

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238638**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421838**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(51) Int.Cl.

C07F 7/30 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

(54) **Nowe germano-funkcjonalizowane mono-podstawione (germoksy-podstawione) silseskwioxany oraz metoda otrzymywania germano-funkcjonalizowanych mono-podstawionych (germoksy-podstawionych) silseskwioxanów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

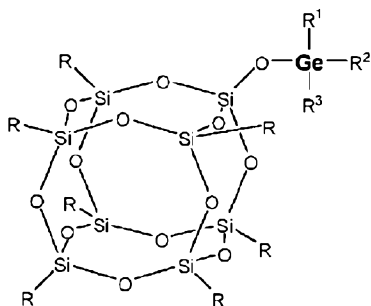
recz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 238638 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe germano-funkcjonalizowane mono-podstawione (germoksy-podstawione) silseskwioksany oraz metoda otrzymywania germano-funkcjonalizowanych mono-podstawionych silseskwioksanów.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej, regularnej strukturze klatki. Zwłaszcza germano-funkcjonalizowane silseskwioksany tzn. związki POSS posiadające grupy germoksyłowe $-OGeR_3$ (strukturę przedstawia wzór 1) znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej, ponieważ silseskwioksany z grupami germoksyłowymi $-OGeR_3$ (wzór 1) są bardziej stabilne termicznie, posiadają lepsze właściwości fizyczne, optyczne i mechaniczne niż niefunkcjonalizowane silseskwioksany.



(1)

Znane są Ge-funkcjonalizowane silseskwioksany o wzorze 1, gdzie:

- R są równe oznaczają izobutyl,
- R^1, R^2, R^3 mają następujące znaczenie:
 - gdy wszystkie są równe oznaczają Me lub Et,
 - gdy dwa z nich są równe i oznaczają Me, wówczas trzeci oznacza grupę winylową $CH_2=CH_2$.

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

Obecnie dąży się do opracowania efektywnych metod otrzymywania germano-funkcjonalizowanych monopodstawionych silseskwioksanów zawierających jedną reaktywną grupę funkcyjną (np. grupę germoksyłową) w otoczeniu siedmiu inertych, niereaktywnych grup (np. alkilowych, izobutyłowych), ponieważ obecność grupy $-OGeR_3$ może wpływać na właściwości POSS m.in. takie jak trwałość, stabilność termiczną, właściwości elektronowe, optyczne, fizyczne, mechaniczne, dzięki czemu w tego typu związkach można selektywnie modyfikować tylko jeden podstawnik – reaktywną grupę germoksyłową, dlatego stanowią one cenny substrat w syntezie i chemii materiałowej.

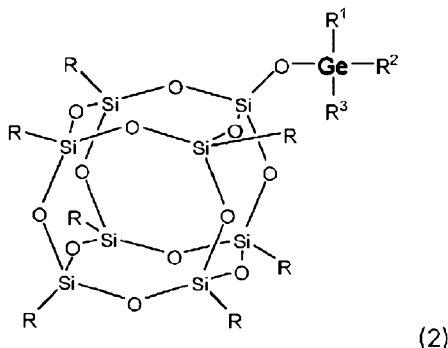
Germano-funkcjonalizowane mono-podstawione germoksyłsileskwioksany mogą również być stosowane do funkcjonalizacji polimerów oraz w syntezie materiałów hybrydowych.

Jedyną znaną metodą wprowadzania grupy germoksyłowej do cząsteczki POSS bezpośrednio przy narożu POSS jest reakcja hydrolitycznej kondensacji cząsteczek POSS zawierających grupy Si-OH (np. POSS monosilanol) z organochlorogermananami (D. Frąckowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak, *Organometallics*, 2015, 34, 3950–3958). Metoda jest nieefektywna i nie jest wydajna, a produktem ubocznym w reakcji hydrolitycznej kondensacji organochlorogermananów jest reaktywny HCl, który może reagować z wieloma grupami funkcyjnymi (np. z ugrupowaniami nienasyconymi i grupami winylowymi). Ponadto, substraty – chlorogermanany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Niewielkie wydajności (max 40–50%) i brak selektywności liczne produkty uboczne, m.in. produkty homokondensacji substratów, sprawiają, że metoda ta nie jest efektywna w produkcji przemysłowej.

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniak, *Organometallics*, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-sililowania silanoli i silanodioli (związków zawierających grupy Si-OH) podstawionych prostą, inertną grupą za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ jak katalizatora. Reakcja umożliwia wprowadzanie grup siloksylowych do związków posiadających wiązanie Si-OH i prowadzi do utworzenia wiązania Si-O-Si. Metoda ogranicza się jedynie do sprzęgania silanoli i silanodioli z prostymi i nierozbudowanymi podstawnikami, gdzie do atomu Si przyłączone są inertne grupy alkilowe i grupa Si-OH nie jest sterycznie zablokowana. Silseskwioxany niecałkowicie skondensowane posiadają grupę Si-OH, ale atom krzemu grupy silanolowej sąsiaduje z trzema atomami tlenu w klatce. W publikacji ujawniono również O-germylowanie silanoli R_3SiOH , gdzie R oznacza prostą grupę alkilową za pomocą 2-metyloallilogermananów w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Reakcja umożliwia wprowadzanie grup germoksylowych do związków posiadających wiązanie Si-OH i prowadzi do utworzenia wiązania Si-O-Ge, tzn. ze związku R_3SiOH otrzymuje się związek o wzorze $\text{R}_3\text{SiO-GeR}'_3$ z podstawnikiem germoksylowym w miejscu grupy OH. Metoda jednak ogranicza się do wprowadzania grup GeR'_3 zawierających proste podstawniki alkilowe (grupy etylowe), bez zawady sterycznej, inertne i nierozgałęzione. Ponadto, metoda również ogranicza się do sprzęgania silanoli R_3SiOH z prostymi podstawnikami, gdzie do atomu Si, grupy Si-OH, przyłączone są grupy alkilowe, inertne i nierozbudowane, z tym że atom krzemu jest połączony bezpośrednio z co najmniej dwoma grupami alkilowymi. Zatem metoda ogranicza się do syntezy związków z prostymi podstawnikami. W opisanym sposobie sprzęgania silanoli z 2-metyloallilosilanami i 2-metyloallilogermananami rozpuszczalnikiem jest acetonitryl. W przypadku gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu reakcję prowadzono w acetonitrylu z dodatkiem niewielkiej ilości THF, ale nie więcej niż 1 część THF na 9 części acetonitrylu. Większy dodatek THF w stosunku do acetonitrylu dezaktywuje katalizator reakcji. Metoda ta nie jest skuteczna w przypadku substratów nierozpuszczalnych w acetonitrylu lub mieszaninie acetonitrylu z niewielkim dodatkiem THF.

Celem wynalazku było opracowanie nowych germano-funkcjonalizowanych monopodstawionych (germoksy-podstawionych) silseskwioksanów oraz opracowanie prostej metody syntezy germano-funkcjonalizowanych monopodstawionych (germoksy-podstawionych) silseskwioksanów.

Przedmiotem wynalazku są nowe germano-funkcjonalizowane mono-podstawione (germoksy-podstawione) silseskwioxany o wzorze ogólnym 2, w którym:

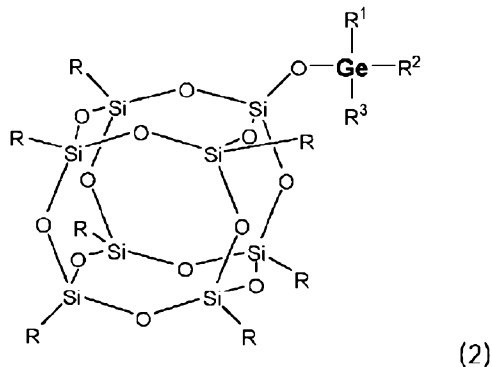


- R są takie same i oznaczają izobutyl,
- R^1 , R^2 , R^3 są takie same lub różne i mają podane niżej znaczenie:
 - gdy R^1 , R^2 , R^3 są takie same, oznaczają izopropyl,
 - gdy dwa z nich są takie same i oznaczają metyl, wówczas trzeci oznacza fenyl.

Związki według wynalazku są grupą nowych germano-funkcjonalizowanych układów krzemoorganicznych – silseskwioksanów z podstawnikiem germoksylowym. Związki te wykazują potencjał aplikacyjny i mogą znaleźć zastosowanie w chemii materiałowej w syntezie nowych germano-funkcjonalizowanych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Ze względu na obecność germoksylowych grup funkcyjnych ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silseskwioxany mogą wykazywać lepsze właściwości termiczne, optyczne, dobre powinowactwo do polimerów i służyć jako bloki budulcowe i prekursorzy nanokompozytów. Nanokompozyty zawierające cząsteczki POSS cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi niż polimery, ze względu na stabilność termiczną silseskwioksanów. Polimery modyfikowane silseskwioksanami charakteryzuje stabilność termiczna i fotochemiczna, trwałość, dobre właściwości optyczne i elektryczne, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice, syntezie materiałów optycznych, izolatorów, elastomerów i matrycy w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym

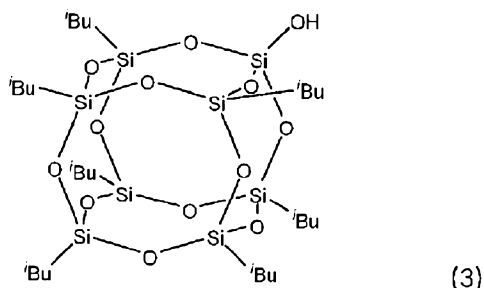
oraz w inżynierii biomedycznej celu wytwarzania materiałów biomedycznych. Mogą być potencjalnymi prekursorami wielu funkcjonalnych materiałów, a także można je dalej użyć w syntezie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania germano-funkcjonalizowanych mono-podstawionych silseskwioxanów zawierających grupę germoksyłową o wzorze ogólnym 2, w którym:

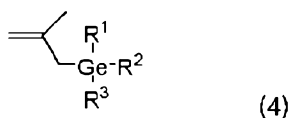


- R są takie same i oznaczają izobutyl,
- R¹, R², R³ są takie same lub różne i mają podane niżej znaczenie:
 - gdy R¹, R², R³ są takie same, oznaczają wówczas metyl lub etyl, lub izopropyl,
 - gdy dwa z nich są takie same i oznaczają metyl, wówczas trzeci oznacza fenyl lub etyl.

W trakcie prowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że po zastosowaniu specyficznego układu rozpuszczalników w fazie syntezy jak również izolacji produktów możliwe jest przeprowadzenie syntezy związków o wzorze ogólnym 2 polegającej na katalitycznej reakcji sprzęgania hepta(izobutyl)monosilanolu POSS o wzorze 3:

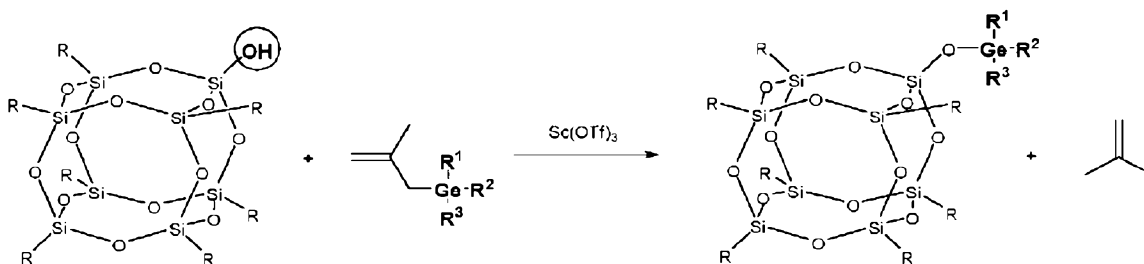


z 2-metyloallilgermananem o wzorze 4 jako odczynnikiem germylującym:



gdzie R¹, R², R³ mają wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

Katalityczny sposób O-germylowania cząsteczek silseskwioxanów zawierających grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilgermananów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów np. Sc(OTf)₃ przedstawia schemat:



gdzie R, R¹, R², R³ mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję według wynalazku prowadzi się w środowisku bezwodnych niepolarnych rozpuszczalników aromatycznych wybranych z grupy benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny. Korzystne jest prowadzenie reakcji w bezwodnym toluenie.

Katalizatorem reakcji jest kwas Lewisa z grupy triflatów, najkorzystniej używać jako katalizatora $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ trifluorometanosulfonianu skandu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 2.

Rozpuszczalnik do syntezy musi być osuszony (np. nad sitami molekularnymi), aby pozbyć się śladów wilgoci. Jest to warunek konieczny, ponieważ katalizator z grupy triflatów jest wrażliwy na wilgoć.

Nie powinno się stosować nadmiaru hepta(izobutylo)monosilanolu POSS, gdyż trudno oddzielić nieprzereagowany silseskwioksan od produktu. Reakcja przebiega przy dowolnym nadmiarze 2-metyloallilogermananu w stosunku do hepta(izobutylo)monosilanolu POSS. Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym 1 : 4 hepta(izobutylo)monosilanolu POSS do 2-metyloallilogermananu lub przy dowolnym większym nadmiarze 2-metyloallilogermananu, ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy.

W sposobie według wynalazku (hepta(izobutylo)monosilanol POSS rozpuszcza się w bezwodnym rozpuszczalniku niepolarnym aromatycznym i następnie do roztworu wprowadza się 2-metyloallilogermanan, po czym dodaje się katalizator. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 2% mol w stosunku hepta(izobutylo)monosilanolu POSS. Mieszaninę reakcyjną miesza się korzystnie w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania. Podwyższona temperatura mogłaby wpłynąć negatywnie na trwałość związków i katalizatora. Czas trwania syntezy wynosi na ogół od 30 min do 2 h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie katalizator oddziela się od produktu za pomocą rozpuszczalnika z grupy: łańcuchowych nasyconych węglowodorów o 5–7 atomach węgla w cząsteczce lub ich mieszaniny. Rozpuszczalnik ten rozpuszcza produkt i nieprzereagowane substraty, a nie rozpuszcza katalizatora. Po oddzieleniu osadu katalizatora od roztworu produktu, rozpuszczalnik odparowuje się i do otrzymanej pozostałości dodaje się acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru 2-metyloallilosgermananu i po oddzieleniu warstwy acetonitrylu uzyskuje się produkt reakcji, którym jest odpowiedni monogermoksy-podstawiony silseskwioksan.

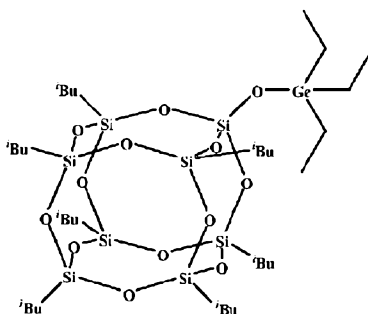
W trakcie prowadzonych badań okazało się, że odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy, a następnie dzięki specyficznej sekwencji rozdziału z zastosowaniem różnych, ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

Przedstawiony katalityczny sposób otrzymywania germano-funkcjonalizowanych mono-podstawionych silseskwioksanów zawierających grupę germoksylową w reakcji O-germylowania silseskwioksanu posiadającego grupę Si-OH za pomocą 2-metyloallilogermananów jako odczynników germylujących w obecności triflatów posiada szereg zalet:

- zachodzi w łagodnych warunkach – w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania,
- krótki czas reakcji – 1 h,
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 90–94%,
- w reakcji nie tworzą się reaktywne produkty uboczne,
- reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten – obojętna olefina, łatwa do usunięcia,
- wymagana jest niewielka ilość katalizatora – 2 % mol.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich wariantów struktury związków o wzorze 2. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu następujących technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300).

Przykład 1.



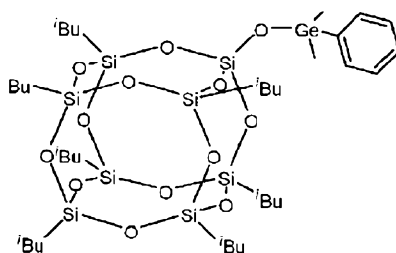
Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutylo monosilanolu POSS ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1eq), 0,206 g trietylo(2-metyloallilo)germananu ($9,6 \times 10^{-4}$ mol, 4eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02eq = 2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Po oddzieleniu katalizatora odparowano rozpuszczalnik i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru substratu – trietylo(2-metyloallilo)germananu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji (trietylogermoksy)hepta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 94%.

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,83 (d, 14H, $J = 7,0$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,95 (q, 6H, $J = 7,8$ Hz, GeCH_2CH_3); 1,08 (d, 42H, $J = 6,6$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,10 (t, 9H, $J = 7,8$ Hz, GeCH_2CH_3); 2,01–2,14 (m, 7H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 7,5; 8,2; 22,7; 22,8; 24,0; 24,1; 25,6; 25,6.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -67,1; -67,5; -106,1.

Przykład 2.



Do kolby zawierającej mieszkadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutylo monosilanolu POSS ($2,4 \times 10^{-4}$ mol, 1eq), 0,226 g dimetylofenylo(2-metyloallilo)germananu ($9,6 \times 10^{-4}$ mol, 4eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $2,36 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($4,8 \times 10^{-6}$ mol, 0,02eq = 2% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Po oddzieleniu katalizatora odparowano rozpuszczalnik i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru substratu – dimetylofenylo(2-metyloallilo)germananu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji (dimetylofenylogermoksy)hepta(izobutylo)silseskwioksan z wydajnością 90%.

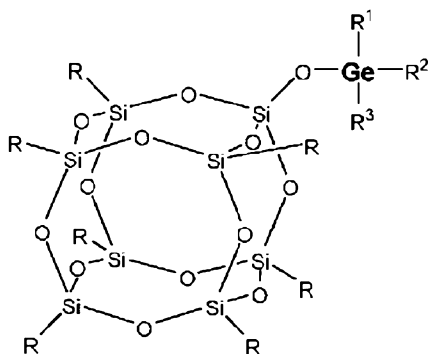
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,44 (s, 6H); 0,75–0,86 (m, 14H); 1,03–1,15 (m, 42H); 1,99–2,15 (m, 7H); 7,15–7,60 (m, 5H).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,6; 22,7; 22,7; 24,0; 24,1; 25,6; 25,6.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -66,9; -67,5; -105,8.

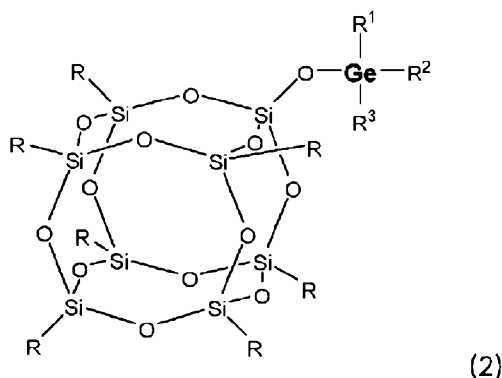
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe germano-funkcjonalizowane mono-podstawione silseskwioksany o wzorze ogólnym 2, w którym:

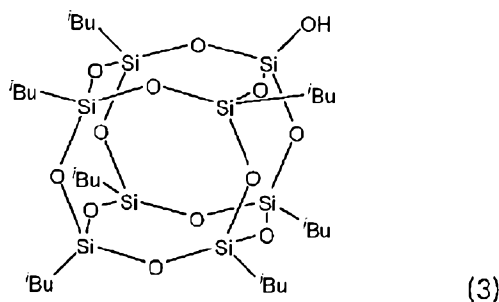


(2)

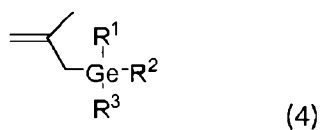
- R są takie same i oznaczają izobutyl,
 - R^1, R^2, R^3 są takie same lub różne i mają podane niżej znaczenie:
 - gdy R^1, R^2, R^3 są takie same, oznaczają izopropyl,
 - gdy dwa z nich są takie same i oznaczają metyl, wówczas trzeci oznacza fenyl.
2. Sposób otrzymywania germano-funkcjonalizowanych mono-podstawionych silseskwiksianów zawierających grupę germoksyłową o wzorze ogólnym 2, w którym:



- R są takie same i oznaczają izobutyl,
 - R^1, R^2, R^3 są takie same lub różne i mają podane niżej znaczenie:
 - gdy R^1, R^2, R^3 są takie same, oznaczają wówczas metyl lub etyl, lub izopropyl,
 - gdy dwa z nich są takie same i oznaczają metyl, wówczas trzeci oznacza fenyl lub etyl,
- znamienny tym**, że polega na katalitycznej reakcji sprzęgania hepta(izobutylo)monosilanolu POSS o wzorze 3:



z 2-metyloallilogermanem o wzorze 4 jako odczynnikami germylującym:



gdzie R^1, R^2, R^3 mają wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

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