

ELŻBIETA LEŚNIAK

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów
Zakład Chemii Polimerów
ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź
e-mail: elales@ck-sg.p.lodz.pl

Silseskwioxany

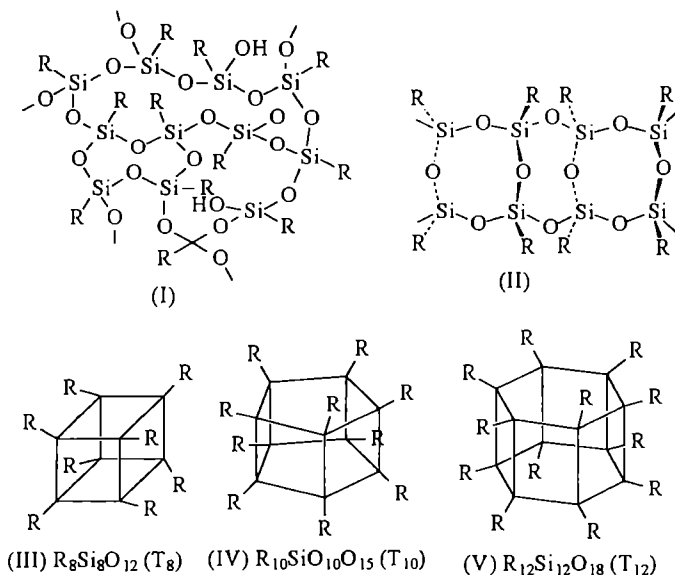
Cz. I. OLIGOSILSESKWIOKSANY

SILSESQUIOXANES. Part I. PREPARATION OF OLIGOSILSESQUIOXANES

Summary — A review with 48 references (1946—1998) covering recent methods used to prepare oligosilsesquioxanes T_n , where $T = \text{RSiO}_{1.5}$ ($n = 6—12$, formulas I—V), *viz.*, (i) hydrolytic polycondensation of trifunctional silanes RSiX_3 (eqn. 1) ($R = \text{alkyl, aryl, hydrogen, X} = \text{Cl, OR and OAc}$); (ii) thermal cracking of polymeric silsesquioxanes; (iii) hydrosilylation of oligohydrosilsesquioxanes to prepare functionalized oligosilsesquioxanes. The structure and selected physical properties of most common phenyl and methyl oligosilsesquioxanes are presented (Table 1). Major directions are also indicated for using oligosilsesquioxanes to prepare hybrid, heterogenized catalysts, adsorbents, and permeable membranes.

Key words: oligosilsesquioxanes, synthesis, chemical structure, physical properties, applications.

Struktury siloksanowe zbudowane z trójfunkcyjnych jednostek krzemowych T, w których na jeden atom krzemu przypada półtora atomu tlenu ($\text{RSiO}_{1.5}$, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym, arylowym lub atomem wodoru) określa się mianem silseskwioxanów. W zależności od warunków reakcji, jednostki silseskwioxanowe T mogą tworzyć trójwymiarowe struktury usieciowane statystycznie [wzór (I)] albo struktury trójwymiarowe o budowie uporządkowanej: drabinkowej [wzór (II)] bądź klatkowej [wzory (III)—(V)] [1].



Klasyczny podział polimerów na dwie grupy: polimery liniowe, będące materiałami rozpuszczalnymi i/lub termoplastycznymi oraz polimery statystycznie usieciowane w sieci polimerowe został tu więc uzupełniony o grupę polimerów, których strukturę przedstawia się jako sieci uporządkowane. Do tej właśnie grupy zalicza się oligo- i polisilseskwioxany. Niniejszy artykuł stanowi pracę przeglądową dotyczącą głównie fenylowych i metylowych oligomerycznych silseskwioxanów (część I) oraz drabinkowych polisilseskwioxanów (część II).

Początek technologii polimerów siloksanowych, zwanych popularnie silikonami, oraz ich pierwsze praktyczne zastosowania wiążą się z produkcją polifenylo-silseskwioxanów już w latach 1940—1950 [2]. Ostatni okres przyniósł gwałtowny wzrost zainteresowania tą tematyką, o czym świadczą liczne poświęcone jej artykuły przeglądowe, m.in. Baneya i współpr. [1] na temat silseskwioxanów, Loya i Shea [3] z zakresu mostkowych silseskwioxanów, Provatesa i Matisona [4] dotyczące syntezy i zastosowania silseskwioxanów, Murugavela i współpr. [5] o metalosilseskwioxanach, Harrisona [6] i Lichtenhaha [7] poświęconych oligosilseskwioxanom.

Oligosilseskwioxany często są nazywane silseskwioxanami klatkowymi (*cage silsesquioxanes*) lub wielościennymi (*polyhedral silsesquioxanes*). Materiały te klasyfikuje się zgodnie z wymiarem „klatki” utworzonej z

n jednostek $\text{RSiO}_{1,5}$, przedstawionej zapisem T_n . Najczęściej spotykane oligosilsekwioxany to heksa- (T_6), okta- [T_8 , wzór (III)], deka- [T_{10} , wzór (IV)] i dodekasilsekwioxany [T_{12} , wzór (V)].

SYNTEZA OLIGOSILSESKWIOKSANÓW

Po raz pierwszy organiczny oligosilsekwioxan zidentyfikował w 1946 r. Scott [8], który spośród lotnych produktów termolizy polimeru otrzymanego w reakcji kohydrolizy MeSiCl_3 z Me_2SiCl_2 wydzielił $[\text{MeSiO}_{1,5}]_8$. Sprung i Guenther [9] w 1956 r. donieśli o otrzymaniu krystalicznego $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$.

Podstawowa metoda syntezy oligosilsekwioxanów to hydrolityczna polikondensacja trójfunkcyjnych monomerów RSiX_3 , przedstawiona ogólnym równaniem (1):



X = Cl, OR', OAc

Wielościennie silsekwioxany można zatem uważać za produkty całkowitej kondensacji monomerów krzemorganicznych. Tworzące się produkty są kontrolowane kinetycznie, a nie termodynamicznie. Szybkość trzech reakcji, mianowicie hydrolizy wiązań Si-X prowadzącej do powstania silanoli -Si-OH, homokondensacji silanoli i heterokondensacji silanoli z ugrupowaniami Si-X decyduje o strukturze produktu. Szybkość reakcji tworzenia oligomerycznych silsekwioxanów, ich stopień polimeryzacji i wydajność zależą od stężenia i rodzaju monomerów, typu stosowanego rozpuszczalnika, rodzaju katalizatora, temperatury, ilości dodanej wody oraz rozpuszczalności tworzących się oligomerów [10]. Reakcje te prowadzi się na ogół w warunkach małych stężeń monomerów i stopniowego dodawania wody, bo takie właśnie warunki sprzyjają raczej wewnątrzcząsteczkowej a nie międzycząsteczkowej kondensacji. Voronkov i Lavrentev [10] podają, że w syntezie oligosilsekwioxanów otrzymywanych z alkilotrichloro- i alkilotrialkoksylanów o krótkich łańcuchach akilowych optymalne stężenia monomerów wynoszą odpowiednio 0,1—0,2 mol/l i 0,3—0,5 mol/l; podczas gdy w przypadku silanów z większymi podstawnikami wymagane są stężenia przekraczające 2 mol/l; jest to spowodowane znacznie mniejszą szybkością ich hydrolizy i kondensacji. Szybkość hydrolizy trichlorosilanów maleje ze wzrostem wymiarów podstawnika organicznego przy atomie krzemu, natomiast wpływ grupy funkcyjnej X na spowolnienie hydrolizy jest następujący: $\text{Cl} > \text{OCOR}' > \text{OR}'$.

Reakcje powstawania struktur klatkowych katalizują kwasy i zasady. Najskuteczniej działa HCl, albowiem małe wartości pH układają sprzyjają cyklizacji, podczas gdy duże wartości pH ułatwiają polikondensację [9]. Użycie H_2SO_4 w roli katalizatora umożliwia otrzymanie

wyższych oligohydrosilsekwioxanów z $n = 10, 12, 14$ i 16 [11]. Kwas siarkowy spełnia w reakcji podwójną rolę: zapewnia małą wartość pH i dostarcza *in situ* wody powstającej w reakcji sulfonowania rozpuszczalnika, np. benzenu.

Znaczny wzrost wydajności wielościennych hydro-silsekwioxanów stwierdzono podczas reakcji z udziałem uwodnionego chlorku Fe(II) jako źródła wody w reakcji hydrolizy trichlorosilanów [12]. Natomiast fenylowe silsekwioxany otrzymuje się z największą wydajnością wobec katalizatorów zasadowych [13].

Syntezy oligoalkilosilsekwioxanów prowadzi się na ogół w temperaturze umiarkowanej. Tak więc, oligomery $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, gdzie $n = 6$, a $\text{R} = \text{CH}_3$ lub C_2H_5 otrzymano z dobrymi wydajnościami prowadząc reakcje w temp. 20°C ; struktury klatkowe z $n = 4$ i $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ uzyskano w temp. $< 0^\circ\text{C}$ [10]. Natomiast synteza oligoalkilosilsekwioxanów z bardziej stabilnych hydrolitycznie alkilotrichlorosilanów wymaga zastosowania podwyższonej temperatury, np. oktaamylooktasilsekwioxan otrzymano prowadząc syntezę we wrzącym ketonie metylowoizobutylovym [9].

W przypadku syntez oligoarylosilsekwioxanów T_8 , T_{10} , T_{12} stwierdzono wyraźny wzrost ich wydajności, gdy reakcję alkaliczną (wobec KOH) kondensacji PhSiCl_3 prowadzono w temp. 160°C [11].

Powstawaniu oligosilsekwioxanów sprzyja umiarkowana ilość wody. Optymalny stosunek molowy $\text{RSiCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ wynosi ok. 1:1, gdyż takie warunki sprzyjają heterofunkcyjnej kondensacji w jej współzawodnictwie z homokondensacją silanoli [10]. Stwierdzono, że wydajności metylowych, etylowych i propylowych oktaamerów w reakcjach prowadzonych wobec nadmiaru wody były znacznie mniejsze [10, 14, 15]. Wydaje się, że te parametry procesu, które ograniczają wzrost liczby grup silanolowych sprzyjają powstawaniu struktury klatkowej.

Powstawanie oligosilsekwioxanów z organotrichlorosilanów może zachodzić bez udziału wody, jeśli syntezę prowadzi się w metanolu lub etanolu jako rozpuszczalniku [10] albo na drodze kohydrolizy trichloro- i trialkoksylanów [10].

Oligosilsekwioxany tworzą się zarówno w polarnych, jak i niepolarnych rozpuszczalnikach, chociaż rodzaj rozpuszczalnika wpływa na typ powstającego produktu; np. oktafenylosilsekwioxan łatwiej tworzy się w benzenie, a dodekamer w THF [11]. Rodzaj użytego rozpuszczalnika może też decydować o charakterze struktury produktu. Stwierdzono, że klatkowe hydro-silsekwioxany otrzymuje się podczas hydrolizy HSiCl_3 prowadzonej w węglowodorach alifatycznych, a produkty wielocząsteczkowe powstają wówczas, gdy hydrolizę HSiCl_3 prowadzi się w acetonie lub octanie etylu [10]. Wiązania wodorowe między cząsteczkami rozpuszczalnika a grupami wodorotlenowymi przy atomach krzemu utrudniają wewnątrzcząsteczkową kondensację, uprzywilejowując tworzenie się bardziej

otwartych konformacji. Także oddziaływania między podstawnikiem R w $RSiX_3$ a rozpuszczalnikami mogą wpływać na przebieg reakcji.

Inny ogólny sposób otrzymywania oligosilsekwioksanów, mianowicie kraking termiczny lub termoliza polimerowych silsekwioksanów, nie jest powszechnie stosowany [10]. Metoda ta polega na ogrzewaniu polimeru w temp. 200—400°C w obecności katalizatorów zasadowych, najczęściej wodorotlenków metali alkalicznych bądź trietyloaminy. Zaletą tej metody jest możliwość otrzymania oligosilsekwioksanów ze specyficznymi podstawnikami przy atomie krzemu oraz oligomerów o $n > 8$, które nie powstają podczas hydrolizy trójfunkcyjnych monomerów.

Tworzenie się oligosilsekwioksanów podczas reakcji hydrolitycznej polikondensacji trójfunkcyjnych monomerów $RSiX_3$, przedstawionej równaniem (1), jest procesem wielostopniowym.

Pierwsi Sprung i Guenther [16] postulowali przebieg hydrolizy $RSiX_3$ przez stopniowe powstawanie liniowych, cyklicznych i policyklicznych, a w końcu wielościenne siloksanów. Tę hipotezę rozwijali następnie Brown i Vogt [17] badając hydrolizę $C_6H_{11}Si(OEt)_3$ i $PhSi(OEt)_3$. Wśród produktów powstałych na początkowym etapie procesu stwierdzili oni obecność liniowych (dimerów) i cyklicznych (tetramerów) siloksanów. Kondensacja tych ostatnich prowadzi do policyklosiloksanów. W przypadku hydrolizy trichlorosilanów prowadzonej w środowisku alkoholu, wiązania siloksanowe powstają w wyniku homokondensacji oraz heterokondensacji. Procesy heterokondensacji dominują na pierwszym etapie syntezy, gdy mieszanina reakcyjna zawiera znaczne ilości częściowo zhydrolizowanego monomeru. Na drugim etapie przebiegają reakcje homokondensacji silanoli, grup alkoksylowych oraz heterokondensacji silanoli z alkoksylsilanami [10].

Wiązania Si-O-Si w cyklo- i policyklosiloksanach mogą być łatwo rozerwane działaniem grupy wodorotlenowej [13]. Zwłaszcza łatwo następuje rozerwanie wiązań siloksanowych w pierścieniach cyklotrisiloksanowych. Uwzględniając ten fakt Lavrentev [18] zaproponował zmodyfikowany mechanizm powstawania heksa-, okta-, deka- i dodekasilsekwioksanów z trójfunkcyjnych monomerów $RSiX_3$ w rozcieńczonych roztworach. Sieć silsekwioksanowa jest wg niego rezultatem kolejnych aktów kondensacji monomerów i dimerów ze stopniowo powstającym szkieletem krzemowo-tlenowym cząsteczki. Monomery i dimery odtwarzają się w trakcie procesu, głównie dzięki rozpadowi pierwotnie utworzonych konformacyjnie nietypowych policyklosiloksanów. W opinii Lavrenteva, mechanizm Browna — stopniowa polikondensacja pierwotnie powstałych cyklotrisiloksanów — jest tylko jednym z możliwych sposobów powstawania silsekwioksanów, bardziej typowym w przypadku monomerów $RSiX_3$ z dużymi podstawnikami R.

Mechanizm powstawania wielościenne siloksanów w wyniku termicznej destrukcji polimerycznych silse-

kwioksanów opiera się na reakcji nukleofilowego oddziaływania końcowych grup silanolowych z sąsiedzącymi wiązaniami siloksanowymi [13]. Powstawanie niecałkowicie skondensowanych małowymiarowych oligosiloksanów zawierających grupy alkoksylowe podczas pirolizy polifenylosilsekwioksanu w obecności alkoholanów metali alkalicznych świadczy o reakcjach redystrybucji szkieletu siloksanowego. Wielościenne silsekwioksany powstają tu w wyniku kilkietapowego rozkładu polimeru.

W ostatnich latach wiele nowych oligosilsekwioksanów otrzymano nie w reakcjach bezpośredniej hydrolizy trichlorosilanów, lecz na drodze hydrosililowania, z wykorzystaniem hydrosilsekwioksanów $(T^{II})_n$ [6]. Bassindale i Gentle [19] w katalizowanych platyną reakcjach $(T^{II})_8$ z olefinami otrzymali ośmioramienne silsekwioksany (*octopus molecules*). Ośmioramienne cząsteczki, których łańcuchy węglowodorowe były zakończone grupami wodorotlenowymi, ten sam zespół uzyskał w reakcji $(T^{II})_8$ z $CH_2=CH(CH_2)_3OH$ wobec Et_2NOH [20].

Zespół Calzaferriego otrzymał jednopodstawione pochodne $(T^{II})_8$ zawierające jako podstawniki ugrupowania $-Co(CO)_4$, $-Ph$, $-CH=CHPh$, $-CH_2CH_2Ph$ [21]. Częściowo podstawione pochodne Laine i inni [22] uzyskali w reakcjach hydrosililowania $(T^{II})_8$ z metakrylanem propargilowym wobec platyny. Serię oktapropylosilsekwioksanów $[(3-XC_3H_6)_8Si_8O_{12}]$ gdzie $X = -p-(CH_3O)C_6H_4$, $-C_6H_5$, $-OC_4H_9$, $-OCOCH_3$, $-CN$, $-OSi(CH_3)_3$, $-C_6H_5$, $-OC_6H_5$ lub $-Si(CH_3)_3$ otrzymali Crivello i Malik [23] oraz Dittmar i inni [24] w reakcjach hydrosililowania $(T^{II})_8$ z odpowiednimi monomerami alkilowymi. Klatkowe oktameru z grupami epoksydowymi zsyntetyzowali autorzy pracy [23] w reakcji hydrosililowania $(T^{II})_8$ [23], natomiast zespół Lainea [25, 26] — z wykorzystaniem $[T^{VI}]_8$. Prace Fehera i współpr. doprowadziły do otrzymania oktamerów silsekwioksanowych z grupami peptydowymi [27] oraz monopodstawionych kompleksów molibdenowych i rutenowych [28].

Rikowski i Marsmann [29] opisują reakcje przegrupowania oktamerów T_8 w deka- (T_{10}) i dodekamery (T_{12}) zachodzące wobec katalizatorów, takich jak octan sodu, cyjanek sodu, siarczyn sodu, wodorotlenek sodu lub węglan potasu w acetonie. Skład otrzymanych w tych procesach produktów zależy od rodzaju podstawnika przy atomie krzemu i rodzaju rozpuszczalnika.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI OLIGOSILSEKWIOKSANÓW

Większość oligosilsekwioksanów to bezbarwne substancje krystaliczne. Wśród oligometylosilsekwioksanów najwyższą temperaturą topnienia odznaczają się oktameru (tabela 1). Metylo- i fenylooktasilsekwioksany charakteryzują się temperaturą topnienia wyższą niż ich temperatura rozkładu, odpowiednio 415°C i 500°C [10]. Oktahydrooktasilsekwioksan jest bardziej lotny i ma niższą temperaturę topnienia niż oktametylesilse-

T a b e l a 1. Właściwości fizyczne oligosilsekwioksanów (RSiO_{1,5})_n
 T a b l e 1. Selected physical properties of oligosilsequioxanes (RSiO_{1,5})_n

R	n	Temp. topn., °C	Temp. sublim., °C/p, mmHg	Gęstość, g/cm ³
H	8	250	—	1,88
CH ₃	6	209—210	86—120/0,7—0,9 (0,093—0,12 kPa)	—
CH ₃	8	415 (rozkład)	200—210/1 (0,133 kPa)	1,49
CH ₃	10	332,6—334,0	—	—
CH ₃	12	270	—	—
C ₂ H ₅	8	282—285	160—180/1 (0,133 kPa)	1,31
C ₃ H ₇	8	219—220; 175	—	1,08
CH(CH ₃) ₂	8	295,5; 296,5	—	1,18
C ₄ H ₉	8	190—195	—	1,10
C ₅ H ₁₁	8	77—82	Nie sublimuje	—
C ₆ H ₁₃	6	281—285	—	1,035
C ₇ H ₁₅	6	292—296	—	1,012
C ₈ H ₁₇	6	319—323	—	1,010
i-C ₉ H ₁₉	8	—	—	0,9865
c-C ₆ H ₁₁	8	400	—	1,174
CH=CH ₂	8	—	150—220/0,1—0,001 (13,3—0,133 Pa)	1,374
C ₆ H ₅	8	500 (rozkład)	250—300 ⁾	1,34; 1,3
C ₆ H ₅	10	415—418	—	—
C ₆ H ₅	12	385	300 ⁾	—
C ₆ H ₅	6	188—193	—	—

⁾ Próżnia, nie podano granicznego ciśnienia.

skwioksan. Wzrost długości łańcucha grupy alkilowej w oktaalkilosilsekwioksanach powoduje obniżenie temperatury topnienia i gęstości z równoczesnym wzrostem lotności i rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Metylowe i fenyłowe oligosilsekwioksany nie rozpuszczają się w wodzie; (T^{Mc})_n są łatwo rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych, (T^{Ph})_n odznaczają się bardziej wybiórczą rozpuszczalnością. Ograniczoną rozpuszczalnością w wodzie charakteryzuje się oktahydrooktasilsekwioksan.

Z badań rentgenograficznych wynika, że oktamery silsekwioksanowe są kombinacją sześciu skondensowanych pierścieni tetrasiloksanowych. Atomy krzemu w tych pierścieniach leżą w jednej płaszczyźnie, a atomy tlenu w innej, równoległej do pierwszej; maksymalne odległości między tymi płaszczyznami nie zależą od rodzaju podstawnika R przy atomie krzemu. Średnie wartości kątów między wiązaniami Si-O-Si wynoszą 145° i 149° odpowiednio w odniesieniu do metylowych i fenyłowych oktamery, przekraczając górną granicę wartości kątów wiązań Si-O-Si w odpowiednich tetra- i pentacyklosiloksanach [19]. Dlatego oddziaływania p_π-d_π w oligosilsekwioksanach są silniejsze niż w cyklosiloksanach, co powoduje skrócenie wiązania Si-O w tych pierwszych. Mniejsza długość wiązań Si-O i sztywny szkielet krzemowo-tlenowy oligosilsekwioksanów są przyczyną wzrostu ich odporności na termolizę oraz na działanie czynników nukleofilowych i elektrofilowych w porównaniu z odpowiednimi właściwościami analogicznie podstawionych liniowych, cyklicznych i policyklicznych siloksanów. Jednakże ta stabilność szkieletu krzemowo-tlenowego w (RSiO_{1,5})_n zależy od

wartości n. Z obliczeń strukturalnych wynika, że wartości beznapięciowych kątów wiązań Si-O-Si w heksamerych wynoszą 129,5°, a w okta-, deka- i dodekamerych odpowiednio 148,5°, 154° i 151,5°. Nie dziwi zatem fakt, że wśród oligosilsekwioksanów heksamery najłatwiej ulegają termolizie. Ogrzewanie oligosilsekwioksanów z alkali, np. z KOH lub NaOH, prowadzi natomiast do przegrupowania szkieletu krzemowo-tlenowego i powstawania drabinkowych polisilsekwioksanów.

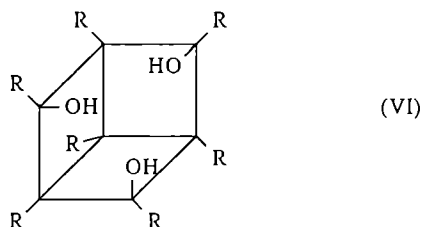
ZASTOSOWANIE OLIGOSILSEKWIOKSANÓW

Wielościennie silsekwioksany wykorzystuje się głównie jako prekursorzy drabinkowych polisiloksanów (synteza tych polimerów będzie omówiona w części II artykułu) oraz jako składniki materiałów kompozytowych.

Materiały hybrydowe łączące w sobie zalety tradycyjnych polimerów organicznych (łatwość przetworstwa, niskie koszty) z właściwościami związków nieorganicznych (odporność na utlenianie i wysoką temperaturę), budzą ogromne zainteresowanie. Podstawę tych materiałów stanowią tradycyjne, liniowe, termoplastyczne polimery, takie jak łańcuchowe polimetakrylany. W matrycy metakrylanowej umieszcza się składnik nieorganiczny, np. krzemionkę. Tego rodzaju hybrydowe materiały stanowią tradycyjne wypełnienie dentystyczne. Trudno jest jednak uzyskać dobrą homogeniczność układu ze względu na jego dużą lepkość spowodowaną oddziaływaniami między fazą organiczną i nieorganiczną. Hybrydowe układy wielkocząsteczkowe, w których fazy organiczna i nieorganiczna są związane ze

sobą kowalencyjnie, eliminują te problemy. W charakterze fazy nieorganicznej bardzo obiecujące są oktasilsekwioksany [30].

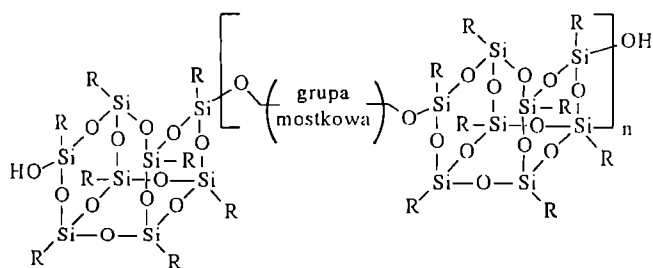
W celu związania oktasilsekwioksanu z matrycą polimerową konieczna jest jego funkcjonalizacja. Najczęściej proces ten prowadzi się z udziałem oligosilsekwioksanów $R_7Si_7O_9(OH)_3$ o niecałkowicie skondensowanej strukturze klatkowej [wzór (VI)] [31—37], zgodnie z równaniem (2):



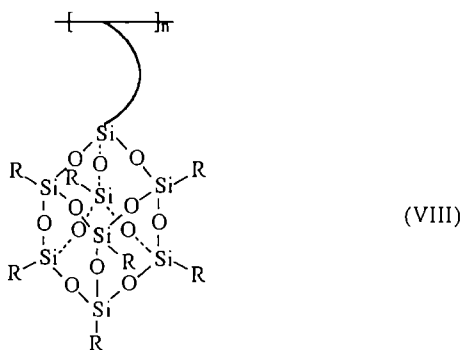
gdzie: Y = H albo podstawnik z grupą α -olefinową, epoksydową lub aminową.

Możliwe jest również otrzymanie ośmiofunkcyjnego oktamery w reakcji hydrolytycznej kondensacji 3-metakryloksypropylotrimetoksylsilanu [38].

Kopolimer matryca polimerowa/oligosilsekwioksan może mieć budowę „paciorkową”, w której jednostki oligosilsekwioksanowe stanowią integralną część szkieletu kopolimeru [wzór (VII)] lub budowę „związającą” [wzór (VIII)], gdzie do łańcucha głównego są dołączone oktamery [39]. Obecność winylo- lub wodorofunkcjonalizowanych struktur T_8 , których szkielet przypomina sieć krystalicznej krzemionki albo zeolitów, zwiększa twardość i odporność na ścieranie oraz zmniejsza skurcz podczas sieciowania kompozytu [40].



(VII)



(VIII)

Oligosilsekwioksany mogą być obiecujące jako prekursorzy nowych, porowatych polimerów, wykorzystywanych do wytwarzania heterogenizowanych katalizatorów, adsorbentów lub rozpuszczalnych membran. Dotychczas nie udało się wytworzyć materiałów polimerowych, które mogłyby konkurować z zeolitami. Wydaje się, że sferokrzemiany otrzymane z heksamerów, a zwłaszcza z oktamery silsekwioksanowych zawierających jako podstawniki krzemowe wodorolub winylofunkcjonalizowane siloksany, w znacznym stopniu wykazują właściwości zbliżone do właściwości zeolitów. Harrison i Kannengiesser [41] otrzymali nowe porowate polimery o powierzchni właściwej od 12 do 573 m²/g, w postaci nierozpuszczalnych, szklitych proszków.

Niecałkowicie skondensowane struktury klatkowe z grupami wodorotlenowymi $R_7Si_7O_9(OH)_3$ wykorzystuje się do otrzymywania silsekwioksanów zawierających heteroatomy lub atomy metali przejściowych. Feher [36] stwierdził, że struktury klatkowe są na tyle giętkie, że mogą się w nie dobrze wpasować fragmenty znacznie różniące się promieniami kowalencyjnymi. Ta giętkość klatki pozwala także na utworzenie struktur dimerycznych z udziałem Al, Ga, Ti, V, Cr, Sb i Mo. Wiele z nich okazało się efektywnymi katalizatorami w procesach polimeryzacji lub metatezy olefin [42, 43]. Cykloheksyloxy silsekwioksan zawierający Al jest wysoce aktywnym heterogenicznym katalizatorem reakcji Dielsa-Aldera enonów [44], a jego pochodna z udziałem Ti katalizuje reakcje epoksydowania alkenów [45, 46]. Z prac zespołu Wady [47, 48] wynika możliwość wykorzystania wanadowych silsekwioksanów jako katalizatorów procesów selektywnego fotoutleniania węglowodorów, np. benzenu lub cykloheksanu.

LITERATURA

1. Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1411.
2. Noll W.: „Chemistry and Technology of Silicones”, Academic Press, Nowy Jork 1968, str. 409.
3. Loy D. A., Shea K. L.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1431.
4. Provates A., Matisons J. G.: *Trends in Polym. Sci.* 1997, **5**, nr 10, 327.
5. Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M. G., Roehsky H. W.: *Chem. Rev.* 1996, **96**, 2215.
6. Harrison P. G.: *J. Organomet. Chem.* 1997, **542**, nr 2, 141.
7. Lichtenhan J. D.: *Com. Inorg. Chem.* 1995, **17**, nr 2, 115.
8. Scott D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1946, **68**, 356.
9. Sprung M. N., Guenther F. O.: *J. Polym. Sci.* 1958, **28**, 17.
10. Voronkov M. G., Lavrentev V. I.: *Top. Cur. Chem.* 1982, **102**, 199.
11. Frye C. L., Collins W. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1970, **92**, 5586.

12. Pat. USA 5 106 604 (1992).
13. Brown J. F., Vogt L. H., Prescott P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 1120.
14. Lavrentev V. I., Voronkov M. G., Kovrygin V. M.: *Zh. Obshch. Khim.* 1980, **50**, 382.
15. Lavrentev V. I., Kovrygin V. M., Trier G. G.: *Zh. Obshch. Khim.* 1981, **51**, 123.
16. Sprung M. M., Guenther F. O.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 4173.
17. Brown J. F., Vogt L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 4313, 4317.
18. Lavrentev V. I.: XIth Internat. Symp. on Organosilicon Chem., Montpellier (Francja) 1—6 września 1996 r., Abstracts OD 24.
19. Bassindale A. R., Gentle T. E.: *J. Mater. Chem.* 1993, **3**, nr 12, 1319.
20. Bassindale A. R., Gentle T. E.: *J. Organomet. Chem.* 1996, **521**, nr 1—2, 391.
21. Marcolli C., Imhof R., Calzaferri G.: *Mikrochim. Acta* 1997, 493.
22. Sellinger A., Laine R. M.: *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.* 1994, **208**, 79.
23. Crivello J. V., Malik R.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1997, **35**, nr 3, 407.
24. Dittmar U., Hendan B. J., Florke U.: *J. Organomet. Chem.* 1995, **489**, nr 1—2, 185.
25. Sellinger A., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, nr 8, 1592.
26. Zhang C. X., Laine R. M.: *J. Organomet. Chem.* 1996, **521**, nr 1—2, 199.
27. Feher F. J., Wyndham K. D., Scialdone M. A.: *Chem. Commun.* 1998, **14**, 1469.
28. Feher F. J., Soulivong D., Eklund A. G.: *Chem. Commun.* 1997, **13**, 1185.
29. Rikowski E., Marsmann H. C.: *Polyhedron* 1997, **16**, nr 19, 3357.
30. Zhang Ch., Laine R. M.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, nr 2, 120.
31. Sellinger A., Zhang Ch., Laine R. M.: *Polym. Prepr.* 1995, **36**, nr 2, 282.
32. Shockey E., Bolf A. G., Lichtenhan J. D.: *Polym. Prepr.* 1995, **36**, nr 1, 515.
33. Haddad T. S., Farris A. R., Lichtenhan J. D.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, nr 1, 127.
34. Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Chaffee K. P., Gordon J. C., Otonari Y. A., Carr M. J., Bolf A. G.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, nr 1, 518.
35. Gravel M. C., Laine R. M.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, nr 2, 155.
36. Feher F. J., Budzichowski T. A.: *Polyhedron* 1995, **14**, nr 12, 3239.
37. Feher F. J., Budzichowski T. A., Blanski R. L.: *Organometallics* 1991, **10**, 2526.
38. Antonucci J. M., Fowler B. O., Stansbury J. W.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, nr 2, 118.
39. Haddad T. S., Lichtenhan J. D.: *Polym. Prepr.* 1995, **36**, nr 1, 511.
40. Zhang Ch., Baranwal R., Laine R. M.: *Polym. Prepr.* 1995, **36**, nr 2, 342.
41. Harrison P. G., Kannengiesser R.: *Chem. Commun.* 1996, nr 5, 415.
42. Feher F. J., Tajima T. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, nr 5, 2145.
43. Feher F. J., Hwang T. L., Schwab J. J.: *Magn. Res. in Chem.* 1997, **35**, nr 11, 730.
44. Abbenhuis H., van Herwijnen H. W., van Santen R.: *Chem. Commun.* 1996, nr 16, 1941.
45. Abbenhuis H., Krijnen S., van Santen R.: *Chem. Commun.* 1997, nr 3, 331.
46. Maschmeyer T., Klunduk M. C., Martin C. M.: *Chem. Commun.* 1997, nr 19, 1847.
47. Wada K., Nakashita M., Yamamoto A.: *Chem. Lett.* 1997, nr 12, 1209.
48. Wada K., Nakashita M., Yamamoto A.: *Chem. Commun.* 1998, nr 1, 133.

Otrzymano 17 IV 2000 r.