

Streszczenie pracy w języku polskim

Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej zatytułowanej „Synteza i charakterystyka nowych organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silseskwioksanów” było opracowanie wydajnych metod syntezy niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanów i germasileskwioksanów oraz germasileskwioksanów typu mono-decker, które zawierają winylową grupę funkcyjną umożliwiającą ich dalszą modyfikację. Podjęto również próbę opracowania protokołów modyfikacji wybranych IC-POSS na drodze reakcji hydrosililowania arylosilanami. Drugim głównym celem przedstawionej rozprawy było opracowanie metod modyfikacji sferokrzemianów i silseskwioksanów (np. wodoropodstawionych pochodnych double-decker, mono-decker oraz całkowicie skondensowanych POSS) alkenyloorganogermananami.

Rozprawa doktorska obejmuje cykl pięciu publikacji [P1] – [P5]. W pracach [P1] oraz [P2] opisano otrzymywanie i charakterystykę multiwinylofunkcyjnych poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów o strukturze otwartej klatki. Na drodze kondensacji silanoli POSS z chlorowinylometaloidami zsyntezowano niecałkowicie skondensowane silseskwioksany i germasileskwioksany, które zawierają dwie, trzy lub cztery winylopodstawione grupy sililowe i germylowe. Otrzymane IC-POSS tworzą strukturalnie zróżnicowaną grupę pod względem zawady sterycznej wystających z rdzenia POSS ugrupowań funkcyjnych oraz inertnych grup w szkielecie. Dodatkowo, na drodze kondensacji disilanolu POSS z dichlorowinylogermananami otrzymano nową grupę winylogermasileskwioksanów typu mono-decker. W kolejnej części badań, w publikacji [P2] opracowano wydajne i wysoce selektywne metody hydrosililowania triwinylopodstawionych niecałkowicie skondensowanych POSS fenylosilanami. Szczegółowe badania procesu w obecności szerokiej grupy reagentów i katalizatorów pozwoliły na wskazanie wielu istotnych korelacji, pomiędzy strukturą stosowanych związków POSS oraz ich reaktywnością w reakcji hydrosililowania fenylosilanami. Wykazano między innymi, że dla IC-POSS z inertnymi grupami alkilowymi w rdzeniu, reakcje zachodzą szybciej niż dla pochodnych z grupą fenylową, a im mniej rozbudowany podstawnik alkilowy, tym wyższa reaktywność i krótszy czas reakcji. Dodatkowo, dla silseskwioksanów z tymi samymi podstawnikami w rdzeniu, czas reakcji ulega wydłużeniu wraz ze wzrostem zawady sterycznej generowanej przez grupy funkcyjne w otwartych narożach. Ponadto, modelowe reakcje doboru katalizatora wykazały, że kompleks Karstedta okazał się najbardziej selektywnym katalizatorem tych procesów prowadzącym do tworzenia produktów β -addycji. Optymalizacja warunków reakcji pozwoliła na otrzymanie szeregu funkcjonalizowanych silseskwioksanów o strukturze otwartej klatki. Strukturalna różnorodność triwinylopodstawionych IC-POSS i produktów ich modyfikacji wpływa również na ich stabilność termiczną, którą określono dla wybranych związków na podstawie analizy termogravimetrycznej.

W kolejnych publikacjach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej [P3] – [P5] przedstawiono pierwszy przykład wydajnej i wysoce selektywnej metody wprowadzania ugrupowań organogermiowych do silseskwioksanów klatkowych na drodze reakcji hydrosililowania alkenylogermananów wodoropodstawionymi silseskwioksanami i sferokrzemianami. W trakcie przeprowadzonych badań, dzięki zastosowaniu spektroskopii in situ FT-IR szczegółowo określono wpływ parametrów reakcji, budowy reagentów, rodzaju i ilości stosowanego katalizatora na wydajność, czas trwania procesu. Badania rozpoczęto od modelowych reakcji doboru najefektywniejszego katalizatora, którym okazał się kompleks Karstedta. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów hydrosililowania alkenylogermananów

wodoropodstawionymi związkami POSS otrzymano z wysoką selektywnością gamę architektur strukturalnych POSS zmodyfikowanych alkenylogermananami. Do otrzymanych grup związków można zaliczyć:

- mono-, di-, oktagermapostawione POSS (publikacja **[P3]**),
- związki o budowie hantli, w których atom germanu stanowi rdzeń, do którego mostkami metylenowymi przyłączone są silseskwioxany i sferokrzemiany,
- pochodne z alkenylową grupą przyłączoną do atomu germanu, który połączony jest dodatkowo mostkami metylenowymi z silseskwioxanem lub sferokrzemianem,
- oligomery z organogermylowymi łącznikami między silseskwioxanami typu double-decker (publikacja **[P4]**),
- dwufunkcyjne „prawie idealne silseskwioxany typu Janusa” z podstawnikami Si-H, alkilowymi, organogermylowymi, epoksydowymi i hydroksylowymi (publikacja **[P5]**).

Badania opisane w prezentowanej rozprawie doktorskiej poparte są szczegółowymi danymi, otrzymanymi z wykorzystaniem technik spektroskopowych (FT-IR, in situ FT-IR oraz ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR) oraz masowych (MALDI-TOF MS, ESI MS). Opracowane w dysertacji metody otrzymywania i modyfikacji silseskwioxanów o otwartej strukturze klatki oraz przyłączania podstawników germylowych do silseskwioxanów i sferokrzemianów stanowią pierwsze tego rodzaju literaturowe opracowania, a uzyskane wyniki znacząco poszerzają stan wiedzy dotyczący wspomnianych grup pochodnych POSS, co może wpłynąć na rozszerzenie możliwości ich praktycznego zastosowania.