

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234805**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421840**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(51) Int.Cl.

C07F 7/30 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

(54) **Germano-funkcjonalizowane trójpodstawione trigramoksylsieskwioksany o strukturze niedomkniętej klatki oraz metoda otrzymywania germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych trigramoksylsieskwioksanów o strukturze niedomkniętej klatki**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA,
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

PL 234805 B1

Opis wynalazku

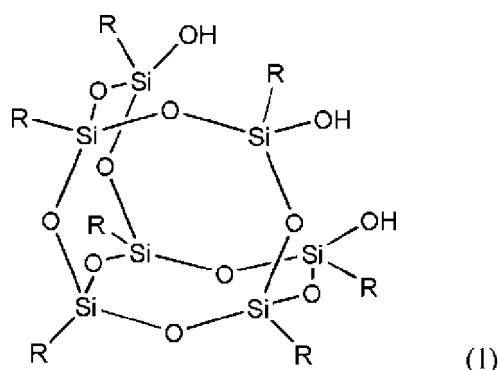
Przedmiotem wynalazku są germano-funkcjonalizowane trójpodstawione trigermoksylsilsekwiksany o strukturze niedomkniętej klatki oraz metoda otrzymywania germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych trigermoksylsilsekwiksanów o strukturze niedomkniętej klatki.

Poliedryczne oligomeryczne silsekwiksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemoorganicznych o dobrze zdefiniowanej, regularnej strukturze. Także niecałkowicie skondensowane silsekwiksany o strukturze niedomkniętej klatki z wprowadzonymi grupami germoksylowymi $-\text{OGeR}_3$ znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej, ponieważ związki te są bardziej stabilne termicznie, posiadają lepsze właściwości fizyczne, optyczne i mechaniczne niż niefunkcjonalizowane silsekwiksany.

Ze względu na swoją hybrydową strukturę, nanometryczne rozmiary i obecność grup germylowych lub germoksylowych pochodne te mogą być kompatybilne z szeroką gamą polimerów organicznych i stosowane w syntezie nanokompozytów (*ang.* POSS-polymer nanocomposites). Nanokompozyty na bazie silsekwiksanów 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 trójpodstawionych silsekwiksanów o strukturze nie w pełni skondensowanej zawierających trzy grupy funkcyjne różniące się od pozostałych podstawników reaktywnością (np. grupy germoksylowe) w otoczeniu siedmiu inertnych, niereaktywnych grup (np. alkilowych, izobutylovych), ponieważ obecność grup $-\text{OGeR}_3$ może wpływać na właściwości POSS m.in. takie jak trwałość, stabilność termiczną, właściwości elektronowe, optyczne, fizyczne, mechaniczne a ponadto, w związkach tych można selektywnie modyfikować tylko trzy reaktywne podstawniki. Germano-funkcjonalizowane trójpodstawione silsekwiksany o strukturze otwartej klatki mogą stanowić cenne substraty chemii materiałowej, w syntezie materiałów hybrydowych. Mogą również służyć do funkcjonalizacji polimerów.

Grupy germoksylowe wprowadza się do cząsteczki POSS o strukturze niedomkniętej klatki w reakcji hydrolitycznej kondensacji cząsteczek organochlorogermananów z cząsteczkami POSS o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki zawierających grupy Si-OH (wzór 1) (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 chlorogermananów 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. Niskie wydajności (40–50%), brak selektywności, tworzenie produktów ubocznych m.in. produktów homokondensacji substratów sprawia, że metoda ta nie może być stosowana w procesach przemysłowych.



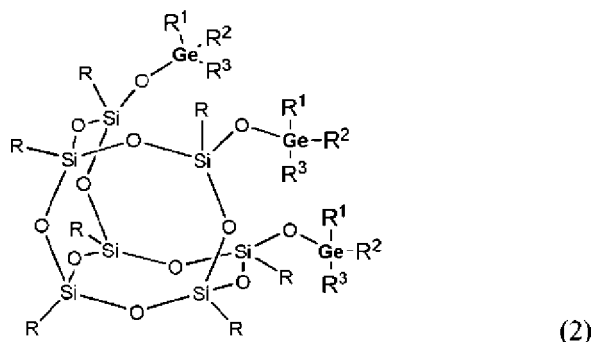
gdzie R oznacza izobutyl lub izooktyl.

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 siloksylovych 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 $Sc(OTf)_3$. 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 $R_3SiO-GeR'_3$ 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. Mechanizm tej reakcji polega na aktywacji grupy OH (wiązania O-H) przez katalizator, a następnie zachodzi sprzęganie ze związkami zawierającymi grupę 2-metyloallilową (2-metyloallilosilanami lub 2-metyloallilogermananami). Metoda jednak ogranicza się do sprzęgania silanoli i silanodioli, ale nie związków z trzema grupami silanolowymi w cząsteczce, ze względu na możliwość wzajemnych oddziaływań grup OH. Im więcej grup OH w cząsteczce tym większe prawdopodobieństwo wytwarzania m.in. wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych między tymi grupami, co sprawia, że nie będą one aktywne i dostępne dla katalizatora. W opisanej metodzie 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 (tetrahydrofuranu), 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 germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych (trigermoksy-podstawionych) silseskwioxanów o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki oraz opracowanie prostej metody syntezy germano-funkcjonalizowanych tripodstawionych (trigermoksy-podstawionych) silseskwioxanów o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki.

Przedmiotem wynalazku są germano-funkcjonalizowane trójpodstawione trigermoksylsileskwioxany o strukturze niedomkniętej klatki o wzorze 2



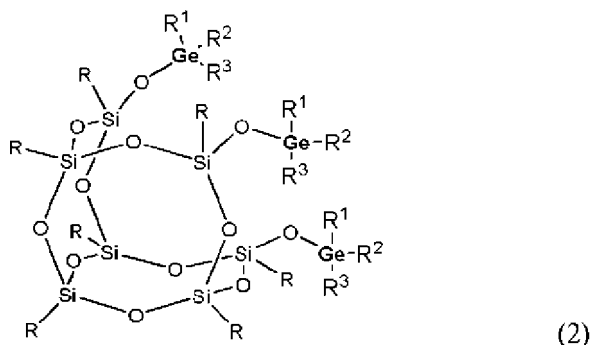
gdzie

- R oznacza izobutyl
- R^1, R^2, R^3 są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl.

Związki według wynalazku są grupą nowych germano-funkcjonalizowanych układów krzemoorganicznych – silseskwioxanów o strukturze nie w pełni skondensowanej z trzema podstawnikami germoksyłowymi. 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 silseskwioxanów. Polimery modyfikowane silseskwioxanami charakteryzuje stabilność termiczna i fotochemiczna, trwałość, dobre właściwości optyczne i elektryczne, dlatego znajdują szerokie zastosowanie w mikroelektronice,

syntezie materiałów optycznych, izolatorów, elastomerów i matryc w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej w celu wytwarzania materiałów biomedycznych. Mogą być potencjalnymi prekursorami wielu funkcjonalnych materiałów, a także można je dalej użyć w syntezie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych.

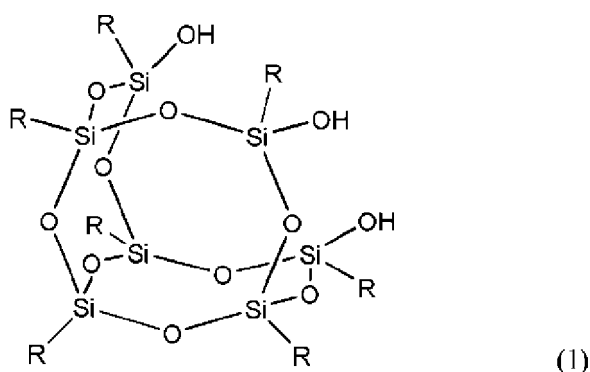
W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych trigermoksylsileseskwioxanów o strukturze niedomkniętej klatki o ogólnym wzorze 2



gdzie

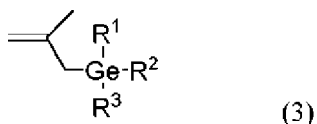
- R są równe i oznaczają izobutyl
- R¹, R², R³ są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl.

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 trisilanolu POSS z trzema grupami OH o wzorze 1:



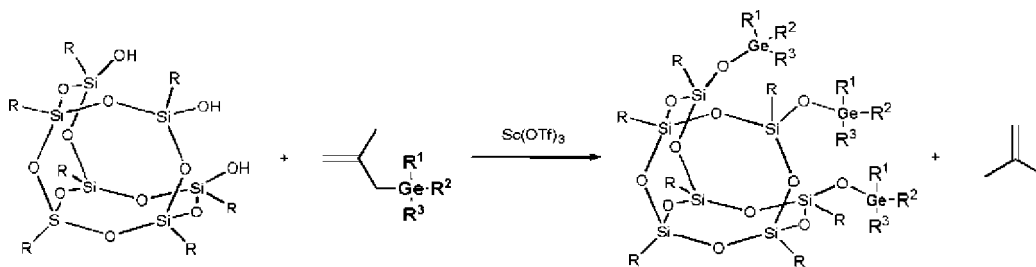
gdzie R oznacza izobutyl,

z 2-metyloallilogermananami o wzorze 3 jako odczynnikami germylującymi:



gdzie R¹, R², R³ są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl, w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w niepolarnym rozpuszczalniku aromatycznym.

Katalityczną metodę O-germylowania cząsteczek silseskwioxanów nie w pełni skondensowanych zawierających trzy grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilogermananów w obecności kwasu Lewisa z grupy triflatów 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 Sc(OTf)₃ trifluorometanosulfonianu skandu (III) w ilości nie mniejszej niż 2% mol w stosunku do związku o wzorze 1, korzystnie 4% mol. 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 trisilanolu POSS o wzorze 1, gdyż trudno oddzielić nieprze-reagowany silseskwiksian od produktu. Reakcja przebiega przy minimum trzykrotnym nadmiarze 2-metyloallilogermananu o wzorze 3 w stosunku trisilanolu POSS. Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym trisilanolu POSS do 2-metyloallilogermananu o wzorze 3 1:6, ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy lub przy dowolnym większym niż 1:6 nadmiarze 2-metyloallilogermananu.

W sposobie według wynalazku trisilanol 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 4% mol w stosunku trisilanolu 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 oddziela się katalizator 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-metyloallilogermananu i po oddzieleniu warstwy acetonitrylu uzyskuje się produkt reakcji, którym jest odpowiedni trigermoksy-podstawiony silseskwiksian.

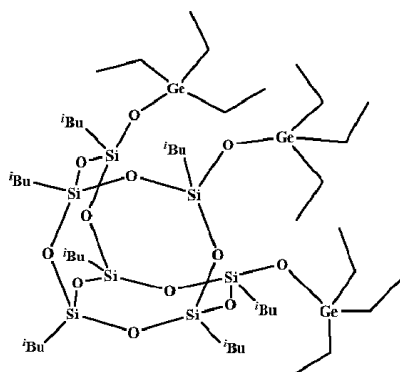
W trakcie prowadzonych badań okazało się, że odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy a następnie dzięki specyficznej sekwencji rozdziału z zastosowaniem różnych, ale precyzyjnie dobranych rozpuszczalników możliwa jest izolacja produktu.

Sposób według wynalazku otrzymywania germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych silseskwiksianów o nie w pełni skondensowanej strukturze zawierających grupy germoksyłowe na drodze reakcji O-germylowania silseskwiksianu posiadającego trzy grupy 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 – 2 h
- synteza jest wydajna i efektywna – wydajności wyizolowanych produktów są rzędu 87–93%
- reakcja zachodzi z pominięciem reaktywnych produktów ubocznych
- 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, ¹³C, ²⁹Si NMR, stosując spektrometry Varian Gemini 300 i Varian Mercury XL 300).

Przykład 1



Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne dodano 0,200 g heptaizobutylotrisilanolu POSS ($2,53 \times 10^{-4}$ mol, 1eq), 0,326 g trietylo(2-metyloallilo)germananu ($1,52 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), oraz 2 ml bezwodnego toluenu. Następnie dodano $4,92 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($1,0 \times 10^{-5}$ mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano *n*-heksan, aby oddzielić produkt od osadu katalizatora. Rozpuszczalnik odparowano i do otrzymanej pozostałości dodano acetonitryl w celu rozpuszczenia nadmiaru substratu – 2-metyloallilogermananu. Po oddzieleniu warstwy acetonitrylu i odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskano produkt reakcji tris(trietylogermoksy)hepta(izobutylo)silsekwioxan z wydajnością 93%.

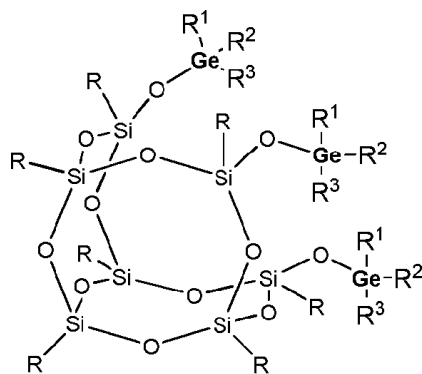
^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,79-0,93 (m, 32H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, GeCH_2); 1,00-1,30 (m, 69H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,01-2,20 (m, 7H, $\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 26,2; 25,9; 25,9; 25,6; 24,6; 24,5; 24,2; 24,1; 24,0; 23,3; 23,3; 22,8; 8,4; 7,9.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -64,1; -65,3; -67,2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Germano-funkcjonalizowane trójpodstawione trigermoksyilsilsekwioxany o wzorze 2

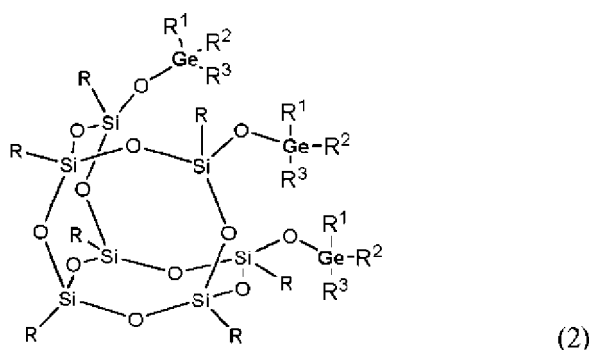


(2)

gdzie

- R oznacza izobutyl
- R^1 , R^2 , R^3 są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl.

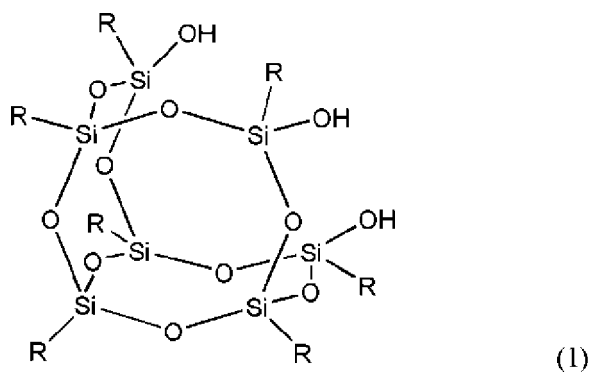
2. Sposób otrzymywania germano-funkcjonalizowanych trójpodstawionych trigermoksyilsilsekwioxanów o ogólnym wzorze 2



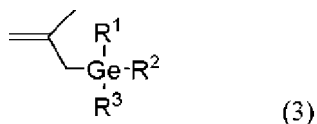
gdzie

- R są równe i oznaczają izobutyl
- R¹, R², R³ są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl.

znamienny tym, że polega na katalitycznej reakcji trisilanolu POSS o wzorze 1



gdzie R oznacza izobutyl, z 2-metyloallilogermaanami o wzorze 3



gdzie R¹, R², R³ są równe i oznaczają metyl lub etyl lub izopropyl, 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 trisilanol POSS.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się trifluorometanosulfonianu 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.