

## **Mono- i dwufunkcyjne silseskwioxany – synteza i zastosowanie w kompozytach polimerowych**

**Adrian Franczyk**

Silseskwioxany ze względu na swoje unikatowe właściwości wzbudzają w ostatnim czasie znaczne zainteresowanie wielu zespołów badawczych z całego świata. Podobieństwo tych nieorganiczno-organicznych hybryd zarówno do ceramicznej krzemionki, jak i silikonów sprawia, że uzupełniają one lukę powstałą pomiędzy tymi dwoma typami polizwiązków krzemu w aspekcie strukturalnym oraz właściwości. Otwierają przez to nowe kierunki zastosowań, a także pozwalają udoskonalić obecnie istniejące już układy. O rosnącym znaczeniu tej tematyki w świecie nauki, świadczy obszerna literatura składająca się z ponad 1500 pozycji, która rokrocznie wzrasta o około 150 patentów oraz artykułów naukowych publikowanych w najlepszych czasopismach międzynarodowych. Fakt ten obok występowania na rynku firm chemicznych zajmujących się tonażową produkcją całego asortymentu tych związków oraz produktów w skład, których one wchodzi, stanowi mocny argument przemawiający za tym, że jest to ważny i perspektywiczny obszar współczesnej chemii, oddziałujący na wiele dziedzin nauki i szeroko pojętego przemysłu.

Mając na uwadze powyższe informacje oraz nawiązując do wieloletniej tradycji Zakładu Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu w syntezie związków krzemooorganicznych, za cel niniejszej pracy doktorskiej postawiono opracowanie oryginalnych metod syntezy mono- oraz dwufunkcyjnych silseskwioxanów. Ponadto zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów oraz zastosowano wybrane związki w syntezie nowoczesnych materiałów polimerowych.

W pierwszym etapie badań opracowano metody syntezy i izolacji mono- oraz dwufunkcyjnych silseskwioxanów z wykorzystaniem reakcji kondensacji oraz katalitycznej reakcji hydrosililowania olefin. W rezultacie otrzymano szereg silseskwioxanów zawierających reaktywne grupy takie jak Si-H, hydroksylowa, metakryloksylowa, alkenylova, epoksydowa oraz pochodne furanu, bezwodnika kwasu węglowego, czy kwasu salicylowego. Na przykładzie pochodnych metakryloksylowych wykazano, że rodzaj podstawników przy szkielecie silseskwioxanu oraz odpowiednie zaprojektowanie fragmentu łączącego kubiczną klatkę z grupą metakryloksylową, w znacznym stopniu warunkują jego rozpuszczalność, stabilność termiczną, jak również temperatury topnienia i krystalizacji. Kontrola tych parametrów wydaje się być niezmiernie istotna biorąc pod uwagę główne przeznaczenie tych związków jakim jest synteza układów polimerowych, ponieważ pozwala ona wpłynąć na wybrane właściwości makrocząsteczek już na etapie projektowania monomeru.

W drugim etapie prac, na drodze reakcji hydrosililowania terminalnych oraz dwupodstawionych (symetrycznie i niesymetrycznie) alkinów oraz diynów, silseskwioxanami zawierającymi w swej strukturze połączenia Si-H, otrzymano szereg nienasyconych pochodnych

o geometrii  $E$  wiązań podwójnych. Zaobserwowano, że obecność grup sililowych i germylowych przy atomie węgla o hybrydyzacji  $sp$  wpływa na regioselektywność procesu hydrosililowania i prowadzi do tworzenia się wyłącznie produktów *cis* addycji wodorosilsekwioksanów. Uzyskane w ramach badań rezultaty pozwoliły rozszerzyć niezmiernie już bogatą gamę otrzymanych na przestrzeni ostatnich lat, na drodze reakcji sililującego sprzęgania, silsekwioksanowych pochodnych etenów o 1-silsekwioksylo-2-sililo- oraz 1-germylo-2-silsekwioksyloeteny, jak również tripodstawione eteny oraz 1,3-butadieny.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono polimeryzację silsekwioksanów zawierających grupy metakryloksylowe z wykorzystaniem procesu kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) oraz polimeryzacji wolnorodnikowej (PR). Za pomocą chromatografii żelowej (GPC) potwierdzono po raz pierwszy tworzenie się polimerów o masach cząsteczkowych sięgających 550 000 (ATRP) oraz 1 680 000 (PR). Warto podkreślić, że do tej pory z wykorzystaniem metod ATRP, polimeryzacji z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT), polimeryzacji anionowej oraz polimeryzacji wolnorodnikowej uzyskano makrocząsteczki o znacznie niższych masach (ATRP:  $M_{n,GPC} \sim 10\,000$ ; RAFT:  $M_{n,GPC} \sim 33\,000$ ; polimeryzacja anionowa:  $M_{n,GPC} \sim 30\,000$ ; PR:  $M_{n,GPC} \sim 150\,000$ ). W toku badań dowiedziono, iż proces ATRP przebiega w sposób kontrolowany, a uzyskane układy posiadają wysoką funkcjonalizację dzięki czemu mogą być użyte w syntezie całego szeregu zaawansowanych układów takich jak kopolimery blokowe i polimery o złożonej architekturze, które znajdują zastosowanie w wielu obszarach specjalnych. Dla wybranych polimerów wyznaczono ich absolutną masę cząsteczkową za pomocą techniki chromatografii żelowej z detektorem wielokątowego rozpraszania światła (MALLS). Dla polimeru o najwyższej masie otrzymanego metodą ATRP ( $M_{n,GPC} = 550\,000$ ), oznaczona techniką MALLS masa wyniosła  $M_{n,MALLS} = 2\,350\,000$ , co odpowiada stopniu polimeryzacji  $DP_n = 2309$ . Natomiast dla polimeru uzyskanego metodą PR o  $M_{n,GPC} = 1\,680\,000$  wyznaczono  $M_{n,MALLS} = 6\,300\,000$ , co odpowiada stopniu polimeryzacji  $DP_n = 6190$ . Uzyskane wyniki są pierwszymi doniesieniami potwierdzającymi formowanie się polimerów tego typu o tak wysokich stopniach polimeryzacji. Ponadto za pomocą termogravimetrii oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono szczegółowe badania właściwości termicznych uzyskanych wysokocząsteczkowych, hybrydowych polimetakrylanów, z uwzględnieniem takich czynników jak: rodzaj grup funkcyjnych przyłączonych do rdzenia silsekwioksanu, typ oraz długość łańcucha łączącego grupę metakryloksylową z krzemowo-tlenowym rdzeniem oraz masa cząsteczkowa polimeru.

Podsumowując w ramach dysertacji przeprowadzono kompleksowe badania nad syntezą mono- oraz dwufunkcyjnych silsekwioksanów oraz syntezą nowoczesnych materiałów hybrydowych z ich wykorzystaniem. W wyniku prac otrzymano szereg nowych związków zarówno molekularnych, jak i makromolekularnych, które scharakteryzowano za pomocą wybranych technik analitycznych oraz zbadano ich podstawowe właściwości fizyczne. Uzyskane rezultaty stały się przedmiotem prac

naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, co świadczy o tym, iż stanowią one istotny wkład w rozwój chemii krzemoorganicznej oraz materiałów hybrydowych.