

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234221**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413463**

(22) Data zgłoszenia: **07.08.2015**

(51) Int.Cl.

C08G 77/38 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

(54) **Sposób przekształcania Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioksanów (POSS)
typu T₈ w związku typu T₁₀**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

SŁAWOMIR SZAFERT, Wrocław, PL

**MATEUSZ PRZEMYSŁAW JANETA,
Wrocław, PL**

ŁUKASZ JOHN, Wrocław, PL

PL 234221 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przekształcania Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioksanów (POSS) typu T_8 w związki typu T_{10} dzięki zastosowaniu kwaśnego katalizatora.

Poliedryczne (wielościennie) oligomeryczne silseskwioksany (POSS) stanowią szczególny przypadek silseskwioksanów (SQ), które opisane są ogólnym wzorem $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, gdzie symbol R oznacza atom wodoru, grupę alkilową, grupę arylową, halogen, grupę alkenylową i ich pochodne, n przyjmuje zazwyczaj wartość: 6, 8, 10, 12. SQ otrzymuje się najczęściej poprzez hydrolizę a następnie kondensację trójfunkcyjnych silanów, w lekko podwyższonej lub pokojowej temperaturze i przy użyciu zasadowego lub kwasowego katalizatora. Jako prekursorzy do syntezy SQ stosuje się odpowiednie silany RSiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{OR}, \text{OAc}, \text{NH}_2$ i inne), które łatwo hydrolizują z utworzeniem grup silanolowych, które następnie ulegają polikondensacji. Szybkość hydrolizy zależy od rodzaju podstawnika na atomie krzemu, który nie ulega hydrolizie (im większy podstawnik tym mniejsza szybkość) oraz rodzaju grupy funkcyjnej X. Ponadto na wydajność wpływają temperatura, stężenie monomeru, ilość dodanej wody, rodzaj rozpuszczalnika i katalizatora. Tak prowadzona polikondensacja prowadzi do otrzymania rozmaitych struktur silseskwioksanów jak przedstawiono na fig. 1.

Oprócz przedstawionych powyżej SQ w reakcji hydrolitycznej polikondensacji powstają także w niewielkich ilościach POSS. Zalicza się do nich SQ posiadające formę klatki i zbudowane z całkowitej wielokrotności jednostek półtorakrzemianowych $\text{RSiO}_{1.5}$. POSS oznaczane są symbolem T_n , gdzie n przyjmuje zazwyczaj wartość 6, 8, 10, 12 i określa ilość atomów krzemu znajdujących się w narożniku poliedru.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany otrzymuje się głównie z organotrichloro- lub trialkoksylanów w opisanym powyżej procesie hydrolitycznej polikondensacji. Najczęściej stosowanym katalizatorem tej reakcji są kwasy nieorganiczne jak np. HCl , H_2SO_4 lub zasady (aminy organiczne, wodorotlenki metali). Chcąc uzyskać związki POSS z dobrymi wydajnościami należy podczas syntezy stosować umiarkowane ilości wody (najlepiej w molowym stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{RSiX}_3 = 1:1$), aby zachodziła heterofunkcyjna kondensacja, a nie współzawodnicząca z nią homokondensacja silanoli.

Typowe struktury POSS przedstawiono na fig. 2.

Najczęściej spotykanymi są związki typu T_8 ze względu na występowanie czterech połączonych ze sobą posiadających dużą stabilność pierścieni Si_4O_4 budujących rdzeń klatki. Tworzenie termodynamicznie bardziej niestabilnych POSS takich jak T_{10} lub T_{12} jest rezultatem spontanicznego przekształcenia POSS-ów typu T_8 . Zazwyczaj powstają one z niską wydajnością jako produkty uboczne w reakcji modyfikacji ramion POSS. Takie przekształcenie klatki T_8 w większą zostało opublikowane przez kilka grup badawczych [(a) Y. Kawakami, K. Yamaguchi, T. Yokozawa, T. Serizawa, M. Hasegawa, Y. Kabe, *Chem. Lett.* 2007, **36**, 792; (b) A. R. Bassindale, Z. Liu, I. A. Mackinnon, P. G. Taylor, Y. Yang, M. E. Light, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* 2003, 2945; (c) V. Ervithayasuporn, X. Wang, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* 2009, 5130].

Niemniej jednak związki te najczęściej nie zostały wydzielone w czystej postaci. Jest to związane bezpośrednio z podobieństwem w rozpuszczalności związków typu T_8 , T_{10} , T_{12} i wyższych. Rozdział POSS jest szczególnie trudny, gdy związki np. T_{10} i T_{12} mają podobne właściwości fizykochemiczne.

Kawakami i współpracownicy opisał tworzenie POSS T_8 , T_{10} i T_{12} podczas hydrolizy 4-podstawionego fenylotrietoksylanu w obecności TBAF (fluorku tetrabutylamoniowego). Rozdział POSS o różnej wielkości klatek prowadzony był poprzez krystalizację i przy użyciu różnych mieszanin rozpuszczalników jak np. acetonitril/THF (v/v, 1:1), czysty heksan, lub mieszaniny etanol/heksan (v/v, 1:4). Znane drogi otrzymywania klatek T_{10} i T_{12} przedstawia Tabela 1 na podstawie publikacji: Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application. *Adv. Organomet. Chem.* 2008, **57**, 1–116.

T a b e l a 1

Przykłady warunków reakcji otrzymywania różnych silseskwioksanów typu T₁₀ lub T₁₂

Rozmiar klatki	Typ podstawnika R	Związek wyjściowy oraz warunki reakcji	Wydajność [%]	Wartość przesunięcia chemicznego ²⁹ Si NMR
T ₁₀	-H	HSiCl ₃ + c-C ₆ H ₁₂ /PhMe + H ₂ SO ₄	3.6	-86.25
	-Cp	CpSiCl ₃ + H ₂ O, THF + (NH ₄) ₂ CO ₃ , 7 dni	67	-71.50
	-CH=CH ₂	[CH ₂ =CHSi(OEt) ₂] ₂ O + H ₂ O, TBF, THF/CH ₂ Cl ₂ , 2 dni	26	-81.48
	-C ₆ H ₅	PhSiCl ₃ + H ₂ O, toluen, KOH, 9h, następnie rekrystalizacja z mieszaniny benzen/n-heksan	-	-
T ₁₂	-H	HSiCl ₃ + H ₂ O, H ₂ SO ₄ , cykloheksan/toluene, 6h	3.5	-85.78, -87.76
	-CH=CH ₂	[CH ₂ =CHSi(OEt) ₂] ₂ O + H ₂ O, TBF, THF/CH ₂ Cl ₂ , 2 dni	15	-81.34, -83.35
	-C ₆ H ₅	PhSiCl ₃ + H ₂ O, KOH, THF, refluks, 3 dni	-	-

Oprócz powyższych metod, w literaturze znana jest metoda otrzymywania klatek typu T₁₀ poprzez przekształcenie SQ przy użyciu jonów fluorkowych. Rikowski i współpracownicy odkryli, że POSS-y T₁₀ i T₁₂ tworzą się w wyniku przekształcenia klatki T₈ w acetonitrylu przy użyciu NaF i 18-korony-6 jako katalizatora. Konwersja ta dała wydajności: 28% T₈, 61% T₁₀ i 11% T₁₂.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie kwasu organicznego w postaci kwasu trifluorometanosulfonowego (kwasu triflatowego) jako katalizatora w procesie przekształcenia poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu o budowie zamkniętej klatki składającej się z ośmiu jednostek RSiO_{1.5} (klatka T₈; [RSiO_{1.5}]₈) w klatkę zbudowaną z dziesięciu jednostek RSiO_{1.5} (klatka T₁₀; [RSiO_{1.5}]₁₀) pozwoliło na uzyskanie wysokich wydajności procesu i umożliwiło wydzielanie surowych produktów reakcji w postaci czystej.

Istotą wynalazku jest sposób przekształcania Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioksanów (POSS) typu T₈ w związki typu T₁₀, charakteryzujący się tym, że oktasilseskwioksan o ogólnym wzorze (RSiO_{1.5})₈ (gdzie R oznacza grupę wodorkową, etylową, winylową, 3-chloropropylową, 3-hydroksypropylową, fenyłową, oktyłową, 3-dekanaminopropylową, 3-benzamidoamidopropylową oraz chlorowoderek grupy 3-aminopropylowej), poddano działaniu co najmniej 10-krotnego nadmiaru kwasu triflatowego z wytworzeniem dekasilseskwioksanu (RSiO_{1.5})₁₀, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza.

Korzystnie, POSS typu T₈ rozpuszczany jest wstępnie w polarnym rozpuszczalniku, korzystnie dimetylosulfotlenku (DMSO), metanolu, acetonie, N,N-dimetyloformamidzie (DMF), acetonitrylu, heksametylofosforamidzie (HMPA), N-metyloformamidzie.

Korzystnie, reakcja przekształcenia POSS typu T₈ w POSS typu T₁₀ prowadzona jest przez co najmniej 2 h w temperaturze 40°C.

Reakcję prowadzono w roztworze DMSO w temperaturze 40°C. Końcowy produkt jest wyizolowany poprzez ekstrakcję ze stałej mieszaniny poreakcyjnej przy użyciu acetonu. Identyfikację związków wykonano za pomocą analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii NMR (¹H, ¹³C oraz ²⁹Si) oraz spektrometrii mas.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przykładowe struktury SQ, fig. 2 przedstawia przykładowe struktury POSS, fig. 3 przedstawia mechanizm zachodzącej reakcji, fig. 4 przedstawia rysunek otrzymanych związków typu T₁₀.

Przykład 1

Kwas triflatowy (12 eq, 1.022 mmol, 0.154 g, 0.0905 mL) dodano kroplami do roztworu chlorowodoru okta(3-aminopropyl)silseskwioksanu (0.100 g, 0.0852 mmol) w DMSO (5 mL). Otrzymany roztwór był mieszany przez 2 godziny w temperaturze 40°C, w atmosferze tlenu a następnie schłodzony do temperatury pokojowej, rozpuszczalnik został wydmuchany w strumieniu azotu. Otrzymany żółty osad przemywano acetonem (3 × 15 mL). Przesączono, następnie, rozpuszczalnik odparowano otrzymując biały proszek będący solą triflatową deka(3-aminopropyl)silseskwioksanu z wydajnością 44% (0.078 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla C₄₀H₈₈F₃₀N₁₀O₄₅Si₁₀ (2600.62): C 18.48, H 3.41, N 5.39, S 12.31; znaleziona: C 18.55, H 3.31, N 5.32, S 12.42.

FT-IR (cm^{-1} , KBr pellets): $\nu_{\text{N-H}} = 3041$ (s), $\delta_{\text{NH}_3} = 1615$ (m), $\nu_{\text{C-N}} = 1507$ (m), $\nu_{\text{C-F}} = 1267$ (s), $\nu_{\text{Si-C}} = 1226$ (m), $\nu_{\text{Si-O-Si}} = 1138$ (s), $\nu_{\text{SO}_3} = 1031$ (s), $\nu_{\text{S-N}} = 640$ (s).

^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6 , 300 K): $\delta = 7.52$ (s, 30H, NH_3^+), 2.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 20H, CH_2NH_3^+), 1.49 (m, 20H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 0.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 20H, SiCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, DMSO-d_6 , 300 K): $\delta = 122.5$ (q, $^1J_{\text{C-F}} = 317$ Hz, CF_3SO_3), 41.1 (s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 20.6 (s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 8.2 (s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$).

HR-MS (ESI+, TOF, MeOH), m/z : 567.7398 $[\text{M} + 3\text{H} - 6\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{3+}$ (teoret. 567.7367), 517.7479 $[\text{M} + 3\text{H} - 7\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{3+}$ (teoret. 517.7504), 467.7697 $[\text{M} + 3\text{H} - 8\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{3+}$ (teoret. 467.7638), 426.1133 $[\text{M} + 4\text{H} - 6\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{4+}$ (teoret. 426.0545), 417.7837 $[\text{M} + 3\text{H} - 9\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{3+}$ (teoret. 417.7771), 401.4678 $[\text{M} + 5\text{H} - 4\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 401.2029), 388.5721 $[\text{M} + 5\text{H} - 7\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 388.5646), 371.7947 $[\text{M} + 5\text{H} - 5\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 371.0371), 367.8035 $[\text{M} + 5\text{H} - 10\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 367.7905), 351.0974 $[\text{M} + 4\text{H} - 8\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{4+}$ (teoret. 351.0746), 313.5899 $[\text{M} + 4\text{H} - 9\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{4+}$ (teoret. 313.5847), 311.0972 $[\text{M} + 5\text{H} - 7\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 311.0531), 281.0678 $[\text{M} + 5\text{H} - 8\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 281.0612), 276.0995 $[\text{M} + 4\text{H} - 10\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{4+}$ (teoret. 276.0947), 250.8448 $[\text{M} + 5\text{H} - 9\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]^{5+}$ (teoret. 250.8676).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, DMSO-d_6 , 20°C): $\delta = -68.48$ (s, T^3).

Przykład 2

Deka(hydrydo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(hydrydo)silsekwiksoksan (0.036 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w acetonie (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 40% (0.018 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{H}_{10}\text{O}_{15}\text{Si}_{10}$ (530.97): C 0.00, H 1.90, N 0.00; znaleziona: C 0.00, H 1.92, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, MeOH), m/z : 530.7781 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (teoret. 530.7785).

Przykład 3

Deka(etylo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(etylo)silsekwiksoksan (0.055 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w DMF (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 39% (0.043 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{O}_{15}\text{Si}_{10}$ (811.50) C 29.60, H 6.21, N 0.00; znaleziona: C 29.66, H 6.28, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, CHCl_3), m/z : 811.0922 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (teoret. 811.0915).

Przykład 4

Deka(winylo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(winylo)silsekwiksoksan (0.054 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w *N*-metyloformamidzie (10 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 45% (0.030 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{Si}_{10}$ (791.35) C 30.36, H 3.82, N 0.00; znaleziona: C 30.31, H 3.85, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, THF), m/z : 790.9348 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (teoret. 790.9350).

Przykład 5

Deka(3-chloropropylo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(3-chloropropylo)silsekwiksoksan (0.088 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w metanolu (10 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 48% (0.053 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Cl}_{10}\text{O}_{15}\text{Si}_{10}$ (1296.27) C 27.80, H 4.67, N 0.00, Cl 27.35; znaleziona: C 27.84, H 4.63, N 0.00, Cl 27.31.

HR-MS (ESI+, TOF, THF), m/z : 1290.8578 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (teoret. 1290.8583).

Przykład 6

Deka(3-hydroksypropylo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(3-hydroksypropylo)silsekwiksoksan (0.113 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w DMSO (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 53% (0.050 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{O}_{25}\text{Si}_{10}$ (1111.77) C 32.41, H 6.35, N 0.00; znaleziona: C 32.48, H 6.28, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, CHCl_3), m/z : 1111.1968 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (teoret. 1111.1972).

Przykład 7

Deka(fenylo)silsekwiksoksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(fenylo)silsekwiksoksan (0.088 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w HPMA (10 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 44% (0.048 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $C_{60}H_{50}O_{15}Si_{10}$ (1291.94) C 55.78, H 3.90, N 0.00; znaleziona: C 55.75, H 3.95, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, $CHCl_3$), m/z : 1291.0908 $[M + H]^+$ (teoret. 1291.0915).

Przykład 8

Deka(oktylo)silsekwioksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(oktylo)silsekwioksan (0.113 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w DMF (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 51% (0.072 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $C_{80}H_{170}O_{15}Si_{10}$ (1653.12) C 58.13, H 10.37, N 0.00; znaleziona: C 58.10, H 10.31, N 0.00.

HR-MS (ESI+, TOF, $CHCl_3$), m/z : 1652.0305 $[M + H]^+$ (teoret. 1652.0305).

Przykład 9

Deka(3-dekanamidopropylo)silsekwioksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(3-dekanamidopropylo)silsekwioksan (0.180 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w acetonitrylu (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 43% (0.097 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $C_{130}H_{260}N_{10}O_{25}Si_{10}$ (2644.45) C 59.05, H 9.91, N 5.30; znaleziona: C 59.01, H 9.93, N 5.29.

FT-IR (cm^{-1} , KBr pellets): ν_{N-H} = 3278 (s), ν_{C-H} = 2931 (m), ν_{C-H} = 2871 (m), $\nu_{C=O}$ = 1636 (s), δ_{NH} = 1558 (s), 1457(w), ν_{C-N} = 1383 (m), (w), 1272 (w), $\nu_{ring-asym. Si-O-Si}$ = 1122 (s), δ_{O-Si-O} = 698 (w), $\delta_{Si-O-Si}$ = 472 (w).

HR-MS (ESI+, TOF, $CHCl_3$), m/z : 1321.8756 $[M + 2H]^{2+}$ (teoret. 1321.8610), 881.5648 $[M + 3H]^{3+}$ (teoret. 881.5764).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 3.15 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 20H, CH_2CH), 2.51 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 20H, $C(O)CH_2$), 1.52 (br, 40H, $SiCH_2CH_2CH_2$ oraz $C(O)CH_2CH_2$, 1.20-1.25 (br, 120H, $-CH_2-$), 0.82 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 30H, CH_3), 0.56 (t, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 20H, $SiCH_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 169.3 (s, $C=O$), 42.2 (s, $SiCH_2CH_2CH_2NH$), 31.9 (s, $C(O)CH_2$), 30.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, (s, $-CH_2-$), 22.9 (s, $SiCH_2CH_2CH_2NH$), 22.7 (s, $C(O)CH_2CH_2$), 14.1 (s, CH_3), 9.2 (s, $SiCH_2CH_2CH_2NH$).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (59.6 MHz, 59.6 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = -68.54 (s, T^3).

Przykład 10

Deka(3-benzamidoamidopropylo)silsekwioksan otrzymano w analogiczny sposób jak w przykładzie 1 stosując jako związek wyjściowy octa(3-benzamidoamidopropylo)silsekwioksan (0.146 g, 0.0852 mmol), reakcję przeprowadzono w DMF (5 ml). Otrzymano biały proszek z wydajnością 60% (0.110 g).

Analiza elementarna obliczona (%) dla $C_{100}H_{120}N_{10}O_{25}Si_{10}$ (1653.12) C 56.05, H 5.64, N 6.54; znaleziona: C 56.01, H 5.68, N 6.57.

HR-MS (ESI+, TOF, $CHCl_3$), m/z : 2141.6187 $[M + H]^+$ (teoret. 2141.6192).

Możliwości aplikacyjne POSS są bardzo duże i zależą od podstawników przyłączonych do naroży klatki POSS. Znanych jest szereg pochodnych POSS z podstawnikami będącymi atomami wodoru lub grupami: alkoholowymi, aminowymi, akrylowymi, metakrylanowymi, halogenowymi, nitrylowymi, fenyłowymi, fluoroalkilowymi, alkenylowymi, tiolowymi i innymi.

Związki POSS nadają modyfikowanym przez nie materiałom wyższą wytrzymałość mechaniczną i termiczną. Potencjalne i realne zastosowania obejmują np. rezystory do otrzymywania nowych materiałów w litografii, wysokotemperaturowe smary, materiały o niskiej stałej dielektrycznej, środki dyspergujące pigmenty. Związki POSS mogą być wykorzystywane w chemii biomateriałów jako systemy dostarczania leku, powłoki przeciwbakteryjne, składniki nanokompozytów dentystrycznych. POSS mogą być stosowane w elektronice i optoelektronice (w diodach LED), w membranach do separacji układów olej/woda oraz w materiałach dla przemysłu kosmicznego. POSS stosowane są również w kosmetykach, tuszach drukarskich oraz do modyfikowania powierzchni materiałów w celu uzyskania właściwości hydrofobowych, samoczyszczących i zwiększonej odporności na ścieranie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przekształcania Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioksanów (POSS) typu T_8 w związki typu T_{10} , **znamienny tym**, że oktasilseskwioksan o ogólnym wzorze $(RSiO_{1.5})_8$ (gdzie R oznacza grupę wodorkową, etylową, winylową, 3-chloropropylową, 3-hydroksypropylową, fenylową, oktylową, 3-dekanaminopropylową, 3-benzamidoamidopropylową oraz chlorowoderek grupy 3-aminopropylowej), poddano działaniu co najmniej 10-krotnego nadmiaru kwasu triflatowego z wytworzeniem dekasilseskwioksanu $(RSiO_{1.5})_{10}$, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że POSS typu T_8 rozpuszczany jest wstępnie w polarnym rozpuszczalniku, korzystnie dimetylosulfotlenku (DMSO), metanolu, acetonie, *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF), acetonitrylu, heksametylofosforamidzie (HMPA), *N*-metyloformamidzie.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcja przekształcania POSS typu T_8 w POSS typu T_{10} prowadzona jest przez co najmniej 2 h w temperaturze 40°C .

Rysunki

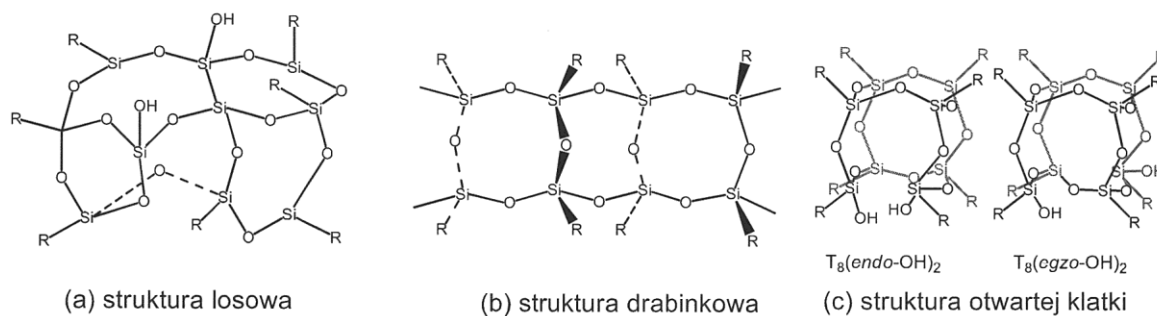
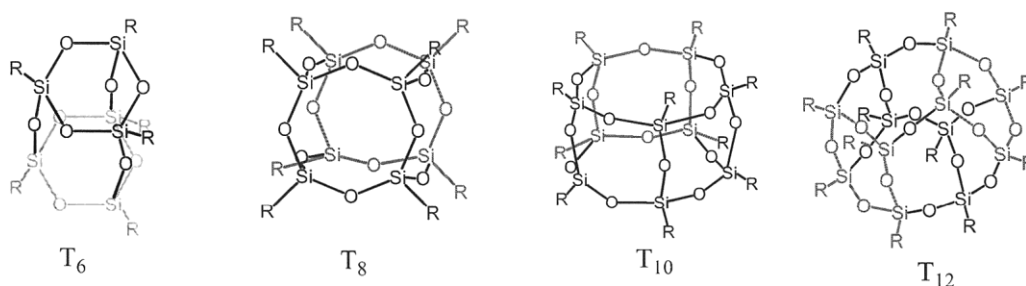
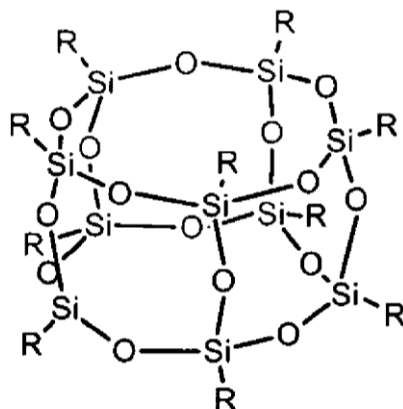


Fig. 1



R= atom wodoru, grupa alkilowa, grupa arylową, halogen lub grupa alkenylowa

Fig. 2



- R= (1) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$;
 (2) $-\text{H}$;
 (3) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 (4) $-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 (5) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;
 (6) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 (7) $-\text{C}_6\text{H}_5$;
 (8) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$;
 (9) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CNHC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$;
 (10) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CNHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$;

Fig. 4