

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235671**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421835**

(22) Data zgłoszenia: **08.06.2017**

(51) Int.Cl.
C07F 7/21 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/02 (2006.01)

(54) **Nowe tetrasiloksy-podstawione sileskwioksany oraz sposób otrzymywania tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA,
Poznań, PL**

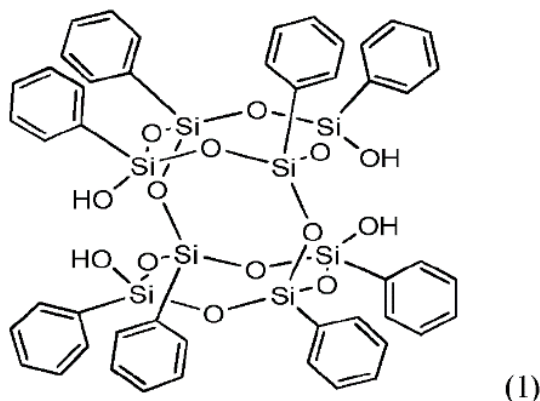
(72) Twórca(y) wynalazku:
JOANNA KAŻMIERCZAK, Stęszew, PL
KRZYSZTOF KUCIŃSKI, Krosno, PL
GRZEGORZ HRECZYCHO, Poznań, PL

PL 235671 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe tetrasiloksy-podstawione silseskwioksany o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki, o otwartych przeciwnych krawędziach, oraz sposób otrzymywania tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów o strukturze otwartej klatki.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (*ang.* Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes, POSS) stanowią grupę związków krzemooorganicznych o dobrze zdefiniowanej, regularnej strukturze. Także niecałkowicie skondensowane silseskwioksany typu double-decker o strukturze otwartej klatki (*ang.* Double Decker Silsesquioxanes, DDSQ) (np. POSS tetrasilanol należący do grupy DDSQ posiadający cztery grupy Si-OH (wzór 1)) znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i w chemii materiałowej.



Hybrydowa struktura, nanometryczne rozmiary silseskwioksanów i kompatybilność z szeroką gamą polimerów organicznych sprawia, że związki te mogą być stosowane w syntezie nanokompozytów (*ang.* POSS-polymer nanocomposites) o lepszych właściwościach mechanicznych i termicznych niż niezmodyfikowane polimery. Nanokompozyty na bazie silseskwioksanów 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 double-decker silseskwioksanów zawierających cztery reaktywne podstawniki w miejscu grup OH (np. grupy siloksyłowe) w otoczeniu ośmiu inertywnych, niereaktywnych grup aromatycznych (np. podstawników fenyłowych). Poszukuje się nowych związków o hybrydowej strukturze posiadających różnego rodzaju podstawniki np. grupy siloksyłowe, które umożliwią tworzenie kolejnych pochodnych w wyniku dalszych modyfikacji. Tego typu związki krzemooorganiczne można dalej przekształcać i stanowią one cenne substraty w syntezie i chemii materiałowej. Ze względu na obecność siloksyłowych grup funkcyjnych siloksyfunkcjonalizowane double-decker silseskwioksany mogą być użyte jako bloki budulcowe do otrzymywania nanokompozytów, mogą wykazywać dobre powinowactwo do polimerów i można je stosować do funkcjonalizacji polimerów i ulepszania ich właściwości (mechanicznych, optycznych, termicznych). Zmodyfikowane polimery na bazie silseskwioksanów znajdują szereg zastosowań m.in. w wielu gałęziach przemysłu, w mikroelektronice, optoelektronice, biomedycynie, przemyśle kosmetycznym, w syntezie materiałów optycznych oraz izolatorów. Ponadto, tego typu związki mogą znaleźć zastosowanie w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach.

Silseskwioksany typu double-decker o strukturze otwartej klatki najczęściej otrzymywane są metodą, która jest oparta na reakcji hydrolitycznej kondensacji organotrchlorosilanów, ale jest ona przydatna tylko w przypadku związków z zawadą steryczną tzn. podstawioną grupą aryłową i tylko silseskwioksany typu double-decker z podstawnikami aromatycznymi można uzyskać tą metodą. (M. Przybylak, H. Maciejewski, B. Marciniak, *Polimery* 2013, 58, nr 10, 741–747). Produktem ubocznym w reakcji hydrolitycznej kondensacji chlorosilanów jest reaktywny HCl, który może reagować z wieloma grupami funkcyjnymi, np. z ugrupowaniami nienasyconymi i grupami winylowymi. Ponadto, substraty – chlorosilany są związkami wrażliwymi na wilgoć. Metoda nie jest wydajna, ponieważ prowadzi do otrzymania wielu produktów ubocznych, w tym także produktów homokondensacji substratów. Długi czas reakcji, niewielkie wydajności i brak selektywności stanowią wady tej metody, i sprawiają, że ta metoda jest mało przydatna w produkcji przemysłowej.

Inną metodą syntezy silseskwioxanów typu double decker o strukturze otwartej klatki jest hydroliza i kondensacja organotrialkoksylanów w środowisku zasadowym – w obecności wodorotlenku sodu (Yoshida K., Hattori T., Ootake N., Tanaka R., Matsumoto H., Silsesquioxane Based Polymers: Synthesis of Phenylsilsesquioxanes with Double-Decker Structure and Their Polymers: rozdział zawarty w książce: Silicon Based Polymers. Advances in Synthesis and Supramolecular Organization autorstwa François Ganachaud, Sylvie Boileau, Bruno Boury, 2008, Wyd. Springer, strony 205–211, Springer, Dordrecht) Metoda posiada wiele ograniczeń, gdyż na strukturę produktu silnie wpływa szereg czynników takich jak czas trwania procesu, temperatura, a czynnikiem decydującym, czy dana klatka jest niecałkowicie lub w pełni skondensowana (produkt niepożądany) jest rodzaj podstawnika w organotrialkoksylanie. Stosowany w tej metodzie alkoksylan powinien zawierać duże grupy przestrzenne z zawadą steryczną, np. grupę fenylową, arylową, aby utworzyć niecałkowicie skondensowaną klatkę typu double-decker. Do wad metody należy brak selektywności, możliwość powstawania wielu produktów ubocznych m.in. produktów homokondensacji organotrialkoksylanów, a także konieczność użycia reaktywnych odczynników – organotrialkoksylanów, a także silnej zasady (NaOH), co komplikuje proces syntezy.

W celu otrzymania pochodnych DDSQ o strukturze otwartej klatki można zastosować znaną reakcję hydrosililowania silseskwioxanów zawierających podstawniki z grupami Si-H lub ugrupowania nienasycone (bezpośrednio przy narożach lub w dalszych fragmentach podstawników) w obecności katalizatora platynowego (np. H_2PtCl_6 lub katalizatora Karstedta). (D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chemical Reviews, 2010, 110, strony 2090–2092.). Reakcja jednakże umożliwia uzyskanie pochodnych DDSQ zawierających podstawniki z wprowadzonymi ugrupowaniami oddalonymi od niecałkowicie skondensowanej klatki DDSQ, ponieważ pomiędzy wprowadzoną grupą a klatką DDSQ jest np. grupa $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ pochodząca od ugrupowania nienasyconego. Zatem nie można tą metodą otrzymać silseskwioxanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomów Si niecałkowicie skondensowanej klatki.

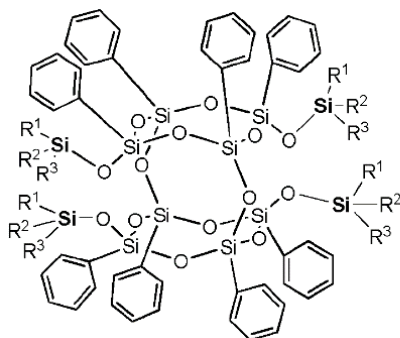
Marciniec ujawnił katalityczną metodę funkcjonalizacji silseskwioxanów w reakcji sililującego sprzęgania winylowych pochodnych silseskwioxanów z podstawionymi styrenami i innymi olefinami w obecności hydrydowych katalizatorów Ru, Rh, Ir lub Co (np. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$), a także przeprowadził reakcję krzyżowej metatezy winylowych pochodnych POSS z olefinami w obecności karbenowych kompleksów typu Grubbsa. (P. Żak, B. Marciniec, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, Journal of Organometallic Chemistry, 2011, 696, 887–891). Wyjściowe substraty tej katalitycznej reakcji muszą zawierać ugrupowania nienasycone np. grupy winylowe przy niecałkowicie skondensowanej klatce DDSQ, dlatego reakcja prowadzi do otrzymania pochodnych DDSQ zawierających podstawniki z wprowadzonymi ugrupowaniami oddalonymi od niecałkowicie skondensowanej klatki, a nie bezpośrednio przy atomach krzemu klatki. Pomiedzy wprowadzoną grupą a klatką POSS jest np. grupa $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ (od ugrupowania winylowego). Metoda nie pozwala otrzymać silseskwioxanów z grupami funkcyjnymi bezpośrednio przyłączonymi do atomu Si w niecałkowicie skondensowanej klatce DDSQ.

Hreczycho i in. (G. Hreczycho, K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, Organometallics, 2013, 32, 5001–5004) opisał metodę O-sililowania silanoli i silanodioli podstawionych prostą grupą izopropylową 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. Związki posiadające grupę OH wykazują dużą reaktywność w reakcji sprzęgania z 2-metyloallilosilanami w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Mechanizm tej reakcji polega na aktywacji grupy OH (wiązania O-H) przez katalizator, a następnie zachodzi sprzęganie ze związkami zawierającymi grupę 2-metyloallilową (czyli z 2-metyloallilosilanami). Metoda jednak ogranicza się do sprzęgania silanoli i silandioli, ale nie związków z czterema grupami silanolowymi w cząsteczce (wzór 1), 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. Ponadto, możliwe jest tylko użycie w tej metodzie silanoli i silandioli z prostymi podstawnikami izopropylowymi, gdzie do atomu Si przyłączone są inertne grupy alkilowe i grupa Si-OH nie jest sterycznie zablokowana. W opisanej metodzie sprzęgania silanoli z 2-metyloallilosilanami 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, ponieważ zbyt duży dodatek THF w stosunku do acetonitrylu nie niekorzystny, gdyż może dezaktywować katalizator. Me-

toda ta nie jest skuteczna w przypadku substratów nierozpuszczalnych w acetonitrylu lub mieszaninie acetonitrylu z niewielkim dodatkiem THF.

Celem wynalazku było opracowanie nowych tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu double-decker o strukturze niedomkniętej klatki oraz opracowanie prostej metody syntezy nowych tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu double-decker.

Przedmiotem wynalazku są nowe tetrasiloksy-podstawione silseskwioksany typu double-decker o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

double-decker silseskwioksan jest podstawiony czterema identycznymi grupami siloksyłowymi, w których:

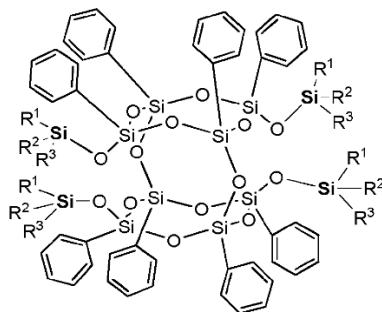
• R¹, R², R³ mają następujące znaczenie: zawsze dwa z nich są równe i oznaczają Me zaś trzeci oznacza: H lub CH=CH₂.

Związki według wynalazku są grupą nowych układów krzemoorganicznych typu double-decker silseskwioksanów o strukturze otwartej klatki z czterema podstawnikami siloksyłowymi. Związki te wykazują potencjał aplikacyjny i mogą znaleźć zastosowanie w chemii materiałowej w syntezie nowych funkcjonalnych nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych o unikalnych właściwościach. Ze względu na obecność siloksyłowych grup funkcyjnych ujawnione w wynalazku nowe funkcjonalizowane silseskwioksany mogą wykazywać 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 matryc w urządzeniach OLED. Są także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym oraz w inżynierii biomedycznej celu wytwarzania materiałów biomedycznych.

Ponadto, grupa nowych pochodnych double-decker silseskwioksanów ujawniona w niniejszym wynalazku posiada reaktywne grupy np. Si-H i ugrupowania winylowe, które mogą być dalej modyfikowane (np. w reakcji hydrosilowania, silylującego sprzęgania lub metatezy), co sprawia, że mogą być potencjalnymi prekursorami wielu funkcjonalnych materiałów. Mogą być dalej użyte w syntezie nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych.

Funkcjonalizowane double-decker silseskwioksany z grupami siloksyłowymi mogą stanowić potencjalne bloki budulcowe w syntezie polisileskwioksanów i innych molekularnych i makromolekularnych związków nieorganiczno-organicznych, mogą służyć jako prekursorzy do otrzymywania wielu funkcjonalnych materiałów.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu double-decker o wzorze ogólnym 2, w którym:

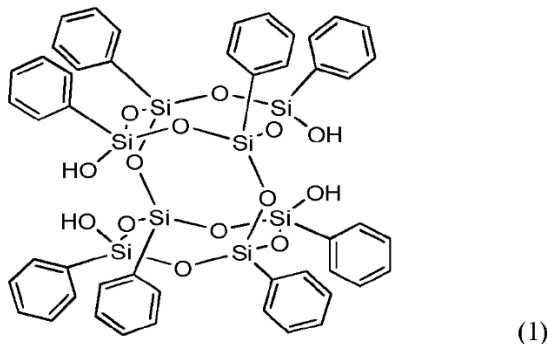


(2)

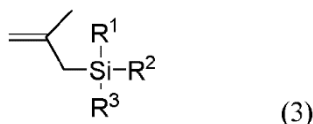
double-decker silseskwioxsan jest podstawiony czterema identycznymi grupami siloksyłowymi, w których:

- R^1 , R^2 , R^3 mają następujące znaczenie: zawsze dwa z nich są równe i oznaczają Me zaś trzeci oznacza: H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$.

W trakcie prowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że po zastosowaniu 155 specyficznego układu rozpuszczalników w fazie syntezy jak również izolacji produktów możliwe jest przeprowadzenie syntezy związków o wzorze ogólnym 2 na drodze katalitycznej reakcji sprzęgania cząsteczki DDSQ, o wzorze 1, posiadającej cztery grupy Si-OH



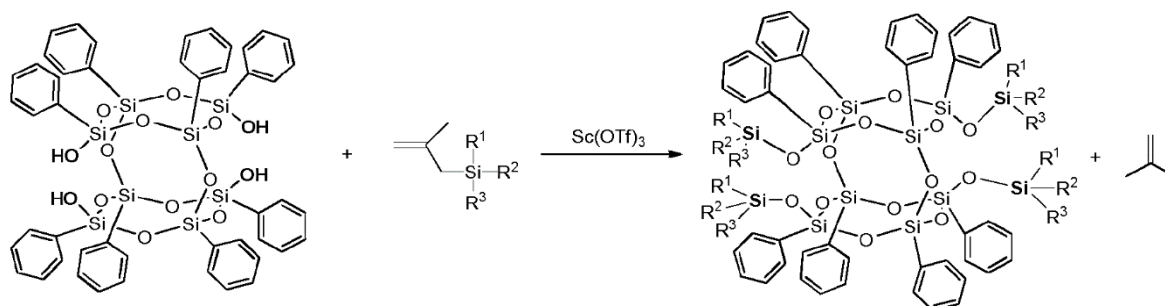
z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3 jako odczynnikami sililującymi:



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 mieszaninie acetonitryl : 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.

Związki DDSQ sprzęga się z 2-metyloallilosilanami 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. Wcześniej (patrz stan techniki) znana reakcja sprzęgania silanoli z 2-metyloallilosilanami była też alternatywnie (gdy substraty nie rozpuszczały się w czystym acetonitrylu) prowadzona w mieszaninie rozpuszczalników acetonitryl: THF ale w stosunku 9:1 czyli przy bardzo dużym nadmiarze acetonitrylu w stosunku do THF. Nieoczekiwanie w trakcie badań okazało się, że specyficzna sekwencja czynności podczas sporządzania mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl: THF umożliwia przeprowadzenie reakcji i nie powoduje dezaktywacji katalizatora, mimo użycia układu rozpuszczalników acetonitryl THF. Mieszaninę reakcyjną przygotowuje się przy zachowaniu następującej kolejności: do DDSQ, o wzorze 1 dodaje się 2-metyloallilosilan o wzorze 3 oraz acetonitryl, należy jednak zaznaczyć, że DDSQ nie rozpuszcza się w acetonitrylu, po czym dodaje się THF aż do rozpuszczenia DDSQ, THF dodaje się w ilości minimum 0,8 części objętościowej na 1 część objętościową acetonitrylu, ponieważ taka ilość powoduje rozpoczęcie rozpuszczania silseskwioxsanu, korzystne jest stosowanie mieszaniny 1 części objętościowej THF i 1 część objętościowej acetonitrylu, aby rozpuścić reagenty całkowicie a następnie po rozpuszczeniu reagentów dodaje się katalizator. Sukcesyjne dodawanie THF do mieszaniny reakcyjnej aż do rozpuszczenia reagentów powoduje że udaje się ominąć problem dezaktywacji katalizatora. Jednakże, większy dodatek THF niż 1,5 części objętościowe na 1 część objętościową acetonitrylu może dezaktywować katalizator. W wyniku zastosowania specyficznego układu rozpuszczalników acetonitryl:THF i stopniowego ich dodawania możliwa jest reakcja O-silowania DDSQ z 2-metyloallilosilanami i izolacja produktów i w tym przypadku takie środowisko rozpuszcza reagenty reakcji, nie wpływa na aktywność katalizatora, a także możliwa jest izolacja produktu.

Katalityczną metodę O-sililowania cząsteczek silseskwioksanów o strukturze double-decker, zawierających 4 grupy Si-OH za pomocą 2-metyloallilosilanów w obecności triflatów np. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ przedstawia schemat:



gdzie R^1 , R^2 , R^3 mają wyżej podane znaczenie.

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

Nie powinno się stosować nadmiaru reagenta DDSQ, gdyż trudno oddzielić nieprzereagowany silseskwioksan od produktu. Reakcja przebiega przy minimum czterokrotnym nadmiarze 2-metyloallilosilanu w stosunku do DDSQ, aby podstawić wszystkie cztery grupy Si-OH. Korzystne jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym 1:6 DDSQ do 2-metyloallilosilanu lub przy dowolnym większym niż sześciokrotny nadmiarze 2-metyloallilosilanu, ponieważ zwiększa to wydajność i skraca czas syntezy.

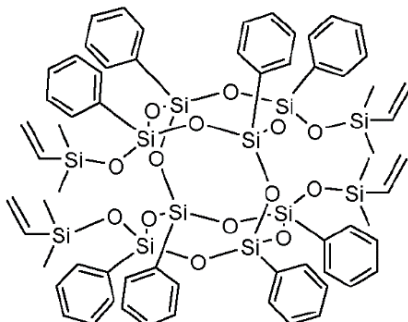
W sposobie według wynalazku do DDSQ dodaje się bezwodny acetonitryl, a następnie bezwodny THF aż do momentu rozpuszczenia DDSQ. DDSQ zaczyna się rozpuszczać gdy stosunek $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ wynosi 1:0,8, korzystne jest stosowanie mieszaniny $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ w stosunku objętościowym 1:1, gdyż jest to mieszanina, w której reagenty są całkowicie rozpuszczone. Po dodaniu THF i rozpuszczeniu reagentów, do roztworu wprowadza się 2-metyloallilosilan, po czym dodaje się katalizator np. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Najkorzystniej dodaje się katalizator w ilości 4% mol w stosunku do związku 1. 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- 2h, w tym czasie mieszaninę cały czas się miesza. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik, następnie produkt oddziela się od katalizatora za pomocą rozpuszczalnika: acetonitrylu, który rozpuszcza katalizator oraz nadmiar odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu, a nie rozpuszcza produktu. Produkt wytrąca się jako osad. Acetonitryl rozpuszcza silany i katalizator, natomiast nie rozpuszcza silseskwioksanów typu double-decker, dlatego jako wytrącony osad uzyskujemy produkt reakcji, którym jest odpowiedni tetrasiloksy-podstawiony silseskwioksan typu double-decker. W trakcie prowadzonych badań okazało się, odpowiedni dobór środowiska reakcji z jednej strony umożliwia przeprowadzenie syntezy a następnie dzięki specyficznej metodzie rozdzielania z zastosowaniem precyzyjnie dobranego rozpuszczalnika możliwa jest izolacja produktu.

Sposób według wynalazku otrzymywania tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu double-decker w reakcji O-sililowania silseskwioksanu posiadającego cztery grupy Si-OH o strukturze double-decker o wzorze 1 za pomocą 2-metyloallilosilanów jako odczynników sililujących 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 93–96%,
- w wyniku reakcji nie powstają reaktywne produkty uboczne reakcja jest selektywna – jedynym produktem ubocznym tego procesu jest izobuten- obojętna olefina, łatwa do usunięcia.
- stosowana jest niewielka ilość katalizatora – 2% mol,
- umożliwia wprowadzanie podstawników z grupami funkcyjnymi – np. grupy winylowe.

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



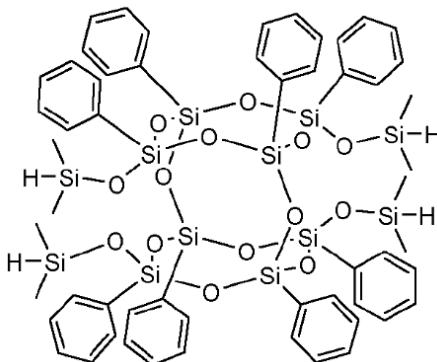
Do kolby zawierającej mieszało magnetyczne dodano 0,200 g DDSQ o wzorze 1 ($1,87 \times 10^{-4}$ mol, 1eq) oraz 3 ml acetonitrylu, a następnie wkraplano stopniowo THF aż do momentu całkowitego rozpuszczenia związku o wzorze 1. Następnie wprowadzono 0,157 g dimetylowinylo(2-metyloallilosilanu) ($1,12 \times 10^{-3}$ mol, 6eq), następnie dodano $3,68 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($7,48 \times 10^{-6}$ mol, 0,04eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano acetonitryl, aby oddzielić produkt od katalizatora i w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Produkt reakcji – tetrakis(dimetylowinylosiloksy)oktafenylosilseskwioksan typu double decker uzyskano jako osad z wydajnością 93%.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,32 (s, 24H, SiCH_3); 5,70 (dd, 4H, $J=20,5$; 3,7 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,78 (dd, 4H, $J=15,0$, 3,7 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,30 (dd, 4H, 20,5; 15,0 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,99–7,03 (m, 8H, Ar); 7,10–7,14 (m, 16H, Ar); 7,61–7,64 (m, 8H, Ar); 7,83–7,86 (m, 8H, Ar).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,3; 129,9; 130,4; 131,8; 132,0; 133,5; 134,3; 134,5; 138,9.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -0,6; -75,3; -78,3.

Przykład 2



Do kolby zawierającej mieszało magnetyczne dodano 0,200 g DDSQ o wzorze 1 ($1,87 \times 10^{-4}$ mol, 1eq) oraz 3 ml acetonitrylu, a następnie wkraplano stopniowo THF aż do momentu całkowitego rozpuszczenia związku o wzorze 1. Następnie wprowadzono 0,128 g dimetylo(2-metyloallilo)silanu ($1,12 \times 10^{-3}$ mol, 6 eq), następnie dodano $3,68 \times 10^{-3}$ g $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ($7,48 \times 10^{-6}$ mol, 0,04 eq=4% mol) i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2h. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, następnie dodano acetonitryl, aby oddzielić produkt od katalizatora i w celu rozpuszczenia nadmiaru odczynnika sililującego – 2-metyloallilosilanu. Produkt reakcji – tetrakis(dimetylosiloksy)oktafenylosilseskwioksan typu double decker uzyskano jako osad z wydajnością 96%.

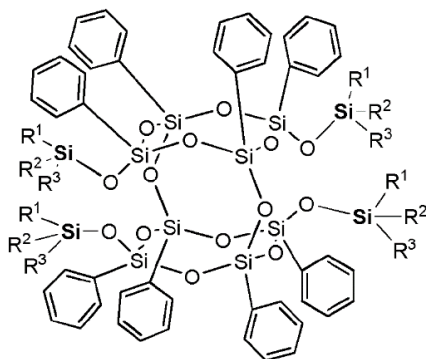
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,28 (s, 24H, SiCH_3); 5,24 (s, 4H, SiH); 6,99–7,03 (m, 8H, Ar); 7,10–7,13 (m, 16H, Ar); 7,63–7,68 (m, 8H, Ar); 7,80–7,83 (m, 8H, Ar).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0,5; 130,1; 130,4; 131,7; 133,1; 134,2; 134,3.

^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -3,6; -75,2; -78,4.

Zastrzeżenia patentowe

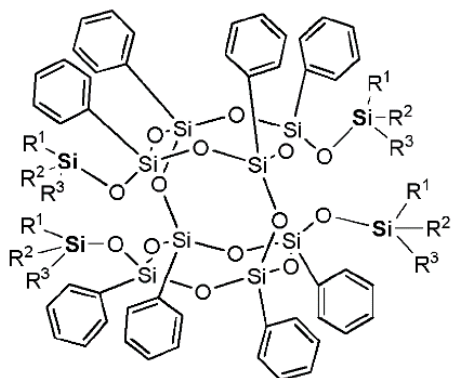
1. Tetrasiloksy-podstawione silseskwioksyany typu double-decker o strukturze niedomkniętej klatki i wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

double-decker silseskwioksan jest podstawiony czterema identycznymi grupami siloksyłowymi, w których:

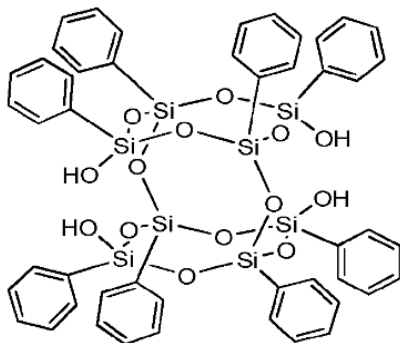
- R^1 , R^2 , R^3 mają następujące znaczenie: zawsze dwa z nich są równe i oznaczają Me zaś trzeci oznacza: H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$.
2. Sposób otrzymywania tetrasiloksy-podstawionych silseskwioksanów typu double Decker o wzorze ogólnym 2, w którym:



(2)

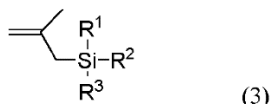
double-decker silseskwioksan jest podstawiony czterema identycznymi grupami siloksyłowymi, w których:

- R^1 , R^2 , R^3 mają następujące znaczenie: zawsze dwa z nich są równe i oznaczają Me zaś trzeci oznacza: H lub $\text{CH}=\text{CH}_2$. **znamienny tym**, że polega na reakcji DDSQ, o wzorze 1,



(1)

z 2-metyloallilosilanami o wzorze 3



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 mieszaninie acetonitryl: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.

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