

***„Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów
jako prekursorów materiałów hybrydowych”***

Dr Beata Dudzic

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowią cykl publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora



**UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Poznań, 2018

Spis treści

1. Dane personalne	4
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	5
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):.....	5
4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe.....	5
4.2 Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego	9
4.2.1 Wprowadzenie.....	9
4.2.2 Cel rozprawy habilitacyjnej	15
4.2.3 Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu T ₈ i double-decker jako substratów do dalszej modyfikacji	15
4.2.4 Synteza molekularnych, dwupodstawionych pochodnych silseskwioksanów typu double - decker	19
4.2.5 Zastosowanie dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker w syntezie organiczno-nieorganicznych związków makromolekularnych	28
4.2.6 Podsumowanie wyników i wnioski.....	33
4.2.7 Najważniejsze osiągnięcia pracy habilitacyjnej to:.....	34
4.2.8 Cytowana literatura	36
5. Przebieg pracy naukowo - badawczej	40

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Beata Dudziec**
Nazwisko panięskie Gaczewska
Data i miejsce urodzenia: 28. 03. 1980, Zduńska Wola, Polska
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań
Stanowisko: Adiunkt

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

2014 – 2015 Studia podyplomowe WSB

Roczne studia podyplomowe, realizowane w ramach III edycji programu „Menedżer Projektu Badawczo-Rozwojowego dla pracowników naukowych”, w Wyższej Szkole Bankowej, w Poznaniu

2004 – 2008 Doktor nauk chemicznych

4-letnie studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Sililujące sprzężenie alkinów z winylopodstawionymi związkami krzemu – nowa, katalityczna metoda aktywacji wiązania $\text{sp}^3\text{C-H}$* ”.

Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Praca doktorska otrzymała nagrodę Prezesa Rady Ministrów za rozprawę doktorską z dziedziny chemii oraz wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej.

1999 – 2004 Magister Chemii

5-letnie studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Tytuł pracy magisterskiej: „*Reaktywność α,ω -bis(diorganowinylosiloksy)alkanów w katalitycznych procesach cyklizacji i polikondensacji oraz zastosowanie produktów reakcji w syntezie metaloorganicznej*”.

Promotor: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Praca magisterska otrzymała wyróżnienie.

Studia magisterskie ukończone z wyróżnieniem: *Maxima Cum Laude*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1. 10. 2008 – obecnie Adiunkt na Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
1. 10. 2004 – 30. 06. 2008 Studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl publikacji naukowych zatytułowany:

**„Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów
jako prekursorów materiałów hybrydowych”**

4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

- [H1] B. Dudziec,* M. Rzonsowska B. Marciniak, D. Brząkała, B. Woźniak
“New Mono- and Diethynylsiloxysilsesquioxanes - Efficient Procedures for their Synthesis”
Dalton Trans., **2014**, 43 (35), 13201 – 13207
Ilość punktów wg listy MNiSW: 40
IF: 4,029/4,197/3,851
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu oraz wykonaniu większości eksperymentów, interpretacji wyników badań oraz widm NMR a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Szacowany udział własny to 70%.
- [H2] P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak
“Silylative coupling vs. metathesis - efficient methods for synthesis of difunctionalized double-decker silsesquioxanes and precursors of hybrid nanomaterials”
Chem. Eur. J. **2014**, 20, 9387 – 9393
Ilość punktów wg listy MNiSW: 40
IF: 5,317/5,731/5,184
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu oraz wykonaniu części eksperymentów, współinterpretacji ich wyników oraz analizie uzyskanych rezultatów, a także częściowym przygotowaniu manuskryptu. Szacowany udział własny to 35%.

[P1] P. Żak, B. Dudziec, B. Marciniak

“New functionalized unsaturated derivatives of double-decker silsesquioxanes”

US 9150596 (B2), 6. 10. 2015

opublikowany również jako: **EP 2918592 (B1)**, 31. 05. 2017

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i zaplanowaniu badań dotyczących syntezy wybranych dwufunkcjonalizowanych silseskwioksanów double-decker oraz interpretacji uzyskanych rezultatów badań, a także częściowym przygotowaniu opisu patentu i korespondencji z Rzecznikiem Patentowym.

Szacowany udział własny to 35%.

[P2] B. Dudziec, M. Rzonsowska, B. Marciniak,

“Nowe monochloropodstawione dialkylsiloksyloksylsileskwioksany oraz sposób otrzymywania monochloropodstawionych dialkylsiloksyloksylsileskwioksanów”

PL 223136 (B1), 31. 10. 2016

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów, interpretacji uzyskanych wyników a także przygotowaniu opisu patentu i korespondencji z Rzecznikiem Patentowym.

Szacowany udział własny to 35%.

[H3] P. Żak, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki

“A new class of stereoregular vinylene-arylene copolymers with double-decker silsesquioxane in the main chain”

J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2016**, 54, 1044 – 1055

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 2,952/2,952/2,598

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji oraz zaplanowaniu przebiegu badań, współinterpretacji uzyskanych wyników badań oraz analizie spektroskopowej otrzymanych produktów, a także częściowym przygotowaniu manuskryptu.

Szacowany udział własny to 35%.

[H4] P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak

“Synthesis and characterization of functionalized molecular and macromolecular double-decker silsesquioxane systems”

RSC Adv. **2016**, 6, 10054 – 10063

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 3,108/3,108/3,257

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, interpretacji wyników analizy spektroskopowej otrzymanych produktów, a także częściowym przygotowaniu manuskryptu.

Szacowany udział własny to 25%.

[H5] B. Dudziec, P. Żak, M. Dutkiewicz, A. Franczyk, B. Marciniak

“Synthesis of functionalized silsesquioxanes as molecular templates for hybrid materials”; in H. W. Roesky, Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds - 1st Edition, Ed., Elsevier, **2016**, Chap. 10, str. 143-159, ISBN: 978-0-12-803530-6

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodologii syntezy dwufunkcjonalizowanych silseskwioxanów typu double-decker na drodze reakcji silylującego sprzężenia oraz metatezy krzyżowej, a także częściowym przygotowaniu manuskryptu. Szacowany udział własny to 40%.

[H6] B. Dudziec,* B. Marciniac

“Double-decker Silsesquioxanes: Current Chemistry and Applications”

Curr. Org. Chem. **2017**, 28, 2794 – 2813

Ilość punktów wg listy MNiSW: 35

IF: 2,075/2,075/2,141

Mój wkład w powstanie tej pracy przeglądowej, napisanej na zaproszenie, polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zebraniu i opisie materiału literaturowego dotyczącego chemii oraz zastosowań silseskwioxanów typu double-decker, a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny to 90%.

[H7] M. Walczak, R. Januszewski, B. Dudziec,* M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Marciniac

“The unusual *cis*- and *trans*- architecture of dihydrofunctional double-decker shaped silsesquioxane and synthesis of its ethyl bridged π -conjugated styrylarenes derivatives”

New J. Chem. **2017**, 41, 3290 – 3296

Ilość punktów wg listy MNiSW: 30

IF: 3,269/3,269/3,103

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i zaplanowaniu przebiegu badań, interpretacji ich wyników i analizie spektroskopowej otrzymanych produktów, a także na częściowym przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny to 40%.

[H8] K. Mituła, J. Duszczyk, D. Brząkański, B. Dudziec*, M. Kubicki and B. Marciniac

“Tetra-functional double-decker silsesquioxanes as anchors for reactive functional groups and potential synthons for hybrid materials”

Chem. Commun. **2017**, **53**, 10370 – 10373

Ilość punktów wg listy MNiSW: 40

IF: 6,319/6,319/6,238

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu ich realizacji, a także wykonaniu części eksperymentów, interpretacji uzyskanych rezultatów, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny to 60%.

[H9] D. Brząkański, M. Rzonsowska, B. Dudziec*

“Regioselective formation of β -(E)- and α - alkenyl-silane moiety attached to POSS core via Pt and Ru based hydrosilylation”

Appl. Organomet. Chem., **2018**, (przyjęta do druku), DOI: 10.1002/aoc.4267

Ilość punktów wg listy MNiSW: 30

IF: 2,319/2,319/2,053

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań do ich

zrealizowania, interpretacji i analiz uzyskanych rezultatów, a także na przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny to 70%.

*- jako autor do korespondencji

Impact factor (IF) czasopism naukowych podano:
bieżący/zgodnie z rokiem opublikowania/ z okresu ostatnich pięciu lat.

Sumaryczny IF: 29,388/29,970/28,425

Średni IF dla 8 publikacji (H1-H4, H6-H9): 3,674/3,746/3,553

Analiza scjentometryczna dorobku naukowego

(dane Web of Science opublikowane z dnia 16.04.2018)

Łączna liczba publikacji wg Web of Science (WoS) - nazwisko Gaczewska: **1 publikacja**

Łączna liczba publikacji wg Web of Science (WoS) – nazwisko Dudziec: **33 publikacje**

Łączna liczba publikacji wg Scopus – nazwisko Gaczewska: **2 publikacje**

Łączna liczba publikacji wg Scopus – nazwisko Dudziec: **39 publikacji**

Liczba publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe: **9 publikacji** oraz **2 patenty**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **9**

Liczba cytowań publikacji: **237** (wg. WoS) (w tym 21 cytowań na nazwisko Gaczewska)

Liczba cytowań bez autocytowań: **177** (wg. WoS) (w tym 20 cytowań na nazwisko Gaczewska)

Łączna liczba publikacji – 45 (w tym 37 po doktoracie)

Liczba publikacji z listy filadelfijskiej - 39

Sumaryczny *Impact Factor* IF = 127,983/124,246/123,304

(po doktoracie – IF = 98,582/98,492/95,846)

4.2 Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

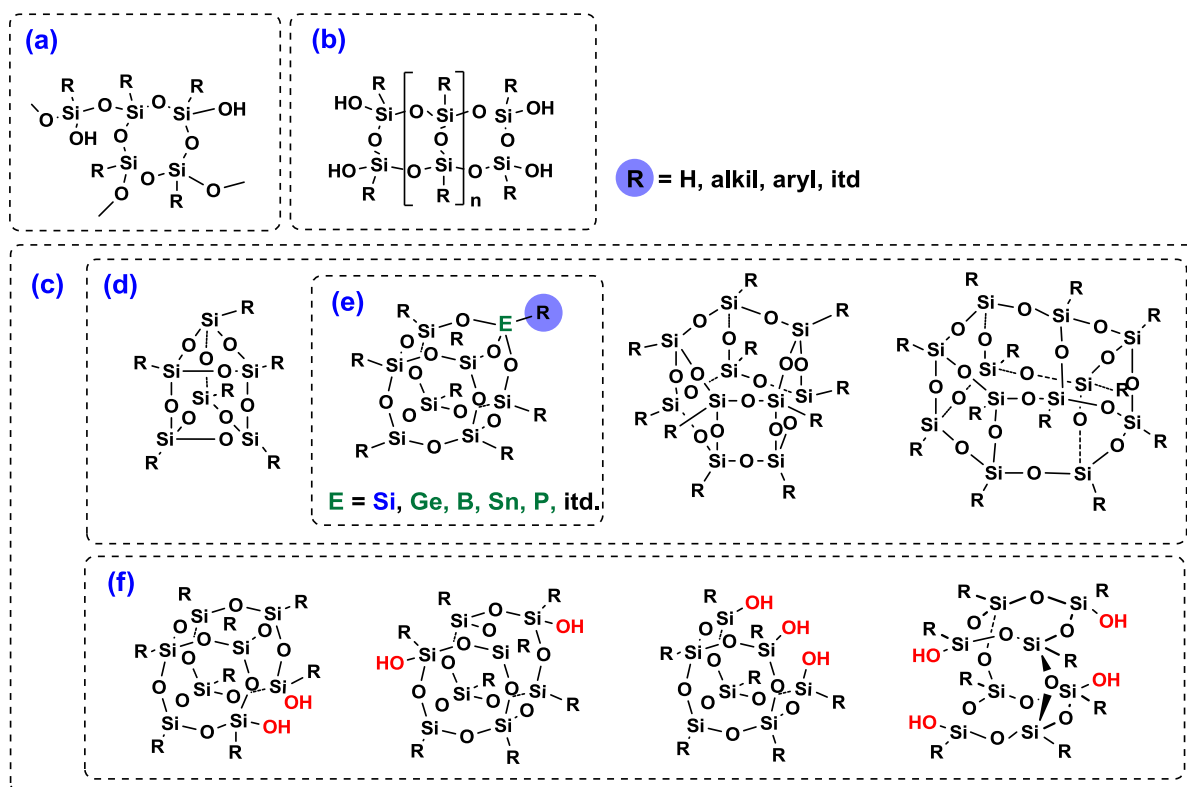
Przedstawiony autoreferat, zatytułowany „*Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów materiałów hybrydowych*” jest zbiorem ośmiu publikacji naukowych i jednego rozdziału w książce (**H1-H9**) oraz dwóch patentów (**P1, P2**), będących podstawą postępowania habilitacyjnego. Prace **H1** i **H9** dotyczą opracowania metodologii syntezy etynylo(dimetylosiloksy)podstawionych oktasilseskwioksanów oraz typu double-decker, a także wykorzystania pochodnych oktasilseskwioksanów jako reagentów w następczym procesie hydrosililowania. Patent **P2** związany jest z opracowaniem syntezy monochloro-siloksyopodstawionego oktasilseskwioksanu, jako prekursora do syntezy jego etynylo(dimetylosiloksy)podstawionych analogów. Artykuły **H2-H4** oraz **H5** będący rozdziałem w książce poświęconej efektywnym metodom syntez związków krzemu, a także patent **P1** dotyczą oryginalnych badań nad syntezą nowych, funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu double-decker na drodze reakcji metatezy krzyżowej, sililującego sprzęgania i hydrosililowania, prowadzących do otrzymania produktów molekularnych i makromolekularnych. Praca **H6** jest napisanym na zaproszenie Edytora artykułem przeglądowym opisującym aktualny stan wiedzy i trendy badawcze w dziedzinie chemii i zastosowań silseskwioksanów typu double-decker. Natomiast artykuł **H8** przedstawia oryginalne metodologie syntez tetrafuncyjnych silseskwioksanów typu double-decker, o dużym potencjale aplikacyjnym, stanowiące jednocześnie istotną nowość naukową, zwłaszcza w świetle niewielkiej liczby informacji dostępnych dla tego typu pochodnych, obecnych w literaturze naukowej.

Powyższy komentarz jest jedynie zwięzłym opisem uzyskanych rezultatów, i nie stanowi pełnej ich charakterystyki. Wszystkie szczegóły związane z otrzymanymi strukturami krystalicznymi, danymi liczbowymi oraz opisem metodologii syntezy ww. pochodnych silseskwioksanów i materiałów otrzymanych z ich udziałem zawarte są w załączonych publikacjach i towarzyszącym im informacjom uzupełniającym. Publikacje będące podstawą rozprawy habilitacyjnej są oznaczone pogrubionym tekstem (np. **H1**), a pozostałe cytowane pozycje bibliograficzne numerowane są wg. kolejności ich występowania.

4.2.1 Wprowadzenie

Poliedryczne Silseskwioksany (ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes* = POSS) to obszerna rodzina związków krzemoorganicznych o zróżnicowanej budowie przestrzennej, opisywanych ogólnym wzorem $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, gdzie R to H, alkil, aryl, itp. a n może przyjmować wartość 4, 6, 8, 10, itd.).^[1,2] Związki te znane są od lat 40-tych XX wieku (1946 – pierwsza udokumentowana synteza silseskwioksanu^[3]), a metodologia ich otrzymywania bazuje na procesie hydrolitycznej polikondensacji odpowiednich funkcyjnych trichloro- lub trialkoksysilanów. Całą grupę tych związków opisaną powyższym, ogólnym wzorem, można podzielić ze względu na ich strukturę przestrzenną na: żywice silseskwioksanowe (Rys. 1a), silseskwioksany drabinkowe (Rys. 1b) i klatkowe (Rys. 1c). Ze względów aplikacyjnych, oraz z uwagi na dobrze zdefiniowaną strukturę przestrzenną, najbardziej interesującą podgrupę stanowią silseskwioksany klatkowe. W ramach tego zbioru wyróżnić można kolejne

podgrupy: silseskwioxany całkowicie skondensowane (Rys. 1d), heterosilseskwioxany (zawierające w swojej strukturze heteroatomy, np. Ge, Sn, Al, B, P czy metale przejściowe, Rys. 1e) oraz układy niecałkowicie skondensowane (Rys. 1f).

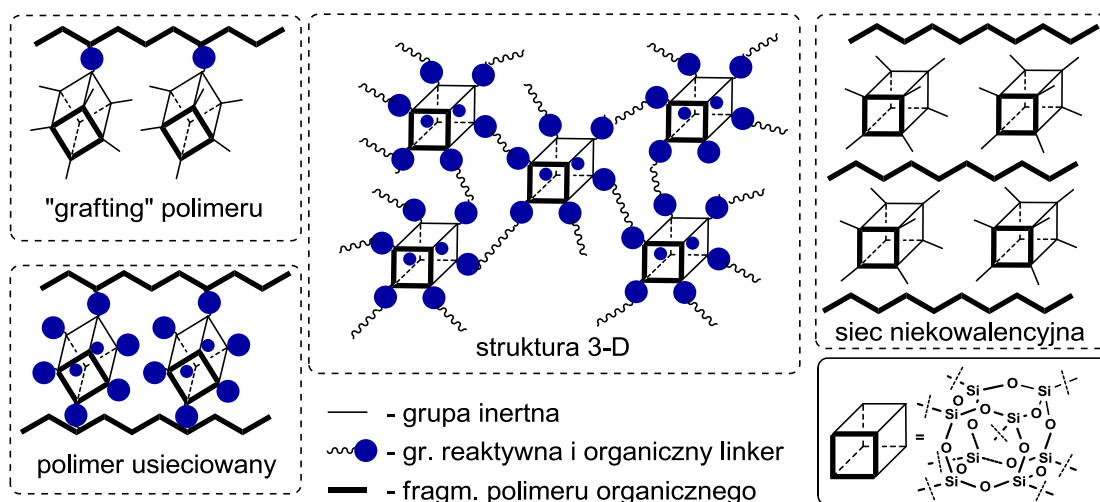


Rys. 1

Jak wspomniano wcześniej, metodyka syntezy organofunkcyjnych silseskwioxanów oparta jest o reakcje hydrolitycznej polikondensacji odpowiednich trichloro- lub trialkoksyfunktcyjnych silanów. W ten sposób otrzymywane są najczęściej pochodne z reaktywnymi grupami funkcyjnymi takimi jak: -H, -HC=CH₂, -NH₂, -OH, -X (halogen) itd. W zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu możliwe jest otrzymanie pochodnych silseskwioxanów o różnych strukturach (przedstawionych na powyższym rysunku). Ostatnie lata wskazują, że procedury syntezy nowych pochodnych silseskwioxanów opierają się w głównej mierze na modyfikacji istniejących POSS z opisanymi powyżej grupami reaktywnymi z wykorzystaniem zarówno katalitycznych jak i stechiometrycznych reakcji następczych.

Szczególnie istotnym aspektem badań dotyczących syntezy i zastosowań silseskwioxanów są ich właściwości fizykochemiczne. Są one uwarunkowane budową chemiczną i strukturą przestrzenną, tj. obecnością nieorganicznego, sztywnego rdzenia Si-O-Si oraz występowaniem organicznych grup funkcyjnych przyłączonych do jego naroży, których właściwości i reaktywność przekładają się na faktyczne jak i potencjalne kierunki zastosowań tej grupy związków. Obecność stałego elementu budowy silseskwioxanów, jakim jest krzemowo-tlenowy rdzeń, odpowiadający strukturze krzemionki, która obok materiałów mineralnych czy sadzy jest jednym z najczęściej stosowanych napełniaczy polimerów, sytuuje silseskwioxany jako napełniacze (nanonapełniacze) o idealnie

zdefiniowanej strukturze i nanometrycznych rozmiarach (dla oktasilsekwioksanu od 1 do 3 nm w zależności od rodzaju podstawników^[4]). Przegląd literatury wyraźnie wskazuje na ogromne zainteresowanie materiałoznawców funkcjonalizowanymi silsekwioksanami i możliwościami ich wykorzystania do modyfikacji różnych typów polimerów. Dobrze zdefiniowane rozmiary ich cząsteczek oraz obecność różnej liczby, różnego typu grup funkcyjnych przyłączonych do rdzenia POSS umożliwia ich wykorzystanie do precyzyjnego osadzania/wbudowywania tych układów w matrycy polimerowej, pozwalając w efekcie na uzyskanie materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach.^[5,6] Sposób wprowadzania silsekwioksanów do struktury polimeru jest uzależniony zarówno od charakteru chemicznego grup funkcyjnych (inertnych lub reaktywnych) jak i ich ilości.^[2,7] Stosowana metodyka syntezy omawianych materiałów kompozytowych obejmuje m.in. szczepienie silsekwioksanu z gotową matrycą polimerową, czyli tzw. *grafting*, procesy kopolimeryzacji monomerów organicznych z mono- lub oktafunkcyjnymi silsekwioksanami czy też mechaniczne mieszanie ich pochodnych z inertnymi grupami funkcyjnymi z gotowym polimerem organicznym w stanie stopionym, czyli tzw. przetwórstwo (silsekwioksany są zdyspergowane w sieci polimeru bez wytworzenia z nią kowalencyjnych wiązań chemicznych). W efekcie tworzą się różnorodne architektury materiałów kompozytowych, co przedstawiono schematycznie na Rys. 2.



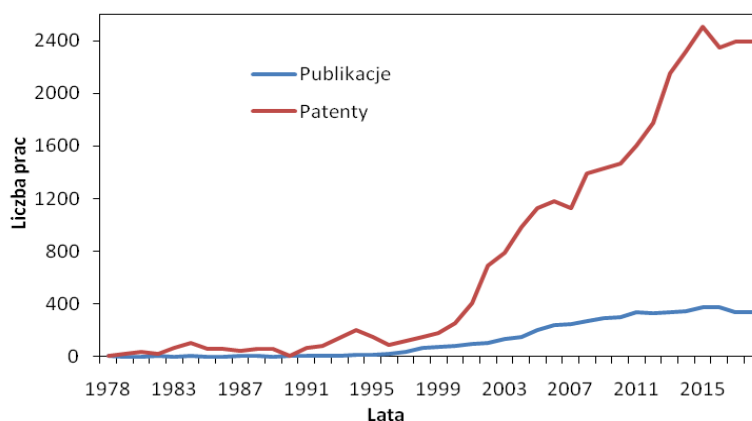
Rys. 2

Biorąc pod uwagę powyższe aspekty, otrzymywane organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe charakteryzują się całą gamą interesujących parametrów fizykochemicznych, np. termicznych, mechanicznych i optycznych. Wiąże się to m.in. ze zmianą rozpuszczalności uzyskanych materiałów, podwyższeniem temperatur ich dekompozycji, zeszklenia, polepszenia własności dielektrycznych, obniżenie współczynnika przenikalności cieplnej, poprawy odporności oksydacyjnej i ogniotrwałości, zwiększenia sztywności czy twardości uzyskanych materiałów.^[5,7-9] Powyższe aspekty sprawiają, że funkcjonalizowane silsekwioksany mają ogromny potencjał aplikacyjny,^[7] stosowane są m.in. jako:

- nanonapełniacze i składniki polimerów^[5,9]
- bloki budulcowe w syntezie nowoczesnych materiałów o zaprojektowanych właściwościach^[10,11]

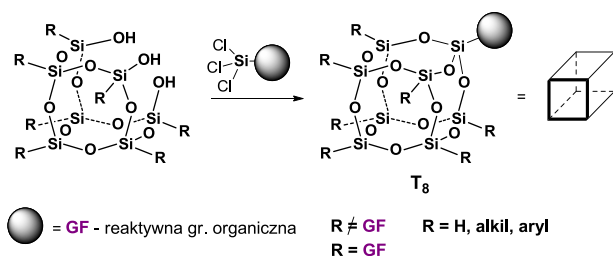
- modele krzemionki^[12]
- powłoki materiałów o charakterze (super)hydrofobowym, przewodzącym, itd.^[7]
- dendrymery i nośniki metali pełniące funkcję immobilizującą katalizator^[11,13]
- materiały o właściwościach opto- i elektroluminescencyjnych^[14]
- w medycynie, m.in. jako nośniki leków, składniki sztucznych tkanek czy elementy wypełnień w stomatologii.^[15]

O powyższych aspektach świadczą corocznie pojawiające się publikacje i patenty, dotyczące nie tylko metod ich syntezy ale i dalszego wykorzystania (Rys. 3 - Liczba patentów i publikacji wyszukanych po hasło „silsekwioksan” wydanych w okresie 1978-2017 (źródło: SCOPUS – dane z 5. 04. 2018)). W ostatnich latach liczba raportów dotyczących syntezy materiałów hybrydowych o różnorodnych zastosowaniach rośnie, a jednocześnie perspektywy dalszego rozwoju tej grupy układów (nanokompozytów wytwarzanych z udziałem silsekwioksanów) są nadal nie do końca poznane, co wynika z ciągłego wzrostu liczby dostępnych pochodnych silsekwioksanów o zróżnicowanej reaktywności i strukturze.



Rys. 3

Jak już wspomniano, największym zainteresowaniem cieszą się silsekwioksany klatkowe, w szczególności ich pochodne T_8 ($(RSiO_{1.5})_8$), zbudowane ze sztywnego rdzenia Si-O-Si o rozmiarach nanometrycznych, połączonego kowalencyjnie z ośmioma grupami organicznymi (jednakowymi lub różnymi **GF**) – Rys. 4^[2].

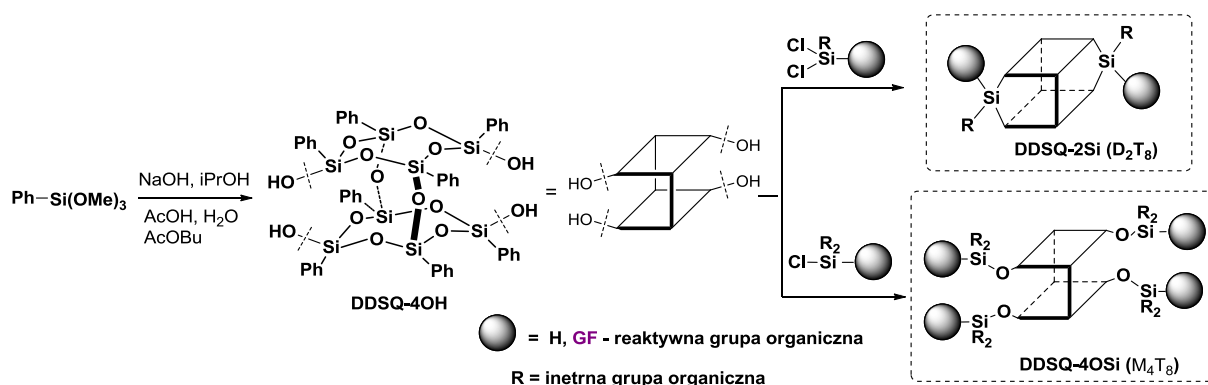


Rys. 4

Metodologie syntezy funkcjonalizowanych silsekwioksanów podzielić można na dwa podstawowe nurty bazujące na reakcjach niekatalitycznych (stechiometrycznych), gdzie dominują reakcje m.in. kondensacji hydrolytycznej czy substytucji nukleofilowej oraz procesach katalitycznych, prowadzonych głównie w obecności kompleksów metali przejściowych.^[2] Procesy katalityczne wykorzystują silsekwioksany typu T_8 z reaktywnymi

grupami funkcyjnymi -H, -HC=CH₂, -OH, -X itd., otrzymane w procesie polikondensacji hydrolytycznej jako reagenty do wprowadzania grup funkcyjnych o większym stopniu skomplikowania budowy, niemożliwe do wprowadzenia do struktury silseskwioksanów innymi metodami. Procesami katalitycznymi wykorzystywanymi do tego celu są m.in. reakcje metatezy krzyżowej, hydrosililowania czy sprzęgania np. typu Heck'a.^[2,16–20] Doniesienia literaturowe ostatnich lat wskazują na rosnący udział procesów katalitycznych w modyfikacji silseskwioksanów.

Innym typem silseskwioksanu o dobrze zdefiniowanej strukturze jest odkryty ponad dekadę temu przez Yoshidę i współpracowników silseskwioksan typu double-decker (określany dalej skrótowo jako DDSQ).^[21,22] Ta zwyczajowa nazwa została wprowadzona przez autorów do literatury naukowej. To układ dwóch pierścieni cyklotetrasiloksanowych, każdy z czterema inertnymi grupami fenyłowymi, połączonych w dwóch miejscach mostkami tlenowymi - forma tetrasilanolu (5,11,14,17-tetra(wodoro)oktafenylotetracyklo[7.3.3.3^{3,7}]-oktasilseskwioksan oznaczony symbolem **DDSQ-4OH**) – jako prekursor do dalszych syntez, przedstawiona na Rys. 5). W odróżnieniu od struktury T₈, w której jest możliwość wprowadzenia jednej bądź ośmiu grup reaktywnych, w przypadku układu DDSQ można generować układy dwu- bądź tetrafunkcyjne. Sposób prowadzenia procesu polikondensacji hydrolytycznej (dobór szeregu parametrów takich jak pH, stężenie reagentów, rodzaj rozpuszczalnika oraz monomeru) pozwala na uzyskanie niekompletnie skondensowanych mono-, di-, tri- czy tetra- silanoli. Struktury z wolnymi grupami Si-OH pełnią decydującą rolę, jako prekursorzy w syntezie, zarówno pochodnych T₈ jak i DDSQ, czyli reagentów do wprowadzania docelowych grup funkcyjnych (GF).^[2,20] W tym celu przeprowadza się zwykle kolejny proces kondensacji z odpowiednim, funkcyjnym chlorosilanem. W zależności od ilości atomów chloru w cząsteczce silanu, a także typu silseskwioksanu można uzyskać mono- lub oktapodstawione układy typu T₈ (Rys. 4), a także di- (forma zamknięta typu D₂T₈ oznaczona symbolem **DDSQ-2Si**)^[23] bądź tetrafunkcyjne silseskwioksany typu DDSQ (forma otwarta typu M₄T₈ oznaczona symbolem **DDSQ-4OSi**) (Rys. 5).^[24]



Rys. 5

Oznaczenia jednostek M, D i T związane są z rzędowością atomu Si (ilością atomów tlenu bezpośrednio z nim połączonych), tj. M = -O-Si, D = (-O)₂Si, T = (-O)₃Si.

Literatura naukowa dotycząca syntezy i aplikacji silseskwioksanów typu double-decker jest zdecydowanie uboższa, co wynika z faktu niedawnego odkrycia i wyodrębnienia grupy związków o tej strukturze.**[H6]** Niemniej można zaobserwować dwa wiodące kierunki

w rozwoju chemii tej grupy pochodnych. Jeden obszar związany jest z syntezą układów molekularnych, na drodze modyfikacji głównie hydroksy- i wodoro- pochodnych silseskwioksanu double-decker w oparciu o procesy kondensacji hydrolitycznej oraz hydrosililowania. W rezultacie otrzymywane są funkcjonalizowane pochodne o zdefiniowanej strukturze i masie, które charakteryzują się interesującymi właściwościami fizykochemicznymi, co określa potencjalne kierunki ich aplikacji.^[25-29] Jednocześnie literatura naukowa wskazuje na wykorzystanie dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu DDSQ jako komonomerów w syntezie organiczno-nieorganicznych układów polimerowych, w których jednostka DDSQ jest fragmentem wbudowanym w łańcuchu głównym polimeru. Procesy na drodze których prowadzone są powyższe syntezy obejmują m.in. reakcje polikondensacji, poliaddycji, substytucji nukleofilowej czy hydrosililowania.^[30-38] Otrzymywane w rezultacie polimery hybrydowe charakteryzują się polepszonymi właściwościami termicznymi w odniesieniu do ich organicznych analogów, a obecność sztywnego fragmentu DDSQ wpływa na zmianę ich parametrów mechanicznych. Jest to związane także z faktem wbudowania tego silseskwioksanu w łańcuch polimeru, a nie jak w przypadku silseskwioksanów typu T₈, jako grupa wisząca lub terminalna w łańcuchu polimerowym. Jednocześnie doniesienia literaturowe dotyczące syntezy układów molekularnych czy makromolekularnych w oparciu o tetrafunkcyjne silseskwioksany DDSQ są nieliczne, co daje możliwości realizowania nowatorskich projektów w tym nadal nie do końca odkrytym obszarze pochodnych silseskwioksanów.^[25,27,29,39]

Badania związane z syntezą i katalityczną modyfikacją związków krzemoorganicznych stanowią od przeszło trzech dekad wiodącą tematykę Zakładu Chemii Metaloorganicznej. Ostatnie lata wskazują, że główne procesy katalityczne wykorzystywane do funkcjonalizacji organicznych połączeń krzemu to hydrosililowanie, metateza krzyżowa oraz sililujące sprzęganie – reakcja odkryta w grupie badawczej Profesora Marcińca, zachodzące w obecności kompleksów metali przejściowych m.in. rutenu, irydu, platyny czy rodu.^[40-44] W toku prowadzonych badań wykazano, że badane procesy mogą posłużyć do syntezy nasyconych i nienasyconych połączeń krzemoorganicznych o budowie zarówno molekularnej jak i makromolekularnej.^[41] Ponadto grupa badawcza Profesora Marcińca może pochwalić się dużym doświadczeniem w syntezie i katalitycznej modyfikacji silseskwioksanów oraz sferokrzemianów o budowie klatkowej, mono- i okta-funkcjonalizowanych,^[45-55] a także typu double-decker.^[56-58] Jednocześnie rezultaty prac badawczych tej grupy, prowadzonych w ostatnich latach we współpracy z wiodącymi ośrodkami polimerowymi w Polsce oraz za granicą wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny otrzymywanych pochodnych silseskwioksanów jako nanonapełniaczy i elementów budulcowych materiałów hybrydowych.^[59-66] Odzwierciedla to światowe trendy obserwowane w literaturze naukowej i dotyczące głównych kierunków zastosowań silseskwioksanów.^[8-11]

4.2.2 Cel rozprawy habilitacyjnej

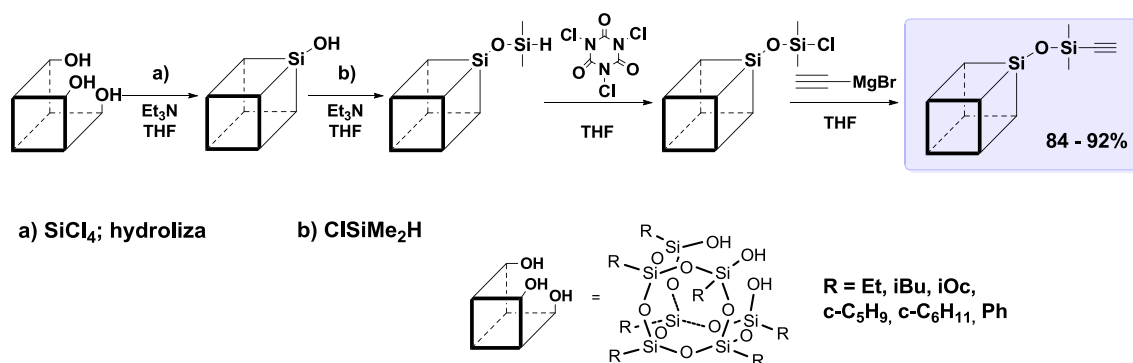
W świetle przeprowadzonej analizy dostępnej literatury naukowej dotyczącej syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów oraz ich wielokierunkowych zastosowań, obejmującej także zagadnienia związane z tematyką rozprawy habilitacyjnej można zaobserwować dynamiczny rozwój tej dziedziny chemii krzemooorganicznej. Szczególnie interesującym przykładem mogą być pochodne silseskwioksanów typu double-decker i ich aplikacje. Mimo dużego zainteresowania tymi specyficznymi układami krzemooorganicznymi, liczba opracowań naukowych dotyczących ich specyficznych struktur, czy grup funkcyjnych do nich przyłączonych, jest nadal ograniczona. Jest to szczególnie związane z pochodnymi typu T_8 oraz silseskwioksanów typu double-decker (DDSQ) z reaktywnymi wiązaniami $Si-C\equiv CH$, które stanowiąc mogą wartościowe substraty do dalszej funkcjonalizacji i syntezy szerokiej grupy materiałów hybrydowych, o interesujących własnościach fizykochemicznych.

Celem naukowym badań przedstawionych w ramach rozprawy habilitacyjnej było opracowanie wydajnych i selektywnych metod syntezy nowych, funkcjonalizowanych silseskwioksanów będących prekursorami materiałów hybrydowych. W tym celu prowadzono prace nad otrzymaniem silseskwioksanów typu T_8 oraz double-decker z reaktywnymi grupami $Si-H$, $Si-HC=CH_2$, $Si-C\equiv CH$ i ich wykorzystaniem do otrzymywania układów molekularnych. Kluczowym etapem opracowywanej metodologii było wykorzystanie potencjału reakcji sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej oraz hydrosililowania co doprowadziło do uzyskania szeregu nowych związków krzemooorganicznych z rdzeniem silseskwioksanowym zarówno typu T_8 oraz double-decker, o zdefiniowanej strukturze i określonej masie. Na podstawie rezultatów powyższych badań, czyli wypracowanych procedur syntez związków molekularnych, otrzymano serię polimerów hybrydowych z nieorganicznym rdzeniem silseskwioksanowym DDSQ wbudowanym w łańcuch główny kopolimeru.

4.2.3 Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu T_8 i double-decker jako substratów do dalszej modyfikacji

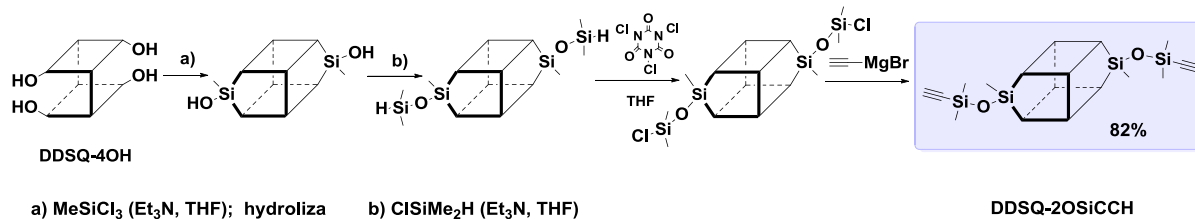
Badania prowadzone w ramach pracy habilitacyjnej były skupione na poszukiwaniu nowych, selektywnych metod syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu T_8 oraz double-decker z reaktywnymi wiązaniami $Si-H$, $Si-HC=CH_2$ oraz $Si-C\equiv CH$ i użyciu wybranych pochodnych w roli substratów do dalszej modyfikacji. Kluczowym etapem prowadzonych badań było opracowanie metodologii syntez mono-, dwu- i tetrafunkcyjnych silseskwioksanów obu typów struktur. Wprowadzane grupy funkcyjne to odpowiednio: krzem-wodór ($Si-H$), krzem-winyl ($Si-HC=CH_2$) oraz krzem-etynyl ($Si-C\equiv CH$), a otrzymane w rezultacie prac związki posłużyły jako prekursorzy w następczych procesach katalitycznych (reakcje sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej i hydrosililowania).

W pracy **H1** opisano metodykę otrzymywania etynylosiloksylopodstawionych silseskwioksanów zarówno typu T_8 (skrótowo jako **POSS-OSiCCH**) (Rys. 6) jak i DDSQ (skrótowo jako **DDSQ-2OSiCCH**) (Rys. 7).



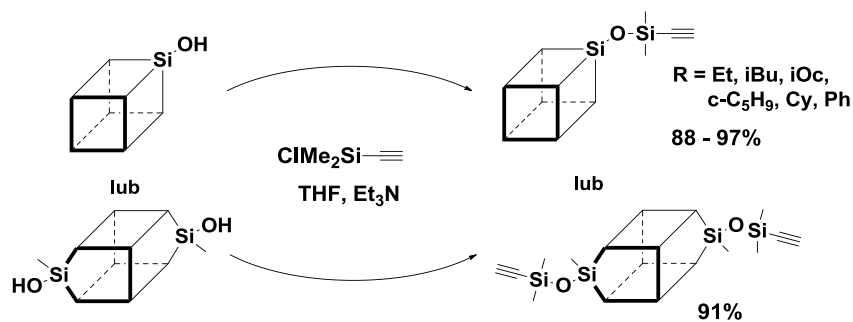
Rys. 6

Opracowana procedura wykorzystuje sekwencyjne procesy kondensacji, hydrolizy, ponownej kondensacji, a w następnym etapie chlorowania wiązania Si-H za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) oraz substytucji reaktywnego atomu Cl odczynnikiem Grignarda. Procedura selektywnego chlorowania wiązania Si-H za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego została opisana w patencie **P2**.



Rys. 7

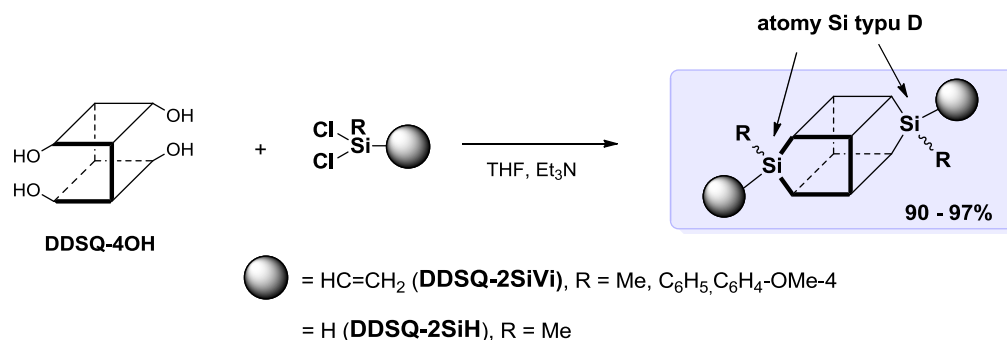
Zaletą opracowanego procesu jest możliwość jego prowadzenia bez izolacji produktów pośrednich, a w efekcie otrzymania produktów końcowych z wysoką selektywnością oraz wydajnościami sięgającymi od 84 do 92%. Przedstawiona alternatywna metodyka otrzymywania analogicznych związków z wykorzystaniem niedostępnego komercyjnie etynylosilanu, tj. $\text{ClMe}_2\text{SiC}\equiv\text{CH}$, skraca ilość etapów prowadzących do otrzymania finalnego produktu. Dowiedziono także, że opracowana procedura, mimo większej ilości etapów pośrednich, prowadzi do syntezy pożądaných produktów z bardzo dobrymi wydajnościami. Sekwencja ww. reakcji stanowi pierwszy w literaturze przykład bezpośredniej reakcji prowadzącej do efektywnej syntezy etynylosiloksypodstawionych silseskwioksanów typu T_8 i DDSQ. Jednocześnie syntezując chloro(etynylo)dimetylosilan i przeprowadzając proces kondensacji hydrolytycznej odpowiednich mono- i disilanolu silseskwioksanu T_8 i DDSQ, można otrzymać analogiczne związki z nieznacznie wyższymi wydajnościami izolacyjnymi (Rys. 8).



Rys. 8

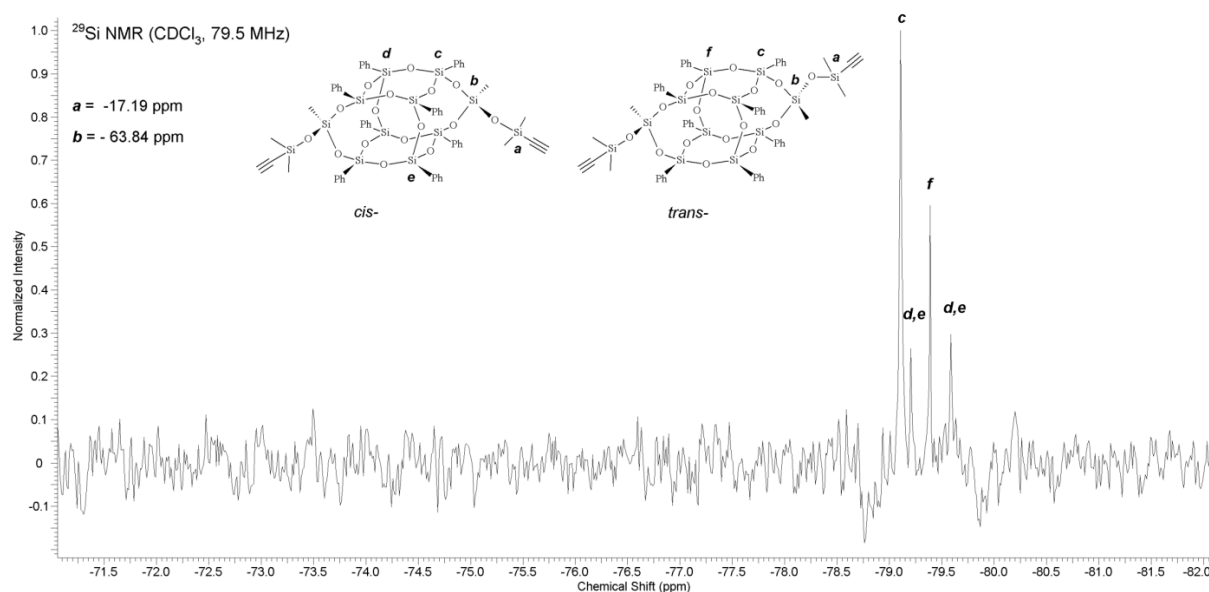
W efekcie otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi sześć nowych, nieopisanych literaturowo silseskwioksanów z reaktywną grupą O-SiMe₂-C≡CH.

W następnych etapach prowadzonych prac wykorzystano doświadczenia eksperymentalne badań nad reakcjami kondensacji hydrolytycznej odpowiednich funkcjonalizowanych chlorosilanów. W toku realizowanych prac otrzymane zostały odpowiednio dwuwinylo- (**DDSQ-2SiVi**) i dwuwodoropodstawione (**DDSQ-2SiH**) silseskwioksany DDSQ. Procedury otrzymywania omawianych pochodnych o strukturach przedstawionych na Rys. 9, opisano w pracach **H2** (dla pochodnych **DDSQ-2SiVi**) i **H7** (synteza **DDSQ-2SiH**).

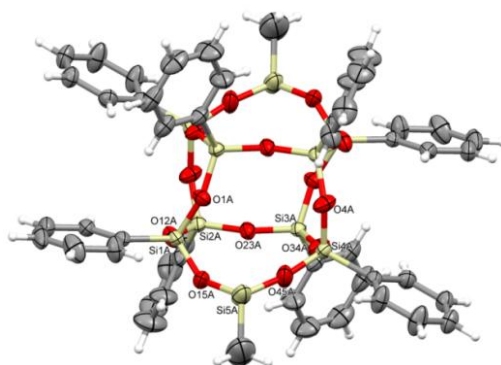


Rys. 9

Istotnym aspektem prowadzonych badań była izolacja odpowiednich dwupodstawionych pochodnych DDSQ i ich analiza, przy użyciu technik spektroskopii ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz spektrometrii MALDI. W strukturze tych związków możliwe są dwa typy ułożenia geometrycznego grup przy atomie Si typu D, co w rezultacie prowadzi do syntezy dwóch izomerycznych związków, w których otoczenie chemiczne atomów Si pierścieni rdzenia jest nierównocenne. Rozróżnienie obu typów izomerów możliwe jest na podstawie analizy widm ²⁹Si NMR, co przedstawiono na poniższym Rys. 10 (wybrany zakres widma) dla pochodnej **DDSQ-2OSiCCH**.^[28,67] Związki odpowiednio opisano jako izomery *cis*- i *trans*-, co jest związane z wzajemnym położeniem grup reaktywnych -O-SiMe₂-C≡CH w stosunku do siebie i względem rdzenia DDSQ.

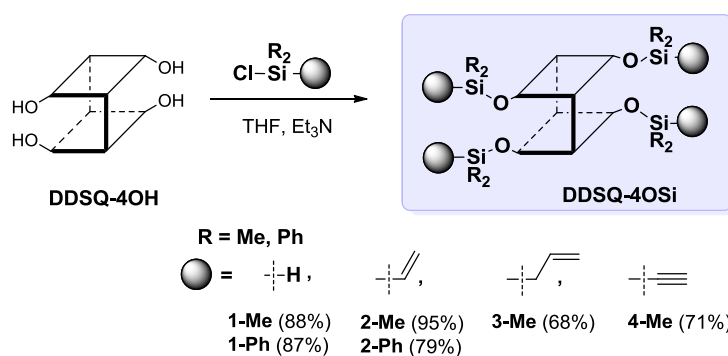


Jednocześnie podkreślić należy, że izomeria otrzymywanych pochodnych ma wpływ na ich właściwości. Izomery różnią się np. nieznacznie rozpuszczalnością w wybranych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności, np. MeOH, DCM, THF czy heksan. Odpowiedni dobór rozpuszczalników pozwala na ich separację. Co ciekawe, tworzenie powyższych dwu izomerów *cis*- i *trans*- zostało także zaobserwowane w przypadku małego podstawnika przy Si, jakim jest atom -H (**DDSQ-2SiH**). W przypadku tego układu, odpowiedni dobór rozpuszczalników na etapie krystalizacji umożliwił selektywne uzyskanie izomeru *trans*-, co udało się także potwierdzić dla uzyskanej struktury analizą rentgenostrukturalną (Rys. 11) (**H7**).



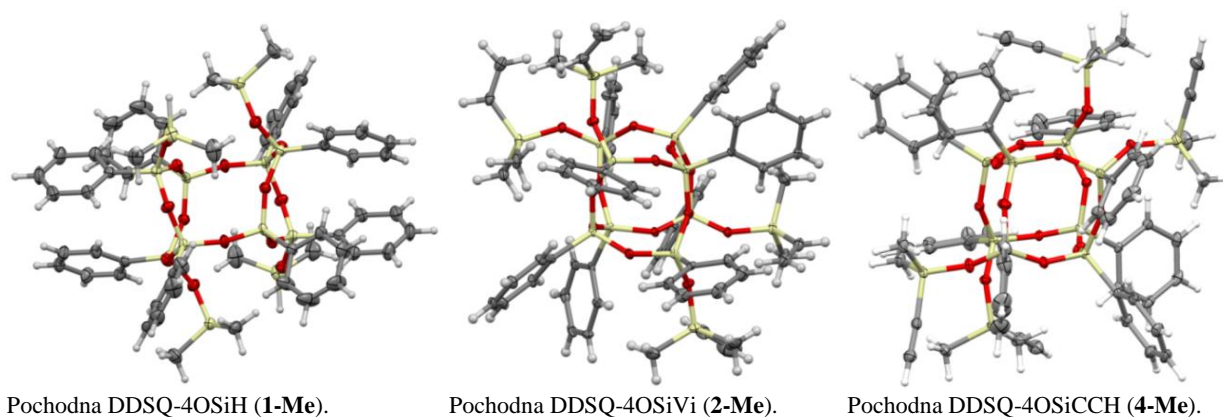
Rys. 11

Rezultaty badanych procesów kondensacji hydrolytycznej z silanolami zostały wykorzystane w badaniach procesu kondensacji tetrasilanolu DDSQ (**DDSQ-4OH**) z odpowiednimi funkcyjnymi monochlorosilanami. W efekcie doprowadziło to do opracowania metodyki syntezy nowych, tetrafunkcyjnych silseskwioksanów DDSQ z różnymi reaktywnymi grupami funkcyjnymi ulokowanymi przy czterech atomach Si typu M, tj. Si-H, Si-HC=CH₂, Si-CH₂CH=CH₂, Si-C≡CH z wysokimi wydajnościami sięgającymi od 68 do 95% (Rys. 12). Opisana procedura syntetyczna została szczegółowo przedstawiona w pracy **H8**.



Rys. 12

Otrzymane w ramach prowadzonych badań związki zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych oraz spektrometrii MALDI, a dla trzech z nich budowę cząsteczek potwierdzono rentgenowską analizą strukturalną (Rys. 13).



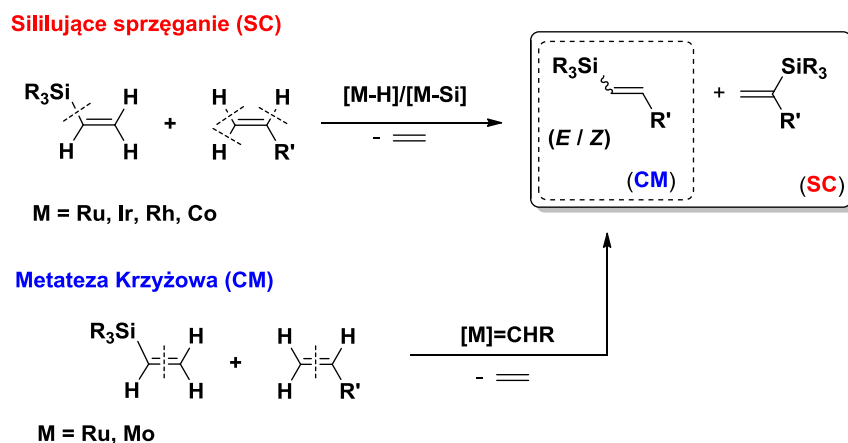
Rys. 13

4.2.4 Synteza molekularnych, dwupodstawionych pochodnych silseskwioxanów typu double - decker

Tematyka badań prowadzonych w okresie ostatnich dwu dekad XX i początku XXI wskazuje na wzrost znaczenia procesów katalitycznych w syntezie związków metaloorganicznych i metalnieorganicznych pierwiastków bloku *p*. Reaktywność wiązania metal przejściowy – pierwiastek bloku *p* (TM–E), decyduje często o kinetyce a także selektywności (regio- i stereo-) katalitycznych transformacji tych związków. Procesy te pozwalają na selektywną syntezę szerokiej gamy molekularnych i makromolekularnych związków metaloorganicznych, w których tworzone są wiązania C–E. W szczególności dotyczy to układów krzemoorganicznych. Nadrzędną rolę wśród tych procesów zajmują reakcje przebiegające w obecności związków, które zawierają lub tworzą *in situ* wiązania TM–H i TM–E. Można tu wymienić m.in. reakcje hydrometalacji, sprzęgania itp. W odniesieniu do związków krzemoorganicznych, silseskwioxany są specyficznymi przedstawicielami tej grupy układów, w syntezie której procesy katalityczne zaczynają zajmować nadrzędną pozycję w szeregu metod służących do ich modyfikacji.

Badania katalityczne dotyczące związków krzemoorganicznych (w tym silseskwioxanów) są w kręgu zainteresowań grupy badawczej Profesora Marcińca od wielu lat. Dotyczy to szczególnie procesów takich jak hydrosililowanie, sililujące sprzęganie czy metateza. Na szczególne uznanie zasługuje proces sililującego sprzęgania (Silylative Coupling = **SC**), który został odkryty w grupie badawczej Prof. Marcińca w latach 80-tych XX wieku i do tego czasu jest jedną z kluczowych reakcji w chemii związków krzemu (ale także germanu i boru), prowadzącą do syntezy nienasyconych połączeń krzemoorganicznych (metaloidoorganicznych).^[41,43] Jest to proces obejmujący aktywację wiązania węgiel - wodór przy α i β atomie węgla grupy winylowej oraz wiązania węgiel-krzem $C_{winyl}-Si$ w cząsteczce winylosilanu, z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu (mechanizm insercji-eliminacji).^[68–70] W efekcie można uzyskać z wysokimi wydajnościami w stereo- i regioselektywny sposób szeroką gamę funkcjonalizowanych pochodnych krzemoorganicznych o budowie molekularnej, ale także makromolekularnej.^[41,43] Procesem, który jest również badany w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej jest metateza krzyżowa (Cross – Metathesis = **CM**),

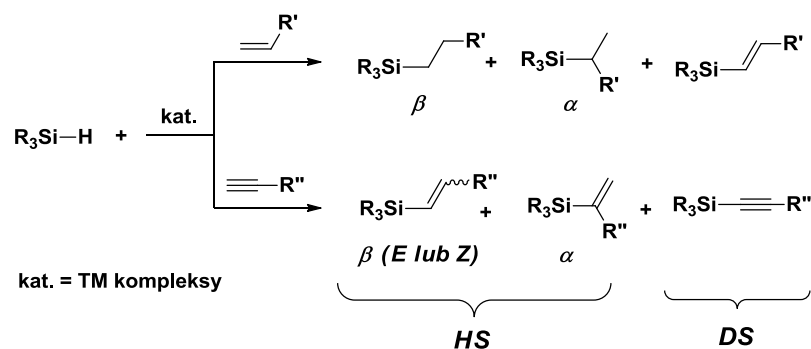
o której uniwersalności, uznanej i powszechnej aplikacji w syntezie organicznej i metaloorganicznej świadczyć może uhonorowanie jej Twórców Nagrodą Nobla w 2005r.^[71] To proces wykorzystujący karbenowe kompleksy m.in. rutenu czy molibdenu i prowadzi do selektywnej syntezy szerokiej gamy nienasyconych połączeń organicznych, jak i metaloidoorganicznych (m.in. krzemo- i germanoorganicznych). To reakcja zachodząca wg. mechanizmu metalacyklobutanowego, odmiennego niż w przypadku silylującego sprzężenia, co w rezultacie prowadzi do otrzymywania 1,2-podstawionych alkenów (w odróżnieniu od **SC**, w wyniku którego otrzymać można regioselektywnie izomeryczne 1,1-dipodstawione alkeny), co schematycznie przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 14

W chemii związków krzemoorganicznych wiodące znaczenie ma także proces hydrosilylowania (Hydrosilylation = **HS**), który w tym przypadku ma nadrzędną rolę aplikacyjną i jest fundamentalnym, przemysłowym narzędziem syntezy ww. układów.^[40,72] To katalityczny proces addycji wiązania Si-H do wiązania wielokrotnego, w szczególności w połączeniach węgiel-węgiel (C=C i C≡C) i węgiel-heteroatom (C=O, C=N), ale także heteroatom-heteroatom (N=N, N=O). To reakcja zachodząca w obecności kompleksów metali przejściowych (TM-complexes), m.in. platyny (Pt-Karstedt [Pt₂(dvds)₃]), niklu, palladu, rodu czy irydu w postaci homo- i heterogenicznej, ale także z udziałem kwasów Lewisa, np. AlCl₃. Mechanizm tego procesu znany jest jako mechanizm Chalk'a-Harrod'a lub w jego wersji zmodyfikowanej. W zależności od warunków reakcji a także struktury reagentów może on prowadzić do otrzymywania nasyconych oraz nienasyconych układów krzemoorganicznych, zarówno molekularnych jak i makromolekularnych (Rys. 15).^[41]

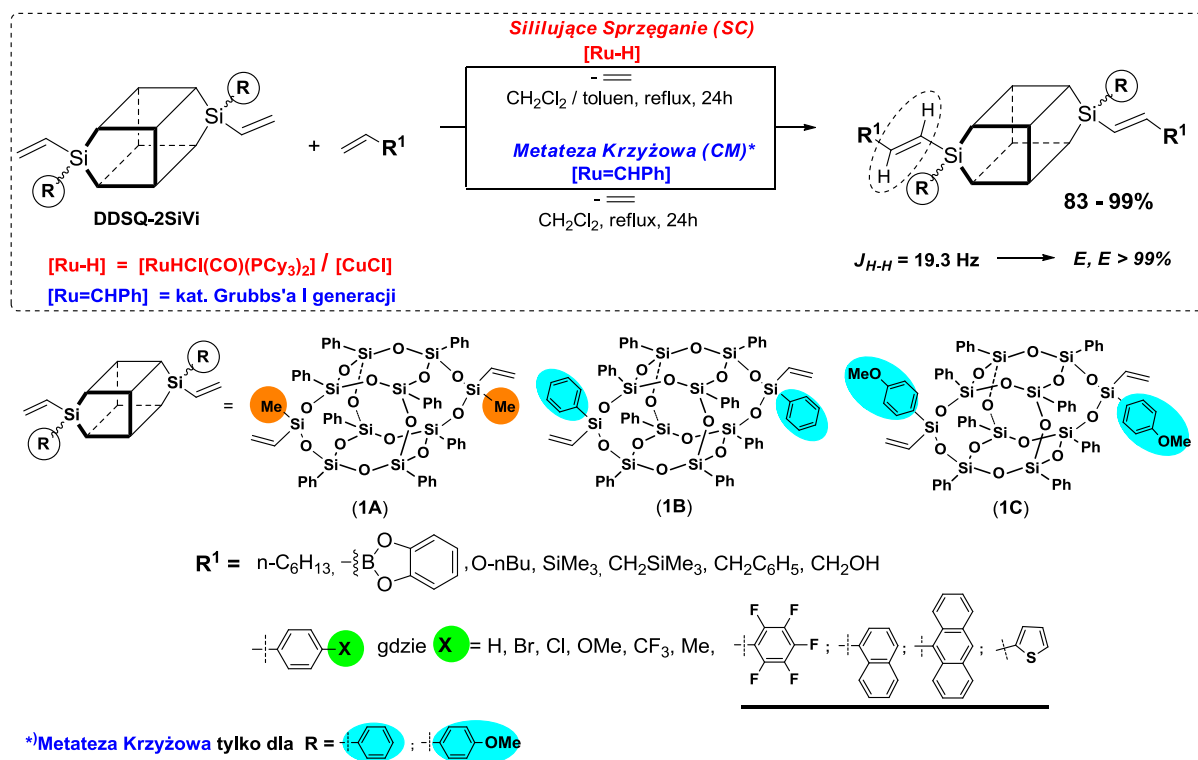
Hydrosililowanie (HS)



Rys. 15

Lawinowy wzrost liczby pojawiających publikacji, patentów i monografii dotyczących wykorzystania tych trzech procesów katalitycznych w syntezie związków krzemoorganicznych, odnotowywany corocznie w czasopiśmie o randze międzynarodowej jest miarą ich znaczenia i aktualności. Jednocześnie poszukiwane są szlaki syntez nowych, funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych o specyficznej strukturze, do których można zaliczyć silseskwioksany. Na tle przytoczonych doniesień literaturowych, a także doświadczeń badawczych grupy Profesora Marciniaka postanowiono wykorzystać potencjał aplikacyjny omówionych procesów katalitycznych do modyfikacji zsyntezowanych silseskwioksanów typu T₈ oraz DDSQ celem otrzymania nowego typu układów krzemoorganicznych, w których na rdzeniu silseskwioksanu zakotwiczone są odpowiednie grupy funkcyjne.

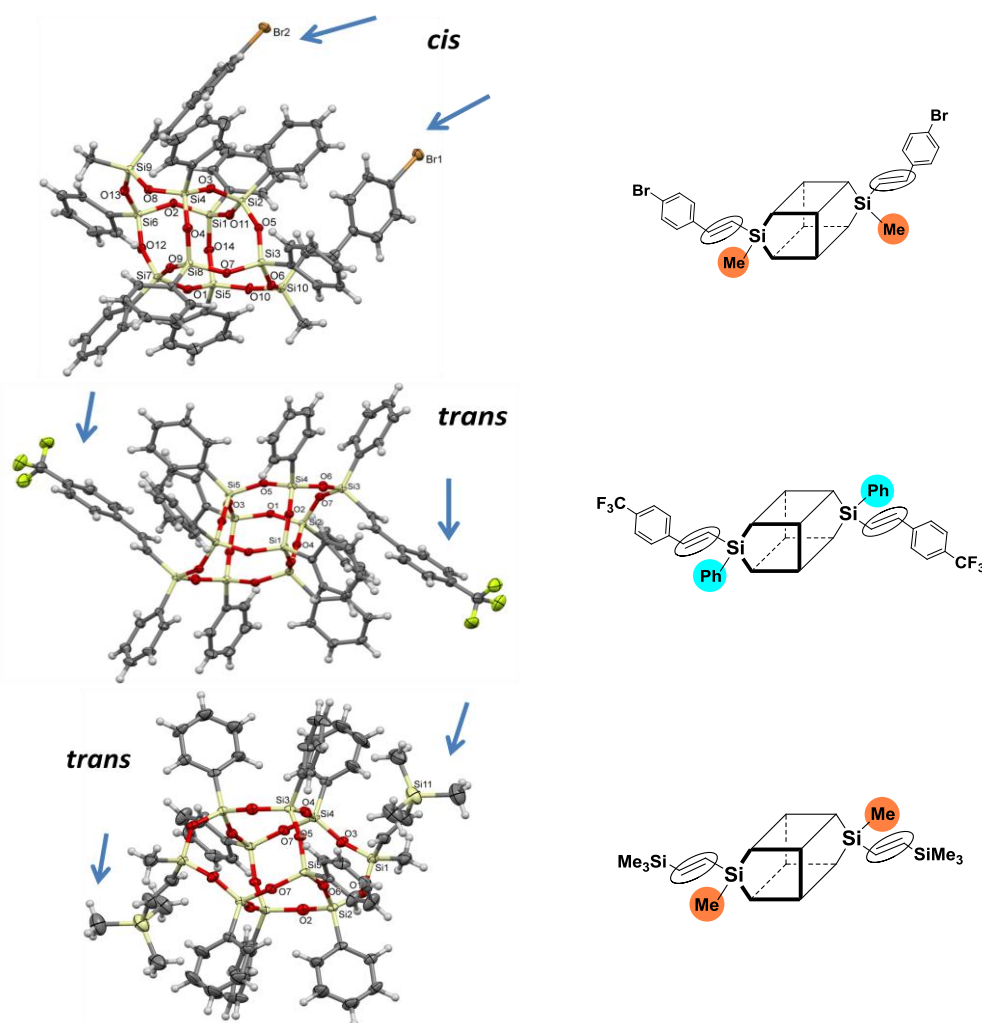
W pracach **H2**, **P1**, **H4** i **H5** przedstawiono wykorzystanie pochodnych silseskwioksanów typu DDSQ z dwiema reaktywnymi grupami Si-HC=CH₂ (**DDSQ-2SiVi**) jako reagentów w procesach sililującego sprzężenia (**SC**) i metatezy (**CM**) z olefinami. W toku prowadzonych badań opracowano warunki umożliwiające efektywne przeprowadzenie obu procesów, tj. sililującego sprzężenia katalizowanego hydrydowym kompleksem rutenu [RuHCl(CO)(PCy₃)₂] z udziałem CuCl jako kokatalizatora^[51] oraz metatezy krzyżowej z udziałem katalizatora Grubbs'a I generacji [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)] (Rys. 16).



Rys. 16

Optimalizacja ww. procesów, która obejmowała dobór odpowiedniego stężenia reagentów, katalizatora (względnie kokatalizatora) oraz stechiometrii reagentów pozwoliła na opracowanie efektywnej i stereoselektywnej metody syntezy dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów typu DDSQ, w których jedynym produktem ubocznym jest etylen. Jednocześnie badany proces metatezy z udziałem analogicznych reagentów, ze względu na znany z literatury brak reaktywności winylosilanów z podstawnikami metylowymi przy atomie krzemu (Rys. 16 **1A**, R = Me), prowadzono z wykorzystaniem pochodnych DDSQ z podstawnikiem R = C₆H₅, C₆H₄-OMe-4 (Rys. 16 **1B**, **1C**).^[44,73] Przedstawione w tej części rozprawy habilitacyjnej prace dotyczą badań procesów sililującego sprzężania i metatezy krzyżowej z wykorzystaniem różnorodnych olefin. W publikacji **H2** zaprezentowano reakcje olefin alifatycznych oraz styrenu i jego *para*-podstawionych pochodnych (C₆H₄-X-4; X = Br, Cl, OMe, CF₃, Me) w procesie **SC** z silseskwioksanem **DDSQ-2SiVi**, **1A**, R = Me i **CM** odpowiednio z **DDSQ-2SiVi**, **1B** i **1C**, R = C₆H₅, C₆H₄-OMe-4. W ramach patentu **P1** zaprezentowano metodykę syntez nowych dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów DDSQ z wybranymi pochodnymi styrenu w obu wymienionych procesach **SC** i **CM**. Natomiast rozdział w książce **H5**, poświęconej efektywnym metodom syntez związków krzemu, ujawnia procedurę syntezy pochodnej di[9,19-(*E*)-4-bromostyrylometylo]-1,3,5,7,11,13,15,17-okta(fenylo)pentacyklo-[11.7.1.1^{3,11}.1^{5,17}.1^{7,15}]dekasiloksanu otrzymywanej na drodze reakcji **SC** oraz di[9,19-(*E*)-4-(trifluorometylo)styrylofenylo]-1,3,5,7,11,13,15,17-okta(fenylo)pentacyklo-[11.7.1.1^{3,11}.1^{5,17}.1^{7,15}]dekasiloksanu uzyskiwanej w procesie **CM**. Opracowana w powyższych pracach metodologia syntez dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów DDSQ została rozszerzona na olefiny aromatyczne ze sprzężonymi wiązaniami π i dodatkowo obecnymi heteroatomami (F, S), co przedstawiono w artykule **H4** (Rys. 16, zaznaczone odpowiednie *para*-podstawione styreny).

Zaletą opracowanych metodologii jest dostępność reagentów, szczególnie olefin, tolerancja na różnorodne grupy funkcyjne (zarówno elektronodonorowe jak i elektronoakceptorowe), wysoka wydajność (83 – 99%) oraz stereoselektywność reakcji, w której generowane są wiązania etenyłowe ($\text{Si-HC}=\text{CH-R}^1$; *E, E* >99%). Wszystkie produkty zostały wyizolowane i scharakteryzowane technikami spektroskopowymi. Dla trzech pochodnych DDSQ ich struktury zostały potwierdzone analizą rentgenostrukturalną, które dodatkowo oznaczyły konfigurację wiązań podwójnych w tych cząsteczkach oraz ułożenie wprowadzanych alkenylowych grup funkcyjnych względem pierścienia rdzenia DDSQ (*cis*-, *trans*-) (**H2**) (Rys. 17).



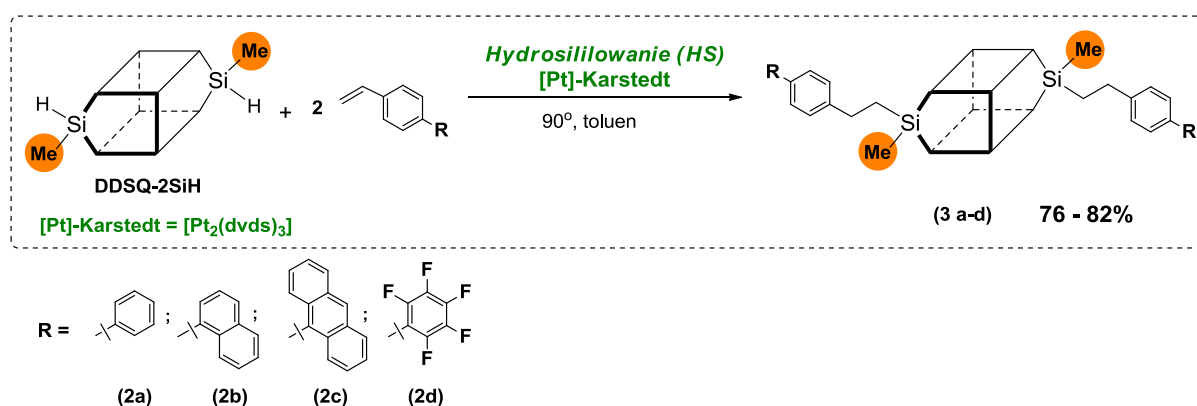
Rys. 17

Zaobserwowano analogię ułożenia wprowadzanych grup alkenylowych w stosunku do rdzenia DDSQ, w odniesieniu do otrzymywanego wcześniej substratu dwuwinyłowego DDSQ (**DDSQ-2SiVi**), tj. otrzymywania w większości przypadków obu izomerów geometrycznych *cis*- i *trans*- produktów. Dla pochodnych $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4}$ odnotowano większą tendencję do tworzenia odpowiednich pochodnych z ułożeniem grup reaktywnych *trans*- w stosunku do rdzenia silseskwoksanu, co jest uwarunkowane najprawdopodobniej względami sterycznymi tych ugrupowań R. Jest to pierwszy taki opisany w literaturze przykład zastosowania procesów sililującego sprzężenia oraz metatezy, jako

alternatywnych szlaków modyfikacji dwuwinylopodstawionych silseskwioksanów typu DDSQ, który umożliwi wydajne i selektywne otrzymywanie dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów omawianego typu.

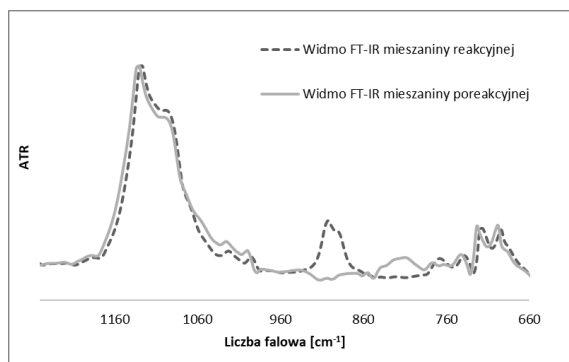
Odkrycie nowej metody syntezy dwualkenylopodstawionych silseskwioksanów typu DDSQ było inspiracją do poszukiwania nowych pochodnych silseskwioksanów powyższego typu oraz T₈ z inną grupą reaktywną, np. Si-H i Si-C≡CH. Jak wspomniano we wprowadzeniu do niniejszej rozprawy, charakter grupy reaktywnej ma fundamentalny wpływ na wybór metody jej modyfikacji. W tym przypadku typ powyższej grupy predestynuje te związki do wykorzystania procesu hydrosililowania, jako narzędzia do ich funkcjonalizacji.

W ramach pracy **H7** prowadzono badania dotyczące możliwości wykorzystania dwuwodoropodstawionego silseskwioksanu DDSQ jako efektywnego czynnika hydrosililującego podstawione styreny (Rys. 18).

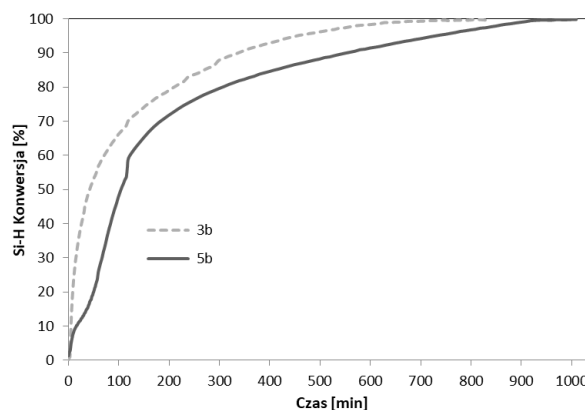


Rys. 18

Reakcję hydrosililowania prowadzono w obecności katalizatora Pt-Karstedt'a ([Pt₂(dvds)₃]), który obok katalizatora Speier'a ([H₂PtCl₆]) jest powszechnie stosowanym, także na skalę przemysłową układem katalitycznym.^[72] W toku realizowanych prac badano wpływ ilości katalizatora na realny czas trwania reakcji, z wykorzystaniem analizy spektroskopowej FT-IR *in situ*, umożliwiającej śledzenie zmiany stężenia reagenta **DDSQ-2SiH** w czasie (Rys. 19b), na podstawie obserwacji zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H obserwowanych na widmach mieszaniny reakcyjnej przy 900 cm⁻¹ (Rys. 19a). Rysunek 19b przedstawia zmiany stężenia **DDSQ-2SiH** w czasie dla pochodnej molekularnej **3b** - *trans*- di[9,19-(4-(1-naftylo)-etylofenylo)]-1,3,5,7,11,13,-15,17-oktafenylo-pentacyklo-[11.7.1.1^{3,11}.1^{5,17}.1^{7,15}]dekasiloksan. Natomiast dla układów makromolekularnych analogiczna zmiana przedstawiona dla pochodnej **5b** - oligo{[9,19-(4-(1-naftylo)-etylofenylo)]-1,3,5,7,11,13,15,17-oktafenylo-pentacyklo-[11.7.1.1^{3,11}.1^{5,17}.1^{7,15}]dekasiloksan}).



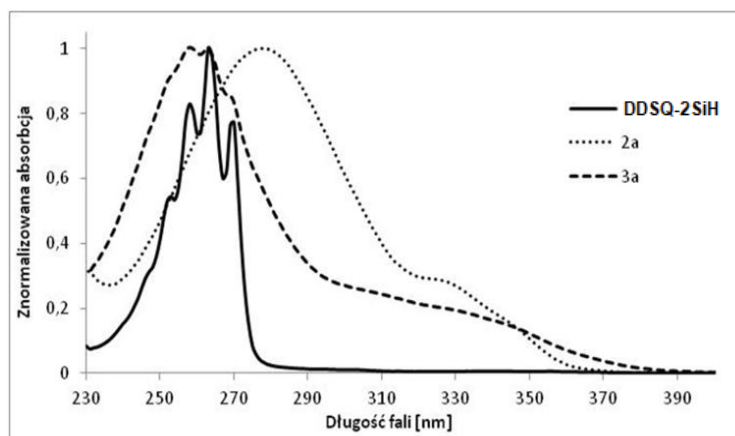
Rys. 19a



Rys. 19b

Uzyskane w toku badań produkty zostały wyizolowane z wysokimi wydajnościami (76 – 82%) i scharakteryzowane przy użyciu technik spektroskopowych, a analiza ²⁹Si NMR pozwoliła na zaobserwowanie zachowania ułożenia *trans*- wprowadzonych grup aryloetylowych w stosunku do rdzenia DDSQ (analogicznie do substratu **DDSQ-2SiH**, co omówiono wcześniej w rozdziale 4.2.3)

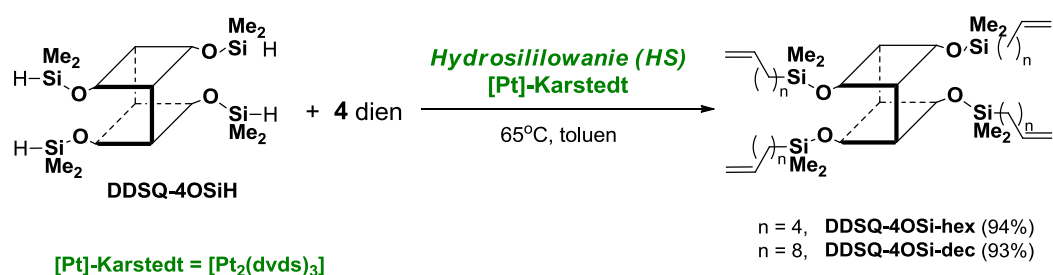
Otrzymane produkty molekularne zostały także scharakteryzowane pod względem ich wybranych właściwości fizykochemicznych, w tym stabilności termicznej. Wyniki przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej potwierdziły wysoką stabilność termiczną otrzymanych pochodnych zobrazowaną przez wysokie wartości temperatur 5 i 10% ubytku masy w zakresie 388-422°C dla $T_d^{5\%}$ i 433-474°C dla $T_d^{10\%}$. Najwyższą odpornością termiczną charakteryzowała się pochodna 4-(9-antracenylo)styrenu, co jest zgodne z obserwacjami wzrostu $T_d^{10\%}$ dla zwiększającej się ilości pierścieni fenylowych w układzie sprzężonych wiązań π .**[H6]** Porównano także temperatury topnienia uzyskanych produktów co pozwoliło zaobserwować wzrost temperatur topnienia dla otrzymanych pochodnych dwu(aryloetylo)silsekwioksanów DDSQ (**3a-d**) w porównaniu z substratem **DDSQ-2SiH** jak i odpowiednimi olefinami (**2a-d**). Ważnym aspektem charakterystyki uzyskanych związków była analiza UV-Vis (w CHCl₃), która wykazała interesujące przesunięcie pasm absorpcji dla 4-(1-naftylo)-etylofenylowej pochodnej DDSQ (**3b** - $\lambda_{max} = 257, 330$ nm) w porównaniu z maximami absorpcji obserwowanymi dla substratów, tj. **DDSQ-2SiH** ($\lambda_{max} = 258, 262, 269$ nm) oraz 4-(1-naftylo)-styrenu (**2b** $\lambda_{max} = 278$ nm) (Rys. 20).



Rys. 20

Wprowadzenie chromoforów do rdzenia DDSQ spowodowało przesunięcie λ_{\max} o 21 nm w kierunku niższych wartości długości fali w porównaniu z wprowadzonym chromoforem, tj. 4-(1-naftylo)-styrenem (**2b**). Jest to pierwsza odnotowana obserwacja tego typu zjawiska w odniesieniu do pochodnych silseskwioksanów typu double-decker. Jednocześnie uzyskane rezultaty mogą wskazywać na zaangażowanie rdzenia Si-O-Si w generowanie stanów wzbudzonych, co zostało zanotowane przez grupy Laine'a i Sellinger'a dla układów mono- i oktapodstawionych silseskwioksanów typu T_8 z podstawnikami arenowymi.^[74,75] Właściwości fotofizyczne jak i termiczne sugerują potencjalne możliwości zastosowań takiego typu układów w diodach typu OLED.

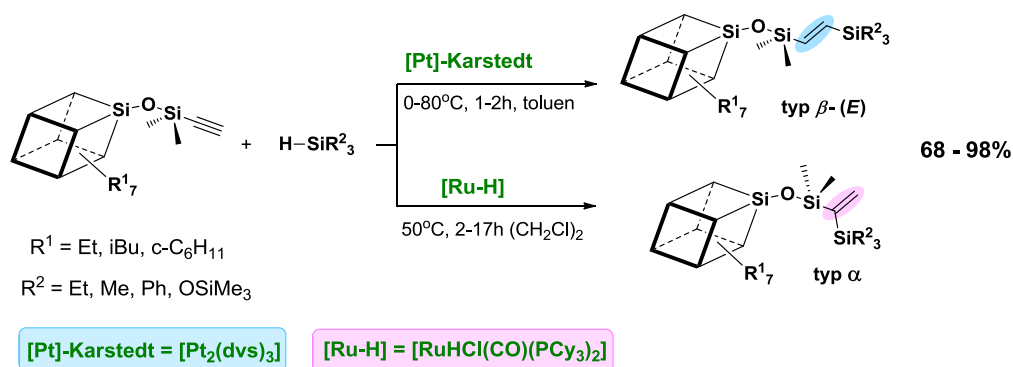
Przedstawiona w pracy **H8** synteza tetrawodoropodstawionego silseskwioksanu DDSQ (**DDSQ-4OSiH**) o budowie otwartej typu M_4T_8 predestynuje ten związek do modyfikacji na drodze reakcji hydrosililowania (**HS**). W ramach prowadzonych badań opracowano nie tylko selektywną metodę syntezy **DDSQ-4OSiH** (opisane w rozdziale 4.2.3), ale także wykazano, że wiązanie Si-H jest reaktywne w dalszej modyfikacji, tj. hydrosililowaniu dienów alifatycznych. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem katalizatora Pt-Karstedt'a, a optymalizacja warunków procesu doprowadziła do syntezy, izolacji i pełnej charakterystyki dwóch pochodnych tj. hex-5-enylowej- (**DDSQ-4OSi-hex**) i dec-9-enylowej- (**DDSQ-4OSi-dec**) (Rys. 21).



Rys. 21

Potencjał aplikacyjny otrzymanych związków został zweryfikowany poprzez wykorzystanie pochodnej **DDSQ-4OSi-dec**, jako komonomeru w procesie kopolimeryzacji z etylenem, we współpracy z grupą prof. Czai z Uniwersytetu Opolskiego, i syntezę polietylenu modyfikowanego ww. silseskwioksanem.^[76]

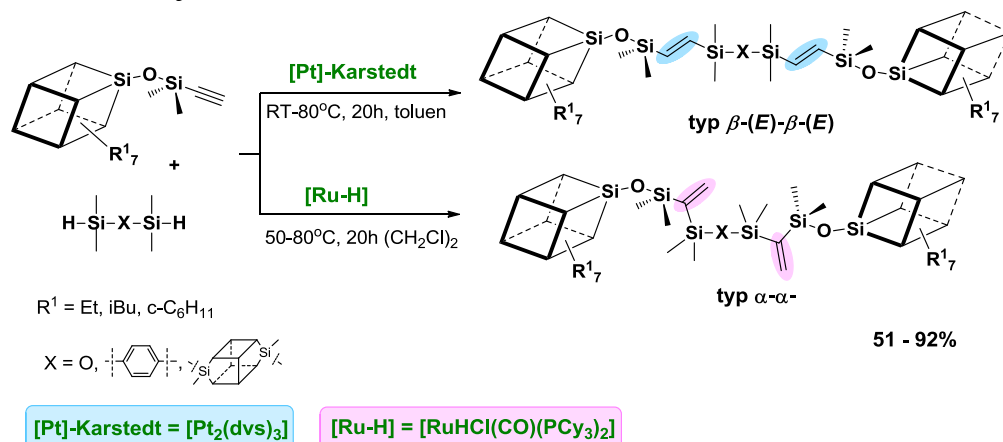
W kolejnym etapie badań skoncentrowano się na wykorzystaniu silseskwioksanu typu T_8 z jedną reaktywną grupą Si-C \equiv CH jako substratu do modyfikacji na drodze procesu hydrosililowania z wodorosilanami (Rys. 22). Rezultaty tych badań zostały opisane w publikacji **H9**.



Rys. 22

Przeprowadzono serię badań katalicznego hydrosylilowania etynylosiloksyponastawionych silseskwioksanów typu T_8 wodorosilanami. Optymalizacja procesu dotyczyła m.in. doboru odpowiedniego katalizatora i jego stężenia, wykorzystania różnych silanów (mającego na celu weryfikację wpływu efektów elektronowych i sterycznych grup R^2 na przebieg procesu), a także stechiometrii reagentów czy wreszcie czasu oraz temperatury jego prowadzenia. W toku badań odkryto, że najwyższą aktywnością katalityczną ale także i selektywnością charakteryzowały się: [Pt]-Karstedt = $[\text{Pt}_2(\text{dvs})_3]$ oraz [Ru-H] = $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$. Oba układy katalityczne są znane z wykorzystania w procesach hydrosylilowania, także terminalnych alkinów.^[77,78] Interesującą obserwacją był fakt, że każdy z układów katalitycznych charakteryzował się odmienną regio- i stereoselektywnością formowania izomerycznego produktu typu β lub α (zgodnie z Rys. 15). Zastosowanie katalizatora [Pt]-Karstedt'a umożliwiało addycję wiązania Si-H do $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ w kierunku tworzenia izomeru typu β o geometrii (*E*) wiązania podwójnego (selektywność 80-99%), natomiast kompleks [Ru-H] umożliwiał selektywne otrzymywanie izomeru typu α (selektywność 83-99%). Dotychczasowe doniesienia Yi i współpracowników dotyczące wykorzystania tego samego katalizatora [Ru-H] w procesie hydrosylilowania alkinów odnoszą się do stereoselektywnej syntezy izomerów β o geometrii (*E*) oraz (*Z*).^[79] Przedstawione w tej dysertacji wyniki stanowią pierwszy opisany przypadek odmiennego regio- i stereoselektywności kompleksu [Ru-H] w procesie hydrosylilowania alkinów, co wykorzystano w kierunku otrzymywania α -alkenylosilanów osadzonych na rdzeniu silseskwioksanu T_8 . Efekt ten jest tłumaczony różnicami w mechanizmie procesu i możliwym, kierującym wpływem grupy $-\text{OSiMe}_2-$ przy wiązaniu $-\text{C}\equiv\text{CH}$, tj. prawdopodobną koordynacją tlenu do atomu rutenu. Zjawisko to zostało również zaobserwowane w przypadku hydrosylilowania alkinów z grupą $-\text{OH}$ w pobliżu wiązania $-\text{C}\equiv\text{CH}$ w obecności innych katalizatorów Ru.^[80,81] W efekcie prowadzonych badań opracowano selektywną i wydajną metodę syntezy β -(*E*) i α -alkenylosilanów zakotwiczonych na rdzeniu silseskwioksanu typu T_8 . Rezultaty uzyskane dla monosilanów przeniesiono także na dwuwodoropodstawione związki krzemu. Warunki reakcji zaadoptowane z wcześniejszych badań okazały się być dogodnym punktem wyjścia do opracowania metodyki stereoselektywnej syntezy związków, w których rdzeń silseskwioksanu T_8 , jest niejako „zakotwiczony” na łączniku krzemoorganicznym pochodzącym od diwodoropodstawionego związku krzemu (Rys. 23). Otrzymane wyniki badań dotyczące selektywności powstających, izomerycznych związków, były analogiczne do uzyskanych dla monosilanów i stosowanych

kompleksów [Pt]-Karstedt'a i [Ru-H]. Względy steryczne zastosowanych dwuwodoropodstawionych związków krzemu wymagały wydłużenia czasu prowadzenia procesu, celem zwiększenia konwersji substratu.



Rys. 23

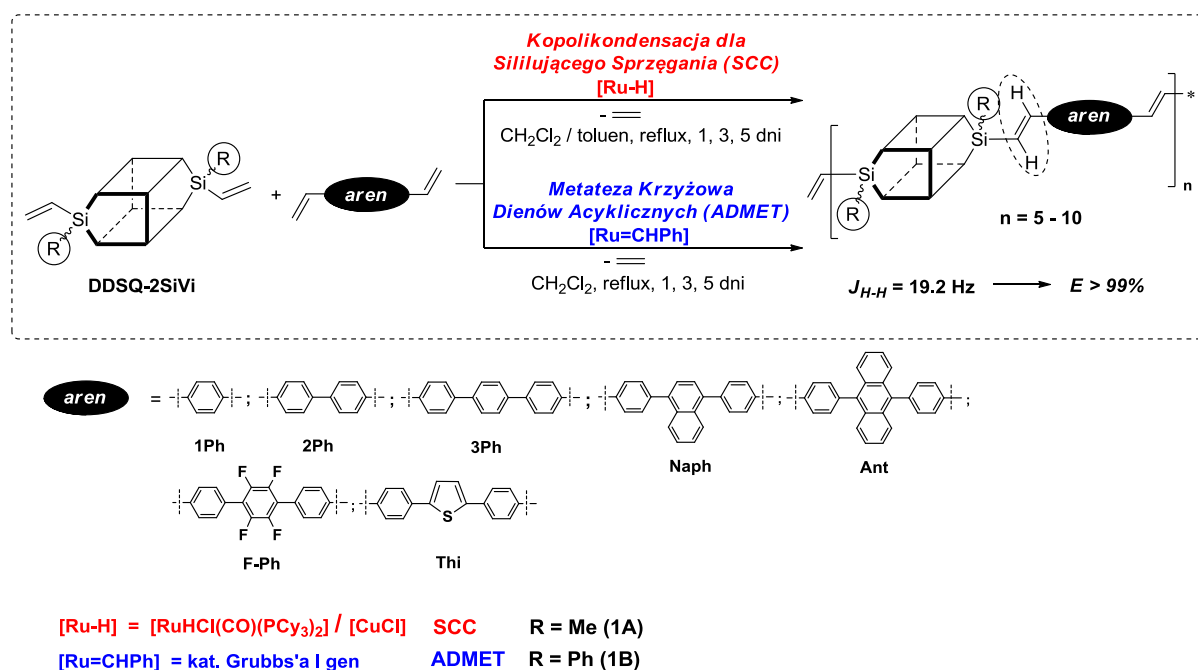
Finanie otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano spektroskopowo ponad 10 nowych, nieopisanych w literaturze związków, w których jednostka alkenylosilanu jest osadzona na rdzeniu silseskwioksanu typu T₈ lub łączy dwa rdzenie w jeden układ.

4.2.5 Zastosowanie dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker w syntezie organiczno-nieorganicznych związków makromolekularnych

Główną ideą badań prowadzonych w tej części pracy habilitacyjnej było wykorzystanie potencjału syntetycznego katalitycznych procesów sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej oraz hydrosililowania do syntezy polimerów hybrydowych z wykorzystaniem silseskwioksanów typu DDSQ z reaktywnymi grupami Si-H, Si-HC=CH₂ w roli komonomerów. Pozytywne rezultaty badań prowadzonych z użyciem reagentów **DDSQ-2SiVi** oraz **DDSQ-2SiH** i ich katalitycznej modyfikacji olefinami o różnej strukturze, które doprowadziły do syntezy nowego typu dwufunkcjonalizowanych silseskwioksanów DDSQ, skłoniły do zaplanowania i przeprowadzenia analogicznych eksperymentów z wykorzystaniem określonej grupy dienów organicznych. Badania te wpisują się w trendy nowoczesnej syntezy metaloorganicznej, wykorzystujące funkcyjne prekursory krzemooorganiczne w selektywnej syntezie makromolekularnych związków hybrydowych. Doniesienia literaturowe związane z katalitycznymi procedurami syntezy polimerycznych połączeń krzemooorganicznych na drodze procesów sililującego sprzęgania związków dwuwinylopodstawionych z dienami organicznymi (diolefinami) wprowadza pojęcie kopolikondensacji dla sililującego sprzęgania (Silylative Coupling Copolycondensation = **SCC**) oraz metatezy krzyżowej dienów acyklicznych (Acyclic Diene METathesis = **ADMET**).^[44]

Opierając się na opracowanych, zoptymalizowanych procedurach prowadzenia reakcji sililującego sprzęgania oraz metatezy krzyżowej dwuwinylopodstawionych silseskwioksanów DDSQ przedstawionych w pracach **H2**, **P1**, **H3** i **H4** i opisanych w powyższych rozdziałach

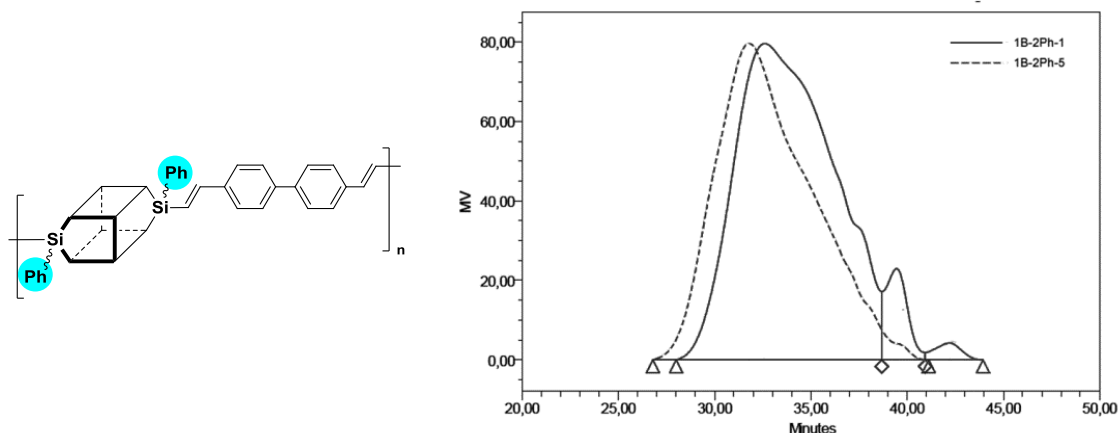
niniejszej rozprawy, przeprowadzono badania substratu **DDSQ-2SiVi** z wybraną grupą dienów ze sprzężonymi wiązaniami π (Rys. 24).



Rys. 24

Ograniczenia dotyczące typu zastosowanego procesu, czyli brak reaktywności pochodnej **DDSQ-2SiVi** z grupą interną R = Me (Rys. 24 **1A**) w reakcji **ADMET**, determinowały jej zastosowanie w procesie kopolikondensacji **SCC**, natomiast pochodna R = Ph (Rys. 24 **1B**) została wykorzystana w modyfikacji na drodze **ADMET**. Wstępne, pozytywne wyniki badań dla styrenu, umożliwiły przeprowadzenie reakcji kopolikondensacji **SCC** i metatezy **ADMET** **DDSQ-2SiVi** (Rys. 24 **1A** i **1B**) z 1,4-diwinylbenzenem i otrzymanie kopolimerycznego produktu z wbudowanym rdzeniem DDSQ w łańcuch główny polimeru, z jednoczesnym zachowaniem fragmentów silileno-etenilo-arylenowych o geometrii wiązania podwójnego *E* ($J_{H-H} = 19.2 \text{ Hz}$) (opisane w pracy **H2**). Rezultaty te zachęciły do rozszerzenia palety stosowanych dienów o układy z większą ilością pierścieni fenyłowych (2 i 3) (praca **H3**), a także pochodne styrylowe ze sprzężonymi wiązaniami π i dodatkowo obecnymi heteroatomami (F, S) (praca **H4**). Reakcje były prowadzone odpowiednio w chlorku metylenu (DCM) - **ADMET** i chlorku metylenu lub alternatywnie toluenie – **SCC**. Ze względu na niewielką rozpuszczalność 2,5-bis(4-winylofenylo)tiofenu (Rys 24. Thi) w DCM, dla tej pochodnej przeprowadzono jedynie proces kopolimeryzacji typu **SCC**. Wszystkie otrzymane materiały scharakteryzowano spektroskopowo oraz za pomocą chromatografii żelowej (GPC), dzięki której wyznaczono ich średnie liczbowo masy cząsteczkowe oraz współczynniki polidispersji, które wahały się od $M_n = 5200 \text{ [g/mol]}$ ($M_w/M_n = 1,4$) do $M_n = 18300 \text{ [g/mol]}$ ($M_w/M_n = 2,5$). Wielkości wyznaczonych mas cząsteczkowych sugerują tworzenie produktów o charakterze oligomerycznym, o stopniu polimeryzacji w zakresie $n = 5$ do 10, co jest charakterystyczną cechą dwufunkcyjnych silseskwioxanów DDSQ użytych w kopolimeryzacji jako komonomerów.[**H6**] Uzyskane wyniki były uzależnione od rodzaju reagentów, czyli struktury zastosowanego dienu (m.in. ilości pierścieni fenyłowych), **DDSQ-**

2SiVi, typu reakcji a także czasu jej prowadzenia. Wykazano, że wydłużenie czasu prowadzenia reakcji nie wpływa w sposób istotny na wzrost mas cząsteczkowych otrzymywanych oligomerów, ale wpływa na zmniejszenie zawartości frakcji o niższych masach. Dla ilustracji tego zagadnienia przedstawiono chromatogramy GPC dla dwu pochodnych otrzymywanych na drodze reakcji **ADMET**, w czasie 1 i 5 dni (Rys. 25).

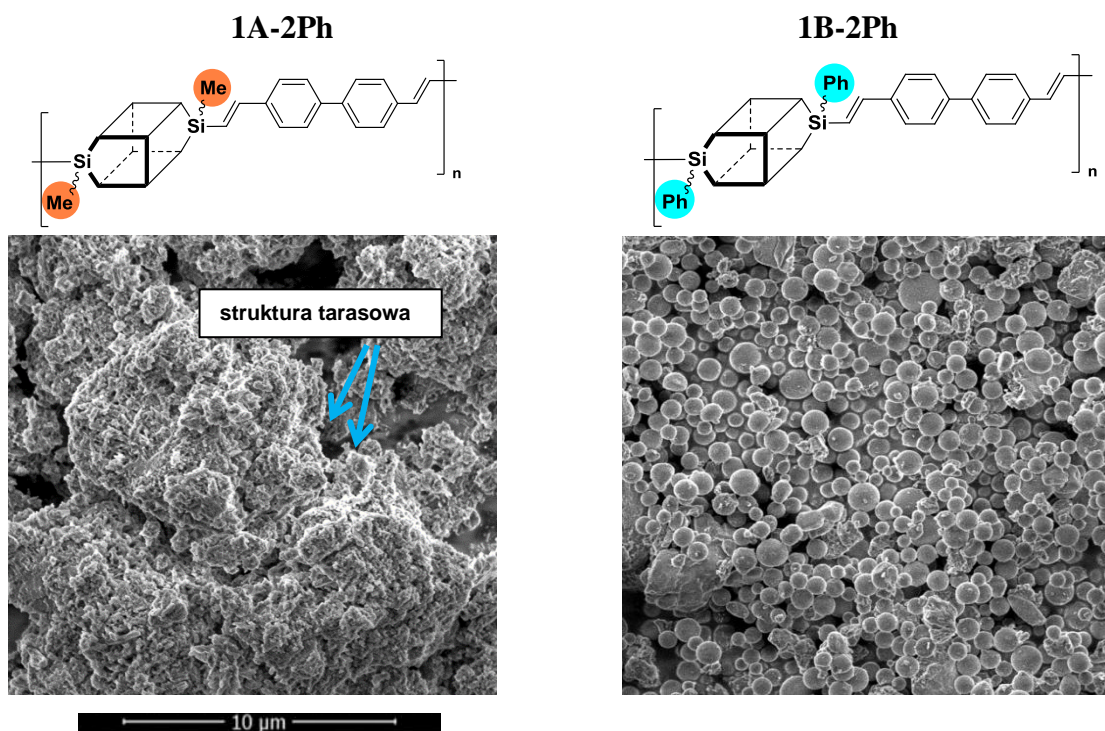


t = 1 dzień, $M_n = 10600$ [g/mol], $M_w = 18600$ [g/mol], $M_w/M_n = 1,8$ (próbka **1B-2Ph-1** – Rys. 24)

t = 5 dni, $M_n = 13200$ [g/mol], $M_w = 29900$ [g/mol], $M_w/M_n = 2,3$ (próbka **1B-2Ph-5** – Rys. 24)

Rys. 25

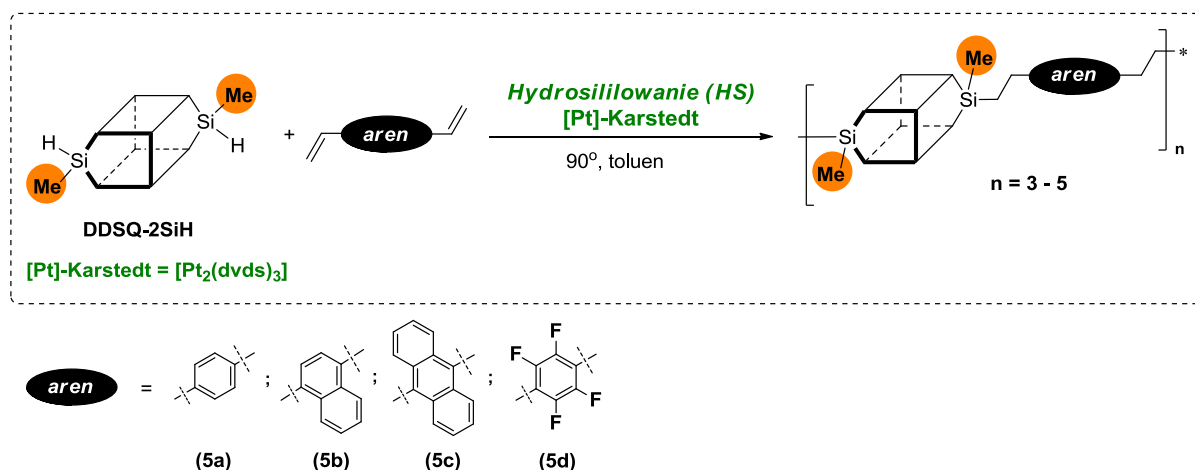
W rezultacie prowadzonych badań uzyskano szereg makromolekularnych pochodnych o strukturze liniowej, z wbudowanym w główny łańcuch oligomeru fragmentem DDSQ. Wszystkie związki zostały także scharakteryzowane pod względem ich stabilności termicznej, za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) wykonanej w N_2 i dla wybranych układów także w powietrzu. Analiza TGA uzyskanych materiałów wskazuje na ich wysoką odporność termiczną (do ok $575^\circ C$ $T_d^{10\%}$), a wyznaczone wartości temperatur 5 i 10% ubytku są zależne m.in. od budowy olefiny oraz typu zastosowanego procesu i wahały się w zakresie $291-515^\circ C$ dla $T_d^{5\%}$ (N_2) i $403-575^\circ C$ dla $T_d^{10\%}$ (N_2). Można zaobserwować dobrą korelację pomiędzy stabilnością termiczną polimeru a jego masą cząsteczkową, a raczej zawartością frakcji niskocząsteczkowych. Niemniej jednak większa termiczna stabilność silseskwioxanów z grupami fenyłowymi jest cechą charakterystyczną tej grupy związków.[H6] Dodatkowym aspektem badań była ocena wpływu użytych komonomerów oraz wykorzystanego procesu katalicznego na morfologię powierzchni, własności mechaniczne oraz hydrofobowość wytworzonych z udziałem otrzymanych oligomerów cienkich warstw na powierzchni podłoża stalowych – co opisano w pracy H3. Z produktów uzyskanych w procesach **ADMET** i **SCC** z dienami **1Ph**, **2Ph** i **3Ph** przygotowano filmy, dla których wyznaczono współczynniki kąta zwilżenia ($96-104^\circ$). Ich wartości wzrastały wraz ze zwiększaniem masy diolefiny wprowadzanej do materiału, co było efektem spodziewanym,^[2] (nieliczne przykłady dla odpowiednich układów makromolekularnych DDSQ [H6]). Analiza SEM powierzchni uzyskanych materiałów wykazała obecność nieregularnych ziaren o wielkości $1-10 \mu m$ i znaczne różnice morfologiczne powierzchni, zależne od struktury użytych substratów (**DDSQ-2SiVi**) (Rys. 26).



Rys. 26

W przypadku pochodnej **1B-2Ph** można zaobserwować ziarna materiału o budowie niemal sferycznej (najmniejsze rozmiary ziaren), co jest najprawdopodobniej związane z obecnością w strukturze DDSQ jedynie grup fenyłowych (**DDSQ-2SiVi**, **1B**, R = Ph, Rys. 24). Natomiast w przypadku kopolimeru pochodnej **1A-2Ph** (gdzie w strukturze DDSQ obecne są grupy metylowe - **DDSQ-2SiVi**, **1A**, R = Me, Rys. 24) wytworzone warstwy charakteryzowały się nieregularną budową tarasową (o rozmiarach cząstek powyżej 10 μm). Analiza XRD pochodnej **1A-2Ph** wskazuje na możliwą obecność odpowiednich faz krystalicznych, co jest interesującą obserwacją dla tej nowej grupy układów oligomerycznych, pochodnych **DDSQ-2SiVi** z grupami Me (**1A**). Ponadto analiza materiałów techniką nanoindentacji pozwoliła na wyznaczenie modułu Younga na poziomie 1,8 do 2,7 GPa, których wartości są nieznacznie większe dla pochodnych **DDSQ-2SiVi** z grupami Ph (**1B**) otrzymanych na drodze metatezy (ADMET). Uzyskane wyniki stanowią pierwszy w literaturze przykład makromolekularnych układów hybrydowych, w których stereoselektywnie tworzone jest połączenie jednostki arylenowej za pomocą wiązania etenyłowego o geometrii (*E*) oraz silseskwioxanu DDSQ w wyniku procesów polikondensacji **SCC** i kopolimeryzacji **ADMET**. Jednocześnie rezultaty te dowodzą komplementarności obu opracowanych szlaków syntetycznych.

Procesem katalitycznym, który został wykorzystany do syntezy makromolekularnych połączeń z fragmentem DDSQ wbudowanym w łańcuch główny kopolimeru, była także reakcja hydrosililowania. W ramach pracy **H7** prowadzono badania ww. procesu z dwuwodoropodstawionym silseskwioxanem typu DDSQ (**DDSQ-2SiH**) i podstawionymi styrenami (badanie szerzej omówione w rozdziale **4.2.4**), które zostały rozszerzone także na odpowiednie dwuwinylopodstawione styreny (Rys. 27)



Rys. 27

Zoptymalizowane warunki reakcji dla związków molekularnych zostały także zastosowane do syntezy układów makromolekularnych. Przedstawiono użycie kompleksu Pt-Karstedt'a, który w ilości $1-5 \times 10^{-4}$ mola Pt na 1 mol grup Si-H pozwolił na całkowitą konwersję substratu **DDSQ-2SiH**. Postęp reakcji analizowano z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR *in situ*, która pozwoliła oszacować realny czas trwania procesu (17-28h), na podstawie zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H obserwowanych na widmie mieszaniny reakcyjnej przy liczbie falowej około 900 cm^{-1} (procedura analogiczna do opracowanej na układów molekularnych – Rys. 19a i b). Otrzymane związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a analiza GPC także wskazuje na otrzymanie połączeń oligomerycznych, ze względu na wartości liczbowo średnich mas cząsteczkowych M_n w zakresie od 4200 do 7800 [g/mol] i współczynników polidispersji (M_w/M_n) w zakresie od 1,48 do 1,85, co sugeruje stopień polimeryzacji n na poziomie 3-5 (analogicznie do rezultatów procesów kopolimeryzacji **SCC** i **ADMET**). [H6] Wykonana analiza TGA sugeruje ($T_d^{5\%} = 388-507^\circ\text{C}$, $T_d^{10\%} = 433-533^\circ\text{C}$), że obecność wiązania alkilowego między grupą arylową a fragmentem rdzenia DDSQ nie wpływa znacząco na odporność termiczną uzyskanych materiałów w porównaniu z ich analogami alkenyłowymi (**H3**, **H4**). Produkty zostały także scharakteryzowane pod kątem ich właściwości spektroskopowych. Ewaluacji poddano wpływ struktury uzyskanych materiałów na położenie pasm absorpcji UV-Vis oraz ich względnej intensywności, a otrzymane rezultaty są zbieżne z ich analogami molekularnymi. Podobne tendencje uzyskano badając temperatury topnienia powyższych materiałów. W efekcie prowadzonych prac opracowano metodykę wydajnej syntezy makromolekularnych połączeń arylo-etylowych z fragmentem DDSQ wbudowanym w łańcuch kopolimeru.

4.2.6 Podsumowanie wyników i wnioski

Celem naukowym niniejszej rozprawy habilitacyjnej było opracowanie metodologii syntez funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów materiałów hybrydowych. W ramach prowadzonych badań zaproponowano sposób otrzymywania silseskwioksanów typu T_8 oraz double-decker (DDSQ) z reaktywnymi grupami Si-H, Si-HC=CH₂, Si-C≡CH, które wykorzystano do dalszych modyfikacji na drodze procesów katalitycznych. Kluczowym etapem badań następczych było także rozwinięcie oryginalnych szlaków syntetycznych prowadzących do otrzymywania nowych molekularnych, a w dalszym etapie także makromolekularnych połączeń krzemoorganicznych z zastosowaniem wymienionych pochodnych silseskwioksanów. Zaadaptowano potencjał katalitycznych procesów hydrosililowania, metatezy krzyżowej oraz sililującego sprzęgania, wykorzystywanych i rozwijanych od przeszło trzech dekad w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej w syntezie związków krzemoorganicznych, aby w rezultacie otrzymać grupę dobrze opisanych, organiczno-nieorganicznych, molekularnych pochodnych silseskwioksanów typu T_8 i DDSQ. Wypracowane w rezultacie realizowanych badań procedury, jako modelowe, zostały wykorzystane do syntezy serii polimerów hybrydowych z nieorganicznym rdzeniem silseskwioksanowym DDSQ wbudowanym w łańcuch główny kopolimeru.

Realizowany w ramach niniejszej pracy habilitacyjnej program badawczy wpisuje się w trendy nowoczesnej syntezy metaloorganicznej, a szczególnie jej wąskiej specjalizacji jaką jest chemia silseskwioksanów. Efektem realizowanych badań jest opracowanie oryginalnych strategii syntetycznych wykorzystujących dobrze zdefiniowane układy krzemoorganiczne, jakimi są silseskwioksany typu T_8 oraz DDSQ w otrzymywaniu pożądaných funkcyjnych, molekularnych pochodnych, których wybrane produkty okazały się być prekursorami analogicznych układów makromolekularnych, o charakterze hybrydowym. Wykorzystanie silseskwioksanów POSS-OSiC≡CH, DDSQ-2SiH, DDSQ-2SiVi czy DDSQ-4OSiH jako substratów finalnych produktów znacznie rozszerza ich możliwości aplikacyjne, ze względu na realne do zastosowania procesy sililującego sprzęgania, metatezy czy hydrosililowania jako sposoby ich modyfikacji. Przyczynia się to do wzbogacenia wiedzy na temat metodologii funkcjonalizacji silseskwioksanów powyższych typów oraz ich aplikacji w syntezie materiałów hybrydowych różnych klas, unikalnej architekturze i interesujących właściwościach fizycznych jako wysoce specjalistyczne materiały tzw. „*fine-chemicals*”.

Upowszechnienie wyników przeprowadzonych badań przyczynia się do zdecydowanego poszerzenia wiedzy w tematyce chemii i zastosowania silseskwioksanów, a szczególnie typu double-decker (DDSQ), o których doniesienia literaturowe są nadal nieliczne. W artykule przeglądowym opublikowanym w czasopiśmie *Current Organic Chemistry* w 2017 roku [H6] przedstawiono zestawienie prac dotyczących zagadnień dotyczących syntez i zastosowań funkcjonalizowanych silseskwioksanów typu double-decker. Praca ta powstała w oparciu o wyniki badań własnych autora, wchodzących w skład niniejszej rozprawy, w zestawieniu ze wynikami badań innych grup badawczych publikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

4.2.7 Najważniejsze osiągnięcia pracy habilitacyjnej

1. Opracowanie metodyki syntez:

- a) nowych mono-, dwu- i tetraetynylosiloksyopodstawionych silseskwioksanów typu T₈ oraz double-decker (DDSQ) w wyniku wysoce wydajnej sekwencji reakcji kondensacji, a także w wyniku zastosowania kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) jako czynnika chlorującego oraz substytucji przy wykorzystaniu etynylowego odczynnika Grignarda. Sekwencja ww. reakcji stanowi pierwszy w literaturze przykład bezpośredniej reakcji umożliwiającej efektywne wprowadzenie grupy etynylosiloksylowej do rdzenia silseskwioksanów typu T₈ i DDSQ
- b) dwu- i tetrawinylo- oraz dwu- i tetrawodoropodstawionych pochodnych silseskwioksanów typu DDSQ.

Uzyskane w ramach tego etapu badań produkty posłużyły jako substraty w dalszych reakcjach funkcjonalizacji na drodze reakcji sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej i hydrosililowania.

2. Wykorzystanie pochodnych dwuwinylowych DDSQ (**DDSQ-2SiVi**) jako reagentów w procesie sililującego sprzęgania (**SC**) i metatezy krzyżowej (**CM**) z szeroką paletą olefin, włączając w to areny z wiązaniami π -sprzężonymi. W efekcie doprowadziło to do opracowania stereoselektywnej metody otrzymywania nowych molekularnych, dwualkenylowych pochodnych silseskwioksanu typu DDSQ o dobrze zdefiniowanej i udokumentowanej strukturze (geometria (*E*) wiązania $-HC=CH-$). Zastosowane procesy są komplementarnym i unikatowym narzędziem syntezy tego typu układów w literaturze. W rezultacie badań otrzymano serię nowych, nieopisanych literaturowo związków, co stanowi o atrakcyjności opracowanej metodyki.

3. Zastosowanie pochodnych dwu- i tetrawodorowych silseskwioksanów typu double-decker (**DDSQ-2SiH** i **DDSQ-4OSiH**) jako efektywnych czynników do hydrosililowania olefin. W rezultacie doprowadziło to do opracowania efektywnej i selektywnej procedury syntezy nowych molekularnych układów organiczno-nieorganicznych, w których wprowadzane jednostki arenowe/alkenylowe są połączonymi z rdzeniem DDSQ za pomocą mostka etylowego.

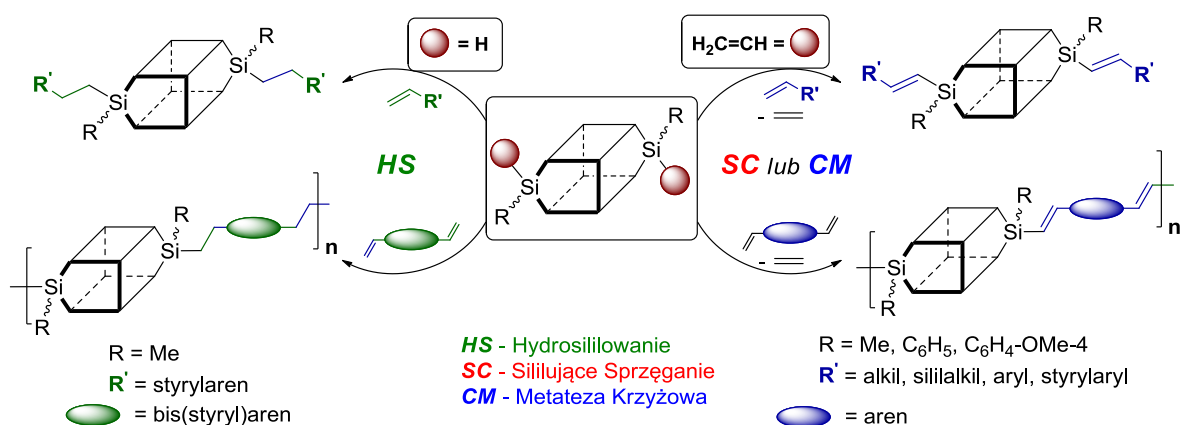
4. Zbadanie reaktywności monoetynylosiloksyopodstawionych silseskwioksanów T₈ (**POSS-OSiCCH**) w procesie hydrosililowania z szeroką gamą wodoru- i dwuwodoropodstawionych związków krzemorganicznych w obecności kompleksów [Pt]-Karstedt'a i [RuHCl(CO)(PCy₃)₂]. Wykazano, że powyższe układy katalityczne umożliwiają regioselektywną syntezę produktów o geometrii wiązania podwójnego odpowiednio β -(*E*)- i α -. W konsekwencji opracowano syntezę serii nowych molekularnych, alkenylowych układów silseskwioksanów powyższego typu.

5. Wykorzystanie metodyki reakcji sililującego sprzęgania i metatezy **DDSQ-2SiVi** z olefinami do opracowania metodologii efektywnego i stereoselektywnego tworzenia nowych, makromolekularnych układów z wbudowanym rdzeniem DDSQ w łańcuch

główny polimeru, z jednoczesnym zachowaniem fragmentów silileno-etenylu-arylenowych o geometrii wiązania podwójnego *E*. To pierwszy w literaturze przykład syntezy makromolekularnych układów hybrydowych, w których stereoselektywnie tworzone jest połączenie jednostki arenowej za pomocą wiązania (mostka) etnylowego oraz silseskwioksanu DDSQ w wyniku procesów polikondensacji **SCC** i kopolimeryzacji **ADMET**.

6. Zaadaptowanie procedury hydrosililowania **DDSQ-2SiH** z podstawionymi styrenami do zaproponowania wydajnej metody syntezy nowych oligomerycznych układów z rdzeniem DDSQ wbudowanym w łańcuch główny kooligomeru, pomiędzy fragmenty aryłowe, które połączone są z jednostką DDSQ za pomocą mostka etnylowego.

Podsumowując, obecność ugrupowań funkcyjnych Si-H i Si-HC=CH₂ w rdzeniu DDSQ jest szczególnie użyteczna w aspekcie syntezy zarówno molekularnych jak i makromolekularnych układów z fragmentem DDSQ wbudowanym pomiędzy jednostki aryłowe/alkilowe za pomocą wiązań nasyconych (mostek etylowy – dla **HS**) lub nienasyconych (mostek etnyłowy – dla **SC/SCC** i **CM/ADMET**)



4.2.8 Cytowana literatura

- [1] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
- [2] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–173.
- [3] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 356–358.
- [4] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman Jr., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 123–154.
- [5] H. Zhou, Q. Ye, J. Xu, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 212–230.
- [6] R. M. Laine, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3725–3744.
- [7] C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer, London-New York, **2011**.
- [8] E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis, *Nanomaterials* **2012**, *2*, 445–475.
- [9] Q. Ye, H. Zhou, J. Xu, *Chem. - An Asian J.* **2016**, *11*, 1322–1337.
- [10] W. Zhang, A. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1121–1162.
- [11] K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1733–1746.
- [12] E. A. Quadrelli, J. M. Basset, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 707–728.
- [13] K. J. Haxton, D. J. Cole-hamilton, R. E. Morris, *Dalt. Trans.* **2004**, 1665–1669.
- [14] H.-L. Chen, X.-N. Jiao, J.-T. Zhou, *Funct. Mater. Lett.* **2017**, *10*, 1730001.
- [15] C. Crowley, P. Klanrit, C. R. Butler, A. Varanou, R. E. Hynds, R. C. Chambers, A. M. Seifalian, M. A. Birchall, S. M. Janes, *Biomaterials* **2016**, *83*, 283–293.
- [16] S. Sulaiman, a. Bhaskar, J. Zhang, R. Guda, T. Goodson, R. M. Laine, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5563–5573.
- [17] J. H. Jung, K. Chou, J. C. Furgal, R. M. Laine, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 666–672.
- [18] N. R. Vautravers, P. André, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 717–24.
- [19] C. Zhang, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6979–6988.
- [20] R. M. Laine, M. F. Roll, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1073–1109.
- [21] Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida, K. Ohguma, *US 2004/0249103 A1* **2004**.
- [22] K. Yoshida, *Polym. Prepr. Japan* **2003**, *52*, 316.
- [23] K. Yoshizawa, Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, *US 7319129 B2* **2008**.

- [24] Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida, K. Ohguma, *US 7449539 B2* **2008**.
- [25] A. C. Kucuk, J. Matsui, T. Miyashita, *Thin Solid Films* **2013**, 534, 577–583.
- [26] A. C. Kucuk, J. Matsui, T. Miyashita, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 355, 106–114.
- [27] M. Kohri, J. Matsui, A. Watanabe, T. Miyashita, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 1162–1163.
- [28] B. Seurer, V. Vij, T. Haddad, J. M. Mabry, A. Lee, *Macromolecules* **2010**, 43, 9337–9347.
- [29] J. Espinas, J. D. a Pelletier, E. Abou-Hamad, L. Emsley, J. M. Basset, *Organometallics* **2012**, 31, 7610–7617.
- [30] M. Seino, T. Hayakawa, Y. Ishida, M. Kakimoto, K. Watanabe, H. Oikawa, *Macromolecules* **2006**, 39, 3473–3475.
- [31] S. Wu, T. Hayakawa, R. Kikuchi, S. J. Grunzinger, M. Kakimoto, H. Oikawa, *Macromolecules* **2007**, 40, 5698–5705.
- [32] N. Liu, L. Li, L. Wang, S. Zheng, *Polymer (Guildf)*. **2017**, 109, 254–265.
- [33] K. Wei, L. Wang, L. Li, S. Zheng, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 256–269.
- [34] K. Wei, L. Wang, S. X. Zheng, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1491–1501.
- [35] Q. Jiang, W. Zhang, J. Hao, Y. Wei, J. Mu, Z. Jiang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11729–11734.
- [36] L. Wang, C. Zhang, S. Zheng, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19344–19352.
- [37] S. Xu, B. Zhao, K. Wei, S. Zheng, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2018**, 1–14.
- [38] Y. T. Liao, Y. C. Lin, S. W. Kuo, *Macromolecules* **2017**, 50, 5739–5747.
- [39] A. C. Kucuk, J. Matsui, T. Miyashita, *RSC Adv.* **2018**, 8, 2148–2156.
- [40] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Science+Business Media B.V., **2009**.
- [41] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 943–952.
- [42] C. Pietraszuk, P. Pawluć, B. Marciniak, in *Handb. Metathesis. Vol. 2 Appl. Org. Synth.* (Eds.: R. Grubbs, D.J. O’Leary), WILEY-VCH, Weinheim, **2015**, pp. 583–631.
- [43] B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2374–2390.
- [44] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Curr. Org. Chem.* **2003**, 691–735.
- [45] B. Marciniak, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Kubicki, *Organometallics* **2008**, 793–794.
- [46] M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak, *Synthesis (Stuttg)*. **2012**, 44, 881–884.

- [47] K. Szubert, B. Marciniak, M. Dutkiewicz, M. J. Potrzebowski, H. Maciejewski, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *391*, 150–157.
- [48] H. Maciejewski, J. Karasiewicz, A. Dutkiewicz, M. Dutkiewicz, K. Dopierała, K. Prochaska, *React. Funct. Polym.* **2014**, *83*, 144–154.
- [49] H. Maciejewski, J. Karasiewicz, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *Silicon* **2015**, *7*, 201–209.
- [50] H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 1–4.
- [51] P. Żak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, B. Spólnik, W. Danikiewicz, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2675–2682.
- [52] P. Żak, B. Marciniak, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 887–891.
- [53] D. Frackowiak, P. Żak, G. Spólnik, M. Pyziak, B. Marciniak, *Organometallics* **2015**, *34*, 3950–3958.
- [54] Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1239–1248.
- [55] J. Waehner, B. Marciniak, P. Pawluć, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2975–2980.
- [56] P. Żak, D. Frackowiak, M. Grzelak, M. Bołt, M. Kubicki, B. Marciniak, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3265–3276.
- [57] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Organometallics* **2017**, *36*, 3854–3859.
- [58] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9337–9342.
- [59] E. Andrzejewska, A. Marcinkowska, D. Prządka, A. Kloziński, P. Jakubowska, *Polimery/Polymers* **2013**, 794–804.
- [60] K. Pielichowski, M. Jancia, E. Hebda, J. Pagacz, J. Pielichowski, B. Marciniak, A. Franczyk, *Polimery/Polymers* **2013**, *58*, 783–793.
- [61] M. Zaborski, A. Strąkowska, A. Kosmalska, H. Maciejewski, M. Dutkiewicz, *Polimery/Polymers* **2013**, *58*, 772–782.
- [62] K. Szwarz-Rzepka, M. Walkowiak, M. Osińska-Broniarz, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, T. Jesionowski, *Polimery/Polymers* **2013**, *58*, 748–758.
- [63] M. Barczewski, D. Czarnecka-Komorowska, J. Andrzejewski, T. Sterzyński, M. Dutkiewicz, B. Dudziec, *Polimery/Polymers* **2013**, *58*, 805–815.
- [64] A. Miniewicz, J. Girones, P. Karpinski, B. Mossety-Leszczak, H. Galina, M. Dutkiewicz, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 432–440.
- [65] A. Franczyk, H. He, J. Burdyn, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 799–802.
- [66] S. Alexandris, A. Franczyk, G. Papamokos, B. Marciniak, K. Matyjaszewski, K. Koynov, M. Mezger, G. Floudas, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3376–3385.
- [67] B. W. Schoen, C. T. Lira, A. Lee, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 1483–1493.

- [68] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics* **1997**, *16*, 4320–4326.
- [69] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2003–2004.
- [70] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, M. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *3*, 703–704.
- [71] R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O’Leary, E. Khosravi, Eds. , *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**.
- [72] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [73] C. Pietraszuk, B. Marciniak, H. Fischer, *Organometallics* **2000**, *19*, 913–917.
- [74] R. M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick, M. Roll, R. Tamaki, M. Z. Asuncion, M. Neurock, J.-S. Filhol, C.-Y. Lee, J. Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3708–3722.
- [75] X. H. Yang, T. Giovenzana, B. Feild, G. E. Jabbour, A. Sellinger, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12689.
- [76] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, K. Mituła, B. Dudzic, *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, DOI: 10.3390/polym10020223.
- [77] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, in *Appl. Homog. Catal. with Organomet. Compd. a Compr. Handb.* (Eds.: B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., **2018**, pp. 491–512.
- [78] M. Zaranek, B. Marciniak, P. Pawluć, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1337–1344.
- [79] R. Gao, D. R. Pahls, T. R. Cundari, C. S. Yi, *Organometallics* **2014**, *33*, 6937–6944.
- [80] C. Menozzi, P. I. Dalko, J. Cossy, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10717–10719.
- [81] C. S. Aricó, L. R. Cox, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2558–2562.

5. Przebieg pracy naukowo - badawczej

Jestem adiunktem na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecne stanowisko obejmuję od października 2008 roku. Przez cały okres zatrudnienia pracowałam na Wydziale Chemii UAM, na którym wcześniej ukończyłam zarówno studia magisterskie jak i doktoranckie. Z Zakładem Chemii Metaloorganicznej jestem związana od III roku studiów, od którego rozpoczęłam ich realizację w trybie indywidualnym pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Możliwość kształcenia i prowadzenia badań w grupie Profesora Marcińca, jednej z wiodących w Polsce a także cieszących się renomą międzynarodową grup badawczych zajmujących się chemią i katalizą związków krzemio- i metaloorganicznych, pozwoliły mi na nawiązanie kontaktów z najlepszymi ośrodkami badawczymi w powyższych dziedzinach chemii.

Tematyka mojej pracy magisterskiej jak i doktorskiej związana była z szeroko pojętą chemią i katalitycznymi przemianami nienasyconych związków krzemioorganicznych. Studia magisterskie ukończyłam z wyróżnieniem (*Maxima Cum Laude*) w 2004 roku. Tego samego roku rozpoczęłam realizację studiów doktoranckich. Badania prowadzone przeze mnie w ramach pracy doktorskiej skoncentrowane były na poszukiwaniach nowych katalitycznych metod aktywacji wiązania sp^3C-H alkinów w obecności winylopodstawionych związków krzemu. Doprowadziło to do odkrycia nowej reakcji w chemii krzemioorganicznej, tj. procesu silylującego sprzęgania terminalnych alkinów z winylopodstawionymi związkami krzemu, zachodzącej w obecności kompleksów rutenu oraz opracowania efektywnej i selektywnej katalitycznej metody syntezy podstawionych alkinylosilanów. Wyniki badań uzyskane w trakcie pracy doktorskiej przedłożone zostały Radzie Wydziału Chemii UAM w formie rozprawy doktorskiej pt: „*Silylujące sprzęganie alkinów z winylopodstawionymi związkami krzemu – nowa, katalityczna metoda aktywacji wiązania sp^3C-H* ”, której obrona odbyła się w czerwcu 2008 roku. Rezultaty badań prowadzonych w ramach jej realizacji przedstawiono także w postaci 3 publikacji opublikowanych w czasopismach o wysokiej randze międzynarodowej i współczynniku oddziaływania, m.in. *Angewandte Chemie Int. Ed.* oraz 5 zgłoszeń patentowych (aktualnie patentów). W 2009 roku praca doktorska otrzymała nagrodę Prezesa Rady Ministrów za rozprawę doktorską z dziedziny chemii oraz wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej. W trakcie jej realizacji byłam także laureatką konkursu „Stypendia dla najlepszych uczestników studiów doktoranckich w Wielkopolsce z zakresu nauk przyczyniających się do rozwoju strategicznych obszarów regionu”.

Jak wspomniano po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, od 1 października 2008 roku objęłam stanowisko adiunkta na Wydziale Chemii UAM. Tematyka badawcza projektów realizowanych przeze mnie po uzyskaniu stopnia doktora była związana z opracowaniem nowych, selektywnych metod syntezy funkcjonalizowanych związków krzemio- i germanoorganicznych, na drodze procesów katalitycznych. Punktem zwrotnym w obszarze moich zainteresowań naukowych było rozpoczęcie prac badawczych, w roli wykonawcy, w ramach realizacji projektu POIG „*Silseskwiksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych*”. Od 2010 roku rozpoczęłam badania dotyczące poszukiwania

nowych szlaków syntez i funkcjonalizacji silseskwioksanów typu T₈ i double-decker na drodze procesów stechiometrycznych jak i katalitycznych. W ramach tej problematyki prowadzone były rozszerzone badania prowadzące do syntezy materiałów organiczno-nieorganicznych (hybrydowych) z jednostką silseskwioksylową, wbudowaną w łańcuch polimeru pomiędzy merami aryłowymi. Badania te były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach realizacji projektu Sonata 3 („*Synteza nienasyconych pochodnych silseskwioksanów typu double-decker (DDSQ) jako prekursorów nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych*”), którego byłam kierownikiem. Ponadto byłam i nadal jestem wykonawcą w licznych projektach naukowych (badawczych oraz rozwojowych) realizowanych przez grupę badawczą Profesora Marciniaka, które uzyskały finansowanie z NCN, NCBR (m.in. Opus „*Silseskwioksany w polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin jako komonomery i składniki metaloorganicznych układów katalitycznych*” czy PBS „*Zaawansowane technologie syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów do zastosowań w materiałach specjalnych*”). Wyniki realizowanych przeze mnie badań stały się podstawą do złożenia propozycji projektu badawczego z zakresu badań podstawowych OPUS 12 (NCN) „*Nowe perspektywy dla tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker jako molekularnych rusztowań dla reaktywnych grup organicznych*”, którego realizację rozpoczęłam w 2017 roku. Wybrane rezultaty badań poświęconych syntezie i aplikacjom funkcjonalizowanych silseskwioksanów są przedmiotem mojej rozprawy habilitacyjnej. W roku 2015 zostałam wyróżniona nagrodą „*Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców*” przyznawaną przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Oprócz doświadczeń zdobytych w macierzystej grupie badawczej na mój rozwój naukowy wpływ miał także odbyty w 2016 roku dwumiesięczny staż naukowy w grupie prof. R. Kempe - Institute of Inorganic Chemistry II - Catalyst Design of the University of Bayreuth (Niemcy) w ramach programu DAAD “*Research Stay for University Academics and Scientists*”. Ponadto w ramach podnoszenia kwalifikacji zawodowych w roku 2015 ukończyłam roczne studia podyplomowe, realizowane w ramach III edycji programu „*Menedżer Projektu Badawczo-Rozwojowego dla pracowników naukowych*”, w Wyższej Szkole Bankowej, w Poznaniu.

W czasie mojej dziesięcioletniej pracy na Wydziale Chemii UAM prowadziłam zajęcia dydaktyczne ze studentami I i II stopnia studiów: proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej, syntezy nieorganicznej, chemii i technologii metaloorganicznej oraz chemii analitycznej. Uczestniczyłam także w prowadzeniu zajęć z języka angielskiego w chemii, w ramach projektów POKL realizowanych na Wydziale Chemii UAM w projekcie „*Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*” i “*Chemia Warta Poznania – nowa jakość studiowania – zwiększenie liczby absolwentów oraz atrakcyjności studiów na kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*” w latach 2011 – 2014, współfinansowanych ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki. Brałam udział we współtworzeniu programu nauczania do zajęć „*Język angielski w chemii*” w ramach projektu „*Poczuj chemię do chemii*”. Pełniłam także funkcję opiekuna roku studentów specjalności Chemia Środowiska od roku akademickiego 2008/2009. Ponadto byłam

opiekunem naukowym pięciorga studentów realizujących prace magisterskie, trzech realizujących prace licencjackie a także studentów Wydziału Chemii UAM realizujących indywidualny tok nauki. Byłam promotorem pracy pana mgr Dariusza Brząkalskiego (praca magisterska realizowana i finansowana w ramach projektu SONATA 3 - NCN) a także promotorem pomocniczym pracy doktorskiej dr Moniki Rzonsowskiej. Jestem współautorem i redaktorem skryptu akademickiego: „Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej” (2017). W roku 2017 otrzymałam stypendium naukowe Rektora UAM dla nauczycieli akademickich, za wybitne osiągnięcia naukowe, a w roku akademickim 2009/2010 analogiczną nagrodę zespołową dla grupy badawczej. Byłam także członkiem komitetów organizacyjnych konferencji naukowych: 8th European Silicon Days (Poznań, sierpień 2016) oraz 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005).

Rezultaty prowadzonych przeze mnie badań, wynikające także z podjętej współpracy oraz uczestnictwa w projektach realizowanych w grupie badawczej Profesora Marcińca stały się przedmiotem: 39 publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor*, IF) równym 127,983/124,246/123,304 (bieżący, zgodnie z rokiem opublikowania/5-letni), 22 patentów (krajowe – 16, międzynarodowe – 6) i 4 zgłoszeń patentowych, 5 wystąpień ustnych na konferencjach międzynarodowych oraz 59 komunikatów prezentowanych na sympozjach krajowych i międzynarodowych.

Łączna liczba cytowań publikacji, których jestem współautorem wg. bazy Web of Science (bez autocytowań) to 177 (uwzględniając nazwisko panięskie: Gaczewska) a mój indeks Hirscha h wynosi 9.

Rezultaty moich badań poświęconych syntezie funkcjonalizowanych silseskwioxanów jako prekursorów materiałów hybrydowych przedstawiam w niniejszej rozprawie habilitacyjnej.

Beata Dudziec

.....
Beata Dudziec