

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236785**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421841**

(51) Int. Cl.

C07F 7/30 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(54) **Nowy sposób otrzymywania pochodnych silseskwioksanów (germasilseskwioksanów)
o strukturze całkowicie skondensowanej klatki z wbudowanymi atomami germanu
w krawędzie klatki**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(73) Uprawniony z patentu:

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

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.02.2021 WUP 04/21

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

PL 236785 B1

Opis wynalazku

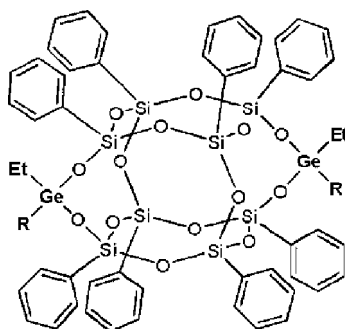
Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób otrzymywania pochodnych silseskwiksianów (germasilseskwiksianów) o strukturze całkowicie skondensowanej klatki z wbudowanymi atomami germanu w krawędzie klatki.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwiksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej strukturze klatki. Wyróżniamy także silseskwiksany z heteroatomami w strukturze klatki (innymi atomami niż atomy Si i O w rdzeniu POSS) znane jako heterosilseskwiksany. Związki te posiadają wbudowane heteroatomy w krawędź POSS (np. atomy Ge, takie heterosilseskwiksany nazywamy gernasilseskwiksanami).

Związki te znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej.

Gernasilseskwiksany z wbudowanymi atomami Ge w krawędziach POSS ze względu na swoją regularną, klatkową strukturę mogą służyć w katalizie jako nośniki katalizatorów oraz w medycynie jako nośniki leków. Ponadto, są nietoksyczne, cechuje je stabilność termiczna i biologiczna oraz biokompatybilność, dlatego mogą służyć jako nośniki leków uwalniające je w konkretnym miejscu w organizmie, nośniki gazów, jonów, zarówno małych cząsteczek jak i biomolekuł.

Znane gernasilseskwiksany z wbudowanymi atomami Ge w krawędziach klatki POSS przedstawia wzór ogólny 1:



gdzie dwa atomy Ge są wbudowane w krawędzie klatki POSS po przeciwnych stronach i przy atomie Ge są dwa różne podstawniki: grupę etylową Et i podstawnik R, który oznacza ugrupowanie nienasycone: grupę $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{-OMe}$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{-Me}$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{-Br}$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ lub $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{-Ph}$.

Silseskwiksany z wbudowanymi w krawędzie atomami Ge są bardziej stabilne termicznie, posiadają lepsze właściwości fizyczne, optyczne i mechaniczne niż niefunkcjonalizowane silseskwiksany. Gernasilseskwiksany z atomami Ge wbudowanymi w przeciwne krawędzie klatki stanowią cenne substraty w chemii materiałowej, w syntezie nowych germanofunkcjonalizowanych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Mogą również służyć do funkcjonalizacji polimerów. Charakteryzują się trwałością, stabilnością termiczną, dobrymi właściwościami elektronowymi, optycznymi, fizycznymi, mechanicznymi. Tego typu silseskwiksany posiadające atomy Ge w krawędziach klatki znajdują szereg zastosowań m.in. w wielu gałęziach przemysłu, w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych oraz izolatorów. Mogą służyć do funkcjonalizacji polimerów i ulepszania ich właściwości (mechanicznych, optycznych, termicznych).

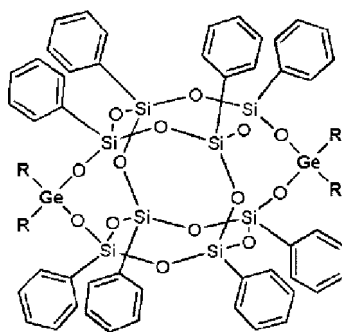
Jedyną znaną metodą otrzymywania gernasilseskwiksianów o wzorze ogólnym 1 jest reakcja hydrolitycznej kondensacji organodichlorogermanianów z double decker silseskwiksianami posiadającymi cztery grupy Si-OH i dwie niedobudowane krawędzie (P. Żak, D. Frąckowiak, M. Grzelak, M. Bolt, M. Kubicki, B. Marciniec, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2016, 358, 3265–3276). Metoda posiada jednak wiele ograniczeń, ponieważ produktem ubocznym w reakcji hydrolitycznej kondensacji chlorogermanianów jest reaktywny HCl. Ponadto, substraty – chlorogermanany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Metoda nie jest wydajna, ponieważ prowadzi do otrzymania wielu produktów ubocznych m.in. produktów homokondensacji substratów. Niewielkie wydajności, długi czas reakcji – 24h i brak selektywności stanowią wady tej metody, co sprawia, że nie może być wykorzystana w procesach przemysłowych.

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, *Organometallics*, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-germylowania silanoli R_3SiOH gdzie R oznacza prostą grupę alkilową za pomocą 2-metyloallilogermananów w obecności $Sc(OTf)_3$ tzn. ze związku R_3SiOH otrzymuje się związek o wzorze $R_3SiO-GeR'_3$ z podstawnikiem germoksylowym w miejscu grupy OH. Metoda jednak ogranicza się do wprowadzania grup GeR'_3 zawierających proste podstawniki alkilowe (grupy etylowe), bez zawady sterycznej, inertne i nierozgałęzione. Ponadto, metoda również ogranicza się do sprzęgania silanoli R_3SiOH z prostymi podstawnikami, gdzie do atomu Si, grupy Si-OH, przyłączone są grupy alkilowe, inertne i nierozbudowane, z tym że atom krzemu jest połączony bezpośrednio z co najmniej dwoma grupami alkilowymi. Zatem metoda ogranicza się do syntezy związków z prostymi podstawnikami. W publikacji opisano również reakcję sprzęgania silanodiolu z bis(2-metyloallilo)silanami czyli związkami z dwiema grupami 2-metyloallilowymi.

W wyniku reakcji odczynnik sililujący przyłączył się do jednej grupy Si-OH, w efekcie uzyskano produkt liniowy. Rozpuszczalnikiem w opisanym procesie jest acetonitryl. W przypadku gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu reakcję prowadzono w acetonitrylu z dodatkiem niewielkiej ilości tetrahydrofuranu (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 nowej metody otrzymywania pochodnych silseskwioksanów (germasilseskwioksanów) o strukturze całkowicie skondensowanej klatki z wbudowanymi atomami germanu w krawędzie klatki.

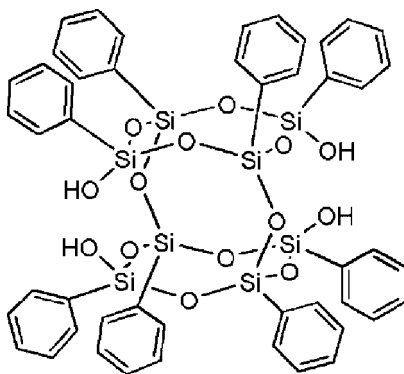
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pochodnych silseskwioksanów (germasilseskwioksanów) o wzorze ogólnym 2 posiadających strukturę całkowicie skondensowanej klatki z wbudowanymi atomami germanu w krawędzie klatki:



(2)

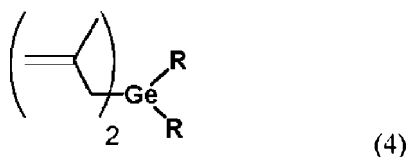
gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową od 2 do 4 atomów C.

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 cząsteczki Double Decker silseskwioksanu (DDSQ) o wzorze 3:



(3)

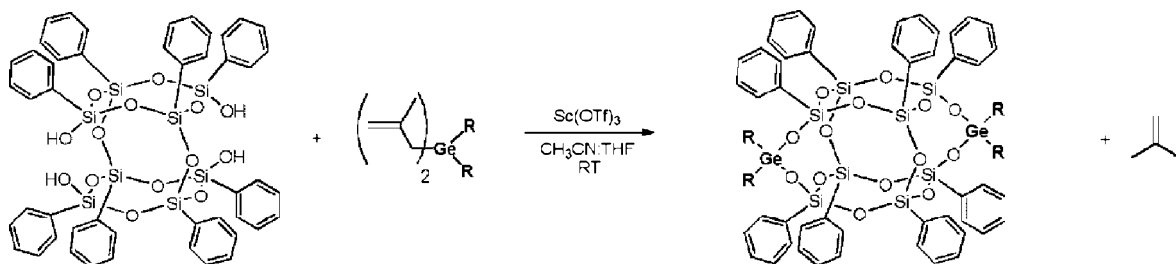
z bis(2-metyloallilo)germananami o wzorze 4 jako odczynnikami germylującymi:



gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową od 2 do 4 atomów C w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w mieszaninie acetonitrylu:tetrahydrofuran (THF), w stosunkach objętościowych od 1:0,8 do 1:1,5 korzystnie 1:1, przy czym stosuje się specyficzny sposób przygotowania mieszaniny reakcyjnej polegający na tym, że do acetonitrylu wprowadza się DDSQ a następnie sukcesywnie dodaje się THF aż do momentu gdy DDSQ zacznie się rozpuszczać po czym wprowadza się 2-metyloallilosilan oraz katalizator. DDSQ sprzęga się z bis(2-metyloallilo)germananami w środowisku mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl:THF zmieszanych w stosunku objętościowym 1:0,8 do 1:1,5 tzn. na jedną część objętościową acetonitrylu przypada 0,8–1,5 części objętościowe THF, najkorzystniej stosować mieszaninę w stosunku objętościowym 1:1. Nieoczekiwanie w trakcie badań okazało się, że specyficzna sekwencja czynności podczas sporządzania mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl:THF umożliwia, wbrew dotychczasowej wiedzy opisanej w stanie techniki, przeprowadzenie reakcji i nie powoduje dezaktywacji katalizatora. Metoda sporządzania tej mieszaniny polega na dodaniu w pierwszej kolejności acetonitrylu do substratu o wzorze 3 z tym, że reagent o wzorze 3 nie rozpuszcza się w acetonitrylu, po czym dodaje się sukcesywnie THF aż do rozpuszczenia silseskwiksanu, THF dodaje się w ilości min. 0,8 części objętościowej na 1 część objętościową THF, ponieważ taka ilość powoduje rozpoczęcie rozpuszczania silseskwiksanu.

Korzystne jest stosowanie mieszaniny 1 części objętościowej THF i 1 część objętościowej acetonitrylu, aby rozpuścić reagenty całkowicie. Sukcesywnie dodawanie THF do mieszaniny reakcyjnej aż do rozpuszczenia DDSQ powoduje, że udaje się ominąć problem dezaktywacji katalizatora. Jednakże, większy dodatek THF niż 1,5 części objętościowej na 1 część objętościowej acetonitrylu może dezaktywować katalizator. Po całkowitym rozpuszczeniu DDSQ, dodaje się bis(2-metyloallilo)germanan oraz następnie katalizator w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do DDSQ. Najkorzystniej używać 4% mol katalizatora. W wyniku zastosowania specyficznego układu rozpuszczalników acetonitryl:THF możliwa jest reakcja O-sililowania DDSQ z bis(2-metyloallilogermaanami) i w tym przypadku takie środowisko rozpuszcza reagenty reakcji, nie wpływa na aktywność katalizatora, a także możliwa jest izolacja produktu.

Katalityczną metodę O-germylowania cząsteczek DDSQ zawierających cztery grupy Si-OH za pomocą bis(2-metyloallilo)germananów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów np. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ przedstawia schemat:



gdzie R posiada wyżej podane znaczenie.

Katalizatorem reakcji jest kwas Lewisa z grupy triflatów, najkorzystniej używać jako katalizatora trifluorometanosulfonianu skandu(III) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do DDSQ o wzorze 3, korzystnie stosować 4% mol. Rozpuszczalniki do syntezy muszą być osuszone (np. nad sitami molekularnymi), aby pozbyć się śladów wilgoci. Jest to warunek konieczny, ponieważ katalizator – kwas Lewisa z grupy triflatów jest wrażliwy na wilgoć.

Nie powinno się stosować nadmiaru reagenta DDSQ, gdyż trudno oddzielić nieprzereagowany silseskwiksan od produktu. W celu wbudowania dwóch krawędzi i uniknięcia tworzenia produktów ubocznych trudnych do oddzielenia korzystne jest użycie reagentów w stosunku 1:2 DDSQ do bis(2-metyloallilogermaanenu).

W sposobie według wynalazku do DDSQ dodaje się bezwodny acetonitryl, a następnie sukcesywnie bezwodny THF aż do momentu rozpuszczenia DDSQ. DDSQ zaczyna się rozpuszczać gdy stosunek $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ wynosi 1:0,8. Korzystne jest stosowanie mieszaniny $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ w stosunku 1:1, gdyż jest to mieszanina, w której reagenty są całkowicie rozpuszczone. Po dodaniu THF i rozpuszczeniu DDSQ, do roztworu dodaje się bis(2-metyloallilo)germanan o wzorze 4, a następnie katalizator, w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do DDSQ. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 4% mol w stosunku do DDSQ.

Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania.

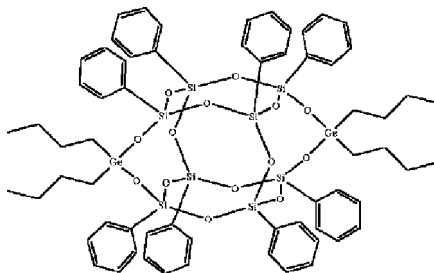
Podwyższona temperatura mogłaby wpłynąć negatywnie na trwałość związków i katalizatora. Czas trwania syntezy wynosi 30 min–2 h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Najkorzystniej reakcję można zakończyć po 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie produkt oddziela się od katalizatora za pomocą acetonitrylu, który rozpuszcza katalizator, a nie rozpuszcza produktu, który wytrąca się jako osad. Acetonitryl rozpuszcza katalizator, natomiast nie rozpuszcza silseskwioxanów, dlatego jako wytrącony osad uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni germasilseskwioxan.

Sposób według wynalazku otrzymywania pochodnych silseskwioxanów (germasilseskwioxanów) o strukturze całkowicie skondensowanej klatki z wbudowanymi atomami germanu w krawędzie klatki w reakcji O-sililowania silseskwioxanu posiadającego cztery grupy Si-OH o strukturze double decker DDSQ za pomocą bis(2-metyloallilo)germananów w obecności triflatów posiada szereg zalet:

- zachodzi w łagodnych warunkach – w temperaturze pokojowej, bez konieczności ogrzewania
- krótki czas reakcji – 2h
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 90–95%
- zachodzi z pominięciem reaktywnych produktów
- 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 krzemoorganicznych potwierdzono przy użyciu następujących technik: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300).

Przykład 1.



Do kolby zawierającej mieszało magnetyczne dodano 0,200 g oktafenylo tetrasilanolu POSS ($1,87 \times 10^{-4}$ mol, 1 eq) oraz 3 ml acetonitrylu, a następnie wkraplano stopniowo THF aż do momentu całkowitego rozpuszczenia reagentów. Następnie dodano 0,111 g di-n-butylo(2-metyloallilo)germananu ($3,74 \times 10^{-4}$ mol, 2 eq), po czym wprowadzono $3,68 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($7,48 \times 10^{-6}$ mol, 0,04 eq = 4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszało przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano acetonitryl, aby oddzielić produkt od katalizatora. Produkt reakcji – germasilseskwioxan uzyskano jako osad z wydajnością 95%.

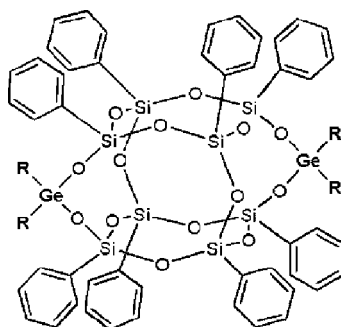
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,69 (t, 12H, $J = 7,3$ Hz, CH_3); 1,15–1,27 (m, 16H, CH_2); 1,50–1,59 (m, 8H, CH_2); 6,99–7,95 (m, 40H, Ar).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 134,3; 134,3; 134,0; 132,0; 130,2; 130,0; 25,5; 25,2; 19,3; 13,4.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -75,8; -79,3.

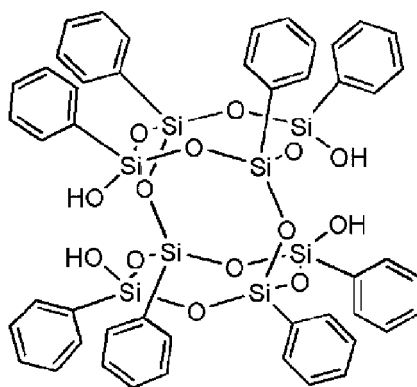
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pochodnych silseskwioksanów (germasilseskwioksanów) o wzorze ogólnym 2:



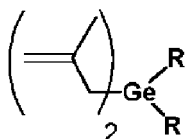
(2)

gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową od 2 do 4 atomów C, **znamienny tym**, że polega na reakcji cząsteczki silseskwioksanu (DDSQ) o wzorze 3:



(3)

z bis(2-metyloallilo)germananami o wzorze 4



(4)

gdzie R są równe i oznaczają grupę alkilową od 2 do 4 atomów C w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w mieszaninie acetonitrylu: tetrahydrofuran (THF) w stosunkach objętościowych od 1:0,8 do 1:1,5, przy czym mieszaninę reakcyjną przygotowuje się przy zachowaniu następującej kolejności czynności: do acetonitrylu wprowadza się DDSQ a następnie sukcesywnie dodaje się THF aż do rozpuszczenia DDSQ po czym wprowadza się 2-metyloallilosilan oraz katalizator.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w mieszaninie acetonitrylu:THF w stosunku objętościowym 1:1.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości nie mniejszej niż 2% względem DDSQ.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu skandu (III).