

**FUNKCJONALIZOWANE KLATKOWE  
SILSESKWIOKSANY: WYBRANE STRATEGIE  
SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE  
NA PRZYKŁADZIE METALI 13 GRUPY**

**FUNCTIONALIZED CAGE-LIKE  
SILSESQUIOXANES: SELECTED SYNTHETIC  
STRATEGIES AND COORDINATION PROPERTIES  
BASED ON GROUP 13 METALS**

**Aleksandra Szybisty, Patrycja Wytrych,  
Jolanta Ejfler, Łukasz John\***

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Zespół Chemii Biomateriałów  
ul. F. Joliot-Curie 14,  
50-383 Wrocław*

*\*e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl*

*Niniejszy artykuł dedykujemy zmarłej Pani Profesor UWr Zofii Janas,  
w podziękowaniu za miłą i pełną zaangażowania współpracę w byłym Zespole Aktywności  
Małych Cząsteczek i Kinetyki w Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Wielościenne oligomeryczne silseskwioksany (POSS)

1.1. Otrzymywanie

1.2. Właściwości

1.3. Zastosowanie

1.4. Wybrane metody funkcjonalizacji

2. Otrzymywanie niecałkowicie skondensowanych klatek POSS

3. Synteza związków koordynacyjnych z ligandami typu POSS

4. Związki koordynacyjne metali 13 grupy z ligandami POSS

4.1. Związki indu

4.2. Związki galu

4.3. Związki glinu

Uwagi końcowe


Piśmiennictwo cytowane

---



**Lic. Aleksandra Szybisty** w 2020 roku ukończyła studia licencjackie na kierunku Chemia i Toksykologia Sądowa, prowadzone wspólnie przez Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu. Pracę licencjacką dotyczącą zastosowania funkcjonalizowanych klatkowych silseskwioksanów jako ligandów w chemii koordynacyjnej przygotowała pod kierunkiem dr. hab. Łukasza Johna w Zespole Chemii Biomateriałów. W tym samym roku rozpoczęła studia magisterskie na specjalności Analityka Instrumentalna w Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.




 <https://orcid.org/0000-0003-4236-5000>



**Mgr Patrycja Wytrych** jest doktorantką w Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, gdzie uzyskała stopień magistra w 2018 roku pod opieką dr. hab. Łukasza Johna, kończąc studia na kierunku Chemia, specjalność: chemia organiczna. Jej praca dyplomowa dotyczyła badania reaktywności oraz reakcji funkcjonalizacji wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów. Tematykę tę kontynuuje w ramach realizacji rozprawy doktorskiej w Zespole Chemii Biomateriałów w kontekście modyfikacji silseskwioksanów i innych związków krzemu w kierunku otrzymywania nowych ligandów w chemii koordynacyjnej metali d- i f-elektronowych.



 <https://orcid.org/0000-0001-5657-049X>



**Prof. dr hab. Jolanta Ejfler** obecnie prodziekan ds. innowacji i rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, kierownik Zakładu Technologii Chemicznej, kierownik studiów podyplomowych „Analityka i diagnostyka chemiczna”. Obszar aktualnych zainteresowań naukowych obejmuje syntezę biomateriałów i biodegradowalnych polimerów o kodowanych sekwencjach. Ta sfera badań jest ściśle związana projektowaniem kompleksów metali i związków metaloorganicznych stosowanych jako katalizatory reakcji polimeryzacji. Jest współautorką kilkudziesięciu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, m.in. *Inorganic Chemistry*, *Macromolecules*, *Dalton Transactions*, które niejednokrotnie wyróżnione były promocją na okładkach czasopism.



 <https://orcid.org/0000-0002-7467-1312>



**Dr hab. Łukasz John** jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (2004), gdzie uzyskał z wyróżnieniem stopień doktora nauk chemicznych (2008) oraz stopień doktora habilitowanego (2018). Jego główne zainteresowania naukowe skupiają się na chemii związków krzemu w kontekście syntezy funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych oraz nowej klasy ligandów dla chemii koordynacyjnej. Jego prace naukowe wielokrotnie nagradzane były promocją artykułu na okładkach czasopism, m.in. *Dalton Transactions*, *Chemistry – A European Journal* czy *New Journal of Chemistry*. W latach 2009–2010, dzięki stypendium Rządu Francuskiego, odbył staż podoktorski w Uniwersytecie Blaise Pascala w Clermont-Ferrand (Francja) w grupach badawczych prof. Jean-Marie Nédélec'a i prof. Edouarda Jallota. Obecnie kieruje Zespołem Chemii Biomateriałów (od 2019) oraz Pracownią Technologii Chemicznej (od 2012) w macierzystej jednostce. Laureat licznych nagród naukowych i wyróżnień, m.in. dwukrotnie Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, SCOPUS-Perspektywy Young Researcher Award, Narodowego Centrum Nauki (granty SONATA, OPUS). W latach 2011–2012 był członkiem Rady Młodych Naukowców w Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wzyszego. Jako promotor pomocniczy wypromował dwóch doktorów (2017, 2016), a obecnie sprawuje opiekę nad czterema Kandydatkami do stopnia naukowego.



 <https://orcid.org/0000-0003-1160-2480>

---

**ABSTRACT**

Completely condensed POSS compounds have a cage structure built of Si–O bonds, which makes their electronic properties similar to those of silica and silicates. Moreover, due to their relatively inelastic structure, they impose a coordination geometry on the metal atom, imitating the geometry imposed by silica. Due to the above-mentioned properties, homogeneous models based on silsesquioxanes may not only allow for a better understanding of the nature of heterogeneous catalysts at the molecular level, but also may act as valuable catalysts themselves. Many coordination compounds of main group metals, transition metals and lanthanides have already been obtained. From among the group 13 metals of which this work is concerned, coordination entities of boron, aluminum, gallium, thallium, and indium have been prepared and analyzed so far. They turned out to be suitable models for heterogeneous catalysts, in some cases showing catalytic properties themselves.

Keywords: silsesquioxanes, POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, group 13, coordination compounds

Słowa kluczowe: silseskwioksany, POSS, poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany, 13 grupa, związki koordynacyjne

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

'Bu	– grupa tert-butyłowa (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
D	– deuter
Et	– grupa etylowa (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
M	– atom metalu
Me	– grupa metylowa (CH <sub>3</sub> )
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy (z ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
°C	– stopień Celcjusza
OLED	– organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. <i>Organic Light-Emitting Diode</i> )
pH	– indykator kwasowości
Ph	– grupa fenylowa (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
POSS	– poliedryczny (wielościenny) oligomeryczny silseskwioksan (z ang. <i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i> )
R	– atom wodoru lub dowolna grupa organiczna
rac	– racemat
ROP	– polimeryzacja z otwarciem pierścienia (z ang. <i>Ring-Opening Polymerization</i> )
Rys.	– rysunek
T <sub>n</sub>	– dla n = 6, 8, 10, 12 to klatki silseskwioksanowe zawierające odpowiednio 6, 8, 10 i 12 atomów krzemu
TfOH	– kwas trifluorometanosulfonowy, triflowy (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H)
THF	– tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
X	– grupa halogenowa

## WPROWADZENIE

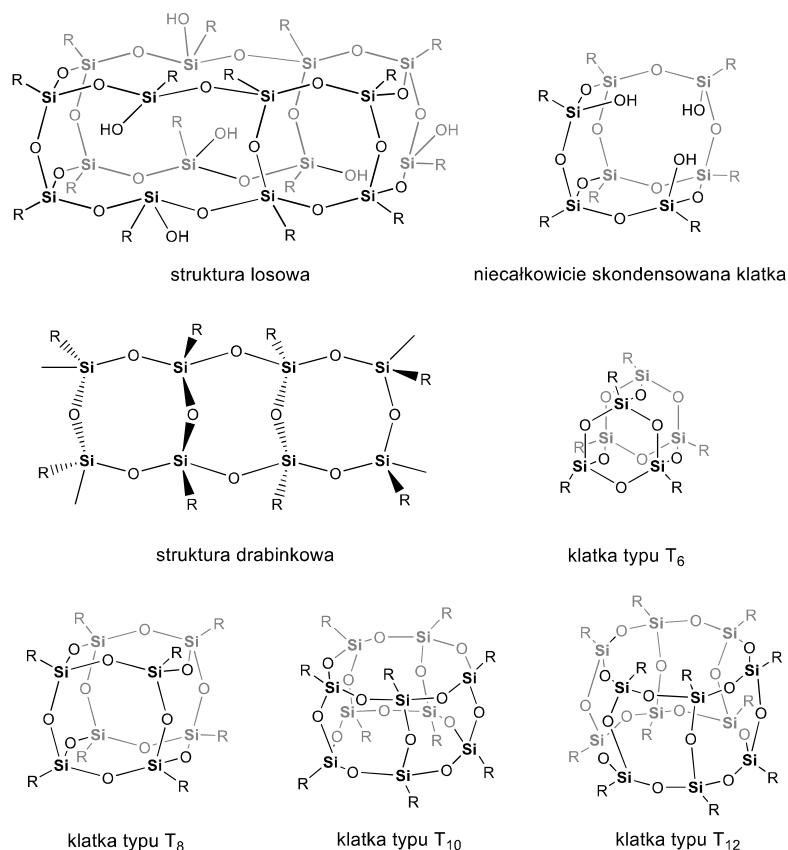
Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) ze względu na swoją klatkową budowę podyktowaną ich stopniem oligomeryzacji, strukturalnie przypominają formy krystaliczne ditlenku krzemu, takie jak  $\beta$ -krystobalit czy  $\beta$ -trydymit [1]. Ponadto, niecałkowicie skondensowane silseskwioksany stanowią adekwatne modele dla ugrupowań występujących na powierzchni krzemionki. Najszerzej opisane w tej grupie związków trisilanole łatwo ulegają funkcjonalizacji, a także mogą stanowić prekursorzy ligandów dla związków koordynacyjnych różnorodnych metali. Istotnym problemem jest jednak brak dostatecznie szybkiej i wydajnej drogi syntezy, nad której opracowaniem i optymalizacją wciąż pracuje wiele zespołów naukowych [2-11]. Związki koordynacyjne metali immobilizowane związkami krzemu pełnią istotną rolę zarówno w przemyśle petrochemicznym, jak i w heterogenicznej katalizie reakcji takich jak polimeryzacja [12, 13], metateza [12], czy epoksydacja olefin [14, 15]. Ze względu na ich szerokie zastosowania istotne jest dokładne poznanie procesów zachodzących na powierzchni nośników, co jest trudne do wykonania za pomocą aktualnie stosowanych metod analitycznych. W odróżnieniu od katalizatorów heterogenicznych, ich homogeniczne modele są znacznie łatwiejsze do badania na poziomie molekularnym, co pozwala na większą kontrolę i modyfikację procesów katalitycznych. Przykładem takich homogenicznych modeli mogą być właśnie związki kompleksowe metali z ligandami typu POSS [16], nazywane również metalosilseskwioksanami.

Całkowicie skondensowane związki POSS posiadają strukturę klatki, zbudowanej z wiązań Si–O, co powoduje, że ich właściwości elektronowe są zbliżone do krzemionki i krzemianów. Ponadto, ze względu na swoją stosunkowo nieelastyczną strukturę, wymuszają na atomie metalu geometrię koordynacyjną, imitującą geometrię narzucaną przez krzemionkę [16]. Ze względu na wymienione właściwości, homogeniczne modele bazujące na silseskwioksanach mogą nie tylko umożliwiać lepsze poznanie natury katalizatorów heterogenicznych na poziomie molekularnym, ale również mogą same pełnić rolę wartościowych katalizatorów [17, 18]. Otrzymano już wiele związków koordynacyjnych metali grup głównych, metali przejściowych oraz lantanowców [16, 19, 20]. Spośród metali grupy trzynastej, o których jest ta praca, dotychczas otrzymano i poddano analizie kompleksy boru [21], glinu [17, 22], galu [23], talu [24] oraz indu [25]. Okazały się one odpowiednimi modelami dla katalizatorów heterogenicznych, w niektórych przypadkach same wykazując właściwości katalityczne.

### 1. WIEŁOŚCIENNE OLIGOMERYCZNE SILSESKWIOKSANY (POSS)

Wielościnnymi (poliedrycznymi) oligomerycznymi silseskwioksanami określa się związki krzemu o ogólnym wzorze  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ , gdzie R może oznaczać wodór, grupę alkilową, arylową lub halogen. Ogólny wzór POSS bywa również

zapisywany jako  $T_n$ , gdzie  $T = \text{RSiO}_{3/2}$ , a  $n =$  ilość atomów krzemu oraz podstawników R w klatce krzemowej. Zależnie od warunków syntezy, wyróżniamy rozmaite struktury silseskwioxanów, przedstawionych na Rys. 1 [26].



Rysunek 1. Wybrane struktury silseskwioxanów

Figure 1. Selected silsesquioxane structures

Związki POSS charakteryzuje hybrydowa (organiczno-nieorganiczna) budowa, na którą składa się nieorganiczny, utworzony przez atomy krzemu i tlenu ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) szkielet z przyłączonymi różnorodnymi podstawnikami organicznymi. Ich rozmiary nie przekraczają kilku nanometrów średnicy, przez co mogą być postrzegane jako molekularna krzemionka, jednak, w przeciwieństwie do krzemionki, dzięki podstawnikom organicznym, są związkami kompatybilnymi z polimerami oraz układami biologicznymi [26].

Pierwszym odkrytym oligomerycznym organosilsekwioksanem był  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_8$ , wyizolowany przez Scotta w 1946 r. [27] w wyniku termolizy produktów powstałych podczas hydrolizy  $\text{MeSiCl}_3$  i  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  [26].

### 1.1. OTRZYMYWANIE

Wśród metod otrzymywania związków POSS można wyróżnić dwie główne grupy reakcji: tworzenie nowych wiązań Si–O–Si z monomerów typu  $\text{RSiX}_3$  (Równanie 1) oraz otrzymywanie silsekwioksanów z liniowych, cyklicznych lub policyklicznych siloksanów [26].



Najczęściej stosowaną metodą syntezy silsekwioksanów jest polikondensacja hydrolityczna alkilo- lub arylosilanów ( $\text{RSiX}_3$ , gdzie X może być atomem chloru, grupą  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCOR}'$  albo innym podstawnikiem ulegającym hydrolizie) w warunkach zasadowych lub kwasowych. Na drodze hydrolizy  $\text{RSiX}_3$  powstają grupy silanolowe (Si–OH), które następnie ulegają kondensacji [28]. Struktura powstającego produktu (Rys. 1) zależna jest od szybkości zachodzącej reakcji, a ta z kolei zależna jest od temperatury i stężenia monomeru. Ponadto, wpływ ma również rodzaj zastosowanego monomeru, typ użytego rozpuszczalnika i katalizatora, ilość wody, a także rozpuszczalność produktu reakcji [29].

Zbyt wysokie stężenie monomeru  $\text{RSiX}_3$  sprzyja tworzeniu polimerów, więc optymalne warunki prowadzenia syntezy POSS wymagają użycia niskich stężeń monomerów. Zależy to jednak również od długości łańcucha podstawnika organicznego. Dla krótkich łańcuchów odpowiednie stężenie monomeru wynosi ok. 0,1-0,2 mol/dm<sup>3</sup> w przypadku pochodnych trichlorowych, a dla pochodnych trialkoksyloowych wynosi ono 0,3-0,5 mol/dm<sup>3</sup>. Z kolei, większe podstawniki wymagają wyższego stężenia, nawet przekraczającego 2,2 mol/dm<sup>3</sup>, co jest spowodowane wolniejszym procesem hydrolizy i kondensacji podstawników [30].

Otrzymywanie oligosilsekwioksanów z organotrichlorosilanów może odbywać się bez dodatku wody, jeśli jako rozpuszczalnik użyty zostanie alkohol, np. metanol lub etanol. Jednak w większości przypadków stosunek molowy  $\text{RSiCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  powinien wynosić 1:1, ponieważ warunki takie umożliwiają przebieg reakcji kondensacji heterofunkcyjnej, zamiast homokondensacji silanoli. W przypadku organotrialkoksylosilanów optymalny stosunek molowy monomeru do wody wynosi 1:3 [30].

Pierwszy stopień syntezy zwykle przeprowadza się w warunkach niskotemperaturowych. Związki POSS o niższych strukturach klatkowych otrzymywane są w stosunkowo niskich temperaturach (dla  $n = 6$  temperatura

procesu powinna wynosić ok. 20°C, a dla  $n = 4$  nawet poniżej 0°C). Natomiast, podczas syntezy bardziej trwałych termodynamicznie, wyższych struktur podwyższona temperatura mieszaniny reakcyjnej ma korzystny wpływ na tworzenie planowanych produktów reakcji. Klatkowe silseskwioxany o  $n = 8, 10, 12$  można otrzymać z najwyższą, w prównaniu do pierwszych metod syntezy, wydajnością w temperaturze osiągającej 160°C [30].

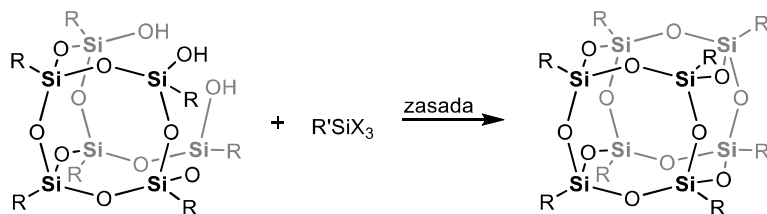
Polarność rozpuszczalnika również ma wpływ na produkty syntezy. Rozpuszczalniki niepolarne (np. benzen, cykloheksan) sprzyjają tworzeniu oligomerycznych silseskwioxanów z  $\text{HSiCl}_3$ , podczas gdy zastosowanie rozpuszczalników polarnych (np. octan etylu, aceton) prowadzi do otrzymania produktów o wyższej masie cząsteczkowej. Tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami  $-\text{OH}$  monomerów, a cząsteczkami rozpuszczalnika utrudnia kondensację wewnątrzcząsteczkową, sprzyjając powstawaniu produktów o strukturach otwartych. Dodatkowy wpływ na reakcję mogą mieć również oddziaływania pomiędzy podstawnikiem organicznym monomeru z rozpuszczalnikiem [30].

Hydrolityczna polikondensacja trójpodstawionych organosilanów przebiega tylko z zastosowaniem kwasowego lub zasadowego katalizatora. Za najskuteczniejszy katalizator uznawany jest  $\text{HCl}$ , nadający mieszaninie reakcyjnej niskie pH, które sprzyja cyklizacji, w przeciwieństwie do wysokiego pH, faworyzującego polimeryzację. W celu uzyskania wyższych oligosilseskwioxanów zalecane jest zastosowanie w roli katalizatora kwasu siarkowego(VI), który dodatkowo, poprzez reakcję sulfonowania rozpuszczalnika, zapewnia niezbędną do reakcji wodę [30]. Katalizatory zasadowe natomiast znacznie poprawiają wydajność otrzymywania silseskwioxanów fenylowych [29].

Opisana powyżej ścieżka syntezy nie jest jednak drogą szczególnie wydajną ze względu na powstawanie mieszaniny wielu różnych związków silseskwioxanowych (o różnej symetrii) i innych produktów będących ich pochodnymi, z których trudno jest wyizolować pojedynczy produkt [31].

Inną popularną metodą otrzymywania oligosilseskwioxanów jest addycja narożnika do niecałkowicie skondensowanej klatki silseskwioxanu, najczęściej w postaci trisilanolu ( $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ) lub jego soli sodowej  $\{\text{Na}_3[(\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O})_3)]\}$  poprzez reakcję  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  z  $\text{R}'\text{SiX}_3$  [31] (Rys. 2). Zaletą tej reakcji jest otrzymanie produktu z tylko jedną labilną grupą  $\text{R}'$ , co znacznie zwiększa trwałość termodynamiczną otrzymanego związku oraz możliwość otrzymania pochodnych dimerycznych, poprzez zastosowanie stosunku molowego 2:1 niekompletnie skondensowanego silseskwioxanu do odpowiedniego chlorosilanu [31].





Rysunek 2. Otrzymywanie związków POSS typu  $T_8$  poprzez addycję narożnika do niecałkowicie skondensowanego silseskwioksanu

Figure 2. Preparation of POSS compounds of  $T_8$  type by corner addition to incompletely condensed silsesquioxane

### 1.2. WŁAŚCIWOŚCI

Za właściwości cząsteczki POSS odpowiadają jej struktura oraz przyłączone do szkieletu organiczne podstawniki. Przeważającą grupę silseskwioksanów stanowią te posiadające formę bezbarwnych, krystalicznych proszków, rzadziej mogą one przyjmować postać oleistych cieczy. Najwyższą temperaturę topnienia wykazują klatki  $T_8$ , przy czym wraz ze wzrostem długości łańcucha podstawnika alkilowego przyłączonego do atomu krzemu temperatura topnienia związku spada, podobnie gęstość, rośnie natomiast lotność oraz zdolność rozpuszczania w rozpuszczalnikach organicznych. Silseskwioksany zazwyczaj łatwo rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach, jednak często nie są rozpuszczalne w wodzie. Szkielet krzemowo-tlenowy charakteryzuje się również bardzo wysokim modułem Younga [29].

Związki POSS charakteryzują się wyższą niż ich liniowe, cykliczne oraz policykliczne analogi odpornością na termolizę, a także na działanie elektrofilowych i nukleofilowych czynników. Jest to związane ze skróceniem wiązania Si–O w stosunku do wspomnianych analogów, jednak odporność ta zależna jest od rodzaju struktury klatkowej - najniższą wykazują klatki  $T_6$  [29].

Na drodze ogrzewania POSS ze związkami alkalicznymi (np. NaOH) krzemowo-tlenowa klatka silseskwioksanu ulega przegrupowaniu do polisileskwioksanów drabinkowych [29].

### 1.3. ZASTOSOWANIA

Różnorodność możliwych podstawników przyłączonych do klatek POSS oraz wiele możliwości ich funkcjonalizacji składają się na szeroki zakres potencjalnych zastosowań. Ich głównym zastosowaniem jest produkcja organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych oraz nanokompozytów. Wykazują one również właściwości istotne dla aplikacji medycznych oraz inżynierii tkankowej (zastosowania w kardiochirurgii, stomatologii) [32], jako implanty kości, a także

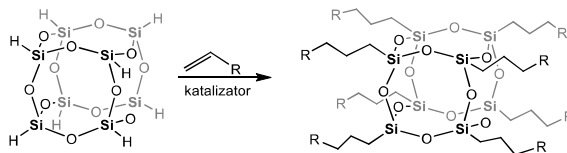
nośniki leków, czy powłoki przeciwbakteryjne. Ponadto, związki POSS znajdują zastosowanie w modyfikowaniu powierzchni materiałów co indukuje nowe właściwości (nadawanie hydrofobowości, właściwości samoczyszczących, zmniejszanie wrażliwości na ścieranie), produkcji kompozytów wysokotemperaturowych stosowanych w przemyśle lotniczym i kosmicznym, do produkcji tuszy i lakierów oraz w przemyśle optycznym i elektronicznym (diody OLED, lasery, ogniwa paliwowe, elektrolity) [31].

Niecałkowicie skondensowane silseskwioxany, zawierające wolne grupy –OH wykorzystywane są do produkcji polidrycznych oligomerycznych metalosileskwioxanów - są to silseskwioxany z przyłączonymi jonami metali (np. Al, In, Ga, Ti, Cr, Mo, Mn). Struktura POSS pozwala również na tworzenie dimerycznych metalosileskwioxanów. Tak otrzymane związki znalazły zastosowanie jako katalizatory w procesach metatezy i polimeryzacji olefin, czy epoksydacji alkenów [26].

#### 1.4. WYBRANE METODY FUNKCJONALIZACJI

Różnorodność zastosowań polidrycznych silseskwioxanów jest, między innymi, związana z łatwością w modyfikowaniu tych związków. Większość z nich otrzymuje się poprzez funkcjonalizowanie prostych prekursorów, zawierających reaktywne grupy funkcyjne. Czterema głównymi metodami funkcjonalizacji są: hydrosililowanie, substytucja nukleofilowa oraz metateza/sprzęganie sililujące [33].

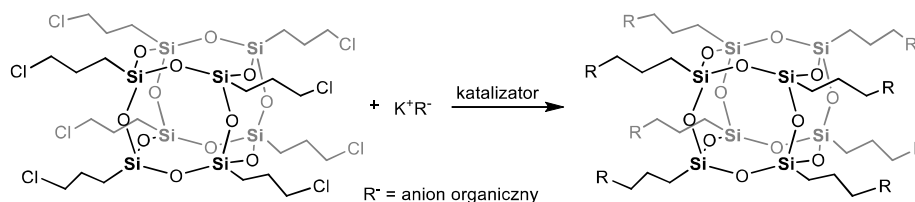
Najczęściej stosowaną metodą funkcjonalizacji POSS jest reakcja hydrosililowania (Rys. 3). Modyfikacji ulega klatka  $T_8H_8$ , reakcja ta polega na addycji grupy Si–H do wiązań wielokrotnych. Pierwszą opisaną reakcją hydrosililowania  $T_8H_8$  była reakcja z heks-1-enem lub metylenocykloheksenem, katalizowana przez kwas chloroplatynowy ( $H_2PtCl_6$ ). Aktualnie stosuje się wiele różnych katalizatorów, jednak najczęściej są to kompleksy metali przejściowych, a zwłaszcza platyny, palladu, kobaltu, niklu, żelaza, rodu i irydu. Reakcja ta osiąga zdecydowanie wyższe wydajności od hydrolizy organotrichloro-, czy trialkoksysilanów [34], jednakże jest ona egzotermiczna i może powodować niekontrolowane skoki temperatury, czego konsekwencją jest przebieg konkurencyjnych reakcji.



Rysunek 3. Reakcja hydrosililowania klatki typu  $T_8$  ( $T_8H_8$ )

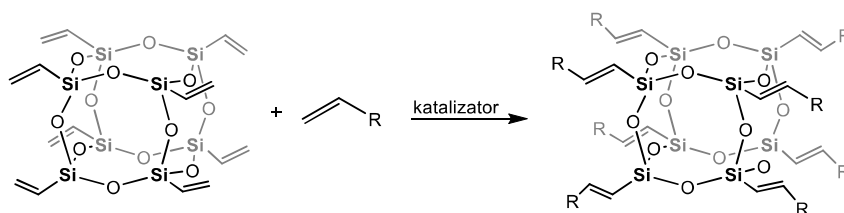
Figure 3. Hydrosilylation of  $T_8$  ( $T_8H_8$ ) type cage

Najbardziej uniwersalna metoda funkcjonalizacji POSS bazuje na substytucji nukleofilowej (Rys. 4). Umożliwia ona syntezę wielu różnych funkcjonalizowanych silseskwioksanów z tego względu, iż nie wymaga stosowania jako katalizatora kompleksów metali przejściowych, które są bardzo wrażliwe na obecność niektórych grup funkcyjnych, które mogą powodować dezaktywację katalizatora. Substratem do reakcji substytucji nukleofilowej musi być klatkowy silseskwioksan, którego łańcuchami bocznymi są grupy halogenoalkilowe np. grupa 3-chloropropylowa. Wiązanie pomiędzy fluorowcem, a atomem węgla w łańcuchach bocznych jest częściowo spolaryzowane, co umożliwia atak nukleofila, którym mogą być sole zarówno organiczne, jak i nieorganiczne [33]. Zastosowanie zbyt silnego nukleofila może jednak spowodować degradację lub przegrupowanie klatki POSS [35].



Rysunek 4. Substytucja nukleofilowa podstawionego silseskwioksanu  
Figure 4. Nucleophilic substitution of substituted silsesquioxanes

Metateza zachodząca pomiędzy dwiema parami jonów polega na wymianie jonów pomiędzy tymi parami, podobnie metateza olefin polega na rozerwaniu dwóch wiązań podwójnych i jednoczesnym utworzeniu dwóch nowych podwójnych wiązań węgiel-węgiel [36]. Podobną reakcją do metatezy olefin jest reakcja silylującego sprzęgania. Te dwa procesy różnią się między sobą stosowanymi katalizatorami i mechanizmem.



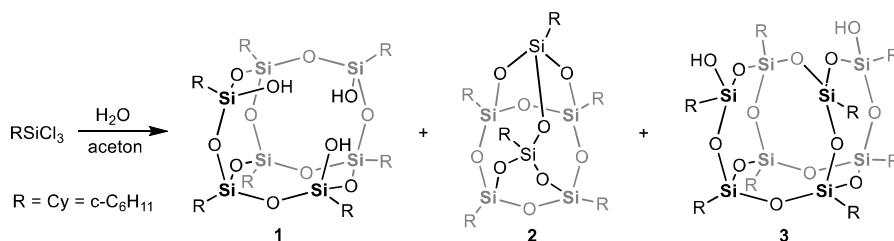
Rysunek 5. Metateza/silylujące sprzęganie silseskwioksanu  
Figure 5. Metathesis/silylation coupling of silsesquioxane

W reakcji sililującego sprzęgania jeden z substratów musi zawierać grupę winylową, a jako katalizatory używane są sililowe lub wodorkowe kompleksy metali takich jak ruten, rod, kobalt, czy iryd [37]. Schemat reakcji przedstawiono na Rys. 5. Aktualnie w procesie metatezy stosowane są dwa rodzaje katalizatorów: oparte na związkach molibdenu katalizatory Schrocka oraz katalizatory Grubbsa, bazujące na związkach rutenu [36].

## 2. OTRZYMYWANIE NIECAŁKOWICIE SKONDENSOWANYCH KLATEK POSS

Niecałkowicie skondensowanymi klatkami krzemowymi nazywane są związki POSS, posiadające grupy Si–OX (gdzie X oznacza grupę alkilową, arylową, atom wodoru lub sodu), pochodzące z rozerwania wiązań siloksanowych. Najszerzej stosowanym spośród tych związków jest trisilanol (Rys. 1, otwarta klatka), posiadający trzy grupy Si–OH, powstałe poprzez oderwanie pojedynczego naroża klatki. Ta grupa związków krzemu stanowi uniwersalne prekursory dla różnorodnych funkcjonalizowanych silseskwioksanów, a także dla metalosileskwioksanów [2].

Najbardziej powszechna droga syntezy niecałkowicie skondensowanych klatek trisilanolowych została zaproponowana przez Fehera w 1989 r. [2]. Polega ona na reakcji hydrolytycznej kondensacji cykloheksylo-trichlorosilanu ( $\text{RSiCl}_3$ ,  $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) w wodnym roztworze acetonu (Rys. 6).



Rysunek 6. Otrzymywanie niecałkowicie skondensowanych klatek krzemowych metodą kondensacji hydrolytycznej

Figure 6. Obtaining incompletely condensed silicon cages by the hydrolytic condensation method

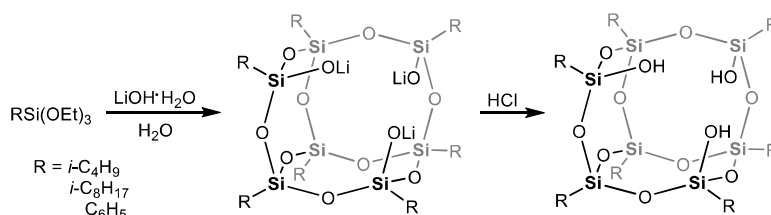
Reakcję przeprowadza się poprzez dodawanie  $\text{H}_2\text{O}$  do roztworu  $\text{CySiCl}_3$  w acetonie i pozostawienie roztworu w temperaturze pokojowej. Planowany produkt wytrąca się w trakcie 2-36 miesięcy w postaci białego, mikrokrystalicznego ciała stałego, wraz z dwoma ubocznymi produktami. Próby skrócenia czasu syntezy okazały się bezowocne, jednak **1** można uzyskać już po kilku tygodniach, przeprowadzając reakcję na dużą skalę i rozdzielając otrzymane produkty po

niedługim czasie wykorzystując różnice rozpuszczalności tych związków [2]. Związek **2** nierozpuszczalny w pirydynie można oddzielić poprzez ekstrakcję surowego produktu za pomocą pirydyny. Następnie w celu odizolowania **1** od **3** można przeprowadzić frakcjonowaną krystalizację z eteru dietylowego. Około pięciokrotnie słabiej rozpuszczalny w eterze **1** wytrąca się po zateżeniu gorącego roztworu eteru. Związek **3** można wyizolować poprzez rekrytalizację z  $\text{CHCl}_3$ , ponieważ jego rozpuszczalność w tym związku jest pięciokrotnie niższa niż **1** i **2** [2].

Feher zaproponował także syntezę, przeprowadzoną w warunkach analogicznych do przedstawionych powyżej, trzech innych otwartych poliedrycznych silseskwioksanów poprzez reakcje hydrolytycznej kondensacji  $\text{c-C}_5\text{H}_9\text{SiCl}_3$  oraz  $\text{c-C}_7\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$ . W wyniku kondensacji 23 g  $\text{c-C}_5\text{H}_9\text{SiCl}_3$  otrzymano 1,1 g surowego trisilanolu, analogicznego do przedstawionego na Rys. 1. Wydłużenie czasu reakcji do siedmiu dni powoduje otrzymanie analogu różniącego się jedynie łańcuchami bocznymi. Po kolejnych siedmiu dniach uzyskano dodatkowe 1,3 g osadu, którego większość stanowił oczekiwany związek  $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ . Wydajność reakcji wynosi 15% w przeliczeniu na zastosowany substrat. Poprzez taką samą reakcję, przeprowadzoną dla  $\text{c-C}_7\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$ , można otrzymać mieszaninę dwóch związków klatkowych: analogicznego do poprzednich trisilanolu  $(\text{c-C}_7\text{H}_{13})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  oraz tetrasilanolu o wzorze sumarycznym  $(\text{c-C}_7\text{H}_{13})_7\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_4$ . Stanowiący 40% surowego osadu tetrasilanol można wyekstrahować za pomocą  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i rekrytalizować z mieszaniny  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i acetonu, w celu uzyskania czystego produktu. Obie reakcje można przyspieszyć, w przeciwieństwie do otrzymywania **1**, poprzez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej. W ten sposób  $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  otrzymuje się z wydajnością 29% w ciągu 3 dni, natomiast  $(\text{c-C}_7\text{H}_{13})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  z wydajnością 26% surowego produktu, z którego oczekiwany związek stanowił 95% [9].

Najnowszą propozycją syntezy niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanów jest trzyetapowa reakcja katalizowana zasadą ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), na którą składa się hydroliza, kondensacja i neutralizacja produktu [11]. Strategia ta jest uniwersalną metodą otrzymywania poliedrycznych silseskwioksanów z trzema grupami silanolowymi. Schemat syntezy przedstawiono na Rys. 7. Trietoksylan jest dodawany do wodnego roztworu  $\text{LiOH}$  i całość jest ogrzewana w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Natomiast zarówno czas reakcji, jak i skład mieszaniny jest ustalany dla konkretnego trialkoksylanu. Na przykład dla izobutylotrioksylanu czas reakcji wynosi 18 godzin, następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i neutralizuje wodnym roztworem  $\text{HCl}$ . W przypadku izooktylotrioksylanu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 30 minut, następnie reakcję prowadzi się przez 18 godzin w atmosferze azotu, po tym czasie mieszaninę reakcyjną neutralizuje się wodnym roztworem  $\text{HCl}$ .

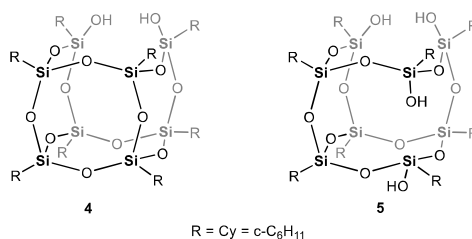
Ostateczny produkt reakcji wytrąca się z n-heksanu. Syntezę niecałkowicie skondensowanego silseskwioksanu z grupami fenyłowymi prowadzi się w sposób analogiczny do dwóch powyższych, jedynie ostateczny produkt oddestylowuje się bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej przed neutralizacją, którą przeprowadza się po wydzieleniu produktu. Taki sposób syntezy trisilanoli prowadzi do otrzymania trzech wyżej przedstawionych związków z wydajnością wynoszącą kolejno 98, 89 i 87% [11].



Rysunek 7. Reakcja otrzymywania trisilanoli katalizowana LiOH·H<sub>2</sub>O  
Figure 7. Obtaining of trisilanols catalyzed with LiOH·H<sub>2</sub>O

W większości przypadków jednak, reakcja hydrolitycznej kondensacji trójfunkcyjnych krzemooorganicznych monomerów prowadzi do otrzymania złożonych żywic bądź poliedrycznych silseskwioksanów. Łatwość w otrzymywaniu silseskwioksanów z dobrą wydajnością doprowadziła do rozwoju nowych metod otrzymywania niekompletnie skondensowanych klatek krzemowych na drodze częściowej hydrolizy wiązań Si–O–Si całkowicie skondensowanego silseskwioksanu. Reakcja ta może być katalizowana zarówno przez mocny kwas, jak i mocną zasadę i w zależności od warunków syntezy może prowadzić do wielu ciekawych niecałkowicie skondensowanych struktur klatkowych [3-8].

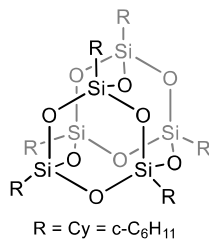
Podczas reakcji oderwania naroża od klatki silseskwioksanu katalizowanej zasadą dochodzi do rozerwania pojedynczego połączenia Si–O–Si, co pozwala na uzyskanie disilanoli w formie endo **4** (Rys. 8). Zastosowanie bardziej ekstremalnych warunków prowadzi do rozerwania kolejnego wiązania Si–O–Si, tym samym powodując wytworzenie tetrasilanoli **5** (Rys. 8) oraz trisilanolu **1** (Rys. 6) [6].



Rysunek 8. Struktury disilanolu **4** i tetrasilanolu **5**  
Figure 8. Structures of disilanol **4** and tetrasilanol **5**

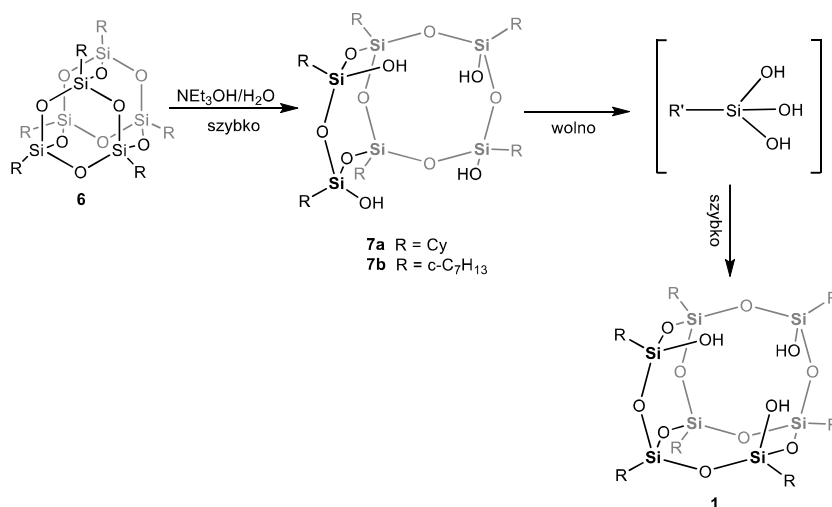
Selektywne rozerwanie wiązania Si–O–Si inicjuje się poprzez reakcję  $R_8Si_8O_{12}$  wodnym  $Et_4NOH$  w tetrahydrofuranie prowadzoną przez kilka godzin w temperaturze pokojowej. Pierwszym widocznym na widmie  $^{29}Si$  NMR produktem jest  $D_2$ -symetryczny disilanol. Prowadząc reakcję w temp.  $25^\circ C$  przez godzinę, z 1,1-molowym ekwiwalentem  $Et_4NOH$ , jedynym otrzymanym produktem, z wydajnością ok. 80%, jest **4**, pozostałe 20% mieszaniny stanowi nieprzereagowany  $R_8Si_8O_{12}$ . Dłuższy czas reakcji prowadzi do stopniowej wymiany **4** na dwa pozostałe produkty. Po 9 godzinnej reakcji w opisanych warunkach stosunek molowy związków  $R_8Si_8O_{12}$ : **4**: **5**: **1** w mieszaninie reakcyjnej wynosi 26 : 34 : 17 : 23, natomiast po 15 godzinach - 6 : 18 : 26 : 50, co świadczy o stopniowym zastępowaniu związków **4** i **5** przez trisilanol. Zastosowanie innego rozpuszczalnika: wrzącego THF lub ketonu metyloizobutyloвого, powoduje przereagowanie całego substratu w trzy godziny, dając 47% surowego trisilanolu (po izolacji 23%). Wiele innych silseskwioksanów reaguje z  $Et_4NOH$  w podobny sposób, a wielkość podstawników w narożach klatki ma istotne znaczenie dla produktów reakcji. W tej samej reakcji, prowadzonej dla związków POSS posiadających przy rozrywaniu wiązaniu jeden mniejszy podstawnik (np. OH, H), otrzymuje się trisilanol z ponad pięćdziesięcioprocentową wydajnością. Przedstawiona metoda może zostać wykorzystana do syntezy niecałkowicie skondensowanych klatek krzemowych z podstawnikami innymi niż grupy cykloheksylowe. Oligomeryczny silseskwioksan posiadający jako podstawniki grupy izobutyłowe również ulega przedstawionej reakcji, prowadząc do otrzymania izobutyłowych analogów **1**, **4** i **5**. W dodatku reakcja zachodzi w tym przypadku szybciej o rząd wielkości od reakcji z  $(c-C_6H_{11})_8Si_8O_{12}$  i prowadzi do uzyskania trisilanolu z dobrą wydajnością. Podobne rezultaty można uzyskać stosując  $(winył)_8Si_8O_{12}$ ,  $(cyklopentyl)_8Si_8O_{12}$  oraz  $Et_8Si_8O_{12}$ , a także, ze stosunkowo niską wydajnością,  $Me_8Si_8O_{12}$ , który charakteryzuje się bardzo słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych [6].

Trisilanol można również otrzymać poprzez selektywną, katalizowaną zasadą homologację klatki  $R_6Si_6O_9$  **6** do  $R_6(R')Si_7O_9(OH)_3$ , gdzie  $R'$  = grupa winylowa ( $-CH=CH_2$ ), lub Cy (Rys. 9) [7].



Rysunek 9. Struktura klatki  $R_6Si_6O_9$   
Figure 9. Cage structure  $R_6Si_6O_9$

Reakcja **6** z wodnym roztworem  $\text{Et}_4\text{NOH}$  (Rys. 10) w tetrahydrofuranie przebiega gwałtownie w przeciągu kilku godzin w temperaturze pokojowej. Jako pierwszy produkt pojawia się  $\text{C}_{2h}$ -symetryczny tetrasilanol **7a**, powstający na skutek rozpadu obydwu pierścieni  $\text{Si}_3\text{O}_3$ . Struktura otrzymanego związku została potwierdzona metodami wielojądrowej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektrometrii mas. Widma  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR były podobne do znanego tetrasilanolu **7b**, co sugeruje, że hydroliza obydwu pierścieni  $\text{Si}_3\text{O}_3$  przebiega z całkowitym zachowaniem stereochemii na atomie krzemu. Otrzymany tetrasilanol można wyizolować z mieszaniny poreakcyjnej w postaci białego, mikrokrystalicznego ciała stałego z wydajnością 63% po godzinie reakcji prowadzonej w  $25^\circ\text{C}$ . Dalsze prowadzenie reakcji przez kilka godzin prowadzi do stopniowej wymiany tetrasilanolu na oczekiwany trisilanol **1**, osiągając wydajność ok. 30-40% po całkowitym zaniku tetrasilanolu. O ile katalityczny rozpad tetrasilanolu indukowany przez  $\text{Et}_4\text{NOH}$  jest całkowicie zrozumiałym zjawiskiem, tak powstanie trisilanolu jest dość zaskakujące, biorąc pod uwagę fakt, że substratem był związek zawierający jedynie 6 atomów krzemu. Ta obserwacja sugeruje mechanizm reakcji przedstawiony na Rys. 10 [7].

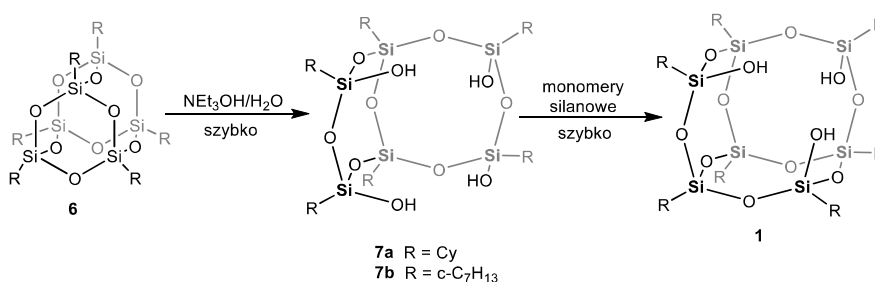


Rysunek 10. Mechanizm otrzymywania trisilanolu drogą rozerwania i homologacji klatki  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$   
 Figure 10. Mechanism of obtaining trisilanol by rupture and homologation of the  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  cage

Przeprowadzenie reakcji **7** z  $\text{Et}_4\text{NOH}$  w obecności monomerów silanowych (Rys. 11), zdolnych do formowania reaktywnych fragmentów  $\text{RSi(OH)}_3$  szybciej niż rozpad tetrasilanolu, potwierdza powyższy mechanizm oraz zapewnia potencjalnie ogólną drogę syntezy trisilanoli z trzema grupami cykloheksyłowymi i jednym innym łańcuchem bocznym. Przykładowo, rezultatem reakcji **7** z wodnym



roztworem  $\text{Et}_4\text{NOH}$  w obecności  $(\text{vinyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$  jest trisilanol uzyskany z wysoką wydajnością. Podobne wyniki można osiągnąć, dodając  $\text{Et}_4\text{NOH}$  do mieszaniny **7** i  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6]\text{Si}(\text{OMe})_3$  lub  $p\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$ . Struktury tak otrzymanych związków można potwierdzić przy pomocy wielojądrowej spektroskopii NMR oraz spektrometrii mas [7].



Rysunek 11. Mechanizm otrzymywania trisilanolu stosując monomery silanowe  
Figure 11. Mechanism of obtaining trisilanol by using silane monomers

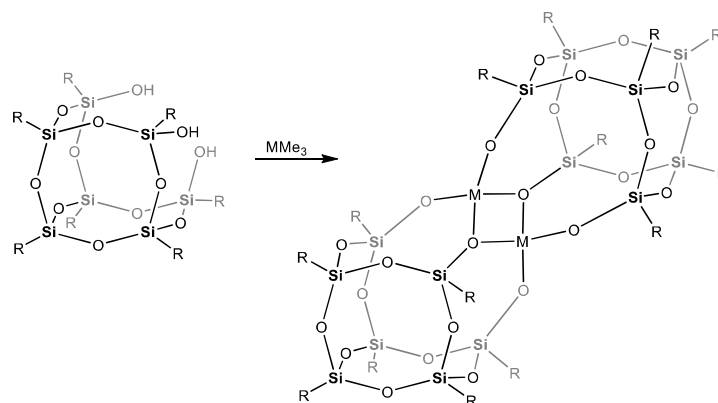
Podobną reakcję można przeprowadzić stosując jako katalizator mocny kwas, np.  $\text{HBF}_4\text{-BF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (TfOH),  $\text{Me}_3\text{SnOH}$  [2-4, 7]. Metoda ta dobrze sprawdza się w przypadku syntezy niecałkowicie skondensowanych klatek krzemowych, jednak otrzymywanie za jej pomocą silseskwioksanów z dwiema reaktywnymi grupami SiOH jest dosyć wymagające. Można za jej pomocą otrzymać natomiast wiele nowych struktur klatkowych, np. poprzez rozerwanie i przegrupowanie klatki  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$  **6**. Dwufunkcyjne związki mogą służyć za prekursory do bardziej rozbudowanych struktur Si-O, ze względu na swój unikalny  $\text{C}_2$ -symetryczny szkielet  $\text{Si}_6\text{O}_8\text{X}_2$ , gdzie podstawnik X zależy od zastosowanego kwasu [8].

### 3. SYNTEZA ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH Z LIGANDAMI TYPU POSS

Do tej pory opracowano trzy metody otrzymywania kompleksów z ligandami zawierającymi poliedryczne silseskwioksany: bezpośrednią reakcją deprotonacji trisilanolu za pomocą mniej od niego kwasowych ligandów alkilowych, amidowych lub alkoholowych, metatezę kompleksu chlorku metalu katalizowaną aminą oraz metatetyczną wymianę wiązania metal – halogenek przez aniony silseskwioksanowe [16].

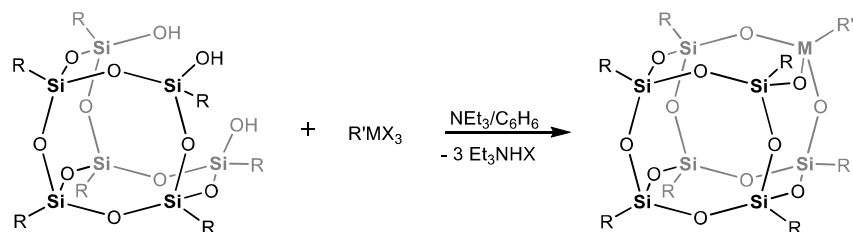
Najprostszą drogą syntezy kompleksów z ligandami typu POSS jest bezpośrednia reakcja alkoholów lub amidków metali, bądź związków metaloorganicznych z trisilanolem. Dodatkowo, reaktywność trisilanolu można zmodyfikować poprzez jego funkcjonalizację za pomocą mieszaniny  $\text{Me}_3\text{SiCl}$

i  $\text{NEt}_3$ , w ten sposób uzyskując związki z jedną, dwiema lub trzema grupami  $\text{OSiMe}_3$  zamiast grup silanolowych [38]. Bezpośrednia reakcja silanolu z zasadowymi ligandami pozwala na otrzymanie wielu metalosilseskwioksanów, choć nie jest ona łatwa i często stosowana. W tej metodzie najlepiej sprawdzają się kompleksy metali takich jak glin, gal, cyrkon, czy tytan. Nie nadają się do niej z kolei mniej reaktywne kompleksy metali przejściowych jak platyna i ren, a także metali grup głównych np. bor [16]. W zależności od warunków prowadzenia reakcji i zastosowanego prekursora metalu, reakcja może czasem prowadzić do uzyskania kompleksów dimerycznych np. glinu, tytanu [19] czy indu [25]. Schemat reakcji otrzymywania przykładowego kompleksu dimerycznego przedstawiono na Rys. 12.



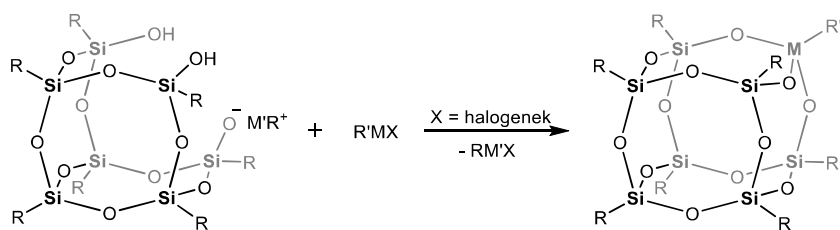
Rysunek 12. Otrzymywanie dimeru  
Figure 12. Synthesis of dimer

Najefektywniejszą spośród wymienionych metod jest reakcja metatezy wiązań  $\text{SiO-H}$  i  $\text{R}^*\text{M-X}$  (gdzie M oznacza metal, a  $\text{R}^*$  najczęściej stanowi grupa metylowa), katalizowana aminą. W ten sposób otrzymano kompleksy m.in. wanadu, cyrkonu, tytanu, chromu, germanu, cyny, fosforu, antymonu, arsenu, boru, czy galu. Reakcja ta polega na zamknięciu klatki krzemowej za pomocą atomu metalu, jej schemat przedstawiono na Rys. 13. Niestety, podczas prowadzenia tej reakcji dla związków metali o wysokim stopniu utlenienia często zachodzi reakcja uboczna – cyklodehydratacja silseskwioksanu, której mechanizm pozwala na wysnucie wniosku, iż potencjalna grupa „zamykająca” klatkę krzemową nie może jednocześnie być dobrą grupą opuszczającą. Problem ten można jednak rozwiązać poprzez syntezę kompleksu zawierającego atom metalu na niższym stopniu utlenienia, a następnie przeprowadzenie jego utlenienia [16].



Rysunek 13. Otrzymywanie kompleksów POSS poprzez katalizowaną zasadą reakcję metatezy  
 Figure 13. Preparation of POSS complexes by base catalyzed metathesis reaction

Ostatnią potencjalną drogą syntezy jest reakcja anionowych pochodnych silseskwioksanowych. Metoda ta jest najbardziej powszechną metodą syntezy alkoholowych i siloksydowych kompleksów metali, jednak największą przeszkodą w jej stosowaniu w przypadku POSS jest ich podatność na rozpad i/lub polimeryzację pod wpływem umiarkowanie nukleofilowych reagentów. Przykładowo, próba deprotonacji trisilanolu za pomocą tertbutanolanu sodu ( $\text{NaO}^t\text{Bu}$ ) doprowadza do całkowitego rozpadu klatki krzemowej [16]. Jednakże pochodne talu(I) lub siloksany tetraalkiloantymonu, nie powodują przegrupowań ani rozpadu klatki, stanowią natomiast doskonale nieaktywne źródło anionów silseskwioksanowych. Anionowe odpowiedniki silseskwioksanów przygotowywane są poprzez reakcję silanoli kolejno z  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ( $\text{TIOEt}$ ) i  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  ( $\text{SbMe}_5$ ), przy czym reakcja z  $\text{SbMe}_5$  jest selektywna dla dokładnie jednej jego grupy metylowej [16]. Schemat reakcji otrzymywania kompleksów z ligandami typu POSS za pomocą anionowych odpowiedników silseskwioksanów przedstawiono na Rys. 14.



Rysunek 14. Otrzymywanie kompleksów typu POSS z udziałem anionowych silseskwioksanów  
 Figure 14. Preparation of POSS complexes with anionic silsesquioxanes

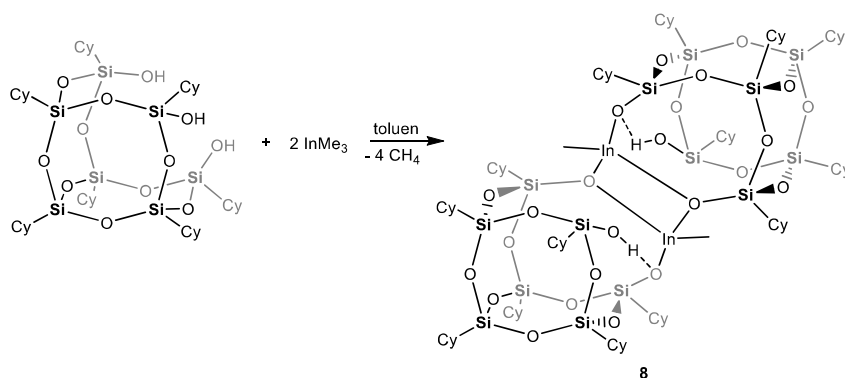
#### 4. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE METALI 13 GRUPY Z LIGANDAMI POSS

Spośród metali grupy trzynastej pod kątem wprowadzenia do klatki krzemowej zbadane zostały bor, glin, gal, ind oraz tal, potwierdzając ich zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych z ligandami typu POSS. Metale te stanowią

interesujące przypadki, ponieważ ze względu na swoją trójwartościowość mogą w reakcji z trisilanolem prowadzić do uzyskania wielu ciekawych struktur koordynacyjnych [23, 25].

#### 4.1. ZWIĄZKI INDU

Pierwsze kompleksy indy z ligandami silseskwioxanowymi zsyntetyzowano już w 1997 r. [39], jednak dokładniejsza ich analiza została przeprowadzona dopiero kilka lat później [25]. Propozycją bezpośredniej drogi syntezy dimerycznego kompleksu indy jest wprowadzenie roztworu trimetyloindy ( $\text{InMe}_3$ ) w toluenie do roztworu trisilanolu **1**, również w toluenie, w ilościach równomolowych. Następnie mieszaninę reakcyjną należy mieszać przez 16 godzin w temperaturze pokojowej, po czym uzyskany roztwór przesączyć przez bardzo drobny filtr (wielkość porów  $1 \mu\text{m}$ ) i otrzymany przesącz chłodzić w temperaturze  $2^\circ\text{C}$  przez tydzień. Tak przeprowadzona synteza (Rys. 15) prowadzi do otrzymania kompleksu indy **8** o wzorze strukturalnym  $[\text{C}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{InMe}(\text{OH})]_2$  w postaci dużych, bezbarwnych kryształów, wrażliwych na wilgoć, łatwo rozpuszczalnych w różnych rozpuszczalnikach organicznych, z wydajnością ok. 84%. Strukturę otrzymanego kompleksu potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR), magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz rentgenografii strukturalnej. Dane analityczne oraz spektroskopowe wykazały, że aż dwie grupy metylowe trimetyloindy ulegają protonacji przez **1**. Samoorganizacja powstającego centrosymetrycznego dimeru zachodzi poprzez atomy tlenu, zachowujące się jak ligandy mostkowe pomiędzy dwoma atomami indy. Rdzeń centralny  $\text{In}_2\text{O}_2$  przyjmuje płaską geometrię kwadratu.



Rysunek 15. Reakcja otrzymywania dimerycznego kompleksu indy

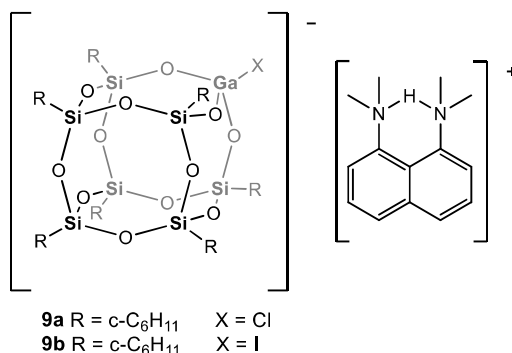
Figure 15. Synthesis of dimeric indium complex

Deprotonacji ulegają dwie grupy Si-OH, natomiast trzecia tworzy wiązanie wodorowe z mostkiem tlenowym, na każdym jonie indu pozostaje więc jedna grupa metylowa [25]. Podobne zachowanie grup silanolowych w pobliżu centrów metalicznych można zaobserwować w przypadku kompleksów tytanu [40]. Uzyskany w ten sposób kompleks może stanowić podstawę do planowania syntez otrzymywania innych kompleksów z ligandami typu POSS, a także innych prekursorów inoorganicznych [25].

#### 4.2. ZWIĄZKI GALU

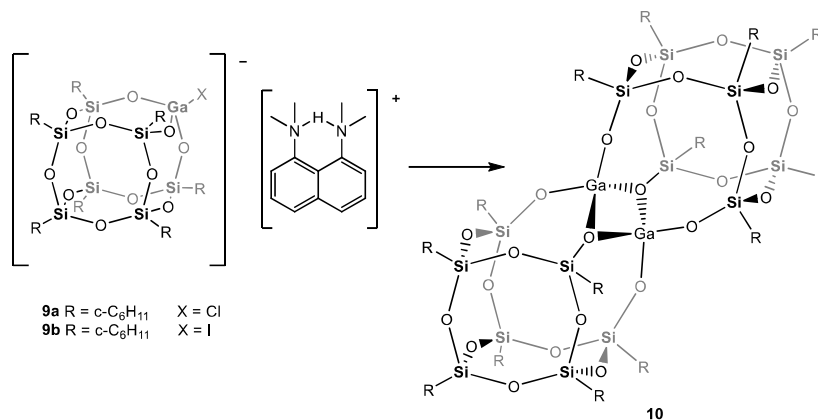
Chemia galu na wielu płaszczyznach podobna jest do chemii glinu, różni się jednak ona w kilku istotnych aspektach. Całkowita protonoliza wiązania alkil – gal, powodowana przez słaby kwas zachodzi z trudnością, w przeciwieństwie do wiązania alkil – glin, a ponadto reakcja chlorku galu z alkalicznymi alkoholami metali zachodzi wolniej i często zatrzymuje się przed całkowitym zakończeniem procesu metatezy [23].

W celu uzyskania kompleksu galu z ligandami w postaci klatek krzemowych należy do roztworu trisilanolu **1** w benzenie, zawierającego stechiometryczną ilość tak zwanej „gąbki protonowej” – 1,8-bis(dimetyloamino)-naftalenu, wprowadzić stały trihalogenek galu – GaCl<sub>3</sub> lub GaI<sub>3</sub>, reakcja przebiega w ciągu 36 h. Jako jedyny produkt krzemowy otrzymuje się **9a** (Rys. 16), którego strukturę potwierdza spektroskopia <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C oraz <sup>29</sup>Si NMR i rentgenografia strukturalna [23].



Rysunek 16. Struktura kompleksu otrzymanego w reakcji trisilanolu **1** z trihalogenkiem galu  
 Figure 16. Structure of the complex obtained by the reaction of trisilanol **1** with gallium trihalide

Roztwór **9a** ogrzewany przez 4 h w tetrahydrofuranie (THF) prowadzi do formowania dimeru **10** (Rys. 17). Budowę związku potwierdza spektroskopia NMR i rentgenografia strukturalna [23].

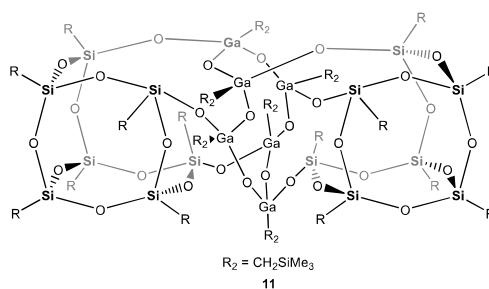


Rysunek 17. Otrzymywanie dimerycznego kompleksu galu

Figure 17. Synthesis of dimeric gallium complex

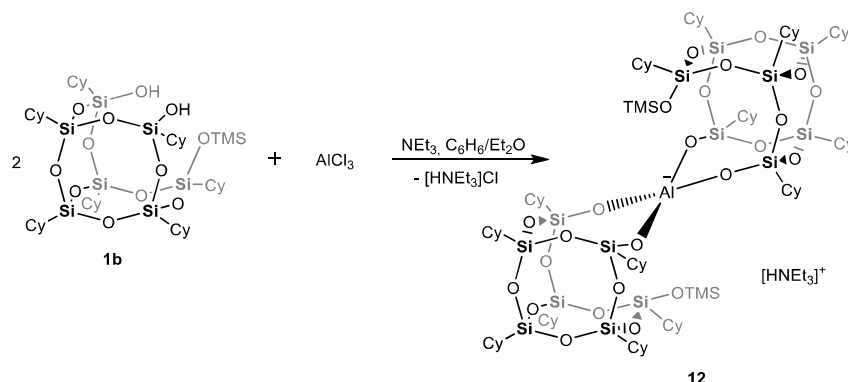
Otrzymane kryształy **10** okazały się izomorficzne ze znanymi kompleksami dimerycznymi dla Ti<sup>3+</sup> i V<sup>3+</sup>. Kompleks **10**, podobnie jak analogiczny do niego kompleks glinu, może ulec dysocjacji pod wpływem OP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Ph<sub>3</sub>PO) prowadząc do powstania monomerycznego kompleksu tlenku fosfiny [23].

Innym sposobem otrzymania kompleksów galu jest reakcja trisilanolu z Ga(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Związek galu należy wprowadzić do zawiesiny trisilanolu w C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, po całkowitym rozpuszczeniu substancji do mieszaniny należy dodać równomolową objętość wody i ogrzewać w 80°C przez 5 godzin. Produktem reakcji jest skomplikowana mieszanina produktów metalosilsekwioxanowych, całkowicie nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Analiza w cieple stałym za pomocą rentgenografii strukturalnej potwierdza strukturę otrzymanego kompleksu **11** przedstawioną na Rys. 18. Przeprowadzenie reakcji we wrzącym C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> lub CDCl<sub>3</sub> w podanej stechiometrii prowadzi do uzyskania **11** z wydajnością ok. 90% [23].

Rysunek 18. Struktura kompleksu galu **11**Figure 18. Structure of gallium complex **11**

## 4.3. ZWIĄZKI GLINU

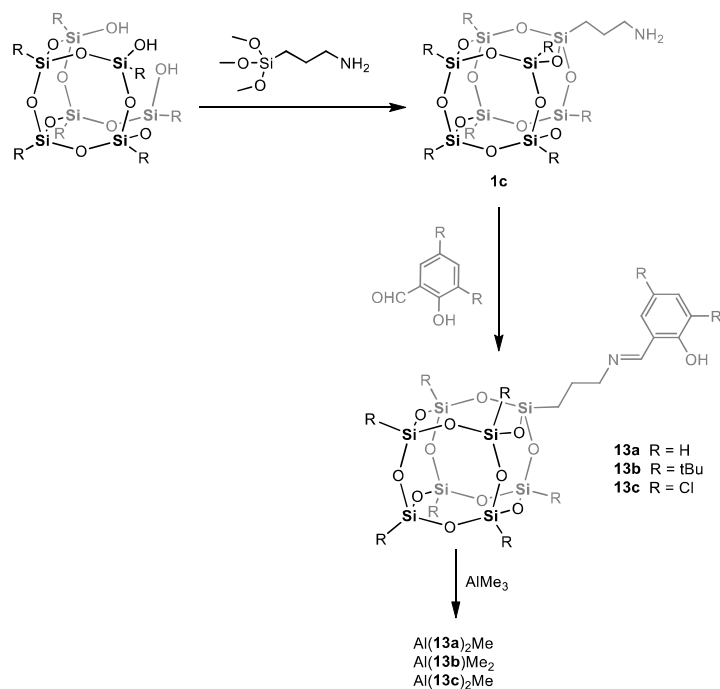
Ciekawym przykładem związków koordynacyjnych z ligandami typu POSS są również kompleksy jonowe, np. anionowy kompleks glinu **12** o wzorze strukturalnym  $[\text{HNEt}_3][\{\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)_2\}_2\text{Al}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  ( $\text{Cy} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) [18]. Związek **12** otrzymuje się poprzez reakcję metatezy katalizowanej trietyloaminą dwóch ekwiwaleatów modyfikowanego trisilanolu  $\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2$  **1b** z jednym ekwiwalem roztworu  $\text{AlCl}_3$  w mieszaninie benzenu i eteru dietylowego (Rys. 19). Struktura krystaliczna wskazuje, że atom glinu łączy się z 4 atomami tlenu od wolnych grup silanolowych dwóch cząsteczek **1b**, ponadto wykazuje obecność kationu  $[\text{HNEt}_3]^+$  i anionu  $[\{\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)_2\}_2\text{Al}]^-$ . Kation  $[\text{HNEt}_3]^+$  przyjmuje typową geometrię zniekształconego tetraedru. W anionach atom glinu koordynowany jest przez 4 atomy tlenu i przyjmuje zniekształconą geometrię tetraedryczną. Anionowy kompleks glinu **12** wydaje się być odpowiednim modelem molekularnym dla minerałów glinokrzemowych i heterogenicznych katalizatorów na bazie związków glinokrzemowych [22].



Rysunek 19. Otrzymywanie dimerycznego anionowego kompleksu glinu  
Figure 19. Synthesis of dimeric anionic aluminum complex

Wszystkie przedstawione kompleksy formowały się poprzez atom metalu wprowadzony bezpośrednio w naroże klatki silseskwioksanu, istnieje jednak wiele innych możliwości otrzymania kompleksów z ligandami typu POSS, a jednym z nich jest zamknięcie cząsteczki trisilanolu i koordynacja metalu w drugim etapie poprzez łańcuch boczny klatki krzemowej zawierający atom donorowy. W ten sposób otrzymano kolejny kompleks glinu, wychodząc od trisilanolu i poddając go reakcji z  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , otrzymując zamkniętą klatkę krzemową z łańcuchem bocznym przyłączonym do powstałego naroża **1c**. Następnie otrzymaną klatkę poddano modyfikacji za pomocą  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{R}_2$  tworząc ligand zdolny

do reakcji z jednym ekwiwalentem  $\text{AlMe}_3$ . Schemat całego procesu przedstawiono na Rys. 20. Zastosowanie 2 ekwiwalentów ligandu na 1 cząsteczkę  $\text{AlMe}_3$  doprowadziło do uzyskania jedynie kompleksu  $\text{Al}(\mathbf{13a/c})_2\text{Me}$ . Natomiast reakcja jednej cząsteczki  $\text{AlMe}_3$  z jedną cząsteczką ligandu  $\mathbf{13b}$  doprowadziła do utworzenia kompleksu  $\text{Al}(\mathbf{13b})\text{Me}_2$  (Rys. 21) [17].



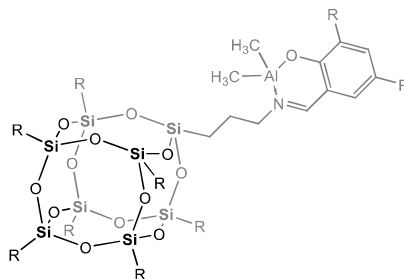
Rysunek 20. Schemat otrzymywania kompleksów glinu  $\text{Al}(\mathbf{13a/c})_2\text{Me}$  i  $\text{Al}(\mathbf{13b})\text{Me}_2$

Figure 20. Scheme for the preparation of aluminum complexes  $\text{Al}(\mathbf{13a/c})_2\text{Me}$  and  $\text{Al}(\mathbf{13b})\text{Me}_2$

Ponadto, dla kompleksu  $\text{Al}(\mathbf{13b})\text{Me}_2$  (Rys. 21) wyznaczono strukturę krystaliczną, w której atom glinu przyjmuje geometrię pseudo-tetraedryczną. Podobny kompleks otrzymano dla cynku [18]. Potencjalną przyczyną tworzenia przez glin właśnie takiego kompleksu z ligandem  $\mathbf{13b}$  jest duża zawada steryczna ligandu, powodowana przez obecność grup tert-butylovych, które utrudniają tworzenie kompleksu w stechiometrii ligand : centrum metaliczne równym 2:1 [17].

Otrzymane kompleksy testowano pod kątem katalitycznej aktywności w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) rac-laktydu, równoległe z ich heterogenicznymi odpowiednikami (Rys. 20). Wszystkie z otrzymanych kompleksów wykazują właściwości katalityczne w reakcji ROP rac-laktydu [17].





Rysunek 21. Struktura kompleksu Al(**13b**)Me<sub>2</sub>  
 Figure 21. Structure of Al(**13b**)Me<sub>2</sub> complex

### UWAGI KOŃCOWE

W powyższej pracy udało się wykazać, że w literaturze naukowej znajdują się nieliczne przykłady tworzenia związków koordynacyjnych metali grupy trzynastej z ligandami typu POSS. Ze względu na zdolność dopasowania klatki krzemowej do wielu różnych geometrii koordynacyjnych, silseskwioksany mogą tworzyć związki kompleksowe z szerokim spektrum kationów metali. W przypadku metali grupy trzynastej najczęściej występują związki dimeryczne, z czterokoordynacyjnymi centrami metalicznymi, powstające poprzez połączenie dwóch niecałkowicie skondensowanych klatek krzemowych jednym lub kilkoma atomami metalu. Tak uzyskane kompleksy dimeryczne zdają się być wyjątkowo stabilne termodynamicznie ze względu na swoją geometrię, a także, w przypadku przedstawionego związku indu, występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W przypadkach, gdy niemożliwe jest rozszerzenie sfery koordynacyjnej, metale grupy trzynastej mogą tworzyć kompleksy monomeryczne o geometrii tetraedrycznej. Struktura powstającego związku kompleksowego w znacznym stopniu zależy od zastosowanego stosunku molowego substratów, duże znaczenie ma również rozmiar podstawników na ligandach i ich łańcuchach bocznych, które w niektórych przypadkach ze względu na zawadę steryczną mogą nie pozwalać na utworzenie konkretnego kompleksu. Przedstawione w pracy związki koordynacyjne metali grupy 13 z ligandami typu POSS mogą stanowić podstawę do podjęcia dalszych badań dotyczących ich potencjalnych zastosowań zarówno jako modeli dla heterogenicznych katalizatorów na bazie krzemionki, jak i bezpośredniego ich stosowania w chemii, szczególnie w katalizie. Ponadto, przedstawione drogi syntezy mogą być potencjalnie stosowane w przypadku innych metalosileskwioksanów lub ich prekursorów.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.G. Voronkov, V.I. Lavrent'ev, Top. Cur. Chem., 1982, **102**, 199.
- [2] F.J. Feher, D.A. Newman, J.F. Walzer, J. Am. Chem. Soc., 1989, **111**, 1741.
- [3] Z. Li, J. Kong, F. Wang, C. He, J. Mater. Chem. C., 2017, **5**, 5283.

- [4] L. John, *Mater. Sci. Eng. C*, 2018, **88**, 172.
- [5] S. Chanmungkalakul, V. Ervithayasuporn, P. Boonkitti, A. Phuekphong, N. Prigyai, S. Kladsomboon, S. Kiatkamjornwong, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 7753.
- [6] B. Handke, N. Gębicka, A. S. Komolov, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **478**, 636.
- [7] F.J. Feher, R. Terroba, J.W. Ziller, *Chem. Comm.*, 1999, **21**, 2153.
- [8] M. Janeta, T. Lis, S. Szafert, *Chem. –Eur. J.*, 2020, **26**, 13686.
- [9] K. Piec, S. Kostera, D. Jędrzkiewicz, J. Ejfler, Ł. John, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 10786.
- [10] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, R. Franck, *Chem. Rev.*, 2010, **10**, 2081.
- [11] M. Ye, Y. Wu, W. Zhang, R. Yang, *Res. Chem. Intermed.*, 2018, **44**, 4277.
- [12] C. Copéret, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, J.M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156.
- [13] R. Duchateau, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3525.
- [14] C.A. Müller, M. Maciejewski, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 1999, **184**, 280.
- [15] J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, E. Vispe, *J. Catal.*, 2001, **204**, 146.
- [16] F. Feher, T.A. Budzichowski, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3239.
- [17] C. Di Iulio, M.D. Jones, M.F. Mahon, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **718**, 96.
- [18] C. Di Iulio, M.D. Jones, M.F. Mahon, D.C. Apperley, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10232.
- [19] R. Murugavel, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2205.
- [20] P.G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **542**, 141.
- [21] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 5100.
- [22] F.T. Edelmann, Y.K. Gun'ko, S. Giessman, F. Olbrich, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 210.
- [23] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4082.
- [24] F.J. Feher, K. Rahimian, T.A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Organometallics*, 1995, **14**, 3920.
- [25] V. Lorenz, A. Fisher, K. Jacob, F.T. Edelmann, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 795.
- [26] G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U.J. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2002, **11**, 123.
- [27] D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 356.
- [28] P. Rościszewski, R. Kazimierzczuk, J. Sołtysiak, *Polimery*, 2006, **1**, 3.
- [29] E. Leśniak, *Polimery*, 2001, **46**, 516.
- [30] M.G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev, *Top. Cur. Chem.*, 1982, **102**, 199.
- [31] D.B. Cordess, P.D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2081.
- [32] J. Wu, P.T. Mather, *Polym. Rev.*, 2009, **49**, 25.
- [33] B. Marciniak, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, *Synthesis*, 2009, **12**, 2019.
- [34] P.D. Lickiss, F. Ratabont, *Adv. Organometal. Chem.*, 2008, **57**, 1.
- [35] S. Chimjarn, R. Kunthom, P. Chanchaorone, R. Sodkhomkhum, P. Sangtrirutnugul, V. Ervithayasuporn, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 916.
- [36] K. Grela, *Olefin Metathesis, Theory and Practice*, Wiley, 2014.
- [37] B. Marciniak, *Appl. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 527.
- [38] F.T. Edelmann, *Silicon Chem.*, 2003, **29**, 383.
- [39] A. Voigt, M.G. Walawalkar, R. Murugavel, H.W. Roesky, E. Parisini, P. Lubini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2203.
- [40] F.T. Edelmann, S. Gießmann, A. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **620**, 80.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 listopada 2020 r.