

**Michał Dutkiewicz**

**Syntezy i nanotechnologie  
funkcjonalizowanych oktasileskwioksanów**

**Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak**

**Praca przedłożona Radzie Naukowej  
Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych**



**Poznań, 2011**

*Szanownemu Panu*  
***Profesorowi Bogdanowi Marcińcowi***  
*za powierzenie realizacji interesującej tematyki badawczej, pomoc i motywację*  
*serdecznie dziękuję.*

## Spis treści

<b>Wprowadzenie</b> .....	6
<b>1. Część literaturowa</b> .....	7
<b>1.1. Charakterystyka silseskwioksanów</b> .....	7
<b>1.2. Metody syntezy klatkowych oligosilseskwioksanów (POSS)</b> .....	10
1.2.1. Polikondensacja hydrolytyczna.....	11
1.2.2. Substytucja nukleofilowa.....	19
1.2.2.1. Mechanizmy reakcji substytucji nukleofilowej.....	19
1.2.2.2. Przykłady funkcjonalizacji POSS na drodze substytucji nukleofilowej.....	22
1.2.3. Hydrosililowanie.....	27
1.2.3.1. Mechanizmy reakcji hydrosililowania.....	27
1.2.3.2. Kompleksy metali przejściowych, jako katalizatory procesu hydrosililowania.....	30
1.2.3.3. Przykłady syntezy organofunkcyjnych POSS na drodze hydrosililowania.....	32
1.2.4. Inne metody funkcjonalizacji POSS.....	37
<b>1.3. Zastosowania POSS</b> .....	40
<b>2. Cel pracy</b> .....	48
<b>3. Część doświadczalna</b> .....	49
<b>3.1. Stosowane odczynniki chemiczne</b> .....	49
3.1.1. Związki krzemooorganiczne.....	49
3.1.2. Związki organiczne.....	49
3.1.3. Związki nieorganiczne.....	51
3.1.4. Katalizatory.....	51
3.1.5. Rozpuszczalniki deuterowane.....	52
<b>3.2. Przygotowanie odczynników</b> .....	53
3.2.1. Oczyszczanie alkanów i związków aromatycznych.....	53
3.2.2. Oczyszczanie eterów i THF.....	53
<b>3.3. Techniki analityczne stosowane podczas badań</b> .....	54
3.3.1. Analiza elementarna.....	54
3.3.2. Spektroskopia NMR.....	54
3.3.3. Spektroskopia FT-IR.....	54
3.3.4. Spektroskopia XRD.....	55
3.3.5. Chromatografia gazowa (GC i GC-MS).....	55
3.3.6. Chromatografia żelowa GPC.....	56
<b>3.4. Metodyka prowadzenia prac badawczych</b> .....	57
3.4.1. Metodyka pracy w atmosferze obojętnej.....	57
3.4.2. Metodyka prowadzenia reakcji syntezy silseskwioksanów.....	57
3.4.2.1. Polikondensacja hydrolytyczna w układzie zamkniętym.....	57
3.4.2.2. Polikondensacja hydrolytyczna w układzie otwartym.....	58
3.4.2.3. Substytucja nukleofilowa.....	58

3.4.2.4. Hydrosililowanie .....	58
3.4.3. Metodyka prowadzenia reakcji syntezy POSS w skali wielkolaboratoryjnej. ....	59
3.4.3.1. Polikondensacja hydrolytyczna w układzie zamkniętym.....	59
3.4.3.2. Polikondensacja hydrolytyczna w układzie otwartym .....	59
3.4.3.3. Substytucja nukleofilowa .....	59
3.4.3.4. Hydrosililowanie .....	60
<b>3.5. Synteza związków organicznych, krzemoorganicznych i metaloorganicznych, jako substratów reakcji i katalizatorów. ....</b>	<b>61</b>
3.5.1. Synteza kompleksu [di- $\mu$ -(trimetylosiloksy)bis{(1,5-cyklooktadien)rod(I)}] .....	61
3.5.2. Synteza kompleksu [{Rh( $\mu$ -SiOMe <sub>3</sub> )(cod)} <sub>2</sub> ] immobilizowanego na powierzchni krzemionki Aerosil 200 .....	61
3.5.3. Synteza 5-(aliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu.....	62
3.5.4. Synteza 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylotrietoksylosilanu .....	63
3.5.5. Synteza oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu.....	64
3.5.6. Synteza oktakis(winyłodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu.....	65
<b>4. Wyniki badań i ich omówienie. ....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. Synteza POSS na drodze polikondensacji hydrolytycznej. ....</b>	<b>66</b>
4.1.1. Synteza oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu .....	67
4.1.1.1. Synteza oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu w skali wielkolaboratoryjnej....	74
4.1.2. Synteza okta(wodoro)oktasilseskwioksanu.....	75
4.1.3. Synteza oktakis(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)oktasilseskwioksanu ....	76
<b>4.2. Synteza POSS na drodze substytucji nukleofilowej. ....</b>	<b>78</b>
4.2.1. Synteza oktakis(3-metakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu.....	79
4.2.2. Synteza oktakis(3-acetoksypropylo)oktasilseskwioksanu .....	80
4.2.3. Synteza oktakis(3-tiocyanianopropylo)oktasilseskwioksanu.....	81
4.2.4. Synteza oktakis[3-(N-1-metylopiperazyno)propylo]oktasilseskwioksanu.....	82
4.2.5. Synteza oktakis(N-fenilo-3-aminopropylo)oktasilseskwioksanu.....	83
4.2.6. Synteza chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropylo-amoniowego]oktasilseskwioksanu .....	84
4.2.7. Synteza wybranych POSS na drodze substytucji nukleofilowej w skali wielkolaboratoryjnej.....	85
4.2.7.1. Synteza oktakis(3-metakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu w skali 100 g .....	85
4.2.7.2. Synteza chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropylo-amoniowego]-oktasilseskwioksanu w skali 100g.....	86
<b>4.3. Synteza POSS na drodze hydrosililowania. ....</b>	<b>87</b>
4.3.1. Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu .....	90
4.3.2. Synteza oktakis[(2-epoksy cycloheksyloetylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu ....	91
4.3.3. Synteza oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu .....	92
4.3.4. Synteza oktakis[(3-metakryloksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu.....	93
4.3.5. Synteza oktakis[(izocyanianodimetylobenzylizopropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu .....	94

4.3.6.	Synteza oktakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu .....	95
4.3.7.	Synteza oktakis[(n-oktylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu.....	96
4.3.8.	Synteza oktakis[(n-heksadecylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu .....	97
4.3.9.	Synteza wybranych POSS na drodze hydrosililowania w skali wielkolaboratoryjnej. ....	98
4.3.9.1.	Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu w skali 360 g .....	98
4.3.9.2.	Synteza oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu w skali 100 g .....	99
<b>4.4.</b>	<b>Synteza POSS z mieszanymi grupami funkcyjnymi.</b> .....	<b>100</b>
4.4.1.	Synteza {tetrakis[(3-glicydyloksypropylo)dimetylosiloksy]-tetrakis[(n-oktylo)dimetylosiloksy]}oktasilseskwioksanu .....	100
4.4.2.	Synteza {tetrakis[(3-glicydyloksypropylo)dimetylosiloksy]-tetrakis[(n-heksadecylo)dimetylosiloksy]}oktasilseskwioksanu.....	101
4.4.3.	Synteza {tetrakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)dimetylosiloksy]-tetrakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}oktasilseskwioksanu .....	102
4.4.4.	Synteza {heksakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)-dimetylosiloksy]bis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}oktasilseskwioksanu.....	104
4.4.5.	Synteza {heptakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)-[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}oktasilseskwioksanu .....	105
<b>4.5.</b>	<b>Inne metody syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów.</b> .....	<b>107</b>
4.5.1.	Synteza oktakis[3-(metanosulfonylo)propylo]oktasilseskwioksanu. ....	108
4.5.2.	Synteza oktakis{3-[(1-azydo 2-hydroksy) propoksy]propylo}dimetylosiloksy}-oktasilseskwioksanu. ....	109
4.5.3.	Synteza oktakis {2-[(1-azydo 2-hydroksy)cykloheksylo]etylo}dimetylosiloksy}-oktasilseskwioksanu. ....	110
4.5.4.	Synteza oktakis {3-[(1-(4-nitrofenoksy) 2-hydroksy)propoksy]propylo}dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.....	111
4.5.5.	Synteza oktakis {2-[(1-(4-nitrofenoksy) 2-hydroksy)cykloheksylo]etylo}dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.....	112
<b>4.6.</b>	<b>Przykłady zastosowania POSS w układach polimerowych.</b> .....	<b>113</b>
4.6.1.	Nanokompozyty POSS z kauczukiem silikonowym Gumosil <sup>®</sup> AD-2. ....	113
4.6.2.	Nanokompozyty POSS z kauczukiem silikonowym Polastosil <sup>®</sup> M-2000.....	116
4.6.3.	Nanokompozyty POSS z żywicą silikonową Sarsil <sup>®</sup> H-50. ....	118
4.6.4.	Nanokompozyt POSS z kopolimerem Nafion <sup>®</sup> DE 2020. ....	120
4.6.5.	Nanokompozyt POSS z metakrylanem 2-hydroksyetylu.....	121
<b>5.</b>	<b>Podsumowanie wyników i wnioski.</b> .....	<b>124</b>
	<b>Literatura</b> .....	<b>128</b>
	<b>Spis publikacji i zgłoszeń patentowych</b> .....	<b>133</b>

## **Wprowadzenie**

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się materiały o unikalnych i projektowanych dla konkretnych zastosowań właściwościach użytkowych. Projektowanie tego typu materiałów prowadzić można syntezując od podstaw zupełnie nowe lub modyfikując dobrze znane polimery w celu nadania im nowych, polepszonych właściwości. Jedną z metod poprawy właściwości fizyko-chemicznych materiałów jest odpowiedni dobór napełniaczy. Obok rodzaju napełniacza (włókno szklane, sadze, glinokrzemiany, krzemionki itp.) bardzo istotne znaczenie ma sposób modyfikacji jego powierzchni i wielkość jego cząstek. Badania wpływu wielkości cząstek napełniacza na właściwości materiałów doprowadziły do rozwoju nanokompozytów, w których w roli napełniaczy wykorzystywane są materiały, których zakres wymiarów cząstek nie przekracza skali nanometrów. Obok nanokrzemionek w roli nanonapełniaczy stosowane są także nanorurki oraz poliedryczne oktasilseskwiksany (POSS).

POSS stanowią dużą i zróżnicowaną grupę związków chemicznych. Łączą one w swojej budowie cechy krzemo-tlenowego rdzenia z właściwościami grup funkcyjnych przyłączonych do jego naroży. Związki te otrzymywane są bądź na drodze polikondensacji hydrolitycznej odpowiednich silanów bądź w wyniku funkcjonalizacji gotowych POSS z reaktywnymi grupami funkcyjnymi w oparciu o jeden z wielu procesów katalitycznych takich jak hydrosililowanie, substytucja, metateza i inne.

Właściwości POSS wynikające z obecności w ich cząstkach sztywnego i odpornego termicznie rdzenia krzemo-tlenowego, organicznych grup funkcyjnych oraz z rozmiarów ich cząstek, mieszczącymi się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, czynią z nich ciekawy materiał do badań.

Możliwość zaprojektowania cząsteczki nanonapełniacza, jakim jest w tym przypadku POSS stwarza możliwość otrzymywania nowych materiałów hybrydowych o unikatowych właściwościach. Przewagą organofunkcyjnych silseskwiksanów jako nanonapełniaczy w stosunku do innych pełniących tę funkcję materiałów jest ich zdolność do wytworzenia bezpośrednich wiązań z osnową polimerową oraz ściśle zdefiniowane rozmiary nanometryczne.

## 1. Część literaturowa.

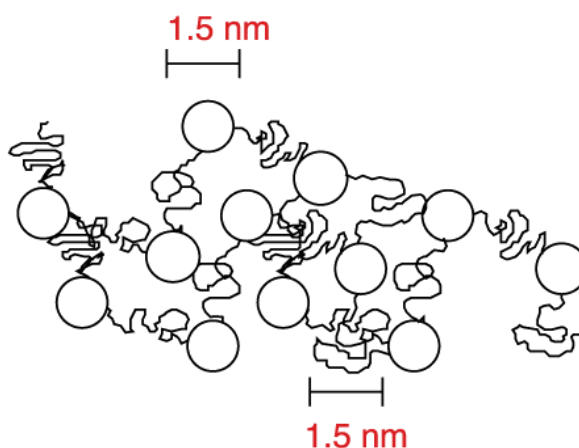
### 1.1. Charakterystyka silseskwioksanów.

Klatkowe oligosilseskwioxany (POSS) są interesującą klasą trójwymiarowych silseskwioxanów otrzymywaną na drodze polikondensacji hydrolytycznej trójfunkcyjnych organosilanów  $\text{RSiX}_3$ , gdzie R to organiczna grupa funkcyjna a X grupa łatwo ulegająca hydrolyzie. Od momentu ich odkrycia w 1946 roku [1] otrzymano wiele silseskwioxanów o dobrze zdefiniowanej strukturze klatkowej, w tym takich zawierających grupy funkcyjne o dużym znaczeniu w syntezie chemicznej. Dostępnych jest szereg prac przeglądowych mówiących o wczesnych osiągnięciach w dziedzinie silseskwioxanów takich jak artykuł Woronkova i Lovrent'yeva z 1982 roku [2] i wiele innych, późniejszych prac zbierających stan wiedzy na temat syntezy, właściwości i zastosowań różnych typów silseskwioxanów [3-14].

Całą grupę związków opisaną ogólnym wzorem  $\text{RSiO}_{3/2}$ , jaką stanowią silseskwioxany, można podzielić ze względu na ich strukturę przestrzenną na: żywice silseskwioxanowe, silseskwioxany drabinkowe i klatkowe. Najbardziej interesującą podgrupę z uwagi na dobrze zdefiniowaną strukturę przestrzenną stanowią silseskwioxany klatkowe (POSS). W ramach tej grupy wyróżnić można kolejne podgrupy: silseskwioxany całkowicie skondensowane, niecałkowicie skondensowane i heterosilseskwioxany. Z punktu widzenia liczby potencjalnych zastosowań i możliwości ich modyfikacji najbardziej interesującą i najszerzej reprezentowaną klasę stanowią całkowicie skondensowane silseskwioxany z podstawnikami organicznymi, zwłaszcza takimi, które dają możliwość ich dalszej modyfikacji i tworzenia nowych pochodnych POSS. To właśnie tego typu silseskwioxany syntezowane są najczęściej na drodze kondensacji hydrolytycznej natomiast znaczna większość znanych nauce pochodnych POSS stanowi efekt ich modyfikacji.

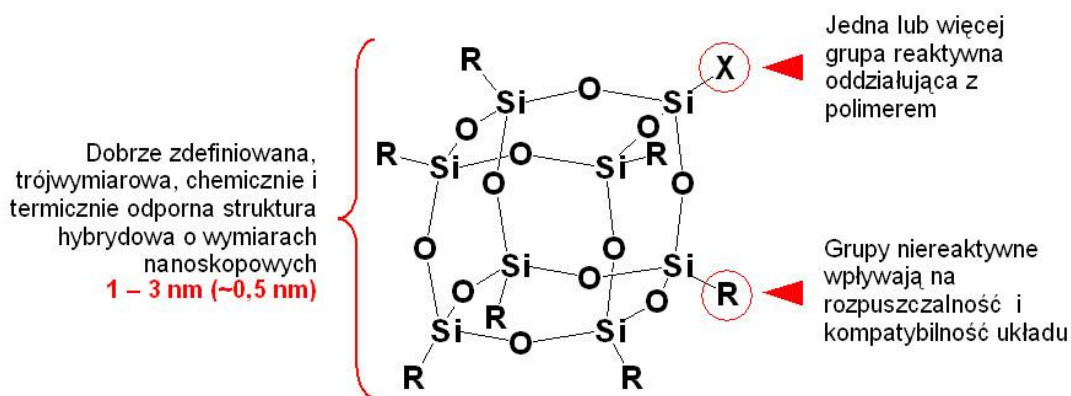
Właściwości fizykochemiczne klatkowych silseskwioxanów, wynikające z ich budowy (nieorganicznego, krzemo-tlenowego, rdzenia oraz obecności organicznych grup funkcyjnych przyłączonych do jego naroży) przekładają się na dużą ilość faktycznych i potencjalnych kierunków ich zastosowań. Ciągły rozwój badań nad syntezą nowych silseskwioxanów, zawierających nowe grupy funkcyjne, jak i optymalizacja wydajności metod syntezy znanych już organofunkcyjnych POSS wpływa na ciągłe poszerzanie możliwości praktycznego wykorzystania tej grupy związków.

Stałym elementem budowy wszystkich POSS jest wspomniany krzemo-tlenowy rdzeń, który często traktowany jest jako najmniejsza możliwa do otrzymania cząstka krzemionki będącej, obok materiałów takich jak glinki i sadze, najczęściej stosowanym napełniaczem wielu polimerów. Zaletą POSS traktowanych w takim ujęciu jako napełniacze (nanonapełniacze) lub elementy budowy tworzonych materiałów jest rozmiar ich rdzenia (wynoszący około 0,5 nm dla oktasilsekwioksanów) jak i całej cząsteczki (wynoszący od 1 do 3 nm w zależności od rodzaju podstawników) [15]. Takie rozmiary cząsteczek silsekwioksanów w odniesieniu do średniej wielkości łańcuchów w materiałach polimerowych (Rys. 1.) wraz z możliwością wykorzystania grup funkcyjnych do precyzyjnego osadzenia POSSów w matrycy polimerowej wpływają korzystnie na wiele parametrów fizycznych „napełnianych” materiałów takich jak: podwyższenie temperatury dekompozycji, i temperatury zeszklenia, podniesienie ogniotrwałości, rozszerzenie zakresu temperatury pracy polimeru, obniżenie współczynnika przenikalności cieplnej, obniżenie lepkości i gęstości polimerów, poprawa gazoszczelności, odporności na utlenianie i parametrów mechanicznych [15].



Rys.1. Porównanie wielkości cząsteczek silsekwioksanów z wielkością łańcuchów polimerowych.

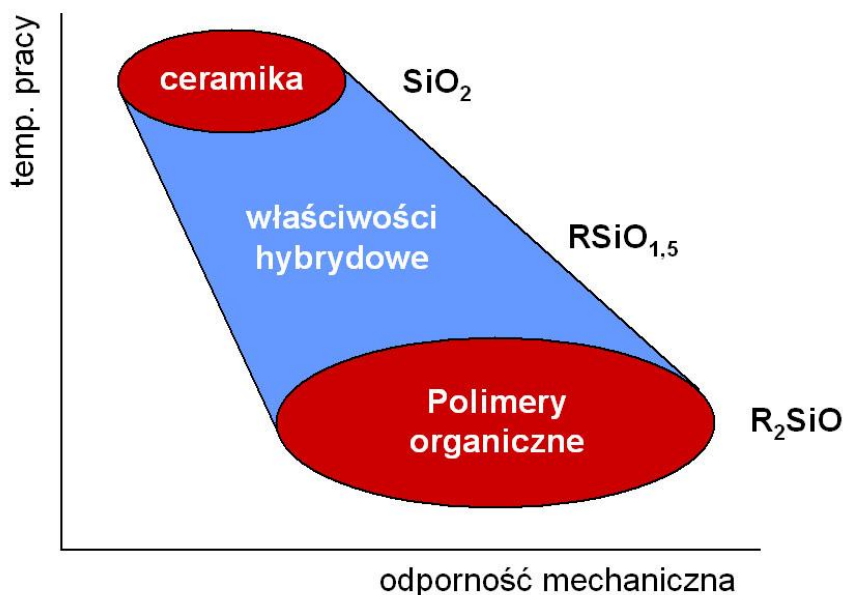
Na liczbę możliwych kierunków zastosowań klatkowych oktasilsekwioksanów oraz poprawę parametrów modyfikowanych przy ich użyciu materiałów duży, jeżeli nie decydujący, wpływ ma obecność organofunkcyjnych podstawników w narożach szkieletu tleno-krzemowego (ich ilość, rozmieszczenie oraz natura chemiczna), co obrazuje poniższy rysunek (Rys. 2.).



Rys. 2. Schemat budowy organofunkcyjnego silseskwioksanu.

Grupy funkcyjne obecne w silseskwioksanie mogą spełniać różne funkcje w zależności od ich rodzaju oraz układu w jakim są stosowane. Mogą one pełnić funkcję „kompatybilizatora” ułatwiając np. mieszanie silseskwioksanu z polimerem lub rozpuszczalnikiem wykorzystywanym podczas przygotowania materiału (Rys. 2.). Rodzaj i ilość tych grup wpływa w znaczący sposób na właściwości fizykochemiczne silseskwioksanu. POSS występują w postaci krystalicznych ciał stałych, past (wosków) lub olejów o bardzo zróżnicowanej lepkości. Pozwala to na dobranie najodpowiedniejszej formy silseskwioksanu do danego układu. Funkcję taką często pełnią grupy cykloheksylowe, cyklopentylowe, metylowe czy dłuższe łańcuchy alkilowe nie wykazujące w większości przypadków aktywności chemicznej w stosunku do matrycy polimerowej. Grupy funkcyjne wprowadzane do silseskwioksanów mogą również pełnić funkcję „nośnika” pewnych właściwości fizycznych lub chemicznych mimo, że nie wchodzi one w bezpośrednią interakcję z matrycą polimerową. W tym celu wprowadza się do układu np. grupy o właściwościach ciekłokrystalicznych lub grupy fotoaktywne. Reaktywne grupy funkcyjne przyłączone do silseskwioksanu zazwyczaj (lecz nie zawsze) za pośrednictwem krótkiego łańcucha alkilowego mają spełniać rolę „kotwicy” wiążącej silseskwioksan z polimerem za pośrednictwem silnych (wiązania kowalencyjne, jonowe lub w niektórych przypadkach koordynacyjne) bądź słabych (wiązania wodorowe lub oddziaływania van der Waalsa) oddziaływań chemicznych. Jak wspomniano liczba możliwych grup funkcyjnych wprowadzonych do struktury silseskwioksanu jest bardzo duża i wciąż rośnie jednak do najczęściej wykorzystywanych zaliczyć można grupy: aminowe, epoksydowe, akrylowe i metakrylowe, winylowe, alilowe i acetylenowe czy hydroksylowe. Wykorzystywane są również grupy halogenowe czy atomy wodoru i wiele innych [6, 16-20].

Traktując same silseskwioksany jako połączenia nieorganiczno-organiczne można zdefiniować je jako sporą grupę tzw. materiałów hybrydowych. (Rys. 3.)



Rys. 3. Schemat zależności właściwości materiału od jego budowy chemicznej.

Dodatkowo biorąc pod uwagę liczbę możliwych kombinacji połączenia POSS z polimerami typowo organicznymi powstaje możliwość otrzymania ogromnej liczby nowych materiałów o właściwościach znanych polimerów organicznych wzbogaconych o korzyści płynące z zastosowania silseskwioksanów – nowych materiałów hybrydowych.

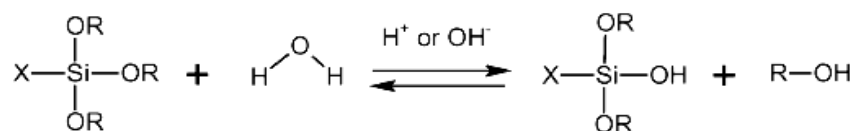
## 1.2. Metody syntezy klatkowych oligosileskwioksanów (POSS).

Jak wspomniano na początku rozdziału 1.1. organofunkcyjne silseskwioksany otrzymywane są dwoma metodami. Pierwsza z nich - metoda bezpośrednia polega na polikondensacji hydrolitycznej odpowiednich trialkoksy lub trichlorosilanów zawierających odpowiednie grupy funkcyjne. Tą drogą najczęściej otrzymuje się pochodne z reaktywnymi grupami funkcyjnymi takimi jak np. atomy wodoru, grupy winylowe, aminowe lub halogenkowe. Kolejna metoda syntezy POSS polega na modyfikacji istniejących POSS z opisanymi wyżej grupami funkcyjnymi w oparciu o jeden z wielu znanych procesów chemicznych w celu otrzymania nowych pochodnych.

### 1.2.1. Polikondensacja hydrolityczna.

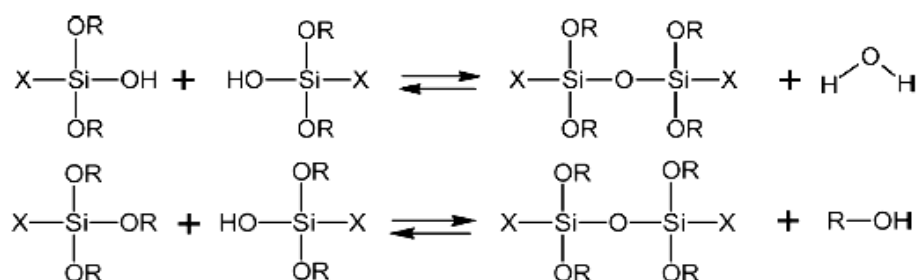
Synteza silseskwioksanów opiera się zasadniczo na reakcji hydrolitycznej kondensacji monomerów krzemoorganicznych - najczęściej organopodstawionych trichloro lub trialkoksylianów. Częstość wykorzystania pochodnych chloro lub alkoksy wynika z ich największej podatności na hydrolizę. Mimo, że proces kondensacji hydrolitycznej stosowany jest powszechnie w procesie syntezy silseskwioksanów, trudno w tym przypadku podać dokładną charakterystykę parametrów prowadzenia tegoż procesu. Ilość zmiennych takich jak rodzaj rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników, ilość wody, stężenie wyjściowego monomeru, pH układu reakcyjnego, rozpuszczalność produktu czy wreszcie rodzaj i ilość katalizatora użytego na etapie kondensacji powodują, że synteza niemal każdego silseskwioksanu wiąże się z koniecznością doboru wszystkich wymienionych parametrów do konkretnego przypadku. Mimo możliwości sterowania tak wieloma parametrami istnieje wiele grup funkcyjnych, których właściwości chemiczne nie pozwalają na wprowadzenie ich do silseskwioksanu na drodze kondensacji hydrolitycznej. Inną metodą otrzymywania klatkowych silseskwioksanów może być kondensacja heterofunkcyjna [21]. Zaletą tej metody jest możliwość otrzymywania klatkowych silseskwioksanów o różnych, symetrycznie rozmieszczonych grupach funkcyjnych oraz eliminacja udziału wody z procesu syntezy. Na wydajność i szybkość reakcji ma tu wpływ dobór odpowiedniego katalizatora (najczęściej  $\text{FeCl}_3$ ) oraz kombinacja grup funkcyjnych przy krzemie (chloro, metoksy, etoksy lub acetoksy) ulegających kondensacji z wytworzeniem mostka Si-O-Si oraz odpowiedniego produktu ubocznego. Jest to jednak metoda mało znana, rzadko stosowana i nie zapewniająca uzyskania wysokich wydajności i selektywności otrzymywania pożądanego produktu. Z tej racji w dalszej części tego „opracowania” więcej uwagi poświęcono wpływowi wymienionych wcześniej parametrów procesu polikondensacji hydrolitycznej na wydajność syntezy silseskwioksanów, ze względu na małą liczbę publikacji prezentujących wyniki kompleksowych badań tego zagadnienia.

Proces kondensacji hydrolitycznej jest w istocie procesem dwuetapowym. Pierwszym etapem jest proces hydrolizy organofunkcyjnego silanu zachodzący w warunkach podwyższonego lub obniżonego pH z udziałem wody [22, 23].

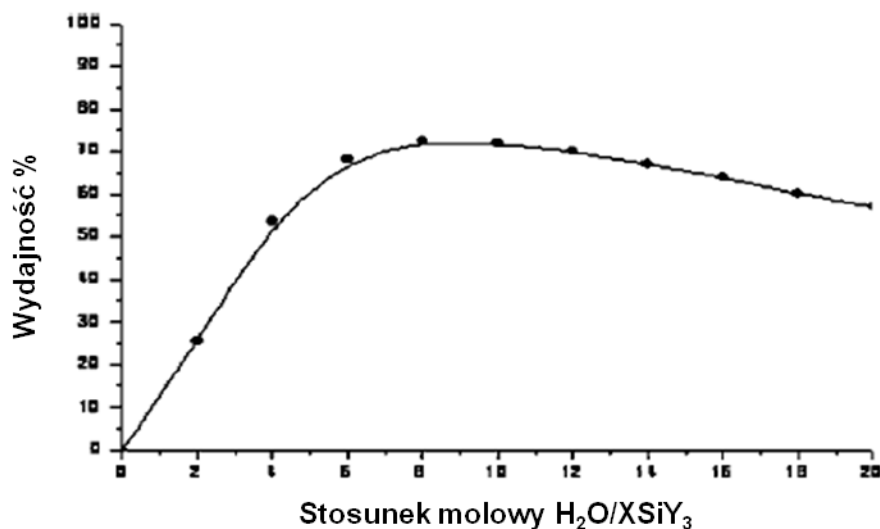


W przypadku hydrolizy alkoksycjanów produktem ubocznym takiej reakcji jest odpowiedni alkohol a w przypadku hydrolizy chlorosilanów chlorowódór. Powstawanie takich produktów ubocznych nie pozostaje bez znaczenia dla dalszego przebiegu procesu. Powstawanie chlorowodoru znacząco wpływa na pH układu reakcyjnego, a nawet niewielkie zmiany pH mogą mieć znaczący wpływ na stabilność powstającego silanolu, szybkość dalszej hydrolizy i kondensacji.

Kolejnym etapem w procesie hydrolitycznej kondensacji jest reakcja kondensacji z wytworzeniem wiązania Si–O–Si mogąca zachodzić według dwóch mechanizmów – z odtworzeniem wody lub alkoholu. Możliwy przebieg reakcji przedstawia poniższy schemat.



Mechanizm według którego zachodzi proces kondensacji zależy jest od ilości wody obecnej w układzie i jednocześnie wpływa na jej ilość. Zbyt mała ilość wody dostarczona do układu spowodować może powstanie na tyle małej ilości silanolu, że preferowany będzie mechanizm z odtworzeniem alkoholu, co w konsekwencji doprowadzić może do dalszej redukcji ilości wody, znacznego zwolnienia przebiegu reakcji i/lub zmniejszenia jej wydajności. Z drugiej jednak strony zbyt duża ilość wody może również wpłynąć na szybkość reakcji kondensacji zachodzącej wg mechanizmu z odtworzeniem wody ze względu na niekorzystne przesunięcie równowagi reakcji. Opisane warianty obrazować może poniższy wykres zależności wydajności reakcji od stosunku molowego H<sub>2</sub>O/RSiX<sub>3</sub> przy założeniu niezmienności pozostałych parametrów procesu.



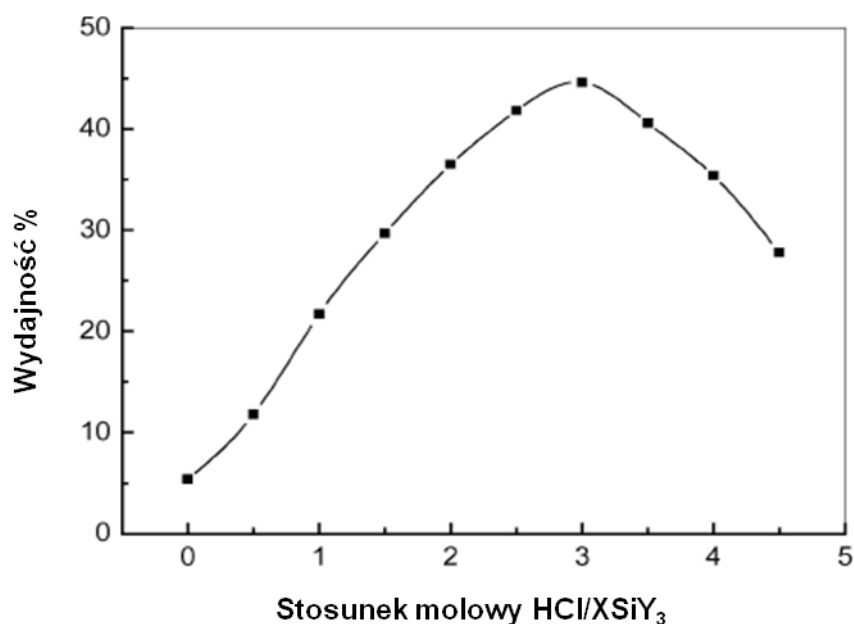
Rys.4. Zależność wydajności reakcji syntezy oktakis(3-aminopropyl)oktasilseskwioksanu od stosunku molowego H<sub>2</sub>O/RSiX<sub>3</sub> [23].

W tym przypadku optymalny stosunek molowy H<sub>2</sub>O/RSiX<sub>3</sub> w procesie syntezy oktakis(3-aminopropyl)oktasilseskwioksanu prowadzonej w środowisku zasadowym wynosił około 8. Jednak bardzo podobny przebieg krzywej można zaobserwować w przypadku syntezy oktakis(cykloheksyl)oktasilseskwioksanu prowadzonej w środowisku kwaśnym [22]. W tym przypadku optymalna wartość stosunku H<sub>2</sub>O/RSiX<sub>3</sub> wyniosła około 3.

Na szybkość oraz rodzaj przemian zachodzących w opisywanym układzie znaczący wpływ ma również rodzaj rozpuszczalnika i stopień rozcieńczenia tymże rozpuszczalnikiem układu reakcyjnego. Na podstawie przeglądu szeregu artykułów i patentów można powiedzieć, że najczęściej stosowaną grupą rozpuszczalników są alkohole [24] (metanol, etanol, 1-propanol czy 2-propanol). Równie często wykorzystywanymi rozpuszczalnikami są benzen, toluen czy cykloheksan lub heksan, rzadziej spotyka się syntezy prowadzone w acetonitrylu, ketonach (aceton, keton metyloizobutyloowy) czy THF. Ten ostatni najczęściej stosowany jest podczas syntezy wodorosilseskwioksanów. Jak widać zarówno rozpuszczalniki polarne jak i niepolarne mogą pełnić rolę medium dla reakcji syntezy silseskwioksanów. Spotykane są również układy rozpuszczalników. Mogą to być układy dwufazowe (np. synteza okta-wodorosilseskwioksanu wg metodyki Agaskara czy synteza okta-wodoro lub okta-winylo sferokrzemianów) lub jednofazowe, gdzie obydwa rozpuszczalniki pełnią inne funkcje a ich stosunek objętościowy jest kolejnym czynnikiem wpływającym na przebieg, wydajność i selektywność reakcji. Przykład układów dwóch rozpuszczalników stosowanych podczas syntezy organofunkcyjnych silseskwioksanów

stanowić może układ 1-propanol z dodatkiem acetonitrylu [23] stosowany w syntezie oktakis(3-aminopropylo)oktasilseskwioksanu oraz keton metyloizobutyloowy z dodatkiem etanolu [22] stosowany w syntezie oktakis(cykloheksylo)silseskwioksanu. W pierwszym przypadku wysokowrzący 1-propanol ma wpływać na podniesienie szybkości reakcji i zwiększenie wydajności zaś acetonitryl ma spełniać rolę czynnika ułatwiającego krystalizację, co w przypadku wielu reakcji korzystnie wpływa na ich szybkość i wydajność [25]. W drugim przypadku keton metyloizobutyloowy ma pełnić funkcję analogiczną do 1-propanolu natomiast etanol pełnić rolę czynnika hamującego szybkość hydrolizy, co ma również korzystnie wpływać na selektywne tworzenie się klatkowego silseskwioksanu. Reasumując w zależności od rodzaju produktu, który chcemy otrzymać, rodzaju wyjściowego monomeru a także od rodzaju katalizatora musimy dokonać wyboru rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników. W przypadku gdy produkt jest ciałem stałym korzystne jest takie dobranie rozpuszczalnika aby produkt nie był w nim rozpuszczalny. Może to wpływać na poprawę wydajności reakcji a na pewno znacznie ułatwia izolację produktu. Sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana gdy syntezowany silseskwioksan ma postać oleju (np. oktakis(metakryloksypropylo)oktasilseskwioksan).

Reakcje syntezy silseskwioksanów prowadzone na drodze kondensacji hydrolitycznej wymagają stosowania odpowiednich katalizatorów. Katalizatory używane w tym procesie możemy podzielić generalnie na kwasowe i zasadowe. Za najczęściej stosowany katalizator kwasowy uznać należy HCl. Ilość kwasu wprowadzona do układu a konkretnie stosunek jego ilości do ilości użytego monomeru wpływa w znaczący sposób na wydajność reakcji. W określonym zakresie stężeń wydajność reakcji rośnie ze wzrostem ilości katalizatora aż do osiągnięcia maksimum. Po przekroczeniu pewnej wartości następuje załamanie krzywej i wyraźny spadek wydajności reakcji. Opisany przypadek dobrze ilustruje poniższy wykres zależności wydajności reakcji syntezy oktakis(cykloheksylo)oktasilseskwioksanu od stosunku HCl/R<sub>SiX</sub><sub>3</sub> [22] (Rys. 5.).



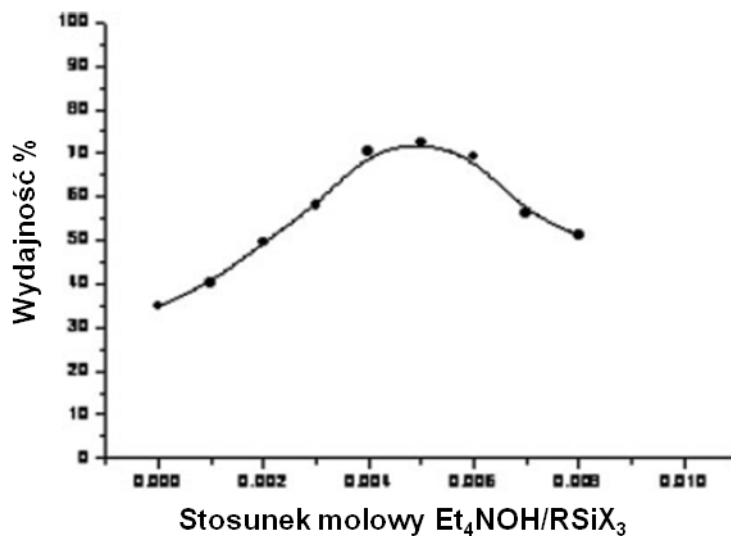
Rys.5. Zależność wydajności reakcji syntezy oktakis(cykloheksylo)oktasilseskwioksanu od stosunku molowego HCl/XSiY<sub>3</sub> [22].

Wzrost wydajności reakcji ze wzrostem ilości kwasu wynika ze spadku pH układu. Niskie wartości pH sprzyjają bowiem tworzeniu się produktu, jednakże po przekroczeniu pewnej wartości stężenia kwasu wartość współczynnika pH obniża się na tyle, że wpływa hamująco na przebieg reakcji hydrolizy i tworzenia się silanolu. Tłumaczy to obniżenie wydajności przy zbyt dużej ilości użytego katalizatora (kwasu). Jak wspomniano HCl jest najczęściej stosowanym katalizatorem w reakcjach hydrolitycznej kondensacji jednakże stosowane są tu także H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, jak również kwasy metanosulfonowe czy trifluorometanosulfonowe. Istnieją również doniesienia o możliwości wykorzystania żywic jonowymiennych (typu Amberlite IRA-400 czy IR-120 Plus) np. w syntezie okta(winylo)oktasilseskwioksanów [26] lub oktawodorosilseskwioksanów [27]. Żywice tego typu mogą być stosowane jako stałe katalizatory kwasowe lub zasadowe z zależności od sposobu ich przygotowania. Zaletą stosowania tego typu katalizatorów jest możliwość ich wielokrotnego użycia w kolejnych reakcjach oraz możliwość ich regeneracji. W poniższej tabeli zamieszczono przykłady silseskwioksanów, których syntezę można prowadzić w warunkach obniżonego pH (przy użyciu katalizatorów kwasowych) [28].

Tab. 1. Zestawienie silseskwioksanów i monomerów użytych do ich syntezy na drodze hydrolytycznej kondensacji w środowisku kwaśnym [28].

RSiX <sub>3</sub>	Produkt (wydajność %)
HSiCl <sub>3</sub>	H <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (~20), H <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>15</sub> (~6)
HSiCl <sub>3</sub>	[HSiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> with n = 8,10,12,14,16,18,20
MeSiCl <sub>3</sub>	Me <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (37)
vinylSiCl <sub>3</sub>	(vinyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (20-49)
EtSiCl <sub>3</sub>	Et <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (37)
allylSiCl <sub>3</sub>	(allyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (7-13)
n-PrSiCl <sub>3</sub>	(n-Pr) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (44)
i-PrSiCl <sub>3</sub>	(i-Pr) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (17)
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (27-40)
HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	(HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (17)
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	(H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiO <sub>3/2</sub> ) <sub>8</sub> · 8HCl (30)
n-BuSiCl <sub>3</sub>	(n-Bu) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (38)
t-BuSi(OH) <sub>3</sub>	(t-Bu) <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> (25) (no acid present)
(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )SiCl <sub>3</sub>	(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> (10-20)
PhSiCl <sub>3</sub>	Ph <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (9-25)
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>	( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (19)
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>	( <i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (25)
PhCH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (31)
<i>p</i> -(ClCH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>	( <i>p</i> -ClCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (<15)
3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	(3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (22)
(hexyl)Si(OH) <sub>3</sub>	(hexyl) <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> (41) (no acid present)
(1-naphthyl)SiCl <sub>3</sub>	(1-naphthyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (11)

Użycie kwasów jako katalizatorów w reakcji hydrolytycznej kondensacji jest preferowane jednakże choćby z uwagi na reaktywność niektórych grup funkcyjnych wprowadzanych do silseskwioksanów ich użycie nie zawsze jest możliwe. Możliwe jest prowadzenie omawianego procesu również w obecności katalizatorów zasadowych. Procesy takie charakteryzują się zazwyczaj nieco dłuższymi czasami trwania reakcji oraz mniejszą selektywnością produktu (tendencja do tworzenia oligomerów o różnych strukturach). Przykładem procesu prowadzonego w obecności zasady może być synteza oktakis(3-aminopropyl)oktasilseskwioksanu prowadzona w obecności wodorotlenku tetraetyloamoniowego [23]. Użycie HCl jako katalizatora w tym przypadku prowadziłoby do powstania chlorowodoru produktu zamiast oczekiwanego silseskwioksanu. Podobnie jak w przypadku użycia jako katalizatora HCl również tu zmiana stężenia zasady wpływa na zmianę wydajności reakcji z podobną tendencją do osiągnięcia maksimum przy określonym stosunku Et<sub>4</sub>NOH/RSiX<sub>3</sub>, co przedstawia Rys. 6.



Rys.6. Zależność wydajności reakcji syntezy oktasilseskwioksanu od stosunku molowego  $\text{Et}_4\text{NOH}/\text{RSiX}_3$  [23].

Podwyższenie pH powyżej pewnej wartości wpływa niekorzystnie na wydajność reakcji na skutek utrudnienia tworzenia się wiązań Si–O–Si. Zamiast wodorotlenku tetraetyloamoniowego użyć można również fluorku tetrabutylamoniowego lub wody amoniakalnej. W tabeli 2 zamieszczono przykłady silseskwioksanów, których syntezę można prowadzić w warunkach podwyższonego pH (przy użyciu katalizatorów zasadowych) [28].

Innymi katalizatorami lub kokatalizatorami używanymi w reakcjach kondensacji prowadzących do otrzymania silseskwioksanów może być  $\text{FeCl}_3$  (używany w procesie syntezy okta(wodoro)oktasilseskwioksanu metodą zaproponowaną przez Agaskara),  $\text{PtCl}_4$  [29] lub  $\text{PtO}_2$  a także związki cyny, które są znanymi katalizatorami procesów kondensacji.

Tab. 2. Zestawienie silseskwioksanów i monomerów użytych do ich syntezy na drodze kondensacji hydrolytycznej w środowisku alkalicznym [28].

RSiX <sub>3</sub>	Produkt (wydajność %)
[MeSiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub>	Me <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (69), Me <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>15</sub> (7), Me <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>18</sub> (17)
[(vinyl)SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> or (vinyl)Si(OMe) <sub>3</sub>	(vinyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (4), (vinyl) <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>15</sub> (34), D <sub>2d</sub> -(vinyl) <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>18</sub> (52), (vinyl) <sub>14</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>21</sub> (10)
[XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> with X = Cl, Br, I, SCN, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	[XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>8</sub> (18-88), [XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>10</sub> (12-60), [XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>12</sub> (0-26)
[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> with m = 1-9	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>8</sub> (82-96), [CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>10</sub> (4-18), [CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> SiO <sub>3/2</sub> ] <sub>12</sub> (0-4)
[PhSiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> or PhSi(OMe) <sub>3</sub>	Ph <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (74-100)
[PhSiO <sub>3/2</sub> ] <sub>n</sub> or PhSi(OMe) <sub>3</sub>	Ph <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>18</sub> (50-100)
(1-naphthyl)Si(OMe) <sub>3</sub>	(1-naphthyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (52)
(2-thienyl)Si(OMe) <sub>3</sub>	(2-thienyl) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (13)
o-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	(o-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (90)

We wszystkich opisanych powyżej przypadkach proces hydrolytycznej kondensacji, niezależnie od warunków, prowadzono bez izolacji produktu pośredniego jakim jest silanotriol powstający na skutek hydrolizy chloro lub alkoksylanów. Najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące syntezy POSS z grupami 3-chloropropylowymi wskazują na możliwość prowadzenia syntezy tego typu związków dwuetapowo.[30] W pierwszym etapie otrzymywany jest z wysoką wydajnością 3-chloropropylsilanotriol w procesie hydrolizy 3-chloropropylotrimetoksylanu w środowisku kwaśnym, z zastosowaniem jako rozpuszczalnika mieszaniny wody i metanolu. Następnie otrzymany silanotriol poddawany jest kondensacji w obecności fluorku tetrabutylamonowego jako katalizatora. Proces kondensacji prowadzono w chloroformie, w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po usunięciu katalizatora otrzymano produkt z wydajnością niemal 60% w postaci mieszaniny związków T<sub>8</sub>, T<sub>10</sub> i T<sub>12</sub> ze znaczną przewagą frakcji T<sub>8</sub>. Autorzy przedstawiają także metodę syntezy 3-chloropropylsilseskwioksanów prowadzoną bez izolacji produktu pośredniego, na drodze polikondensacji kwasowo zasadowej. W tym przypadku wydajność syntezy produktu sięgała 88% a w produkcie obserwowano przewagę frakcji T<sub>10</sub>.

### 1.2.2. Substytucja nukleofilowa.

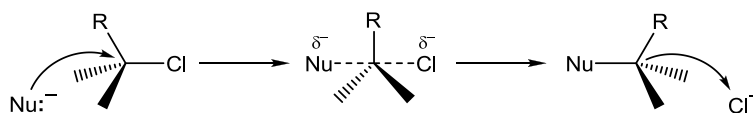
Jak wspomniano wcześniej organofunkcyjne silseskwioksany o strukturze klatkowej w postaci oktameru, potocznie oznaczane jako  $T_8$  otrzymywać można na drodze hydrolizy i kondensacji odpowiednich organofunkcyjnych pochodnych trichloro lub trialkoksylianów. Jednakże tylko niewielka część obecnie znanych związków o takiej strukturze otrzymywana jest w ten sposób. Znakomita większość natomiast otrzymywana jest w wyniku chemicznej modyfikacji jednego z kilku typów silseskwioksanów posiadających grupy reaktywne. Na największą uwagę z punktu widzenia potencjalnych możliwości syntezy nowych POSS oraz zastosowań bezpośrednich zasługują:  $T_8H_8$ ,  $T_8Ph_8$ ,  $T_8[CH=CH_2]_8$ ,  $T_8[ONMe_4]_8$ ,  $T_8[OSiMe_2H]_8$ ,  $T_8[OSiMe_2CH=CH_2]_8$ , oraz  $T_8[(CH_2)_3NH_2]_8$  [31].

Inną grupę funkcjonalizowanych POSS mogących stanowić alternatywę dla tych już wymienionych tworzą halogenopochodne silseskwioksanów o ogólnym wzorze  $[(CH_2)_nX]_8T_8$ , gdzie  $n = 1$  do  $8$ , a  $X = Cl, Br$  lub  $I$ . Związki tego typu mogą ulegać funkcjonalizacji na przykład na drodze reakcji substytucji nukleofilowej atomu halogenu wieloma pochodnymi organicznymi w sposób analogiczny do znanego dla halogenków alkilowych. Mimo, że liczba publikacji naukowych poświęconych modyfikacji halogenopochodnych silseskwioksanów na drodze substytucji jest nieporównywalnie mniejsza w stosunku do np. liczby publikacji poświęconych procesowi hydrosililowania wodorosilseskwioksanami, przegląd dostępnych zasobów bibliograficznych pozwala sądzić, że proces substytucji nukleofilowej może stanowić ważne uzupełnienie dla procesu hydrosililowania a halogenopochodne silseskwioksanów stanowią równie ważną grupę związków obok wspomnianych wcześniej.

#### 1.2.2.1. Mechanizmy reakcji substytucji nukleofilowej.

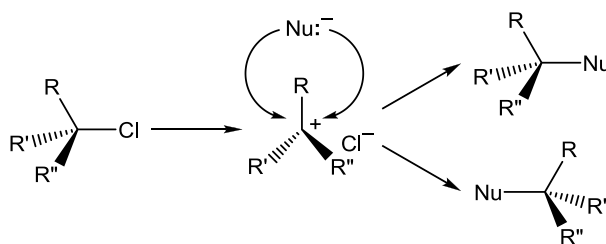
Substytucja nukleofilowa to reakcja czynnika nukleofilowego ze związkiem organicznym zawierającym łatwo odchodzącą, elektroujemną grupę (np. halogen) w wyniku, której następuje podstawienie atomu halogenu nukleofilem. Nukleofilami są atomy lub grupy atomów obdarzone ładunkiem ujemnym lub dysponujące wolną parą elektronów; wykazujące powinowactwo do dodatnio naładowanego atomu węgla w halogenoalkanie. Do czynników nukleofilowych zaliczyć możemy cząsteczki, w których atomy piątej lub szóstej grupy układu okresowego posiadają wolne pary elektronów, takie jak np.: aminy, fosfiny, alkohole, etery i merkaptany, jony ujemne,

np.:  $X^-$ ,  $OH^-$ ,  $RO^-$ ,  $S^{2-}$ , karboaniony a także cząsteczki, w których orbitale cząsteczkowe typu  $\pi$  tworzą wiązanie wielokrotne pomiędzy atomami węgla np.: alkeny, alkiny, węglowodory aromatyczne. Kinetyka reakcji substytucji nukleofilowej zależy zarówno od warunków reakcji (rodzaj rozpuszczalnika i stężenie reagentów), jak i od właściwości czynnika nukleofilowego oraz budowy reagenta organicznego (jego rzędowość) i rodzaju grupy opuszczającej. Względną reaktywność grup odchodzących w reakcjach substytucji nukleofilowej przedstawia następujący szereg  $NH_2^- < RO^- < HO^- < AcO^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^- < TosO^-$ . Reakcje substytucji nukleofilowej ( $S_N$ ) podzielić można na te biegnące zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej ( $S_N2$ ) i jednocząsteczkowej ( $S_N1$ ). Zgodnie z mechanizmami  $S_N2$  reakcja zachodzi jednoetapowo w wyniku zderzenia obu reagentów z wytworzeniem kompleksu aktywnego, który rozpada się z wytworzeniem produktów. Jej szybkość zależy więc od stężenia obydwu substratów. Jest to reakcja II rzędu.



Z uwagi na to, że atak nukleofila następuje ze strony przeciwnej w stosunku do grupy opuszczającej, powstały produkt ulega zawsze inwersji. Różnice między szybkościami reakcji biegnących zgodnie z tym mechanizmem wywołane są głównie przez czynniki sferyczne (objętość podstawników) a nie elektronowe (zdolnością do przyjmowania lub oddawania elektronów). Zależność szybkość reakcji biegnącej zgodnie z mechanizmem  $S_N2$  od rzędowości atomu węgla w grupie organicznej przedstawia szereg:  $CH_3Cl > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ .

W myśl mechanizmu  $S_N1$  reakcja zachodzi dwuetapowo z wytworzeniem karbokationu, który w kolejnym etapie ulega atakowi czynnika nukleofilowego. Etapem limitującym jest w tym przypadku etap pierwszy i jest to reakcja I rzędu – jej prędkość zależy od stężenia tylko jednego reagenta.

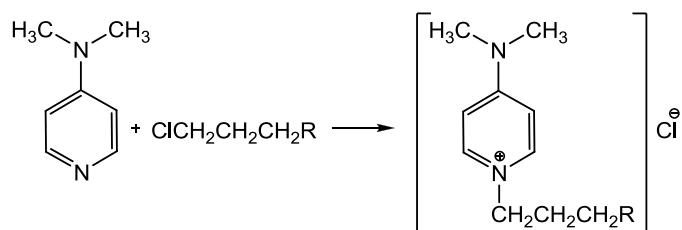


Atak czynnika nukleofilowego na powstały w pierwszym etapie płaski karbokation może nastąpić z obu stron w efekcie czego produktem reakcji biegnącej zgodnie z

mechanizmem  $S_N1$  jest mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów. Różnice między szybkościami reakcji biegnących zgodnie z tym mechanizmem wywołane są głównie przez czynniki elektronowe (zdolnością do przyjmowania lub oddawania elektronów) a względy steryczne mają tu mniejsze znaczenie. Zależność szybkości reakcji biegnącej zgodnie z mechanizmem  $S_N1$  od rzędowości atomu węgla w grupie organicznej przedstawia szereg:  $CH_3Cl < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ . Na podstawie powyższych stwierdzeń można powiedzieć, że halogenki pierwszorzędowe reagują zgodnie z mechanizmem  $S_N2$  a trzeciorzędowe zgodnie z  $S_N1$ . Dla halogenków alkilowych drugorzędowych mamy do czynienia z mechanizmem mieszanym.

Jak wspomniano powyżej na przebieg procesu substytucji nukleofilowej znaczny wpływ ma także rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. W przypadku mechanizmu  $S_N2$  reakcję utrudniają rozpuszczalniki protyczne, posiadające ruchliwe protony, np. woda, alkohole czy aminy. Solwatuja one cząsteczki nukleofila, utrudniając tym samym zbliżenie się do miejsca reaktywnego w cząsteczce R-X. Nukleofil solwatowany przez cząsteczki protycznego rozpuszczalnika jest nie tylko mniej aktywny, ale i większy, przez co trudniej mu podejść do drugiego reagenta. Natomiast polarne rozpuszczalniki aprotyczne ułatwiają reakcje  $S_N2$ . Solwatuja one kation, a nie anion (nukleofil), przez co jest on bardziej ruchliwy, ma mniejsze rozmiary przez co centrum aktywne cząsteczki organicznej jest dla niego łatwiej dostępne. Do rozpuszczalników aprotycznych należą między innymi: acetonitryl ( $CH_3CN$ ), dimetyloformamid [ $(CH_3)_2NCHO$ , DMF], sulfotlenek dimetylowy [ $(CH_3)_2SO$ , DMSO] czy heksametylofosfortriamid [ $(CH_3)_2N_3PO$ , HMPA}. W przypadku mechanizmu  $S_N1$  rozpuszczalnik może ułatwiać dysocjację halogenku alkilowego i stabilizować karbokation. Wpływa więc na pierwszy etap reakcji, tj. stan przejściowy tego etapu. Rozpuszczalniki polarne, przede wszystkim protyczne solwatuja jony sprzyjają reakcjom  $S_N1$ . Do tego typu rozpuszczalników należą alkohole, kwas mrówkowy i woda. Najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem dla  $S_N1$  jest woda, jednak wiele substratów organicznych nie rozpuszcza się w niej. Dodatek rozpuszczalników organicznych ułatwia rozpuszczanie reagentów organicznych, ale zwykle obniża szybkość reakcji. W tego typu przypadkach często stosowane są także katalizatory przeniesienia międzyfazowego np. etery koronowe. Innym zabiegiem mającym na celu ułatwienie procesu jest stosowanie dodatku jodku potasu obok właściwego czynnika nukleofilowego w reakcjach typu  $S_N2$  chlorków alkilowych. Powoduje to wymianę atomu chloru na aktywniejszy (będący lepszą grupą opuszczającą) atom jodu. Rolę

katalizatora w procesach  $S_N2$  pełni także dimetyloamino pirydyna (DMAP). Podobnie jak inne aminy ma on właściwości nukleofilowe i łatwo reaguje z halogenkami alkilów z wytworzeniem czwartorzędowych soli amoniowych. Aktywacja DMAP-u jako katalizatora polega na wytworzeniu rzeczywistego czynnika katalizującego jakim jest chlorek 1-(3-trialkoksylipropylo)-4-dimetyloaminopirydyny.



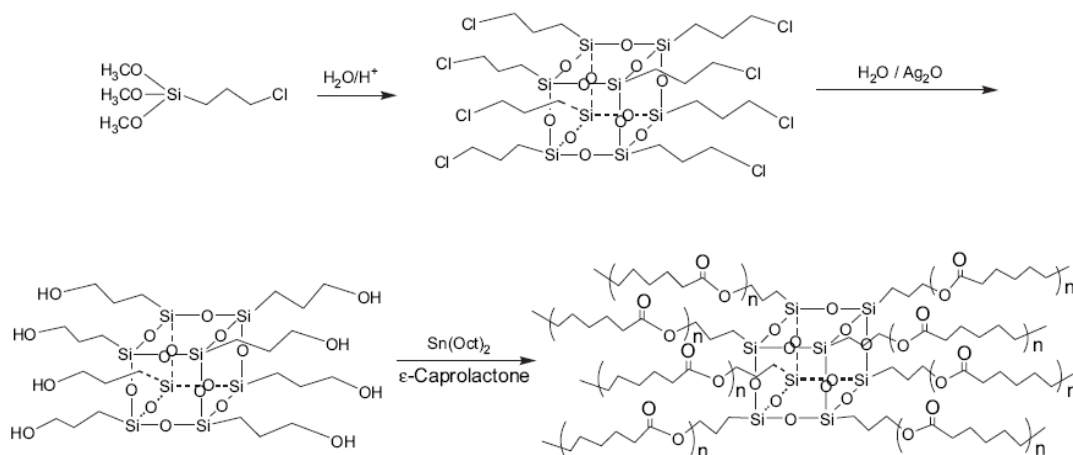
### 1.2.2.2. Przykłady funkcjonalizacji POSS na drodze substytucji nukleofilowej.

W poniższym rozdziale przedstawiono przegląd danych bibliograficznych prezentujących zakres badań dotyczących syntezy funkcjonalizowanych POSS w oparciu o proces substytucji nukleofilowej atomu halogenu w halogenoalkilo silseskwioksanach.

Jednym z obszerniejszych opracowań dotyczących substytucji nukleofilowej atomu chloru w oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanie jest praca Dittmara i jego współpracowników z 1995 roku [32] zawierająca opis syntezy POSS otrzymanych w reakcji pochodnej chloropropylowej z NaI, KSCN,  $\text{KPh}_2$ ,  $\text{NaSCH}_3$ . Publikacja zawiera szczegółowe opisy syntezy pochodnych POSS z grupami:  $-\text{I}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{PPh}_2$  oraz  $-\text{SCH}_3$  prowadzone w różnych rozpuszczalnikach (aceton, THF, toluen) oraz z wykorzystaniem katalizatorów (np. eter koronowy, DMAP). Publikacja stanowi również bogate źródło porównawczych danych spektroskopowych ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, IR oraz UV) tych oraz innych pochodnych otrzymanych na drodze kondensacji i hydrosililowania. Ponadto autorzy zamieścili w niej dane dotyczące struktury krystalograficznej oktakis(3-jodopropylo)oktasilseskwioksanu. Należy podkreślić, że wszystkie pochodne zawierające grupy:  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{PPh}_2$  oraz  $-\text{SCH}_3$  otrzymano z wykorzystaniem jako wyjściowej pochodnej jodopropylowej. Pochodną mono difenylofosfinową silseskwioksanu, stosując preparatykę przedstawioną przez Dittmara, otrzymali również Benedikt, Hendan i Marsmann w swojej pracy poświęconej wykorzystaniu silseskwioksanów jako modeli katalizatorów naniesionych na powierzchnie krzemionki [33]. Otrzymany na drodze substytucji nukleofilowej [3-(difenylfosfino)propylo]-heptapropylo-oktasilseskwioksan wykorzystany został z powodzeniem jako substrat w

reakcji z kompleksami rodu:  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  oraz platyny  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  w celu otrzymania modeli kompleksów immobilizowanych na powierzchni krzemionki.

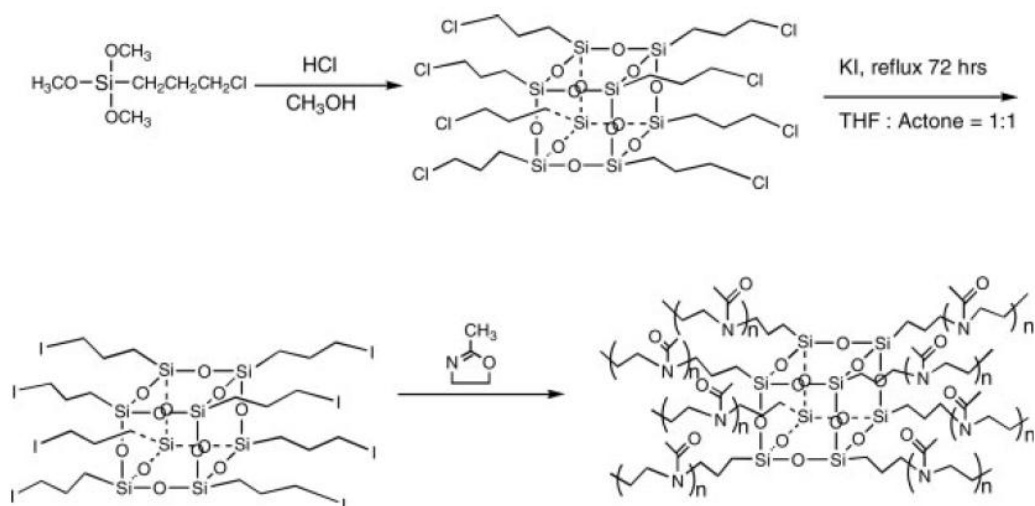
Innym przykładem wykorzystania reaktywności grupy chloropropylowej może być synteza oktasilseskwioksanu zawierającego osiem grup hydroksylowych w obecności  $\text{Ag}_2\text{O}$  zgodnie z poniższym schematem a następnie wykorzystanie otrzymanego produktu w polimeryzacji z otwarciem pierścienia z kaprolaktonem w obecności oktonianu cyny II jako katalizatora [34].



Rys. 7. Synteza oktakis(3-hydroksypropylo)oktasilseskwioksanu [34].

Cząsteczka POSS stanowi w tym przypadku rodzaj rusztowania dla polimeru o strukturze gwiazdy. Alternatywną metodę otrzymywania oktakis(3-hydroksypropylo)oktasilseskwioksanu przedstawił w swojej pracy F. J. Feher i jego współpracownicy. Podobnie jak w innych opisywanych przypadkach pierwszym etapem syntezy była transformacja oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu w formę jodo, następnie reakcja z  $\text{AgNO}_3$  w celu uzyskania pochodnej azotanowej i jej ostateczny rozkład do oktakis(3-hydroksypropylo)oktasilseskwioksanu na katalizatorze palladowym (10% Pd/C) w obecności wodoru pod ciśnieniem 800 psig [35]. Prezentowana metoda pozwala na otrzymywanie końcowego produktu w postaci wosku z wydajności do 85%.

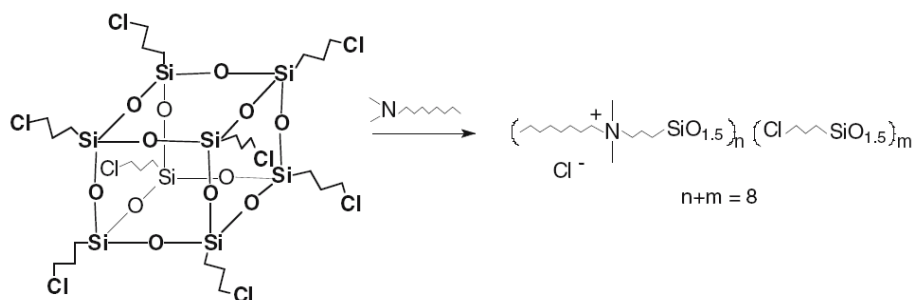
Polimery gwiazdziste z rdzeniami silseskwioksanowymi o strukturze analogicznej do przedstawionej na powyższym rysunku (Rys. 7.) otrzymali Y. Chujo [36] oraz S. Zheng [37] stosując zamiast kaprolaktonu 2-metylo-2-oksazolinę. Na proces syntezy polimeru składały się dwa etapy. Pierwszy z nich to wymiana atomu chloru na atom jodu a następnie reakcja oktakis(3-jodopropylo)oktasilseskwioksanu z 2-metylo-2-oksazoliną i polimeryzacja z otwarciem pierścienia. Przebieg procesu przedstawia poniższy schemat.



Rys. 8. Funkcjonalizacja halogenopochodnych POSS 2-metylo-2-oksazoliną [37].

Y. Chujo w swojej pracy przedstawia ponadto syntezę oktakis(3-tosylopropylo)oktasilseskwioksanu z oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu i p-toluenosulfonianu srebra. Produkt ten również został wykorzystany jako inicjator polimeryzacji w syntezie materiałów hybrydowych o strukturze gwiazdy.

Kolejnym przykładem wykorzystania reaktywności oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu jest użycie go, jako materiału wyjściowego w reakcji czwartorzędowania z dimetylo-n-oktyloaminą w celu uzyskania materiału o właściwościach bakteriobójczych [38]. Przebieg reakcji przedstawiono na poniższym schemacie.

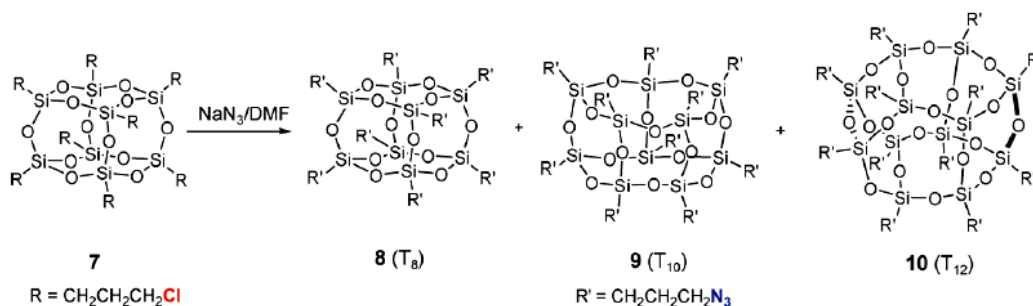


Rys. 9. Reakcja 3-chloropropylowej pochodnej POSS z dimetylo-n-oktyloaminą [38].

Autorzy przedstawiają wpływ parametrów takich jak czas prowadzenia reakcji, ilość i rodzaj rozpuszczalnika oraz stosunek molowy dimetylo-n-oktyloaminy na wydajność reakcji i stopień podstawienia silseskwioksanu. Wykonane przez autorów późniejsze badania aplikacyjne uzyskanych związków, jako wodnych roztworów dowiodły ich

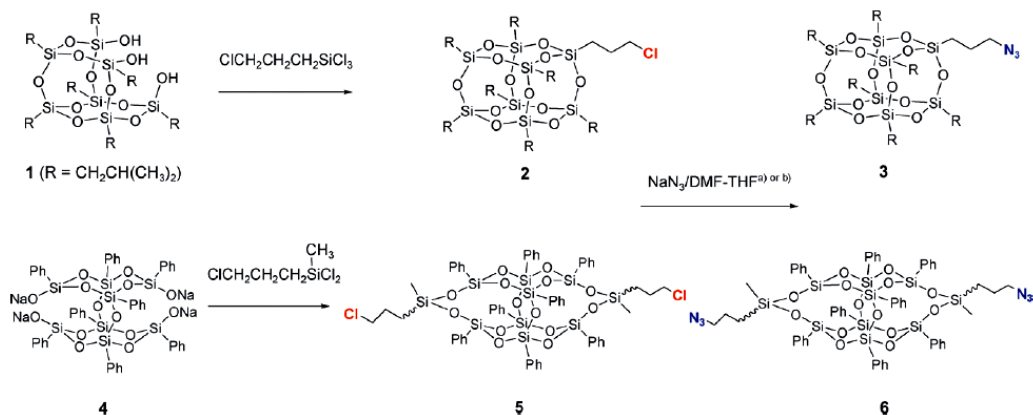
biologicznej aktywności w stosunku do mikroorganizmów wyraźnie wpływając na zahamowanie ich rozwoju.

Oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan został także wykorzystany, jako materiał wyjściowy w syntezie POSS zawierających grupy azydkowe [39]. Reakcję prowadzono oparciu o metodykę typową dla procesów substytucji nukleofilowej. Jako czynnika nukleofilowego użyto azydku sodu a jako rozpuszczalnika, typowego dla mechanizmu  $S_N2$  polarnego i aprotycznego DMF. W procesie nie zastosowano żadnego katalizatora. Mimo prowadzenia procesu w relatywnie łagodnych warunkach (60°C, 16 godz.) otrzymano mieszaninę produktów zróżnicowanych pod względem struktury rdzenia POSS. Jest to wynikiem degradacji wiązań Si-O-Si rdzenia wyjściowego  $T_8$  w obecności silnie nukleofilowego czynnika, jakim jest jon  $N_3^-$  i jego następczej rekombinacji do struktur  $T_{10}$ ,  $T_{12}$ .



Rys. 10. Reakcja 3-chloropropylowej pochodnej POSS z azydkiem sodu [39].

W tej samej publikacji Kawakami przedstawia także syntezę oktasilseskwioksanów zawierających jedną i dwie grupy azydkowe w cząsteczce POSS i odpowiednio siedem grup izobutyloowych lub sześć fenyloowych. Również w tym przypadku źródłem jonów  $N_3^-$  był azydek sodu. Reakcje prowadzono w mieszaninie DMF i THF jako rozpuszczalniku w porównywalnym czasie i temperaturze.



Rys. 11. Mono i dipodstawione azydkowe pochodne POSS otrzymywane na drodze substytucji nukleofilowej.

Znamienne jest, że w przypadku syntezy pochodnych mono i diazydkowych nie zaobserwowano degradacji rdzenia POSS. Jest to najprawdopodobniej rezultatem mniejszego stężenia jonów azydkowych w mieszaninie reakcyjnej wynoszącego odpowiednio 3 mole na mol POSS w przypadku mono pochodnej i 6 moli na mol POSS dla pochodnej dipodstawionej. W przypadku syntezy oktakis(3-azydopropylo)oktasilseskwioksanu stosunek ten wynosił aż 12 moli na mol POSS.

W rozdziale tym pominięto publikacje dotyczące syntezy POSS w oparciu o proces substytucji nukleofilowej, w których jako reagentów użyto pochodnych silseskwioksanów z grupami innymi niż halogenoalkilowe.

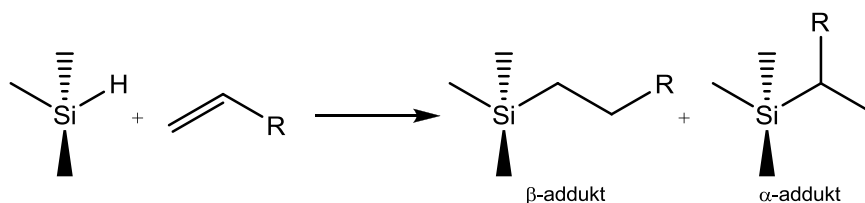
### 1.2.3. Hydrosililowanie.

Kolejną grupę związków stanowiącą znakomity materiał wyjściowy do syntezy wielu nowych pochodnych POSS stanowią wodorosilsekwioxan  $T_8H_8$  i tak zwany wodorosferokrzemian  $T_8[OSiMe_2H]_8$  różniący się w swojej budowie od typowych POSS jedynie obecnością grup dimetylosiloksylowych w narożach rdzenia. Natomiast istotną różnicą odróżniającą go od wodorosilsekwioxanu jest jego dostępność, łatwość syntezy i cena. W odróżnieniu od  $T_8H_8$  otrzymywanego z wydajnością nie przekraczającą w długotrwałym procesie syntezy 30%, sferokrzemiany można relatywnie łatwo otrzymać w procesie, którego czas trwania nie przekracza dwóch dni z wydajnością sięgającą 90% wydajności teoretycznej.

Związek ten podobnie jak wszystkie posiadające aktywny atom wodoru przyłączony do atomu krzemu ulegać może procesowi hydrosililowania. W odróżnieniu od omawianej wcześniej metody funkcjonalizacji POSS na drodze substytucji nukleofilowej hydrosililowanie jest metodą „czystsza”, nie wymagającą tak wielu zabiegów związanych z izolacją i oczyszczaniem produktu. Nie jest ona jednak pozbawiona wad i jak wszystkie inne metody jest w stosunku do nich komplementarna.

#### 1.2.3.1. Mechanizmy reakcji hydrosililowania.

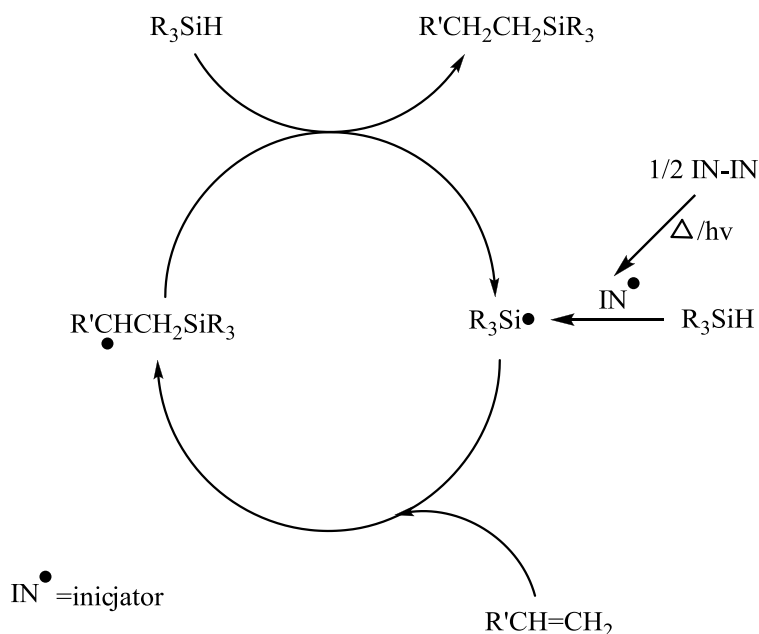
Mianem hydrosililowania określamy reakcje addycji związków krzemoorganicznych zawierających wiązanie Si–H do wiązań wielokrotnych w układzie węgiel – węgiel, węgiel – tlen, węgiel – azot, azot – tlen czy azot – azot [40]. Hydrosililowanie jest procesem katalitycznym przebiegającym w obecności kompleksów i soli metali przejściowych, zasad organicznych lub metali (według mechanizmu polarnego) lub w wyniku obecności inicjatorów w postaci wolnych rodników. Większość reakcji hydrosililowania przebiega zgodnie z regułą Farmera. Mówi ona o tym, że rodnik sililowy łączy się z tym węglem wiązania podwójnego, który związany jest z większą liczbą atomów wodoru [41] prowadząc do powstania w przewadze tzw.  $\beta$ -adduktu, co nie wyklucza powstania także pewnej ilości produktu ubocznego w postaci  $\alpha$ -adduktu zgodnie z poniższym schematem.



Z uwagi na katalityczny charakter procesu hydrosililowania dobór katalizatora, także w aspekcie struktury i rodzaju użytych substratów decyduje w zasadniczym stopniu o jego przebiegu. Na jego przebieg wpływają również warunki przeprowadzenia danej reakcji takie jak temperatura i rodzaj użytego rozpuszczalnika.

W zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora, typu substratów i warunków prowadzenia procesu hydrosililowanie może zachodzić zgodnie z mechanizmem homolitycznym w obecności wolnych rodników, na drodze katalizy nukleofilowo- elektrofilowej lub katalizy metalami przejściowymi.

W przypadku mechanizmu wolnorodnikowego inicjatorem jest rodnik siliowy wytwarzany metodami fizycznymi lub chemicznymi. Metody te polegają mogą na rozszczepieniu wiązania Si-H w wyniku oddziaływania termicznego, promieniowania nadfioletowego lub radiacji, a także na jego homolitycznym rozkładzie w łagodniejszych warunkach wobec inicjatorów wolnych rodników takich jak nadtlenki organiczne, związki azowe. Stosowane są tu także ozon, wodorki cynoorganiczne oraz  $\text{Co}(\text{CO})_4$ . Reakcję tego typu po raz pierwszy opisał Sommer w 1947 roku na przykładzie addycji trichlorosilan do 1-oktenu w obecności nadtlenku acetylu. Mechanizm wolnorodnikowego hydrosililowania z wykorzystaniem rodnika siliowego przedstawić można za pomocą poniższego schematu.



Rys. 12. Mechanizm wolnorodnikowego hydrosililowania.

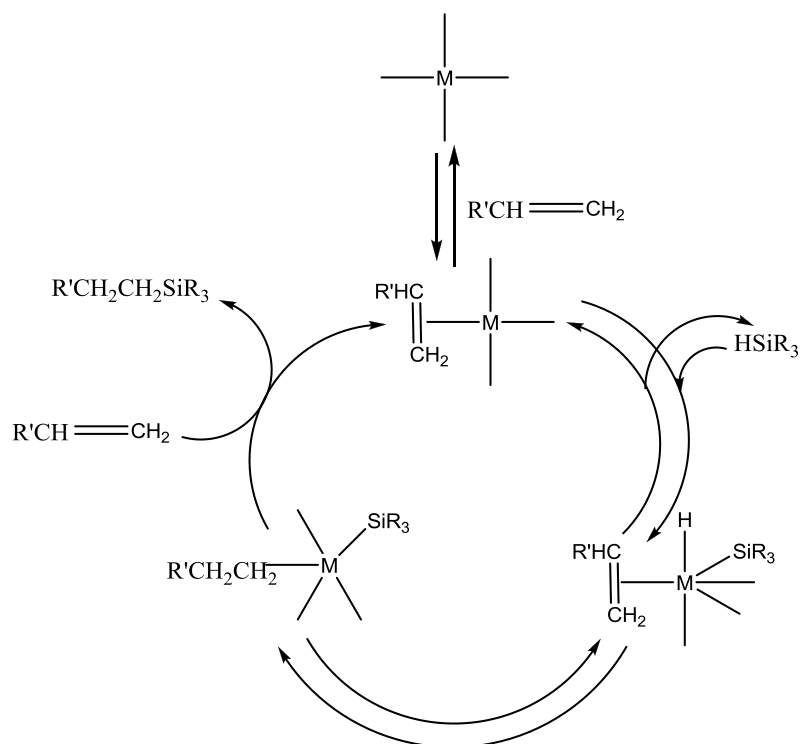
Reakcje hydrosililowania, przebiegać mogą także według mechanizmu jonowego. W rozważanym przypadku mamy do czynienia z mechanizmem polegającym na nukleofilowym ataku na atom krzemu i elektrofilowym na atom wodoru. Hydrosililowanie może przebiegać w myśl tego mechanizmu w obecności zasad organicznych takich jak trzeciorzędowe aminy, fosfiny i arsiny, jako katalizatorów. Należy zauważyć, że procesy hydrosililowania prowadzone według mechanizmu jonowego odznaczają się wyższą aktywnością i selektywnością w porównaniu z addycją wolnorodnikową oraz typową katalizą heterogeniczną. Wadą takiego sposobu prowadzenia procesu jest natomiast konieczność stosowania relatywnie wysokich temperatur oraz wysokociśnieniowych układów reakcyjnych.

Kolejną metodą przeprowadzania reakcji hydrosililowania jest homogeniczna kataliza kompleksami metali przejściowych. Jest to najpowszechniej stosowana metoda prowadzenia procesów hydrosililowania z racji jej wysokiej efektywności i relatywnie łagodnych warunków jej prowadzenia, co sprzyja możliwości jej zastosowania w syntezie wielu organicznych pochodnych krzemoorganicznych. Najistotniejszą rolę jako katalizatory w tego typu reakcjach odgrywają niskospinowe kompleksy metali przejściowych o konfiguracji  $d^7$  i  $d^8$  Pt (II), Pd (II), Co (II), Ni (II), Ir(I), Rh (II) i Ru (I) z uwagi na ich wysoką reaktywność i względną stabilność. J. L. Speier w 1957 roku jako pierwszy zastosował kwas heksachloroplatynowy w izopropanolu jako homogeniczny katalizator reakcji hydrosililowania [40]. Mimo upływu lat tzw. katalizator Speiera jest nadal często stosowanym katalizatorem procesów hydrosililowania. Obecnie w charakterze rozpuszczalników stosowane są także inne alkohole alifatyczne i aromatyczne, a także ketony, estry, etery, aldehydy i THF [40]. Aktywność tego typu katalizatorów różni się w zależności od użytego rozpuszczalnika. Zasadniczy mechanizm procesu hydrosililowania został przedstawiony przez Chalka i Harroda, dla kompleksów platyny, a później uogólniony dla wszystkich kompleksów metali przejściowych. Proces ten przebiega w następujących etapach:

- inicjacja - redukcja kompleksu metalu przejściowego (powstaje aktywny katalizator),
- koordynacja cząsteczki olefiny do centrum metalu,
- utleniająca addycja wiązania Si-H do centrum metalu prowadząca do utworzenia produktu pośredniego- etap odwracalny,

- insercja olefiny do wiązania Si–H i przegrupowanie  $\pi$ – $\sigma$  kompleksu (etap limitujący przebieg procesu hydrosililowania),
- reakcja kompleksu z nadmiarem olefiny prowadząca do eliminacji produktu hydrosililowania i zregenerowania aktywnego katalizatora,

Opisany cykl katalityczny przedstawia poniższy schemat.



Rys. 13. Mechanizm procesu hydrosililowania wg. Chalka i Harroda.

### 1.2.3.2. Kompleksy metali przejściowych jako katalizatory procesu hydrosililowania.

Spośród różnorodnych kompleksów metali katalizujących proces hydrosililowania najpowszechniej stosowane są kompleksy platyny w tym wspomniane wcześniej katalizatory typu Speiera. Alternatywą dla tego typu układów jest tzw. katalizator Karstedta opisany w 1973 roku [43] jako kompleks platyny (0) będący produktem reakcji kwasu heksachloroplatynowego z diwinylotetrametylodisiloksanem. Wysoka aktywność tego kompleksu związana jest z łatwym oderwaniem liganda diwinylosiloksanowego i wytworzeniem nienasyconego koordynacyjnie kompleksu.

Mimo dużej popularności kompleksów platyny jako katalizatorów omawianego procesu w wielu specyficznych przypadkach, zwłaszcza gdy mamy do czynienia z addycją do wiązania wielokrotnego występującego pomiędzy atomem węgla a

heteroatomem znacznie bardziej adekwatne jest zastosowanie kompleksów innych metali przejściowych.

W reakcjach hydrosililowania wiązania węgiel – tlen i węgiel – węgiel zastosowanie znajdują kompleksy rod. Zwłaszcza fosfinowe kompleksy rod odznaczają się wyjątkową efektywnością w reakcjach katalitycznego hydrosililowania ketonów i aldehydów. Zwykle używane są dwa typy kompleksów rod:  $Rh(R_3P)_3X$  gdzie  $X= Cl$ ,  $R= Ph$  (katalizator Wilkinsona) oraz  $Rh(R_3P)_2(CO)X$  gdzie  $X= H$ ,  $R= Ph$ . Efektywnymi w reakcjach hydrosililowania węglowodorów okazały się także kompleksy dwurdzeniowe  $Rh_2Y_2X_4$  gdzie  $X= Cl$ ,  $Y= C_2H_4$  lub inne olefiny a także CO [40, 44]. Do bardzo aktywnych katalizatorów procesów hydrosililowania zaliczyć należy także odkryte w zespole Profesora Marcińca siloksyłowe kompleksy rod o ogólnym wzorze  $[(dien)Rh(\mu-OSiMe_3)]_2$  gdzie dieny to cyklooktadien lub norbornadien [45]. Wykorzystanie tak aktywnych kompleksów w procesie hydrosililowania pozwala na jego prowadzenie nawet w temperaturze pokojowej [46].

Również kompleksy rutenu (0), a także rutenu (I) – (III) stosowane są jako katalizatory procesów hydrosililowania. Nieliczne przykłady zastosowań tych katalizatorów dotyczą głównie karbonylków i acetyloacetonianu, lecz również fosfinowych kompleksów rutenu, wykorzystywanych do hydrosililowania ketonów i aldehydów. Podczas reakcji hydrosililowania katalizowanej kompleksami fosfinowymi rutenu muszą być zachowane dwa warunki: brak rozpuszczalnika i obecności małych ilości tlenu [40].

Kompleksy palladu początkowo nie znalazły zastosowania jako katalizatory w procesie hydrosililowania ze względu na ich łatwość redukcji. Jednak w ostatnich latach zastosowano kompleksy fosfinowe Pd (II) i Pd (0), które były efektywnymi katalizatorami w procesach hydrosililowania alkenów, cykloalkadienów oraz dienów. Warunkiem aktywności katalitycznej kompleksów Pd (II) i Pd (0) jest zabezpieczenie ich przez odpowiednie ligandy (np. fosfiny) przed redukcją do metalicznego palladu. Procesy hydrosililowania wobec kompleksu palladu prowadzi się zarówno w rozpuszczalnikach jak i bez ich udziału. Jako rozpuszczalniki stosowane są: benzen, toluen, heksan, eter dietylowy, chloroform [40].

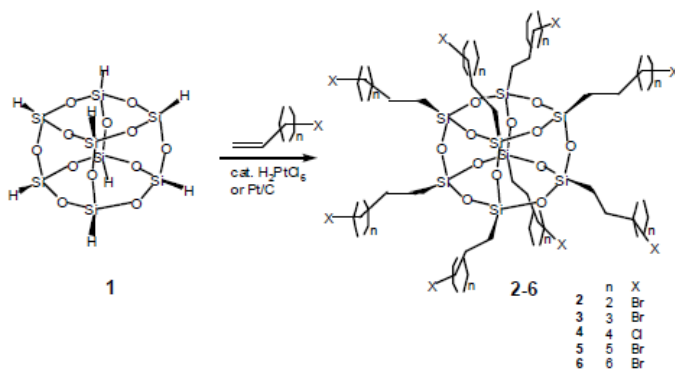
Także kompleksy niklu (II) i niklu (0) katalizują proces addycji wiązania Si–H do olefin. Możemy je podzielić na kompleksy monofosfinowe  $Ni(PR_3)_2Y_2$  (gdzie  $Y= Cl$ ,  $CO$ , a  $R=$  allil, aryl) lub  $Ni(PPh_3)_4$  oraz chelatowe  $NiCl_2(chelat)$ , gdzie chelat to dimetylo(fosfino)ferrocen (DMPF), difosfiny, diaminy. Kompleksy fosfinowe niklu

używane mogą być w procesie hydrosililowania olefin z grupami funkcyjnymi (octan winylu, akrylonitrylu, akrylanu metylu i innych).

### 1.2.3.3. Przykłady syntezy organofunkcyjnych POSS na drodze hydrosililowania.

Najprostszym przykładem wykorzystania reakcji hydrosililowania do otrzymywania funkcjonalizowanych POSS jest addycja wodorosiloksyenu do prostej olefiny np. 1-oktenu lub winylocykloheksanu. Reakcję tego typu przedstawił Dare w swoich publikacjach wykorzystując jako  $H_2PtCl_6$  w roli katalizatora i heksan jako rozpuszczalnik [47, 48]. Produkt otrzymano z wydajnością 74%. Podjęto także próbę wykorzystania katalizatora heterogenicznego w postaci metalicznej platyny osadzonej na powierzchni węgla, niestety bez powodzenia. Oczywiście z uwagi na chemiczną bierność grup oktylowych tego typu pochodna nie jest najbardziej interesująca aczkolwiek może być ona wykorzystana do modyfikacji układów polimerowych na bazie poliolefin (PE, PP), gdzie długie łańcuchy alkilowe pozytywnie wpływają na jej kompatybilność z osnową polimerową.

Znacznie bardziej interesujące z chemicznego punktu widzenia są siloksyany modyfikowane grupami halogenoalkilowymi z uwagi na ich aktywność chemiczną. Synteza tego typu związków również jest przedmiotem wspomnianych wcześniej publikacji. Typy otrzymanych pochodnych przedstawia poniższy schemat.

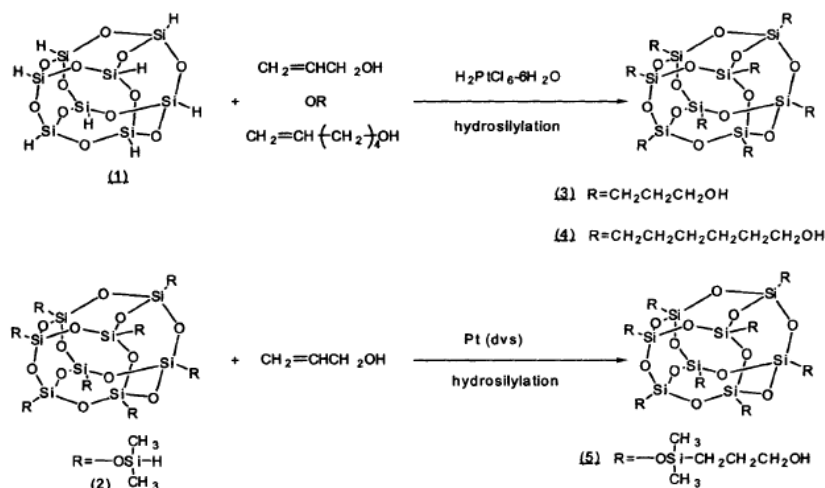


Rys. 14. Hydrosililowanie halogenoalkenów.

W odróżnieniu od syntezy wspomnianej wcześniej pochodnej oktylowej wykorzystane również w tym przypadku katalizatory ( $H_2PtCl_6$  i Pt/C) wykazywały porównywalną aktywność a produkty otrzymano z wydajnością od 70 do 99%. Analogiczną tematyką zajmował się wcześniej Provatas w swojej publikacji dotyczącej hydrosililowania bromku allilu [49]. W roli czynnika hydrosylilującego zastosowano tu obok oktawodorosiloksyenu również oktakis(wodorodimetylosiloksy)

oktasilseskwioksan. Otrzymane wydajności, mimo zastosowania podobnie jak w poprzednim przypadku  $H_2PtCl_6$  jako katalizatora, były jednak wyraźnie niższe od tych prezentowanych przez Dare i wynosiły około 50%. Mogło być to związane użyciem innych rozpuszczalników dla tych reakcji (THF i eter dietylowy). Równie niskie wydajności (48%) w przypadku hydrosililowania 4-chloro-1-butenu oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem w obecności  $H_2PtCl_6$  jako katalizatora i eteru dietylowego otrzymał Carmo mimo czasu prowadzenia procesu wynoszącego 36 godzin [50].

Przykładem innych równie istotnych, z punktu widzenia możliwości ich dalszego praktycznego zastosowania, funkcjonalizowanych POSS otrzymywanych na drodze hydrosililowania są ich pochodne z grupami hydroksylowymi. Syntezę tego typu pochodnych prowadził między innymi Bassindale stosując kwas heksachloroplatynowy jako katalizator procesu hydrosililowania alkoholu allilowego wodorosilseskwioksanem [49]. Związek udało się otrzymać z wysoką wydajnością z zastrzeżeniem konieczności prowadzenia procesu w temperaturze poniżej  $90^\circ C$  w celu uniknięcia ubocznej reakcji kondensacji grup hydroksylowych alkoholu z wiązaniem Si-H. Analogiczną syntezę opisują Kim, Inakura i Chujo rozszerzając zakres pracy o hydrosililowanie wyższych alkoholi [50]. W tym przypadku reakcje prowadzono w środowisku 1,2-dichloroetanu i w obecności  $H_2PtCl_6$  jako katalizatora. W przypadku hydrosililowania alkoholu allilowego prowadzonego w czasie 48 godzin otrzymano produkt z wydajnością 60%, natomiast pochodną oktakis(6-hydroksyheksylo)oktasilseskwioksanu otrzymano z wydajnością 49% w analogicznych warunkach prowadzenia reakcji. W tej samej publikacji autorzy wspominają o syntezie oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu w oparciu o reakcję hydrosililowania prowadzoną w obecności katalizatora Karstedta lecz brak jakichkolwiek dalszych informacji na temat warunków prowadzenia procesu.



Rys. 15. Synteza hydroksyalkilowych pochodnych POSS [52].

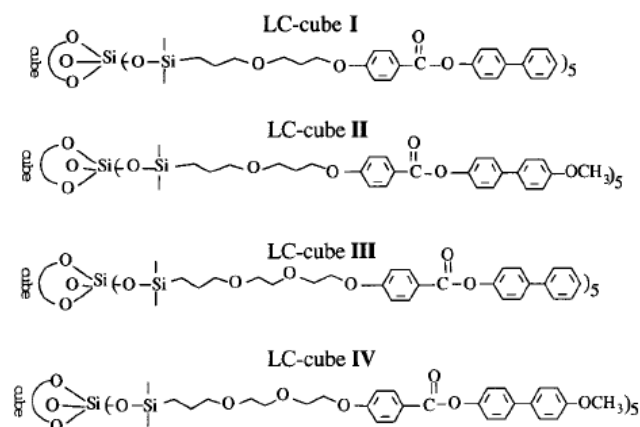
Tematyce hydrosililowania nienasyconych alkoholi oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem poświęcona jest także w głównej mierze praca Zhanga i Laine [52]. Hydrosililowaniu poddano alkohol allilowy, alkohol propargilowy oraz 2-alliloksyetanol stosując identyczne warunki reakcji. Wykorzystano w tym przypadku katalizator Karstedta oraz toluen jako rozpuszczalnik. Podczas gdy hydrosililowanie alkoholu allilowego oraz 2-alliloksyetanolu były procesami egzotermicznymi hydrosililowanie alkoholu propargilowego wymagało przedłużenia czasu prowadzenia reakcji oraz dodatkowego ogrzania. Wydajności reakcji zamykały się w zakresie od 85 do 87%. Wagę omawianej publikacji podnosi fakt, że jest ona jedną z niewielu omawiającą także wpływ zastosowanego katalizatora oraz jego ilości na przebieg procesu i rodzaj powstających produktów ubocznych. Autorzy wskazują na zależność, z której wynika jednoznacznie, że selektywność procesu hydrosililowania alkoholu allilowego i innych alkoholi wzrasta ze wzrostem stężenia katalizatora. W publikacji wykazano także, że spośród użytych katalizatorów platynowych ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $[\text{Pt}(\text{dcp})]$  i  $[\text{Pt}(\text{dvs})]$ ) najbardziej selektywnym okazał się katalizator Karstedta.

Kolejną ważną grupą funkcjonalizowanych POSS są ich pochodne epoksydowe. Otrzymywanie oktakis(3-glicydoksypropylo)oktasilseskwioksanu przedstawił Liu w publikacji na temat nanokompozytów epoksydowych wytwarzanych z udziałem POSS [54]. Podobnie jak w większości opisywanych przypadków jako katalizatora użyto katalizatora platynowego (Karstedt). Proces prowadzono w obecności toluenu przez 36 godzin. Produkt wyizolowano poprzez odparowanie rozpuszczalnika i nadmiaru olefiny otrzymując olej. Niestety autorzy nie zamieścili informacji na temat wydajności

procesu. Otrzymany związek został w dalszej części prac wykorzystany do wytworzenia nanokompozytu z eterem diglicydylowym bisfenolu A i 4,4'-diaminodifenylometanu.

Z uwagi na małą dostępność oktaodorosilsekwioksanu i jego wysoką cenę znaczna większość analogicznych prac dotyczących badań właściwości nanokompozytów epoksydowych opiera się na epoksydowych pochodnych sferokrzemianów stosowanych w miejsce typowych związków klasy T<sub>8</sub>. Takie podejście prezentuje Choi w swoich pracach dotyczących materiałów wytwarzanych na bazie żywic epoksydowych [55, 56]. Metodyka syntez nie odbiegała od opisanej poprzednio z tą różnicą, że w miejsce katalizatora Karstedta zastosowano dicyklopentadienylowy kompleks platyny. W publikacjach nie poruszono żadnych aspektów katalitycznych dotyczących procesu hydrosililowania ograniczając się jedynie do syntezy związków. Nanokompozyt wytworzono z eteru diglicydylowego bisfenolu A i 4,4'-diaminodifenylometanu oraz otrzymanego POSS. Również Filho stosuje dicyklopentadienylowy kompleks platyny jako katalizator i toluen jako rozpuszczalnik w procesie syntezy oktakis[(3-glicydoxypropylo)dimetylosiloksy]oktasilsekwioksanu uzyskując wydajność 91% [57]. W dalszej części badań również wytworzono nanokompozyt z wykorzystaniem 4,4'-diaminodifenylometanu. W tym przypadku nie zastosowano natomiast eteru diglicydylowego bisfenolu A.

Do innych interesujących publikacji dotyczących POSS otrzymywanych w wyniku modyfikacji na drodze hydrosililowania zaliczyć należy oktakis[(izocyjanianodimetylobenzyloizopropyl)dimetylosiloksy]oktasilsekwioksan otrzymywany w wyniku addycji wodorosferokrzemianu do izocyjanianu 3-izopropenylo- $\alpha,\alpha$ -dimetylobenzylu w obecności katalizatora Karstedta w środowisku THF [58]. Otrzymany produkt posłużył do syntezy wysoko usieciowanego hybrydowego elastomeru poliuretanowego w reakcji z glikolem polietylenowym z użyciem dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora kondensacji. Przykładem wykorzystania procesu hydrosililowania do modyfikacji POSS za pomocą nieco bardziej złożonych podstawników może być publikacja C. Zhenga omawiająca syntezę różnych sferokrzemianów modyfikowanych mezogenami. Wszystkie pochodne otrzymano z użyciem dicyklopentadienylowego kompleksu platyny w środowisku THF z wydajnością od 54 do 66% [59].



Rys. 16. Struktury ciekłokrystalicznych podstawników POSS [59].

Bogatym źródłem informacji na temat syntezy organofunkcyjnych POSS na drodze hydrosililowania jest także przeglądowa publikacja autorstwa D. B. Cordes, P. D. Lickiss oraz F. Rataboul [14]. Zbiera ona informacje na temat warunków syntezy, wydajności i rodzajów możliwych podstawników.

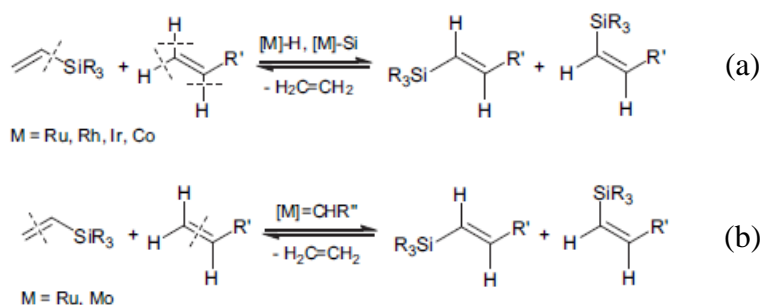
Mimo że procesy hydrosililowania, szczególnie katalizowane kompleksami metali przejściowych, stanowią bardzo wygodną i uniwersalną metodę syntezy organofunkcyjnych POSS nie są one pozbawione wad. Procesom hydrosililowania towarzyszyć mogą bowiem reakcje uboczne spowodowane wysoką aktywnością katalityczną stosowanych tu kompleksów metali przejściowych. Wspomnieć tu należy o polimeryzacji olefin mogącej zachodzić w wyniku działania układów katalitycznych oraz temperatury reakcji, możliwości uwodornienia wiązania wielokrotnego, izomeryzacji terminalnego wiązania nienasyconego, a także możliwości zajścia reakcji dehydrogenującego sililowania, czy nawet metatezy.

Tworzeniu się produktów ubocznych reakcji możemy zapobiec dobierając odpowiedni układ katalityczny i warunki prowadzenia procesu, któremu to zagadnieniu nie poświęcono uwagi w cytowanej literaturze dotyczącej syntezy POSS w oparciu o proces hydrosililowania, ograniczając się zasadniczo do stosowania jedynie dobrze znanych katalizatorów platynowych. Opracowanie nowych układów katalitycznych w aspekcie syntezy funkcjonalizowanych POSS może umożliwić otrzymywanie wielu nowych pochodnych lub wpłynąć na poprawę efektywności syntezy już znanych. Z uwagi na miejsce i typy zastosowań modyfikowanych silseskwioksanów oraz ze względów ekonomicznych istotne jest zastosowanie efektywnych katalizatorów łączących cechy katalizy homo i heterogenicznej, wysoką wydajność, łatwość izolacji katalizatora oraz możliwość jego wielokrotnego użycia.

#### 1.2.4. Inne metody funkcjonalizacji POSS.

Obok opisanych we wcześniejszych rozdziałach metod syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów w oparciu o procesy hydrosililowania i substytucji nukleofilowej istnieje szereg równie użytecznych metod funkcjonalizacji POSS wykorzystujących inne procesy katalityczne. Do najważniejszych z nich zaliczyć należy metatezę krzyżową oraz sililujące sprzężenie.

Mimo, iż oba procesy różnią się między sobą mechanizmami i typami wykorzystywanych w nich katalizatorów, należy omawiać je razem z uwagi na to, że powstające w tych procesach produkty są jednakowe. Reakcje metatezy krzyżowej zachodzą w obecności kompleksów alkilidenowych metali takich jak wolfram, molibden czy ruten jakimi są kompleksy Grubbsa czy Shrocka, natomiast w procesie sililującego sprzężenia aktywne są wodorkowe lub sililowe kompleksy rutenu, rodu, irydu czy kobaltu. Na poniższym schemacie przedstawiono uproszczone mechanizmy obu procesów [60, 61].



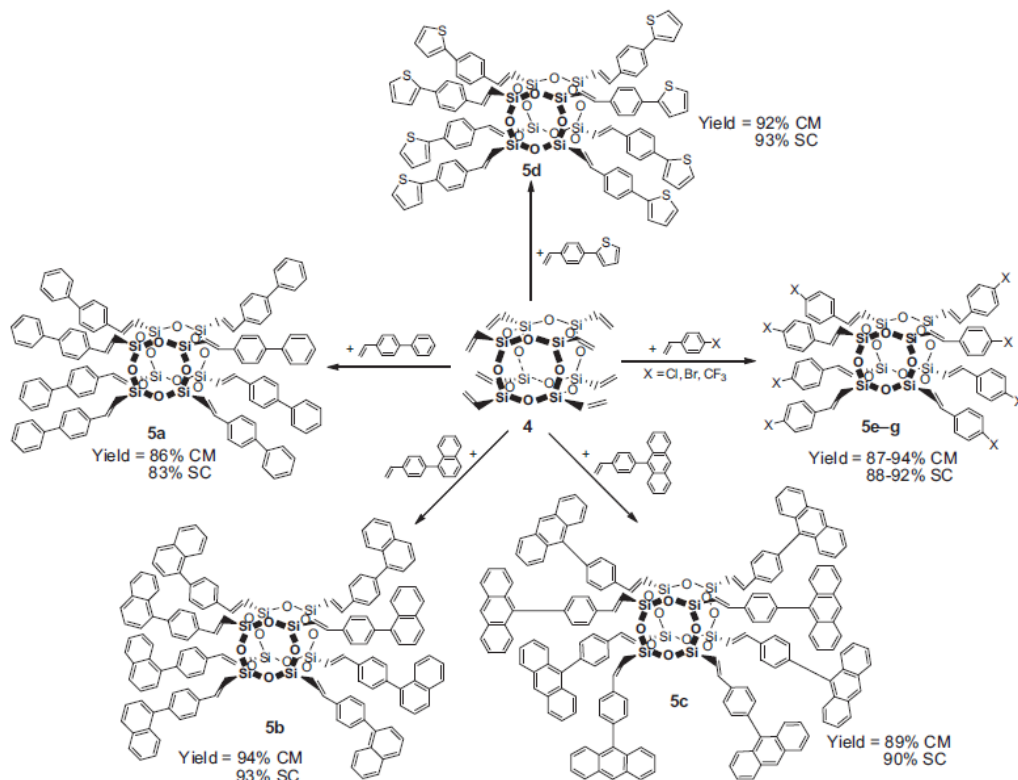
Rys. 17. Mechanizm sililującego sprzężenia (a) oraz metatezy krzyżowej (b) [62].

Materiał wyjściowy do syntezy funkcjonalizowanych POSS w oparciu o omawiane procesy stanowią winylosilseskwioksany lub sferokrzemiany [62, 63] oraz funkcyjne olefiny.

Pierwsze wyniki prac dotyczące wykorzystania metatezy krzyżowej do syntezy POSS zaprezentował F.J. Feher [65] wykorzystując jako katalizatory kompleksy Mo oraz B. Marciniak [66] w oparciu o katalizatory Grubbsa poszerzając jednocześnie zakres badań o zagadnienia związane z sililującym sprzężeniem. Wyniki najnowszych badań dotyczących tej tematyki prezentowane są w pracach B. Marciniaka, R.M. Laine czy D.J. Cole-Hamiltona [62, 64, 67-70]. Stanowią także przedmiot zgłoszeń patentowych [71, 72].

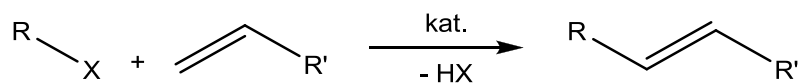
Cechą charakterystyczną otrzymywanych tą drogą POSS jest obecność wiązań nienasyconych (C=C) przy atomach krzemu co ma duży wpływ na ich właściwości i

zastosowania. Na poniższym schemacie przedstawiono przykładowe struktury związków otrzymywanych na drodze sililującego sprzężenia i metatezy.



Rys. 18. POSS otrzymywane na drodze metatezy lub sililującego sprzężenia [62].

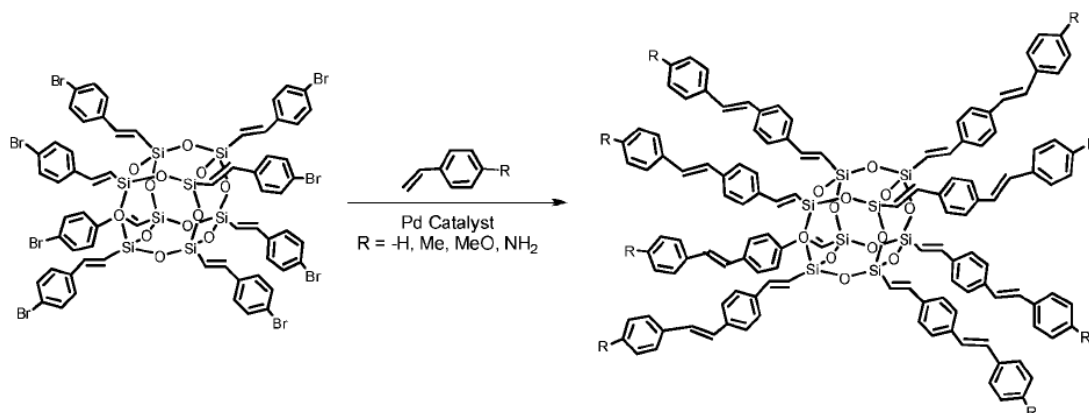
Innym przykładem wykorzystania winylosilsekwioksanów do syntezy innych pochodnych POSS są reakcje Hecka. Reakcja Hecka przebiegająca w myśl poniższego schematu jest w istocie reakcją substytucji zachodzącą typowo pomiędzy halogenkami aromatycznymi i alkenami zawierającymi przynajmniej jeden proton.



Rys. 19. Schemat reakcji Hecka.

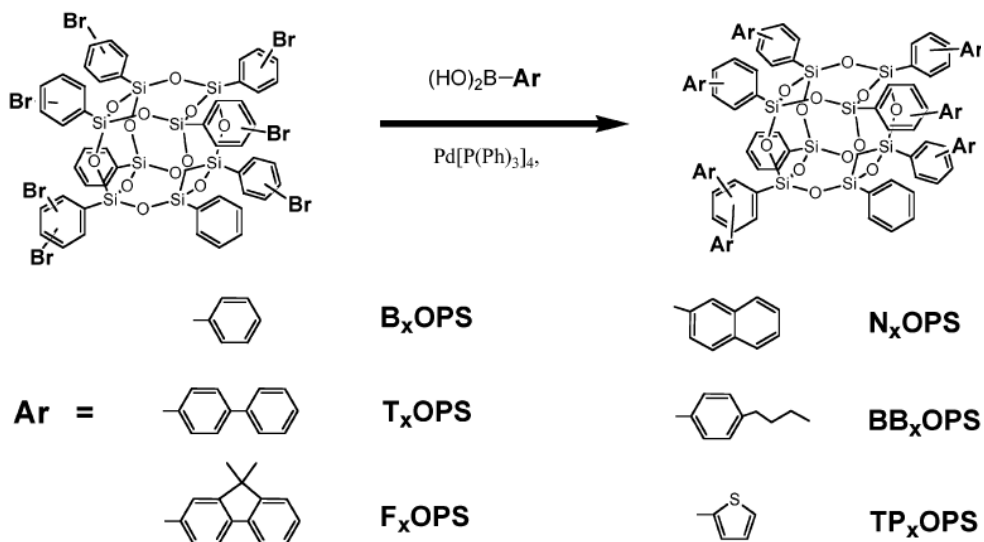
Reakcje tego typu zachodzą w środowisku alkalicznym w obecności kompleksów palladu i rodu na zerowym stopniu utlenienia. Przykładem wykorzystania tego typu reakcji do syntezy silsekwioksanów jest synteza pochodnej oktastyrylowej POSS w oparciu o oktawinylosilsekwioksan i jodobenzen opisana przez D.J. Cole-Hamiltona [68]. Proces prowadzono w obecności  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  jako promotora katalizatora w środowisku THF/ $\text{EtN}_3$ . Reakcje Hecka wykorzystał także R.M. Laine w omawianej wcześniej pracy do syntezy pochodnych POSS z rozbudowanymi podstawnikami organicznymi zawierającymi układy sprzężonych wiązań podwójnych. W tym

przypadku w przeciwieństwie do przykładu opisanego powyżej, do syntezy użyto halogenopochodnej POSS oraz funkcyjnej olefiny [67]. Przebieg reakcji przedstawia poniższy rysunek.



Rys. 20. Synteza POSS w oparciu o reakcję Hecka [67].

Bromofenyłowe pochodne POSS wykorzystywane mogą być także do syntezy związków z grupami aryłowymi. Do otrzymania całego szeregu pochodnych z podstawnikami widocznymi na poniższym rysunku wykorzystano w tym przypadku reakcję Suzuki [73].

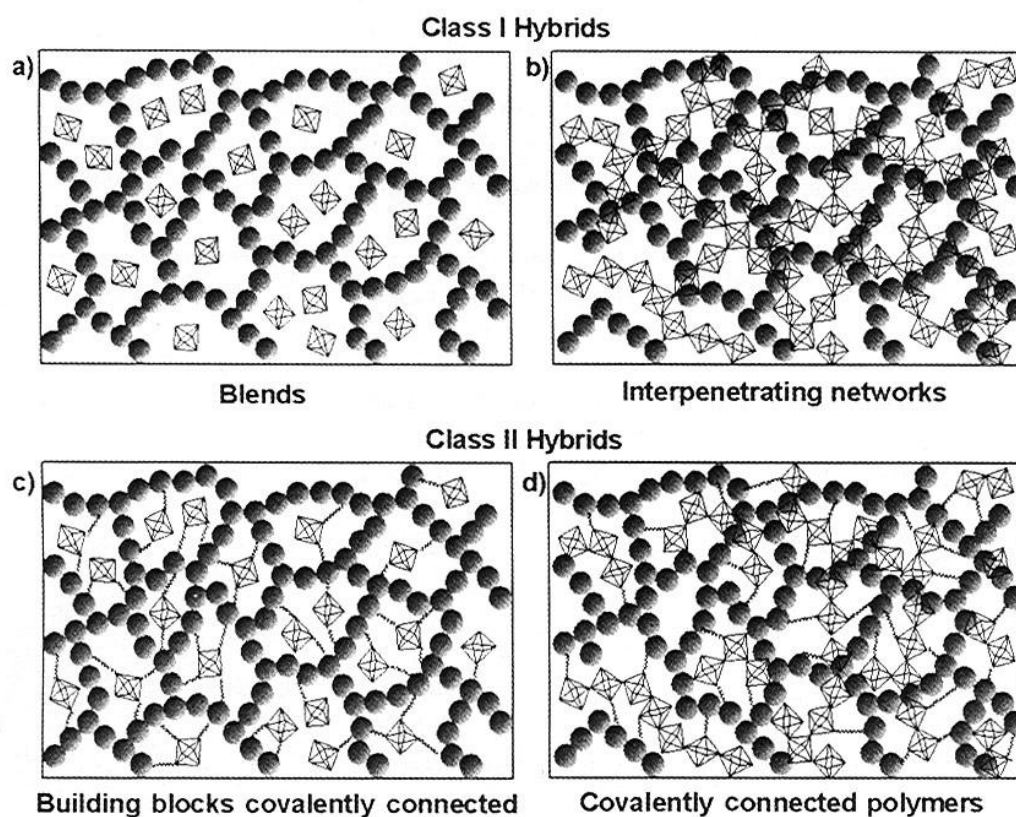


Rys. 21. Synteza POSS w oparciu o reakcję Suzuki [73].

Obok omówionych powyżej procesów istnieje szereg innych przykładów syntezy funkcjonalizowanych POSS z wykorzystaniem np. reakcji sprzęgania Sonogashiry [74-76], reakcji addycji [77-84], reakcje pochodnych kwasów karboksylowych [85-88] i wielu innych rzadziej spotykanych procesów jak czwartorzędowanie czy cykloadycja [89, 90].

### 1.3. Zastosowania POSS.

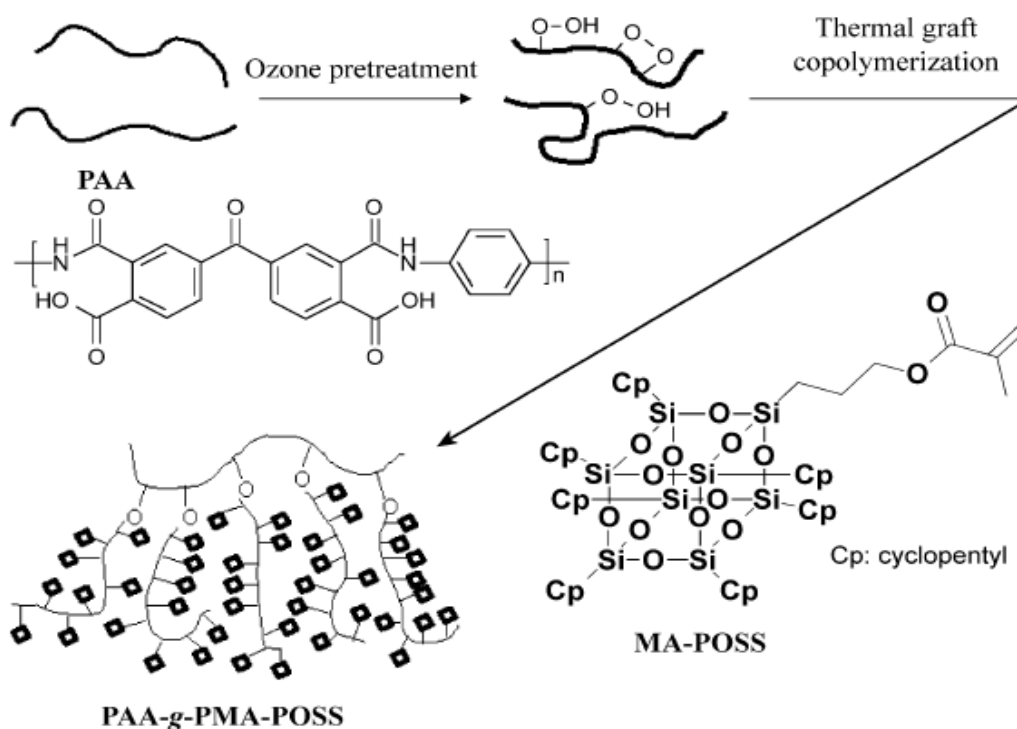
Stosując funkcjonalizowane silseskwioxany do modyfikacji polimerów mamy możliwość tworzenia wszystkich klas materiałów hybrydowych. Wynika to z dużej różnorodności grup funkcyjnych jakie mogą występować w POSS i ze związanych z tym różnych możliwości ich oddziaływania z polimerami organicznymi. Wykorzystując więc możliwość powstania słabych oddziaływań takich jak wspomniane wcześniej wiązania wodorowe lub oddziaływania van der Waalsa możemy uzyskać tzw. materiały hybrydowe klasy I, nieco podobne do materiałów polimerowych typu IPN. Materiały tego typu a dokładniej ich struktura jest nieco mniej stabilna w czasie – może ulegać pewnym fluktuacjom co pozwala na tworzenie np. materiałów przewodzących. Możemy także uzyskiwać tzw. materiały hybrydowe klasy II, czyli takie gdzie oddziaływania pomiędzy fazą typowo organiczną i nośnikiem fazy nieorganicznej, jakim jest w tym przypadku silseskwioxan, mają zdecydowanie wyższą energię (50 – 350 kJ mol<sup>-1</sup>). Są to oddziaływania o charakterze kowalencyjnym, koordynacyjnym lub jonowym. Materiały tego typu charakteryzują się większą stabilnością struktury [91].



Rys. 22. Typy materiałów hybrydowych możliwych do uzyskania z wykorzystaniem POSS.

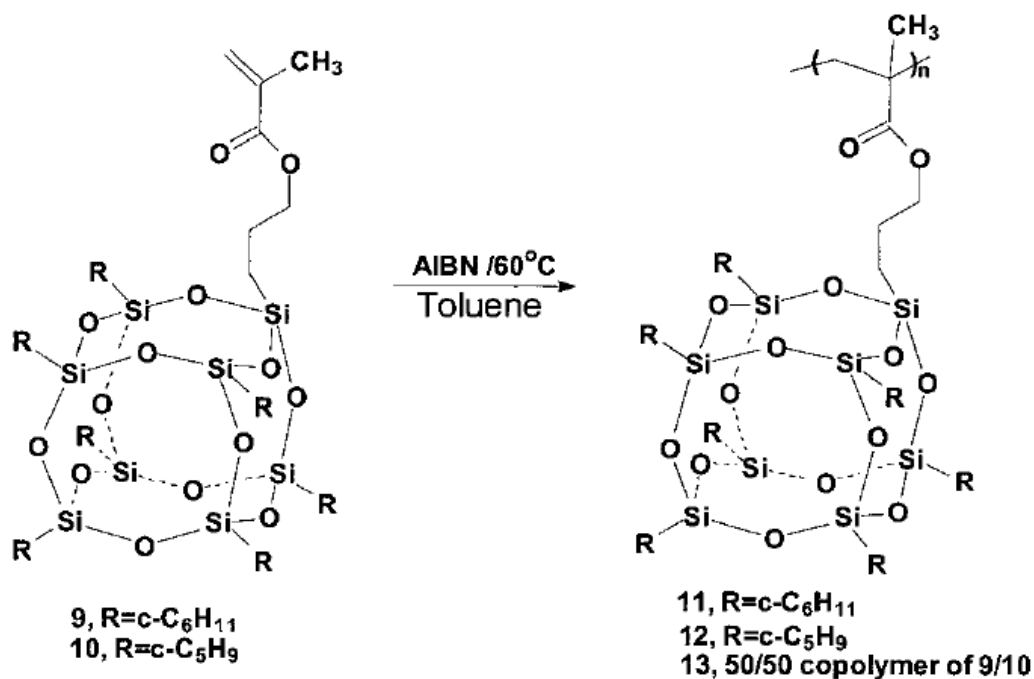
Na właściwości materiału modyfikowanego za pomocą funkcjonalizowanych silseskwioksanów znaczący wpływ ma, obok omówionych rodzajów oddziaływań wiążących silseskwioksan z polimerem, również sposób osadzenia cząsteczek POSS w tejże osnowie polimerowej. Funkcjonalizowane silseskwioksany w zależności od ilości i rodzaju podstawników mogą być osadzane jako podstawniki w łańcuchach bocznych polimerów, wykorzystywane jako czynniki sieciujące (zarówno kondensacyjnie jak i addycyjnie) wraz innymi monomerami lub polimerami, w tym również z innymi silseskwioksanami, mogą ulegać homopolimeryzacji zachodzącej wg różnych mechanizmów tworząc polimery o założonej strukturze [92, 93].

Jako podstawniki w łańcuchach bocznych polimerów osadzane są najczęściej oktasilseskwiksany zawierające tylko jedną grupę reaktywną a pozostałe grupy stanowią najczęściej grupy cykloheksylowe, cyklopentylowe lub łańcuchy alkilowe. Przykładem tego typu wykorzystania silseskwioksanów może być zastosowanie mono metakryloksy funkcyjnego silseskwiksany zawierającego siedem grup cyklopentylowych do modyfikacji polimerów poliamidowych [94]. Omawiany silseskwiksany łączy się w tym przypadku z poliamidem na drodze kopolimeryzacji inicjowanej termicznie tworząc nanokompozyt o strukturze przedstawionej na poniższym schemacie.



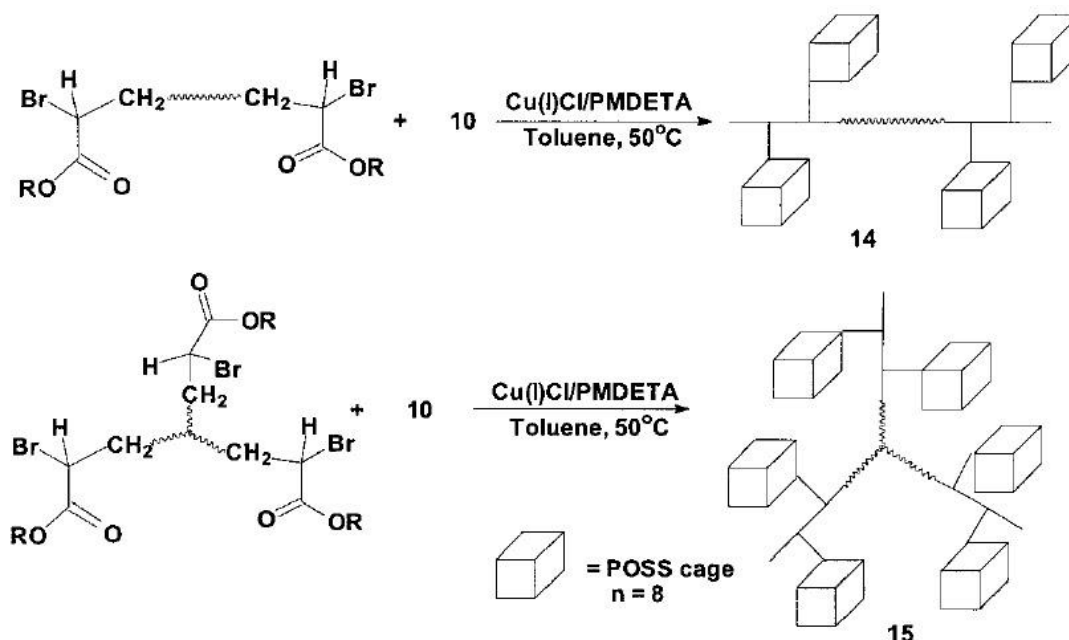
Rys. 23. Wykorzystania metakryloksy POSS do modyfikacji polimeru na drodze szczepienia.

Zastosowany w tym przypadku w ilości około 23% wagowych silseskwioksan wpłynął na obniżenie współczynnika stałej dielektrycznej do około 2,2 w stosunku do wartości 3,5 dla „surowego” polimeru. Materiały tego typu są poszukiwane do produkcji powłok ochronnych wykorzystywanych między innymi w elektronice. Monofunkcyjne silseskwioksany zawierające grupę metakryloksypropylową można również wykorzystać do tworzenia polimerów zawierających klatki silseskwioksanowe w łańcuchu bocznym na drodze ich homo- lub kopolimeryzacji wolnorodnikowej [18] lub polimeryzacji wolnorodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) [94]. Rozpatrywano tu właściwości dwóch homopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji mono(metakryloksypropylo)hepta(cykloheksylo)oktasilseskwioksanu i mono(metakryloksypropylo)hepta(cyklopentylo)oktasilseskwioksanu oraz ich kopolimeru. Wszystkie otrzymane materiały były przezroczystymi amorficznymi ciałami stałymi, charakteryzującymi się bardzo wysokimi temperaturami zeszklenia i dekompozycji (powyżej temperatury topnienia). Wzrost temperatury dekompozycji w stosunku do zwykłych polimetakrylanów wynosił niemal 190°C. Wyraźne różnice dotyczyły natomiast rozpuszczalności tych materiałów. Podczas gdy homopolimer pochodnej cykloheksylowej i kopolimer były rozpuszczalne w większości rozpuszczalników homopolimer pochodnej cyklopentylowej był odporny na działanie węglowodorów i ich halogenopochodnych.



Rys. 24. Homo i kopolimeryzacja wolnorodnikowa metakryloksyfunkcyjnych silseskwioksanów.

Badano również właściwości blend polimetakrylanów i polimerów uzyskanych z metakryloksyfunkcyjnych POSS. Już 10% dodatek tych drugich powodował podniesienie temperatury zeszklenia mieszanki o 130°C oraz niemal dziesięciokrotne podniesienie gazoszczelności materiału. Możliwe jest również otrzymywanie kopolimerów blokowych według poniższego schematu.

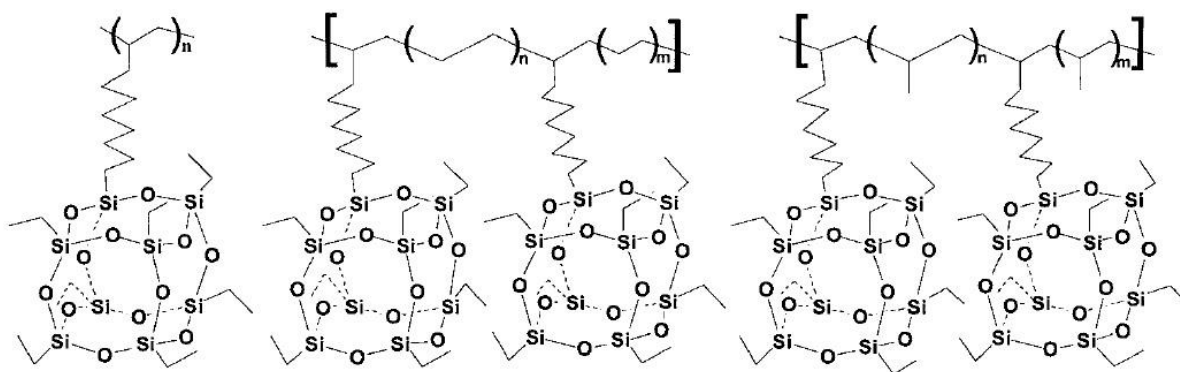


Rys. 25. Metakrylowe kopolimery diblokowe i gwiaździste.

Kolejną grupą monofunkcyjnych oktasilsekwioksanów stanowią związki zawierające grupy epoksydowe. Podobnie jak grupa metakrylowa są one bardzo reaktywne i mogą być łatwo komponowane z wieloma polimerami epoksydowymi, aminowymi lub zawierającymi grupy hydroksylowe. Mogą one podobnie jak metakryloksyfunkcyjne silseskwioksany być sieciowane z silseskwioksanami zawierającymi odpowiednie grupy funkcyjne lub innymi monomerami organicznymi (takimi jak diglicydylowe pochodne bisfenoli lub np. 1,4-butanodiolu). Najczęściej spotykanymi grupami epoksydowymi umieszczanymi w silseskwioksanach są grupa glicydylowa lub epoksycykloheksylowa (bardziej reaktywna). Jako czynniki sieciujące stosowane są diaminy o zróżnicowanej budowie. Przykładem takiego wykorzystania epoksy silseskwioksanu może być materiał otrzymany przez sieciowanie mono(glicydoksypropylo)hepta(cykloheksylo)oktasilsekwioksanu, diglicydylowych pochodnych bisfenolu A i 1,4-butanodiolu z użyciem polipropoksyloaminy o zawartości około 38 merów propoksylowych [96, 97]. W tym przypadku zmiana temperatury zeszklenia polimeru „napełnionego” silseskwioksanem w 5 i 10%

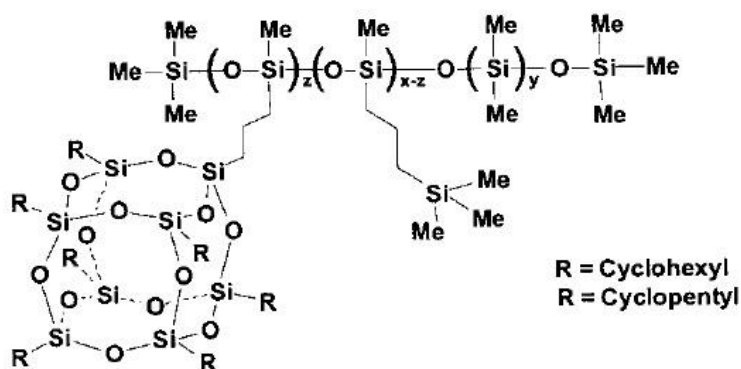
wagowych nie była znacząca w odniesieniu do polimeru uzyskanego bez dodatku POSS, jednakże zauważalna.

Następną grupę monopodstawionych POSS stanowią ich winylowe lub allilowe pochodne. Mogą one ulegać homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji ze związkami takimi jak eten czy propen, pozwalając na otrzymywanie materiałów hybrydowych na bazie polietylenu czy polipropylenu [23].



Rys. 26. Materiały hybrydowe na bazie mono winylosilsekwioxanów.

W zależności od zastosowanego katalizatora ilości wprowadzonego POSS mogą wahać się od kilku do nawet 25% wagowych. Obecności POSS w materiale pozwoliła na podniesienie temperatury dekompozycji polimeru (mierzonej dla 30% ubytku masy próbki) o około 30°C dla kopolimeru polietylenowego i ponad 50°C dla kopolimeru polipropylenowego w stosunku do ich odpowiedników nie zawierających POSS. Inną metodą wykorzystania winylofunkcyjnych oktasilsekwioxanów jest ich przyłączenie do łańcucha głównego poliwdorosiloksanów na drodze hydrosililowania [16].

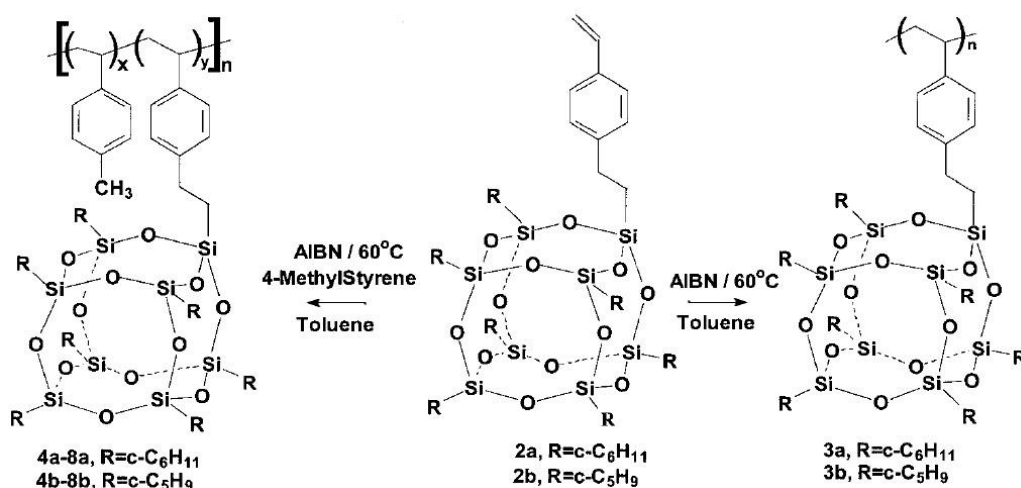


Rys. 27. POSS w strukturze kopolimeru silikonowego.

Polimery tego typu ulegają stopniowej dekompozycji w wysokich temperaturach (400 do 1000°C) [99]. Ponadto analogicznie do opisanych wcześniej przypadków możliwość wprowadzenia do polimeru za pośrednictwem POSS dużej liczby grup

cykloheksylowych, cyklopentylowych lub innych pozwala efektywnie sterować właściwościami modyfikowanego materiału. Winyłowe pochodne silseskwioksanów można również wykorzystać do modyfikacji innych polimerów np. poliuretanów [100, 101].

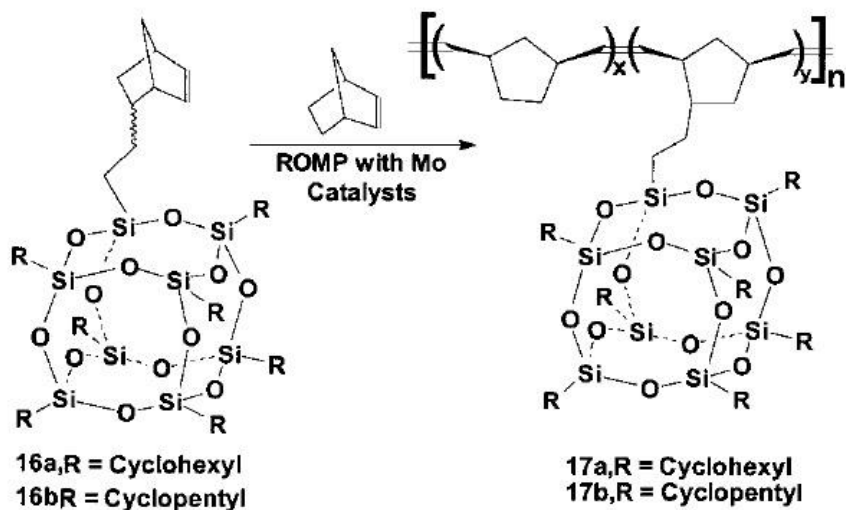
W analogiczny sposób, w jaki wykorzystuje się winyłowe lub allilowe pochodne POSS można wykorzystać ich styrylo pochodne. Przykład stanowić może synteza polimerów zawierających POSS na drodze homopolimeryzacji styrylofunkcyjnych silseskwioksanów i kopolimeryzacji tychże związków z 4-metylostyrenem [102]. Procesy te prowadzono w oparciu o mechanizm wolnorodnikowy z wykorzystaniem AIBN jako inicjatora wolnych rodników uzyskując szereg materiałów różniących się zawartością procentową cząsteczek POSS.



Rys. 28. Polimeryzacja wolnorodnikowa styrylo pochodnych POSS.

Homopolimery z podstawnikami cykloheksyłowymi i cyklopentylowymi podobnie jak w wyżej opisanych przypadkach różniły się w sposób wyraźny rozpuszczalnością, jednakże obydwa charakteryzowały się znacznie wyższymi temperaturami zeszklenia i dekompozycji w porównaniu do poli(4-metylostyrenu). Różnice w temperaturze ich zeszklenia wynosiły nawet 280°C a temperatury dekompozycji były wyższe o ponad 50°C. Kopolimery 4-metylostyrenu i styrylosilseskwioksanu o małej zawartości POSS (1% mol) charakteryzował spadek temperatur zeszklenia i dekompozycji. Jednak kopolimery o większej koncentracji POSS wykazywały znaczną poprawę tych parametrów. Badania właściwości termicznych i reologicznych przeprowadzone dla całej serii polimerów dowodzą znacznego, korzystnego wpływu obecności styrylosilseskwioksanów w poli(4-metylostyrenie) na jego właściwości [102, 103].

Inną metodą wprowadzenia POSS do matrycy polimerowej jest wykorzystanie mechanizmu polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia (ROMP). Typowym przykładem wykorzystania tego mechanizmu jest użycie norbornylo pochodnych POSS w procesie kopolimeryzacji wraz z norbornenem [104]. Efektem takiego procesu jest materiał hybrydowy o strukturze przedstawionej poniżej (Rys. 29.).



Rys. 29. Kopolimeryzacja norbornenu i norbornylosilseskwioxanów.

Otrzymano kopolimery o zróżnicowanej zawartości merów silseskwioxanowych utrzymując jednak stopień polimeryzacji na poziomie 500 sterując stosunkiem ilości katalizatora i monomeru. Proces omawianej polimeryzacji żyjącej zatrzymano za pomocą benzaldehydu. Otrzymane w ten sposób materiały charakteryzowały się wyższą w stosunku do czystego polinorbornenu (52,3°C) temperaturą zeszklenia wynoszącą odpowiednio 81°C dla pochodnej cykloheksylowej i 69°C dla pochodnej cyklopentylowej. Podane parametry dotyczą kopolimerów zawierających 50% wagowych POSS. Temperatury dekompozycji wszystkich otrzymanych materiałów kształtowały się na poziomie 440°C. Omawiane materiały poddane zostały również badaniom ich właściwości mechanicznych, w tym zdolności zapamiętywania kształtu [105]. Uzyskane wyniki wskazały jednoznacznie na poprawę badanych parametrów w modyfikowanych kopolimerach w stosunku do zwykłego polinorbornenu. Odnotowano także wpływ rodzaju grup niereaktywnych wprowadzonych wraz z POSS do polimeru na zdolność zachowywania kształtu. Lepsze efekty uzyskano stosując pochodną cyklopentylową.

Omówione powyżej grupy funkcyjne występujące w monopodstawionych POSS (winyłowe, allilowe, styrylowe, norbornenowe, metakrylowe i epoksydowe) stanowią

jedynie przykład możliwości wykorzystania monofunkcjonalizowanych silseskwioksanów. Coraz większa dostępność pochodnych winylowych, wodorowych, halogenoalkilowych czy wreszcie nie w pełni skondensowanych oktasilseskwioksanów pozwala na łatwiejsze tworzenie nowych pochodnych mogących znajdować nowe zastosowania.

Obok monopodstawionych POSS dużą i równie ważną podgrupę oktasilseskwioksanów stanowią związki zawierające więcej niż jedną grupę reaktywną mogącą brać aktywny udział w tworzeniu materiałów hybrydowych na drodze jednego z opisanych powyżej mechanizmów. Sposób związania cząsteczek POSS za pośrednictwem więcej niż jednej grupy funkcyjnej wpływa na zmianę parametrów powstającego materiału choćby ze względu na możliwość tworzenia struktur przestrzennych, co nie było możliwe w przypadku monofunkcyjnych POSS. Również w tej grupie oktamerycznych silseskwioksanów największą popularnością cieszą się związki zawierające omówione wcześniej grupy funkcyjne. Zagadnienia dotyczące zastosowania silseskwioksanów jako modyfikatorów w układach polimerowych są przedmiotem wielu opracowań przeglądowych [106-108].

## 2. Cel pracy.

W związku z rosnącym w ostatnich latach zapotrzebowaniem na nowe materiały o bardzo wyspecjalizowanych właściwościach użytkowych dedykowanych do konkretnych zastosowań istotne jest dostarczenie nowych związków mogących pełnić funkcję modyfikatorów znanych polimerów oraz mogących stanowić bazę do syntezy nowych materiałów i nanomateriałów. Jak wynika z przeglądu literatury przedstawionego w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy funkcję taką pełnić mogą funkcjonalizowane oktasilseskwioksy.

W tym świetle celem niniejszej pracy jest opracowanie nowych, zoptymalizowanych pod względem wydajności i czasu metod syntezy POSS z grupami reaktywnymi mogących pełnić funkcję prekursorów w syntezie innych organofunkcyjnych silseskwioksanów. Rolę taką pełnić może z punktu widzenia syntezy chemicznej otrzymywany na drodze polikondensacji hydrolitycznej oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan.

Ważnym zadaniem jest także opracowanie metod syntezy nowych pochodnych POSS w oparciu o otrzymany związek w celu wykazania jego przydatności w syntezie nowych organofunkcyjnych oktasilseskwioksanów na drodze substytucji nukleofilowej.

Celem pracy jest także opracowanie zoptymalizowanych pod względem układu katalitycznego metod syntezy znanych i nowych pochodnych POSS na drodze hydrosililowania w oparciu o oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan. Istotne z aplikacyjnego punktu widzenia jest także opracowanie metod syntezy i otrzymanie oktasilseskwioksanów zawierających więcej niż jeden typ grup funkcyjnych w cząsteczce o różnym, lecz z góry zaplanowanym ich stosunku stechiometrycznym. Możliwość wprowadzenia do POSS dwóch różnych typów grup funkcyjnych zwiększa zakres możliwości dopasowania danego związku do konkretnego polimeru i modyfikacji jego właściwości.

Końcowym zadaniem w pracy powinno być opracowanie syntez funkcjonalizowanych silseskwioksanów i nanotechnologii w skali wielkolaboratoryjnej, a także wykazanie przydatności POSS jako modyfikatorów komercyjnie dostępnych polimerów nadającym im nowych poprawionych właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych oraz zobrazowanie znaczenia właściwego doboru rodzaju POSS w zależności od osnowy polimerowej, w której ma on być zastosowany.

### 3. Część doświadczalna

#### 3.1. Stosowane odczynniki chemiczne

Specyfika syntezowanych związków i ich różnorodność wymusiły użycie wielu odczynników chemicznych należących do różnych grup zarówno dostępnych komercyjnie jak i syntezowanych w trakcie badań.

##### 3.1.1. Związki krzemoorganiczne

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 3-chloropropylotrimetoksylan	Unisil
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 3-chloropropylotrichlorosilan	Unisil
$\text{HSiCl}_3$ trichlorosilan	Unisil
$\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ trietoksylan	Unisil
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ tetraetoksylan	Aldrich
$\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ dimetylochlorosilan	Aldrich
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ winylodimetylochlorosilan	Aldrich
$\text{NaOSiMe}_3$ trimetylosilanolan sodu	Fluka

##### 3.1.2. Związki organiczne

$\text{C}_6\text{H}_{14}$ heksan	Aldrich
$\text{C}_8\text{H}_{16}$ 1-okten	Fluka
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ 1-heksadecen	Fluka
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ eter allilowo-glicydylowy	Aldrich
$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_8\text{O}$ 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentan	synteza własna
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ metakrylan allilu	Aldrich
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ chlorek allilu	Zachem Bydgoszcz

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOK}$ metakrylan potasu	synteza własna
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ kwas akrylowy	Aldrich
$\text{C}_6\text{H}_6$ benzen	P.O.Ch Gliwice
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ toluen	P.O.Ch Gliwice
$\text{CH}_3\text{OH}$ metanol	P.O.Ch Gliwice
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etanol	P.O.Ch Gliwice
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 2-propanol	P.O.Ch Gliwice
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ alkohol allilowy	Aldrich
$\text{CH}_2\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentanol	AZOTY Tarnów
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ aceton	P.O.Ch Gliwice
$\text{CHCl}_3$ chloroform	P.O.Ch Gliwice
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1,4-dioksan	Aldrich
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ tetrahydrofuran	Aldrich
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ eter dietylowy	P.O.Ch Gliwice
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ N,N-dimetyloformamid	Fluka
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ 4-(dimetyloamino)pirydyna	Fluka
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ wodorotlenek tetrametyloamoniowy (25% w MeOH)	Aldrich
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 2-(dimetyloamino)etanol	Aldrich
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ trietyloamina	P.O.Ch Gliwice
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ anilina	Aldrich
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$ 1-metylopiperazyna	Aldrich

$(C_6H_5)_2CO$   
benzofenon Aldrich

### 3.1.3. Związki nieorganiczne

KI  
jodek potasu P.O.Ch Gliwice

$HCl_{(H_2O)}$   
kwas solny P.O.Ch Gliwice

$HCl_{(MeOH)}$   
kwas solny Aldrich

$NaN_3$   
azydek sodu Aldrich

NaOH  
wodorotlenek sodu P.O.Ch Gliwice

NaH  
wodorek sodu Aldrich

$SnCl_2$   
chlorek cyny Aldrich

$Fe_2O_3$   
tlenek żelaza III Aldrich

$FeCl_3$   
chlorek żelaza III Aldrich

### 3.1.4. Katalizatory

Katalizator Karstedta  
2,11% Pt w ksylień Aldrich

$PtCl_4$   
chlorek platyny IV Aldrich

$[ \{ Rh(\mu-O Si Me_3)(cod) \}_2 ]$   
 $[ di-\mu-(trimetylosiloksy)bis \{ (1,5-cyklooktadien)rod(I) \} ]$  synteza własna

$[ \{ Rh(\mu-Cl)(cod) \}_2 ]$   
 $[ di-\mu-chlorobis \{ (1,5-cyklooktadien)rod(I) \} ]$  synteza własna

5%Pd\C Aldrich

$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$   
dilaurynian dibutylocyny Aldrich

$(C_4H_9)_2SnO$   
tlenek dibutylocyny Aldrich

### 3.1.5. Rozpuszczalniki deuterowane

$C_6D_6$ benzen-d <sub>6</sub> (99,96% D)	Aldrich
$CDCl_3$ chloroform-d (99,96% D)	Aldrich
$D_2O$ woda-d <sub>2</sub> (99,96% D)	Aldrich

## **3.2. Przygotowanie odczynników**

Do przygotowania odczynników wykorzystano standardowe techniki oczyszczania i osuszania związków chemicznych opisane w podręcznikach preparatyki związków organicznych. Poniżej przedstawiono procedury wykorzystane w trakcie realizacji prac badawczych. Pozostałe odczynniki chemiczne, nie omówione poniżej stosowane były w formie w jakiej zostały dostarczone od producenta, w nielicznych przypadkach poddawane jedynie destylacji. Dotyczy to związków dłużej magazynowanych.

### **3.2.1. Oczyszczanie alkanów i związków aromatycznych**

W kolbie kulistej o pojemności 1000 mL wyposażonej w nasadkę destylacyjną umieszczono 700 mL rozpuszczalnika i dodano 2 g wodoru sodu (NaH). Układ pozostawiono w przepływie argonu przez około 15 minut. Następnie rozpuszczalnik ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia w atmosferze argonu. Przygotowane w ten sposób rozpuszczalniki destylowano przed zastosowaniem w reakcji.

### **3.2.2. Oczyszczanie eterów oraz THF**

W kolbie o pojemności 1000 mL, zaopatrzonej w nasadkę destylacyjną umieszczono 700 mL rozpuszczalnika (eter dietylowy lub THF) oraz 3 g benzofenonu. Do roztworu wprowadzono następnie 3 g metalicznego sodu. Układ pozostawiono w przepływie argonu przez około 15 minut. Zawartość kolby ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w atmosferze argonu. W ten sposób przygotowane etery destylowano przed zastosowaniem w reakcji.

### **3.3. Techniki analityczne stosowane podczas badań**

W poniższym rozdziale przedstawiono techniki analityczne wykorzystane w trakcie prowadzenia prac badawczych w celu weryfikacji struktury otrzymywanych związków (analiza elementarna, spektroskopia NMR i FT-IR oraz analiza rentgenowska XRD) jak również w celu oceny czystości stosowanych odczynników i syntezowanych związków (chromatografia gazowa GC i GC-MS, chromatografia żelowa GPC)

#### **3.3.1. Analiza elementarna**

Procentową zawartość pierwiastków (C, H, N) w syntezowanych związkach chemicznych wyznaczano przy pomocy aparatu Elementar Analyser -Vario EL III, za każdym razem wykonując po trzy spalania dla badanej próbki. Otrzymane uśrednione wyniki zawartości badanych pierwiastków w odniesieniu do wartości obliczonych i w połączeniu z pozostałymi technikami analitycznymi stanowiły dowód potwierdzający budowę otrzymanych związków.

#### **3.3.2. Spektroskopia NMR**

Widma  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) oraz  $^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz) rejestrowano na spektrometrze Varian XL 300. W badaniach stosowano następujące rozpuszczalniki deuterowane:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej. W trakcie prac wykorzystano także technikę spektroskopii NMR ciała stałego. Analizę MAS-NMR wykorzystano do analizy związków nierozpuszczalnych w konwencjonalnych rozpuszczalnikach deuterowanych. Widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR ciała stałego wykonywano stosując spektrometr Bruker Avance DSX 300 wyposażony w głowicę MAS ciała stałego o średnicy rotora cyrkonowego 4 mm z podwójnym rezonansem. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej. Pomiary MAS-NMR wykonane zostały przez prof. dr hab. Marka Potrzebowskiego z Laboratorium Analiz Związków Organicznych i Polimerów Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

#### **3.3.3. Spektroskopia FT-IR**

Spektroskopia FT-IR wykorzystana została w trakcie prowadzenia prac zarówno do analizy struktury badanego związku na podstawie położenia pasm obecnych na widmie pochodzących od charakterystycznych grup funkcyjnych jak i do badania postępu reakcji w oparciu o integrację i ocenę pola powierzchni wybranych pasm.

Widma FT-IR wykonywano na aparacie firmy Bruker model Tensor 27 z diamentową, jednodobiciową przystawką ATR Golden Gate firmy SPECAC. Dla wszystkich widm rejestrowano po 16 skanów z rozdzielczością  $2\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4. Spektroskopia XRD

Intensywność refleksów mierzono przy użyciu promieniowania  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda=0,71069 \text{ \AA}$ , na czteroślupowym dyfraktometrze KUMA model KM4CCD wyposażonym w kamerę CCD. Pomiary oraz obliczenia zostały wykonane przez dr hab. Macieję Kubickiego z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM w Poznaniu.

### 3.3.5. Chromatografia gazowa (GC i GC-MS)

Technikę chromatografii gazowej wykorzystano do oceny czystości substratów stosowanych w trakcie syntezy. Chromatogramy zarejestrowane zostały na aparacie firmy Varian model 3800, zaopatrzonym w detektor termokonduktometryczny TCD oraz kolumnę kapilarną DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,53 mm i grubości filmu 5  $\mu\text{m}$ . Jako gaz nośny stosowano hel o czystości 5.0.

Parametry pomiaru:

- przepływ 10 mL/min
- temp. komory nastrzykowej 220°C
- temp. detektora 240°C
- temp. początkowa pieca 60°C
- czas w temp. początkowej 3 min
- przyrost temp. 10°C/min
- temp. końcowa pieca 280°C
- czas w temperaturze końcowej 10 min

Chromatografię gazową sprzężoną z detekcją mas (GC-MS) wykorzystano w do analizy jakościowej i czystości odczynników stosowanych w trakcie badań. Pomiary prowadzono z użyciem zestawu Firmy Varian model 4000 GC/MS/MS z jonizacją twardą (EI) i miękką (CI). Chromatograf wyposażono w dozownik z podziałem strumienia split/splitless, autosampler oraz kolumnę Varian FactorFour VF-5ms o długości 30m. Jako gaz nośny stosowano hel o czystości 5.0.

Pomiary prowadzono stosując następujące parametry metody instrumentalnej:

- podział strumienia 1/10 (1 min)
- impuls ciśnienia 25 PSI
- temp. komory nastrzykowej 250°C
- temp. pułapki jonowej 200°C
- temp. linii transferowej 280°C
- temp. początkowa pieca 60°C
- czas w temp. początkowej 5 min
- przyrost temperatury 16°C/ min
- temp. końcowa pieca 260°C
- czas w temp. końcowej 15 min

### 3.3.6. Chromatografia żelowa GPC

Chromatografię żelową wykorzystano podczas badań w celu oceny wielkości i rozrzutu mas otrzymywanych związków wielkocząsteczkowych. Badania wykonywano na aparacie firmy Waters Alliance 2695 wyposażonym w detektor refraktometryczny (RI) Waters 2414 oraz zestaw trzech kolumn połączonych szeregowo. Układ wyposażony był również w autosampler oraz piec termostatujący do kolumn. Kalibrację prowadzono w oparciu krzywą kalibracyjną wykonaną na podstawie zestaw standardów polistyrenowych w zakresie od 1500 do 3000000 Daltonów.

Parametry metody instrumentalnej:

- faza ruchoma THF(izokratycznie)
- przepływ 0,6 mL/min
- czas pomiaru 60 min
- temp. celi pomiarowej 40°C
- temp. pieca 30°C

### **3.4. Metodyka prowadzenia prac badawczych**

Specyfika prowadzonych badań wymagała użycia wielu technik pracy laboratoryjnej oraz wykorzystania kilku procesów chemicznych różniących się sposobem ich prowadzenia. W wielu przypadkach metodyka prowadzenia badań wynikała z nabytego w trakcie ich trwania doświadczenia. W poniższym rozdziale przedstawiono podstawowe techniki laboratoryjne wykorzystane w trakcie prac badawczych.

#### **3.4.1. Metodyka pracy w atmosferze obojętnej**

Prace w atmosferze obojętnej prowadzono z wykorzystaniem linii próżniowo-gazowej, stosując standardowe techniki Schlenka. Jako gaz obojętny stosowano argon o czystości 5.0. Z uwagi na wysoką czystość (99,999%) użytego gazu zrezygnowano ze stosowania dodatkowych procedur oczyszczania gazu (sita molekularne 4A, absorbent miedziowy (Cu/C) i manganowy (MnO/SiO<sub>2</sub>)). Wszystkie rozpuszczalniki i odczynniki ciekłe stosowane w eksperymentach w atmosferze obojętnej odwadniano i osuszano zgodnie z procedurami opisanymi w rozdziale 3.2.

#### **3.4.2. Metodyka prowadzenia reakcji syntezy silseskwioksanów.**

W trakcie prowadzenia prac badawczych wykorzystano szereg procesów katalitycznych prowadzących do syntezy odpowiednich funkcjonalizowanych POSS. Jako główne narzędzia wymienić należy hydrolityczną kondensację, substytucję nukleofilową oraz hydrosililowanie. W kilku przypadkach posłużono się także innymi typami reakcji. Dobór odpowiedniego procesu oraz warunków w jakich był prowadzony podyktowany był właściwościami chemicznymi wprowadzanej grupy funkcyjnej oraz rodzajem zastosowanych substratów. Poniżej przedstawiono ogólne zasady dotyczące prowadzenia syntez.

##### **3.4.2.1. Polikondensacja hydrolityczna w układzie zamkniętym**

Badania optymalizacyjne procesu prowadzono z wykorzystaniem pojemników polietylenowych o pojemności 100 lub 250 mL. Do pojemników dozowano odpowiednie ilości rozpuszczalnika, substratów oraz w odpowiednich przypadkach katalizatora a następnie po ich hermetyzacji całą serię prób umieszczano na wytrząsarce. W większości przypadków proces prowadzono w temperaturze pokojowej.

Puste pojemniki oraz pojemniki z zawartością mieszaniny reakcyjnej były ważone przed jak i po reakcji. Różnice mas, postać fizyczna otrzymanego produktu oraz analizy GPC wykorzystywane były w odpowiednich przypadkach do oceny wydajności i selektywności procesu.

#### **3.4.2.2. Polikondensacja hydrolityczna w układzie otwartym**

Proces polikondensacji w układzie otwartym prowadzono w reaktorach szklanych o pojemności od 100 mL do 5 L w zależności od etapu badań. Reaktor wyposażony był każdorazowo we wkraplacz, chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne oraz płaszcz termostatujący pozwalający na kontrolę temperatury w zakresie od  $-5^{\circ}\text{C}$  do temperatury pokojowej. W przypadku małych reaktorów o pojemności 100mL stosowano łaźnię lodową. W reaktorze umieszczano odpowiedni rozpuszczalnik, układ schładzano do pożądanej temperatury a następnie za pomocą wkraplacza dozowano substraty.

#### **3.4.2.3. Substytucja nukleofilowa**

Reakcje prowadzono w układzie otwartym w reaktorach szklanych o pojemności 100 mL wyposażonych w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne lub mechaniczne oraz czaszę grzejną. W reaktorze umieszczano odpowiedni rozpuszczalnik oraz substraty a następnie całość utrzymywano w temperaturze od RT do  $120^{\circ}\text{C}$ . Przebieg reakcji oraz czas jej zakończenia monitorowano i określano na podstawie wyników pomiarów FT-IR próbek pobieranych w trakcie trwania procesu.

#### **3.4.2.4. Hydrosililowanie**

Procesy prowadzono w układzie otwartym w reaktorach szklanych o pojemności 100 mL wyposażonych w termometr chłodnicę zwrotną wraz z nasadką do pracy atmosferze gazu obojętnego, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną. W reaktorze umieszczano rozpuszczalnik oraz substraty a następnie w przepływie gazu obojętnego dozowano katalizator. Stosowano 10 do 20% nadmiar olefiny z zależności od typu reakcji. Proces prowadzono w temperaturach od pokojowej do  $110^{\circ}\text{C}$ . Przebieg reakcji oraz czas jej zakończenia monitorowano i określano na podstawie wyników pomiarów FT-IR próbek pobieranych w trakcie trwania procesu. W zależności od rodzaju syntezowanego związku jako katalizatory stosowano katalizator Karstedta, molekularne lub immobilizowane siloksyłowe kompleksy rodu.

### **3.4.3. Metodyka prowadzenia reakcji syntezy POSS w skali wielkolaboratoryjnej.**

Część związków syntezowanych w trakcie realizacji zadań badawczych otrzymano w powiększonej skali, stosując parametry procesu zoptymalizowane w trakcie badań w skali laboratoryjnej. Poniżej przedstawiono ogólne zasady dotyczące prowadzenia syntez w skali wielkolaboratoryjnej dla procesów polikondensacji hydrolitycznej, hydrosililowania i substytucji nukleofilowej.

#### **3.4.3.1. Polikondensacja hydrolityczna w układzie zamkniętym**

Dla syntez w powiększonej skali mających na celu otrzymanie półproduktu do dalszych syntez stosowano pojemniki polietylenowe o pojemności 5 L. Do pojemników dozowano odpowiednie ilości rozpuszczalnika, substratów oraz katalizatora, roztwór intensywnie mieszano mieszadłem mechanicznym a następnie pojemniki hermetyzowano. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Różnice mas, postać fizyczna otrzymanego produktu oraz analizy GPC wykorzystywane były do oceny wydajności i selektywności procesu.

#### **3.4.3.2. Polikondensacja hydrolityczna w układzie otwartym**

Proces polikondensacji w układzie otwartym prowadzono w reaktorach szklanych o pojemności od 5 do 25 L w zależności od etapu. Reaktor wyposażony był każdorazowo we wkraplacz, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz płaszcz termostatujący pozwalający na kontrolę temperatury w zakresie od  $-5^{\circ}\text{C}$  do temperatury pokojowej. W reaktorze umieszczano odpowiedni rozpuszczalnik, układ schładzano do pożądanej temperatury a następnie za pomocą wkraplacza dozowano substraty.

#### **3.4.3.3. Substytucja nukleofilowa**

Reakcje prowadzono w układzie otwartym w reaktorach szklanych o pojemności od 500 mL do 2 L wyposażonych w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz czaszę grzejną. W reaktorze umieszczano odpowiedni rozpuszczalnik oraz substraty a następnie całość utrzymywano w temperaturze od RT do  $120^{\circ}\text{C}$ . Przebieg reakcji oraz czas jej zakończenia monitorowano i określano na podstawie wyników pomiarów FT-IR próbek pobieranych w trakcie trwania procesu.

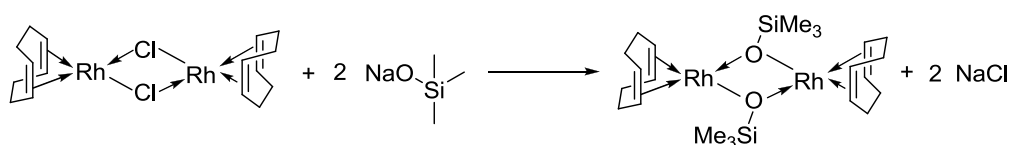
#### **3.4.3.4. Hydrosililowanie**

Procesy prowadzono w układzie otwartym w reaktorach szklanych o pojemności 2 lub 5 L wyposażonych w termometr, chłodnicę zwrotną wraz z nasadką do pracy atmosferze gazu obojętnego, mieszadło mechaniczne oraz płaszczyznę termostatującą. W reaktorze umieszczano rozpuszczalnik oraz substraty a następnie w przepływie gazu obojętnego dozowano katalizator. Stosowano 10 do 20% nadmiar olefiny z zależności od typu reakcji. Proces prowadzono w temperaturach od 70 do 110°C. Przebieg reakcji oraz czas jej zakończenia monitorowano i określano na podstawie wyników pomiarów FT-IR próbek pobieranych w trakcie trwania procesu. Jako katalizatora używano katalizatora Karstedta.

### 3.5. Synteza związków organicznych, krzemoorganicznych i metaloorganicznych jako substratów reakcji i katalizatorów.

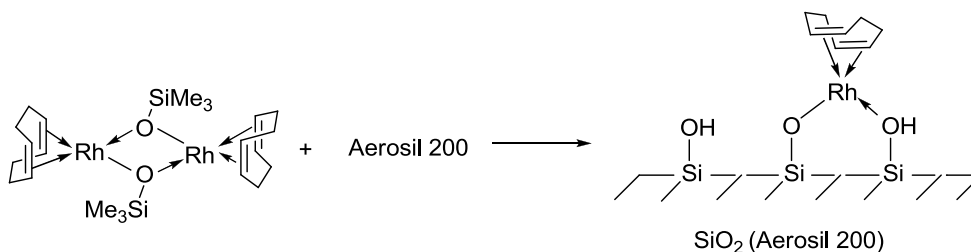
W poniższym rozdziale opisano metodykę syntezy szeregu związków niezbędnych do prowadzenia prac badawczych, których ograniczona dostępność handlowa lub jej brak wpłynęły na konieczność ich syntezy we własnym zakresie.

#### 3.5.1. Synteza kompleksu [di- $\mu$ -(trimetylosiloksy)bis{(1,5-cyklooktadien)rod(I)}]



W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w mieszadło, umieszczono w atmosferze argonu 0,3 g (1,2 mmola)  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$  oraz 0,15 g (1,3 mmola) trimetylosilanolanu sodu  $\text{NaOSiMe}_3$ . Następnie do całości dodano 6 mL suchego i odtlenionego benzenu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie benzen odparowano pod próżnią, a do pozostałej suchej masy dodano 7 mL pentanu i mieszano przez 1 godzinę. Otrzymaną zawiesinę przefiltrowano, po czym pozostały osad  $\text{NaCl}$  przemyto 2 mL pentanu. Następnie z przesączu odparowano pentan otrzymując żółty krystaliczny osad, który dalej suszono pod próżnią przez 3 godziny. Otrzymano 0,27 g kompleksu (77% wydajności teoretycznej). Kompleks analizowano metodami spektroskopowymi ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR) otrzymując wyniki zgodne z danymi literaturowymi [109].

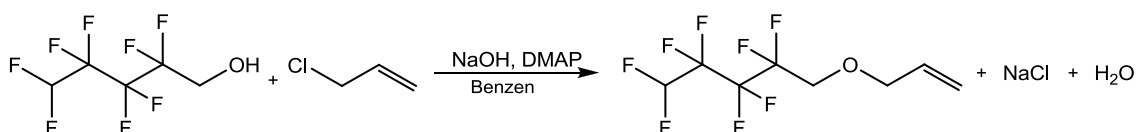
#### 3.5.2. Synteza kompleksu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SiOMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ immobilizowanego na powierzchni krzemionki Aerosil 200



W kolbie szklanej, dwuszyjnej, okrągłodennej o pojemności 50 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze gazu obojętnego 1,2g ( $2 \times 10^{-3}$  mol) kompleksu rodu  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SiOMe}_3)(\text{cod})\}_2]$  oraz 6g ( $7,6 \times 10^{-3}$  mol)

osuszonej krzemionki Aerosil 200. Do mieszaniny dodano 20 mL benzenu, całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie benzen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i dodano 20 mL pentanu. Roztwór zdekantowano, a osad trzykrotnie przemyto pentanem i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem [110]. Otrzymano katalizator w postaci kompleksu rodu immobilizowanego na powierzchni krzemionki. Zawartości rodu na poziomie  $4,1 \times 10^{-4}$  mola Rh/g określono techniką ICP-OES. Preparatyka stanowi część pracy doktorskiej realizowanej w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu przez Pana dr Karola Szuberta.

### 3.5.3. Synteza 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu



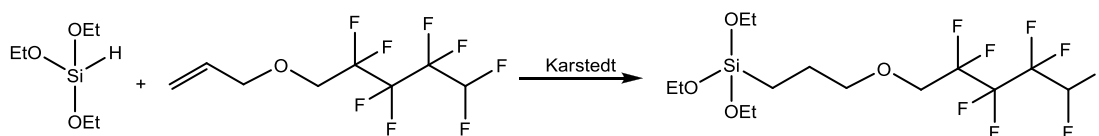
W kolbie trój szyjnej o pojemności 1000 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 500 mL benzenu, 189,4 g (0,98 mola) alkoholu oktafluoropentylowego, 74,90 g (0,98 mola) chlorku allilu, 39,40 g (0,98 mola) wodorotlenku sodu oraz 2,38 g (19 mmoli) 4-dimetyloaminopirydyny (DMAP). Substraty ogrzewano w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Następnie mieszaninę przesączono a przesącz poddano destylacji z wykorzystaniem kolumny rektyfikacyjnej. Jako produkt zbierano frakcję o temperaturze wrzenia w zakresie 140-141°C. Czystość frakcji oznaczono chromatograficznie na poziomie 98,6%. Wydajność procesu wyniosła 68%. Produkt poddano analizie NMR.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,57 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,73 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,03, 5,10 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5,58 (m, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ); 5,82 (m, 1H, CH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = 66,49 ( $\text{OCH}_2$ ); 73,29 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 104,89, 108,65, 116,06 ( $\text{CF}_2$ ); 111,54 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ); 117,93 ( $\text{CH}_2$ ); 133,35 (CH).

### 3.5.4. Synteza 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentylotrietoksylanu

Reakcję prowadzono w oparciu o procedurę opisaną w punkcie 3.4.2.4. zgodnie z poniższym schematem reakcji.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 250 mL umieszczono 50 g, 180 mmoli 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu oraz 27,16 g, 165 mmoli trietoksylanu. Następnie silnie mieszając do mieszaniny dodano 160 mg, 3,51 mmol Pt roztworu katalizatora Karstedta w ksylenie. Podczas prowadzenia procesu nie użyto rozpuszczalnika. Mieszaninę reakcyjną podgrzano powoli do temperatury 60°C, poczym nastąpił samorzutny wzrost temperatury do ponad 140°C. Mieszaninę schłodzono do 100°C i utrzymywano w tej temperaturze przez godzinę. Przebieg procesu monitorowano technikami GC oraz FT-IR. Mieszaninę poreakcyjną poddano destylacji próżniowej zbierając frakcję o temperaturze wrzenia w zakresie 108-110°C/2 mmHg. Otrzymano 68 g produktu co stanowi 93% wydajności teoretycznej. Produkt poddano analizie NMR.

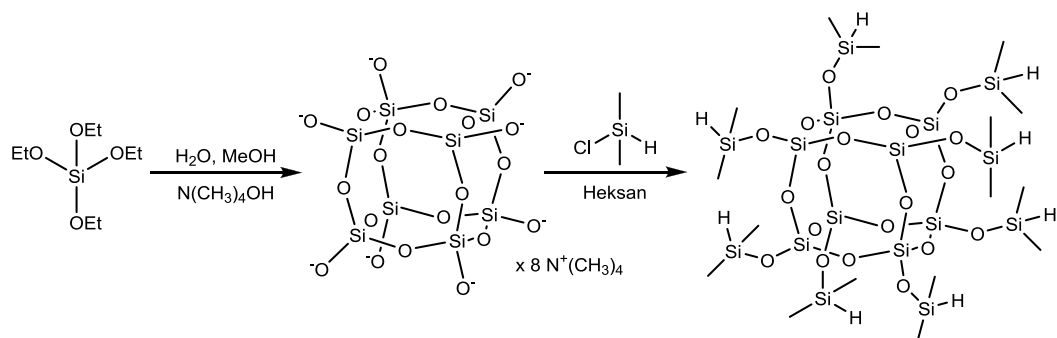
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,60 (t, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,13 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ); 1,67 (qui, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3,17 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,47 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,72 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,59 (m, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = 6,73 ( $\text{SiCH}_2$ ); 18,38 ( $\text{CH}_3$ ); 23,34 ( $\text{CH}_2$ ); 58,47 ( $\text{OCH}_2$ ); 67,52 ( $\text{OCH}_2$ ); 75,03 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 108,17, 111,53, 116,00 ( $\text{CF}_2$ ); 119,39 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = -46,14 ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2$ ).

### 3.5.5. Synteza oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu

Synteza omawianego związku jest procesem dwuetapowym przebiegającym zgodnie poniższym równaniem reakcji [57].



W pierwszym etapie w reaktorze szklanym o pojemności 1L zapatrzonym w chłodnicę zwrotną, wkraplacz, mieszadło mechaniczne oraz płaszcz termostatujący umieszczono 164,8 mL, 1,56 mola 25% roztworu wodorotlenku tetrametyloamoniowego w metanolu, 80 mL, 2 mole metanolu oraz 60,3 mL, 3,35 mola wody. Mieszaninę schłodzono do temperatury 0°C a następnie silnie mieszając wkroplono 88,1 mL, 0,39 mola tetraetoksyasilanu. Otrzymany roztwór mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano roztwór oktaanionu. W kolejnym etapie całą objętość otrzymanego roztworu wkroplono powoli intensywnie mieszając do schłodzonego do temperatury 0°C roztworu 171,7 mL, 1,6 mola dimetylochlorosilanu w 1000 mL heksanu umieszczonego w reaktorze o pojemności 2 L. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej na trzy godziny silnie mieszając. Następnie zebrano warstwę organiczną i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt w postaci białego, krystalicznego proszku przemyto kilkakrotnie alkoholem metylowym i osuszono pod próżnią otrzymując z 91% wydajnością 46 g oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu. Otrzymany produkt poddano analizie GPC oraz badaniom spektroskopowym NMR. Zarówno analizy GPC jak NMR potwierdziły strukturę otrzymanego produktu.

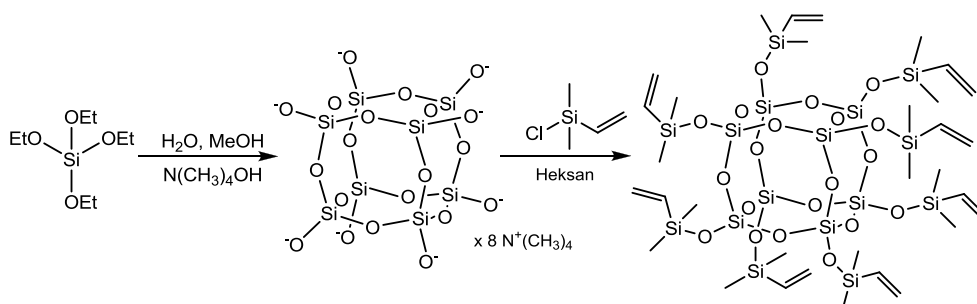
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,25 (d, 48H,  $\text{SiCH}_3$ ); 4,73 (m, 8H,  $\text{SiH}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,04 ( $\text{SiCH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = -1,01 ( $\text{HSiCH}_3$ ); -108,28 ( $\text{SiOSi}$ ).

### 3.5.6. Synteza oktakis(winylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu.

Synteza omawianego związku jest procesem dwuetapowym przebiegającym zgodnie poniższym równaniem reakcji.



W pierwszym etapie w reaktorze szklanym o pojemności 1L zapatrzonym w chłodnicę zwrotną, wkraplacz, mieszadło mechaniczne oraz płaszcz termostatujący umieszczono 164,8 mL, 1,56 mola 25% roztworu wodorotlenku tetrametyloamoniowego w metanolu, 80 mL, 2 mole metanolu oraz 60,3 mL, 3,35 mola wody. Mieszaninę schłodzono do temperatury 0°C a następnie silnie mieszając wkroplono 88,1 mL, 0,39 mola tetraetoksyilanu. Otrzymany roztwór mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano roztwór oktaanionu. W kolejnym etapie całą objętość otrzymanego roztworu wkroplono powoli intensywnie mieszając do schłodzonego do temperatury 0°C roztworu 218 mL, 1,6 mola winyloдимetylochłorosilanu w 1000 mL heksanu umieszczonego w reaktorze o pojemności 2 L. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej na trzy godziny silnie mieszając. Następnie zebrano warstwę organiczną i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt w postaci białego, krystalicznego proszku przemyto kilkukrotnie alkoholem metylowym i osuszono pod próżnią otrzymując z 89% wydajnością 54 g oktakis(dimetylosiloksywinylo)oktasilseskwioksanu. Otrzymany produkt poddano analizie GPC oraz badaniom spektroskopowym NMR. Zarówno analizy GPC jak NMR potwierdziły strukturę otrzymanego produktu.

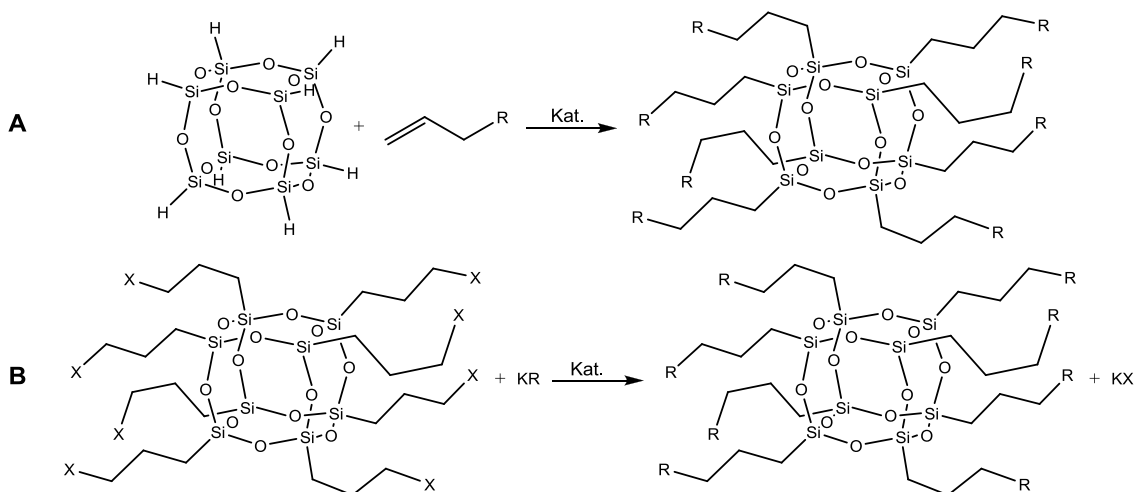
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,24 (d, 48H,  $\text{SiCH}_3$ ); 5,78-6,22 (m, 24H,  $\text{SiCHCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,23 ( $\text{SiCH}_3$ ); 132,46 ( $\text{SiCH}$ ); 137,93 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,54 ( $\text{SiCH}_3$ ); -109,15 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4. Wyniki badań i ich omówienie.

Synteza większości nowych funkcjonalizowanych silseskwioksanów oparta jest na modyfikacji kilku prekursorów POSS z grupami reaktywnymi otrzymywanych na drodze kondensacji. Do najczęściej wykorzystywanych prekursorów zaliczyć należy POSS z grupami takimi jak: Si-H, Si-CH=CH<sub>2</sub>, Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>X (gdzie X to Cl, Br lub I). Wykorzystanie do ich modyfikacji znanych, efektywnych procesów katalitycznych takich jak hydrosililowanie, substytucja nukleofilowa czy metateza lub sililujące sprzężanie pozwala na otrzymanie w prosty sposób wielu nowych pochodnych z wysoką wydajnością.



Rys. 30. Schematy reakcji: A - hydrosililowania, B - substytucji nukleofilowej,

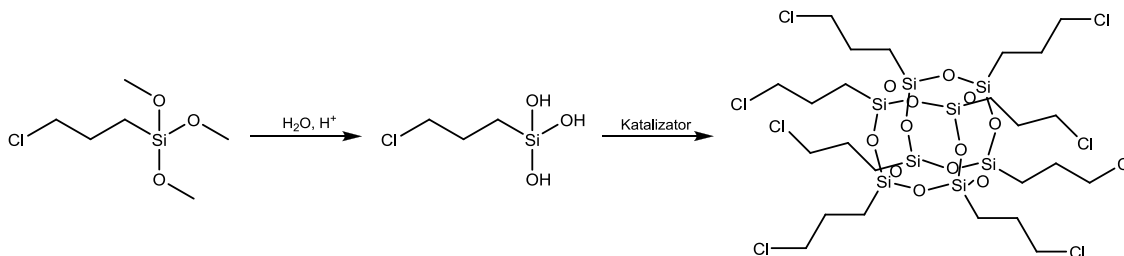
##### 4.1. Synteza POSS na drodze polikondensacji hydrolitycznej.

Syntezę bezpośrednią POSS z wykorzystaniem silanowych monomerów krzemoorganicznych zawierających pożądane grupy funkcyjne prowadzono na drodze dwuetapowej hydrolitycznej kondensacji katalizowanej kwasowo lub zasadowo. W trakcie prac badawczych wykorzystano także związki cyny, żelaza oraz platyny w roli katalizatorów w procesie kondensacji powstałych *in situ* w trakcie hydrolizy silanoli.

Wyniki badań nad syntezą POSS z różnymi grupami funkcyjnymi na drodze hydrolitycznej kondensacji opisano w poniższym rozdziale.

#### 4.1.1. Synteza oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu

Syntezę oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu prowadzono w oparciu o proces polikondensacji hydrolitycznej 3-chloropropylotrimetoksyilanu w środowisku kwaśnym.

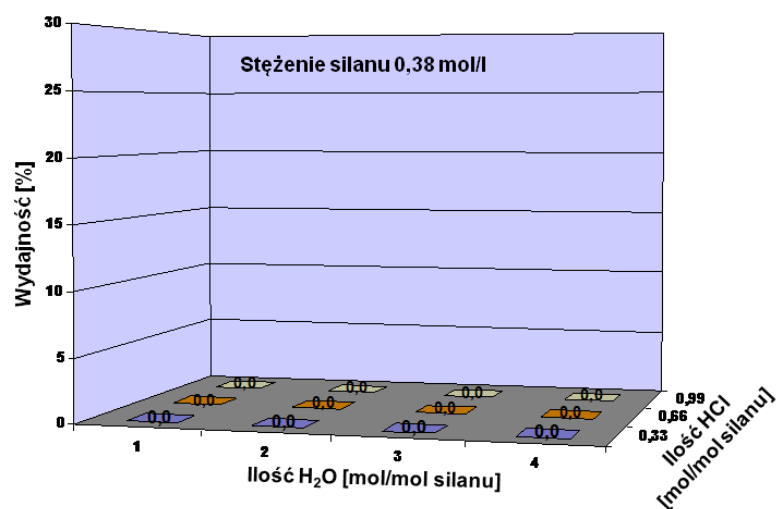


Wykonane badania optymalizacyjne dotyczące metodyki syntezy tego związku miały na celu opracowanie metody syntezy charakteryzującej się wyższą wydajnością i selektywnością oraz krótszym czasem jej trwania. Opracowanie efektywniejszej metody syntezy POSS z grupami chloropropylowymi pozwoliłoby na realne wykorzystanie praktyczne tej pochodnej jako materiału wyjściowego do syntezy całej grupy nowych pochodnych organicznych POSS na drodze substytucji nukleofilowej. Pierwszy etap prac optymalizacyjnych skoncentrowany był na doborze optymalnych warunków reakcji pod względem:

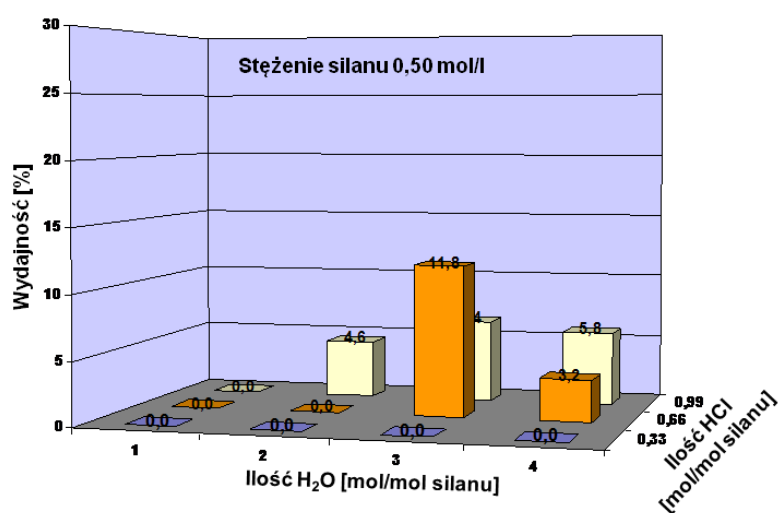
- stężenia monomeru w układzie
- stosunku ilości wody do ilości silanu
- ilości kwasu (pH)

W trakcie tego etapu prac badawczych wykonano 72 próby różnicując je podanymi powyżej parametrami. W pierwszej serii prób zastosowano trzy progi stężenia silanu: 0,38, 0,5 oraz 0,75 mola/L. Dla każdego progu stężenia silanu zastosowano trzy warianty stężenia kwasu (HCl): 0,33, 0,66 i 0,99 mola<sub>HCl</sub>/mol silanu oraz cztery różne stosunki stechiometryczne wody: 1, 2, 3, 4 mole<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol silanu. Reakcje prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 3.4.2.2. Czas syntezy ustalono na poziomie 7 dni co w porównaniu z danymi literaturowymi mówiącymi o kilkutygodniowych czasach syntezy tego typu związków stanowiło duże wyzwanie. Zgodnie z opisaną wcześniej preparatyką (3.4.2.2.) po tym okresie zawartość butelek opróżniano a ilość powstałego produktu szacowano na podstawie różnicy mas. Ocenie poddawano także formę fizyczną powstałego produktu. Oczekiwany oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksan występuje w postaci kryształów. Inne formy silseskwioksanów (drabinkowe lub żywice silikonowe) występują jako oleje o dużej lepkości. Próbkę zawierającą produkt w postaci kryształów poddawano dodatkowo

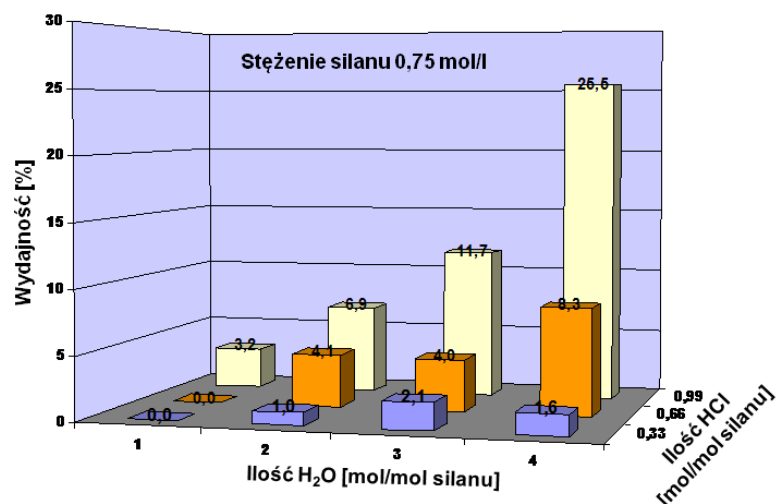
badaniom spektroskopowych (NMR, FT-IR) oraz GPS. Z punktu widzenia oceny struktury otrzymanych produktów szczególnie istotne były wielkość przesunięć i ilość sygnałów na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR, kształt pasma na widmach FT-IR w zakresie długości fali  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  oraz rozkład mas cząsteczkowych i współczynnik polidispersji na chromatogramach GPC. Na poniższych wykresach zaprezentowano zależność wydajności procesu w zależności od stężenia silanu, pH oraz ilości  $\text{H}_2\text{O}$ .



Rys. 31. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropylowymi od ilości  $\text{H}_2\text{O}$  oraz HCl dla stężenia silanu 0,38 mola/L

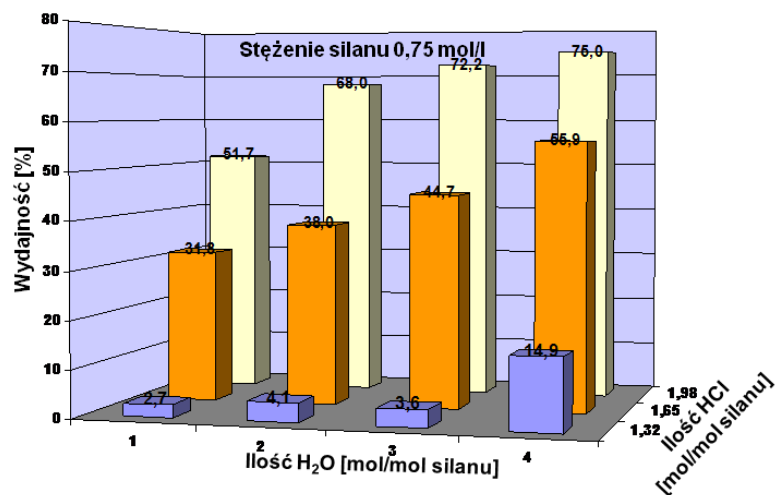


Rys. 32. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropylowymi od ilości  $\text{H}_2\text{O}$  oraz HCl dla stężenia silanu 0,50 mola/L

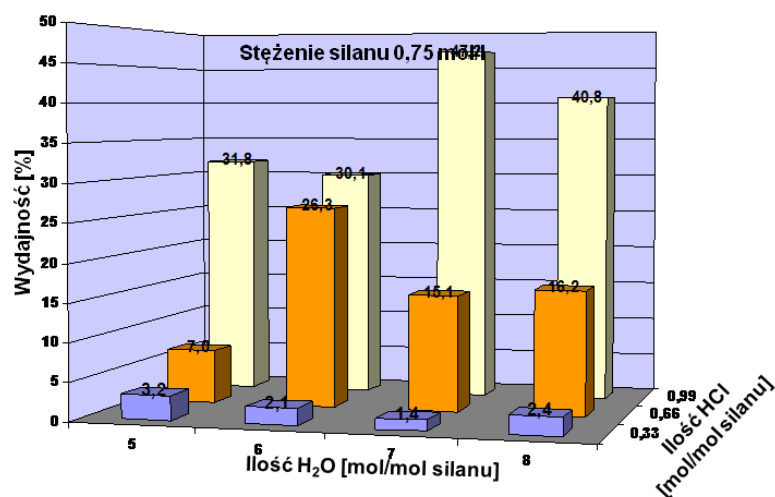


Rys. 33. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropylowymi od ilości H<sub>2</sub>O oraz HCl dla stężenia silanu 0,75 mola/L

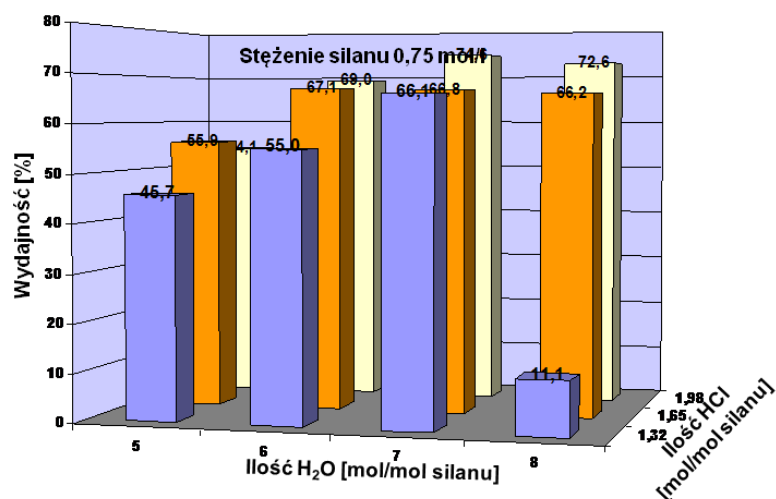
W oparciu o analizę ilościową i jakościową produktów otrzymanych w serii przeprowadzonych prób stwierdzono, że stężenie silanu w układzie na poziomie 0,38 mola/L jest niewystarczające do tego aby proces syntezy zachodził efektywnie niezależnie od ilości moli wody przypadającej na mol silanu oraz pH układu. W przypadku podwyższenia stężenia silanu do 0,5 mola/L zaobserwowano tworzenie się oczekiwanego produktu jednakże jego ilości nie były zadowalające. Najlepsze efekty otrzymano dla układu o najwyższym stężeniu 3-chloropropylotrimetoksysilanu wynoszącym 0,75 mola/L. W tej grupie prób zaobserwowano jednocześnie wyraźną prawidłowość wzrostu wydajności syntezy produktu wraz ze wzrostem ilości wody i spadkiem pH układu. Na podstawie otrzymanych wyników postanowiono przeprowadzić kolejną serię prób zwiększając zarówno stężenie kwasu jak i wody obecnych w układzie z zachowaniem najwyższego stężenia silanu na poziomie 0,75 mola/L.



Rys. 34. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropylowymi od ilości H<sub>2</sub>O w zakresie 1 do 4 mola/mol silanu oraz HCl w zakresie 1,32 do 1,98 mola/mol silanu



Rys. 35. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropylowymi od ilości H<sub>2</sub>O w zakresie 5 do 8 mola/mol silanu oraz HCl w zakresie 0,33 do 0,99 mola/mol silanu



Rys. 36. Zależność wydajności syntezy POSS z grupami chloropropyłowymi od ilości H<sub>2</sub>O w zakresie 5 do 8 mola/mol silanu oraz HCl w zakresie 1,32 do 1,98 mola/mol silanu

Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami wydajność procesu syntezy wzrosła znacząco ze wzrostem stężenia wody oraz z obniżeniem pH. Niestety analiza spektroskopowa oraz GPC otrzymanych produktów w postaci wosków oraz olejów o różnej lepkości wskazała na niewielką zawartość oczekiwanych klatkowych POSS lub ich całkowity brak. Mimo podniesienia wydajności procesu dalsze podnoszenie stężenia wody oraz obniżanie pH układu nie wpłynęło korzystnie na efektywność procesu skutkując drastycznym spadkiem selektywności.

W kolejnym etapie badań mających na celu dalszą poprawę efektywności metody jako optymalny zastosowano układ o następujących parametrach:

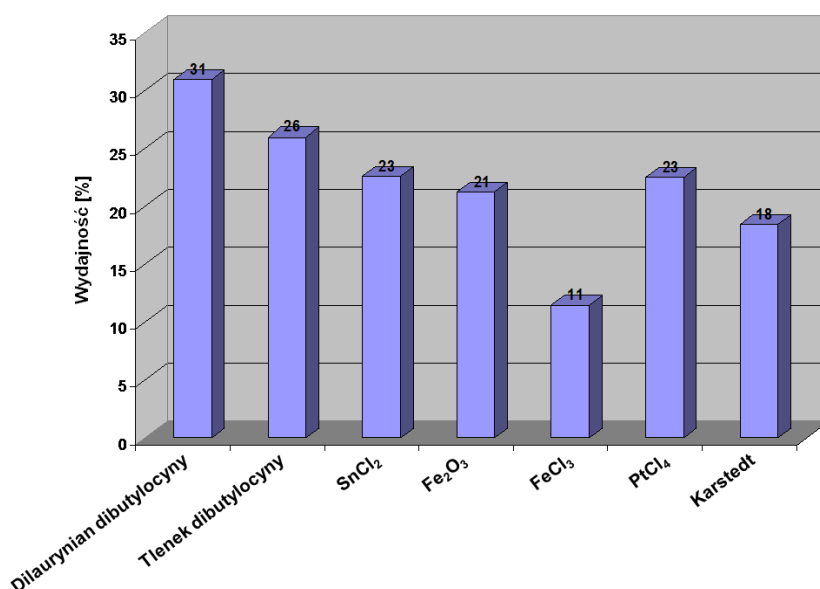
- stężenie silanu 0,75 mola/L
- stosunek ilości wody na mol silanu 4 mole/mol
- stosunek ilości HCl na mol silanu 0,99 mola/mol

Stosując opisany układ postanowiono skrócić czas trwania etapu hydrolizy do 2 dni i zastosować różnego typu katalizatory. Wyboru dokonano w oparciu o przegląd literatury dotyczącej procesów kondensacji hydrolitycznej. Jako potencjalnie najbardziej interesujące wytypowano:

- dilaurynian dibutylocyny
- tlenek dibutylocyny
- chlorek cyny
- tlenek żelaza III
- chlorek żelaza III

- chlorek platyny IV
- katalizator Karstedta

Serię próbek przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.4.2.2. stosując zoptymalizowany w trakcie wcześniejszych badań skład mieszaniny reakcyjnej. Po 2 dniach od rozpoczęcia reakcji do każdej z próbek zadozowano katalizatory w ilości odpowiadającej 1% wagowemu użytego monomeru. Po dokładnym wymieszaniu próbki pozostawiono na kolejne 2 dni w temperaturze pokojowej. Analizy powstałych produktów dokonano w sposób analogiczny do opisanego powyżej. Najwyższą efektywnością odznaczały się katalizatory cynowe a w szczególności dilaurynian dibutylocyny. Wydajność syntezy oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu z jego użyciem wyniosła 31% wydajności teoretycznej.



Rys. 37. Zależność wydajności syntezy oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu od użytego katalizatora

W wyniku przeprowadzonych badań udało się opracować nową efektywną metodę syntezy omawianego związku skracając czas jej trwania z kilku tygodni do zaledwie kilku dni bez uszczerbku dla wydajności i selektywności. Poniżej przedstawiono metodykę syntezy oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszczono roztwór 150 mL metanolu i 5 mL HCl 35-38%. Następnie do kolby wkroplono 15g (0,075 mola) 3-chloropropylotrimetoksysilanu w czasie około 10 min. utrzymując silne mieszanie przez następne 2 godz. aż do schłodzenia mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze

pokojujowej na 48 godz. Po 2 dniach do mieszaniny dodano silnie mieszając 0,15g (0,24 mmola) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora kondensacji. Mieszaninę pozostawiono na kolejne 48 godz. Następnie powstały krystaliczny osad (3,7g) przesączono, przemyto metanolem. Badania spektroskopowe potwierdziły powstanie oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu z wydajnością 35%.

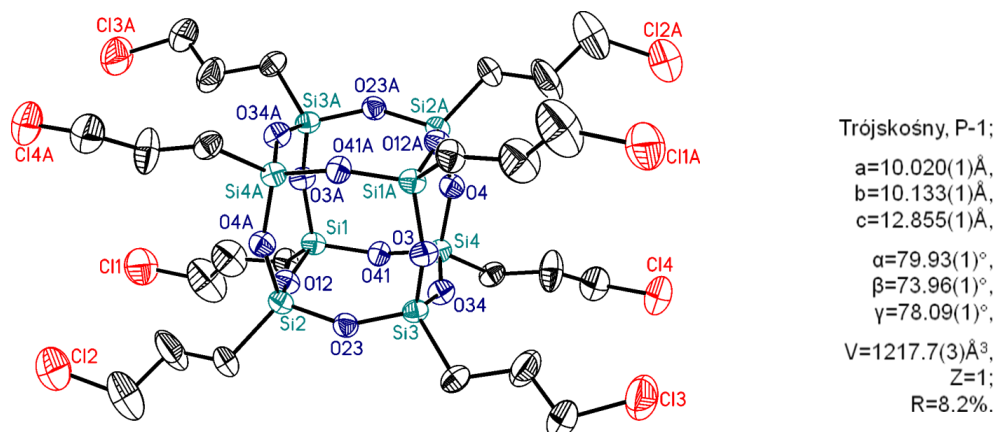
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz) ppm: 0,78 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,84 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,53 (t, 16H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz) ppm: 9,88 ( $\text{SiCH}_2$ -); 26,38 ( $-\text{CH}_2$ -); 47,06 ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz) ppm: -67,28 ( $\text{SiOSi}$ ).

FT-IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{CH})$  2996 - 2875;  $\delta(\text{CH})$  1457 - 1274;  $\nu(\text{SiOSi})$  1230 - 940;  $\delta(\text{SiOSi})$  552.

Celem ostatecznego potwierdzenia struktury związku kryształy otrzymane po jego rekrytalizacji z metanolu poddano analizie rentgenostrukturalnej.



Rys. 38. Struktura rentgenowska cząsteczki oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu

Określona w ramach niniejszej pracy struktura rentgenowska wskazuje na różnice w stosunku do struktur pochodnych jodkowych i bromkowych, znanych z literatury. W pochodnej chloropropyłowej wszystkie kąty torsyjne w łańcuchach  $\text{Si}-\text{C}-\text{C}$  są bliskie  $180^\circ$ , podczas gdy w pochodnej bromkowej i jodkowej jeden z tych kątów jest bliski  $75^\circ$ . W przypadku wszystkich omawianych pochodnych ich cząsteczki leżą w centrum symetrii lecz krystalizują w innych układach krystalograficznych. Pochodna bromkowa w układzie jednoskośnym  $P2_1/c$  a jodkowa w układzie trójskośnym  $P1$  nieco podobnie do pochodnej chloropropyłowej.

Należy nadmienić, że w trakcie badań podjęto również próby optymalizacji układu reakcyjnego pod względem doboru odpowiedniego rozpuszczalnika (badając

przydatność etanolu, 1-propanolu, 2-propanolu, THF, DMF oraz acetonitrylu) oraz innych kwasów jako czynników sterujących wartością współczynnika pH układu. Oprócz typowych kwasów mineralnych takich jak  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  badano także efektywność użycia kwasu octowego, metanosulfonowego oraz trifluorometanosulfonowego. Próby te nie przyniosły pożądanych efektów prowadząc do powstania produktów ubocznych lub pozostając bez wpływu na przebieg reakcji. Otrzymany w trakcie badań oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan posłużył jako materiał wyjściowy do syntezy nowych pochodnych POSS syntezowanych na drodze substytucji nukleofilowej.

#### **4.1.1.1. Synteza oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu w skali wielkolaboratoryjnej.**

Rezultaty badań opisanych w rozdziale 4.1.1 stanowiły podstawę do opracowania metody syntezy oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu w skali wielkolaboratoryjnej.

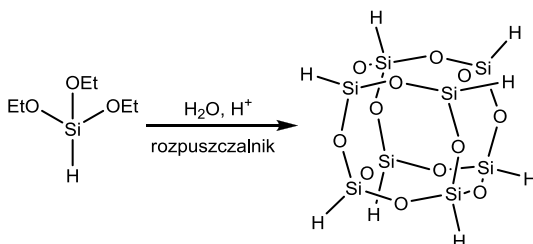
Syntezę prowadzono w oparciu o metodykę opisaną w rozdziale 3.4.3.1. W reaktorze o pojemności 5 L zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono roztwór 3 L metanolu i 100 mL HCl 35-38%. Następnie do kolby wdroplono 300 g (1,5 mola) 3-chloropropylotrimetoksysilanu w czasie około 20 min. utrzymując silne mieszanie przez następne 2 godz. aż do schłodzenia mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przelano do hermetycznego pojemnika i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 48 godz. Po 2 dniach do mieszaniny dodano silnie mieszając mieszadłem mechanicznym 3 g (4,8 mmola) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Mieszaninę pozostawiono na kolejne 48 godz. Następnie zdekantowano roztwór oddzielając powstały krystaliczny osad, który przemyto następnie metanolem otrzymując 71 g produktu z wydajnością 33%.

Badania spektroskopowe potwierdziły powstanie oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu.

#### 4.1.2. Synteza okta(wodoro)oktasilseskwioksanu

Podobnie jak oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan, okta(wodoro)oktasilseskwioksan stanowi bardzo wygodny materiał do syntezy nowych pochodnych POSS i podobnie jak 3-chloropropylowa pochodna jego synteza jest czasochłonna i mało wydajna co przyczyniło się do próby opracowania nowej metody syntezy tego związku.

Badania syntezy okta(wodoro)oktasilseskwioksanu na drodze hydrolytycznej kondensacji prowadzono w oparciu o trietoksylsilan i trichlorosilan (jako monomery), metanol, acetonitryl i THF (jako rozpuszczalniki) oraz kwas solny, kwas azotowy, kwas octowy i kwas metanosulfonowy. Układy z wykorzystaniem metanolu jako rozpuszczalnika niezależnie od zastosowanego stężenia monomeru, ilości kwasu i/lub wody w układach z trichlorosilanem lub mieszaniną monomerów ulegały zawsze żelowaniu. Układ z wykorzystaniem acetonitrylu jako rozpuszczalnika, trietoksylsilanu i kwasu solnego prowadzi do powstania drobnego osadu niemal ilościowo. Zastosowanie innych niż HCl kwasów prowadzi do powstania produktów o analogicznym obrazie widma IR co wskazuje, że ich zastosowanie nie ma wpływu na strukturę otrzymywanego produktu.



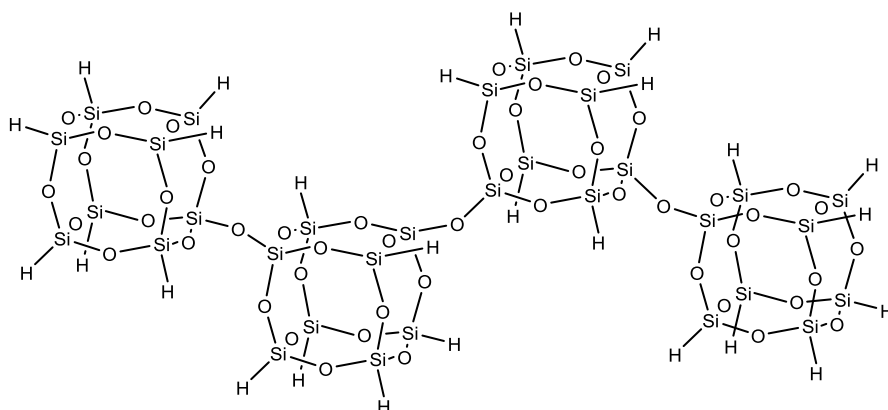
Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, w układzie otwartym, bez osłony gazów obojętnych. W kolbie umieszczono roztwór 3 g HCl (35-38%) i 50 g acetonitrylu. Do tego roztworu intensywnie mieszając wkroplono 5 g trietoksylsilanu. Po około 5 minutach w mieszaninie reakcyjnej zaobserwowano pojawienie się osadu. Układ pozostawiono na 1 godzinę utrzymując mieszanie. Następnie osad odsączono, przemyto acetonitrylem i wysuszono pod próżnią. Średnia wydajność z kilku przeprowadzonych prób wyniosła 90% wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt poddano analizie spektroskopowej FT-IR i MAS-NMR.

<sup>1</sup>H NMR (298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 4,46 (s, SiH).

<sup>29</sup>Si NMR(298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = -85,06 (SiOSi).

FT-IR (ATR):  $\delta$ (HSiO) 2255,4;  $\nu$ (SiOSi) 1250-950; w zakresie 950-750 nakładające się pasma  $\delta$ (HSiO) i  $\nu$ (SiOSi).

Mimo, że wyniki badań spektroskopowych wydają się potwierdzać oczekiwaną budowę produktu jako POSS H<sub>8</sub>T<sub>8</sub> jednak produkt nie ulega lub ulega w bardzo małym stopniu reakcji addycji do wiązań nienasyconych. Wytłumaczeniem może być powstanie nielicznych mostków łączących poszczególne cząsteczki silseskwioksanów w sieć i zmniejszając i tak niewielką rozpuszczalność produktu, co może skutkować dezaktywacją związku w reakcjach hydrosililowania.

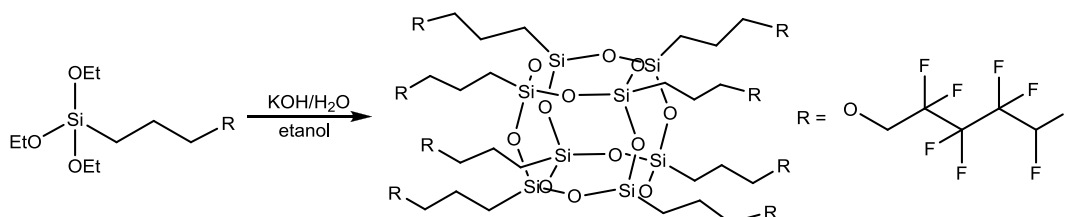


Rys. 39. Prawdopodobna struktura produktu

Mimo pozornego niepowodzenia otrzymany produkt poddano badaniu powierzchni właściwej i wielkości porów metodą sorpcji azotu. Wykazał on zaskakująco dużą powierzchnię właściwą na poziomie 395 m<sup>2</sup>/g co jest niespotykane dla materiałów otrzymywanych metodą strąceniową. Materiał zastosowano z powodzeniem jako napełniacz w układach polimerowych otrzymywanych na drodze wytlaczania reaktywnego.

#### 4.1.3. Synteza oktakis(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)oktasilseskwioksanu

Podobnie jak w przypadku związków omawianych w poprzednich rozdziałach również ten otrzymano na drodze kondensacji hydrolitycznej trialkoksylanu z odpowiednią grupą funkcyjną. Jednak w tym przypadku w przeciwieństwie do poprzednich była to reakcja katalizowana zasadowo.



Syntezę prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 3.4.2.2. W kolbie jednoszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną umieszczono 8 g, 18 mmol 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylotrioksylanu i

20 mL alkoholu etylowego jako rozpuszczalnika. Silnie mieszając do roztworu dodano 11 mg, 0,2 mmol wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 1028 mg wody. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie odparowano rozpuszczalnik w warunkach wysokiej próżni a otrzymany lepki olej przemyto kilkakrotnie wodą w celu usunięcia KOH. Oczyszczony produkt otrzymany z 93% wydajnością osuszono próżniowo i poddano analizie spektroskopowej

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,95 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,85 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,45 (t, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,73 (t, 16H,  $\text{OCH}_2$ ); 5,47 (m, 8H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = 18,28 ( $\text{SiCH}_2$ ); 23,48 ( $\text{CH}_2$ ); 67,49 ( $\text{OCH}_2$ ); 74,99 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 104,84, 107,75, 115,99 ( $\text{CF}_2$ ); 111,13 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = -67,87 ( $\text{SiOSi}$ ).

## 4.2. Synteza POSS na drodze substytucji nukleofilowej.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości wykorzystania otrzymanego w trakcie wcześniejszych prac oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu w roli prekursora nowych POSS syntezowanych na drodze substytucji nukleofilowej. Składa się na nie opis syntez i charakterystyka kilku dotychczas nieznanych funkcjonalizowanych oktasilskwioksanów.

Opracowanie przedstawionych poniżej metod syntezy całej grupy nowych związków poprzedzone było przeprowadzeniem badań optymalizacyjnych mających na celu dobór warunków prowadzenia syntezy oraz metody izolacji i oczyszczania produktu. Badania te obejmowały dobór i wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość i wydajność syntezy. Testy przeprowadzono w układach z wykorzystaniem DMF i acetonu jako rozpuszczalników powszechnie stosowanych w procesach substytucji nukleofilowej. W większości przypadków, z wyjątkiem syntezy oktakis(3-tiocyanianopropylo)oktasilseskwioksanu lepsze wydajności przy krótszym czasie trwania syntezy uzyskano stosując DMF w roli rozpuszczalnika z uwagi na jego wyższą temperaturę wrzenia. W przypadku syntezy pochodnej tiocyanianowej POSS bardziej efektywny okazał się być aceton, natomiast w przypadku syntezy chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropylo-amoniowego]oktasilseskwioksanu stosowanie jakiegokolwiek dodatkowego rozpuszczalnika okazało się bezcelowe. Używany w tej syntezie jako substrat dimetyloaminoetanol stosowany w nadmiarze okazał się znakomitym medium dla prowadzenia reakcji.

Kolejnym parametrem podlegającym optymalizacji w trakcie wstępnych prób syntezy omawianej grupy związków był rodzaj układu katalitycznego. Badania obejmowały wykorzystanie w roli katalizatorów bromku tetra-n-butyloamoniowego, DMAP i KI. Stosowano także kombinację DMAP i KI jednocześnie. Użycie DMAP w kombinacji z jodkiem potasu pozwalało na nieznaczne skrócenie czasu prowadzenia syntez w porównaniu z układami, w których stosowano jedynie KI. Jako optymalne wybrano jednak stosowanie jodku potasu bez dodatku DMAP mimo konieczności przedłużenia czasu prowadzenia syntezy. Było to podyktowane korzyściami płynącymi z uproszczenia układu pod względem stosowanych reagentów na etapie izolacji i oczyszczania produktów. W przypadku syntezy chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropylo-amoniowego]oktasilseskwioksanu, oktakis(N-fenylo-3-aminopropylo)oktasilseskwioksanu oraz oktakis[3-(N-1-metylopiperazyno)-

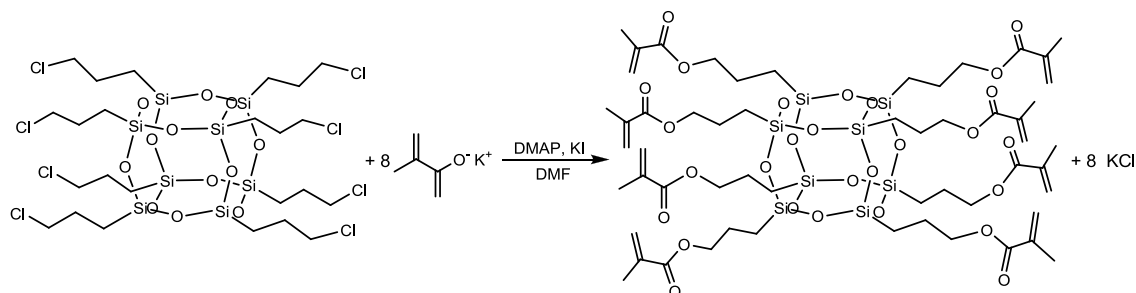
propylo]oktasilseskwioksanu z tych samych względów oraz z uwagi na autokatalityczny charakter amin w tego typu reakcjach zrezygnowano z użycia jakichkolwiek katalizatorów.

Odrębnym zagadnieniem było opracowanie metod izolacji i oczyszczania produktów. Ten etap na drodze do otrzymania omawianych związków powodował największe trudności oraz wpływał na obniżenie końcowej wydajności syntezy. W celu izolacji czystych związków konieczne było zastosowanie technik łączonych polegających na sączeniu, odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem, ponownym rozpuszczaniu i strącaniu i końcowej izolacji związków przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Optymalne metodyki prowadzenia procesu syntezy poszczególnych pochodnych przedstawiono w poniższych punktach tego rozdziału.

#### 4.2.1. Synteza oktakis(3-metakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trój szyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 3g, 2,9 mmola oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 50 mL N,N-dimetyloformamidu (DMF). Następnie do roztworu dodano 3 g, 24,2 mmola metakrylanu potasu oraz 0,3 g, 1,8 mmol jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C przez 8 godzin utrzymując silne mieszanie. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji KCl. Z przesączu próżniowo odparowano DMF a pozostałość ponownie przesączono. Następnie surowy produkt przemyto wodą w celu usunięcia ewentualnych pozostałości soli potasu i rozpuszczono w chloroformie. Warstwę organiczną zebrano i odparowano próżniowo uzyskując 3,4 g, 2,4 mmola produktu z wydajnością 82%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,68 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,74 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ );  
 1,92 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 4,08 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,53 (s, 8 H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ );  
 6,07 (s, 8 H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 8,2; 18,3; 22,3; 66,3; 125,3; 136,4; 167,3.

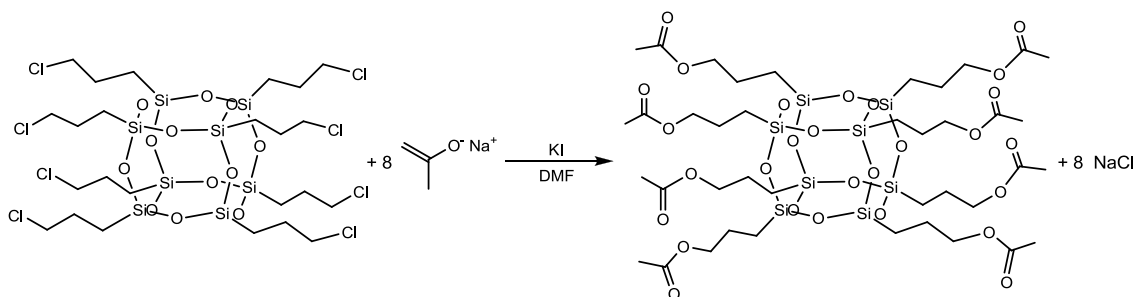
$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = -68,69.

FT-IR (ATR): 2957; 2896; 1716; 1639; 1454–1297; 1250–939  $\text{cm}^{-1}$ .

W trakcie badań prowadzono także próby syntezy oktakis(3-metakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu z wykorzystaniem (DMAP) 4-dimetyloaminopirydymy jako katalizatora. Pozwalało to na skrócenie czasu prowadzenia procesu do 6 godzin z zachowaniem powyższej wydajności. Za optymalny układ uznano jednak opisany powyżej (bez użycia DMAP) z uwagi na uproszczenie procedury oczyszczania finalnego produktu.

#### 4.2.2. Synteza oktakis(3-acetoksypropylo)oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 3 g, 2,9 mmola. oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 50 mL N,N-dimetyloformamidu (DMF). Następnie do roztworu dodano 2 g, 25 mmoli octanu sodu oraz 0,3 g, 1,8 mmol jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 24 godziny utrzymując silne mieszanie. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji  $\text{NaCl}$ . Z przesączu próżniowo odparowano DMF a pozostałość ponownie przesączono. Następnie surowy produkt przemyto wodą w celu usunięcia ewentualnych pozostałości soli sodu oraz potasu i rozpuszczono w benzenie. Warstwę organiczną zebrano i odparowano

próżniowo uzyskując 2,16 g, 1,8 mmola produktu z wydajnością 62%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,85 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,35 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1,82 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ); 4,05 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

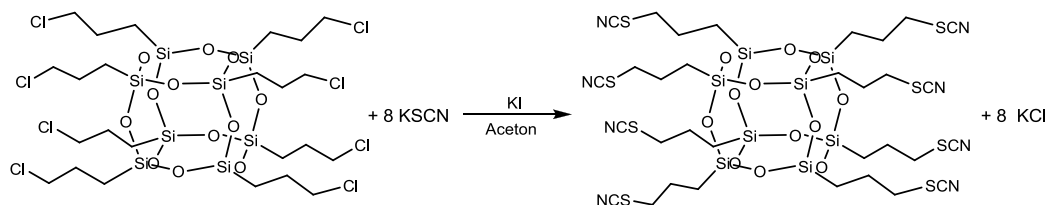
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 11,1; 20,5; 22,7; 65,9; 170,2.

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -69,49.

IR (ATR): 295–2880; 1738; 1457–1350; 1238; 1114–1000; 519  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3. Synteza oktakis(3-tiocyanianopropylo)oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trój szyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 3 g, 2,9 mmola oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 40 mL acetonu. Następnie do roztworu dodano 2,5 g, 25,7 mmola tiocyjanianu potasu oraz 0,3 g, 1,8 mmol jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  przez 24 godziny utrzymując silne mieszanie. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji KCl. Z przesączu próżniowo odparowano aceton a pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie i ponownie przesączono. Następnie odparowano dichlorometan uzyskując 2,5 g, 2 mmole produktu z wydajnością 70%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,89 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,98 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 2,99 (t, 16H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ).

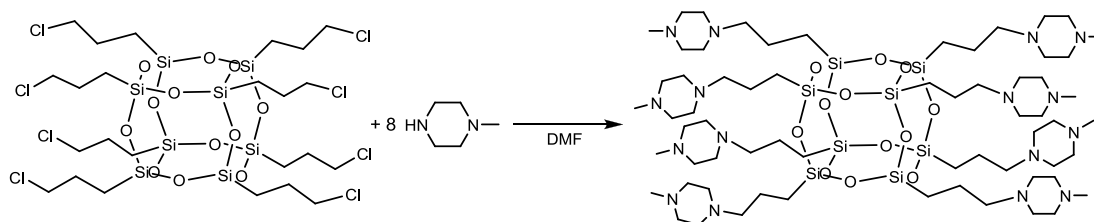
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,44 MHz)  $\delta$  [ppm] = 10,32 ( $\text{SiCH}_2$ ); 23,68 ( $\text{CH}_2$ ); 36,17 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ); 112,17 (SCN).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = -67,5 ( $\text{SiOSi}$ ).

FT-IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu$  (CH) 2994 - 2874;  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) 2151;  $\delta$  (CH) 1458 - 1274;  $\nu$ (SiOSi) 1230 - 940;  $\delta$ (SiOSi) 553.

#### 4.2.4. Synteza oktakis[3-(N-1-metylopiperazyno)propylo]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 3 g, 2,9 mmola oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 60 mL DMFu. Następnie do roztworu dodano 5 g, 50 mmoli 1-metylopiperazyny i całość ogrzano do temperatury  $100^{\circ}\text{C}$ . Reakcję prowadzono przez 48 godzin. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji chlorowodoru aminy. Z przesączu próżniowo odparowano DMF a pozostałość rozpuszczono w chloroformie i ponownie przesączono. Następnie odparowano chloroform uzyskując 3,4 g, 2,2 mmola produktu z wydajnością 78%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

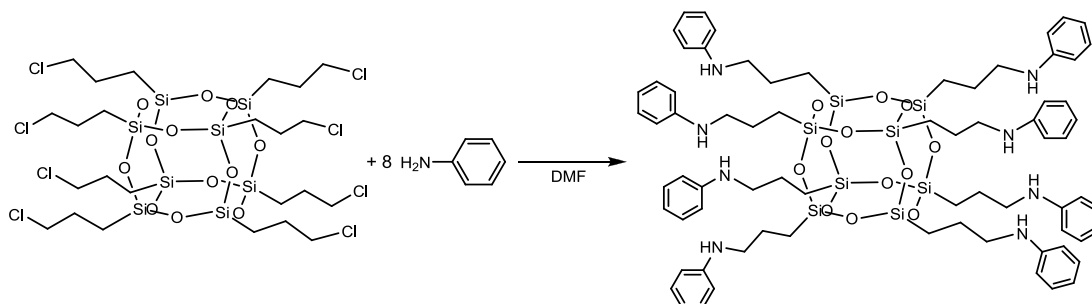
$^1\text{H}$  NMR: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,82 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,25 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2,33 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 2,43 (m, 24 H,  $\text{NCH}_3$ ); 3,74 (s, 64 H,  $\text{NCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 10,0; 19,0; 44,4; 50,5; 52,9; 59,7;

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = -67.50.

#### 4.2.5. Synteza oktakis(N-fenyl-3-aminopropyl)oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 3 g, 2,9 mmola oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 60 mL DMFu. Następnie do roztworu dodano 4,5 g, 48,3 mmola aniliny i całość ogrzano do temperatury 100°C. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji chlorowodoru aminy. Z przesączu próżniowo odparowano DMF a pozostałość przemyto kilkakrotnie benzenem i osuszono próżniowo uzyskując 3,2 g, 2,1 mmola produktu z wydajnością 74%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

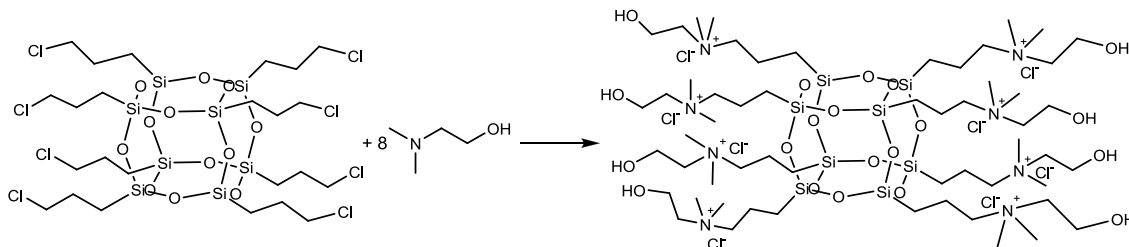
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,76 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,84 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 3,13 (NH); 3,53 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ); 7,12-7,32 (m, 40  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 9,3; 26,2; 47,0; 113,1; 115,2; 129,2; 146,1.

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = -67,11.

#### 4.2.6. Synteza chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropylo- amoniowego]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 25 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą wiano 8 mL, 79,8 mmola dimetyloamino etanolu oraz 5 g, 4,8 mmola oktakis(3-chloropropyl)oktasilseskwioksanu. Całość ogrzano do temperatury 100°C i reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny odparowano nadmiar dimetyloaminoetanolu uzyskując 6,9 g, 3,9 mmola produktu z wydajnością 82%. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = 0,59 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,86 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 2,84 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,11 (s, 48 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,37 (t, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,47 (s, 8 H, OH); 3,75 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = 9,5; 16,5; 51,4; 55,3; 64,9; 67,3.

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = -67.31.

FT-IR (ATR): 3222, 2944–2775, 1469–1300, 1230–900, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.7. Synteza wybranych POSS na drodze substytucji nukleofilowej w skali wielkolaboratoryjnej.

Rezultaty badań opisanych w rozdziale 4.2. dotyczących syntezy różnych POSS na drodze substytucji nukleofilowej stanowiły podstawę do opracowania metody syntezy wybranych pochodnych o szczególnym znaczeniu dla realizacji zadań badawczych w skali wielkolaboratoryjnej.

##### 4.2.7.1. Synteza oktakis(3-metakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu w skali 100 g

Syntezę prowadzono w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.3.3. W kolbie trójszyjnej o pojemności 2 L wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne oraz czaszę grzejną umieszczono 90 g, 87 mmoli oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu rozpuszczonego w 1500 mL N,N-dimetyloformamidu (DMF). Następnie do roztworu dodano 90 g, 0,7 mola metakrylanu potasu oraz 0,9 g, 5,4 mmol jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C przez 8 godzin utrzymując silne mieszanie.

Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia powstałego w trakcie reakcji KCl. Z przesączu na wyparce próżniowej odparowano DMF a pozostałość ponownie przesączono. Następnie surowy produkt przemyto wodą w celu usunięcia ewentualnych pozostałości soli potasu i rozpuszczono w chloroformie. Warstwę organiczną zebrano i ponownie odparowano na wyparce próżniowej uzyskując 99,8 g, produktu z wydajnością 80%.

Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,67 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,76 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,91 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 4,10 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,55 (s, 8 H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ); 6,07 (s, 8 H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,)  $\delta$  [ppm] = 8,2; 18,3; 22,4; 66,3; 125,5; 136,4; 167,2.

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = -68,71.

FT-IR (ATR): 2957; 2896; 1716; 1639; 1454–1297; 1250–939  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.7.2. Synteza chlorku oktakis[N-(2-hydroksyetylo)N,N-dimetylopropyloamoniowego]oktasilseskwioksanu w skali 100g

Syntezę prowadzono w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.3.3. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną wlano 120 mL, 1,2 mola dimetyloaminoetanolu oraz 75 g, 72 mmole oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu. Całość ogrzano do temperatury 100°C i reakcję prowadzono przez 24 godziny.

Po zakończeniu reakcji z mieszaniny odparowano nadmiar dimetyloaminoetanolu uzyskując 102 g produktu z wydajnością 81%.

Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = 0,60 (t, 16 H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,87 (qui, 16 H,  $\text{CH}_2$ ); 2,84 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,13 (s, 48 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,35 (t, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,47 (s, 8 H, OH); 3,74 (t, 16 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = 9,5; 16,5; 51,4; 55,3; 64,9; 67,3.

$^{29}\text{Si}$  NMR (59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  [ppm] = -67.30.

FT-IR (ATR): 3222, 2944–2775, 1469–1300, 1230–900, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3. Synteza POSS na drodze hydrosililowania.

Jak wspomniano hydrosililowanie jako proces katalityczny jest jedną z efektywniejszych i wygodniejszych metod syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Nie wymaga on stosowania skomplikowanych układów reakcyjnych czy trudnych do osiągnięcia warunków prowadzenia reakcji. Ponadto zastosowanie odpowiednich, efektywnych katalizatorów, zarówno w postaci homogenicznych kompleksów metali przejściowych jak i ich odpowiedników immobilizowanych na powierzchni nośników krzemionkowych pozwala na otrzymywanie pożądaných produktów z wysoką wydajnością i selektywnością a także na łatwe usunięcie katalizatora z układu reakcyjnego i jego ewentualne ponowne użycie. Otrzymywanie produktów, szczególnie o tak wyszukanych zastosowaniach jakie posiadają funkcjonalizowane POSS, pozbawionych dodatkowych zanieczyszczeń związanych z użyciem katalizatorów również nie pozostaje bez znaczenia.

W niniejszym rozdziale przedstawiono szereg przykładów syntezy POSS zawierających grupy funkcyjne w oparciu o proces hydrosililowania wykorzystujących jako materiał wyjściowy oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan, którego metodę syntezy przedstawiono w rozdziale 3.5.5. niniejszej pracy.

Opracowanie przedstawionych poniżej metod prowadzenia procesów hydrosililowania poprzedzone było wykonaniem serii testów mających na celu dobór optymalnych warunków syntezy. Badania te obejmowały wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość i wydajność reakcji oraz przede wszystkim dobór odpowiedniego układu katalitycznego. We wszystkich przypadkach, z wyjątkiem syntezy pochodnych POSS z grupami metakrylowymi i izocyjanianowymi optymalne wyniki uzyskano stosując jako rozpuszczalnik toluen. Jego użycie pozwalało na łatwe utrzymywanie temperatury reakcji w zakresie 90 - 110°C i skutecznie zapobiegało samorzutnemu przegrzewaniu się układu w wyniku biegu reakcji. Toluen wykazywał w tych układach także odpowiednią zdolność do homogenizacji substratów. W przypadku syntezy pochodnych z grupami metakrylowymi i izocyjanianowymi konieczne było zastosowanie THF jako rozpuszczalnika. Jego zastosowanie z uwagi na niższą, w stosunku do toluenu temperaturę wrzenia umożliwiało łatwiejsze utrzymanie temperatury układu na optymalnym, niepowodującym degradacji produktu poziomie.

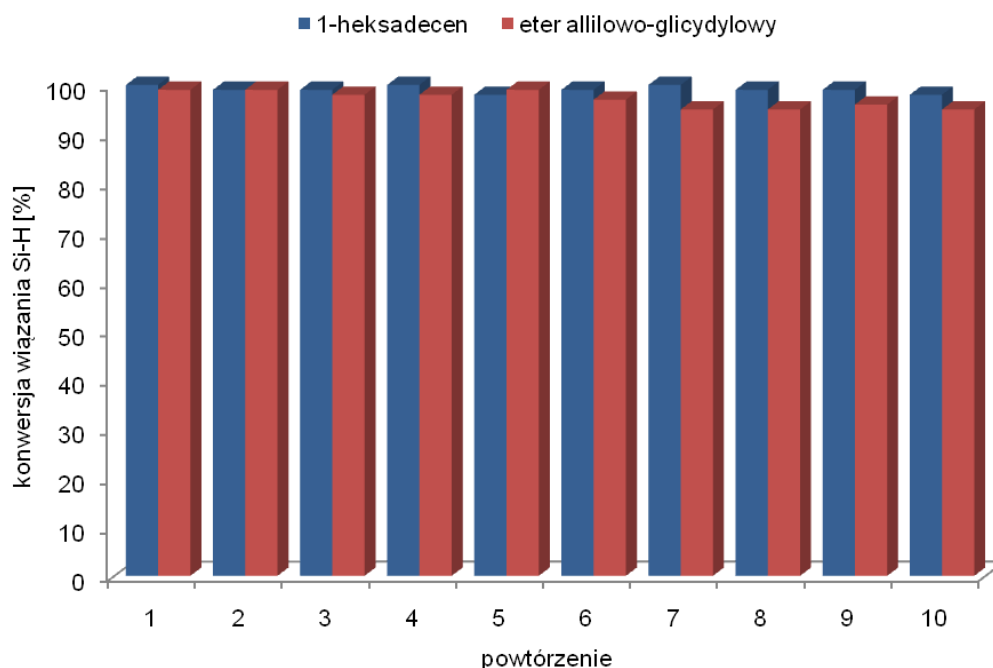
Wykonano także serię prób różniących się ilością i rodzajem użytego katalizatora. Jako katalizatorów użyto komercyjnie dostępnego katalizatora Karstedta, a

także będących oryginalnymi i efektywnymi katalizatorami procesów hydrosililowania, opracowanymi w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM siloksyłowego kompleksu rodu  $[\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{COD})]_2$ , którego sposób syntezy przedstawiono w punkcie 3.5.1 pracy oraz jego formy immobilizowanej na powierzchni krzemionki (synteza opisana w punkcie 3.5.2 niniejszej pracy).

Porównanie aktywności katalitycznej katalizatora Karstedta i molekularnego siloksyłowego kompleksu rodu w reakcjach hydrosililowania 1-heksadecenu i eteru allilowo-glicydyłowego oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem z użyciem toluenu jako rozpuszczalnika wskazało na wyższą aktywność katalityczną kompleksu rodu w stosunku do komercyjnego katalizatora Karstedta. Zastosowanie siloksyłowego kompleksu rodu w ilości odpowiadającej stężeniu  $1 \times 10^{-4}$  mola Rh na mol wiązania Si-H pozwoliło na otrzymanie produktów hydrosililowania eteru allilowo-glicydyłowego z 95% a 1-heksadecenu z 98% wydajnością (analiza FT-IR) po 6 godzinach prowadzenia procesu w temperaturze pokojowej. Podczas gdy użycie katalizatora Karstedta w analogicznych układach i przy takim samym stężeniu wymagało prowadzenia procesu w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  również w czasie 6 godzin w celu uzyskania porównywalnych wydajności (97 i 99% odpowiednio). Mimo wyższej aktywności kompleksu rodu w przypadku reakcji prowadzonych w skali wielkolaboratoryjnej zdecydowano się na wykorzystanie łatwiej dostępnego katalizatora Karstedta.

Odrębnym zagadnieniem była ocena przydatności kompleksu rodu immobilizowanego na powierzchni krzemionki jako katalizatora w procesie hydrosililowania olefin oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem. Wykorzystanie takiego układu katalitycznego miało pozwolić na jego wielokrotne użycie w kolejnych cyklach syntezy i w wyniku tego zwiększenie ilości otrzymywanego produktu w przeliczeniu na jednostkę katalizatora. Badania przeprowadzono podobnie jak w przypadku katalizatorów homogenicznych w układach z eterem allilowo-glicydyłowym i 1-heksadecenem. Warunki procesu dobrano w oparciu o analizę literatury dotyczącej zagadnienia syntezy związków krzemoorganicznych na drodze hydrosililowania w obecności takich samych kompleksów rodu immobilizowanych na powierzchni krzemionki oraz na podstawie doświadczenia zdobytego podczas prowadzenia badań własnych nie dotyczących tematyki niniejszej pracy [110, 111]. Proces prowadzono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , w toluenie przez jedną godzinę. Stosunek molowy substratów [POSS]:[olefina] wnosił 1:9,6 a ilość katalizatora odpowiadała

stężeniu rodu na poziomie  $6 \times 10^{-4}$  mola Rh na mol wiązania Si-H. Po upływie godziny mieszaninę reakcyjną dekantowano i poddawano analizie FT-IR w celu określenia stopnia konwersji wiązań Si-H a do reaktora wlewano kolejną porcję mieszaniny reakcyjnej. Na poniższym wykresie przedstawiono wyniki badań aktywności katalitycznej immobilizowanego kompleksu rodu w reakcji hydrosililowania eteru allilowo-glicydylowego i 1-heksadecenu oktakis(wodorodimetylosiloksy)-oktasilseskwioksanem w kolejnych cyklach.

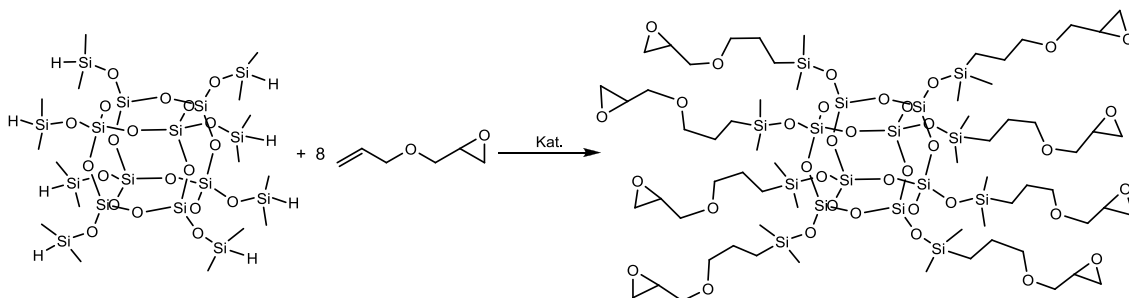


Rys. 40. Aktywność katalityczna immobilizowanego kompleksu rodu w procesach hydrosililowania eteru allilowo-glicydylowego i 1-heksadecenu.

Aktywność katalityczna omawianego katalizatora okazała się być wysoka a stopień konwersji wiązania Si-H utrzymywał się na poziomie powyżej 99% dla reakcji z 1-heksadecenem i powyżej 95% dla reakcji z eterem allilowo-glicydylowym, przy 10 cyklach reakcyjnych na tej samej porcji katalizatora. W obu przypadkach zaobserwowano niewielką tendencję spadkową konwersji w miarę wykonywania kolejnych powtórzeń. Może to być efekt wymywania niewielkiej ilości aktywnej formy katalizatora z powierzchni nośnika.

#### 4.3.1. Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 5,6 mL, 47 mmoli eteru allilowo-glicydylowego (z 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 57 mg, katalizatora rodowego w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,34 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury 100°C. Reakcję prowadzono przez 6 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar olefiny. Otrzymano 9,2 g produktu z wydajnością 97% w postaci oleju o dużej lepkości. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,05 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 0,51 ( $\text{SiCH}_2$ ); 1,51( $\text{CH}_2$ ); 2,47, 2,65 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,00 (CHO); 3,25 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,33, 3,56( $\text{OCH}_2$ ).

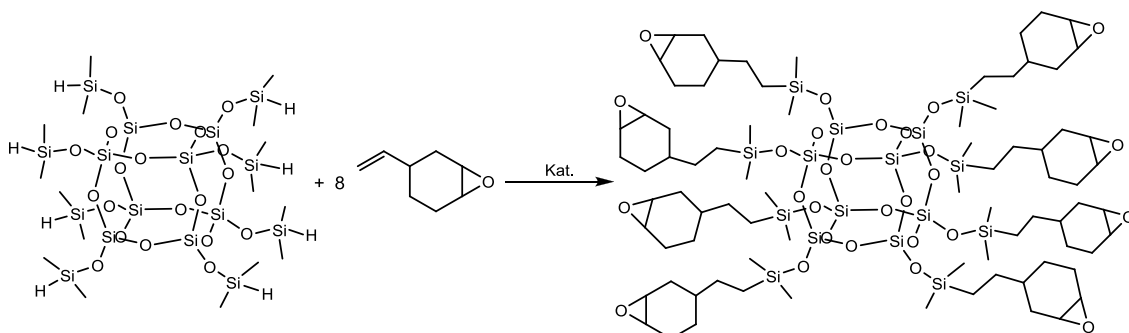
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,66 ( $\text{SiCH}_3$ ); 13,39 ( $\text{SiCH}_2$ ); 22,89 ( $\text{CH}_2$ ); 43,98 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 50,29 (CHO); 71,75 ( $\text{OCH}_2$ ); 73,61 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12,87 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ); -109,13 ( $\text{SiOSi}$ ).

FT-IR (ATR):  $\nu$  (CH) 3053, 2930, 2868;  $\nu$  (C-O); 1254  $\nu$  (Si-O) 1070;  $\delta$  (C-O-C) 837  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Synteza oktakis[(2-epoksycykloheksyloetylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 5,7 mL, 43,7 mmola winylo epoksycykloheksenu (z około 10% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 55 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,26 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury 100°C. Reakcję prowadzono przez 6 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar olefiny. Otrzymano 9,3 g produktu z wydajnością 94% w postaci białego, woskowatego ciała stałego. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,10 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,54 (SiCH<sub>2</sub>); 0,86 (CH<sub>2</sub>); 1,18 (CH); 1,2-2,2 (CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 3,13 (CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,45 (SiCH<sub>3</sub>); 14,50 (SiCH<sub>2</sub>); 23,52 (CH<sub>2</sub>); 25,33-32,18 (CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 35,30 (CH); 51,78-53,10 (CHO);

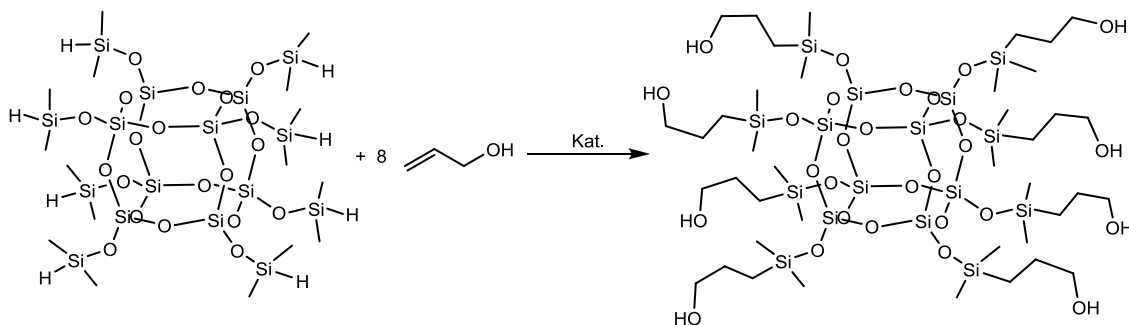
$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,04 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -108,89 (SiOSi).

FT-IR (ATR):  $\nu$  2996-2849 (CH);  $\nu$  1074 (SiO);  $\nu$  1252 (CO);  $\delta$  828 (COC);

$\delta$  546 (SiOSi)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3.3. Synteza oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 3,5 mL, 51,5 mmola alkoholu allilowego (z ponad 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 102 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $4,2 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury 90°C. Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy Si-H przy około  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Po schłodzeniu zaobserwowano utworzenie się dwóch warstw. Mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar alkoholu allilowego. Otrzymano 6,9 g produktu (95% wydajności teoretycznej) w postaci białego ciała stałego. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,10 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 0,58 ( $\text{SiCH}_2$ ); 1,60 ( $\text{CH}_2$ ); 3,55 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3,64 (OH).

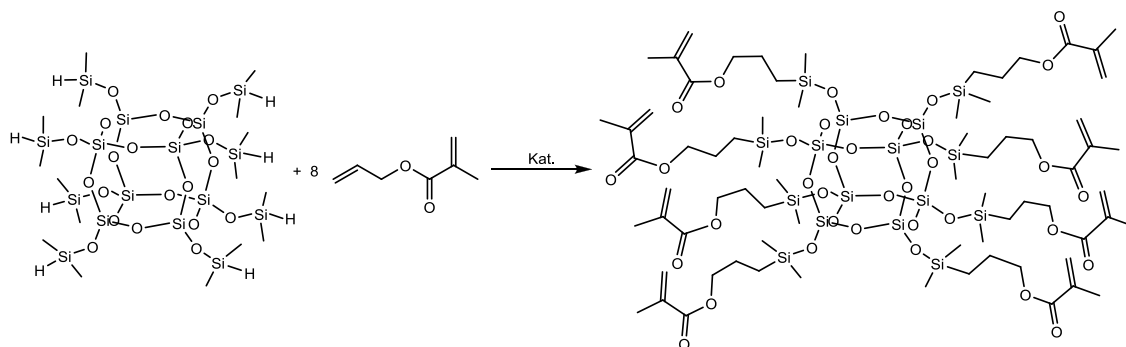
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,54 ( $\text{SiCH}_3$ ); 10,76 ( $\text{SiCH}_2$ ); 24,45 ( $\text{CH}_2$ ); 51,1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,27 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ); -108,85 ( $\text{SiOSi}$ ).

FT-IR (ATR):  $\nu$  3334 (OH);  $\nu$  2956-2875 (CH);  $\nu$  1253-900,  $\delta$  545 ( $\text{SiOSi}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4. Synteza oktakis[(3-metakryloksypropylo)dimetylosiloksy]- oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójściennej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL THF jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 6 mL, 44,6 mmola metakrylanu allilu (z ponad 10% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 35 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $1,43 \times 10^{-5}$  mola Rh. Reakcję prowadzono przez 8 godzin nie dopuszczając do przekroczenia 50°C. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy Si-H przy około  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano THF oraz nadmiar metakrylanu allilu. Otrzymany z 93% wydajnością produkt (9,3 g) w postaci lepkiego bezbarwnego oleju poddano analizie spektroskopowej w celu potwierdzenia jego struktury.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,12 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,31 (SiCH<sub>2</sub>); 1,66 (CH<sub>2</sub>); 1,88 (CCH<sub>3</sub>); 4,06 (CH<sub>2</sub>O); 5,54 - 6,06 (=CH<sub>2</sub>).

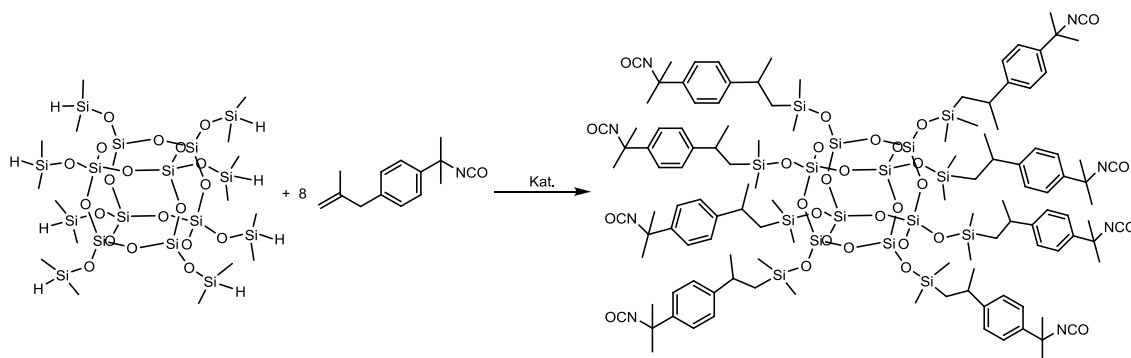
$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,55 (SiCH<sub>3</sub>); 13,49 (CCH<sub>3</sub>); 18,21 (CH<sub>2</sub>); 21,33 (SiCH<sub>2</sub>); 66,81 (CH<sub>2</sub>O); 125,48 (=CH<sub>2</sub>); 136,96 (C); 167,25 (C=O).

$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12,56 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -109,01 (SiOSi).

FT-IR (ATR):  $\nu$  2958 (CH);  $\nu$  1718 (CO);  $\nu$  1068 (SiO);  $\delta$  1453-1255 (CH);  $\delta$  839 (COC);  $\delta$  546 (SiOSi)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.5. Synteza oktakis[(izocyjanianodimetylobenzylizopropyl)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trój szyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL THF jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 9,3 mL, 47,1 mmola izocyjanianu 3-izopropenylo- $\alpha,\alpha$ -dimetylobenzylu (z 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 150 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $6,2 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość ogrzano do temperatury wrzenia. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano THF oraz nadmiar olefiny. Otrzymano 11,7 g produktu (91% wydajności teoretycznej), który poddano analizie spektroskopowej. Badania potwierdziły strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,05 (OSiCH<sub>3</sub>); 1,07 (CH<sub>3</sub>); 1,33 (SiCH<sub>2</sub>); 1,74 (CH<sub>3</sub>); 3,00 (CH); 7,32 (CH<sub>aromat</sub>).

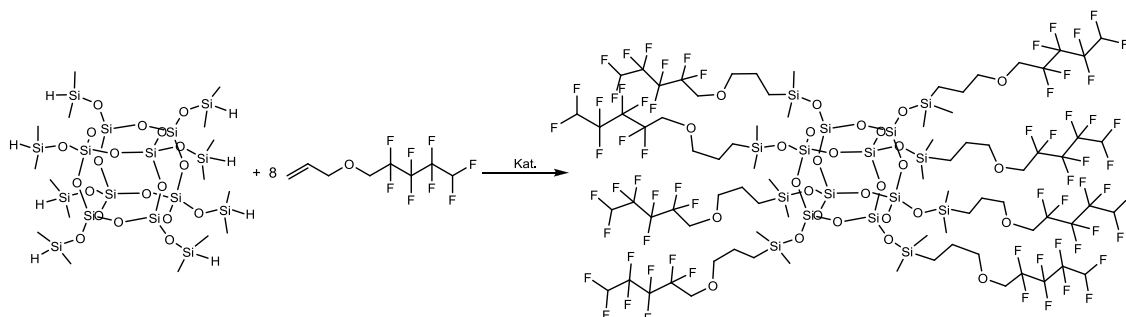
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,05 (OSiCH<sub>3</sub>); 25,74 (CH<sub>3</sub>); 27,81 (CH); 32,94 (CH<sub>3</sub>); 35,50 (SiCH<sub>2</sub>); 60,73 (C), 121,78 (NCO); 123-149 (CH<sub>aromat</sub>)

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12,89 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -108,92 (SiOSi).

FT-IR (ATR):  $\nu$  3646 (CH<sub>aromat</sub>.);  $\nu$  2977 (CH);  $\nu$  2249 (NCO);  $\nu$  1690 (CC<sub>aromat</sub>.);  $\nu$  1080 (SiO);  $\delta$  1486-1261 (CH);  $\delta$  548 (SiOSi)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.6. Synteza oktakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentylloksypropylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 13 g, 48 mmoli 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu (z 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 60 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,46 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość ogrzano do temperatury 110°C. Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy Si-H przy około  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu. Otrzymano 15,4 g produktu z 98% wydajnością w postaci lepkiego oleju. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

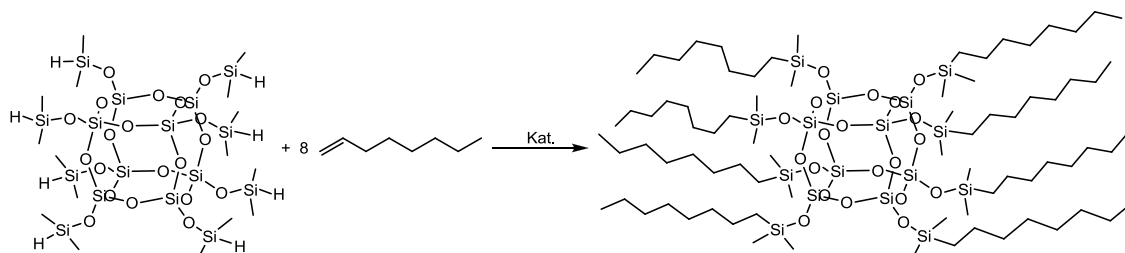
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,22 (s, 48H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,60 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,59 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,25 (t, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,60 (t, 16H,  $\text{OCH}_2$ ); 5,43 (m, 8H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,58 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 13,60 ( $\text{SiCH}_2$ ); 23,30 ( $\text{CH}_3$ ); 67,60 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 75,49 ( $\text{OCH}_2$ ); 105,66 ( $\text{CF}_2$ ); 108,18 ( $\text{CF}_2$ ); 110,71 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ); 116,06 ( $\text{CF}_2$ ).

$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,39 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); -108,48 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4.3.7. Synteza oktakis[(n-oktylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trój szyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 6,5 mL, 41,4 mmola 1-oktenu (z około 5% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 40 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $1,64 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość ogrzano do temperatury 110°C. Reakcję prowadzono przez 4 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy SiH. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar 1-oktenu. Otrzymano 9,3 g produktu z 99% wydajnością w postaci oleju. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

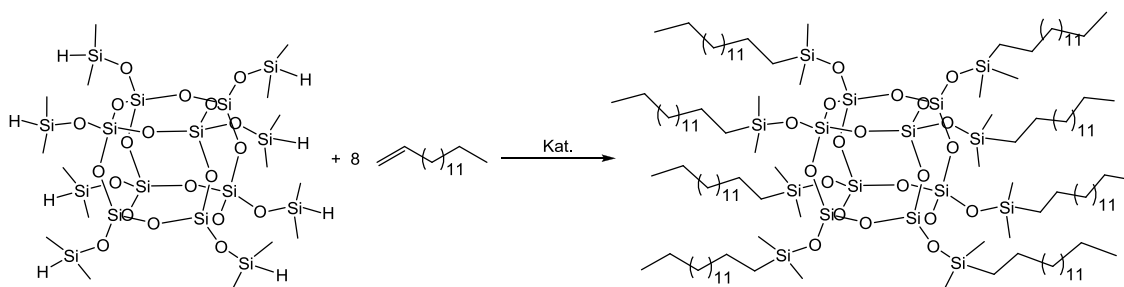
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,07 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,57 (CH<sub>3</sub>); 0,84 (SiCH<sub>2</sub>); 1,21 (CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,43 (OSiCH<sub>3</sub>); 14,1 (CH<sub>3</sub>); 18,11-34,20 (CH<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12,54 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -108,67 (SiOSi).

#### 4.3.8. Synteza oktakis[(n-heksadecylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 11,3 mL, 39,2 mmola 1-heksadecenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 40 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $1,64 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość ogrzano do temperatury 110°C. Reakcję prowadzono przez 4 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy Si-H. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 13,7 g produktu z 99% wydajnością w postaci białego wosku. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,14 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 0,57 ( $\text{CH}_3$ ); 0,87 ( $\text{SiCH}_2$ ); 1,21 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,50 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 13,62 ( $\text{CH}_3$ ); 17,5 - 33,62 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12.57 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ); -108.98 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### **4.3.9. Synteza wybranych POSS na drodze hydrosililowania w skali wielkolaboratoryjnej.**

Rezultaty badań opisanych w rozdziale 4.3. dotyczących syntezy różnych POSS na drodze hydrosililowania stanowiły podstawę do przeprowadzenia syntezy wybranych pochodnych POSS o szczególnym znaczeniu dla realizacji zadań badawczych w skali wielkolaboratoryjnej.

##### **4.3.9.1. Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu w skali 360 g**

Syntezę prowadzono w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.3.4. W reaktorze o pojemności 5 L wyposażonym w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne oraz czaszę grzejną umieszczono 2 L toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 200 g, 0,2 mola. oraz 225 mL, 1,9 mola eteru allilowo-glicydylowego (z 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 730  $\mu$ L 2,1% roztworu katalizatora Karstedta w ksylenie, co odpowiada stężeniu platyny na poziomie  $5 \times 10^{-5}$  mola Pt/mol SiH. Całość powoli ogrzano do temperatury 100°C.

Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma przy około 2100  $\text{cm}^{-1}$  pochodzącego od wiązania Si-H. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu na wyparce próżniowej odparowano toluen oraz nadmiar olefiny. Otrzymano 368 g produktu z wydajnością 97% w postaci oleju o dużej lepkości. Produkt poddano analizie NMR. Jej wyniki są zgodne z podanymi na stronie 90 (punkt 4.3.1.) niniejszej pracy.

#### **4.3.9.2. Synteza oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu w skali 100 g**

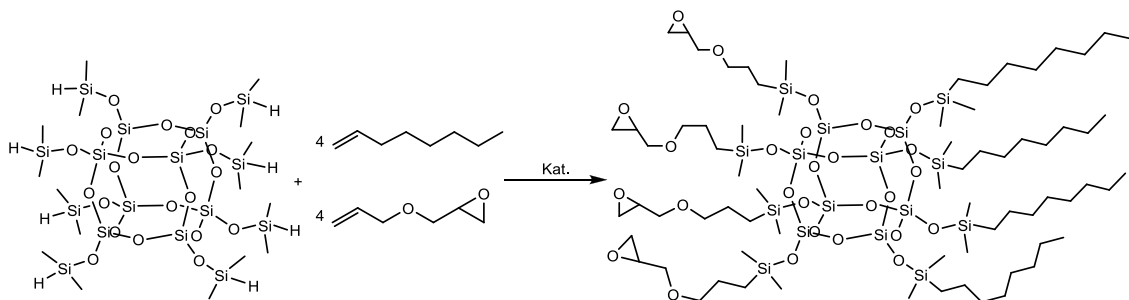
Syntezę prowadzono w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.3.4. W kolbie trój szyjnej o pojemności 2 L wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 800 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 80 g, 78 mmoli oraz 56 mL, 0,8 mola alkoholu allilowego (z ponad 20% nadmiarem stechiometrycznym). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 290  $\mu$ L 2,1% roztworu katalizatora Karstedta w ksylenie, co odpowiada stężeniu platyny na poziomie  $5 \times 10^{-5}$  mola Pt/mol SiH. Całość powoli ogrzano do temperatury 90°C. Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od grupy Si-H przy około 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Po schłodzeniu zaobserwowano utworzenie się dwóch warstw. Mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu na wyparce próżniowej odparowano toluen oraz nadmiar alkoholu allilowego. Otrzymano 110 g produktu z wydajnością 95% w postaci białego ciała stałego. Produkt poddano analizie NMR. Jej wyniki są zgodne z podanymi na stronie 92 (punkt 4.3.3.) niniejszej pracy.

#### 4.4. Synteza POSS z mieszanymi grupami funkcyjnymi.

Interesującą z punktu widzenia ich właściwości i możliwości wykorzystania praktycznego jest grupa silseskwioksanów zawierających w swojej strukturze więcej niż jeden typ grup funkcyjnych. Każdy z typów pełnić może w tym przypadku inną rolę. Podczas gdy jeden może wpływać na kompatybilność cząsteczki POSS z osnową, drugi może oddziaływać chemicznie z grupami funkcyjnymi polimeru. W innym przypadku oba typy mogą być grupami reaktywnymi oddziałującymi z różnymi miejscami w łańcuchu polimeru lub z różnymi polimerami. Podobnie jak w przypadku oktasilseskwioksanów zawierających po osiem jednakowych grup funkcyjnych opisanych w rozdziale 4.3. niniejszej pracy również do syntezy POSS z grupami mieszanymi wykorzystano proces hydrosililowania. Sterując umiejętnie stechiometrią prowadzonych reakcji podjęto próbę syntezy omawianych związków z różnymi stosunkami molowymi dwóch typów grup funkcyjnych w cząsteczce. Wykonane badania rozkładu i wielkości mas cząsteczkowych wybranych związków w porównaniu z odpowiednimi pochodnymi zawierającymi tylko jeden typ grup funkcyjnych wykazały, że otrzymane pochodne posiadają stosunkowo wąski rozrzut mas cząsteczkowych. Wskazuje to na powstanie zgodnie z założeniami produktów o określonej strukturze z niewielkim rozkładem statystycznym ilości grup funkcyjnych. Również dane wynikające z integracji widm  $^1\text{H}$  NMR badanych związków wydają się potwierdzać ich właściwą budowę.

##### 4.4.1. Synteza [tetrakis (3-glicydyloksypropyldimetylosiloksy) tetrakis(n-oktylo dimetylosiloksy)]oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9



jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 5,6 mL, 19,6 mmola 1-heksadecenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 60 mg, katalizatora rodowego w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,46 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury 100°C. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR analizując ubytek powierzchni sygnału pochodzącego od grupy SiH (około  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Po odnotowaniu około 50% ubytku powierzchni dodano 2,8 mL, 23,7 mmola eteru allilowoglicydylowego (20 % nadmiaru stechiometrycznego). Mieszaninę ogrzewano przez dalsze 3 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar eteru allilowoglicydylowego. Otrzymano 11,2 g produktu z 96% wydajnością w postaci woskowatego ciała stałego. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,12 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,58 (CH<sub>3</sub>); 0,85 (SiCH<sub>2</sub>); 1,23 (CH<sub>2</sub>); 1,57 (CH<sub>2</sub>); 2,55, 2,75 (CH<sub>2</sub>O); 3,11 (CHO); 3,45 (CH<sub>2</sub>O); 3,65 (OCH<sub>2</sub>).

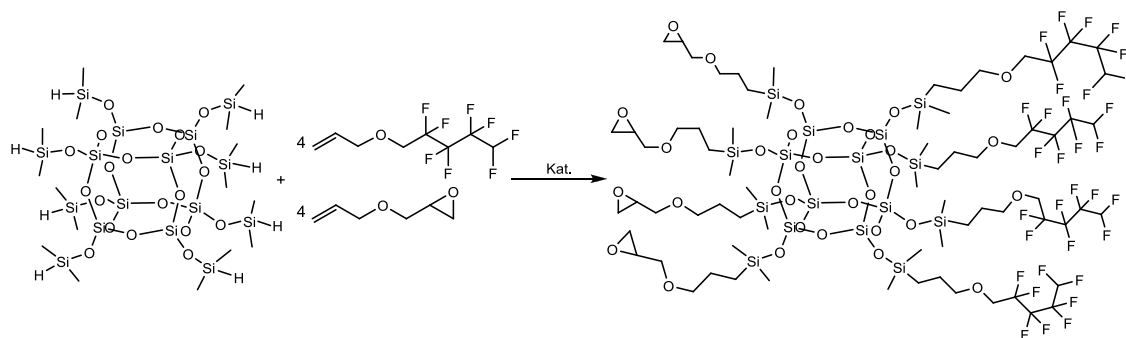
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,49 (OSiCH<sub>3</sub>); 13,60 (CH<sub>3</sub>); 17,6-33,42 (CH<sub>2</sub>); 44,16 (CH<sub>2</sub>O); 50,50 (CHO); 71,33 (OCH<sub>2</sub>), 74,02 (CH<sub>2</sub>O).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 12,77 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -108,97 (SiOSi).

FT-IR (ATR):  $\nu$  2957-2854 (CH);  $\nu$  1077 (SiOSi);  $\nu$  1254 (CO);  $\delta$  1467-1342 (CH);  $\delta$  839 (COC);  $\delta$  551 (SiOSi)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3. Synteza {tetrakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentylloksypropylo)dimetylosiloksy]tetrakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}-oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 2,3 mL, 19,6 mmola eteru allilowo-glicydyłowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 60 mg, katalizatora w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,46 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury 100°C. Reakcję prowadzono przez 3 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR analizując spadek powierzchni sygnału pochodzącego od grupy Si-H (około  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Po odnotowaniu około 50% spadku powierzchni do mieszaniny reakcyjnej dodano 6 g, 21,5 mmola 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu (10 % nadmiaru stechiometrycznego). Mieszaninę ogrzewano przez dalsze 3 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu. Otrzymano 12,2 g produktu z 97% wydajnością w postaci oleju. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

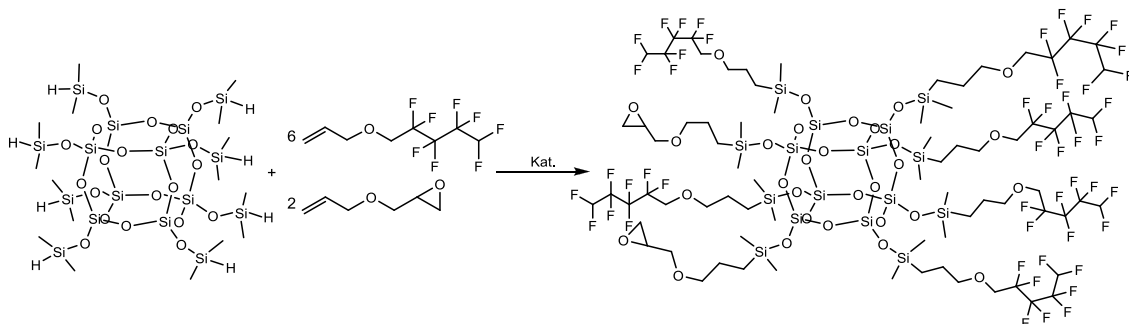
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,15 (s, 48H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,60 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,63 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,53 (t, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,43 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,89 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,34 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,71 (d, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 6,06 (t, 4H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ); 3,11 (m, 4H, CH); 2,57 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 2,76 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ )

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,64 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 13,60 ( $\text{SiCH}_2$ ); 23,07 ( $\text{CH}_2$ ); 43,98 ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 50,68 (CH); 67,33 ( $\text{OCH}_2$ ); 71,36 ( $\text{OCH}_2$ ); 73,96 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 75,47 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 104,27 ( $\text{CF}_2$ ); 107,62 ( $\text{CF}_2$ ); 110,98 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ); 115,50 ( $\text{CF}_2$ ).

$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,07 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); -109,06 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4.4.4. Synteza {heksakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)dimetylosiloksy]bis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}-oktasileskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójzycznej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasileskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 1,15 mL, 9,8 mmola eteru alilowo-glicydylowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 60 mg, katalizatora rodowego w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,46 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury  $100^{\circ}\text{C}$ . Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR analizując ubytek powierzchni sygnału pochodzącego od grupy SiH (około  $2100\text{ cm}^{-1}$ ). Po około 25% ubytku powierzchni dodano 9 g, 32,3 mmola 5-(aliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu (10% nadmiaru stechiometrycznego). Mieszaninę ogrzewano przez dalsze 4 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar 5-(aliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu. Otrzymano 13,8 g produktu z wydajnością 98% w postaci oleju. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

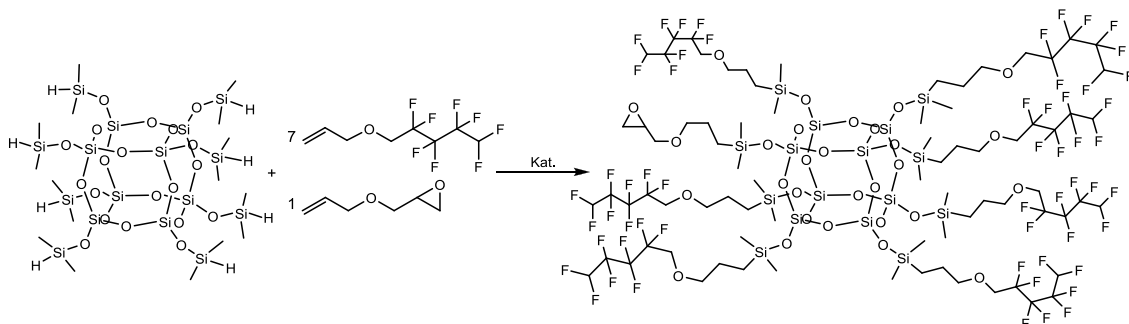
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,14 (s, 48H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,59 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,62 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,53 (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,43 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,89 (t, 12H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,34 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,69 (d, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 6,05 (t, 6H  $\text{CF}_2\text{H}$ ); 3,11 (m, 2H, CH); 2,58 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 2,77 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ )

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,56 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 13,34 ( $\text{SiCH}_2$ ); 22,99 ( $\text{CH}_2$ ); 44,15 ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 50,80 (CH); 67,44 ( $\text{OCH}_2$ ); 71,47 ( $\text{OCH}_2$ ); 74,07 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 75,57 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 105,12 ( $\text{CF}_2$ ); 107,64 ( $\text{CF}_2$ ); 110,17 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ); 115,55 ( $\text{CF}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,02 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); -108,97 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4.4.5. Synteza {heptakis[(1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentyloksypropylo)dimetylosiloksy][(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]}-oktasilseskwioksanu

Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.4.



W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 5 g, 4,9 mmola oraz 0,58 mL, 4,9 mmola eteru allilowo-glicydylowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano w temperaturze pokojowej 60 mg, katalizatora rodowego w formie immobilizowanej (punkt 3.5.2. niniejszej pracy) co stanowi ekwiwalent  $2,46 \times 10^{-5}$  mola Rh. Całość powoli ogrzano do temperatury  $100^\circ\text{C}$ . Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR analizując ubytek powierzchni sygnału pochodzącego od grupy SiH (około  $2100\text{ cm}^{-1}$ ). Po około 12% ubytku powierzchni dodano 10,5 g, 37,6 mmola 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu (10 % nadmiaru stechiometrycznego). Mieszaninę ogrzewano przez dalsze 4 godziny. Po schłodzeniu mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu. Otrzymano 14,7 g produktu z wydajnością 99% w postaci oleju. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,14 (s, 48H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,60 (t, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ); 1,62 (qui, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 3,53 (t, 14H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,43 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,89 (t, 14H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,34 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,69 (d, 1H,  $\text{OCH}_2$ ); 6,05(t, 7H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ); 3,11 (m, 1H, CH); 2,58 (t, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 2,77 (t, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,58 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 13,37 ( $\text{SiCH}_2$ ); 23,02 ( $\text{CH}_2$ ); 44,02 ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{oxi}}$ ); 50,82 ( $\text{CH}$ ); 67,44 ( $\text{OCH}_2$ ); 71,5 ( $\text{OCH}_2$ ); 74,1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 75,61 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 104,35 ( $\text{CF}_2$ ); 107,72 ( $\text{CF}_2$ ); 111,82 ( $\text{CF}_2\text{H}$ ); 115,62 ( $\text{CF}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,07 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); -109,58 ( $\text{SiOSi}$ ).

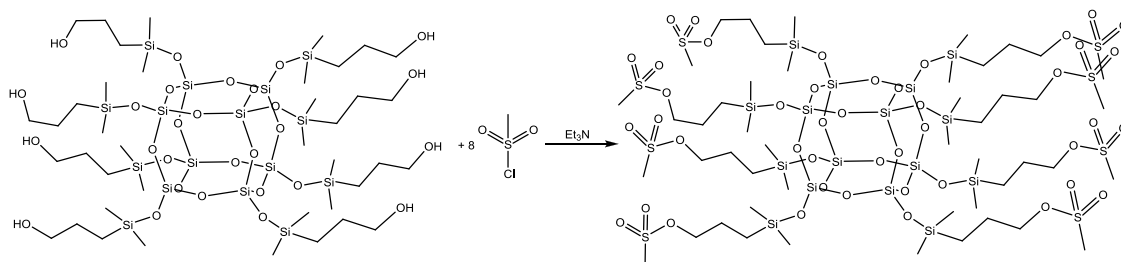
#### 4.5. Inne metody syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów.

Jak wspomniano wcześniej znaczną większość POSS z grupami funkcyjnymi otrzymuje się na drodze hydrosililowania funkcyjnych olefin wodorosileskwioksanami, metatezy i silylującego sprzęgania olefin z winylosileskwioksanami lub substytucji nukleofilowej atomów halogenów (Cl, Br, I) w halogenopochodnych POSS. Istnieje jednakże szereg interesujących z aplikacyjnego punktu widzenia grup funkcyjnych, których wprowadzenie w strukturę POSS jest trudne czy wręcz niemożliwe którąkolwiek z wymienionych metod. Trudności te wynikać mogą bądź to z niskiej reaktywności substratów w wybranym typie przemiany lub niedostępności odpowiednich pochodnych, nadających się do wybranego typu modyfikacji. Problemem może być także zachowanie nienaruszonej struktury krzemotlenowego rdzenia POSS, który w pewnych warunkach może ulegać degradacji oraz ewentualnej rekombinacji tworząc silseskwioksany o strukturze drabinek lub struktury  $T_{10}$ ,  $T_{12}$ . Problemy tego typu napotkać możemy np. w przypadku prób syntezy POSS z grupami funkcyjnymi zawierającymi w swojej strukturze atomy siarki. Jak wiadomo siarka wykazuje silne właściwości inhibujące działanie wielu katalizatorów stosowanych np. w procesach hydrosililowania. Innym przykładem może być synteza POSS z grupami azydkowymi. Z syntetycznego punktu widzenia najłatwiej otrzymać tego typu pochodne na drodze substytucji nukleofilowej atomów chloru w oktakis(3-chloropropylo) oktasilseskwioksanie za pomocą azydku sodu. Jednakże w oparciu o badania własne oraz opisy prac innych grup badawczych stwierdzić można w tym przypadku degradację struktury klatkowej POSS ( $T_8$ ) oraz jej dalszą rekombinację do wyżej cząsteczkowych związków, najprawdopodobniej  $T_{10}$  i  $T_{12}$ . Wynika to z silnie nukleofilowego charakteru  $\text{NaN}_3$ .

W niniejszym rozdziale przedstawiono kilka syntez funkcjonalizowanych silseskwioksanów wykorzystujących reaktywność grup epoksydowych lub hydroksypropylowych w celu otrzymania pochodnych POSS z grupami azydkowymi, nitrowymi czy metanosulfonowymi.

#### 4.5.1. Synteza oktakis[(3-metanosulfonylopropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu.

Jako produkt wyjściowy do syntezy omawianego związku posłużył otrzymany uprzednio na drodze hydrosililowania oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksan. Czynnikiem nukleofilowym był w tym w tym przypadku chlorek mesyłu. Syntezę prowadzono zgodnie z poniższym schematem reakcji w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 3.4.2.3.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, oraz mieszadło magnetyczne 250 mL eteru dietylowego jako rozpuszczalnika i oktakis(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy)oktasilseskwioksan 25 g, 17 mmoli. Do roztworu dodano w temperaturze pokojowej stechiometryczną ilość 10,5mL, 135 mmoli chlorku mesyłu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej silnie mieszając wkroplono 18,8mL, 135 mmoli trietyloaminy. Mieszanina reakcyjna zmętniała a następnie sukcesywnie wypadł biały osad. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej utrzymując silne mieszanie. Eter dietylowy zdekantowano a pozostałość wytrząsnęto z wodą. Warstwę wodną zebrano a oleistą pozostałość osuszono pod próżnią. Otrzymano z ponad 80% wydajnością 28,6 g produktu w postaci żółtego oleju o charakterystycznym intensywnym zapachu. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

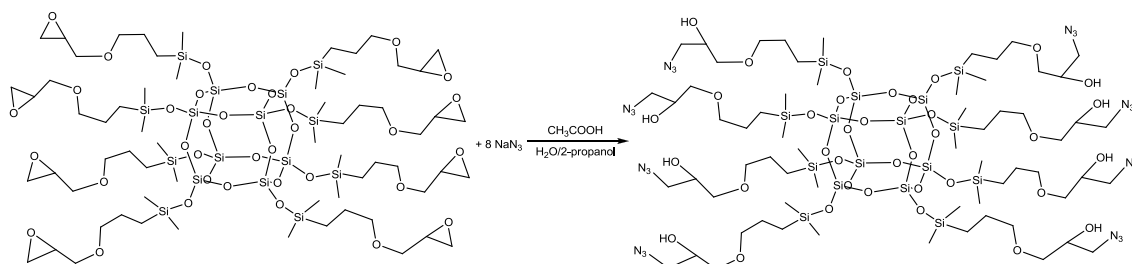
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = 0,14 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 0,60 ( $\text{SiCH}_2$ ); 1,58 ( $\text{CH}_2$ ); 3,10 ( $\text{CH}_3$ ); 3,65 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,54 ( $\text{SiCH}_3$ ); 10,76 ( $\text{SiCH}_2$ ); 24,45 ( $\text{CH}_2$ ); 35,40 ( $\text{CH}_3$ ); 73,20 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,14 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ); -109,12 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4.5.2. Synteza oktakis {3-[(1-azydo, 2-hydroksy) propoksy]propylo, dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.

Jako produkt wyjściowy do syntezy omawianego związku posłużył otrzymany uprzednio na drodze hydrosililowania oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksan. Syntezę prowadzono w oparciu o proces otwarcia pierścienia epoksydowego za pomocą  $\text{NaN}_3$  zgodnie z poniższym schematem reakcji.



W kolbie trójszybyj o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, termometr oraz czaszę grzejną umieszczono 25 mL 2-propanolu jako rozpuszczalnika i oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksan 5 g, 2,6 mmola. Do roztworu dodano w temperaturze pokojowej roztwór 1,35 g, 20,8 mmola azydku sodu rozpuszczonego w 25 mL wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wdroplono kwas octowy aż do uzyskania pH na poziomie 6. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. Po odparowaniu wody oraz 2-propanolu pozostałość przemyto kilkukrotnie wodą a pozostały olej osuszono próżniowo. Otrzymano 5,4 g produktu z 90% wydajnością. Produkt poddano analizie spektroskopowej.

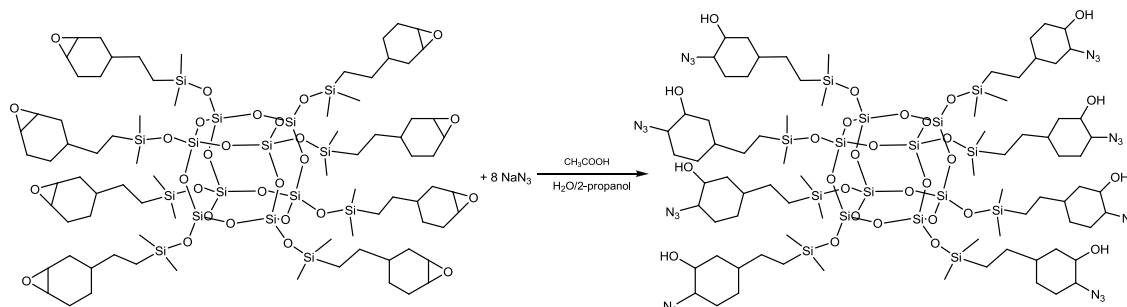
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,11 ( $\text{OSiCH}_3$ ); 0,35 ( $\text{SiCH}_2$ ); 1,36-1,53 ( $\text{CH}_2$ ); 1,36-1,53 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ); 3,17 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,26 ( $\text{OCH}_2$ ); 3,55 ( $\text{CH}$ ); 3,75 ( $\text{OH}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,013 ( $\text{SiCH}_3$ ); 13,73 ( $\text{SiCH}_2$ ); 22,96 ( $\text{CH}_2$ ); 53,22 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ); 69,14 ( $\text{CH}$ ); 71,51 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 73,86 ( $\text{OCH}_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,05 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ); -108,84 ( $\text{SiOSi}$ ).

#### 4.5.3. Synteza oktakis {2-[(1-azydo, 2-hydroksy)cykloheksylo]etylo, dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.

Jako produkt wyjściowy do syntezy omawianego związku posłużył otrzymany uprzednio na drodze hydrosililowania oktakis[(2-epoksycykloheksyloetylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan. Syntezę prowadzono w oparciu o proces otwarcia pierścienia epoksydowego za pomocą  $\text{NaN}_3$  zgodnie z poniższym schematem reakcji.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, termometr oraz czaszę grzejną umieszczono 25 mL 2-propanolu jako rozpuszczalnika i oktakis[(2-epoksycykloheksyloetylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan 5 g, 2,49 mmola. Do roztworu dodano w temperaturze pokojowej roztwór 1,29 g, 19,88 mmola azydku sodu rozpuszczonego w 25 mL wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono kwas octowy aż do uzyskania pH na poziomie 6. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. Po odparowaniu wody oraz 2-propanolu pozostałość przemyto kilkukrotnie wodą a pozostały lepki olej osuszono próżniowo. Otrzymano 5,3 g produktu z wydajnością 91%. Produkt poddano analizie spektroskopowej.

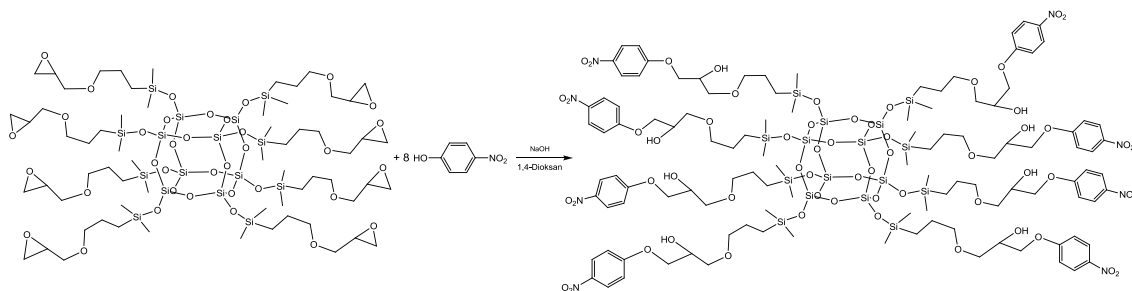
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,07 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,44 (SiCH<sub>2</sub>); 1,13 (CH<sub>2</sub>); 1,3-1,8 (CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 3,55 (CHOH); 3,99 (OH); 5,18 (CHN<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 75,5 MHz)  $\delta$  [ppm] = -0,09 (OSiCH<sub>3</sub>); 15,44 (SiCH<sub>2</sub>); 24,42 (CH<sub>2</sub>); 25,9-35,7 (CH, CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 62,1, 64,1 (CHN<sub>3</sub>), 68,4, 70,7 (CHOH).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 59,6 MHz)  $\delta$  [ppm] = 13,16 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -109,09 (SiOSi).

#### 4.5.4. Synteza oktakis{3-[(1-(4-nitrofenoksy), 2-hydroksy)propoksy]propylo, dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.

Jako produkt wyjściowy do syntezy omawianego związku posłużył otrzymany uprzednio na drodze hydrosililowania oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksan. Syntezę prowadzono w oparciu o proces otwarcia pierścienia epoksydowego za pomocą 4-nitrofenolu w obecności NaOH zgodnie z poniższym schematem reakcji.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, termometr oraz czaszę grzejną umieszczono 40 mL 1,4-dioksanu jako rozpuszczalnika i oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksan 5 g, 2,6 mmola. Do roztworu dodano w temperaturze pokojowej 5,8 g, 41,6 mmola 4-nitrofenolu oraz 1 g NaOH. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze refluksu przez 24 godziny. Następnie mieszaninę przesączono a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszczono w toluenie i ponownie przesączono. Po odparowaniu toluenu otrzymano 7,8 g produktu co stanowi niemal 100% wydajności. Produkt poddano analizie spektroskopowej.

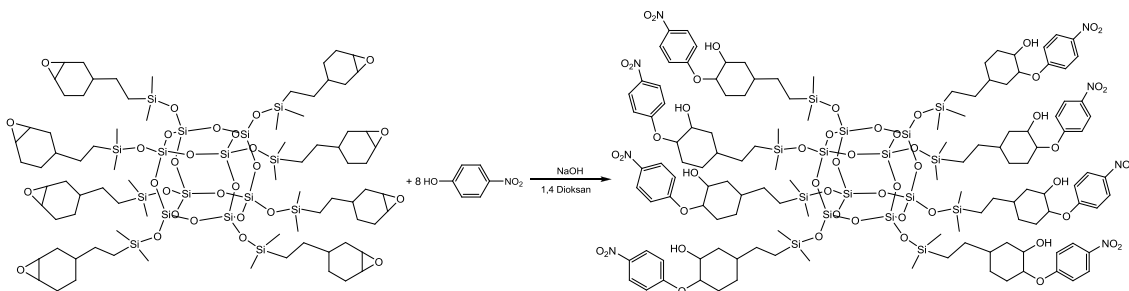
<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 300 MHz) δ [ppm] = 0,09 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,54 (SiCH<sub>2</sub>); 1,55 (CH<sub>2</sub>); 2,35 (CH<sub>2</sub>O); 2,48, 3,10 (OCH<sub>2</sub>); 2,95 (OH); 3,37 (CHOH); 3,27, 3,47 (CH<sub>2</sub>O); 6,70, 7,90 (CH<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 75,5 MHz) δ [ppm] = -0,45 (OSiCH<sub>3</sub>); 13,79 (SiCH<sub>2</sub>); 23,32 (CH<sub>2</sub>); 44,23 (CHOH); 51,38 (CH<sub>2</sub>O), 66,94 (OCH<sub>2</sub>); 74,35 (CH<sub>2</sub>O); 115,84, 126,28 (CH<sub>arom</sub>); 141,06 (CHNO<sub>2</sub>); 163,27 (O-C).

<sup>29</sup>Si NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 59,6 MHz) δ [ppm] = 13,53 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -108,51 (SiOSi).

#### 4.5.5. Synteza oktakis {2-[(1-(4-nitrofenoksy), 2-hydroksy)cykloheksylo]etylo, dimetylosiloksy}oktasilseskwioksanu.

Jako produkt wyjściowy do syntezy omawianego związku posłużył otrzymany uprzednio na drodze hydrosililowania oktakis[(2-epoksycykloheksyloetylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan. Syntezę prowadzono w oparciu o proces otwarcia pierścienia epoksydowego za pomocą 4-nitrofenolu w obecności NaOH zgodnie z poniższym schematem reakcji.



W kolbie trójzszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, termometr oraz czaszę grzejną umieszczono 40 mL 1,4-dioksanu jako rozpuszczalnika i oktakis[(2-epoksycykloheksyloetylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan 5 g, 2,49 mmola. Do roztworu dodano w temperaturze pokojowej 5,5 g, 39,84 mmola 4-nitrofenolu oraz 1 g NaOH. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze refluksu przez 24 godziny. Następnie mieszaninę przesączono a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszczono w toluenie i ponownie przesączono. Po odparowaniu toluenu otrzymano 7,7 g z niemal 100% wydajnością. Produkt poddano analizie spektroskopowej.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 300 MHz) δ [ppm] = -0,03 (OSiCH<sub>3</sub>); 0,44 (SiCH<sub>2</sub>); 1,15 (CH<sub>2</sub>); 1,10-1,75 (CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 2,11 (CHOH); 2,95 (OH); 6,75, 7,94 (CH<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 75,5 MHz) δ [ppm] = -0,10 (OSiCH<sub>3</sub>); 15,26 (SiCH<sub>2</sub>); 23,86 (CH<sub>2</sub>); 24,33-35,59 (CH, CH<sub>2</sub><sub>cykl</sub>); 53,68 (CHOH); 70,11 (CH-O); 115,91, 126,26 (CH<sub>arom</sub>); 140,88 (C-NO<sub>2</sub>); 163,93 (O-C).

<sup>29</sup>Si NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 59,6 MHz) δ [ppm] = 12,77 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -109,31 (SiOSi).

#### 4.6. Przykłady zastosowania POSS w układach polimerowych.

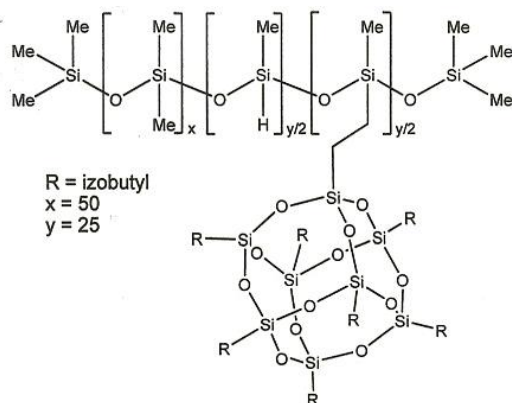
Jak wspomniano w rozdziałach 1.1. i 1.3. niniejszej pracy dotyczących właściwości i zastosowań silseskwioksanów dobór właściwych pochodnych POSS dopasowanych do rodzaju osnowy polimerowej w jakiej mają zostać użyte odgrywa kluczową rolę na drodze do otrzymania nowego materiału o polepszonych właściwościach. W niniejszym rozdziale przedstawiono kilka przykładów modyfikacji komercyjnie dostępnych i szeroko stosowanych układów polimerowych za pomocą funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Wykorzystanie w eksperymentach dobrze znanych układów miało na celu zilustrowanie znaczenia wpływu dodatku POSS na właściwości tych materiałów oraz możliwości otrzymywania materiałów o polepszonych parametrach fizykochemicznych bez konieczności opracowywania nowych typów polimerów. W eksperymentach wykorzystano kauczuki i żywice silikonowe sieciujące addycyjnie i termicznie (Gumosil<sup>®</sup> AD-2 , Sarsil<sup>®</sup> H50), metakrylany oraz kopolimer tetrafluoroetyleny i kwasu nadfluoro-3,6-dioksy-4-metylo-7-oktenosulfonowego (Nafion<sup>®</sup> DE 2020) w połączeniu z odpowiednio dobranymi funkcjonalizowanymi silseskwioksanami.

##### 4.6.1. Nanokompozyty POSS z kauczukiem silikonowym Gumosil<sup>®</sup> AD-2.

Gumosil<sup>®</sup> AD-2 jest kauczukiem silikonowym sieciującym addycyjnie produkowanym przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” sp. z o.o. Jest to preparat dwuskładnikowy dostarczany przez producenta w postaci dwóch cieczy, które po zmieszaniu w stosunku 100 części preparatu Gumosil<sup>®</sup> AD-2/A z 10 częściami preparatu Gumosil<sup>®</sup> AD-2/B oraz 0,2 części Gumosil<sup>®</sup> AD/C, będącej katalizatorem ulegają sieciowaniu addyjnemu w temperaturze pokojowej. Preparat przeznaczony jest do przygotowania elastycznych form odlewniczych o bardzo wysokiej wytrzymałości na rozrywanie, powtarzalnej jakości, wiernie odtwarzający fakturę modelu do wykonywania reprodukcji elementów z gipsu, betonu czy żywicy chemoutwardzalnych. Zgodnie z danymi producenta charakteryzuje się on dużą wytrzymałością na rozciąganie, dużym wydłużeniem względnym oraz niskim skurczem liniowym. Zakres temperatury pracy gotowego kauczuku mieści się w zakresie od -50 do 180°C.

Jako modyfikatorów preparatu użyto oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu (H-POSS), oktakis(winyłodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu

(Vi-POSS) oraz otrzymanego na potrzeby tego eksperymentu polisiloksanu modyfikowanego hepta(izobutylo)(winylo)oktasilseskwioksanem na drodze hydrosililowania (Poli-POSS). Na poniższym schemacie przedstawiono strukturę omawianego polimeru.



Jak wynika z powyższego schematu jedynie połowa wiązań Si-H obecnych w wyjściowym polisiloksanie została podstawiona, co było działaniem zamierzonym, mającym na celu pozostawienie wolnych grup Si-H mogących ulegać połączeniu z polisiloksanem z grupami winylowymi. Zastosowanie tego typu polimeru modyfikowanego POSS miało wpłynąć na lepszą dyspersję cząsteczek silseskwioksanu w osnowie polimerowej końcowego nanokompozytu.

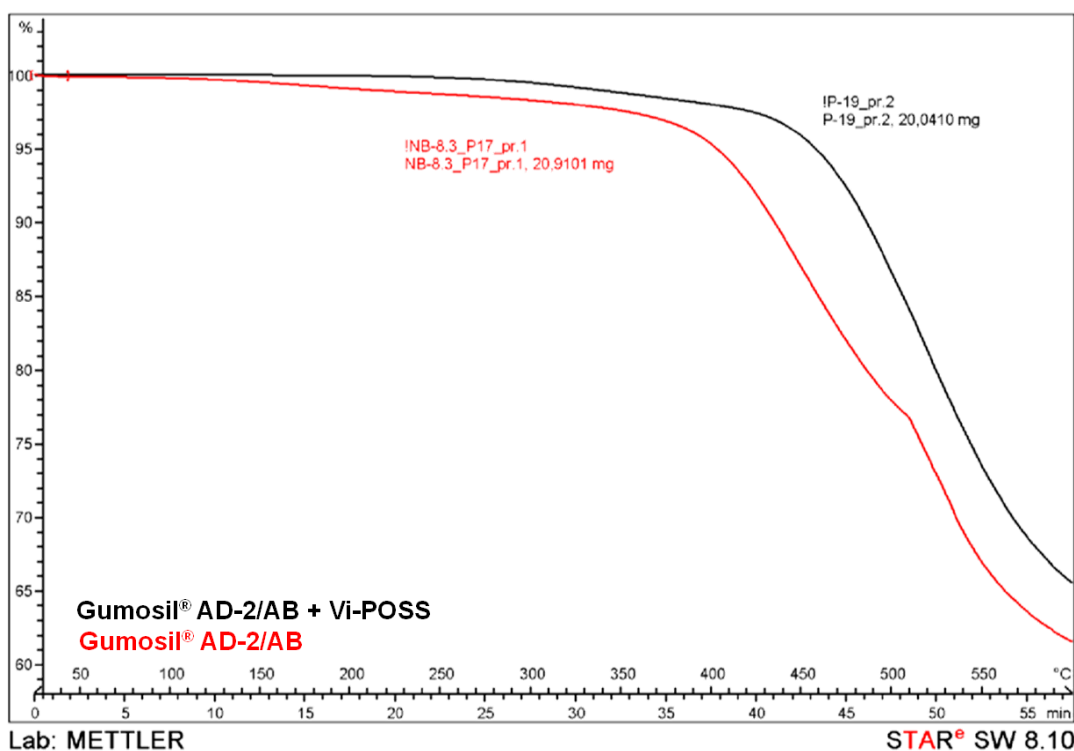
Przygotowanie kompozytów polegało na wymieszaniu preparatu Gumosil<sup>®</sup> AD-2/A i B z wybranym silseskwioksanem lub polimerem zawierającym POSS w ilości odpowiadającej 3% wagowym całej mieszanki. Ilość polisiloksanu modyfikowanego silseskwioksanem również dobrano w taki sposób aby liczba podstawników silseskwioksylowych stanowiła 3% wagowe całej mieszanki. Następnie do otrzymanej przedmieszki dodawano ilość katalizatora zgodnie z zaleceniami producenta. W celu otrzymania jak najbardziej jednorodnych próbek do ich przygotowania użyto mieszalnika zetowego. Po ponownym wymieszaniu próbki wylewano do form i pozostawiano w temperaturze pokojowej do całkowitej wulkanizacji.

Otrzymane próbki poddano analizie termicznej porównując uzyskane wyniki do próbki odniesienia w postaci niemodyfikowanego kauczuku otrzymanego w identycznych warunkach. Jako wyznacznik odporności termicznej próbek obrano ich temperatury w punkcie 5 i 10% ubytku masy. Wyniki testów przedstawia poniższa tabela.

Tab. 3. Odporność termiczna nanokompozytów z osnową kauczuku silikonowego Gumosil AD-2A/B

Skład badanej próbki		Odporność termiczna			
		POSS		Kompozyt	
Osnowa	Silsekwioksan	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>
Gumosil <sup>®</sup> AD-2/AB	-	-	-	403	435
Gumosil <sup>®</sup> AD-2/AB	H-POSS	263	277	400	443
	Vi-POSS	292	313	458	486
	Poli-POSS	-	-	422	454

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że największy wpływ na odporność termiczną badanego układu miał dodatek oktakis(winyłodimetylosiloksy)oktasilsekwioksanu powodując znaczące przesunięcie temperatury rozkładu w kierunku wyższych wartości. Porównanie wyników otrzymanych dla czystego kauczuku silikonowego, czystego silsekwioksanu oraz kompozytu wyraźnie wskazuje na efekt synergii właściwości jaki występuje w nanokompozycie. Żaden ze składników nowo otrzymanego materiału badany osobno nie wykazywał bowiem tak dużej odporności termicznej. Poniżej przedstawiono przebieg termogramu dla próbki odniesienia i nanokompozytu z oktakis(winyłodimetylosiloksy)oktasilsekwioksanem.



Rys. 41. Termogramy kauczuku Gumosil AD-2/AB i jego nanokompozytu z Vi-POSS

#### 4.6.2. Nanokompozyty POSS z kauczukiem silikonowym Polastosil<sup>®</sup> M-2000.

Polastosil<sup>®</sup> M-2000 jest kauczukiem silikonowym sieciującym kondensacyjnie produkowanym przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” sp. z o.o. Jest to preparat dwuskładnikowy dostarczany przez producenta w postaci dwóch cieczy, które po zmieszaniu w stosunku 100 części preparatu Polastosil<sup>®</sup> M-2000 z 8 częściami preparatu OL-1<sup>®</sup> będącego katalizatorem ulegają sieciowaniu kondensacyjnemu w temperaturze pokojowej. Kauczuk silikonowy typu Polastosil<sup>®</sup> M-2000 służy do zabezpieczania układów elektrycznych i elektronicznych m.in. małych silników, układów tranzystorowych przed wpływami czynników zewnętrznych takich jak: wilgoć, kurz, pył, opady atmosferyczne itp. Jako modyfikatorów preparatu użyto oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu (H-POSS) oraz oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu (OH-POSS). Podobnie jak w przypadku opisanym w punkcie 4.6.1. również tu wybór konkretnych silseskwioksanów podyktowany był możliwością powstania wiązań chemicznych pomiędzy ich grupami funkcyjnymi a modyfikowaną żywicą.

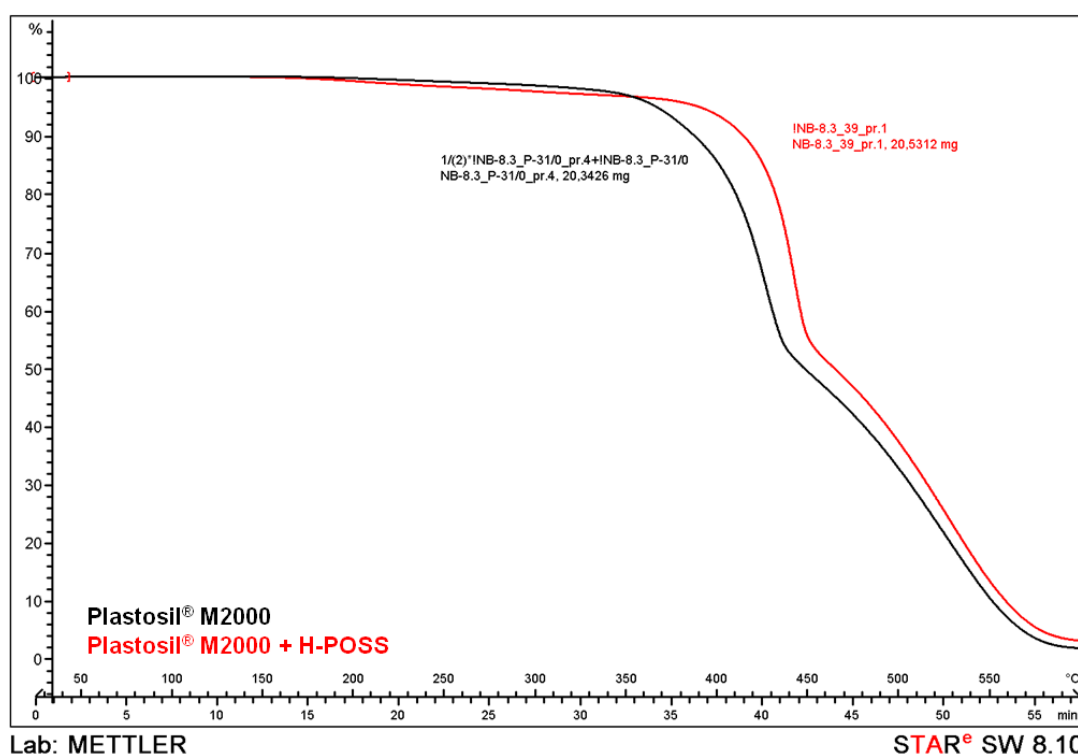
Przygotowanie kompozytów polegało na wymieszaniu preparatu Polastosil<sup>®</sup> M-2000 z wybranym silseskwioksanem w ilości 3% wagowych całej mieszanki. Następnie do otrzymanej przedmieszki dodawano ilość katalizatora OL-1 zgodnie z zaleceniami producenta. Po ponownym wymieszaniu próbki wylewano do form i odgazowywano pod zmniejszonym ciśnieniem ~ 20 mmHg przez 4 minuty. Tak przygotowane próbki pozostawiano w temperaturze pokojowej do całkowitego usieciowania.

Otrzymane próbki poddano analizie termicznej porównując uzyskane wyniki do próbki odniesienia w postaci niemodyfikowanego kauczuku otrzymanego w identycznych warunkach. Jako wyznacznik odporności termicznej próbek obrano ich temperatury w punkcie 5 i 10% ubytku masy. Wyniki testów przedstawia poniższa tabela.

Tab. 4. Odporność termiczna nanokompozytów z osnową kauczuku silikonowego Polastosil<sup>®</sup> M-2000

Skład badanej próbki		Odporność termiczna			
		POSS		Kompozyt	
Osnowa	Silseskwioksan	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>
Polastosil <sup>®</sup> M-2000	-	-	-	366	387
Polastosil <sup>®</sup> M-2000	H-POSS	263	277	389	414
	OH-POSS	216	252	363	394

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że największy wpływ na odporność termiczną badanego układu miał dodatek oktakis(wodorodimetylosiloksy)-oktasilseskwioksanu powodując przesunięcie temperatury rozkładu w kierunku wyższych wartości. Podobnie jak w przypadku kauczuku Gumosil<sup>®</sup> porównanie wyników otrzymanych dla czystego kauczuku silikonowego, czystego silseskwioksanu oraz kompozytu wyraźnie wskazuje na efekt synergii właściwości jaki występuje w nanokompozycie. Żaden ze składników, nowo otrzymanego materiału, badany osobno nie wykazywał bowiem tak dużej odporności termicznej. Poniżej przedstawiono przebieg termogramu dla próbki odniesienia i nanokompozytu z oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem.



Rys. 42. Termogramy kauczuku Polastosil M-2000 i jego nanokompozytu z H-POSS

#### 4.6.3. Nanokompozyty POSS z żywicą silikonową Sarsil® H-50.

Sarsil® H-50 jest żywicą silikonową sieciującą termicznie produkowaną przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” sp. z o.o. Jest to preparat jednoskładnikowy dostarczany w postaci 50% roztworu żywicy w rozpuszczalniku organicznym. Sarsil® H-50 znajduje zastosowanie głównie jako krzemoorganiczne spoiwo wypełniaczy mineralnych lub metalicznych przy produkcji lakierów i emalii termoodpornych. Preparat może być również stosowany jako spoiwo w produkcji rozpuszczalnikowych farb fasadowych. Otrzymane na jego bazie emalie mogą pracować w sposób ciągły w temperaturze do 400°C.

Jako modyfikatorów preparatu użyto oktakis(wodorodimetylosiloksy)-oktasilseskwioksanu (H-POSS) oraz oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanu (OH-POSS). Podobnie jak w przypadku opisanym w punkcie 4.6.1. również tu wybór konkretnych silseskwioksanów podyktowany był możliwością powstania wiązań chemicznych pomiędzy ich grupami funkcyjnymi a modyfikowaną żywicą.

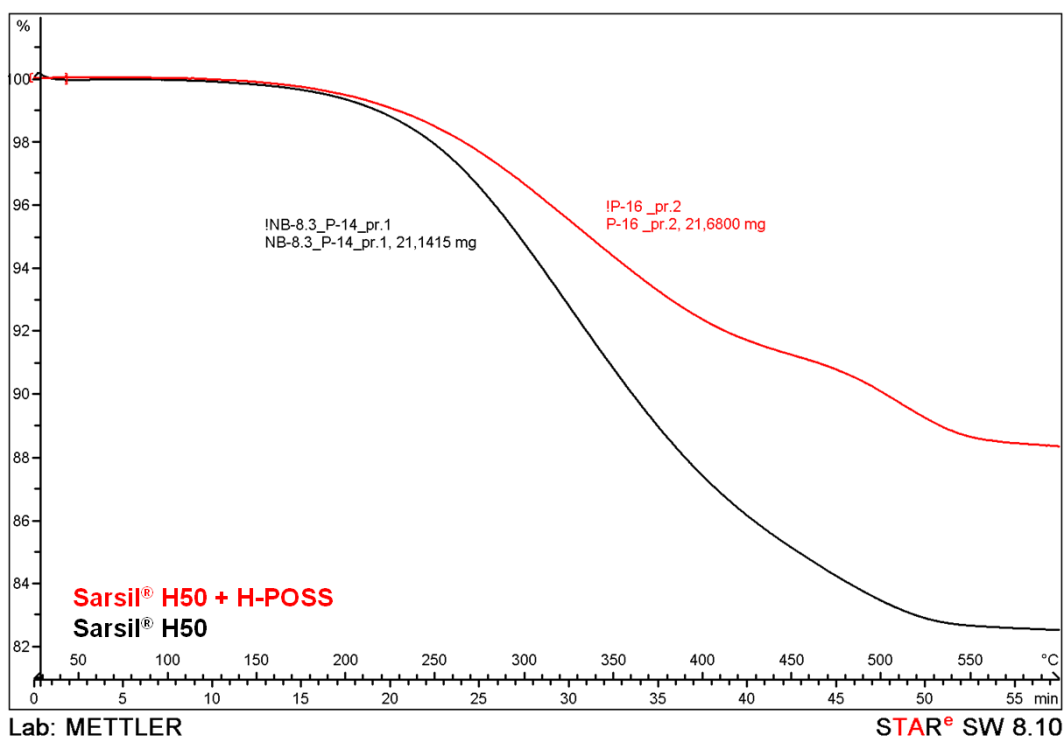
Przygotowanie próbek polegało na wymieszaniu odpowiedniego silseskwioksanu w postaci zawiesiny w alkoholu etylowym z roztworem żywicy a następnie na sieciowaniu termicznym. W celu uzyskania lepszego stopnia zdyspergowania POSS w żywicy próbki poddano w tym przypadku sonifikacji z wykorzystaniem aparatu Inter-Sonic JS -1K. Sonifikację prowadzono w czasie 1 godz. w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 5 mbar. Podobnie jak dla kauczuku silikonowego również w tym przypadku zawartość silseskwioksanu w otrzymywanych nanokompozytach wynosiła 3% wagowe. Po wymieszaniu próbki poddawano procesowi sieciowania termicznego zgodnie z wypracowaną procedurą: 30 min w 80°C, 2 godz. w 100°C, 2 godz. w 130°C, 2 godz. w 160°C, 2 godz. w 180°C i 30 min. w 200°C.

Otrzymane próbki poddano analizie termicznej porównując uzyskane wyniki do próbki odniesienia w postaci niemodyfikowanej żywicy otrzymanej w identycznych warunkach. Jako wyznacznik odporności termicznej próbek obrano ich temperatury w punkcie 5 i 10% ubytku masy. Wyniki testów przedstawia poniższa tabela.

Tab. 5. Odporność termiczna nanokompozytów z osnową żywicy silikonowej Sarsil H50

Skład badanej próbki		Odporność termiczna			
		POSS		Kompozyt	
Osnowa	Silseskwioksan	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>
Sarsil <sup>®</sup> H-50	-	-	-	297	360
Sarsil <sup>®</sup> H-50	H-POSS	263	277	336	500
	OH-POSS	216	252	299	369

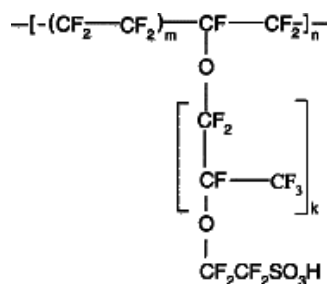
Największy wpływ na odporność termiczną badanego układu miał dodatek oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu powodując znaczące przesunięcie temperatury rozkładu w kierunku wyższych wartości. Również w tym przypadku można zaobserwować wyraźny efekt synergii składników układu. Poniżej przedstawiono przebieg termogramu dla próbki odniesienia i nanokompozytu z oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem.



Rys. 43. Termogramy żywicy Sarsil H-50 jego nanokompozytu z H-POSS

#### 4.6.4. Nanokompozyt POSS z kopolimerem Nafion® DE 2020.

Preparat o handlowej nazwie Nafion® DE 2020 oferowany przez firmę DuPont Fuel Cells jest wodno alkoholową dyspersją kopolimeru tetrafluoroetyleny i kwasu nadfluoro-3,6-dioksy-4-metylo-7-oktenosulfonowego o ogólnym wzorze przedstawionym na poniższym schemacie.



Zawartość czynnika aktywnego wynosi w tym przypadku około 20%. Preparaty tego typu o różnej zawartości polimeru wykorzystywane są do wytwarzania powłok ochronnych, membran ogniw paliwowych, powłok katalizatorów, sensorów oraz do innych szeroko pojętych zastosowań elektrochemicznych. W tym przypadku preparat wykorzystano do otrzymania membrany wodorowego ogniwa paliwowego. Jako modyfikatora standardowego kopolimeru Nafion® DE 2020 użyto silseskwioksanu zawierającego osiem grup metanosulfonowych (S-POSS), którego metodykę syntezy opisano w punkcie 4.5.1. niniejszej pracy. Wyboru modyfikatora dokonano w związku z powinowactwem grup metanosulfonowych do kopolimeru zawierającego grupy sulfonowe w jego łańcuchach bocznych.

Próbki nanokompozytu w układzie Nafion® DE 2020 - silseskwioksan przygotowano mieszając 10% roztwór S-POSS w mieszaninie cykloheksanolu i n-butanolu w stosunku 1:1 z 20% roztworem polimeru. Ilości roztworów dobrano tak, aby uzyskać pożądaną zawartość POSS w kompozycie (0, 10 i 30% wagowych). Tak przygotowane mieszanki wylano do foremek teflonowych i suszono w temp. 25°C przez 24 godz. a następnie w temp. 50°C przez 2 godziny.

Oceny przydatności otrzymanych membran dokonano w oparciu o badania przewodnictwa protonów metodą wagowej zdolności jonowymiennej. Oznaczenia przeprowadzono wykorzystując metodę miareczkowania alkacymetrycznego 0,1N HCl, w obecności 0,1% oranżu metylowego, używanego jako wskaźnika. Próbkę do badania przygotowywano przez moczenie w 0,1N NaOH. W poniższej tabeli zestawiono wyniki oznaczeń.

Tab. 5. Zależność zdolności jonowymiennej membrany od zawartości POSS.

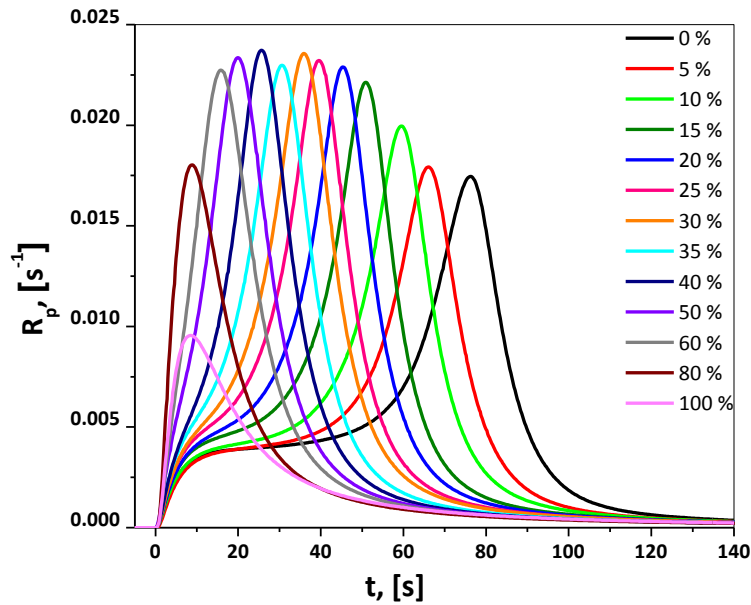
Skład membrany [%]		Zdolność jonowymienna, [mval H <sup>+</sup> /g]	UWAGI
Nafion <sup>®</sup> DE 2020	S-POSS		
100	0	0,82	-
90	10	0,61	-
70	30	1,05	-
70	30	1,04	72 godz. w H <sub>2</sub> O

Na podstawie pomiarów przewodnictwa protonów stwierdzono, że dodatek 30% POSS z grupami metanosulfonowymi powoduje wzrost przewodnictwa protonów o 28% w porównaniu do próbki kontrolnej, przy czym wartość przewodnictwa nie ulega zmianie po 72 godz. moczenia próbki w wodzie. Otrzymane wyniki były na tyle interesujące, że podjęto dalsze prace badawcze mające na celu przygotowanie zespołu membrana - elektroda a następnie testowego ogniwa paliwowego.

#### 4.6.5. Nanokompozyt POSS z metakrylanem 2-hydroksyetylu.

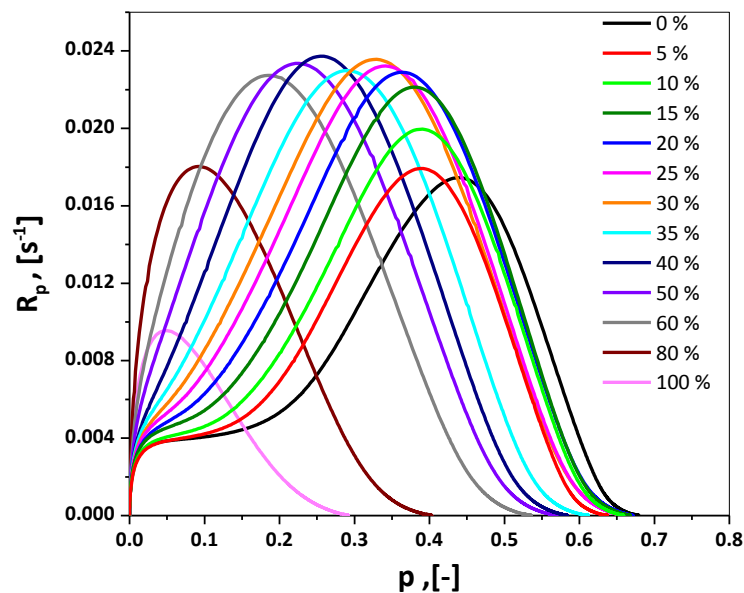
Ważną grupę spośród wielu znanych materiałów polimerowych stanowią metakrylany. Wynika to z dużej reaktywności tych związków a co za tym idzie możliwości ich syntezy w oparciu o różne reakcje i w połączeniu z wieloma modyfikatorami. W tym przykładzie przedstawiono wyniki badań dotyczących syntezy nanokompozytu otrzymywanego na drodze kopolimeryzacji metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) z oktakis[(3-metakryloksypropylo)dimetylosiloksy]-oktasilseskwioksanem inicjowanej światłem. Badano zależność szybkości polimeryzacji, stopnia przereagowania grup metakrylowych w nanokompozycie oraz czasu potrzebnego do osiągnięcia maksymalnej szybkości polimeryzacji od zawartości POSS w badanej próbce.

Badania prowadzono w oparciu o izotermiczną różnicową kalorymetrię skaningową (aparat DSC Perkin Elmer Pyris 6 zaadaptowany do pomiarów fotochemicznych). Proces fotopolimeryzacji prowadzono w temperaturze 20°C, w atmosferze argonu. Natężenie światła padającego wynosiło 1 mW/cm<sup>2</sup> a jako fotoinicjatora użyto 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA). Zawartość POSS w próbkach wynosiła od 0 do 100%. Wyniki badań przedstawiono na kilku poniższych wykresach. Pierwszy z nich przedstawia zestawienie krzywych kinetycznych fotopolimeryzacji mieszanin HEMA/POSS przy różnej zawartości procentowej POSS (podanej na wykresie). Jest to zależność szybkości polimeryzacji  $R_p$  od czasu naświetlania  $t$ .



Rys. 44. Zależność szybkości polimeryzacji  $R_p$  od czasu naświetlania  $t$ .

Na kolejnym wykresie przedstawiono zależność szybkości fotopolimeryzacji  $R_p$  od stopnia przereagowania wiązań podwójnych  $p$ . W tym przypadku  $p$  odpowiada wydajności polimeryzacji.



Rys. 45. Zależność szybkości fotopolimeryzacji  $R_p$  od stopnia przereagowania wiązań podwójnych  $p$ .

Ponieważ otrzymywany w procesie polimeryzacji HEMA polimer jest liniowy, zastosowany w eksperymencie metakryloksy POSS pełni tu rolę czynnika sieciującego,

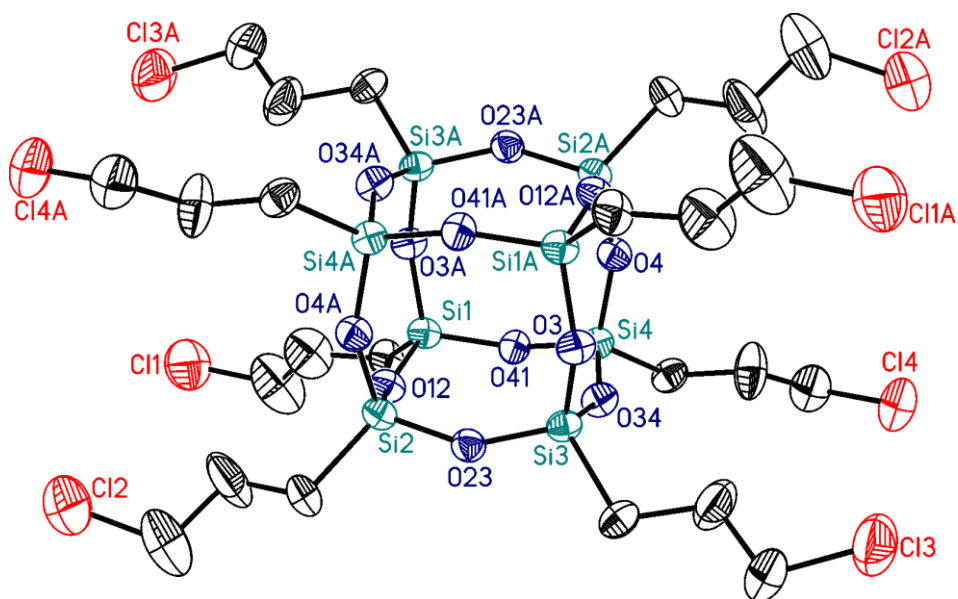
tworząc tym gęstsza sieć polimerową im większy jego udział procentowy w kompozycie.

Na podstawie analizy przebiegu krzywych można wnioskować, że wprowadzenie POSS zwiększa szybkość polimeryzacji i skraca czas jej prowadzenia, tym bardziej, im wyższa jego zawartość. Wzrost szybkości obserwuje się jednak jedynie do zawartości 30-40% wag. Przy wyższych zawartościach POSS szybkość maleje co uwarunkowane jest powstaniem sieci polimerowej o zbyt dużej gęstości. Zaobserwować można także korzystny wpływ domieszki silseskwioksanu na stopień przereagowania grup metakrylowych. Wzrost stopnia przereagowania odnotowano do zawartości POSS wynoszącej 40% wagowych.

Reasumując wyniki badań przedstawione w powyższym rozdziale dowodzą, że sterując w odpowiedni sposób zawartością domieszki POSS w tworzonych kompozytach, rodzajem grup funkcyjnych, jakimi modyfikowany jest silseskwioksan a także rodzajem mechanizmu modyfikacji otrzymać można materiały (nanomateriały) o nowych lub znacznie poprawionych właściwościach. Tylko właściwy dobór tych trzech parametrów prowadzi do uzyskania oczekiwanych skutków a zaniedbanie któregośkolwiek skutkować może nawet otrzymaniem materiału o pogorszonych parametrach w stosunku do materiału wyjściowego.

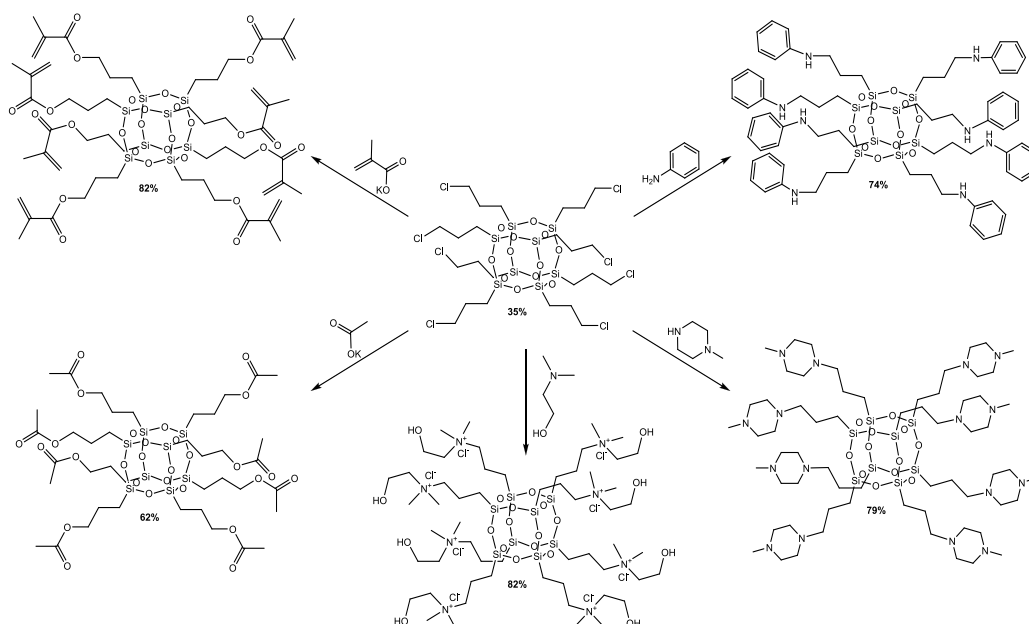
## 5. Podsumowanie wyników i wnioski.

- W wyniku prac badawczych obejmujących zakres tematyki niniejszej pracy dotyczących syntezy oktasilseskwioksanów na drodze hydrolytycznej kondensacji opracowano nową efektywniejszą od znanych do tej pory metodę syntezy oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu. Przewagą zaproponowanej metodyki syntezy tego związku jest wyraźne skrócenie czasu syntezy z 5 tygodni do 4 dni z zachowaniem dotychczasowej wydajności wynoszącej około 30% wydajności teoretycznej. Ponadto w trakcie badań identyfikacyjnych obejmujących techniki spektroskopowe i rentgenowskie omawianego związku udało się ustalić jego strukturę krystalograficzną, dotychczas niepublikowaną w literaturze światowej. Wyniki prac stanowią przedmiot publikacji (Organometallics 2007) i międzynarodowego zgłoszenia patentowego.

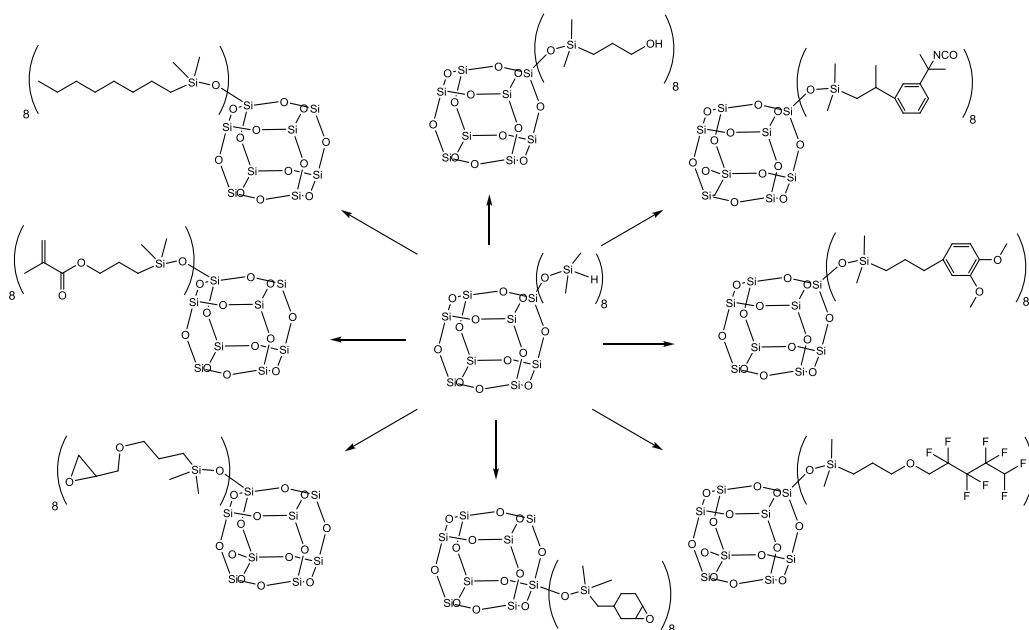


- Wykorzystując otrzymany oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan udało się podtrzymać tezę o jego przydatności, obok innych prekursorów, jako wygodnego w użyciu materiału wyjściowego do syntezy nowych pochodnych POSS otrzymywanych na drodze substytucji nukleofilowej i czwartorzędowania. W ramach prac badawczych dotyczących tej tematyki otrzymano cztery nowe, dotychczas nieznanne, pochodne POSS z wysokimi wydajnościami sięgającymi od 62 do 82% wydajności teoretycznej. Wyniki prac badawczych obejmujące

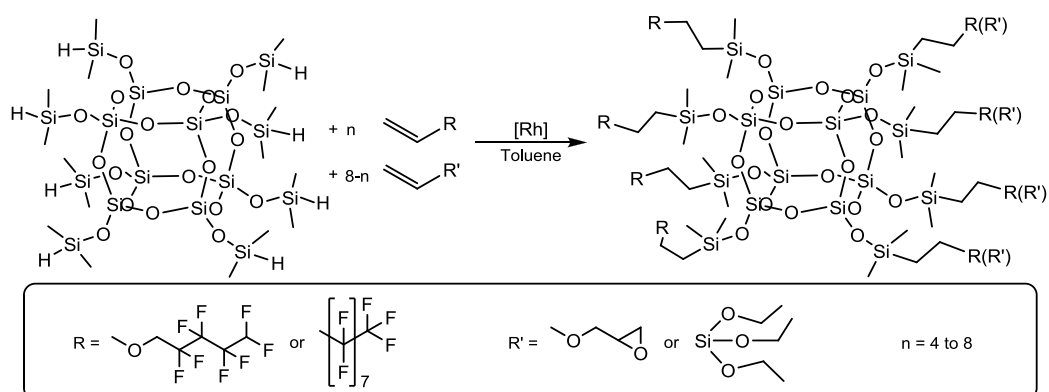
metody syntezy tych związków oraz ich charakterystykę stanowią temat publikacji (Synthesis 2009).



- Wykorzystując niespotykane w literaturze w aspekcie syntezy funkcjonalizowanych POSS molekularne kompleksy rodu i ich odpowiedniki immobilizowane na powierzchni krzemionki w roli wysoce efektywnych katalizatorów hydrosylilowania otrzymano 13 silseskwioksanów z wysoką wydajnością i selektywnością. Wyniki prac są przedmiotem 2 zgłoszeń patentowych.



- Otrzymane w wyniku reakcji hydrosililowania POSS z mieszanymi grupami funkcyjnymi zawierające podstawniki fluorokarbofunkcyjne w połączeniu z podstawnikami glicydoksypropylowymi charakteryzowały się różnym stosunkiem molowym wspomnianych grup funkcyjnych obecnych w cząsteczce silseskwioksanu. Zaletą opracowanej metody syntezy jest możliwość otrzymywania na drodze hydrosililowania związków o dowolnym stosunku molowym podstawników w wyniku umiejętnego sterowania warunkami prowadzenia procesu. Wyniki prac są przedmiotem publikacji (*Organometallics* 2011) oraz zgłoszenia patentowego.



- Opracowano także metody syntezy 5 nowych związków z grupami: azydkowymi (2 związki), nitrowymi (2 związki) oraz jednej pochodnej z grupami metanosulfonowymi, wykorzystując reaktywność grup epoksydowych oraz hydroksylowych w POSS otrzymanych wcześniej na drodze hydrosililowania. Wyniki tych badań będą przedmiotem publikacji będącej obecnie na etapie przygotowania.
- Wyniki prac badawczych wykorzystano do opracowania metodyki syntezy 5 pochodnych POSS w skali wielkolaboratoryjnej. Wykorzystano tu procesy polikondensacji hydrolitycznej (1 związek), substytucji nukleofilowej (2 związki) i hydrosililowania (2 związki).
- Syntezowane w trakcie prac badawczych POSS wykorzystano do otrzymania nanokompozytów opartych na różnego typu osnowach polimerowych, z wykorzystaniem różnych procesów chemicznych do inkorporacji cząsteczek POSS w ich strukturę. Badania te miały stanowić potwierdzenie zasadności użycia POSS w roli nanonapełniaczy i modyfikatorów układów polimerowych o poprawionych parametrach fizykochemicznych, jednocześnie obrazując istotę

zagadnienia jakim jest właściwy dobór typu silseskwioksanu do konkretnego polimeru. Rezultaty prac badawczych prowadzonych w kooperacji z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie zaowocowały powstaniem kilku zgłoszeń patentowych dotyczących zastosowań POSS w syntezie nanokompozytów oraz przygotowywaną publikacją (Przemysł Chemiczny 2011).

## Literatura

- [1] Scott D. W., *J. Am. Soc.* **1946**, 68, 356
- [2] Voronkov M. G., Lavrent'yev V. I., *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 199
- [3] Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409
- [4] Burgy H., Calzaferri G., Herren D., Zhdanov A., *Chimia* **1991**, 45, 3
- [5] Feher F. J., Budzichowski T. A., *Polyhedron* **1995**, 14, 3239
- [6] Lichtenhan J. D., *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 115
- [7] Lichtenhan J. D., In *Polymeric Material Encyclopedia*, Salamone J. C. Ed., CLC Press: New York **1996**, 10, 7768
- [8] Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M. G., Roesky H. W., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205
- [9] Murugavel R., Chandrasekhar V., Roesky H. W., *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 183
- [10] Provatas A., Matison J. G., *Trends Polym. Sci.* **1997**, 5, 327
- [11] Harrison P. G., *J. Organometal. Chem.* **1997**, 542, 141
- [12] Loy D. A., Shea K. J., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431
- [13] Lickiss P.D., Rataboul F., *Advances in Organometallic Chemistry*, **2008**, 57, 1
- [14] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2081
- [15] Li G., Wang L., Ni H., Pittman Jr. C.U., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, 11
- [16] Lichtenhan J.D., Vu N.Q., Carter J.A., Gilman J.W., Feher F.J., *Macromolecules* **1993**, 26, 2141
- [17] Haddad T.S., Oviatt H.W., Schwab J.J., Mather P.T., Chaffee K.P., Lichtenhan J. D., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1998**, 39, 611
- [18] Lichtenhan J.D., Otonari Y.A., Carr M. J., *Macromolecules* **1995**, 28, 8435
- [19] Gilman J.W., Schlitzer D. S., Lichtenhan J. D., *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 591
- [20] Feher F.J., Weller K. J., *Organometallics* **1990**, 9, 2638
- [21] Rościszewski P., Kazimierzuk R., Sołtysiak J., *Polimery* **2006**, 1, 1
- [22] Ting-Li L., Guo-Zhang L., Kai-Chang K., *J. Mat. Sci.* **2005**, 40, 4721
- [23] Zenping Z., Gouzheng L., Tingli L., *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 2608
- [24] Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741
- [25] Pescarmona P.P., van der Waal J.C., Maschmeyer T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 5, 978
- [26] Dare E.O., Liu L., Peng J., *Dalton Trans.*, **2006**, 3668

- [27] Liu L., Dare E.O., *J. Chin. Chem. Soc.* **2004**, 51, 175
- [28] Fecher F.J., Polyhedral Oligosilsesquioxanes and Heterosilsesquioxanes, *Materiały informacyjne Gelest Inc.*
- [29] Gültek A., Seçkin T., Adigüzel H. İ., *Turk. J. Chem.* **2005**, 29, 391
- [30] Rózga-Wijas K., Fortuniak W., Kowalewska A., Chojnowski J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**, 20, 387
- [31] Hill A.F., West R., Fink M.J., Stone A., Eds., Advances in Organometallic Chemistry: Vol 57, *Academic Pr.*, **2008**.
- [32] Dittmar U., Hendan B.J., Flörke U., Marsmann H.C., *J. Organometal. Chem.*, **1995**, 489, 185
- [33] Hendan B.J., Marsmann H.C., *Appl. Organometal. Chem.*, **1999**, 13, 287
- [34] Liu Y., Yang X., Zhang W., Zheng S., *Polymer*, **2006**, 47, 6814
- [35] Feher F.J., Wyndham K.D., Soulivong D., Nguyen F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1491.
- [36] Kim K.M., Ouchi Y., Chujo Y., *Polym. Bull.*, **2003**, 49, 341
- [37] Shen J., Zheng S., *J. Polym. Sci. B*, **2006**, 44, 942
- [38] Chojnowski J., Fortuniak W., Rościszewski P., Werel W., Łukasiak J., Kamysz W., Hałasa R., *J. Inorg. Organometal. Polym. Mat.*, **2006**, 16, 3, 219
- [39] Ervithayasuporn V., Wang X., Kawakami Y., *Chem. Commun.*, **2009**, 5130
- [40] Marciniak B. (ed.), Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances, *Advances in Silicon Science*, Vol. 1, Springer **2009**.
- [41] Farmer E.H., *J. Soc. Chem. Ind.*, **1947**, 66, 86
- [42] Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 947
- [43] Marciniak B., Guliński J., Maciejewski H., *Encyclopedia of Catalysis* (I.Horvath ed.), Wiley&Sons New Jersey **2003**
- [44] Djima I., Zhu J., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Rappaport Z., Apeloig Y. eds.), J. Wiley and Sons, Chichester, **1998**
- [45] Marciniak B., Krzyżanowski P., Walczak-Guściora E., Duczmal W., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 144, 263
- [46] Marciniak B., Błażejewska-Chadyniak P., Walczak-Guściora E., Kujawa-Welten M., *Pat. PL*, **2007**, PL 194667.
- [47] Liu L.K., Dare E.O., *J. Chin. Chem. Soc.*, **2004**, 51, 175
- [48] Dare E.O., Olatunji G.A., Ogunniyi D.S., *Pol. J. Chem.* **2005**, 79, 101

- [49] Provatas N., Luft M., Mu J.C., White A.H., Matison J.G., Skelton B.W., *J. Orgmet. Chem.* **1998**, 565, 159
- [50] Ribeiro do Carmo D., Filhob N.L.D., Stradiottoa N.R., *Materials Research*, **2004**, 7, 499
- [51] Bassindale A.R., Gentle T., *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 1319
- [52] Kim K.M., Inakura T., Chujo Y., *Polymer Bulletin* **2001**, 46, 351
- [53] Zhang C., Laine R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6979
- [54] Liu Y., Zheng S., Nie K., *Polymer* **2005**, 46, 12016
- [55] Choi J., Harcup J., Yee A.F., Zhu Q., Laine R.M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11420
- [56] Choi J., Yee A. F., Laine R. M., *Macromolecules* **2003**, 36, 5666
- [57] Filho N.L.D., de Aquino H.A., Pires G., Caetano L., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 533
- [58] Neumann D., Fisher M., Tran L., Matison J.G., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 124, 13998
- [59] Zhang C., Bunning T.J., R.M. Laine, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3653
- [60] Marciniak B., Pietraszuk C., *Curr. Org. Chem.*, **2003**, 7, 691
- [61] Marciniak B., Pietraszuk C., Metathesis of Silicon-Containing Olefins, in *Handbook of Metathesis: Catalyst Development* (ed R. H. Grubbs), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Niemcy, **2008**.
- [62] Żak P., Marciniak B., Majchrzak M., Pietraszuk C., *J. Orgmet. Chem.*, **2011**, 696, 887
- [63] Waehner J., Marciniak B., Pawluć P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2975
- [64] Żak P., Pietraszuk C., Marciniak B., Spólnik G., Danikiewicz W., *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2675
- [65] Feher F. J., Soulivong D., Eklund A. G., Wyndham K. D., *Chem. Commun.* **1997**, 1185.
- [66] Itami Y., Marciniak B., Kubicki M., *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 1239
- [67] Sulaiman S., Bhaskar A., Zhang J., Guda R., Goodson III T., Laine R.M., *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5563
- [68] Cheng G., Vautravers N.R., Morris R.E., Cole-Hamilton D.J., *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 4662
- [69] Vautravers N.R., Andre P., Slavin A.M.Z., Cole-Hamilton D.J., *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 717

- [70] Vautravers N.R., Andre P., Cole-Hamilton D.J., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4545
- [71] Marciniak B., Pietraszuk C., Majchrzak M., Żak P., *Zgl. Pat.* **2010**, PCT/PL2010/000106
- [72] Marciniak B., Pietraszuk C., Majchrzak M., Żak P., *Zgl. Pat.* **2010**, P-392166
- [73] Brick C. M., Ouchi Y., Chujo Y., Laine R.M., *Macromolecules*, **2005**, 38, 4661
- [74] Roll M., Asuncion M.Z., Laine R.M., *Polym. Prepr.* **2007**, 48, 963
- [75] Roll M.F., Asuncion M.Z., Kampf J., Laine R.M., *ACS Nano* **2008**, 2, 320
- [76] Asuncion M.Z., Roll M.F., Laine R.M., *Macromolecules* **2008**, 41
- [77] Poliskie G.M., Haddad T.S., Blanski R.L., Gleason K.K., *Thermochim. Acta* **2005**, 438, 116.
- [78] Drylie E.A., Andrews C.D., Hearshaw M.A., Jimenez-Rodriguez C., Slawin A., Cole-Hamilton D.J., Morris R.E., *Polyhedron* **2006**, 25, 853.
- [79] Dare E.O., Olatunji G.A., Ogunniyi D.S., Lasisi A.A., *Pol. J. Chem.* **2005**, 79, 109
- [80] Xu J., Li X., Cho C.M., Toh C.L., Shen L., Mya K.Y., Lu X., He C., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4740
- [81] Gao Y., Eguchi A., Kakehi K., Lee Y.C., *Org. Lett.* **2004**, 6, 3457
- [82] Su H.-W., Chen W.-C., *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 736
- [83] Zhang X., Tay S.W., Liu Z., Hong L., *J. Membr. Sci.* **2009**, 329, 228
- [84] Kopesky E.T., Haddad T.S., McKinley G.H., Cohen, R.E. *Polymer* **2005**, 46, 4743
- [85] Kaneshiro T.L., Wang X., Lu Z.-R., *Mol. Pharmaceutics* **2007**, 4, 759
- [86] Hussain H., Mya K.Y., Xiao Y., He C., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 766.
- [87] Hussain H., Tan B.H., Gudipati C.S., Xiao Y., Liu Y., Davis T.P., He C.B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46.
- [88] Suresh S., Zhou W., Spraul B., Laine R.M., Ballato J., Smith Jr D.W., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, 4, 250
- [89] Majumdar P., Lee E., Gubbins N., Stafslieen S.J., Daniels J., Thorson C.J., Chisholm B.J., *Polymer* **2009**, 50, 1124
- [90] Ak M., Gacal B., Kiskan B., Yagci Y., Toppare L., *Polymer* **2008**, 49, 2202
- [91] Kickelbick G., „Hybrid Materials”, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**
- [92] Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D., **1999**, U.S. Patent 5942638

- [93] Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Reinerth W.A., Sr., *Chem. Innovat.* **2001**, 1, 3
- [94] Chen Y., Kang E.-T., *Materials Letters.* **2004**, 58, 3716
- [95] Pyun J., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **2000**, 33, 217
- [96] Lee A., Lichtenhan J.D., *Macromolecules* **1998**, 31, 4970
- [97] Lee A., Lichtenhan J.D., Reinerth, Sr W.A., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 82, 235
- [98] Tsuchida A., Bolln C., Sernetz F.G., Frey H., Mulhaupt R., *Macromolecules* **1997**, 30, 2818
- [99] Mantz R.A., Jones P.F., Chaffee K.P., Lichtenhan J.D., Gilman J.W., Ismail I.M.K., Burmeister M.J., *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1250
- [100] Schwab J.J., Lichtenhan J.D., Carr M.J., Chaffee K.P., Mather P.T., Romo-Uribe A., *PMSE Preprint* **1997**, 77, 549
- [101] Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., *Polymer* **2001**, 42, 599
- [102] Haddad T.S., Lichtenhan J.D., *Macromolecules* **1996**, 29, 7302
- [103] Romo-Uribe A., Mather P.T., Haddad T.S., Lichtenhan J.D., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, 36, 1857
- [104] Mather P.T., Jeon H.G., Romo-Uribe A., *Macromolecules* **1999**, 32, 1194
- [105] Jeon H.G., Mather P.T., Haddad T.S., *Polym. Int.* **2000**, 49, 453
- [106] Joshi M., Butola B.S., *J. Macromol. Sci.: Part C – Polymer Reviews*, **2004**, 44, 389
- [107] Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J., *Advances in Polymer Science*, **2006**, 201, 225
- [108] Wang F., Lu X., He C., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 2775
- [109] Marciniak B., Krzyżanowski P., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 261
- [110] Marciniak B., Szubert K., Potrzebowski M.J., Kownacki I., Łęszczak K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 541
- [111] Marciniak B., Szubert K., Fiedorow R., Kownacki I., Potrzebowski M.J., Dutkiewicz M., Franczyk A., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2009**, 310, 9

## Spis publikacji i zgłoszeń patentowych, których podstawą jest praca doktorska

- B. Marciniak, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Kubicki,  
*Organometallics* **2008**, 27, 793.  
*New, Effective Method of Synthesis and Structural Characterization of Octakis(3-chloropropyl)octasilsesquioxane.*
- M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak,  
*Synthesis*, **2009**, 12, 2019.  
*Functionalization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) via Nucleophilic Substitution.*
- M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak, J. Karasiewicz,  
*Organometallics* **2011**, po korekcie  
*New Fluorocarbofunctional Spherosilicates: Synthesis and Characterization*
- B. Marciniak, H. Maciejewski, M. Dutkiewicz,  
*Zgł. pat.* **2007**, WP-383291,  
*Sposób otrzymywania okta(halogenoalkilo)oktasilseskwioksanów.*
- H. Maciejewski, B. Marciniak, M. Dutkiewicz  
*Sposób otrzymywania fluorokarbofunkcyjnych silseskwioksanów*  
*Zgł. Pat.* **2009** P-388931
- B. Marciniak, H. Maciejewski M. Dutkiewicz,  
*Synthesis of fluorocarbofunctional silsesquioxanes*  
*Zgł. Pat.* **2010**, PCT/PL 2010/000073
- M. Zielecka, E. Bujanowicz, K. Cyruchin, B. Marciniak, H. Maciejewski,  
M. Dutkiewicz,  
*Kompozyt polisiloksanowy o zwiększonej odporności termicznej*  
*Zgł. Pat.*, **2010**, P-393092
- H. Maciejewski, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, J. Karasiewicz,  
*Fluorokarbofunkcyjne silseskwioksany zawierające inne reaktywne grupy funkcyjne i sposób ich otrzymywania*  
*Zgł. Pat.*, **2010**, P-393477
- H. Maciejewski, J. Karasiewicz, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, K. Prochaska,  
K. Dopierała,  
*Sposób wytwarzania silnie hydrofobowych powierzchni fluorokarbofunkcyjnych silseskwioksanów*  
*Zgł. Pat.*, **2010**, P-393491
- R. Jeziórska, B. Świerż-Motysia, A. Szadkowska, B. Marciniak, H. Maciejewski,  
M. Dutkiewicz  
*Kompozyty poliamidowy i polietylenowy z nanonapełniaczem hybrydowym*  
*Zgł. Pat.* **2010** P-393093

*Badania wykonano w ramach projektu rozwojowego Nr 05-0005-04  
„Funkcjonalizowane silseskwiksany klatkowe – syntezy i technologie”  
finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Szkolnictwa Wyższego*

*oraz*

*projektu rozwojowego POIG 01.03.01-30-173/09 Nnosił  
współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w  
ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka*



**INNOWACYJNA  
GOSPODARKA**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO

