

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236041**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416586**

(22) Data zgłoszenia: **23.03.2016**

(51) Int.Cl.

C07F 7/21 (2006.01)

C07F 7/30 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)

(54)

Nowe dwu(winylogerma)silseskwioksany typu double-decker

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2020 WUP 19/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DAWID FRĄCKOWIAK, Poznań, PL
MAGDALENA GRZELAK, Wałcz, PL
BEATA DUDZIEC, Poznań, PL
BOGDAN MARCINIEC, Swarzędz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 236041 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe dwu(winylogerma)silsekwioxany typu double-decker.

Silsekwioxany typu double-decker, mają odmienną budowę od symetrycznych układów sześciennych klatek silsekwioxanów o wzorze $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, gdzie $n = 8$. W silsekwioxanach typu double-decker można wyróżnić dwa pierścienie cyklosiloksanowe ułożone w płaszczyznach, równoległych do siebie, z ośmioma inertnymi grupami fenyłowymi przy atomach krzemu każdego pierścienia. Pierścienie te połączone są między sobą dwoma typami mostków: jeden typ stanowią atomy tlenu, natomiast dwa pozostałe naprzeciwległe mostki, to ugrupowania O_2SiR_2 . W takiej strukturze grupy R przy atomach krzemu są po dwóch przeciwległych stronach cząsteczki, stanowiąc o jej asymetrii w stosunku do grup fenyłowych przy atomach krzemu pierścieni siloksanowych.

W przeciwieństwie do kubicznych monowinylosilsekwioxanów, winylosilsekwioxany typu double-decker posiadają dwie grupy $\text{O}_2\text{SiRCH}=\text{CH}_2$ znajdujące się po naprzeciwległych stronach cząsteczki, co czyni je doskonałymi prekursorami dla dwufunkcyjnych układów mono-, oligo- i polimerycznych otrzymywanych z wykorzystaniem reakcji katalitycznych, np. silylującego sprzęgania oraz metatezy krzyżowej (P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9387–9393).

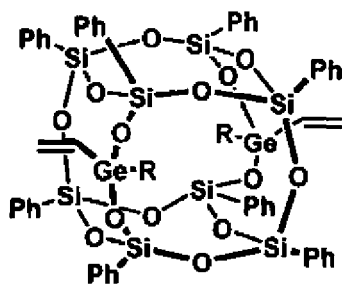
Pierwszy germasilsekwioxan zawierający tylko jeden atom germanu został zsyntezowany i scharakteryzowany przez Fehera i współpracowników (F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (5), 1741–1748). W związku tym atom germanu podstawiony jest grupą metylową, a przy atomach krzemu tworzących szkielet znajduje się siedem grup cykloheksyloowych. Z uwagi na inertność grupy metylowej, znajdującej się przy atomie germanu, nie jest możliwa bezpośrednia katalityczna funkcjonalizacja tego związku.

Frąckowiak i wsp. (D. Frąckowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak *Organometallics* **2015**, *34*, 3950–3958) opisali syntezę oraz charakterystykę winylogermasilsekwioxanów, które zawierają w szkielecie jeden atom germanu podstawiony grupą winylową oraz siedem atomów krzemu podstawionych grupami etylowymi, izobutyloowymi, cyklopentylowymi, cykloheksyloowymi, fenyłowymi oraz ich kompleksów z rutenem, w których atom germanu połączony jest bezpośrednio z atomem rutenu. Obecność grupy winylowej przy atomie germanu umożliwia dalszą katalityczną funkcjonalizację, jednak uzyskać można tylko produkty monopodstawione.

Jedyny przykład syntezy germasilsekwioxanu zawierającego więcej niż jeden atom germanu w szkielecie podał Roesky i współpracownicy (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 281–284). W związku tym cztery atomy germanu są wbudowane w kubiczny szkielet oraz połączone z atomami wodoru, natomiast atomy krzemu połączone są z identycznymi podstawnikami aromatycznymi, generującymi dużą zawadę steryczną. Teoretycznie istnieją przesłanki o możliwości dalszej modyfikacji tych związków poprzez podstawienie wodoru przy szkieletowych atomach germanu jednakże dotychczas nie pojawiły się żadne doniesienia na ten temat. Z drugiej strony ujawniona synteza wymaga zastosowania trudnodostępnych substratów.

Celem wynalazku było wytworzenie cząsteczki domkniętego silsekwioxanu typu double-decker, zawierającej w szkielecie silsekwioxanowym dwa atomy germanu podstawione grupą winylową oraz podstawnikiem organicznym.

Przedmiotem wynalazku są nowe, klatkowe dwu(winylogerma)silsekwioxany typu double-decker, o wzorze ogólnym 1

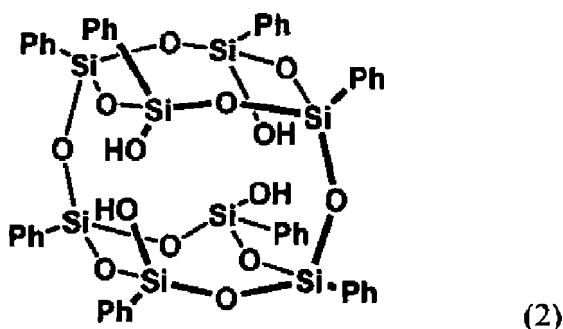


(1)

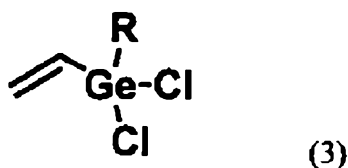
w którym R są takie same i oznaczają:

- grupę alkilową od C_1 do C_2 lub
- grupę fenyłową

Dwu(winylogerma)silsekwioxany typu double-decker syntezowane są na drodze reakcji kondensacji niekompletnie skondensowanego tetrasilanolu (nazywanego dalej tetrasilanolem POSS), o wzorze ogólnym 2,



z dichloroorganowinylogermananami o wzorze ogólnym 3,



gdzie R oznacza

- grupę alkilową od C₁ do C₂ lub
- grupę fenylową,

w obecności aminy oraz związku wiążącego wydzielający się w trakcie reakcji chlorowódór

Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie z grupy niskowrzących eterów acyklicznych i cyklicznych oraz węglowodorów aromatycznych o temperaturach wrzenia poniżej 150°C. Korzystne jest stosowanie rozpuszczalników wybranych z grupy: THF, eter dietylowy, benzen oraz toluen.

Ponieważ dichloroorganowinylogermanany są wrażliwe na działanie wilgoci, wskazane jest prowadzenie reakcji syntezy dwu(winylogerma)silsekwioxanów typu double-decker w warunkach bezwodnych. Prowadzenie reakcji w obecności wilgoci jest zdecydowanie niewskazane, gdyż ww. dichlorogermanany ulegają w jej obecności autokondensacji do cyklicznych germoksanów, na skutek czego dochodzić może do znaczącego spadku wydajności procesu i tworzenia produktów ubocznych. Wszystkie substraty i rozpuszczalniki powinny być wysuszone, w celu uniknięcia tworzenia się produktów ubocznych, których rozdzielenie od właściwego produktu może być bardzo trudne lub niemożliwe.

Reakcja może być prowadzona w atmosferze powietrza, jednak dla uzyskania najwyższych wydajności zalecane jest zapewnienie atmosfery ochronnej gazu obojętnego np. argonu lub azotu.

Reakcję można prowadzić w szerokim zakresie temperatur, natomiast zalecane jest zachowanie temperatury pokojowej, gdyż zwiększenie temperatury nie ma istotnego wpływu na wzrost wydajności. Jednakże, obniżanie temperatury w znacznym stopniu wpływa na zmniejszenie wydajności reakcji.

Stosowanymi w syntezie aminami są trialkilo- lub dialkiloaminy; szczególnie korzystne jest stosowanie trietyloaminy. Amina pełni rolę reagenta inicjującego reakcję pomiędzy tetrasilanolem POSS a dichloroorganowinylogermananem. Równocześnie amina może pełnić funkcję związku wiążącego chlorowódór, który uwalnia się w reakcji kondensacji.

Jako środek wiążący chlorowódór stosuje się dowolny związek rozpuszczający się w środowisku reakcji i tworzący trwałą sól z anionami chlorkowymi.

Reakcja syntezy przebiega korzystnie przy stosunku molowym reagentów: [dichloroorganowinylogermanan] : [tetrasilanol POSS] 2:1, jednak najkorzystniejsze jest stosowanie niewielkiego nadmiaru dichloroorganowinylogermananu (0,2 mol).

W reakcji stosuje się aminę w ilości nie mniejszej niż jeden ekwiwalent względem tetrasilanolu POSS, zaś w przypadku, gdy amina jest stosowana również jako środek wiążący chlorowódór stosuje się ją w ilości nie mniejszej niż 4,4 ekwiwalentu względem dichloroorganowinylogermananu.

Zalecane jest prowadzenie reakcji z zachowaniem następującej kolejności dodawania reagentów: najpierw należy rozpuścić tetrasilanol POSS w wybranym rozpuszczalniku, następnie dodać aminę i całość intensywnie mieszać przez kilka minut, a następnie wprowadzić dichloroorganowinylogermanan, korzystnie w niewielkich porcjach. Zmiana kolejności dodawania reagentów może skutkować zmniejszeniem wydajności reakcji lub tworzeniem się dużej ilości produktów ubocznych np. wskutek niekompletnej kondensacji klatki germasilsekwioksanu, bądź reakcji ubocznych związanych z nieefektywnym wiązaniem wydzielającego się chlorowodoru, który może promować autokondensację lub znaczące zmiany strukturalne w tetrasilanolu POSS.

Produkty oczyszcza się korzystnie w następujący sposób. Z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się osad chlorowodoru trietyloaminy lub innego chlorku. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik, po czym dodaje się niewielką ilość lekkiego węglowodoru nasyconego (np. pentanu, heksanu lub eteru naftowego). Z utworzonej zawiesiny odsącza się fazę stałą, zawierającą produkt. Wydzielony produkt przemywa się niewielkimi porcjami zimnego, lekkiego węglowodoru nasyconego oraz metanolu. Uzyskany produkt jest wysokiej czystości, jednakże w celu wykorzystania go do reakcji katalitycznych w obecności kompleksów metali, należy rozpuścić związek w niewielkiej ilości odkwaszonego dichlorometanu i przepuścić przez krótką kolumnę z zasadowym tlenkiem glinu, jako złożem stacjonarnym. Z uzyskanego w ten sposób roztworu odparowuje się rozpuszczalnik, a czysty produkt suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Jak wykazały m.in. badania Huanga i wsp. (Agnes S. Huang, Yehuda Arie, Clyde C. Neil, Jacob M. Hammer, *Appt. Opt.* **1986**, 25, 1879–1879) wprowadzenie ugrupowania Ge-O-Si do nieorganicznych oraz metaloorganicznych układów Si-O-Si znacząco zwiększa wartości współczynnika refrakcji względem analogicznych siloksanów, dzięki czemu materiały takie są stosowane do wytwarzania wyspecjalizowanych szkieł spinowych, szklanych filmów, mikrosoczewek, laserów oraz warstw adhezyjnych w materiałach optycznych. Zjawisko to zostało wykorzystane m.in. w patentach US6248852 i US 9187602. Związki według wynalazku zawierają w swojej strukturze wiązania Ge-O-Si, a zatem łączą cechy znanych silsekwioksanów z właściwościami związków zawierających ugrupowanie Ge-O-Si, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie jako składniki kompozytowych materiałów optycznych. Obecność grupy winylowej przy każdym z dwóch atomów germanu zawartych w szkielecie germasilsekwioksanu typu double-decker daje możliwość wykorzystania tych związków jako substratów w syntezie funkcjonalizowanych oligomerów lub polimerów o specyficznych właściwościach elektronowych, determinowanych zarówno przez podstawniki organiczne połączone z atomem germanu jak i przez samo wiązanie Ge-O-Si.

Wprowadzenie atomu germanu w strukturę klatki POSS typu double-decker prowadzi do otrzymania związków o podobnych cechach do POSS zawierających wyłącznie krzem, a zarazem, dzięki wprowadzeniu atomu germanu do klatki silsekwioksanu, charakteryzują się odmiennymi właściwościami i reaktywnością grupy winylowej przy atomie germanu. Niewątpliwą zaletą wynikającą ze struktury dwu(winylogerma)silsekwioksanów typu double-decker w stosunku do opisanych przykładów literaturowych, jest możliwość funkcjonalizacji double-deckera w dwóch naprzeciwległych pozycjach, co stanowi bardzo dobry układ wyjściowy do syntezy związków oligo- i polimerycznych, o różnorodnych właściwościach posiadających cechy nanonapełniaczy oraz związków o specyficznych właściwościach optycznych. Co równie ważne, substraty przeznaczone do syntezy tych związków są dostępne komercyjnie lub też łatwo można je zsyntezować.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków. Analiza produktów została wykonana na:

- widma ^1H i ^{13}C NMR zostały wykonane na spektrometrze BRUKER ULTRASHIELD 300 przy 300 i 75 MHz
- widma ^{29}Si NMR zostały wykonane na spektrometrze BRUKER ASCEND 400 NANOBAJ przy 79 MHz.
- widma masowe – na aparacie 4000 Q TRAP firmy Applied Biosystems.

W tabeli podano strukturę otrzymanych związków oraz ich charakterystykę.

P r z y k ł a d I

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego z kranem jednodrożnym oraz płuczką Zajcewa, umieszczono w atmosferze argonu, tetrasilanol POSS (4 g; 3,74 mmol), odtleniony oraz osuszony tetrahydrofuran (200 mL) i trietyloaminę (16,38 mmol). Następnie do mieszaniny reakcyjnej wdroplono w temperaturze pokojowej dichlorometylowinylogermanan (1,53 g; 8,24 mmol), w trakcie reakcji wytrącił się biały osad chlorku trietyloamoniowego.

Zawiesinę mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym przesączono ją na powietrzu na szklanym spiekum podłączonym do pompki membranowej. Osad przepłukano tetrahydrofuranem (1 x 10 mL), a otrzymany przesącz odparowano do sucha. Następnie, do pozostałości dodano niewielką (ok. 20 mL) ilość heksanu, w wyniku czego powstała zawiesina, którą przesączono na lejku ze szklanym spiekum; wydzielony produkt przemywano zimnym heksanem oraz metanolem. Otrzymano produkt I w postaci białego proszku z wydajnością 85%. Produkt rozpuszczono w niewielkiej objętości odkwaszonego dichlorometanu, a następnie przepuszczono przez krótką kolumnę zawierającą zasadowy tlenek glinu jako złożo stacjonarne. Z uzyskanego roztworu odparowano dichlorometan i dokładnie wysuszono produkt pod zmniejszonym ciśnieniem na linii Schlenka.

Przykład II

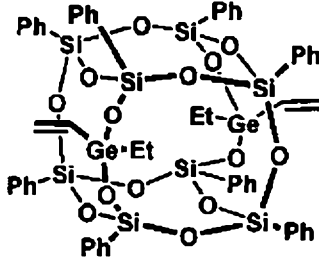
Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy tetrasilanolem POSS (4 g; 3,74 mmol), trietyloaminą (16,38 mmol) i dichloroetylowinylogermananem (1,58 g; 7,91 mmol). Otrzymano produkt II w postaci białego proszku z wydajnością 89%.

Przykład III

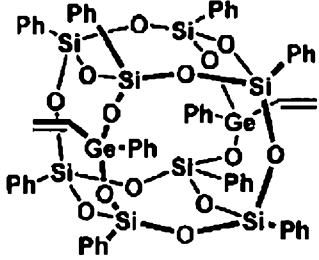
Postępując jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję pomiędzy tetrasilanolem POSS (0,86 g; 0,8045 mmol), trietyloaminą (3,54 mmol) i dichlorofenyloinylogermananem (0,44 g; 1,77 mmol) w 70 mL THF. Dodatkowo, produkt był rekrytalizowany z toluenu. Otrzymano produkt III w postaci białego proszku z wydajnością 82%.

PRZYKŁAD I	
Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR	<p>¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0,8 (6H, s, (-CH₃)), 5,94 (2H, dd, <i>J</i>_{H-H} = 19,8 Hz, 2,4 Hz, (-CH=CH₂)), 6,07 (2H, dd, <i>J</i>_{H-H} = 13,5 Hz, 2,4 Hz, (-CH=CH₂)), 6,35 (2H, dd, <i>J</i>_{H-H} = 20,1 Hz, 13,5 Hz, 6,6 Hz, (-CH=CH₂)), 7,17-7,78 (40H, m, Ph)</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 134,57, 134,19, 134,11, 133,17, 131,65, 130,15, 130,01, 127,66, 127,59, 127,55, 1,04</p> <p>²⁹Si NMR (CDCl₃, δ, ppm): -75,75, -79,89</p> <p>MS (FD): <i>m/z</i> (%): 1311,03 (22), 1312,03 (35), 1314,03 (39), 1314,99 (66), 1316,98 (98), 1318,98 (100), 1319,98 (82), 1320,98 (73), 1321,98 (59), 1322,98 (41), 1323,98 (28), 1324,98 (23) HRMS (FD): obliczone dla C₅₄H₅₂Ge₂O₁₄Si₈Na: 1318,9832; wyzn.: 1318,9862</p>

PRZYKŁAD II

Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 1,18 (6H, t, $J_{H-H} = 7,8$ Hz, (-CH ₂ CH ₃)), 1,39 (4H, q, $J_{H-H} = 7,4$ Hz, (-CH ₂ CH ₃)), 6,04 (2H, dd, $J_{H-H} = 19,9, 2,7$ Hz, (-CH=CH ₂)), 6,14 (4H, dd, $J_{H-H} = 13,6, 2,7$ Hz, (-CH=CH ₂)), 6,35 (4H, dd, $J_{H-H} = 19,8$ Hz, 13,7 Hz, (-CH=CH ₂)), 7,18-7,83 (40H, m, Ph)
	¹³ C NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 135,04, 134,26, 133,47, 133,21, 131,92, 130,21, 130,06, 127,75, 127,64, 11,19, 7,04 ²⁹ Si NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): -75,88, -76,96 MS (FD): m/z (%): 1339,06 (18), 1340,02 (23), 1341,02 (23), 1342,02 (31), 1343,02 (67), 1344,02 (69), 1345,02 (99), 1346,02 (82), 1347,02 (100), 1348,02 (72), 1349,01 (52), 1350,02 (32), 1351,01 (18) HRMS (FD): obliczone dla C ₅₆ H ₃₆ Ge ₂ O ₁₄ Si ₈ Na: 1347,0145; wyzn.: 1347,0178

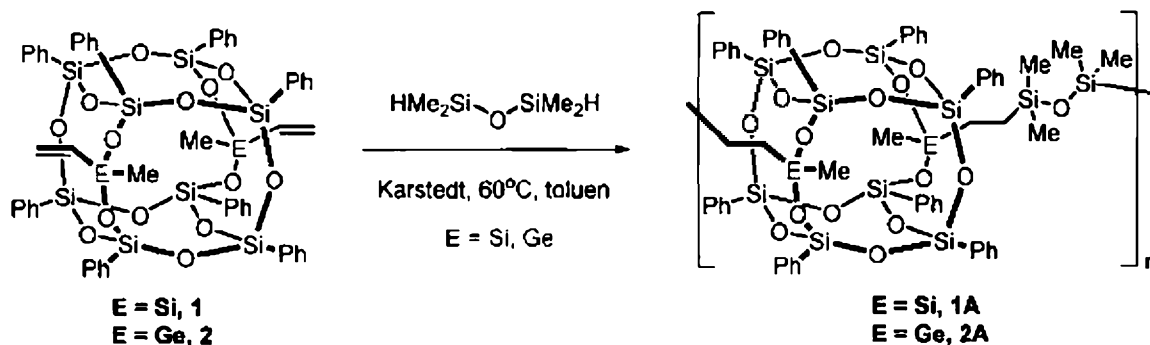
PRZYKŁAD III

Wzór związku chemicznego	
Analiza NMR	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 5,97 (2H, dt, $J_{H-H} = 19,8$ Hz, 2,4 Hz, (-CH=CH ₂)), 6,14 (2H, dt, $J_{H-H} = 13,5$ Hz, 3,0 Hz, (-CH=CH ₂)), 6,43 (2H, ddd, $J_{H-H} = 19,8$ Hz, 13,5 Hz, 3,3 Hz, (-CH=CH ₂)), 7,07-7,77 (50H, m, Ph)
	¹³ C NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): 136,06, 134,15, 133,27, 133,07, 132,01, 131,52, 130,65, 130,02, 129,95, 128,44, 127,59, 127,40 ²⁹ Si NMR (CDCl ₃ , δ, ppm): -75,62, -79,79, -79,88, -79,94 MS (FD): m/z (%): 1434,06 (21), 1435,06 (26), 1436,06 (34), 1438,06 (41), 1440,02 (70), 1441,02 (99), 1443,02 (100), 1444,02 (75), 1445,01 (58), 1446,02 (37), 1447,01 (23) HRMS (FD): obliczone dla C ₆₄ H ₃₆ Ge ₂ O ₁₄ Si ₈ Na: 1443,0145; wyzn.: 1443,0178

P r z y k ł a d zastosowanie dwu(winylogerma)silsekwioksanu typu double-decker do otrzymywania produktów oligomerycznych (**2A**) o zmienionych współczynnikach refrakcji w porównaniu z analogiem krzemowym (**1A**).

Sposób zastosowania dwu(winylogerma)silsekwioksanu typu double-decker przedstawiony na poniższym przykładzie nie ogranicza zakresu stosowania wynalazku.

Przykład 1 (E = Si), Przykład 2 (E = Ge)



W szklanym reaktorze o pojemności 10 mL, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,1 g 0,08293 mmol związku **1** lub 0,07722 mmol związku **2** (1 eq.), 1 eq. 1,1,3,3-tetrametylodiosiloksanu oraz 5 mL toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C stale mieszając, a następnie dodano 10^{-4} mol platyny (w postaci katalizatora Karstedta $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 30 godzin w temperaturze 60°C. Następnie zatężono roztwór i dodano metanolu w celu wytrącenia produktu. Otrzymany osad przemyto metanolem i osuszono na próżni.

Dla otrzymanych produktów oligomerycznych **1A** i **2A** oraz ich próbek referencyjnych **1**, **2** przeprowadzono pomiary współczynnika refrakcji ($n_{\text{D}20}$) w temp. 20°C. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu ATGAO RX-7000a. Próbkę wykonano w postaci roztworów w THF o objętości 2 mL – dla **1** i **2** rozpuszczono 20 mg substancji; w przypadku **1A** i **2A** – przygotowano serie po 5 i 20 mg. Wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 1.

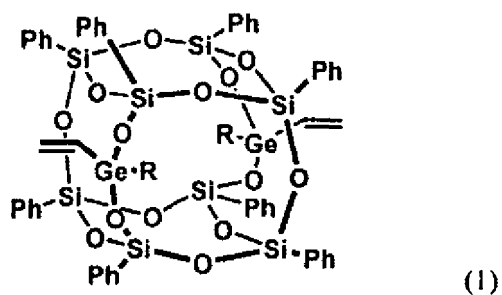
T a b e l a 1. Pomiary współczynnika refrakcji

Układ	$n_{\text{D}20}$
THF	1,407328
1	1,408732
2	1,408687
1A (5 mg)	1,407680
1A (20 mg)	1,408697
2A (5 mg)	1,407655
2A (20 mg)	1,408600

Pomiary wykazały, że wartości współczynników refrakcji ulegają zmianie zarówno dla produktów oligomerycznych **1A** i **2A** oraz ich próbek referencyjnych **1**, **2**. Uzyskane wartości współczynników refrakcji $n_{\text{D}20}$ mieszczą się w zakresie wartości definiowanych i opisywanych w literaturze dla szkieł i kryształów optycznych ($n_{\text{D}20}$ w zakresie od 1,4 do 2,8) (S. S. Ballard, J. S. Browder, J. F. Ebersole, *Refractive Index of Special Crystals and Certain Glasses*, American Institute of Physics Handbook. 3rd. 1972; W. J. Prof. M. E. Thomas. T. J. Harris, *Chapter 33: Properties of crystals and glasses*, Handbook of Optics; Devices. Measurements, and Properties. Volume II. Second Edition. 1995).

Zastrzeżenie patentowe

1. Klatkowe dwu(winylogerma)silsekwoksany typu double-decker, o wzorze ogólnym 1,



w którym R są takie same i oznaczają:

- grupę alkilową od C₁ do C₂ lub
- grupę fenyłową.