

Hybrydowe związki krzemoorganiczne, dzięki swojej dwoistej naturze budowy, czyli połączeniu zarówno segmentów organicznych jak i nieorganicznych, umożliwiają zaprojektowanie zaawansowanych, multifunkcyjnych materiałów o wielokierunkowych możliwościach aplikacji. Wyróżnić można dwa fundamentalne przykłady tego typu związków, oba oparte na rdzeniu siloksanowym tj. Si-O-Si, a mianowicie nanometryczne, trójwymiarowe struktury zwane silseskwioxanami (SQ) oraz najbardziej rozpoznawalne i badane polimery krzemoorganiczne-polisiloksany (PS). Układy te dzięki swoim unikatowym właściwościom, znalazły ogromną ilość zastosowań w prawie wszystkich gałęziach przemysłu, a także w życiu codziennym. Przyszłość polisiloksanów jest w dużej mierze związana z modyfikacją ich struktur organicznymi grupami funkcyjnymi, w celu uzyskania polimerów o specyficznych, pożądanых własnościach. Jednakże doniesienia literaturowe dotyczące modyfikacji polisiloksanów, poprzez wprowadzenie do ich matrycy silseskwioxanów, są nieliczne.

Mając na uwadze powyższe, celem niniejszej rozprawy doktorskiej pt. *"Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioxanami - synteza oraz charakterystyka"* było zaprojektowanie i synteza nowych rodzajów materiałów hybrydowych opartych na polisiloksanach i silseskwioxanach jako ich modyfikatorach. Ich charakterystyka pozwoliła na wskazanie zależności pomiędzy budową silseskwioxanów, a właściwościami fizycznymi oraz chemicznymi otrzymanych materiałów (SQs@PS).

Przedstawiona praca doktorska obejmuje cykl sześciu publikacji naukowych (**P1–P6**). Kluczowym aspektem i pierwszym etapem przeprowadzonych badań była synteza szerokiej gammy, różniących się strukturą funkcjonalizowanych silseskwioxanów, które zaplanowano do modyfikacji polisiloksanów. W pracach **P1–P3** oraz **P5** przedstawiono szczegółowo wydajną metodologię syntez mono-, di-, tri- oraz tetra(alkenylo)-funkcyjnych silseskwioxanów opierającą się na reakcji hydrolytycznej kondensacji oraz/lub reakcji hydrosililowania. Przedstawione układy posiadają taki sam typ grupy reaktywnej, czyli grupę alkenylową różniącą się długością łańcucha (od ugrupowania winylowego do dek-9-enyowego), natomiast różnią się rodzajem rdzenia silseskwioxanu, tj. struktury kubiczne T₇ oraz typu double-decker (DDSQ). Typ szkieletu, a co się z tym wiąże ilość grup funkcyjnych oraz rodzaj grup inertnych, znacząco wpłynęły nie tylko na metodologię syntez przedstawionych silseskwioxanów, ale przede wszystkim na ich właściwości fizykochemiczne. Otrzymane układy zostały w pełni scharakteryzowane metodami spektroskopowymi, spektrometrycznymi oraz termicznymi. Syntezowane w ramach prac niniejszej rozprawy doktorskiej silseskwioxany, w większości nieznanie wcześniej w literaturze, wraz z ich charakterystyką, stanowią innowacyjną bazę (bibliotekę) układów krzemoorganicznych, która może być jest podstawowym i niezbędnym elementem do planowania kierunków ich dalszego wykorzystania. Potencjalne zastosowanie opracowanych metod syntetycznych, a przede wszystkim produktów tych reakcji jest niezwykle obszerne. Silseskwioxany wykorzystywane są w modyfikacji matryc polimerowych jako nośniki leków, katalizatory, wykorzystywane są także w medycynie czy optoelektronice. Uzyskane w ramach przedstawionej dysertacji alkenylo-funkcyjne silseskwioxany charakteryzują się ściśle zdefiniowaną budową molekularną, a obecność reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia ich dalszą funkcjonalizację (wiązania nienasycone –CH=CH₂).

W pracach **P4** oraz **P6**, stanowiących kolejny etap przeprowadzonych badań niniejszej rozprawy doktorskiej, przedstawiono wykorzystanie otrzymanych silseskwioxanów w modyfikacji polisiloksanów (zawierających reaktywne ugrupowania Si-H), w oparciu o reakcję hydrosililowania. Istotnym aspektem prowadzonych badań było doprowadzenie do całkowitej konwersji reaktywnych grup znajdujących się w strukturze polisiloksanu, czyli ich pełne podstawienie jednostką silseskwioxanu (SQs@PS). W tym celu, wyselekcjonowano dwa rodzaje polisiloksanów, różniących się zawartością ugrupowania Si-H, w celu określenia wpływu ilości silseskwioxanu na właściwości otrzymanego materiału.

W trakcie prowadzonych badań zaobserwowano wpływ użytego rdzenia silseskwioksanu, wpływ długości łańcucha alkenylowego grupy funkcyjnej zakotwiczonego na tym rdzeniu, ilości tych grup, a także wpływ grupy inertej- w przypadku układów kubicznych (iBu, Ph), na metodologię syntez oraz przede wszystkim na właściwości otrzymanego materiału. Należy podkreślić, że badania dotyczące tego tematu prezentowane w literaturze naukowej weryfikują głównie wpływ ilości wprowadzonego do matrycy polimeru silseskwioksanu, a nie jego rodzaj. Dzięki odmiennej budowie wykorzystanych do badań silseskwioksanów, a także różnej ilości ich grup funkcyjnych możliwe było wykorzystanie owych układów zarówno w procesie szepiania (*graftingu*), ale także sieciowania (*cross-linking*) z matrycą polisiloksanu. W konsekwencji otrzymano znacząco różniące się pod względem fizykochemicznym produkty SQs@PS, tj. od w pełni rozpuszczalnych w standardowych rozpuszczalnikach organicznych układów poprzez pęczniejące żele do woskowatych ciał stałych.

Opracowane selektywne i efektywne metody syntez pozwoliły na otrzymanie 28 nieopisanych do tej pory w literaturze naukowej polisiloksanów modyfikowanych silseskwioksanami (SQs@PS). Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych. Wykonano także ich pomiary termogravimetryczne oraz analizy stopnia spęcznienia w przypadku materiałów uzyskanych po modyfikacji polisiloksanów z użyciem DDSQ. W oparciu o uzyskane wyniki potwierdzono, iż w zależności od użytego silseskwioksanu do modyfikacji polisiloksanu możliwe jest otrzymanie materiałów o zupełnie odmiennych właściwościach.

Prace badawcze opisane w przedstawionej dysertacji zostały zrealizowane w ramach projektów PRELUDIUM 14 „*Nowe materiały hybrydowe w oparciu o polisiloksany modyfikowane silseskwioksanami*” oraz ETIUDA 8 „*Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioksanami- synteza oraz charakterystyka*”. Otrzymane w ramach realizacji przedstawionej rozprawy doktorskiej wyniki wpisują się w ambitne wyzwania chemii materiałów, a także w znacznym stopniu poszerzają wiedzę w tematyce syntez funkcjonalizowanych silseskwioksanów oraz metod ich wykorzystania w modyfikacji polisiloksanów. Tym samym, badania te mają kluczowe znaczenie w kwestii syntez i projektowaniu nowych, wyspecjalizowanych materiałów hybrydowych, o wyjątkowych strukturach i interesujących własnościach. W ostatnich latach liczba raportów dotyczących syntez materiałów hybrydowych o różnorodnych zastosowaniach rośnie, a jednak perspektywy dalszego rozwoju tej grupy układów są szerokie i nadal nie do końca poznane.