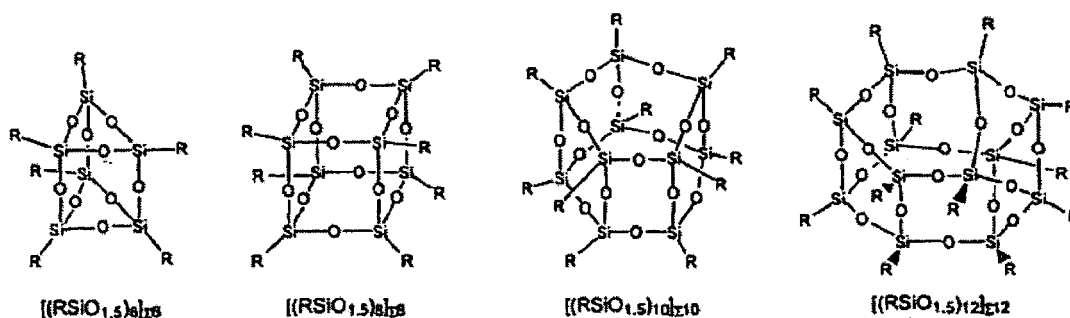
Los fragmento de POSS se definen como subcomponentes estructurales que se pueden ensamblar en nanoestructuras de POSS y se representan mediante la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n$. Adviértase que los símbolos $\Sigma\#$ están ausentes ya que estos fragmentos no son nanoestructuras poliédricas.

Figura 1

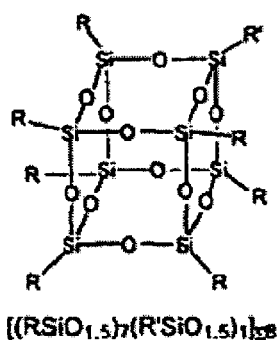
Ejemplos de silsesquioxanos comunes, silicato, nanoestructuras de POSS y fragmentos



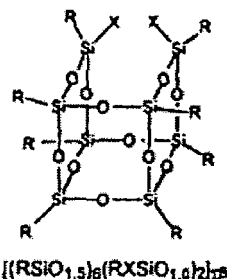
Ejemplo de resinas de polisilsesquioxano $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$



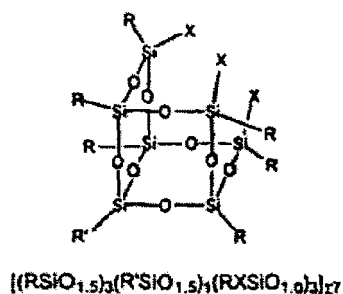
Ejemplos de sistemas homolépticos de POSS $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$



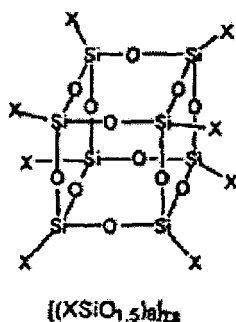
Ejemplo de sistema heteroléptico de POSS
 $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$



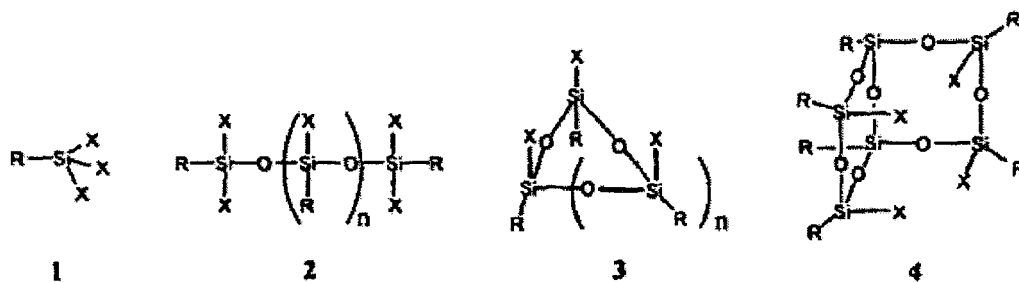
Ejemplo de sistema homoléptico de POSS funcionalizado
 $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$



Ejemplo de sistema heteroléptico de POSS funcionalizado
 $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$



Ejemplo de sistema de silicato oligomérico poliédrico
 $[(XSiO_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$



Ejemplos de fragmentos: $RSiX_3$ (1), $[(RXSiO_{0.5})_n]$ (2),
 $[(RXSiO_{1.0})_n]$ (3), $[(RSiO_{1.5})_m(RXSiO_{1.0})_n]$ (4)

Variables del procedimiento general aplicables a todos los procedimientos

Como es típico en los procedimientos químicos, hay un número de variables que se pueden usar para controlar la pureza, la selectividad, la velocidad y el mecanismo de cualquier procedimiento. Las variables que influyen en el procedimiento para la conversión de polisilsesquioxanos $[RSiO_{1.5}]_{\infty}$ en estructuras de POSS, $[(RSiO_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, $[(RSiO_{1.5})_m(R'SiO_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$, $[(RSiO_{1.5})_m(RXSiO_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$, $[(RSiO_{1.5})_m(R'SiO_{1.5})_n(RXSiO_{1.0})_p]_{\Sigma\#}$, incluyen, pero no se limitan a, las siguientes: las clases químicas de base, el tamaño de anillo silicio-oxígeno, el tipo de composición $[RSiO_{1.5}]_{\infty}$, (silsesquioxano), $[(RSiO_{1.5})_n(R_2SiO)_n]_{\Sigma\#}$ (silsesquioxano-siloxano), $[(RSiO_{1.5})_m(XSiO_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$ (silsesquioxano-silicato), el efecto de los sustituyentes orgánicos, la temperatura del procedimiento, el disolvente del procedimiento, la estequiometría de base y la presencia de un catalizador. Cada una de estas variables se discute brevemente más adelante.

Co-reactivos promotores

Se pueden utilizar agentes químicos específicos para promover o potenciar la eficacia de las bases utilizadas en los procedimientos. Específicamente, las mezclas de bases nucleófilas que trabajan de forma combinada para hacer soluble en primer lugar el silsesquioxano y en segundo lugar para promover la formación de la nanoestructura de POSS. Ejemplos de estos sistemas pueden incluir, pero no se limitan a, KOR donde OR es un alcóxido, $RMgX$ que incluye todos los reactivos de Grignard comunes, o haluros de metales alcalinos como el LiI, o cualquiera dentro de una diversidad de medios salinos fundidos o derretidos. De forma similar, se ha mostrado que co-bases tales como $[Me_3Sn][OH]$ y $[Me_4Sn][OH]$ que promueven transformaciones químicas de los sistemas de POSS no han sido utilizadas todavía como co-reactivos en la formación de las celdas de POSS. De forma alternativa, se sabe que promotores electrófilos tales como compuestos de cinc, (es decir, ZnI_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, ZnF_2 , etc.), compuestos de aluminio (es decir, Al_2H_6 , $LiAlH_4$, AlI_3 , $AlBr_3$, AlF_3 , etc.), compuestos de boro (es decir, $RB(OH)_2$, BI_3 , BBr_3 , BCl_3 , BF_3 , etc.) juegan papeles importantes en la solubilización y la polimerización con apertura de anillo de siliconas cíclicas y en la apertura de anillos de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos.

Bases químicas

El papel de la base es escindir los enlaces silicio-oxígeno-silicio (Si-O-Si) en las diversas estructuras de silsesquioxanos. El tipo exacto de base, su esfera de hidratación, concentración, y las interacciones del disolvente, juegan todos importantes papeles en la eficacia de la base para escindir los enlaces silicio-oxígeno. El entendimiento apropiado y el control de las condiciones permiten la escisión selectiva y/o el ensamblaje de sistemas de silsesquioxano, silicato, POSS, y de fragmentos de POSS de la forma deseada. La base puede también ayudar en el ensamblaje de los fragmentos de POSS.

Hay una amplia variedad de bases que se pueden usar en los procedimientos y estos incluyen, pero no se limitan a: hidróxido $[\text{OH}]^-$, alcóxidos orgánicos $[\text{RO}]^-$, carboxilatos $[\text{RCOO}]^-$, amidas $[\text{RNH}]^-$, carboxamidas $[\text{RC(O)NR}]^-$; carbaniones $[\text{R}]^-$, carbonato $[\text{CO}_3]^{2-}$, sulfato $[\text{SO}_4]^{2-}$, fosfato $[\text{PO}_4]^{3-}$, bifosfato $[\text{HPO}_4]^{2-}$, iluros de fósforo $[\text{R}_4\text{P}]^-$, nitrato $[\text{NO}_3]^-$, borato $[\text{B(OH)}_4]^-$, cianato $[\text{OCN}]^-$, fluoruro $[\text{F}]^-$, hipoclorito $[\text{OCl}]^-$, silicato $[\text{SiO}_4]^-$, estannato $[\text{SnO}_4]^{4-}$, óxidos metálicos básicos (por ejemplo, Al_2O_3 , CaO , ZnO , etc.), aminas R_3N y óxidos de amina R_3NO , y organometálicos (por ejemplo, RLi , R_2Zn , R_2Mg , RMgX , etc.). Además, los procedimientos aquí mostrados no se limitan a las bases anteriormente mencionada; en vez de ello se puede emplear cualquier reactivo que produzca un pH que abarque el intervalo de 7,1 a 14.

Como alternativa, se pueden utilizar también mezclas de bases para llevar a cabo el procedimiento. Una ventaja de una aproximación semejante es que cada una de las bases de la mezcla dada puede servir para diferentes funciones. Por ejemplo, en un sistema de bases mixto se puede usar una base para escindir los enlaces silicio-oxígeno o los enlaces X-silicio, mientras que se usa una segunda base para ensamblar la estructura de POSS. Por eso, pueden existir sinergias entre varios tipos de bases y éstas se pueden utilizar para el aprovechamiento y el refinamiento de estos procedimientos.

Tamaño del anillo silicio-oxígeno, tipos de anillos y tamaño de las celdas

Los procedimientos discutidos en la descripción no se limitan a la formación de tamaños específicos de celdas de POSS (es decir, $\Sigma\#$ en $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$). De forma similar, el procedimiento no se limitará a tipos específicos de silsesquioxanos (es decir, resinas, celdas o fragmentos). Se pueden llevar a cabo para elaborar celdas de POSS que contengan cuatro a dieciocho o más átomos de silicio en la estructura de silicio-oxígeno. Se ha indicado que el tamaño del anillo de silicio-oxígeno contenido dentro de estos sistemas de POSS no afecta, sin embargo, a la velocidad a la que puede tener lugar la apertura del anillo de silicio-oxígeno de la celda. Por ejemplo, anillos que contienen tres átomos de silicio y tres átomos de oxígeno, como en la Fórmula 1, resulta que se abren más rápidamente que los anillos más grandes que contienen 4 átomos de silicio y 4 átomos de oxígeno. La velocidad relativa para la apertura de los anillos de silicio-oxígeno del POSS resulta que va a ser la de anillos de seis miembros con tres átomos de silicio > la de anillos de ocho miembros con cuatro átomos de silicio > la de anillos de diez miembros con cinco átomos de silicio > la de anillos de doce miembros con seis átomos de silicio. Los procedimientos de apertura selectiva de anillos se pueden controlar, por lo tanto, mediante el uso de la base apropiada, y el conocimiento de esta información permite al usuario de estos procedimientos controlar la formación selectiva de moléculas de POSS.

Efecto del sustituyente orgánico, los disolventes del procedimiento y la temperatura del procedimiento

Los procedimientos descritos en esta descripción no se limitan a sistemas de POSS que llevan grupos orgánicos específicos (definidos como R) unidos al átomo de silicio de los sistemas de anillo silicio-oxígeno. Son flexibles ante las materias primas de silsesquioxano que llevan una amplia variedad de grupos orgánicos (R = como se definió anteriormente) y funcionalidades (X = como se definió anteriormente). El sustituyente orgánico R no tiene un gran efecto sobre la solubilidad de los productos finales ni del material POSS de partida. Por lo tanto, se prevé que las diferentes solubilidades de los silsesquioxanos de partida y de los productos de POSS se puedan usar para facilitar la separación y purificación de los productos finales de reacción. Actualmente, no se ha encontrado una limitación del procedimiento con respecto al tipo de disolvente usado, y los procedimientos se han llevado a cabo en disolventes comunes que incluyen, pero no se limitan a, cetonas, éteres, dimetilsulfóxido, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , disolventes fluorados, compuestos aromáticos (halogenados y no halogenados), compuestos alifáticos (halogenados y no halogenados). Se pueden llevar a cabo otros procedimientos en fluidos supercríticos que incluye, pero no se limitan a, CO_2 , H_2O y propano. Las variables de tipo de disolvente, y temperatura del procedimiento se deberán utilizar de forma estándar para ajustar el procedimiento específico de apertura de la celda al equipo disponible. Los disolventes preferidos para el procedimiento son THF, MIK, y tolueno. En muchos casos, el disolvente es un componente integral del procedimiento, que hace posible que la base actúe sobre el sistema de silsesquioxano específico, por lo que el disolvente tiene mucha influencia sobre el grado de ionización de la base usada en estos procedimientos.

Procedimiento 1

Formación de sistemas de POSS a partir de silsesquioxanos poliméricos (primer y segundo aspecto de la invención)

Los actuales métodos para preparar moléculas de POSS a partir de la condensación de alquiltriclorosilanos (RSiCl_3) catalizada con ácido son ineficaces porque producen mezclas de especies de celdas homoléticas de POSS (POSS) $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$, POSS funcionalizado homolético $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$, POSS heterolético $[(\text{RsiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$, POSS funcionalizado heterolético $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{XSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$, y silsesquioxanos poliméricos $[\text{RsiO}_{1,5}]_{\infty}$. En algunos casos, los silsesquioxanos poliméricos no deseados se producen, como mucho, con un rendimiento del 75%. Resulta, por lo tanto, ventajoso desarrollar un procedimiento que pueda convertir significativamente el $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$ en nanoestructuras de POSS deseables o en fragmentos de POSS $[(\text{RXSiO}_{1,5})_n]$. Un procedimiento semejante servirá no sólo para reducir las cantidades de residuos peligrosos producidos en estas reacciones sino que reducirá los costes de producción de los sistemas de POSS.

El procedimiento desarrollado utiliza bases (como se definieron anteriormente), en particular bases hidróxidos (por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, etc.) para convertir silsesquioxanos poliméricos $(\text{RSiO}_{1,5})_{\infty}$ en POSS homolético $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$.

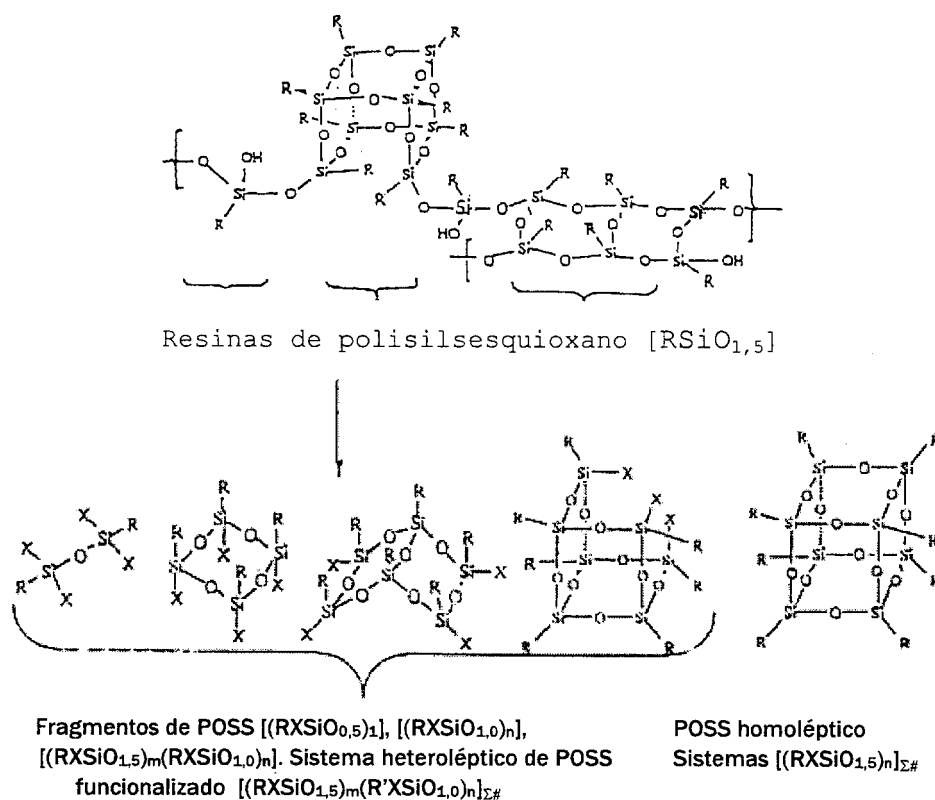
POSS funcionalizado homoléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$, POSS heteroléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$, y POSS funcionalizado heteroléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{XSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$.

En el procedimiento actual, el silsesquioxano polimérico $(\text{RSiO}_{1,5})_{\infty}$ se disuelve o se pone en suspensión en un disolvente de grado técnico tal como acetona o metil-isobutilcetona, y se lleva a cabo la adición posterior, con agitación, de una solución acuosa o alcohólica de una base. Se deberá añadir suficiente base a la mezcla de reacción para producir una solución básica (pH 7,1-14). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas, seguido de un calentamiento a reflujo durante un periodo adicional de 3-12 horas. Durante este tiempo, las celdas de POSS deseadas precipitan generalmente desde el medio de reacción debido a su insolubilidad en el medio de reacción. Esta precipitación ayuda al aislamiento de los productos deseados y asegura que los productos (tales como las especies de POSS funcionalizado) no sufran una reacción adicional. En algunos casos, es deseable reducir el volumen del disolvente mediante destilación o mediante presión reducida con el fin de aumentar las producciones del producto o aislar los productos de POSS solubles. El producto de POSS deseado se recoge por filtración o decantación y se puede purificar mediante el lavado exhaustivo con agua.

Se ha descubierto que las bases de hidróxido $[\text{OH}]^-$ son muy eficaces en concentraciones de 1-10 equivalentes (el intervalo preferido es de 2-5 equivalentes por átomo de silicio) por mol de silicio para la conversión de polisilsesquioxanos $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$ alifáticos o aromáticos en POSS homoléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$, POSS funcionalizado homoléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$, POSS heteroléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$, y POSS funcionalizado heteroléptico $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$. Las bases hidroxílicas son particularmente eficaces para producir especies de POSS $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$. Se ha descubierto que bases más suaves tales como acetato y carbonato son más eficaces al convertir sistemas $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$ que llevan grupos vinilo o alilo. Se reconoce también que se puede hacer uso de otros co-reactivos para promover la formación de especies de POSS a partir de este procedimiento.

Figura 2

Ilustración del Procedimiento I, donde las resinas de silsesquioxano polimérico se convierten en fragmentos de POSS y nanoestructuras



En el anterior esquema de reacción (Esquema 1), el silsesquioxano polimérico se convierte o bien en fragmentos de POSS o en especies nanoestructuradas de celdas de POSS dependiendo del tipo de base y de las condiciones empleadas. La conversión de polisilsesquioxanos $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$ en especies POSS $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ homoléptico, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$ homoléptico funcionalizado, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ heteroléptico y $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$ heteroléptico funcionalizado) en fragmentos de POSS $[(\text{RXSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ se puede controlar selectivamente mediante la manipulación de las variables del procedimiento anteriormente discutidas. El procedimiento se puede realizar usando una resina de polisilsesquioxano que puede contener únicamente un tipo de grupo R para producir productos $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ homolépticos. Como alternativa, el procedimiento se puede llevar a cabo usando resinas

de polisilsesquioxano que contenga más de un tipo de grupo R o con mezclas de polisilsesquioxanos en las que cada uno contenga diferentes grupos R para dar productos $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$ heterolépticos. En el esquema de reacción anteriormente dado (Esquema 1), en el que la resina de polisilsesquioxano esta sustituida por mezclas de celdas de POSS homolépticas (es decir, R de una celda de POSS $\neq$ R de la segunda celda de POSS), la eficacia del procedimiento convierte las mezclas de celdas de POSS homolépticamente sustituidas en celdas de POSS heterolépticas (funcionalizado o no funcionalizado) que contienen distribuciones estadísticas de diferentes grupos R por celda. En la mayoría de los casos los fragmentos de POSS y diversas especies nanoestructuradas de POSS homo- o heterolépticas se pueden separar unas de otras mediante cristalización, o extracciones utilizando las diferencias de solubilidad entre los productos de reacción y el silsesquioxano de partida.

En el procedimiento, el fin de la base es escindir los enlaces silicio-oxígeno en el silsesquioxano de partida y por ello tener en cuenta las especies homolépticas y heterolépticas, y también ayudar a la reordenación y formación de los diversos fragmentos de POSS. La fuerza de la base y la interacción de la base-disolvente-silsesquioxano son factores críticos, que permiten el control sobre el tipo de los productos formados en estas reacciones. Por ejemplo, el aumento de la basicidad del medio permite la producción de fragmentos de POSS, mientras que condiciones menos básicas, junto con la exclusión de agua, promueve la formación de especies de POSS no funcionalizado. La formación de sistemas de POSS funcionalizado se favorece llevando a cabo el procedimiento en un pH intermedio con escasas cantidades de agua durante periodos de tiempo más cortos.

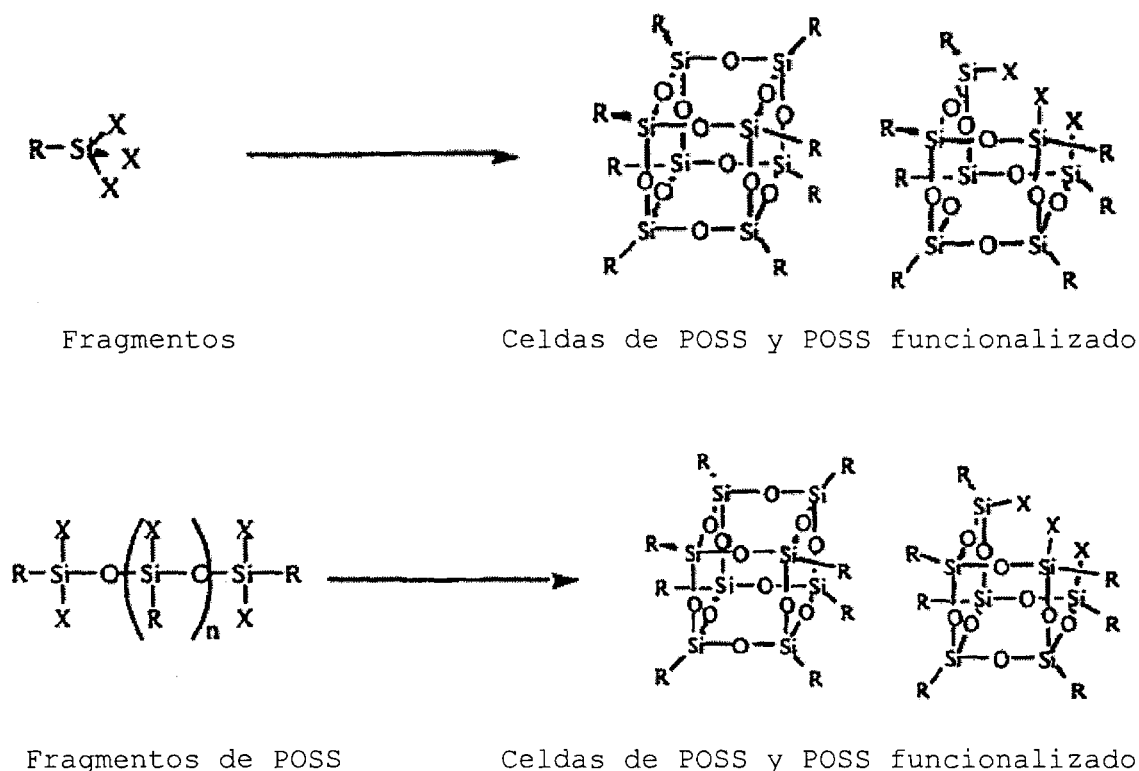
Procedimiento II

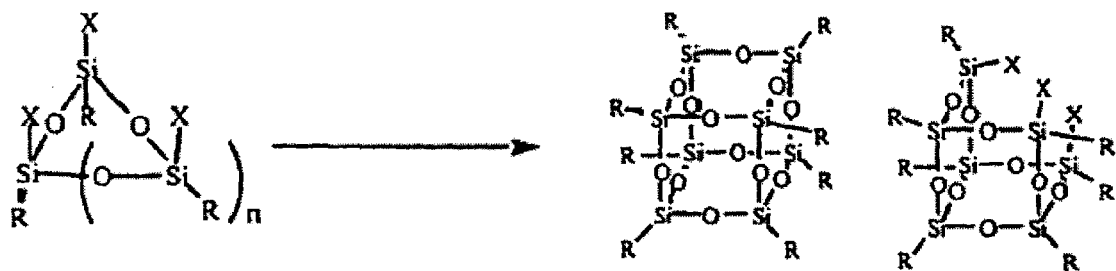
Reacciones entre los sistemas de POSS y los fragmentos de silsesquioxano/siloxano

El procedimiento desarrollado utilizó bases (como se definió anteriormente) para convertir fragmentos y nanoestructuras de POSS funcionalizado $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$ en nanoestructuras alternativas de POSS funcionalizado $[(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{RXSiO}_{1.0})_n]_{\Sigma\#}$. En el procedimiento, se disuelve o se pone en suspensión un fragmento de POSS en acetona, benceno o disolventes alcohólicos, después de lo cual se añade con agitación una solución de una base. En general, las condiciones de reacción empleadas en este procedimiento son más suaves que las usadas en el Procedimiento I y se puede utilizar tanto bases que sean hidróxidos, como bases que no sean hidróxidos, mientras que la relación molar de la base respecto al silicio es de 1:10 (prefiriéndose la relación 1:1 ó 1:2). El esquema 2 de más adelante ilustra algunos ejemplos de la conversión de fragmentos de POSS en celdas de POSS.

Figura 3

Fragmentos de POSS convertidos en celdas de POSS





Fragmentos de POSS

Celdas de POSS y POSS funcionalizado

El fin de las bases en este procedimiento es escindir los enlaces silicio-oxígeno en los fragmentos de POSS de partida. La base puede ayudar también en el ensamblaje de las estructuras de POSS a partir de los fragmentos. Se puede usar una serie de diferentes bases (como se definió anteriormente) para convertir fragmentos de POSS en compuestos de POSS. La reacción global da como resultado el ensamblaje de fragmentos de POSS en nanoestructuras de POSS, que tengan o bien composición homoléptica o heteroléptica. Además, las celdas de POSS resultantes pueden contener grupos funcionales (es decir, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$ y $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$).

Cuando se utilizan mezclas de fragmentos de POSS, se incorporan estadísticamente en la estructura de POSS y su composición final se basa en la estequiometría de los fragmentos de POSS de partida. En algunos casos, el grado estadístico de sustitución entre estos grupos está regido por el isomorfismo que resulta de la forma topológica casi idéntica del grupo R (por ejemplo, vinilo y etilo). El control isomórfico se observa con frecuencia para grupos R íntimamente relacionados (por ejemplo, alilo y propilo, etc.); sin embargo, de vez en cuando, no se sigue la tendencia debido a otros factores tales como la velocidad de reacción, la adición de reactivos, o la solubilidad entre diversos fragmentos de POSS y los productos. Por ejemplo, la reacción de 1 equivalente de etilundecanoato-Si(OMe)₃ o vinil-Si(OMe)₃ con 7 equivalentes de MeSi(OMe)₃ da como resultado una molécula de fórmula 2 de la composición $[(\text{ViSiO}_{1,5})_{1,5}(\text{MeSiO}_{1,5})_7]_{\Sigma 8}$ o $[(\text{etilundecanoato-SiO}_{1,5})_1(\text{MeSiO}_{1,5})_7]_{\Sigma 8}$ a pesar de la falta de similitud topológica entre los grupos R.

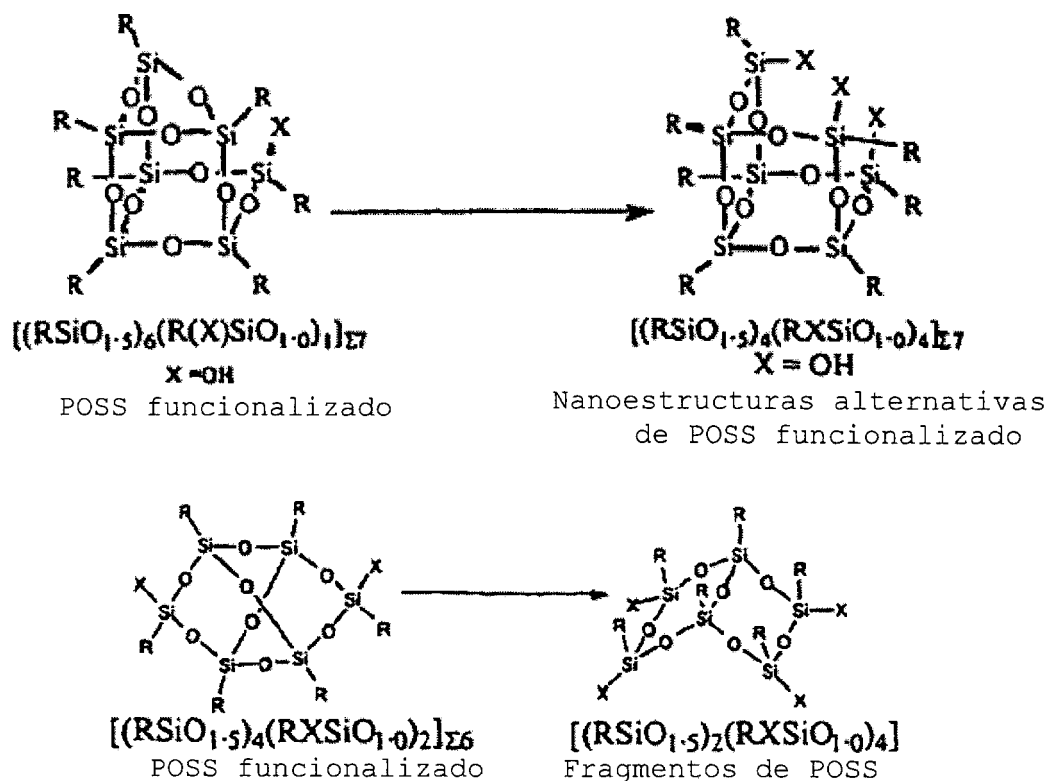
En muchos casos, las deseadas especies de POSS homo- y heterolépticas, nanoestructuradas, se pueden separar una de otra mediante cristalización, extracción o utilizando diferencias en las solubilidades de los productos y de los fragmentos de POSS de partida.

Una extensión de este procedimiento es la acción de la base sobre las nanoestructuras de POSS funcionalizado (es decir, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ y $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$). Habrá que indicar que estos sistemas son químicamente similares a un fragmento de POSS en términos de su composición química. Sin, embargo, son diferentes en su topología y en sus propiedades físicas tales como punto de fusión, solubilidad y volatilidad.

El esquema 3 ilustra reacciones reales que usan las condiciones descritas en el Procedimiento II como prueba de que las bases y las condiciones descritas en el Procedimiento II son eficaces para la conversión de celdas de POSS funcionalizado (es decir, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ y $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma\#}$) en las estructuras de POSS deseadas. Hay que indicar también que en la mayoría de los casos este procedimiento da como resultado un aumento del número de funcionalidades (X) en una nanoestructura de POSS mientras que al mismo tiempo mantiene el número original de átomos de silicio contenidos dentro de las estructuras de partida formada por nanoestructuras. Esto puede ser deseable para una diversidad de manipulaciones y derivaciones de productos sintéticos posteriores.

Figura 4

Celdas de POSS que se están interconvirtiendo.

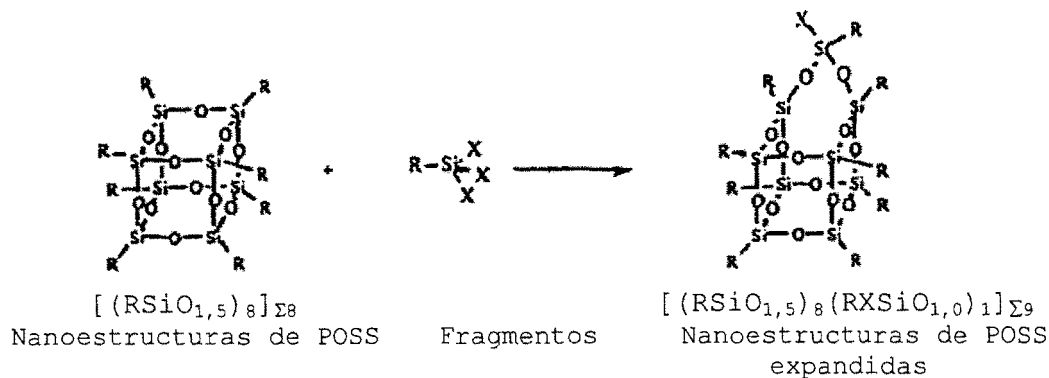


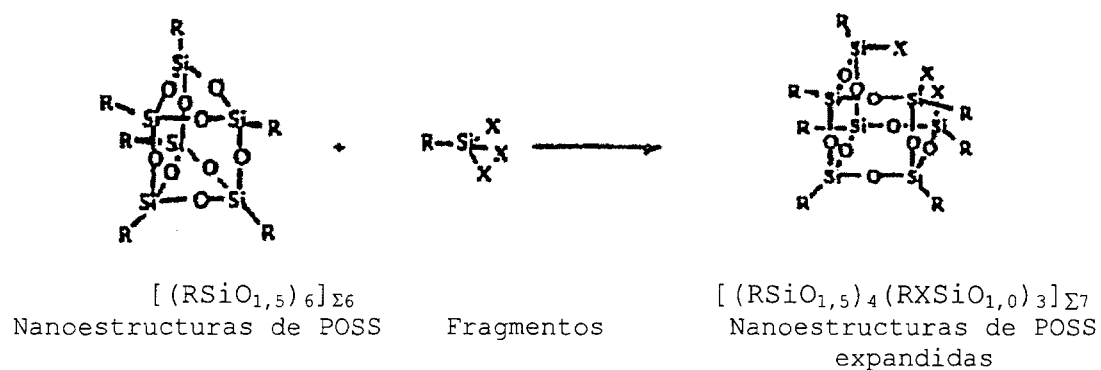
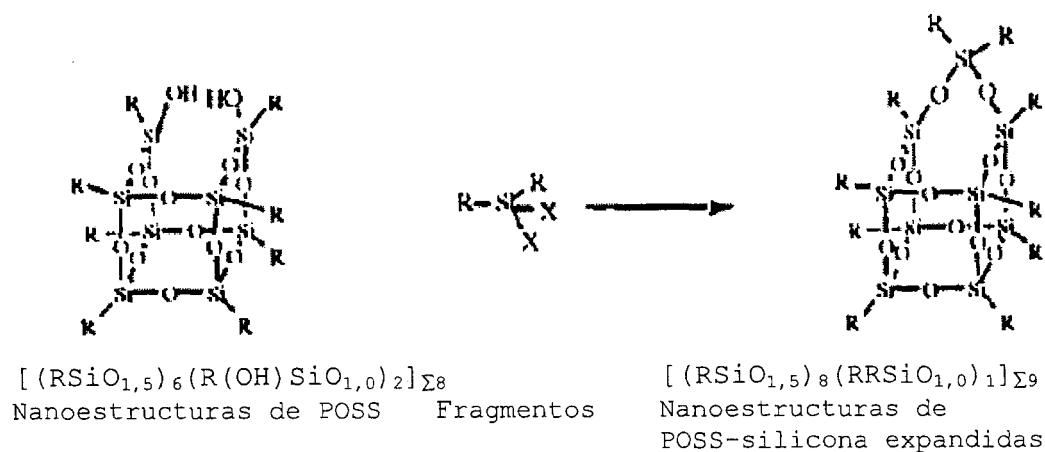
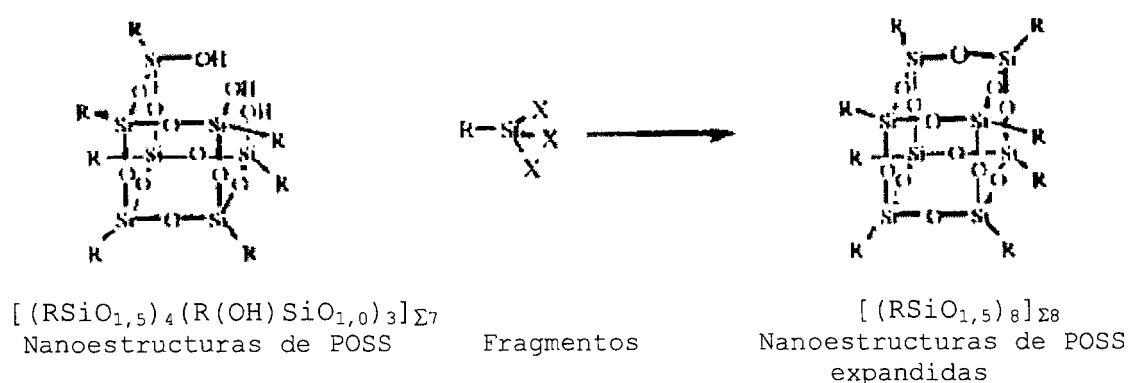
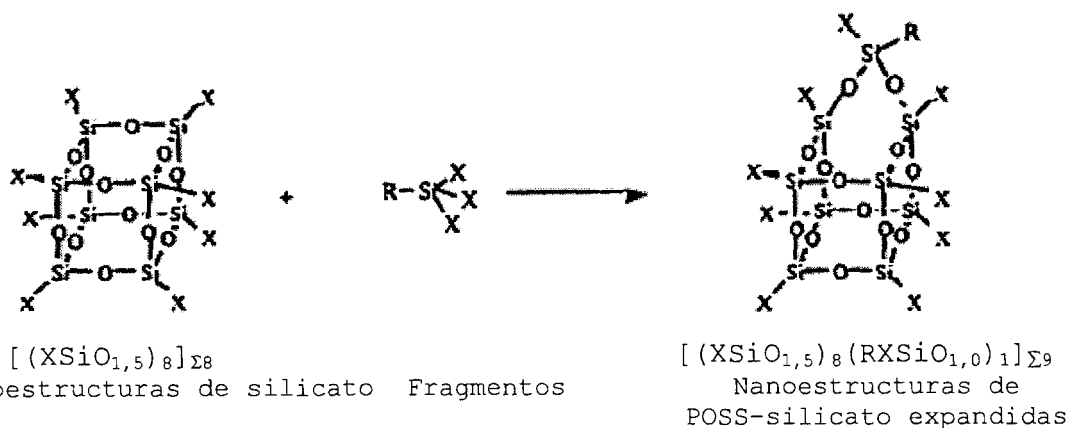
El primer ejemplo en el esquema 3 ilustra la selectividad para la escisión de anillos de silicio-oxígeno de 6 miembros en presencia de anillos de silicio-oxígeno de 8 miembros por parte de la base, para dar las especies de POSS funcionalizado. Esta reacción está impulsada por la liberación de la mayor energía de tensión del anillo a partir de la escisión del anillo de silicio-oxígeno de 6 miembros frente a la escisión del anillo de silicio-oxígeno de 8 miembros y es termodinámicamente favorable. En el segundo ejemplo, la energía de la conformación girada se libera con la escisión para formar una estructura más abierta.

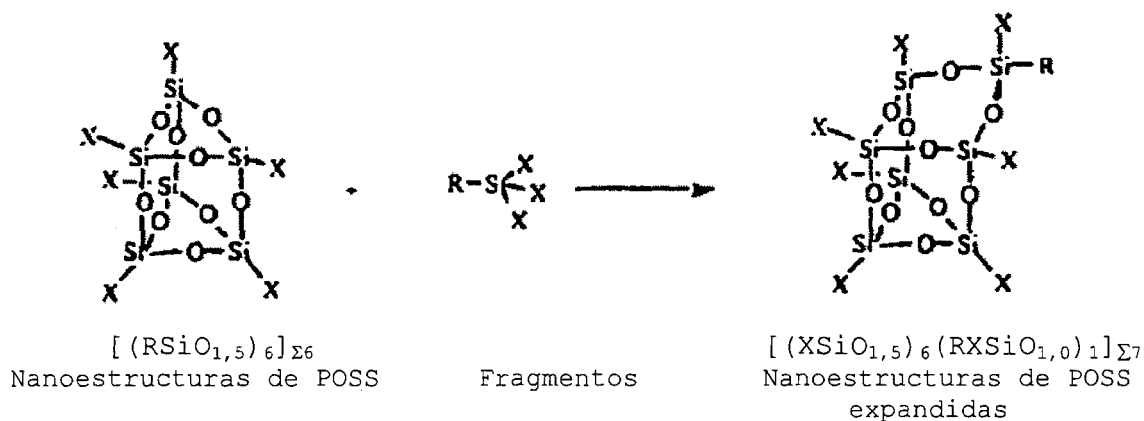
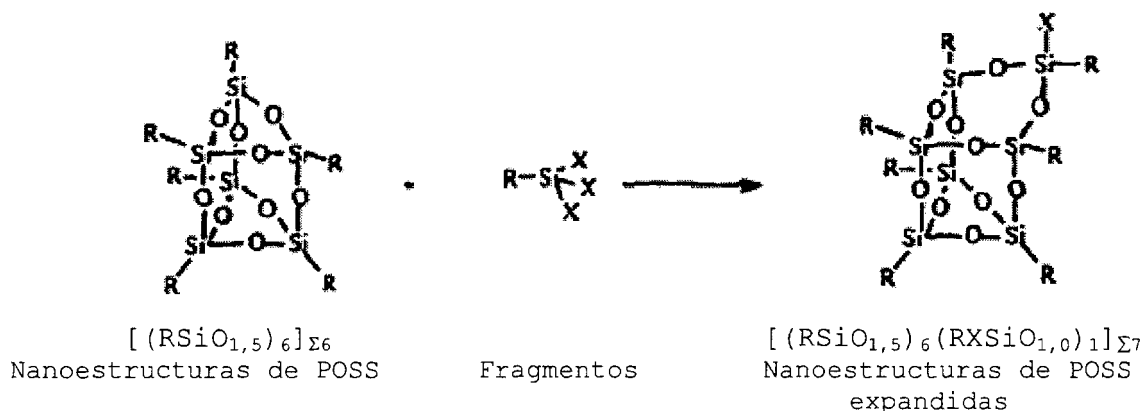
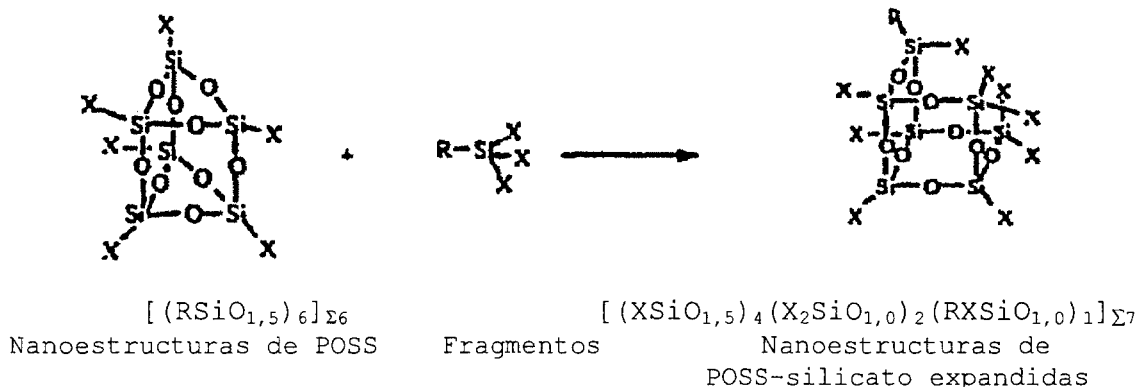
Una alternativa final del procedimiento II y una que es de gran utilidad, es que puede también tener en cuenta la incorporación de fragmentos de POSS en las nanoestructuras de POSS-silicato y de POSS existentes. Este es un aspecto muy importante y útil de este procedimiento debido a que tiene en cuenta la expansión de las especies tanto en forma de celda de POSS-silicato como de POSS. Esto es análogo a los procedimientos de formación de enlace carbono-carbono en sistemas orgánicos. De ahí que este procedimiento se pueda utilizar para preparar nanoestructuras de POSS más grandes así como nanoestructuras de POSS que tengan tamaños previamente inaccesibles. De particular importancia es el uso de este procedimiento para preparar nanoestructuras que tengan números de átomos de silicio pares así como impares.

Figura 5

Fragmentos de silsesquioxano/siloxano que se insertan en celdas de POSS (sexto aspecto de la invención)







El anterior Esquema 4 ilustra ejemplos de fragmentos de silsesquioxano/siloxano que se insertan en celdas de POSS. La reacción global en los ejemplos mostrados en el Esquema 4 es la escisión de una unión O-Si-O en la nanoestructura de POSS o de POSS-silicato y la inserción del fragmento de POSS. Esta reacción da como resultado la expansión del anillo de silicio-oxígeno en el producto de POSS nanoestructurado. Hay que indicar que la expansión del anillo en estas reacciones está, en algunos casos, favorecida termodinámicamente por la liberación de la tensión del anillo en el material de silsesquioxano de partida. Por ejemplo, la reacción de 1 equivalente de $\text{vinil}(\text{OMe})_3$ con $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_6\Sigma_6$ da como resultado una molécula de POSS que tiene la composición $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_4(c\text{-C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_2(\text{ViSiO}_{1,0})_1\Sigma_7$.

También se pueden utilizar mezclas de bases para llevar a cabo el procedimiento. Una ventaja de una propuesta semejante es que el uso de diferentes tipos de bases en combinación, podría dar diferentes funciones. Por ejemplo, una base puede ser particularmente útil para la escisión de los grupos Si-X, mientras que la segunda base puede hacer su función en el ensamblaje de fragmentos de POSS para dar nanoestructuras de POSS. También se pueden esperar efectos sinérgicos entre diferentes tipos de bases.

Particularmente importante es el uso de mezclas de fragmentos de POSS (es decir, donde R de un fragmento $\neq$ del R del otro fragmento) o fragmentos de POSS que tengan más de un tipo de grupo R. El uso de fragmentos mixtos o

de fragmentos que tengan grupos R mixtos proporciona especies de POSS heterolépticas $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ que contienen más de un tipo de grupo R. En general, los productos de POSS nanoestructurados formados contienen una mezcla estadística de R que se determina mediante la estequiometría de los fragmentos de partida. Como resultado, son posibles numerosos isómeros.

Procedimiento III

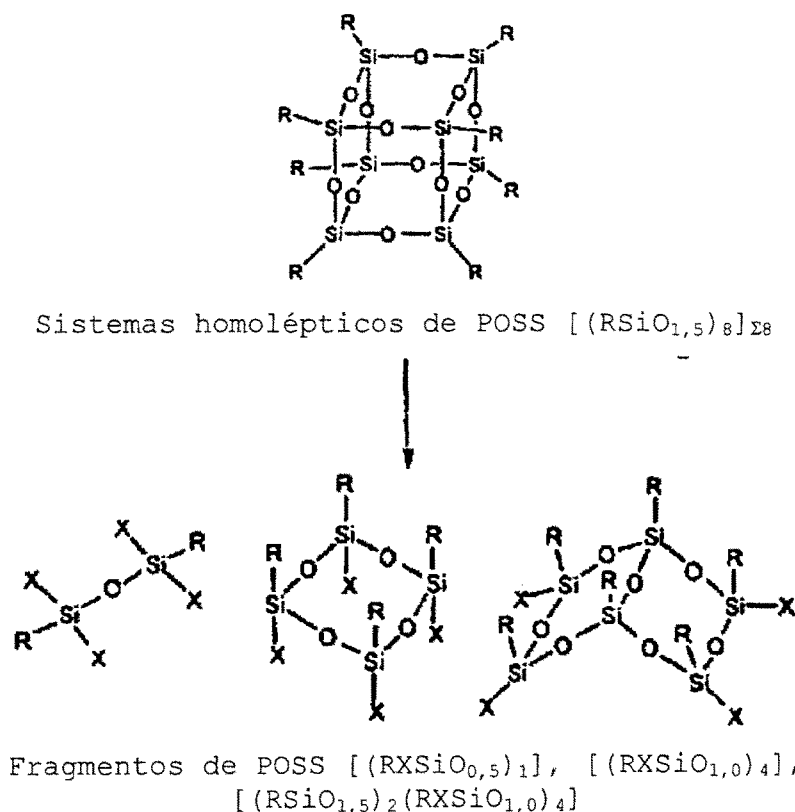
Apertura selectiva, funcionalización y reordenación de nanoestructuras de POSS quinto, séptimo y octavo aspecto de la invención)

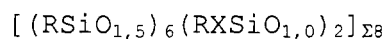
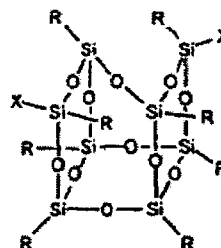
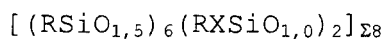
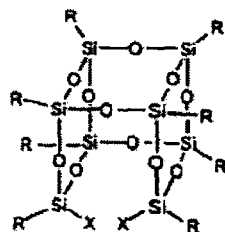
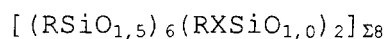
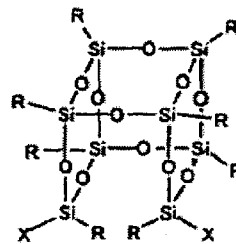
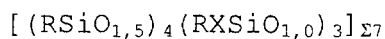
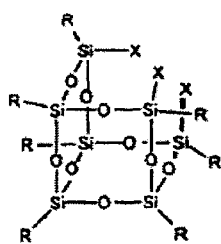
Este procedimiento utiliza bases (como se definió anteriormente) y nanoestructuras de POSS que tienen composiciones homolépticas $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ y heterolépticas $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$. El procedimiento tiene en cuenta la conversión de nanoestructuras de POSS no funcionalizado producidas fácilmente, y a bajo coste, en sistemas de POSS funcionalizado más deseables, del tipo $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$. Se pueden usar nanoestructuras de POSS del tipo $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$. Como reactivos químicos independientes o más derivatizados para proporcionar una colección diversa de otras nanoestructuras de POSS, este procedimiento proporciona una nueva ruta completamente sintética para la preparación de reactivos de trisilanol muy importantes y útiles, no completamente condensados, $[(\text{RSiO}_{1,5})_4(\text{RXSiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7\#}$, en particular donde $X = \text{OH}$.

Las nanoestructuras homolépticas de POSS $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma\#}$ se convierten fácilmente en nanoestructuras de POSS que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma\#}$, así como fragmentos de POSS que tienen las fórmulas RSiX_3 , $[(\text{RXSiO}_{0,5})_n]$, $[(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, o $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, mediante el uso de bases como las mostradas en el Esquema 5. Hay que indicar que no se muestran todos los isómeros geométrica y estequiométricamente posibles de cada producto.

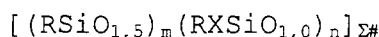
Figura 6

Ilustración del procedimiento III





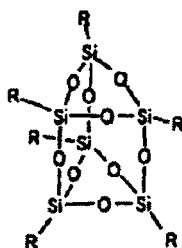
Sistema heteroléptico de POSS funcionalizado



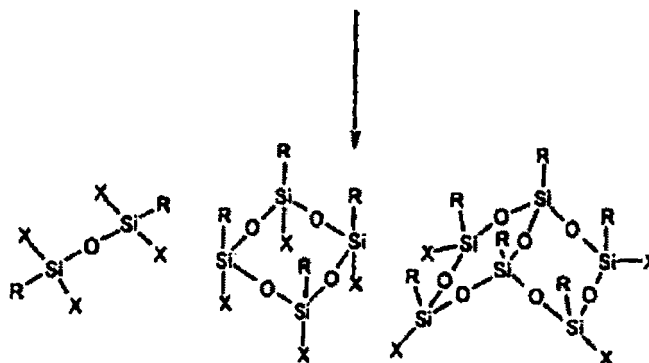
Además, como una variante de este procedimiento, es posible interconvertir diversos tamaños de nanoestructuras de POSS. Por ejemplo, con la apropiada adición de una base, $[(\text{RSiO}_{1,5})_6]_{\Sigma 6}$ se puede escindir o bien en fragmentos de POSS más pequeños (por ejemplo, $[\text{RSiX}_3]$, $[(\text{RXSiO}_{0,5})_n]$, $[(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, o $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$ o funcionalizarse en nanoestructuras heterolépticas de POSS del mismo tamaño (por ejemplo, $[(\text{RSiO}_{1,5})_4(\text{RXSiO}_{1,0})_2]_{\Sigma 6}$ o mayores (por ejemplo, $[(\text{RSiO}_{1,5})_4(\text{RXSiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$, como se muestra en el Esquema 6.

Figura 7

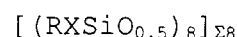
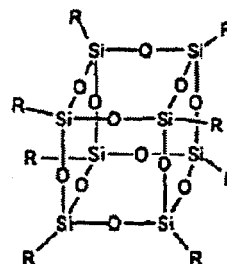
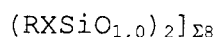
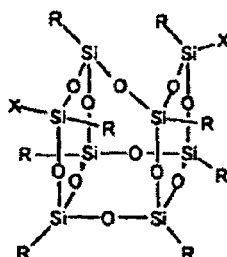
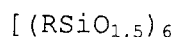
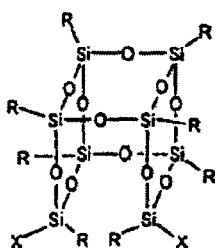
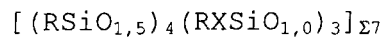
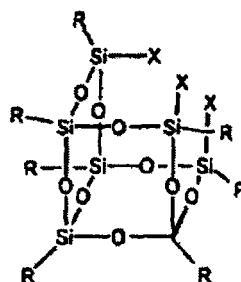
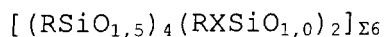
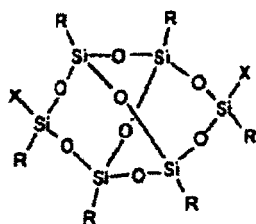
Ilustración del Procedimiento III



Sistemas homolépticos de POSS $[(\text{RSiO}_{1,5})_6]_{\Sigma 6}$



Fragmentos de POSS $[(\text{RXSiO}_{0,5})_1]$, $[(\text{RXSiO}_{1,0})_4]$,
 $[(\text{RSiO}_{1,5})_2(\text{RXSiO}_{1,0})_4]$

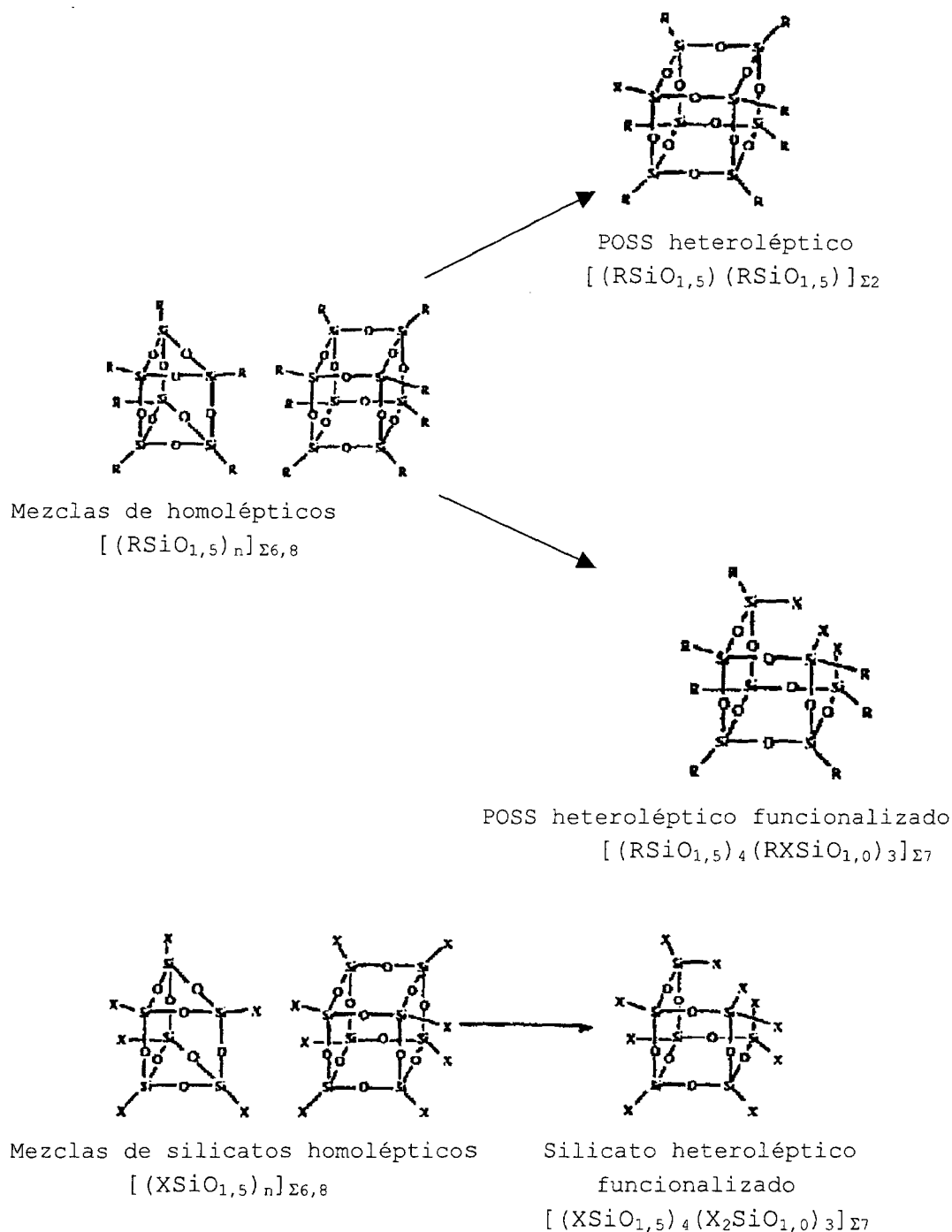


Como una variante de lo anterior, se reconoce que este procedimiento puede utilizar mezclas y distribuciones de celdas de POSS así como especies de silicatos oligoméricos poliédricos (por ejemplo, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_{\Sigma 6}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{NO})\text{SiO}_{1,5}]_{\Sigma 6}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_{\Sigma 8}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{NO})\text{SiO}_{1,5}]_{\Sigma 8}$. En tales casos, la base convierte eficazmente celdas de varios tamaños en nanoestructuras heterolépticas de POSS funcionalizado o no funcionalizado según se muestra en el Esquema 7. Esto representa una ruta sintética completamente nueva para la preparación de los muy útiles reactivos de trisilanol no completamente condensados $[(\text{RSiO}_{1,5})_4(\text{RXSiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ en particular donde $\text{X} = \text{OH}$.

(Esquema pasa a página siguiente)

Figura 8

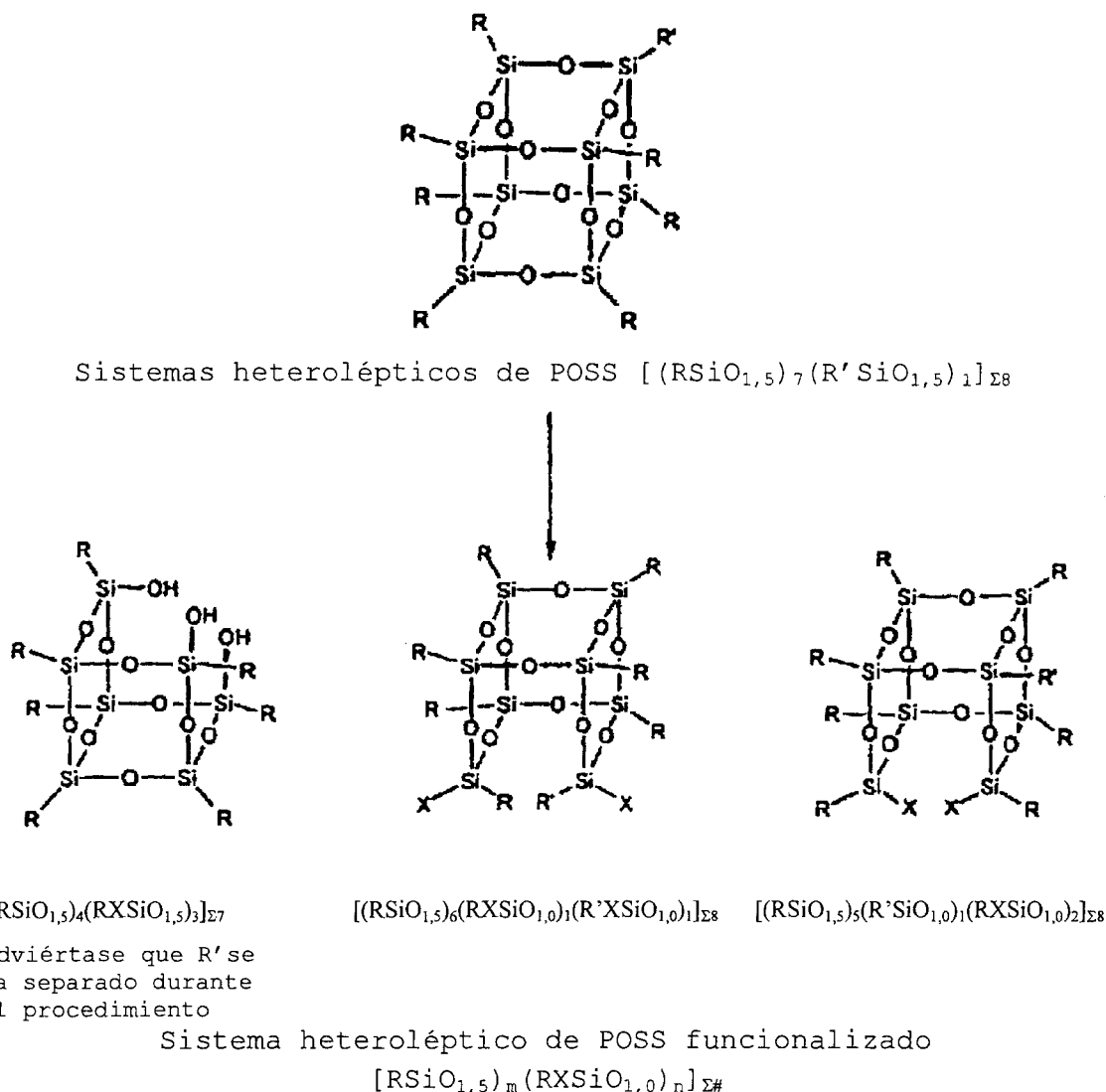
Ilustración de la conversión de nanoestructuras de POSS y de silicatos - Procedimiento III (tercer aspecto de la invención)



Una variante final de este procedimiento es la acción selectiva de la base sobre las nanoestructuras heteroléphticas de POSS (véase el Esquema 8). Las nanoestructuras de POSS que llevan más de un tipo de grupo R por celda, $[(\text{RSiO}_{1,5})_m (\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, se convierten fácilmente mediante el uso de la base en nanoestructuras de POSS funcionalizado $[(\text{RSiO}_{1,5})_m (\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$. Hay que indicar que no se muestran todos los isómeros geométrica y estequiométricamente posibles.

Figura 9

Ilustración de la conversión de nanoestructuras de POSS - Procedimiento III



La acción de la base en el párrafo precedente se puede controlar también selectivamente de forma que los átomos de silicio se puedan separar completamente de la estructura de silicio-oxígeno de un silsesquioxano oligomérico poliédrico. Esto representa una ruta sintética completamente nueva para la preparación de los muy útiles reactivos de trisilanol no completamente condensados, tales como $[(RSiO_{1,5})_4(RXSiO_{1,0})_3]_{\Sigma \#}$ donde, en particular, X = OH. Hay que indicar que no se han mostrado todos los isómeros geométricos y estequiométricos.

Material adicional - sección b: isómeros de sistemas de POSS

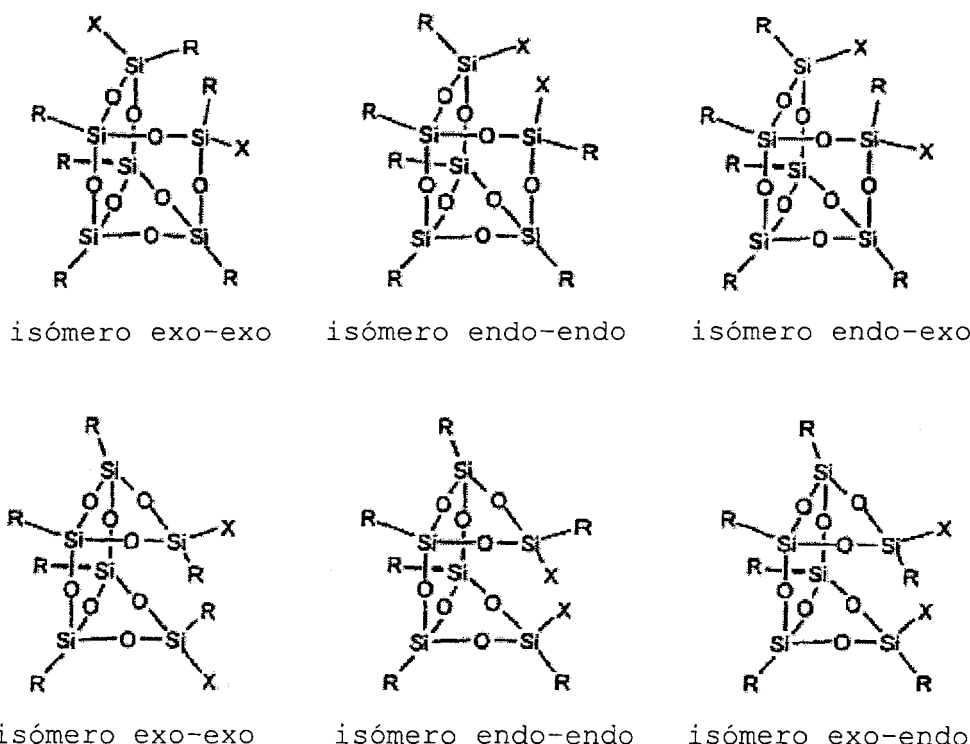
Métodos para controlar la estequiometría

Dada la naturaleza nanoscópica tridimensional de los sistemas de POSS es importante darse cuenta de que se puede dar un número de formas isómeras para cualquier fórmula dada mediante el procedimiento mostrado en este trabajo. La estequiometría de estos isómeros se puede controlar mediante los métodos completos mostrados en esta patente, sin embargo, en algunos casos, existirán todavía isómeros geométricos. Se proporcionan varios ejemplos para comunicar nuestro conocimiento de la presencia de tales isómeros y de ninguna manera limitan las reivindicaciones a un isómero específico, estereoquímico o geométrico, cualquiera.

Como se muestra en el Esquema 9, son posibles seis isómeros para las nanoestructuras de POSS difuncionales, no completamente condensadas, $[(RSiO_{1,5})_4(RXSiO_{1,0})_2]_{\Sigma 6}$.

Figura 10

Isómeros de nanoestructuras de POSS difuncionales no completamente condensadas $[(R\text{SiO}_{1.5})_4(R\text{XSiO}_{1.0})_2]_{\Sigma 6}$



Ejemplos

Se registraron espectros RMN en un Omega-500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 125 MHz; ^{29}Si , 99 MHz). Se destiló tetrahydrofurano y metil-isobutil-cetona antes de su uso. Todos los otros disolventes se usaron tal y como se adquirieron, sin purificación.

Ejemplos para el Procedimiento I

La conversión de polisilsesquioxanos en fragmentos y nanoestructuras de POSS

Síntesis del $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_8]_{\Sigma 8}$ a partir de la resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$. Se añadió hidróxido de tetrametilamonio (20 ml, 5,57 mmol) a una resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$ (13,0 g, 100,6 mmol) en tolueno (100 ml) a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de reacción a 80°C durante 12 horas, luego se enfrió a temperatura ambiente, se acidificó con HCl 1N, y se filtró para dar 12,065 g de $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_8]_{\Sigma 8}$ como un sólido blanco. Se verificó el producto mediante EIMS que muestra un ión molecular a 1032,5 uma junto con iones descendientes que corresponden a la pérdida de uno, dos y tres grupos fenilo, respectivamente, a 954,7; 877,4 y 800,6 uma. El procedimiento anterior se puede modificar para la producción continua y por cargas. Como alternativa también se puede usar benceno, acetona, y metil-etil-cetona como disolventes para esta reacción en lugar de tolueno, y se puede usar KOH en vez de bases de tetraalquilamonio. Además, se puede usar feniltrimetoxisilano en lugar de resina de fenilo para preparar $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_8]_{\Sigma 8}$.

Síntesis del $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{12}]_{\Sigma 12}$ a partir de una resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$. Se añadió hidróxido de potasio (46,5 g, 829 mmol) a una resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$ (1000 g, 7740 mmol) en THF (7,8 l) a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 2 días, luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para dar 443 g de $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{12}]_{\Sigma 12}$ como un sólido blanco microcristalino. Se añadió resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$ adicional (912 g, 7059 mmol) a la mezcla de reacción y la solución se calentó a reflujo durante 2 días seguido de enfriamiento a temperatura ambiente y filtración para dar 851 g de $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{12}]_{\Sigma 12}$ como un sólido blanco microcristalino. La caracterización se llevó a cabo mediante EIMS que muestra un ión molecular a 1548,2 uma. El procedimiento anterior se puede modificar para la producción continua y por cargas. Como alternativa también se puede usar cloruro de metileno como disolvente para esta reacción en lugar de THF y se pueden usar bases de tetraalquilamonio en vez de KOH. Además, se puede usar feniltrimetoxisilano en lugar de resina $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$ para preparar $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1.5}]_{12}]_{\Sigma 12}$.

Síntesis del $[(\text{C}-\text{C}_5\text{H}_9)\text{SiO}_{1.5}]_8]_{\Sigma 8}$ a partir de una resina $[(\text{C}-\text{C}_5\text{H}_9)\text{SiO}_{1.5}]_{\infty}$. Se disolvió una muestra de resina de 1,80 gramos en 90 ml de acetona y se añadieron 90 mg de NaOH a la mezcla de reacción. Se dejó agitando la muestra durante 3 horas a temperatura ambiente y luego se calentó a reflujo durante una noche. Luego se enfrió la mezcla y

ES 2 273 719 T3

se filtró para obtener 1,40 g (rendimiento del 77%) de producto puro. Se confirmó mediante difracción de rayos-X y HPLC que el polvo blanco microcristalino era la muestra auténtica.

Síntesis del $[(CH_2=CH)SiO_{1,5}]_8$ a partir de una resina $[(CH_2=CH)SiO_{1,5}]_\infty$ y $[Si_8O_{20}(NMe_4)]_{\Sigma 8}$. Se disolvieron 0,63 g de una muestra de resina y 2,22 g de la sal silicato de tetrametilamonio en 20 ml de etanol y se añadió NMe₄OH a la mezcla de reacción hasta que se hizo muy básica (pH~12). Se dejó agitando la muestra durante 6 días a temperatura ambiente y luego se filtró para obtener 1,9 g de $[(CH_2=CH)SiO_{1,5}]_8$. Como alternativa, se puede preparar una distribución de celdas de $[(CH_2=CH)SiO_{1,5}]_n$, donde n = 8, 10, 12, 14 de una manera similar a partir de la reacción de CH₂=CHSi(OCH₃)₃ en ciclohexano con NMe₄OH, seguido por una destilación azeotrópica de agua y metanol. El producto sólido blanco resultante $[(CH_2=CH)SiO_{1,5}]_{\Sigma 8-14}$ se obtiene con un rendimiento del 40% y es muy deseable ya que es muy soluble en reactivos/disolventes comunes, y funde a aproximadamente 150°C.

Síntesis de $[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_4[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_4$. En una reacción típica, se añadió una mezcla de (ciclohex-3-enil)triclorsilano y ciclohexiltriclorsilano, con agitación vigorosa, a una solución de metanol (200 ml) y agua (5 ml). La mezcla fue sometida luego a reflujo durante 2 días. Al enfriar, se separaron los volátiles a vacío para dar una resina que contenía tantos grupos ciclohexil-Si como ciclohex-3-enil-Si. La redistribución de esta resina catalizada con una base se llevó a cabo a reflujo durante 48 h en metil-isobutil-cetona (25 ml) con suficiente C₆H₅CH₂N(CH₃)₃OH para producir una solución fuertemente básica (aproximadamente 2 ml de solución al 40% en metanol). La evaporación del disolvente (25°C, 1,3 Pa) dio un sólido blanco resinoso, que se agitó con acetona (15 ml) y se filtró para dar una mezcla de estructuras que poseen tanto grupos ciclohexenilo como ciclohex-3-enilo. Los rendimientos aislados son normalmente del 70-80%.

Nota: Enantiómeros excluyentes, hay 22 estructuras $[(R)SiO_{1,5}]_n[(R')SiO_{1,5}]_n$ con la fórmula (ciclohexil)_n(ciclohex-3-enil)_{8-n}Si₈O₁₂ (0 ≤ n ≤ 8). Se supone que todos van a estar presentes en la mezcla de productos. El porcentaje relativo de cada compuesto es muy dependiente de las cantidades relativas de (ciclohex-3-enil)triclorsilano y de ciclohexiltriclorsilano usadas en la reacción, pero puede depender también de otros factores. El espectro de RMN de ²⁹Si (C₆D₆), de alta resolución, de cada mezcla de productos exhibe una serie de resonancias bien resueltas para los átomos de Si de la estructura que poseen grupos ciclohexilo y ciclohexenilo. Los desplazamientos químicos de estas resonancias son constantes, pero las intensidades relativas de las resonancias dependen de la cantidad de (ciclohex-3-enil)SiCl₃ y ciclohexil-SiCl₃ usadas en la reacción. El producto es, claramente, una mezcla de estructuras de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_n[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_n$. Se hicieron las siguientes asignaciones de desplazamientos químicos (en C₆D₆) basadas en las comparaciones con muestras puras auténticas de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_8$, $[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_8$ y $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_n[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_n$:

Grupos Si-ciclohexenilo con tres vecinos Si-ciclohexilo muy próximos: δ -67,40

Grupos Si-ciclohexenilo con dos vecinos Si-ciclohexilo muy próximos: δ -67,46

Grupos Si-ciclohexenilo con un vecino Si-ciclohexilo muy próximo: δ -67,51

Grupos Si-ciclohexenil con cero vecinos Si-ciclohexilo muy próximos: δ -67,57

Si-ciclohexilo con tres grupos Si-ciclohexenilo: δ -67,91

Si-ciclohexilo con dos grupos Si-ciclohexenilo: δ -67,97

Si-ciclohexilo con un grupo Si-ciclohexenilo: δ -68,02

Si-ciclohexilo con cero grupos Si-ciclohexenilo: δ -68,08

Una muestra preparada haciendo reaccionar cantidades equimolares (0,0125 moles) de (ciclohex-3-enil)triclorsilano y ciclohexiltriclorsilano, según se describió anteriormente, exhibía todas las resonancias con intensidades relativas integradas de aproximadamente 4:17:17:5:4:21:22:10. Un espectro de RMN de ¹³C de la misma muestra (en CDCl₃) se parece a una superposición de espectros para $[(c-C_6H_{11})SiO_n]_8$ y $[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_8$, excepto que las resonancias para los núcleos de ¹³C próximos a la estructura Si₈O₁₂ son mucho más anchas debido al solapamiento de muchas resonancias con desplazamientos químicos ligeramente diferentes: δ 127,45(br m); 127,07; 27,47; 26,85; 26,63; 25,51; 25,08; 23,15; 22,64; 18,68. Se observaron resultados análogos cuando se prepararon mezclas de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_n[(c-C_6H_9)SiO_{1,5}]_n$ usando las siguientes relaciones de (ciclohex-3-enil)triclorsilano y ciclohexiltriclorsilano:

ES 2 273 719 T3

Entrada	(ciclohex-3-enil)SiCl ₃	Ciclohexil-SiCl ₃
1	2,7 g (12,5 mmol)	2,72 g (12,5 mmol)
2	2,7 g (12,5 mmol)	8,18 g (37,5 mmol)
3	2,7 g (12,5 mmol)	10,88 g (50 mmol)
4	6,47 g (30 mmol)	9,79 g (45 mmol)
5	1,35 g (6,25 mmol)	9,52 g (44 mmol)
6	5,82 g (27 mmol)	9,79 g (45 mmol)
7	0,68 g (3,13 mmol)	9,52 g (44 mmol)

Síntesis de [(c-C₆H₉)SiO_{1,5}]_{Σ8}: Se añadió, con agitación vigorosa, una carga de (ciclohex-3-enil)triclorsilano (10,78 g, 0,05 moles) a una solución de metanol (200 ml) y agua (5 ml). Luego se puso la mezcla a reflujo durante una noche. Al enfriar, se separaron los volátiles a vacío para dar una resina [((c-C₆H₉)SiO_{1,5})_n]_∞ en una producción cuantitativa. El espectro de RMN de ²⁹Si(¹H) de la resina exhibe una ancha resonancia poco destacable característica de las resinas de silsesquioxano y resonancias no nítidas atribuibles a silsesquioxanos poliédricos discretos (por ejemplo, [((R)SiO_{1,5})_n]_{Σn} con n = 6, 8, 10, 12, 14). Se llevó a cabo una redistribución de la resina [((c-C₆H₉)SiO_{1,5})_n]_∞ catalizada con base poniéndola a reflujo durante 48 h en metil-isobutil-cetona (25 ml) con suficiente C₆H₅CH₂N(CH₃)₃ OH para producir una solución fuertemente básica (aproximadamente 2 ml de solución al 40% en MeOH). La evaporación del disolvente (25°C, 1,3 Pa) dio un sólido blanco resinoso, que se agitó con acetona (15 ml) y se filtró para dar [((c-C₆H₉)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} con un rendimiento del 80% (5,33 g) como un sólido blanco microcristalino. Datos de caracterización RMN de ¹H (500,2 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 5,76(br s, 2H), 2,09(br m, 4H), 1,92(br m, 4H), 1,52(br m, 1H), 1,08(br m, 1H). RMN de ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 127,33; 127,08; 25,46; 25,03; 22,60; 18,60. RMN de ²⁹Si (99,4 MHz, C₆D₆, 300 K) δ -67,4. El producto se caracterizó también mediante un estudio de difracción de rayos-X de un monocristal.

Síntesis de [(((CH₃)₂CH)SiO_{1,5})₈]_{Σ8}: Se añadió con cuidado agua (1 ml), con agitación vigorosa, a una solución de (CH₃)₂CHSiCl₃ (6,15 g, 34,8 mmol) en metanol (100 ml). La solución se puso luego a reflujo durante 24 horas. Al enfriar, se evaporó el disolvente para dar una producción cuantitativa de resina [i-PrSiO_{3/2}]_n como un líquido amarillo pálido. El espectro de RMN de ²⁹Si(¹H) de la resina exhibe una ancha envolvente de resonancias característica de las resinas de silsesquioxano e indica que están presentes, si lo están, muy pocos silsesquioxanos poliédricos discretos (por ejemplo, [((CH₃)₂CH)SiO_{1,5}]_n con n = 6, 8, 10, 12, 14). Se llevó a cabo la redistribución de la resina de la resina [((CH₃)₂CH)SiO_{1,5}]_n catalizada con base poniéndola a reflujo durante 6 h en metil-isobutil-cetona (25 ml) con agua (1,4 ml) y suficiente C₆H₅CH₂N(CH₃)₃ OH para producir una solución fuertemente básica (aproximadamente 1 ml de solución al 40% en MeOH). La mezcla cruda de equilibrio se diluyó con Et₂O (200 ml), se lavó varias veces con agua, se secó sobre MgSO₄ anhidro y se concentró para dar [(((CH₃)₂CH)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} como un polvo blanco microcristalino. El rendimiento después de un equilibrio es, normalmente, del 15-30%, pero se puede obtener [(((CH₃)₂CH)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} mediante una redistribución catalizada con base de resina [((CH₃)₂CH)SiO_{1,5}]_∞ presente en las aguas madres. El compuesto preparado de esta forma es idéntico al [(((CH₃)₂CH)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} preparado mediante el método descrito por Unno (*Chemistry Letters* 1990, 489). Datos de la caracterización: RMN de ¹H (500,2 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 1,036 (d, J = 6,9 Hz, 48H, CH₃); 0,909(sept, J = 7,2 Hz, 8H, CH); RMN de ¹³C (125,8 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 16,78(s, CH₃); 11,54(s, SiCH). RMN de ²⁹Si (99,4 MHz, CDCl₃, 300 K) δ -66,3.

Síntesis de [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})₈]_{Σ8}: Se añadió (CH₃)₂CHCH₂SiCl₃ (8,3 ml, 0,05 moles), con agitación vigorosa, a una mezcla de CH₂Cl₂ (200 ml) y agua (5 ml). La mezcla se puso luego a reflujo durante una noche. Al enfriar, se decantó la capa de CH₂Cl₂, se secó sobre CaCl₂ (5 g) y se evaporó para dar la resina [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})_∞] en producción cuantitativa. El espectro de RMN de ²⁹Si(¹H) de la resina exhibe una ancha resonancia poco destacable característica de las resinas de silsesquioxano y resonancias no nítidas atribuibles a silsesquioxanos poliédricos discretos (por ejemplo, [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})_n]_{Σn}, con n = 6, 8, 10, 12, 14). Se llevó a cabo una redistribución de la resina [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})_∞] catalizada con base poniéndola a reflujo durante 48 h en metil-isobutil-cetona (25 ml) con suficiente C₆H₅CH₂N(CH₃)₃ OH para producir una solución fuertemente básica (aproximadamente 2 ml de solución al 40% en MeOH). La evaporación del disolvente (25°C, 1,3 Pa) dio un sólido blanco resinoso, que se agitó con acetona (15 ml) y se filtró para dar [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} con un rendimiento del 30% (1,64 g) como un sólido blanco microcristalino. La evaporación de la solución de acetona dio más resina [i-BuSiO_{3/2}]_∞, que sufre una redistribución adicional catalizada con base para producir más [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})₈]_{Σ8}. La producción combinada de [(((CH₃)₂CHCH₂)SiO_{1,5})₈]_{Σ8} después de tres reacciones de redistribución de la resina es normalmente superior al 60%. Datos de la caracterización: RMN de ¹H (500,2 MHz, C₆D₆, 300 K) δ 2,09(m, 8H, CH); 1,08(d, J = 6,6 Hz, 48H, CH₃); 0,84 (d, J = 7,0 Hz, 16H, CH₂). RMN de ¹³C (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) δ 25,6(s, CH₃). RMN de ²⁹Si (99,4 MHz, C₆D₆, 300 K) δ -67,7.

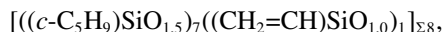
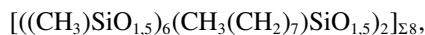
Preparación de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_4(c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ a partir de la resina $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_{\infty}$: Se preparó la resina $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_{\infty}$ en dos etapas a partir de $C_6H_5SiCl_3$. En la primera etapa, se añadió agua a una solución en tolueno de feniltriclorosilano para producir la resina $[C_6H_5SiO_{1,5}]_{\infty}$ según el procedimiento expuesto por Brown (*J. Am. Chem. Soc.*, (1965), 87, 4317). Esta resina $[C_6H_5SiO_{1,5}]_{\infty}$ (1,0 g) se disolvió luego en ciclohexano (50 ml) y se hidrogenó para dar la resina $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_{\infty}$ en un minirreactor Parr (150°C, 1517 kPa, 48 h) usando Pd/C al 10% (1,3 g) como catalizador. Una filtración para separar el catalizador y la evaporación del disolvente a vacío dio la resina $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_{\infty}$ como un sólido blanco. El espectro de RMN de 1H de esta resina exhibe anchas resonancias poco destacables características de los grupos $c-C_6H_{11}Si$ y no hay resonancias atribuibles a grupos C_6H_5Si . El espectro de RMN de $^{29}Si(^1H)$ exhibe una ancha resonancia poco destacable, característica de las resinas de ciclohexil-silsesquioxano y dan resonancias nítidas atribuibles a silsesquioxanos poliédricos discretos (por ejemplo, $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})]_{\Sigma n}$ con $n = 6, 8, 10, 12, 14$).

Se llevó a cabo la redistribución de la resina $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5}]_{\infty}$ (0,5 g) catalizada con una base, poniéndola a reflujo en metil-isobutil-cetona (40 ml) con NEt_4OH acuoso al 35% (2 ml, 5 mmol) en MIK (40 ml) durante 10 horas. Después de enfriar, se decantó la solución y se evaporó a sequedad, a vacío, para dar un sólido parduzco. El análisis de este sólido por espectroscopia de RMN de $^{29}Si(^1H)$ y por HPLC indicó la formación de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_4(c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ con un rendimiento del 10-15%.

Ejemplos del Procedimiento II

Reacciones entre sistemas de POSS y fragmentos de silsesquioxano/siloxano

Preparación de $[(CH_3)SiO_{1,5})_7(CH_3CH_2OOC(CH_2)_{10}SiO_{1,5})_1]_{\Sigma 8}$: Un equivalente de de trietoxisilano de undecanoato de etilo y siete equivalentes de metiltrimetoxisilano (1,9 g) se añadieron, gota a gota, a una solución a reflujo de acetona (40 ml) y 1 ml de agua que contenía 0,15 equivalentes, 235,6 mg de acetato de potasio. La reacción se dejó a reflujo durante 3 días, se enfrió y se recogió el producto blanco cristalino mediante filtración, y se lavó con MeOH para separar la resina. El producto se caracterizó mediante MS y difracción de rayos X. Se siguió un procedimiento similar para cada uno de siguientes compuestos:



Preparación de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})]_{\Sigma 6,8}$: Se añadió una carga de 1,23 g de $[(c-C_6H_{11})(OH)_2SiOSi(OH)_2(c-C_6H_{11})]$ a etanol (50 ml), seguido de la adición de 5 miliequivalentes de $KHCO_3$. Se dejó luego que la mezcla reaccionara a reflujo durante 3 horas, luego la mezcla se hizo básica mediante la adición de Bu_4NOH y se dejó a reflujo durante 2 días. Se dejó luego que la reacción se enfriara y se neutralizó con la adición de ácido acético, y los volátiles se separaron a presión reducida. Se lavó repetidamente el residuo con MeOH y se secó. Rendimiento del producto, 93%. El producto se caracterizó mediante MS y difracción de rayos X.

Preparación de $[(c-C_6H_n)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$: Mezclas de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})]_{\Sigma 6}$, $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ y $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ disueltas en metil-isobutil-cetona, a las que se les ha hecho reaccionar con NEt_4OH acuoso al 20% a reflujo durante 4 días, producen $[(c-C_6H_n)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$. La autenticidad del producto se verificó respecto a una muestra auténtica.

Preparación de $[(CH_3)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una carga de 1,22 kg (7,5 moles) de $(CH_3Si(OCH_3)_3)$ a acetona (8 l), seguido de la adición de 2,37 equivalentes de Me_4NOH y 405 g de agua. Se dejó luego que la reacción reaccionase durante el reflujo durante 24 horas, y el producto se recogió mediante filtración. Se lavó repetidamente el producto con MeOH y se secó. El rendimiento de los 466,2 g de producto fue del 93%. El producto se caracterizó mediante MS y difracción de rayos X. Se puede usar un procedimiento similar para preparar $(CH_2=CH)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$, $[(c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$. La modificación de este procedimiento dará una producción a escala continua o por cargas.

Preparación de $[(CH_3CH_2)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$: Se siguió en acetona un procedimiento similar al anterior para el $[(CH_3)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$ para producir una resina $[(CH_3CH_2)SiO_{1,5})_{\infty}]_{\infty}$ que se recoge en THF usando KOH para producir $[(CH_3CH_2)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$: RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,602(q, J = 7,9 Hz, 16H), 0,990(t, J = 7,9 Hz, 24H); RMN de

ES 2 273 719 T3

^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 4,06, 6,50; RMN de ^{29}Si (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ -65,42. La modificación de este procedimiento dará una producción a escala continua o por cargas.

Preparación de $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_n$ $n = 8, 10$. Se siguió un procedimiento similar al anterior para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_n$ $n = 8, 10$ en producción cuantitativa. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 0,563(dd, $J = 8,2$; 15,1 Hz, 1H), 0,750(dd, $J = 5,6$; 15,1 Hz, 1H), 0,902(s, 9H), 1,003(d, $J = 6,6$ Hz, 3H), 1,125(dd, $J = 6,4$; 13,9 Hz, 1H), 1,325(br, d, $J = 13,9$ Hz, 1H), 1,826(m, 1H); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 23,72; 24,57; 25,06; 25,31; 25,71; 25,75; 25,78; 26,98; 29,52; 30,22; 30,28; 31,22; 53,99; 54,02; 54,33; RMN de ^{29}Si (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ -69,93; -67,75 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_{12}$; -67,95 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_{10}$; -66,95 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_8$. EIMS: m/e 1039 (17%, M^+ $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_{10}$), 1207 (100%, M^+ $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_8$). La modificación de este procedimiento dará una producción a escala continua o por cargas.

Preparación de $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$. Se siguió un procedimiento similar al anterior para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_8$ usando KOH y metanol como disolvente para producir la siguiente mezcla de productos $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_8]_{\Sigma 12}$ 97,5%, $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_8]_{\Sigma 10}$ 2,5%. RMN de ^1H (300 MHz, THF-d_8): $\delta(\text{ppm})$ 0,978(m, CH_2); 2,234(m, CF_3CH_2); RMN de ^{13}C (75,5 MHz, THF-d_8): $\delta(\text{ppm})$ 4,99(s, CH_2), 5,42(s, CH_2), 28,14(q, $J = 30,5$ Hz, CF_3CH_2), 28,32(q, $J = 30,5$ Hz, CF_3CH_2), 128,43(q, $J = 276$ Hz, CF_3), 128,47(q, $J = 276$ Hz, CF_3); RMN de ^{29}Si (59,6 MHz, THF-d_8): $\delta(\text{ppm})$ -68,38(T_{12}), -65,84(T_{10}), -65,59(T_{12}); RMN de ^{19}F (^1H) (376,5 MHz, THF-d_8) $\delta(\text{ppm})$ -71,67, -71,66. EIMS; m/e 1715 (100%, $\text{M}^+ - \text{H}_4\text{CF}_3$).

Preparación de $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$ donde $n = 8, 10, 12$. Se siguió un procedimiento similar al anterior para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}]_8$ para producir la siguiente mezcla de productos. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 0,604(m, 2H), 0,901(t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,280-1,405(m, 32H); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 12,02; 14,15; 22,79; 22,89; 29,49; 29,75; 29,79; 29,85; 29,90; 32,05; 32,76; RMN de ^{29}Si (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ -70,48; -68,04 $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_{12}]_{\Sigma 12}$, -68,22 $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_{10}]_{\Sigma 10}$, -66,31 $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$.

Preparación del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ a partir del $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$: Se añadió, gota a gota, isobutiltrimetoxisilano (93,3 g, 523 mmol) a $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10,0 g, 238,3 mmol) y agua (8,0 ml, 444 mmol) en acetona/metanol 88/12 (500 ml) a reflujo. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo, se acidificó enfriándola en HCl acuoso 1N (500 ml) y agitando durante 2 horas. El sólido resultante se filtró y se lavó con CH_3CN (2×175 ml) y se secó al aire. El producto $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ se aisló con un rendimiento del 94% con una pureza del 98,8%. Hay que indicar que el procedimiento anterior se puede adaptar tanto a los métodos de producción continuos como por cargas.

Preparación del $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$: Se siguió un procedimiento similar al anterior para el $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ usando acetona y LiOH para producir $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 40-80%. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 0,582(q, $J = 7,9$ Hz, 6H), 0,590(q, $J = 7,9$ Hz, 6H), 0,974(t, $J = 7,9$ Hz, 3H), 0,974(t, 7,9 Hz, 9H), 0,982(t, $J = 7,9$ Hz, 9H), 6,344(br, 3H); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 3,98(1); 4,04(3); 4,50(3); 4,50(3); 6,423; 6,46(4); RMN de ^{29}Si (99,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ -66,85(3); -64,83(1); -56,36(3). MS (electrorrociado): m/s 617 (70%, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 595(100%, $[\text{M} + \text{H}]^+$). La modificación de este procedimiento dará una producción a escala continua o por cargas.

Preparación del $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1,5}]_7[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiO}_{1,5})_1]_{\Sigma 8}$: Un equivalente de undecanoato de trietoxietilo y siete equivalentes de metiltrietoxisilano (1,9 g) se añadieron gota a gota a una solución que estaba a reflujo de acetona (40 ml) y 1 ml de agua que contenía 0,15 equivalentes, 235,6 mg, de acetato de potasio. La reacción se mantuvo a reflujo durante 3 días, se enfrió y se recogió el producto blanco cristalino mediante filtración y se lavó con MeOH para separar la resina. El producto se caracterizó mediante MS difracción de rayos X.

Preparación del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ a partir del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_1]_{\Sigma 7}$: Se añade NEt_4OH (20 μl , 0,06 mmol) a THF (0,5 mL) a una solución de $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_1]_{\Sigma 7}$ (48 mg, 0,05 mmol) y se mezcló bien mediante agitación. Después de 1,5 horas a 25°C, se añadieron varias gotas de C_6D_6 y se registró el espectro de RMN de ^{29}Si (^1H). El espectro se ajustaba a los datos de las soluciones básicas anteriormente registradas de $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$.

Preparación del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiO}_{1,5}]_2[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_4]_{\Sigma 6}$ a partir del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_2]_{\Sigma 6}$: Se hizo reaccionar C_2 -simetría- $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_2]_{\Sigma 6}$ (38 mg, 0,05 mmol) con Net_4OH acuoso al 35% (20 μl , 0,05 mmol) en THF (0,5 ml) y después de 30 minutos a 25°C, se añadieron varias gotas de C_6D_6 y se registró el espectro de RMN de ^{29}Si (^1H). El espectro se ajustaba al espectro del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiO}_{1,5}]_2[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_4]_{\Sigma 6}$ auténtico, preparado mediante la reacción de $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6$ con NEt_4OH acuoso.

Preparación del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$ a partir del $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_1]_{\Sigma 7}$: Se puso a reflujo una solución de $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_1]_{\Sigma 7}$ (0,46 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,2 ml, 0,49 mmol) en THF (5 ml) durante 5 horas, luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco microcristalino con alto rendimiento. El análisis de la mezcla producto mediante espectroscopía de RMN de ^{29}Si indicó que el producto principal era $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{SiO}_{1,5}]_4[(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_3]_{\Sigma 7}$; también estaban presentes pequeñas cantidades de $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{SiO}_{1,5}]_6$.

Preparación del $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8((CH_3)_2SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 9}$ a partir del $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8$: Se dejó durante 24 horas a 120°C la reacción del $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8$ (2,21 g, 2,28 mmol) y octamiltetracilosiloxano (1,35 g, 4,56 mmol) en 2 ml de tolueno con Me_4NOH (9,4 mg de solución al 25% en MeOH, 0,626 mmol). La mezcla se enfrió con HCl 6N (1 ml), se extrajo con Et_2O (3 ml), se evaporó a sequedad para dar un sólido blanco pastoso que contenía una mezcla de 70% de $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8((CH_3)_2SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 9}$, polidimetilsiloxano, y 29% de $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8$. El análisis mediante espectroscopía de RMN de ^{29}Si (1H) ($CDCl_3$) reveló al $[(c-C_5H_9)SiO_{1,5}]_8((CH_3)_2SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 9}$ en (δ -65,76; -68,30; -68,34; 2:2:4).

Preparación del $[(CH_3)_2CHCH_2]SiO_{1,5}((5-norborneno-2-etil)(CH_3)_2SiO_{1,5})_1]_{\Sigma 9}$ a partir del $[(CH_3)_2CHCH_2]SiO_{1,5}((CH_3)_2CHCH_2(OH)SiO_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución en Et_2O (5 ml) de $[(CH_3)_2CHCH_2]SiO_{1,5}((CH_3)_2CHCH_2(OH)SiO_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ (890 mg, 1,00 mmol) a una mezcla de diclorometil(5-norborneno-2-etil)silano (endo/exo = 3/1, 282,3 mg, 1,20 mmol), Et_3N (195 μ l, 1,4 mmol), y Et_2O (5 ml) a -35°C. Después de la adición, la mezcla resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 20 horas. Se hidrolizó la mezcla y se extrajo con éter dietílico, se lavó con salmuera, y se secó sobre Na_2SO_4 . La evaporación de los volátiles dio $[(CH_3)_2CHCH_2]SiO_{1,5}((5-norborneno-2-etil)(CH_3)_2SiO_{1,5})_1]_{\Sigma 9}$ (720 mg, 0,68 mmol) como un polvo blanco con un rendimiento del 68%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 0,10(s, 9H), 0,12(s, 3H), 0,48-0,68(m, 72H), 0,84-1,05(m, 194H), 1,06-1,36(m, 18H), 1,40-1,50(m, 4H), 1,80-1,94(m, 32H), 1,95-2,03(m, 3H), 2,55(br s, 1H), 2,177(br s, 3H), 2,78-2,83(m, 4H), 5,93(q, 3J = 5 Hz, 3J = 10 Hz, 3H), 6,04(q, 3J = 5 Hz, 3J = 10 Hz, 1H), 6,09-6,14(m, 4H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ -1,11; 15,86; 16,21; 22,58; 23,20; 23,83; 23,98; 24,06; 24,18; 25,76; 25,81; 25,89; 27,71; 29,50; 32,41; 33,10; 41,89; 41,97; 42,09; 42,65; 45,10; 45,20; 46,03; 49,61; 132,35; 136,87; 136,96. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -69,25; -69,23; -69,21; -69,15; -67,04; -21,73; -21,63.

Preparación del $[(CH_3)SiO_{1,5}]_7(CH_2=CHCH_3(O)CO(CH_2)_3)SiO_{1,5}]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución en Et_2O (80 ml) de metacriloxipropiltriclorosilano (0,69 ml) 3,31 mmol y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (2,34 g, 10,91 mmol) a una solución en Et_2O de $[(CH_3)SiO_{1,5}]_4((CH_3)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ (1,26 g, 2,54 mmol) a -35°C. La mezcla se agitó más a temperatura ambiente durante 5 horas y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo se extrajo con éter. Los materiales insolubles se filtraron. El filtrado se concentró para dar un sólido oleoso. Se hizo pasar el sólido a través de una columna de gel de sílice usando hexano/ Et_2O (50:1) como eluyente. La evaporación de los volátiles dio $[(CH_3)SiO_{1,5}]_7(CH_2=CHCH_3(O)CO(CH_2)_3)SiO_{1,5}]_{\Sigma 8}$ (415 mg, 0,64 mmol) como un sólido blanco con un rendimiento del 25%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 0,136(s, 3H), 0,142(s, 12H), 0,146(s, 6H), 0,64-0,72(m, 2H), 1,72-1,82(m, 2H), 1,94(s, 3H), 4,11(t, J = 6,78 Hz, 3H), 5,54(t, J = 1,58 Hz, 1H), 6,10(br s, 1H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ -4,56; -4,48; 8,24; 18,31; 22,19; 66,23; 125,16; 136,53; 167,46. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -67,71; -66,00; -65,69. Calculado para $C_{14}H_{32}O_{14}Si_8$: C, 25,91; H, 4,97. Hallado: C, 25,69; H, 4,99.

Preparación del $[(CH_3C_6H_4SiO_{1,5})_8((CH_2=CCH_3(O)CO(CH_2)_3)(H_3C)SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 9}$: Se añadió una solución en Et_2O (20 ml) de una mezcla de $[(CH_3C_6H_5)SiO_{1,5}]_6((CH_3C_6H_5)(OH)SiO_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ / $[(CH_3C_6H_5)SiO_{1,5}]_8$ (581,9 mg, 4/1, 0,40 mmol) a una mezcla de diclorometacriloxipropilmetilsilano (108,8 μ l, 0,50 mmol), Et_3N (139,4 μ l, 1,00 mmol), y Et_2O (3 ml) a temperatura ambiente y se agitó durante 20 horas, luego se hidrolizó, y se extrajo con éter dietílico. El extracto se lavó con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 y después de la evaporación de los volátiles dio $[(CH_3C_6H_4SiO_{1,5})_8((CH_2=CCH_3(O)CO(CH_2)_3)(H_3C)SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 9}$ (475,5 mg, 0,36 mmol) como un sólido blanco con un rendimiento del 89%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 0,43(s, 3H), 0,85-0,90(m, 2H), 1,87-1,95(m, 2H), 1,95(s, 3H), 2,42(s, 6H), 2,43(s, 12H), 2,44(s, 6H), 4,16(t, 3J = 6,8 Hz, 2H), 5,56(br s, 1H), 6,11(br s, 1H), 7,19-7,29(m, 18H), 7,59-7,68(m, 10H), 7,171-7,79(m, 4H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ -0,92; 12,87; 18,24; 21,57; 22,12; 127,14; 127,38; 128,49; 128,55; 128,58; 128,64; 133,94; 134,16; 134,19; 134,25; 140,23; 140,39; 140,59; 167,37. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -78,72; -78,51; -76,98; -18,75.

Preparación del $[(CH_3C_6H_4SiO_{1,5})_4((CH=CH_2)(CH_3)_2SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$: Se añadió una solución en THF (15 ml) de $[(CH_3C_6H_4SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$ (572,9 mg, 0,50 mmol) a una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 226,2 μ l, 0,55 mmol) a temperatura ambiente. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó a la misma temperatura durante 6 horas. La mezcla se neutralizó con una solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre $MgSO_4$ y se evaporaron los volátiles para dar $[(CH_3C_6H_5)SiO_{1,5}]_4((CH_3C_6H_5)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$. El $[(CH_3C_6H_5)SiO_{1,5}]_4((CH_3C_6H_5)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ se disolvió en Et_2O (30 ml) y se añadió una mezcla de clorodimetilvinilsilano (505 μ l, 3,66 mmol), Et_3N (595 μ l, 4,27 mmol), y Et_2O (3 ml) a temperatura ambiente y se agitó durante 7 horas. La mezcla se hidrolizó y se extrajo con éter dietílico y se lavó con salmuera, se secó sobre $MgSO_4$ y se evaporó para dar un sólido. La recristalización del sólido en hexano dio cristales incoloros de $[(CH_3C_6H_4SiO_{1,5})_4((CH_3C_6H_5)(OSi(CH_3)_2(CH=CH_2))SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ (230 mg, 0,18 mmol) con un rendimiento del 36%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 0,38(s, 18H), 2,33(s, 9H), 2,34(s, 9H), 2,39(s, 3H), 5,90(dd, 2J = 20,4 Hz, 3J = 3,8 Hz, 3H), 6,03(dd, 3J = 14,9 Hz, 3J = 3,8 Hz, 3H), 6,28(dd, 2J = 20,4 Hz, 3J = 3,8 Hz, 3H), 7,01(d, 3J = 7,7 Hz, 12H), 7,19(d, 3J = 7,7 Hz, 2H), 7,27(d, 3J = 7,7 Hz, 6H), 7,41(d, 3J = 7,7 Hz, 6H), 7,53(d, 3J = 7,7 Hz, 2H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ 0,42; 21,51; 21,54; 21,60; 127, 51; 127, 97; 128,14; 128,26; 128,55; 129,51; 132,26; 134,06; 134,11; 134,17; 138,78; 139,65; 139,77; 140,37. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -77,81; -77,29; -77,15; -0,50.

Preparación del $[(CH_3)_3SiO]SiO_{1,5}]_6$ a partir de $[(CH_3CH_2)_4NO]SiO_{1,5}]_6$: A una solución de trimetilclorosilano (140,0 ml, 1,10 moles), heptano (500 ml), y N,N-dimetilformamida (200 ml) se añadió un polvo de $[(CH_3CH_2)_4NO]SiO_{1,5}]_6$ (11,9 g, 10,0 mmol) durante un periodo de aproximadamente 30 minutos a 0°C. Después de la adición de todo el $[(CH_3CH_2)_4NO]SiO_{1,5}]_6$ se agitó la mezcla durante un tiempo adicional de 30 minutos, luego se dejó calentar a temperatura ambiente durante una noche. Se añadió agua helada (1 l) y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Se lavó la capa orgánica con agua hasta que estuvo neutra, se secó sobre $MgSO_4$, y se concentró. Al residuo

se le añadió metanol y la parte soluble se separó por filtración para dejar $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_6$ puro (4,1 g, 4,84 mmol) como un sólido blanco con un rendimiento del 48%: RMN de ^1H (CDCl_3) δ 0,17(s, 54H). RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 1,18. RMN de ^{29}Si (CDCl_3) δ 14,27; -99,31.

5 *Preparación del $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1,0})_4$* A una solución de vinildimetilclorosilano (121,5 μl , 0,88 mmol) y NEt_3 (139,4 μl , 1,00 mmol) se añadió una solución en Et_2O de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_2(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_4$ (174,7 mg, 0,20 mmol) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 4 horas y luego se concentró a presión reducida. El residuo se extrajo con hexano. Los materiales insolubles se filtraron. El filtrado se concentró para dar un $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1,0})_4$ espectroscópicamente puro (225,6 mg, 0,18 mmol) (como un sólido espumoso blanco con un rendimiento del 92%). RMN de ^1H (CDCl_3) δ 0,13(s, 54H), 0,14(s, 12H), 0,18(s, 12H), 5,73(d, J = 4,0 Hz, 2H), 5,77(d, J = 4,0 Hz, 2H), 5,91(d, J = 4,0 Hz, 2H), 5,94(d, J = 4,0 Hz, 2H), 6,11(d, J = 15,0 Hz, 2H), 6,15(d, J = 15,0 Hz, 2H). RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 0,11; 1,52; 1,52; 132,00; 138,79. RMN de ^{29}Si (CDCl_3) δ 11,24; 10,17; -1,35; -108,31; -108,70. MS (ESI): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{90}\text{O}_{17}\text{Si}_{16}\text{Na}$ 1243,2. Hallado: 1243,6 0090 ^{29}Si (CDCl_3) δ 14,27; -99,31.

15 *Preparación del $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5})_1((\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)(\text{O})\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1,5})_1$* a partir de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_4((\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_1((\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$ Se añadió una solución en Et_2O (8 ml) de metacriloxipropiltriclorosilano (340,3 μl , 1,63 mmol) y Net_3 (748,5 μl , 5,37 mmol) a una solución en Et_2O (7 ml) de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_4((\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_1((\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$ (817,0 mg, 0,81 mmol) a -35°C y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas y luego se concentró a presión reducida. El residuo se extrajo con hexano, se filtraron los materiales insolubles, y el filtrado se concentró para dar un aceite. El aceite se purificó usando una columna de gel de sílice y hexano/ Et_2O (50:1) como eluyente. La evaporación de los volátiles dio $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5})_1((\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)(\text{O})\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1,5})_1$ (210,0 mg, 0,18 mmol) como un sólido blanco con un rendimiento del 25%. RMN de ^1H (CDCl_3) δ 0,13(s, 18H), 0,16(s, 18H), 0,17(s, 9H), 0,18(s, 9H), 0,73-0,80(m, 2H), 1,77-1,85(m, 2H), 1,93(s, 3H), 4,11(t, J = 6,62 Hz, 2H), 5,54(t, J = 1,58 Hz, 1H), 6,09(br s, 1H), 7,35-7,41(m, 2H), 7,43-7,48(m, 1H), 7,66-7,72(m, 2H). RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 1,24; 7,95; 18,30; 22,11; 66,39; 125,22; 127,70; 130,22; 130,69; 134,08; 136,41; 167,37. RMN de ^{29}Si (CDCl_3) δ -109,06; -108,88; -108,82; -78,86; -65,60; 12,55; 12,58; 12,59. Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{70}\text{O}_{20}\text{Si}_{14}$: C, 32,21; H, 6,10. Hallado: C, 31,99; H, 6,35. MS (ESI) calculado para 1177,1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Hallado: 1177,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100%; 1193,2 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 10%.

30 Ejemplos del procedimiento III

Apertura selectiva, funcionalización y reordenación de nanoestructuras de POSS

35 *Preparación del $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$* a partir de $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}]_8$: Se añadió una solución acuosa de NEt_4OH (33%, 2 ml, 0,25 mmol) en THF (10 ml, -25°C) a una solución agitada de $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}]_8$ (2,95 g, 4,66 mmol) en THF/ CH_2Cl_2 /isopropanol (1:1:1) (300 ml), que se enfrió en un baño frío, a -35°C , (metanol/agua 1:1 y N_2). Después de 4,3 horas la reacción se enfrió con HCl 1M (20 ml, -35°C) y la solución se lavó con HCl 1M (2×40 ml), agua (2×40 ml), y solución acuosa saturada de NaCl (40 ml). Después de secar sobre Na_2SO_4 , y separar el disolvente a vacío (25°C , 1,3 Pa) se aisló un sólido blanco (3,01 g, 99%). El producto $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$ preparado por este procedimiento es espectroscópicamente puro. Se puede llevar a cabo una purificación adicional mediante recristalización en CH_2Cl_2 /hexanos/ácido acético (25°C). RMN de ^1H (CDCl_3 , 500,2 MHz, 25°C): δ 6,12-5,74(m, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 5,7(br, SiOH). RMN de ^{13}C (^1H) (CDCl_3 , 125,7 MHz, 25°C): δ 137,00; 136,87; 136,81; (s, CH_2 , int. relat. 1:1:2), 129,75; 129,17; 128,80; (s, SiCH , int. relat. 1:2:1). RMN de ^{29}Si (^1H) (CDCl_3 , 99,4 MHz, 25°C): δ -71,39(s, SiOH); -79,25; -80,56(s, SiCH , int. relat. 1:2). Espectro de masas (ESI) m/z calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{13}\text{Si}_8$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 649,9528; hallado 649,9532 (4%); $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 622,9; hallado 623,2 (100%).

50 *Preparación del $[(\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$* a partir de $[(\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8$: Se agitó, a -35°C durante 2 horas, una solución de $[(\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8$ (0,11 mmol) en CH_2Cl_2 /THF/isopropanol (1:1:1) (-35°C , 7,5 ml) y NEt_4OH acuoso (35% en peso, 50 μl , 0,13 mmol). La adición de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,1 ml, -35°C), la extracción con solución acuosa saturada de NaCl (3×10 ml), el secado sobre Na_2SO_4 , y la separación del disolvente a vacío (25°C , 0,13 Pa) dio $[(\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{Boc}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$ como una pasta incolora con un rendimiento del 63%. RMN de ^{29}Si (^1H) (CDCl_3 , 99,4 MHz, 25°C): δ -57,798; -65,674; -67,419 (s, int. relat. 1:1:2) Espectro de masas (ESI) m/z calculada para $\text{C}_{64}\text{H}_{130}\text{N}_8\text{O}_{29}\text{Si}_8$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1721,7, hallado 1722,1.

60 *Preparación del $[(\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$* a partir de $[(\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8$: Se agitó, a -35°C durante 2 horas, una solución de $[(\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8$ (0,11 mmol) en CH_2Cl_2 /THF/isopropanol (1:1:1) (-35°C , 7,5 ml) y NEt_4OH acuoso (35% en peso, 50 μl , 0,13 mmol). La adición de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,1 ml, -35°C), la extracción con solución acuosa saturada de NaCl (3×10 ml), el secado sobre Na_2SO_4 , y la separación del disolvente a vacío (25°C , 0,13 Pa) dieron $[(\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{Cbz}-\text{Pro}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$ como una pasta incolora con un rendimiento del 77%. RMN de ^{29}Si (^1H) (CDCl_3 , 99,4 MHz, 25°C): δ -58,4; -65,543; -67,470(s, int. relat. 1:1:2). Espectro de masas (ESI) m/z calculada para $\text{C}_{128}\text{H}_{170}\text{N}_{16}\text{O}_{37}\text{Si}_8$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 2772,54, hallado 2772,9.

65 *Preparación del $[(\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2$* a partir de $[(\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,5}]_8$: Se agitó, a -35°C durante 2 horas, una solución de $[(\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,5}]_8$ (0,11 mmol) en CH_2Cl_2 /THF/isopropanol (1:1:1) (-35°C , 7,5 ml) y NEt_4OH

acuoso (35% en peso, 50 μ l, 0,13 mmol). La adición de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,1 ml, -35°C), la extracción con solución acuosa saturada de NaCl (3×10 ml), el secado sobre Na_2SO_4 , y la separación del disolvente a vacío (25°C , 0,13 Pa) dieron $[(\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ como una pasta incolora con un rendimiento del 66%. RMN de ^{29}Si (^1H) (CDCl_3 , 99,4 MHz, 25°C): δ -57,551; -64,981; -66,841(s, int. relat. 1:1:2). Espectro de masas (ESI)(m/z calculada para $\text{C}_{64}\text{H}_{122}\text{O}_{29}\text{Si}_8$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1601,61, hallado 1602,0.

Preparación de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{SiO}_{1,5}]_2((\text{CH}_3)_3\text{SiO})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_4]_{\Sigma 6}$: A una solución en THF (4 ml) de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}](\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_6]_{\Sigma 6}$ (169,5 mg, 0,20 mmol) se añadió una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 82,3 μ l, 0,20 mmol) a -40°C . La mezcla resultante se agitó entre -40 y -25°C durante 40 minutos. La mezcla se neutralizó con solución acuosa de HCl (1N, 3 ml) y se extrajo con éter dietílico. Se lavó la capa orgánica con salmuera, se secó sobre MgSO_4 , y se evaporó para dar $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{SiO}_{1,5}]_2((\text{CH}_3)_3\text{SiO})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_4]_{\Sigma 6}$ espectroscópicamente puro (174,7 mg, 0,20 mmol) como un sólido blanco parecido a la cera con un rendimiento del 99%. RMN de ^1H (CDCl_3) δ 0,14(s, 54H). RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 1,24; 1,28. RMN de ^{29}Si (CDCl_3) δ 12,44; 12,19; -100,12; -109,27.

Preparación de $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_3)_3\text{SiO})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_2((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_1]_{\Sigma 7}$: El silicato poliédrico oligomérico de partida $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1,0}]_6]_{\Sigma 6}$ se preparó mediante un procedimiento análogo al publicado por Harrison y colaboradores *Main Group Metals Chemistry* (1977) vol. 20, páginas 137-141. Se hizo prerreaccionar una solución de viniltrimetoxisilano (0,04 ml, 0,26 mmol) y NEt_4OH (0,1 ml, 0,25 mmol) durante 10 minutos y luego se añadió a una solución de $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}]\text{SiO}_{1,5}]_6]_{\Sigma 6}$ (198 mg, 0,23 mmol) y se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. La reacción se neutralizó luego mediante la adición de HCl diluido y el disolvente se separó a presión reducida. El residuo se recogió luego en éter dietílico, se filtró y se secó sobre MgSO_4 anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dieron un aceite amarillo (2,31 ml, 0,002 moles) con un rendimiento del 10,2%. Datos de caracterización seleccionados: RMN de ^{29}Si (^1H) (CDCl_3 , 99,4 MHz, 25°C) δ -99,8; -100,1; -108,0; -108,9. MS (ESI, 100% MeOH): m/e 977,1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Preparación de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ a partir de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_8]_{\Sigma 8}$ (259,7 mg, 0,40 mmol) en CH_2Cl_2 /i-PrOH/THF (10/10/10 ml) a una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 493,5 μ l, 1,20 mmol) a -20°C . Después de la adición, se agitó la mezcla resultante a la misma temperatura durante 7 horas. Se neutralizó la mezcla con una solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 . La evaporación de los volátiles dio $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2]_{\Sigma 8}$ espectroscópicamente puro (263,5 mg, 0,39 mmol) como un sólido blanco, con un rendimiento del 99%. RMN de ^1H (CDCl_3) δ 0,54-0,66(m, 16H), 0,93-1,04(m, 24H), 5,21(br s, 2H). RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 3,94; 4,36; 4,41; 6,42; 6,46; 6,50. RMN de ^{29}Si (CDCl_3) δ -66,73; -64,95; -57,63. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_{13}\text{Si}_8$: C, 28,80; H, 6,35. Hallado: C, 28,78; H, 6,43.

Preparación de $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{SiO}_{1,5}]_6((\text{CH}_3)_2\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0}]_2]_{\Sigma 8}$ a partir de $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{SiO}_{1,5}]_8]_{\Sigma 8}$: Se disolvió $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{SiO}_{1,5}]_8]_{\Sigma 8}$ (302 mg, 0,397 mmol) en 15 ml de disolvente, mezcla de iso-propanol: CH_2Cl_2 :THF (1:1:1). La solución acuosa al 35% de NEt_4OH (0,8 ml) se añadió a la solución de $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{SiO}_{1,5}]_8]_{\Sigma 8}$ a -12°C . Después de 7 horas, se decantó la mezcla de reacción, se extrajo con Et_2O (4×3 ml). El extracto se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, luego se evaporó a vacío, se obtuvo un sólido amarillo que se purificó mediante cromatografía de columna (SiO_2 , 60% de CH_2Cl_2 en hexanos) para dar un polvo espectroscópicamente puro (189 mg, 61%). RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 3,90(br s, SiOH, 2H), 1,03(br m's, 48H), 0,91(br m's, 8H). RMN de ^{13}C (^1H) (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 16,91; 16,79; 16,64; (8:4:4 para CH_3); 11,91; 11,77; 11,38(4:2:2 para CH). RMN de ^{29}Si (^1H) (99 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -57,92; -65,29; -67,70 (2:2:4). IR (25°C , KBr, cm^{-1}): 3352; 2950; 2869; 1466; 1260; 1112. MS (ESI, 100% MeOH): m/e 802,0 $\{[\text{M}+\text{Na}]^+, 100\}$, 779,1 (M^+ , 70%). Análisis, calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{O}_{13}\text{Si}_8$ (hallado): C, 37,03 (36,92); H, 7,38 (7,54).

Preparación de $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)\text{SiO}_{1,5}]_4((\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_1]_{\Sigma 7}$: Se añadió una solución de NEt_4OH acuoso al 35% (0,1 ml, 0,25 mmol) a una solución de $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)\text{SiO}_{1,5}]_{\Sigma 6}$ (205 mg, 0,25 mmol) y vinil- $\text{Si}(\text{OMe})_3$ en THF (2,5 ml). La solución se agitó durante 1 hora, luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio una resina blanca, que se disolvió en Et_2O y se secó sobre MgSO_4 anhidro. La filtración y evaporación del disolvente dio un sólido blanco con un gran rendimiento másico. El análisis mediante espectroscopía de RMN multinuclear y espectrometría de masas con electrorrociado indicó que la mezcla producto contenía una mezcla ~6:1 de $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)\text{SiO}_{1,5}]_2((\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_4]_{\Sigma 6}$ y $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)\text{SiO}_{1,5}]_4((\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9)(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_2((\text{CH}_2=\text{CH})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_1]_{\Sigma 7}$. Datos de caracterización seleccionados: RMN de ^{29}Si (^1H) (99,3 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ -60,1(s, 2 Si, Cy-Si-OH), -68,2(s, 1 Si), -69,1(s, 2 Si), -69,7(s, 1 Si), -72,0(s, 1 Si, V-Si-OH). RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 5,90(m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1,65, 1,16(m, 66H, C_5H_{11}). RMN de ^{13}C (^1H) (125,8 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ 135,4(s, $=\text{CH}_2$); 130,4(s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 27,53; 27,47; 26,82; 26,67; 26,59; 26,56(s, CH_2); 23,81; 23,59; 23,36; 23,10(s, CH). MS (ESI, 100% MeOH): m/e 917 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 75%); 939($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100).

Reacción de $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_6]_{\Sigma 6}$ con NEt_4OH a temperatura ambiente: Se agitó a 25°C durante 4 horas una solución de $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_6]_{\Sigma 6}$ (200 mg, 0,24 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,1 ml, 0,25 mmol) en THF (2,5 ml), luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco que se disolvió en Et_2O y se secó sobre MgSO_4 anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dieron un sólido blanco con alto rendimiento másico. El análisis de la mezcla producto mediante espectroscopia de RMN de ^{29}Si indicó que contenía principalmente $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_2((\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_4]_{\Sigma 6}$ (>60%) y $[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}_{1,5}]_4((\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH})\text{SiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ (<30%).

Preparación de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ a partir de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora una solución de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (250 mg, 0,23 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,1 ml, 0,25 mmol) en THF (3 ml) y luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. Se evaporaron los volátiles a vacío para dar un sólido blanco que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dieron un sólido blanco microcristalino con un alto rendimiento. El análisis mediante espectroscopia de RMN de ^{29}Si y MS con electrorrociado indicó que la mezcla producto contenía ~76% (mediante RMN de ^{29}Si) de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -60,4; -67,2; -69,8(s, 1:1:2), así como cantidades más pequeñas de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ sin reaccionar (δ -68,2, ~20%). Se observaron pequeñas resonancias de RMN de ^{29}Si atribuibles al tetrasilanol $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$, así como picos prominentes en el espectro de masas con electrorrociado para el $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ (117,36 para el ión con H^+ y 1139 para el ión con Na^+). Los datos espectroscópicos para el $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ se correspondían con los datos previamente registrados para este compuesto.

Preparación del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$ a partir del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se puso a reflujo en THF (5 ml), durante 4 horas, una solución de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (500 mg, 0,48 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,2 ml, 0,49 mmol), luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dio $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$ como un sólido blanco microcristalino con un rendimiento del 23%. Los datos espectroscópicos para el producto se correspondían con los datos previamente registrados para las muestras de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_3]_{\Sigma 7}$ obtenidas mediante la condensación hidrolítica del $c-C_6H_{11}SiCl_3$.

Preparación del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_2((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_4]_{\Sigma 6}$ a partir del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se agitó a 25°C durante una hora, una solución de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (200 mg, 0,24 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,2 ml, 0,49 mmol) en THF, luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dio $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_2((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_4]_{\Sigma 6}$ como un sólido blanco con un rendimiento del 63% (135 mg). RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, $CDCl_3$, 25°C) δ -59,4; -68,8(s, 2:1). RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C) δ 27,554; 27,47; 26,86; 26,62(CH_2); 23,68; 123,16(2:1, $SiCH$). MS (ESI, 100% MeOH): m/e 846 ($M+H^+$, 48%); ($M+Na^+$, 95%); 885($M^+ - H + K$, 100%).

Preparación del $[(C_6H_5CH=CH)SiO_{1.5})_6((C_6H_5CH=CH)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ a partir del $[(C_6H_5CH=CH)SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución de $[(C_6H_5CH=CH)SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (124,2 mg, 0,10 mmol) en $CH_2Cl_2/i-PrOH/THF$ (4/4/4 ml) a una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 49,4 ml, 0,12 mmol) a -35°C. Después de la adición, se agitó la mezcla resultante a la misma temperatura durante 5 horas. Se neutralizó la mezcla con una solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 , y se evaporó. Se hizo pasar el residuo a través de una columna de gel de sílice usando hexano/ Et_2O (2:1) como eluyente. La evaporación de los volátiles dio $[(C_6H_5CH=CH)SiO_{1.5})_6((C_6H_5CH=CH)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ puro (112,4 mg, 0,09 mmol) como un sólido blanco con un rendimiento del 89%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 5,83(br s, 2H), 6,31-6,45(m, 16H), 7,21-7,59(m, 40H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ 117,41; 117,76; 117,96; 126,90; 128,43; 128,50; 128,75; 128,83; 128,90; 137,17; 137,23; 137,29; 149,11; 149,15; 149,21. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -78,05; -77,05; -68,66.

Preparación del $[(C_6H_5CH_2CH_2SiO_{1.5})_6((C_6H_5CH_2CH_2)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ a partir del $[(C_6H_5CH_2CH_2)SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución de $[(C_6H_5CH_2CH_2)SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (251,6 mg, 0,20 mmol) en $CH_2Cl_2/i-PrOH/THF$ (5/5/5 ml) a una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 247,0 ml, 0,60 mmol) a -35°C. Después de la adición, se agitó la mezcla resultante a la misma temperatura durante 4 horas. Se neutralizó la mezcla con una solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 , y se evaporó. Se hizo pasar el residuo a través de una columna de gel de sílice usando hexano/ Et_2O (2:1) como eluyente. La evaporación de los volátiles dio $[(C_6H_5CH_2CH_2SiO_{1.5})_6((C_6H_5CH_2CH_2)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ puro (225,3 mg, 0,18 mmol) como un aceite incoloro con un rendimiento del 88%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 1,11-1,25(m, 16H), 2,86-2,98(m, 16H), 5,24(br s, 2H), 7,25-7,47(m, 40H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ 13,656; 14,19; 14,30; 28,90; 28,95; 28,98; 125,74; 125,84; 127,71; 127,83; 128,29; 128,33; 128,42; 143,67; 143,75; 143,78. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -67,75; -65,99; -58,35.

Preparación del $[(CH_3C_6H_4SiO_{1.5})_6((CH_3C_6H_5)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ a partir del $[(CH_3C_6H_5)SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se usó un procedimiento similar al usado para el $[(C_6H_5CH_2CH_2SiO_{1.5})_6((C_6H_5CH_2CH_2)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$ para producir $[(CH_3C_6H_4SiO_{1.5})_6((CH_3C_6H_5)(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 8}$. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 2,36(s, 6H), 2,41(s, 12H), 2,42(s, 6H), 6,03(br s, 2H), 7,08(d, $^3J = 7,5$ Hz, 4H), 7,16(d, $^3J = 7,5$ Hz, 8H), 7,24(d, $^3J = 7,5$ Hz, 4H), 7,56(d, $^3J = 7,5$ Hz, 4H), 7,62(d, $^3J = 7,5$ Hz, 8H), 7,72(d, $^3J = 7,5$ Hz, 4H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ 21,50; 21,53; 21,56; 127,10; 127,29; 127,65; 128,41; 128,48; 128,53; 134,25; 140,26; 140,31; 140,56. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -78,22; -76,86; -69,05. MS (ESI, 100% MeOH): m/z calculada para $C_{56}H_{58}O_{13}Si_8Na$ (100%): 1185,2. Hallado: 1185,4. $C_{56}H_{58}O_{13}Si_8H$ (20%): 1163,2. Hallado: 1163,5. $C_{56}H_{58}O_{13}Si_8K$ (20%): 1201,2. Hallado: 1201,3.

Preparación del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 6}$ a partir del $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución de $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_8]_{\Sigma 8}$ (5,41 g, 5,00 mmol) en THF (100 ml) a una solución de Me_4NOH (25%, 1,90 ml, 4,50 mmol) en metanol, a temperatura ambiente. Después de la adición, se agitó la mezcla resultante a la misma temperatura durante 1 hora. La mezcla se neutralizó con una solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre $MgSO_4$ y se evaporó. Se hizo pasar el residuo a través de una columna de gel de sílice usando hexano y CH_2Cl_2 como eluyente. La evaporación de los volátiles dio $[(c-C_6H_{11})SiO_{1.5})_6((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1.0})_2]_{\Sigma 6}$ puro (4,60 g, 4,18 mmol) como un blanco sólido con un rendimiento del 84%. RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 4,40(br s, $SiOH$, 2H), 1,76(br m's, 40H), 1,23(br, m's, 40H), 0,74(br m's, 8H). ^{13}C (1H) (125 MHz,

C_6D_6 , 25°C): δ 27,554; 27,48; 26,887; 26,79; 26,58; 26,53 (CH_2), 23,79; 23,69; 23,07 (4:2:2 para CH). RMN de ^{29}Si (1H) (99 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ -59,91; -67,60; -69,85(2:2:4). IR(25°C, KBr, cm^{-1}): 2916; 2838; 1447; 1197; 1109. MS (70 eV, 200°C, intensidad relativa): m/e 1015 ($[M - (C_6H_{11})]^+$, 100). Análisis calculado para $C_{48}H_{90}O_{13}Si_8$ (hallado): C, 52,42 (52,32); H, 8,25 (8,68).

5

Reacción del $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$ con NEt_4OH a temperatura ambiente. Se añadió una solución de NEt_4OH en agua al 35% (0,11 ml, 0,25 mmol) a una solución en THF (5 ml) de $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$ (0,20 g, 0,23 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y luego se neutralizó con una solución acuosa de HCl. Se separó el THF a vacío para dar un aceite blanco que se disolvió en Et_2O , se secó sobre $MgSO_4$ anhidro y se filtró. La evaporación del disolvente dio, con un rendimiento másico del 85%, un aceite blanco lechoso que contenía (mediante espectroscopia de RMN de ^{29}Si y MS ESI) $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$ sin reaccionar (9%), $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$ (29%), $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$ (13%) y $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_4$ (34%). Datos seleccionados para $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -67,6; MS (ESI, 100% MeOH): m/e 873 ($M+H^+$, 5%). Para el $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -58,9; -67,1; -68,5, (3:1:3); MS (ESI, 100% MeOH): m/e 791 ($M+H^+$, 2%) y 813 ($M+Na^+$, 5%). Para el $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -59,6; -68,8; -68,7, (1:1:2); MS (ESI, 100% MeOH): m/e 891 ($M+H^+$, 11%) y 913 ($M+Na^+$, 5%). Para el $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_4$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -58,4; -56,6; -66,5; -68,3, (1:1:1:1); MS (ESI, 100% MeOH): m/e 909 ($M+H^+$, 15%) y 931 ($M+Na^+$, 100%).

20

Preparación del $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$ a partir del $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$. Se puso a reflujo en THF (5 ml) durante 4 horas, una solución de $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$ (400 mg, 0,46 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,2 ml, 0,49 mmol), luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio una resina blanca que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dio $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$ crudo como una sustancia blanca resinosa con un rendimiento del 44%. Se obtuvieron cristales incoloros mediante recristalización en acetoni-trilo/tolueno. Datos de caracterización seleccionados para $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$: RMN de ^{29}Si (1H) (99,3 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ -58,5; -66,9; -68,3 (s, 3:1:3). RMN de 1H (500 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ 2,21 (m, 7H, -CH-); 1,24(d, J = 6,6 Hz, 18H, CH_3); 1,21(d, J = 6,6 Hz, 18H, CH_3); 1,17(d, J = 6,6 Hz, 6H, CH_3); 0,97(d, J = 7,1 Hz, 6H, CH_2); 0,95(d, J = 7,1 Hz, 6H, CH_2); 0,92(d, J = 7,0 Hz, 2H, CH_2). RMN de ^{13}C (1H) (125,8 MHz, C_6H_6 , 25°C) δ 25,7(s, CH_3); 25,6(s, CH_3); 25,5(s, CH_3); 24,1(s, CH_2); 24,05(s, CH_2); 24,0(s, CH_2); 23,4(s, CH); 23,0 (s, CH); 22,6(s, CH). MS (ESI, 100% MeOH): m/e 791 ($M+H^+$, 80%); 813 ($M+Na^+$, 100%). También se llevó a cabo el estudio por difracción de rayos-X de un monocristal.

35

Preparación del $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$ a partir del $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$. Se cargó un reactor con 2126 g (2,438 moles) de $[((CH_3)_2CHCH_2)SiO_{1,5}]_8$ y 20 l de THF. Se enfrió a 0°C una solución básica de Me_4NOH (48 ml, 25% en peso, en MeOH) y se añadió lentamente (3,5 horas) a la reacción, seguido de 1 hora de agitación. La formación del producto se controló mediante HPLC y cuando se completó, se enfrió en 320 ml de HCl concentrado y 700 ml de H_2O a 0°C. La evaporación de la solución resultante dio sólidos con aspecto de ceras que se lavaron con agua hasta un pH = 7, y se recristalizó usando acetona y acetonitrilo para producir 1525 g (rendimiento del 70%) de producto con un 98% de pureza. RMN de 1H ($CDCl_3$): 3,99(2H, 2 $\times$ OH, bs); 1,85(8H, 8 $\times$ CH, m); 0,95(48H, 16 $\times$ CH_3 , m); 0,60(16H, 8 $\times$ CH_2 , m); RMN de ^{13}C (1H) ($CDCl_3$): 25,80; 25,75; 25,65; 23,99; 23,93; 23,86; 23,07; 22,46. Hay que indicar que el procedimiento anterior se puede adaptar tanto a los métodos de producción continuos como por cargas para producir el rendimiento más alto y la mayor pureza del producto deseado.

45

Preparación del $[((CH_3)_2CH_2CHCH_3CH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$ a partir del $[((CH_3)_2CH_2CHCH_2CH_2)SiO_{1,5}]_8$. Se cargó un reactor con 128,0 g (96,82 mmol) de $[((CH_3)_2CH_2CHCH_2CH_2)SiO_{1,5}]_8$ y 2080 ml de THF. Se enfrió a 0°C una solución básica de 48 ml de Me_4NOH (25% en peso, en MeOH) y se añadió a la mezcla de reacción durante 45 minutos y se agitó durante 1,5 horas adicionales. El progreso de la reacción se controló mediante HPLC y cuando se completó la reacción se enfrió en HCl (150 ml, 1N) y hexano (500 ml) con agitación rápida durante un periodo de 1 hora. Se separó la capa superior y se evaporó para dar 125,7 g (97%) del producto líquido incoloro.

50

RMN de 1H ($CDCl_3$): 1,83(9,3, bm); 1,27(9,8, bm); 1,15(10, bm); 1,00(23, m); 0,89(64, s); 0,85(7,7, s); 0,73(8,1, bm); 0,58(8,0, bm). RMN de ^{13}C (1H) ($CDCl_3$): 54,50; 54,37; 31,19; 30,221; 29,48; 25,49; 25,30; 25,22; 25,00; 24,36; 24,29.

55

Preparación del $[((CH_3)_2CH_2CHCH_3CH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$ a partir del $[((CH_3)_2CH_2CHCH_2CH_2)SiO_{1,5}]_8$. Se puede usar un procedimiento similar al expuesto anteriormente para el $[((CH_3)_2CH_2CHCH_3CH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$ usando LiOH en acetona para preparar un producto de trisilanol oleoso que contiene 95% de dos especies de trisilanoles $[((CH_3)_2CH_2CHCH_3CH_2)SiO_{1,5}]_4((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_3$ y $[((CH_3)_2CH_2CHCH_3CH_2)SiO_{1,5}]_6((CH_3)_2CHCH_2)(OH)SiO_{1,0}]_2$. RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,562(m, 1H), 0,755(m, 1H), 0,908(s, 9H), 1,002(m, 3H), 1,137(m, 1H), 1,303(m, 1H), 1,831(m, 1H), 6,240(br, 3H); RMN de ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 24,06; 24,51; 24,86; 25,44; 25,59; 25,65; 29,65; 29,90; 30,64; 30,68; 31,59; 32,02; 54,28; 54,77; RMN de ^{29}Si (99,4 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) -68,66; -68,43; -67,54; -67,32; -58,75; -57,99. EIMS: m/e 1382 (22%, $M^+(T_9) - iOct - H_2O$), 1052 (100%, $M^+(T_7) - iOct - H_2O$).

65

Preparación de $[((CH_3CH_2)SiO_{1,5})_4((CH_3CH_2)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ a partir de $[((CH_3CH_2)SiO_{1,5})]_{\Sigma 8}$: Se añadió una solución de NEt_4OH al 35% en agua (0,2 ml, 0,49 mmol) a una solución en THF (5 ml) de $[((CH_3CH_2)SiO_{1,5})]_{\Sigma 8}$ (0,41 g, 0,46 mmol). La solución se puso a reflujo durante 7 horas y luego se neutralizó con una solución acuosa de HCl. El THF se separó a vacío dando un aceite incoloro que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro.

5 La evaporación del disolvente a vacío y la cristalización en MeOH dio $[((CH_3CH_2)SiO_{1,5})_4((CH_3CH_2)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ como un sólido blanco. Datos de caracterización seleccionados: RMN de $^{29}Si(H^+)$ (99,3 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -56,4; -64,8; 65,9 (3:1:3). MS (ESI, 100% MeOH): m/e: 595 ($M+H^+$, 100%); 617 ($M+Na^+$, 60%).

Preparación de $[((CH_3)SiO_{1,5})_4((CH_3)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ a partir de $[((CH_3)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$: Se añadió una suspensión de $[((CH_3)SiO_{1,5})_8]_{\Sigma 8}$ (8,5 g, 15,83 mmol) en THF (350 ml) a una solución acuosa de NEt_4OH (35%, 6,51 ml, 15,83 mmol) a temperatura ambiente. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó a la misma temperatura durante 20 horas. La mezcla se neutralizó con solución de HCl 1N y se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre $MgSO_4$. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco similar al aceite. La recristalización del sólido blanco en un disolvente mixto ($MeOH/H_2O = 2,5/1$) dio $[((CH_3)SiO_{1,5})_4((CH_3)(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ (1,35 g, 2,72 mmol) como un polvo blanco con un rendimiento del 17%. RMN de 1H ($CDCl_3$) δ 0,13(s, 9H), 0,14(s, 3H), 0,15(s, 9H), 6,11(s, 3H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ -,50; -4,35. RMN de ^{29}Si ($CDCl_3$) δ -65,70; -65,16; -55,84. Calculado para $C_7H_{24}O_{12}Si_7$: C, 16,92; H, 4,87. Hallado: C, 17,16; H, 4,89. MS (ESI, 100% MeOH): m/e: 496,96 ($M+H^+$, 100%); 518,86 ($M+Na^+$, 75%).

20 *Preparación de $[((c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$ a partir de $[((c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_7(H)SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 8}$:* Se puso a reflujo en THF (5 ml) durante 5 horas, una solución de $[((c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_7(H)SiO_{1,0})_1]_{\Sigma 8}$ (460 mg, 0,46 mmol) y NEt_4OH acuoso al 35% (0,2 ml, 0,49 mmol), luego se neutralizó con HCl acuoso diluido. La evaporación de los volátiles dio un sólido blanco que se disolvió en Et_2O y se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. La filtración y la evaporación del disolvente dieron un sólido blanco microcristalino con un alto rendimiento. El análisis de la mezcla producto mediante espectroscopía de RMN de ^{29}Si indicó que el principal producto era $[((c-C_6H_{11})SiO_{1,5})_4((c-C_6H_{11})(OH)SiO_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$; También estaban presentes pequeñas cantidades de $[((c-C_6H_{11})SiO_{1,5})]_{\Sigma 8}$.

30 *Preparación de $[((c-C_5H_9)SiO_{1,5})_4((c-C_5H_9)(OH)SiO_{1,5})_2]_{\Sigma 6}$ a partir de $[((c-C_5H_9)SiO_{1,5})]_{\Sigma 8}$:* Se cargó un reactor de 12 l equipado con un agitador mecánico, una bomba de adición y un tubo de secado, con 443,4 g (457,2 mmol) de $[((c-C_5H_9)SiO_{1,5})]_{\Sigma 8}$ y 6,0 l de THF. Se preparó una solución básica de Me_4NOH (en MeOH, 25 en peso, 212 ml) y THF (1,4 l) y se añadió lentamente a la mezcla de reacción, y esta mezcla se agitó durante 3 horas. Después de que se hubo completado la reacción, se cargó un depósito de enfriamiento, mecánicamente agitado, con 65 ml de HCl concentrado y 500 ml de agua enfriada a 0°C, y la anterior mezcla de reacción se enfrió. La evaporación y la filtración de la mezcla resultante dio $[((c-C_5H_9)SiO_{1,5})_4((c-C_5H_9)(OH)SiO_{1,5})_2]_{\Sigma 6}$ para producir 364 g (81%) de sólidos blancos del 98% de pureza. RMN de 1H ($CDCl_3$): 4,63(2H, 2 $\times$ OH, bs); 1,72(16H, 8 $\times$ CH_2 , m); 1,56(16H, 8 $\times$ CH_2 , m); 1,46(32H, 16 $\times$ CH_2 , m); 0,94(8H, 8 $\times$ CH, m); RMN de ^{13}C (1H) ($CDCl_3$): 27,41; 27,39; 27,36; 27,20; 27,06; 27,02; 27,00; 26,99; 22,88; 22,66; 22,16. Se pueden usar variaciones de este método preparativo para diseñar procedimientos continuos y por cargas.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir un silsesquioxano polimérico en un compuesto con nanoestructura de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el silsesquioxano polimérico en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el silsesquioxano polimérico para producir el compuesto con nanoestructura de POSS,

en el que el silsesquioxano polimérico tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$ y el compuesto con nanoestructura de POSS se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, ∞ representa el grado de polimerización y es un número superior, o igual, a 1; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la base y el silsesquioxano polimérico se mezclan agitando la mezcla de reacción.

3. Un procedimiento para convertir un silsesquioxano polimérico en un fragmento de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con el silsesquioxano polimérico en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el silsesquioxano polimérico para producir el fragmento de POSS,

en el que el silsesquioxano polimérico tiene la fórmula $[\text{RSiO}_{1,5}]_{\infty}$, y el fragmento de POSS tiene la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, donde R representa un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad, ∞ representa el grado de polimerización y es un número superior, o igual, a 1, y m y n representan la estequiometría de la fórmula.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el fragmento de POSS se aísla por destilación, filtración, evaporación, decantación, cristalización, reducción de presión, o extracción, o una combinación de ellos.

5. Un procedimiento para convertir una mezcla de diferentes compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS en un compuesto con nanoestructura heteroléptica de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con la mezcla de diferentes compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con la mezcla de diferentes compuestos con nanoestructuras homolépticas de POSS para producir el compuesto con nanoestructura heteroléptica de POSS,

en el que los compuestos con nanoestructura homoléptica de POSS tienen la fórmula general $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, y el compuesto con nanoestructura heteroléptica de POSS se selecciona del grupo consistente en un compuesto con estructura heteroléptica no funcionalizado que tiene la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, y un compuesto con nanoestructura heteroléptica funcionalizado que tiene la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

6. Un procedimiento para convertir una pluralidad de fragmentos de POSS en un compuesto de POSS, que comprende:

mezclar una cantidad eficaz de una base con la pluralidad de fragmentos de POSS en un disolvente para producir el compuesto de POSS,

en el que los fragmentos de POSS tienen la fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n$, y el compuesto de POSS se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula general $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

7. Un procedimiento para convertir un primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado en un segundo compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado que es diferente del primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado, que comprende:

- 5 mezclar una cantidad eficaz de una base con el primer compuesto con naturaleza de POSS funcionalizado en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el primer compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado para producir el segundo compuesto con nanoestructura de POSS,
- 10 en el que el primer y segundo compuesto con nanoestructura de POSS se selecciona, cada uno, del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

8. Un procedimiento para convertir un fragmento de POSS y un primer compuesto con nanoestructura de POSS en un segundo compuesto con nanoestructura de POSS expandido que tiene un número de átomos de silicio igual al número combinado de átomos de silicio presentes en el fragmento de POSS y en el primer compuesto con nanoestructura de POSS, que comprende:

- 20 mezclar una cantidad eficaz de una base con el fragmento de POSS y con el primer compuesto con nanoestructura de POSS en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el fragmento de POSS y el primer compuesto con nanoestructura de POSS para producir el segundo compuesto con nanoestructura de POSS expandido,

- 25 en el que el fragmento de POSS tiene la fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,5})_n$, y el primer y segundo compuesto con nanoestructura de POSS se selecciona, cada uno, del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura de silicato que tienen la fórmula $[(\text{XSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

9. Un procedimiento para convertir un compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado en un compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado, que comprende:

- 40 mezclar una cantidad eficaz de una base con el compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción, haciendo reaccionar la base con el compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado para producir el compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado.

- 45 en el que el compuesto con nanoestructura de POSS no funcionalizado se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, y el compuesto con nanoestructura de POSS funcionalizado se selecciona del grupo consistente en compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

- 55 10. Un procedimiento para reordenar la estructura de un compuesto seleccionado del grupo consistente en fragmentos de POSS que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]$, compuestos con nanoestructura de silicato que tienen la fórmula $[(\text{XSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_n]_{\Sigma n}$, compuestos con nanoestructura heteroléptica que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_{\Sigma \#}$, compuestos con nanoestructura homoléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_{\Sigma \#}$, y compuestos con nanoestructura heteroléptica funcionalizados que tienen la fórmula $[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n(\text{RXSiO}_{1,0})_p]_{\Sigma \#}$, comprendiendo el procedimiento:

- 60 mezclar una cantidad eficaz de una base con el compuesto en un disolvente para producir una mezcla básica de reacción,

- 65 donde R y R' representan, cada uno, un sustituyente orgánico, X representa un sustituyente de funcionalidad; m, n y p representan la estequiometría de la fórmula, Σ indica la nanoestructura, y # representa el número de átomos de silicio contenidos dentro de la nanoestructura.

ES 2 273 719 T3

11. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende además mezclar un co-reactivo con la base y el compuesto en el disolvente.

12. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el compuesto de POSS es $[(\text{RSiO}_{1,5})_4(\text{RXSiO}_{1,0})_3]_{\Sigma 7}$.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además la etapa de purificar el compuesto aislado con nanoestructura de POSS funcionalizado mediante el lavado con agua.

14. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente que comprende mezclar un co-reactivo con la base y el silsesquioxano polimérico en el disolvente.