

SILSESKWIOKSANY JAKO PREKURSORY I SKŁADNIKI MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH

SILSESQUIOXANES AS PRECURSORS AND COMPONENTS OF HYBRID MATERIALS

Beata Dudziec

*Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej,
Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8 i 10, 60-614 Poznań
e-mail: beata.dudziec@gmail.com

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Procedury syntezy silseskwioksanów typu t_8 i double-decker jako prekursorów reakcji następczych
2. Synteza molekularnych dwu- i tetra- podstawionych układów silseskwioksanów typu double-decker
 - 2.1. Metody kondensacji hydrolytycznej
 - 2.2. Metody katalityczne
3. Otrzymywanie makromolekularnych organiczno-nieorganicznych układów z wykorzystaniem silseskwioksanów typu double-decker

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Prof. UAM dr hab. Beata Dudziec w roku 2004 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Swoją rozprawę doktorską, realizowaną pod opieką prof. Bogdana Marcińca, wyróżnioną nagrodami przez Premiera, PTChem i Sigma-Aldrich, obroniła w 2008 roku. Trzykrotnie odbyła staże zagraniczne (Hiszpania, Niemcy) w ramach programów Erasmus oraz DAAD. W 2015 roku za swoje dotychczasowe osiągnięcia otrzymała stypendium dla wybitnych młodych naukowców przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Do tej pory dwukrotnie kierowała własnymi projektami badawczymi (Sonata 3 – 2013 r. oraz Opus 12 – 2017 r.), finansowanymi przez Narodowe Centrum Nauki. W 2018 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego Wydziału Chemii Uniwersytetu im.

Adama Mickiewicza w Poznaniu za pracę nad syntezą funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Jej zainteresowania naukowe wpisują się w międzynarodowe trendy badań nad katalitycznymi procesami służącymi syntezie związków krzemooorganicznych, a w szczególności funkcjonalizowanych silseskwioksanów i poszukiwaniem nowych kierunków ich aplikacji.



<https://orcid.org/0000-0001-6344-0298>

ABSTRACT

Organosilicon compounds are of great significance in modern world and may be found in various branches of chemistry and our daily life. The silsesquioxanes are their specific derivatives. Their uniqueness results from the presence of inorganic siloxane Si-O-Si core and tunable functional organic coronae which classifies them as hybrid systems. These compounds attract great attention due to their exclusive properties derived from chemically and thermally robust organic-inorganic framework, e.g. thermal stability, high oxidation resistance, good mechanical and optical characteristics, and other features. This fact, along with the elaboration of synthetic routes for their functionalization, affects the broad area of their application. Many research laboratories are focused on development of selective and effective synthetic procedures for obtaining of the abovementioned compounds. In recent years, the number of reports on the synthesis of hybrid materials with variety of applications has been growing rapidly, however, it still meets unknown perspectives.

Keywords: silsesquioxanes, hybrid materials, catalytic reactions

Słowa kluczowe: silseskwioksany, materiały hybrydowe, procesy katalityczne

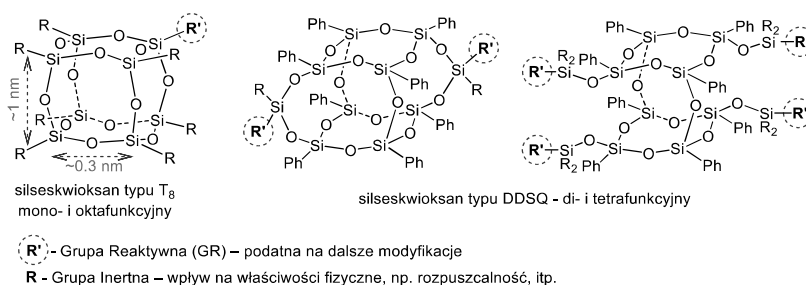
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ar	– aryl
ADMET	– metateza krzyżowa dienów acyklicznych
CM	– ang. <i>Cross – Metathesis</i> – metateza krzyżowa
DDSQ	– silseskwioxsan typu double-decker
DDSQ-4OH	– forma tetrasilanolu dla silseskwioxsanu typu double-decker
DP _n	– stopień polimeryzacji
E	– metaloid, pierwiastek boku <i>p</i>
FT-IR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GPC	– chromatografia żelowa
GR	– reaktywna grupa organiczna
HS	– ang. <i>Hydrosilylation</i> – reakcja hydrosililowania
Me	– grupa metylowa
PDI	– współczynnik polidispersji
POSS	– ang. <i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes</i> – wielościenne silseskwioxsany
SC	– ang. <i>Silylative Coupling</i> – sililujące sprzężanie, sprzężanie Marcińca
SCC	– polikondensacja na drodze sililującego sprzężania
TGA	– analiza termograwimetryczna
TM	– metal przejściowy
UV-Vis	– spektroskopia UV-Vis
WCA	– kąt zwilżenia
XRD	– analiza rentgenostrukturalna

WPROWADZENIE

Wielościenne Silseskwioksany (ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes* = POSS[®]) to grupa związków krzemoorganicznych o specyficznych strukturach przestrzennych, które można opisać ogólnym wzorem $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, gdzie R to H, alkil, aryl, itp. a $n = 4, 6, 8, 10, 12$ [1, 2]. To układy, w których budowie wyróżnić można nieorganiczny rdzeń połączeń Si-O-Si i organiczne grupy do niego przyłączone, które w całości stanowią o hybrydowym charakterze tych związków. Pierwsza udokumentowana synteza silseskwioksanu pochodzi z 1946 roku [3], ale dopiero dwie ostatnie dekady i mnogość pojawiających się publikacji, dotyczących ich syntez, a także patentów związanych z ich wykorzystaniem, wskazują na intensywny rozwój tej gałęzi układów krzemoorganicznych i ich „złoty wiek”. W ramach tych różnorodnych architektur rdzenia, od żywic silseskwioksanowych, układów drabinkowych, to struktury klatkowe, ze względu na fakt dobrze zdefiniowanej budowy przestrzennej, zyskały największe zainteresowanie chemików syntetyków i materiałowców. Do tej pory układy klatkowe typu T₈, zarówno mono- jak i oktapodstawione cieszyły się największą popularnością, głównie ze względu na ich symetrię. Od niedawna coraz większą popularność zyskuje silseskwioksan typu double-decker (DDSQ), odkryty ponad dekadę temu przez Yoshidę i współpracowników [4, 5]. Jego zwyczajowa nazwa powiązana jest ze strukturą, która obejmuje układ dwóch pierścieni cyklotetrasiloksanowych z grupami fenyłowymi przy jednostkach D atomów krzemu, połączonych w dwóch miejscach mostkami tlenowymi. Może być odpowiednio układem zamkniętym typu D₂T₈ lub otwartym M₄T₈ z odpowiednio dwiema lub czterema grupami reaktywnymi (Rys. 1).

Metodologia otrzymywania rdzenia tych układów oparta jest na procesie hydrolytycznej polikondensacji odpowiednich funkcyjnych trichloro- lub trialkoksyfunkcyjnych silanów [1, 6]. W ten sposób otrzymywane są najczęściej pochodne z reaktywnymi grupami funkcyjnymi takimi jak: Si-H, Si-HC=CH₂, Si-alkil-NH₂, Si-alkil-OH, Si-alkil-Cl itd. W zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu możliwe jest otrzymanie pochodnych silseskwioksanów o różnych strukturach.

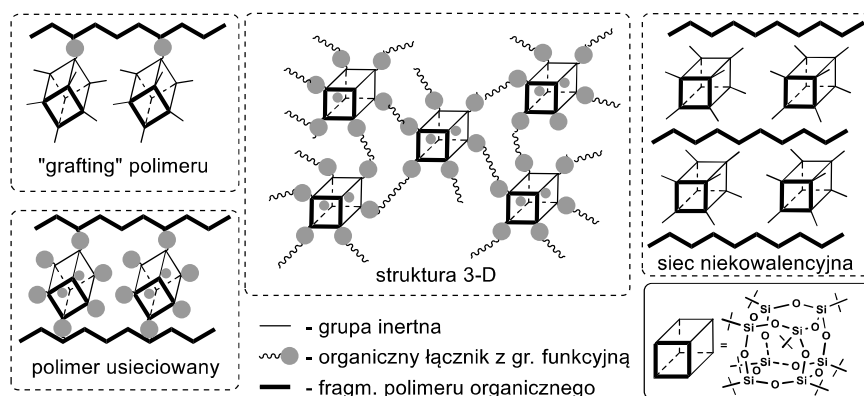


Rysunek 1. Nanometryczne struktury silseskwioksanów typu T₈ i DDSQ

Figure 1. Nanometric structures of T₈ and DDSQ silsesquioxanes

Ostatnie lata wskazują, że procedury syntezy nowych pochodnych silseskwioxanów zawierających różnorodne grupy funkcyjne, także mieszane, opierają się w głównej mierze na modyfikacji istniejących POSS z opisanymi powyżej grupami reaktywnymi. Do tego celu sukcesywnie opracowywane są szlaki syntetyczne, bazujące na nowych procedurach katalitycznych [7].

Istotny aspekt badań dotyczących nie tylko syntezy silseskwioxanów, ale przede wszystkim zastosowania, są ich właściwości fizykochemiczne. Są one konsekwencją budowy chemicznej i struktury przestrzennej POSS, tj. obecnością nieorganicznego, sztywnego rdzenia Si-O-Si oraz występowaniem organicznych grup funkcyjnych przyłączonych do jego naroży. Literatura wyraźnie wskazuje na szczególne zainteresowanie materiałoznawców funkcjonalizowanymi silseskwioxanami, ze względu na możliwości ich wykorzystania jako modyfikatory matryc polimerowych. Zdefiniowane rozmiary klatek POSS, obecność określonej liczby, jak i typu grup funkcyjnych przyłączonych do rdzenia Si-O-Si umożliwia ich wykorzystanie do precyzyjnego osadzania/wbudowywania tych układów w strukturę polimeru. W efekcie możliwe jest otrzymanie materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach fizykochemicznych [1, 8]. Kwestia związana ze sposobem połączenia funkcjonalizowanych silseskwioxanów ze strukturą polimeru jest uzależniona od co najmniej kilku czynników, m.in. charakteru chemicznego grup funkcyjnych (inertnych lub reaktywnych), jak i ich ilości. W związku z tym wykorzystywane są metody tzw. *grafting'u* (szczepiania), a także procesy kopolimeryzacji monomerów organicznych z funkcyjnymi silseskwioxanami lub procesy przetwórcze, tj. mechanicznego mieszania niereaktywnych POSS z polimerem organicznym w stanie stopionym, w efekcie tego możliwe są do otrzymania różne struktury materiałów kompozytowych (Rys. 2.).



Rysunek 2. Materiały hybrydowe z udziałem silseskwioxanów i ich możliwe struktury
Figure 2. Possible structures of silsesquioxanes based hybrid materials

Materiały otrzymane z udziałem modyfikatorów, jakimi są POSS, to organicznie-nieorganiczne materiały hybrydowe, których parametry fizykochemiczne, np. termiczne, mechaniczne, dielektryczne czy optyczne są polepszone w stosunku do organicznych analogów [8, 9]. Przykładowo, poliimidy modyfikowane silseskwioksanami wykazują wyższe wartości $T_d^{5\%}$ i $T_d^{10\%}$ w stosunku do ich niemodyfikowanych analogów. W podobny sposób zmieniają się wartości twardości czy modułu Younga dla tych układów [10, 11]. Z tego też względu potencjał aplikacyjny funkcjonalizowanych silseskwioksanów jest ogromny i są wykorzystywane m.in. jako:

- modyfikatory i nanonapełniacze polimerów oraz komponenty nowoczesnych materiałów o zaprojektowanych właściwościach [12, 13];
- powłoki o właściwościach (super)hydrofobowych i przewodzących [14–16];
- nośniki metali, czy kotwice do immobilizacji katalizatorów [17];
- materiały o właściwościach opto- czy elektroluminescencyjnych [7, 16];
- nośniki leków czy składniki sztucznych tkanek [18, 19].

Powyższe kierunki wykorzystania silseskwioksanów to kilka wybranych, spośród wielu, które dotyczą największej ilości pojawiających się corocznie publikacji czy patentów.

1. PROCEDURY SYNTEZ SILSESKWIOKSANÓW TYPU T₈ I DOUBLE-DECKER JAKO PREKURSORÓW REAKCJI NASTĘPCZYCH

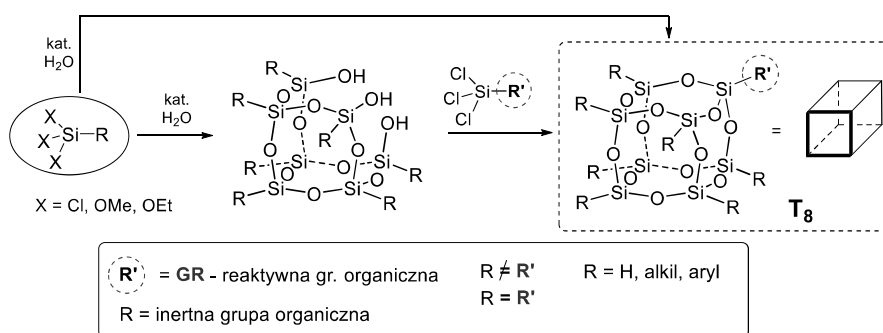
Metody syntez prowadzących do otrzymywania funkcjonalizowanych silseskwioksanów można podzielić na dwie grupy procesów, tj. reakcje stechiometryczne i katalityczne. Pierwsza grupa obejmuje głównie reakcje kondensacji hydrolitycznej, a także substytucji nukleofilowej [6, 20]. Druga grupa reakcji dotyczy procesów katalizowanych głównie związkami kompleksowymi metali przejściowych [7]. Opracowywanie szlaków syntetycznych związanych z nowymi procedurami otrzymywania konkretnych grup funkcjonalizowanych silseskwioksanów na drodze reakcji katalitycznych jest nadal w centrum zainteresowania naukowców. Procesy katalityczne powiązane są z wykorzystaniem prefunkcjonalizowanych silseskwioksanów, tj. układów, które zawierają grupy reaktywne przyłączone do rdzenia Si-O-Si, m.in. Si-H, Si-HC=CH₂, Si-C≡CH, Si-OH i inne. Dopasowanie odpowiedniej grupy reaktywnej z typem procesu użytego do jej modyfikacji jest kluczowe, a w ramach ww. reakcji można wyróżnić: hydrosililowanie, metatezę krzyżową, reakcję sililującego sprzęgania, znaną także jako sprzęganie Marcińca, Heck'a, Sonogashiry, dehydrogenującego sprzęgania, O-sililowania, cykloaddycji azydków do alkinów (Huisgena) czy proces Piers'a-Rubinsztajna, a nawet Friedela-Craftsa [21-36]. Doniesienia literaturowe ostatnich lat wskazują na rosnący udział procesów katalitycznych wykorzystywanych do

modyfikacji silseskwioksanów i syntezy skomplikowanych struktur (materiałów) z ich udziałem.

2. SYNTEZA MOLEKULARNYCH DWU- i TETRA- PODSTAWIONYCH UKŁADÓW SILSESKWIOKSANÓW TYPU DOUBLE-DECKER

2.1. METODY KONDENSACJI HYDROLITYCZNEJ

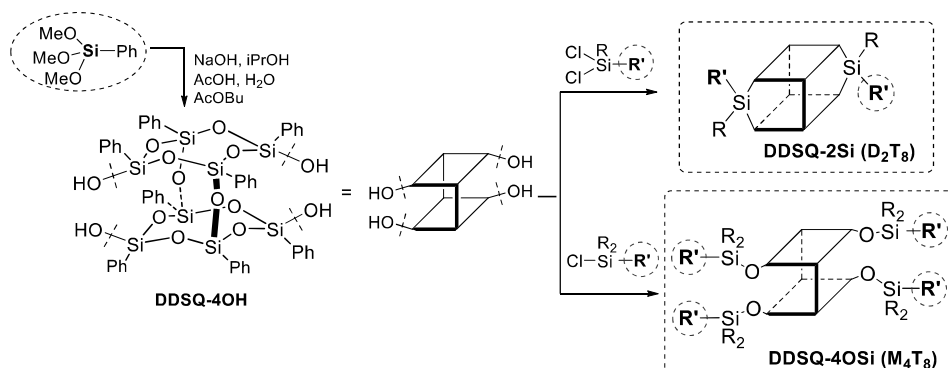
Układy funkcjonalizowanych silseskwioksanów, których charakter i właściwości predestynują je do ukierunkowanych aplikacji to, jak wspomniano, struktury klatkowe, w szczególności ich pochodne T_8 $(RSiO_{1,5})_8$ z ośmioma grupami organicznymi (jednakowymi lub różnymi **GR**) – Rys. 3. [1]. Jednocześnie od ponad półtorej dekady pojawiają się w literaturze doniesienia o syntezie silseskwioksanów bazujących na innym typie struktury rdzenia, tj. układów DDSQ [5]. Jego architektura pozwala, w odróżnieniu od struktur kubicznych T_8 , na osadzenie na rdzeniu Si-O-Si dwóch lub czterech grup reaktywnych.



Rysunek 3. Schemat syntezy mono- i oktafunkcyjnych silseskwioksanów typu T_8

Figure 3. Synthetic path to obtain mono- and octafunctional T_8 silsesquioxanes

W tym przypadku pierwszym procesem w ścieżce syntetycznej otrzymywania tych związków jest hydrolityczna kondensacja pochodnej fenylowej (do tej pory nie pojawiły się układy z innymi grupami inertnymi). W kolejnym etapie ponownego procesu kondensacji, otrzymuje się prefunkcjonalizowane pochodne z odpowiedniego typu grupami reaktywnymi (**R'**), podatnymi na dalsze, katalityczne modyfikacje (Rys. 4.).

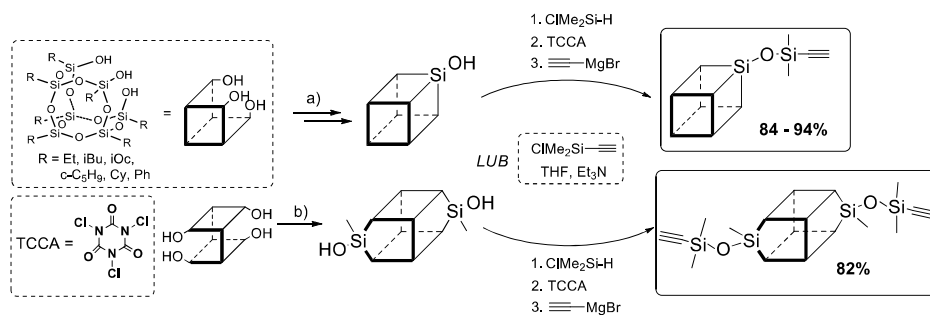


Rysunek 4. Schemat syntezy di- i tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu DDSQ

Figure 4. Synthetic route leading to di- and tetrafunctional DDSQ silsesquioxanes

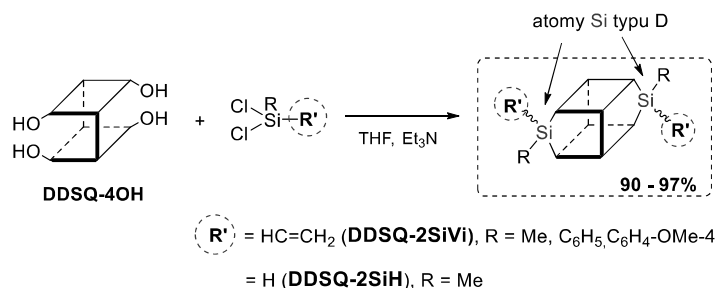
Oznaczenia jednostek M, D i T związane są z rzędowością atomu Si, tj. M = $-\text{O-Si}$, D = $(-\text{O})_2\text{Si}$, T = $(-\text{O})_3\text{Si}$). Literatura związana z doniesieniami naukowymi dotyczącymi zarówno syntezy, jak i zastosowań silseskwioksanów typu DDSQ jest zdecydowanie mniej liczna w porównaniu z układami typu T_8 . Podyktowane to jest niewątpliwie faktem niedawnego odkrycia i wyodrębnienia tej struktury spośród innych klatkowych silseskwioksanów. Można jednak zaobserwować dwa nurty w rozwijającej się chemii tej grupy pochodnych. Pierwszy z nich obejmuje projektowanie i syntezę funkcjonalizowanych pochodnych DDSQ o budowie molekularnej, która dotyczy wykorzystania pochodnych z reaktywnymi grupami Si-H, Si-HC=CH₂, czy Si-OH, itd. na drodze reakcji katalitycznych. Drugi aspekt ich aplikacji to otrzymywanie organiczno-nieorganicznych, tj. hybrydowych układów o budowie makromolekularnej, w których jednostka DDSQ jest fragmentem wbudowanym w łańcuch główny polimeru [5]. Jak już podkreślono, badania prowadzone w obszarze opracowywania nowych szlaków syntetycznych modyfikacji prefunkcjonalizowanych silseskwioksanów obejmują wykorzystanie doświadczeń i wiedzy z obszaru chemii i katalizy związków krzemooorganicznych. W związku z tym, naturalnym kierunkiem katalitycznych przekształceń silseskwioksanów jest osadzenie na nieorganicznym rdzeniu Si-O-Si grup reaktywnych, które będą to umożliwiały. Kluczowym etapem prowadzonych badań było zatem opracowanie metodologii ich prefunkcjonalizacji. Przykładem może być proces wprowadzania grup reaktywnych: krzem-wodór (Si-H), krzem-winyl (Si-HC=CH₂) oraz krzem-etynyl (Si-C≡CH). Otrzymane w rezultacie prac związki chemiczne mogą posłużyć jako prekursorsy w następczych procesach katalitycznych, takich jak reakcje sprzęgania Marciniaka, metatezy krzyżowej czy hydrosililowania.

W ramach prowadzonych badań opracowano metodykę otrzymywania etynylosiloksydostawionych silseskwioksanów zarówno typu T_8 (skrótowo jako **T_8 -OSiCCH**), jak i DDSQ (skrótowo jako **DDSQ-2OSiCCH**) (Rys. 5.) [37].



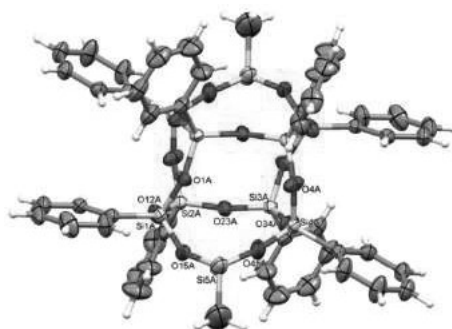
Rysunek 5. Szlak prowadzący do otrzymania mono- i dietylosiloksydostawionych silseskwioksanów
Figure 5. Synthetic path to obtain mono- and diethynylsiloxysubstituted silsesquioxanes

Opracowana metodologia prowadzi do efektywnego osadzania na rdzeniu układów klatkowych jednego lub dwóch reaktywnych ugrupowań Si-C≡CH. Badania prowadzone były dwutorowo. Jedna droga prowadząca do pożądaných produktów opiera się na sekwencji reakcji kondensacji, hydrolizy (a, b), ponownej kondensacji, a w następnym etapie chlorowania wiązania Si-H za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) oraz finalnie substytucji reaktywnego atomu Cl odczynnikami Grignarda. Proces ten można prowadzić wg. procedury *one-pot*, tj. bez konieczności izolacji produktów pośrednich. Jednocześnie opracowano także metodykę z użyciem chloroetynyldimetylosilanu, tj. CMe₂SiC≡CH. Sekwencja reakcji z tym odczynnikiem jest krótsza i prowadzi także do wydajnego otrzymania pożądaných związków **T_8 -OSiCCH** (wydajność 88 – 97%) i **DDSQ-2OSiCCH** (91%), ale konieczne jest wykonanie uprzednio syntezy komercyjnie niedostępnego chloroetynyldimetylosilanu. W ramach prowadzonych badań nad układami DDSQ wykorzystano doświadczenia z prac z chlorosilanami, które posłużyły opracowaniu efektywnej i selektywnej metody otrzymywania dwufunkcyjnych silseskwioksanów typu DDSQ z reaktywnymi wiązaniami Si-HC=CH₂ (**DDSQ-2SiVi**) i Si-H (**DDSQ-2SiH**). Schematycznie zostało to przedstawione na Rys. 6. [38, 39]. Wszystkie związki zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo, a w przypadku związku **DDSQ-2SiH** (Rys. 7.), jego strukturę potwierdzono analizą rentgenostrukturalną (XRD).



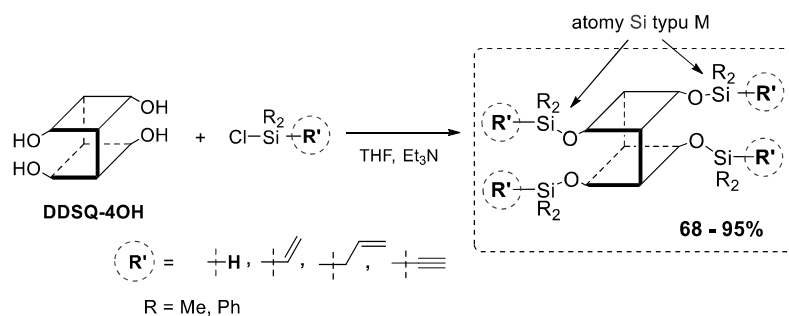
Rysunek 6. Ścieżka syntezy służąca otrzymaniu difunkcyjnego silseskwioksanu DDSQ
 Figure 6. Synthetic route leading to difunctional DDSQ silsesquioxanes

W ramach prowadzonych badań potwierdzono możliwość tworzenia dwóch izomerów geometrycznych układów pochodnych **DDSQ-2Si** [40, 41]. W strukturze tych związków możliwe są dwa typy ułożenia geometrycznego grup przy atomie Si typu D, co w efekcie prowadzi do otrzymania związków, których otoczenie chemiczne atomów Si nie jest równocenne (Rys. 6.). Dzięki analizie widm ^{29}Si NMR możliwa jest ich identyfikacja. Związki odpowiednio oznaczono jako izomery *cis*- i *trans*-, co jest związane z wzajemnie różnym położeniem grup reaktywnych **R'** w stosunku do siebie i względem rdzenia DDSQ. Okazuje się, że związki te nieznacznie różnią się rozpuszczalnością w określonych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności, np. MeOH i heksan (bardzo słabo rozpuszczalny), DCM, THF czy toluen (bardzo dobrze rozpuszczalny). Odpowiedni ich dobór umożliwia ich rozdział, co miało miejsce w przypadku układu **DDSQ-2SiH**. Pozwoliło to na selektywne uzyskanie izomeru *trans*- tego związku, co potwierdziła analiza rentgenostrukturalna XRD (Rys. 7.) [39].



Rysunek 7. Widok struktury krystalicznej cząsteczki **DDSQ-2SiH** (nr CCDC-1481315)
 Figure 7. A perspective view of the crystal structure of **DDSQ-2SiH** molecule (nr CCDC-1481315)

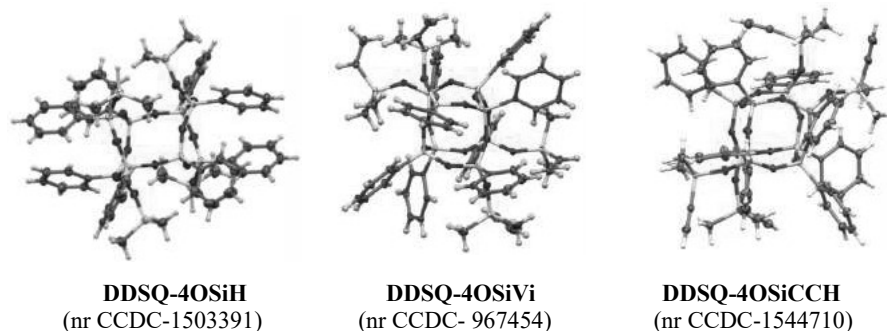
W następnym kroku podjęto badania nad procesami kondensacji hydrolytycznej tetrasilanolu DDSQ (**DDSQ-4OH**) z odpowiednimi funkcyjnymi monochlorosilanami. W efekcie uzyskano interesujące wyniki, które doprowadziły do opracowania procedur otrzymywania szeregu nowych, tetrafunkcyjnych silseskwioxanów DDSQ typu M_4T_8 z różnymi grupami reaktywnymi zakotwiczonymi na czterech atomach Si typu M, tj. Si-H, Si-HC=CH₂, Si-CH₂CH=CH₂, Si-C≡CH (Rys. 8.) [42].



Rysunek 8. Schematyczne przedstawienie procedury syntezy pochodnych **DDSQ-4OSiR'**

Figure 8. Schematic depiction of the synthetic procedure leading to **DDSQ-4OSiR'**

Otrzymane związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a dla trzech z nich udało się rozwiązać struktury krystalograficzne (Rys. 9.).



Rysunek 9. Widok struktur krystalicznych cząsteczek **DDSQ-4OSiH**, **DDSQ-4OSiVi**, **DDSQ-4OSiCCH**

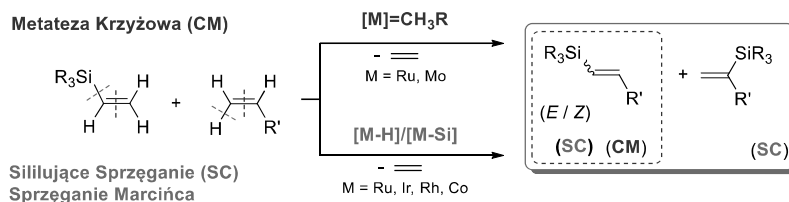
Figure 9. A perspective view of the crystal structures of **DDSQ-4OSiH**, **DDSQ-4OSiVi**, **DDSQ-4OSiCCH**

2.2. METODY KATALITYCZNE

Tematyka badań realizowanych w ostatnich trzech dekadach w obszarze chemii krzemoorganicznej, wskazuje na zdecydowany wzrost znaczenia procesów

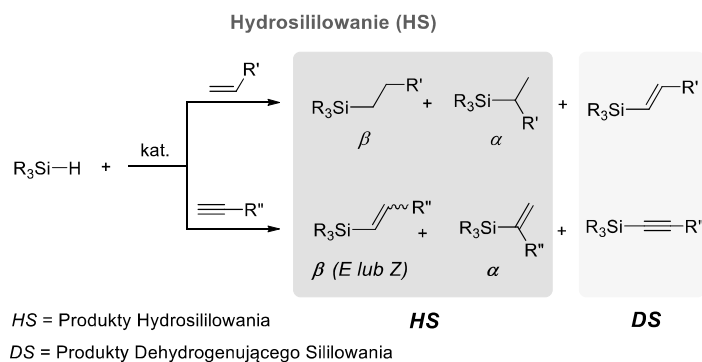
katalitycznych w syntezie związków metaloorganicznych pierwiastków bloku p, a w szczególności związków krzemu. Reaktywność wiązania metal przejściowy (TM) – pierwiastek bloku p (TM–E) jest często kluczowym aspektem, decydującym o kinetyce, a także selektywności (regio- i stereo-) katalitycznych transformacji tych związków. Procesy katalityczne pozwalają na selektywną i wydajną syntezę szerokiej gamy molekularnych i makromolekularnych związków metaloorganicznych, których w konwencjonalny sposób nie można otrzymać (lub tworzą się z niewielką wydajnością). Wiodącą rolę wśród tych procesów zajmują reakcje zachodzące w obecności związków, które zawierają lub tworzą *in situ* wiązania TM–H i TM–E. To m.in. procesy hydrometalacji czy sprzęgania. Do grupy związków metaloorganicznych, zaliczane są także funkcjonalizowane silseskwioksany, których badania dotyczą opracowywania nowych szlaków syntetycznych, bazujących na procesach katalitycznych. W rezultacie otrzymywane są nowe układy o zadanych właściwościach i w następstwie potencjalnym zastosowaniu. Badania katalityczne zmierzające ku opracowywaniu nowych metod syntez związków krzemoorganicznych (w tym silseskwioksanów) są w kręgu zainteresowań Poznańskiej grupy krzemoorganików. Obejmują one w szczególności procesy takie jak hydrosililowanie, sililujące sprzęganie czy metateza.

Reakcja sililującego sprzęgania, znana także pod nazwą sprzęgania Marcińca, (Silylative Coupling = **SC**), została odkryta w grupie badawczej Prof. Marcińca w latach 80-tych XX wieku i nadal jest fundamentalnym procesem w chemii związków krzemu (ale także germanu i boru), prowadzącą do syntezy nienasyconych połączeń krzemoorganicznych (metaloido-organicznych) [43]. Obejmuje ona aktywację wiązania węgiel - wodór przy α i β atomie węgla grupy -HC=CH_2 oraz wiązania węgiel-krzem $\text{C}_{\text{winył}}\text{-Si}$ w cząsteczce Si-HC=CH_2 , z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu (mechanizm insercji-eliminacji) [44–46]. Komplementarnym procesem, który również jest rozwijany w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, jest metateza krzyżowa (Cross – Metathesis = **CM**). O jej istocie i uznanej uniwersalności, a także powszechnej aplikacji w syntezie organicznej i metaloorganicznej świadczyć może uhonorowanie jej Twórców Nagrodą Nobla w roku 2005 [47]. Obie reakcje są efektywne, a także stereo- i regioselektywne w kierunku nienasyconych, funkcjonalizowanych pochodnych krzemoorganicznych. W przypadku metatezy krzyżowej głównymi produktami są 1,2-podstawione alkeny, a w sililującym sprzęganiu można regioselektywnie otrzymać izomeryczne 1,1-dipodstawione sililoalkeny, co przedstawiono na Rys. 10.



Rysunek 10. Ogólne schematy procesu sililującego sprzężania i metatezy krzyżowej
Figure 10. General routes for silylative coupling and cross-metathesis

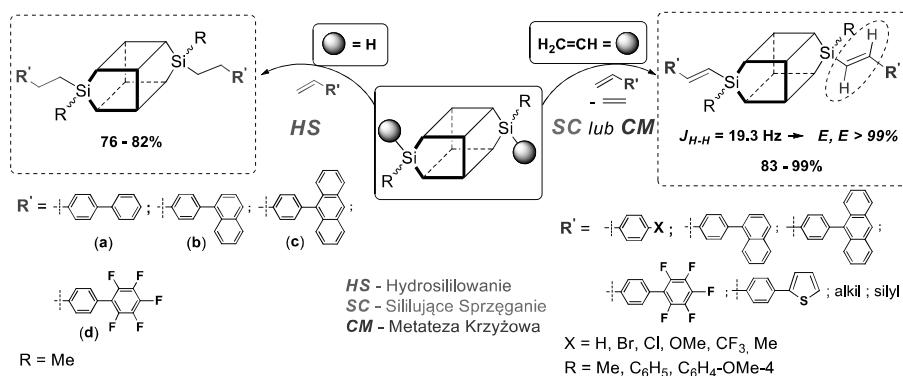
Innym procesem, który w chemii związków krzemu ma wiodące znaczenie, to reakcja hydrosililowania (Hydrosilylation = **HS**), będąca kluczowym narzędziem w przemysłowej syntezie układów krzemoorganicznych [48, 49]. To katalityczny proces addycji wiązania Si-H do wiązania wielokrotnego, głównie węgiel-węgiel (C=C i C≡C) i węgiel-heteroatom (C=O, C=N), ale także heteroatom-heteroatom (N=N, N=O). Reakcja ta prowadzona jest w obecności kompleksów metali przejściowych, m.in. platyny (Karstedt=[Pt₂(dvds)₃]), niklu, rodu czy irydu, w postaci homo- i heterogenicznej, ale także z udziałem kwasów Lewisa, np. AlCl₃. W rezultacie, zależnie od stosowanego katalizatora i warunków reakcji, otrzymywane są nasycone lub nienasycone układy krzemoorganiczne (o budowie molekularnej, jak i makromolekularnej (Rys. 11.) [50].



Rysunek 11. Ogólny schemat procesu hydrosililowania
Figure 11. General path for hydrosilylation reaction

W świetle pojawiających się publikacji i patentów związanych z wykorzystaniem powyższych typów przemian katalitycznych w syntezie krzemoorganicznej, postanowiono zweryfikować ich potencjał w chemii silseskwioksanów, a szczególnie układów DDSQ. Reaktywność pochodnych silseskwioksanu DDSQ z dwiema funkcyjnymi grupami Si-HC=CH₂ (**DDSQ-**

2SiVi) została testowana w procesach sililującego sprzęgania (**SC**) i metatezy (**CM**) z olefinami. W rezultacie prowadzonych badań opracowano warunki umożliwiające efektywne przeprowadzenie obu procesów, tj. sililującego sprzęgania, który katalizowany jest kompleksem rutenu $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ z CuCl jako kokatalizatorem oraz metatezy krzyżowej z udziałem katalizatora Grubbs'a I generacji $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ (Rys. 12.) [38, 51]. Optymalizacja ww. procesów pozwoliła na opracowanie stereoselektywnej procedury syntez (*E*)-dialkenylopodstawionych silseskwioksanów typu DDSQ, w których jedynym produktem ubocznym jest etylen. W przypadku reakcji metatezy, ze względu na brak reaktywności winylosilanów z podstawnikami Me przy atomie krzemu, stosowano pochodne DDSQ z podstawnikami $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4}$ [38, 51]. Jako olefiny w badaniach wykorzystano całą gamę związków od alkenów alifatycznych, układów sililowych po podstawione styreny. Z aplikacyjnego punktu widzenia, pochodne *p*-bromo-styrylowe mogą być wykorzystane w dalszych modyfikacjach, np. w reakcji sprzęgania Heck'a. Zaletą opracowanej metodologii jest, oprócz dostępności reagentów, tolerancja na różnorodne grupy funkcyjne (zarówno elektronodonorowe, jak i elektroakceptorowe), wysoka wydajność otrzymywanych produktów (83 – 99%), ale przede wszystkim stereoselektywność reakcji, w której generowane są wiązania etenyłowe ($\text{Si-HC}=\text{CH-R}^1$; *E*, *E* >99%).

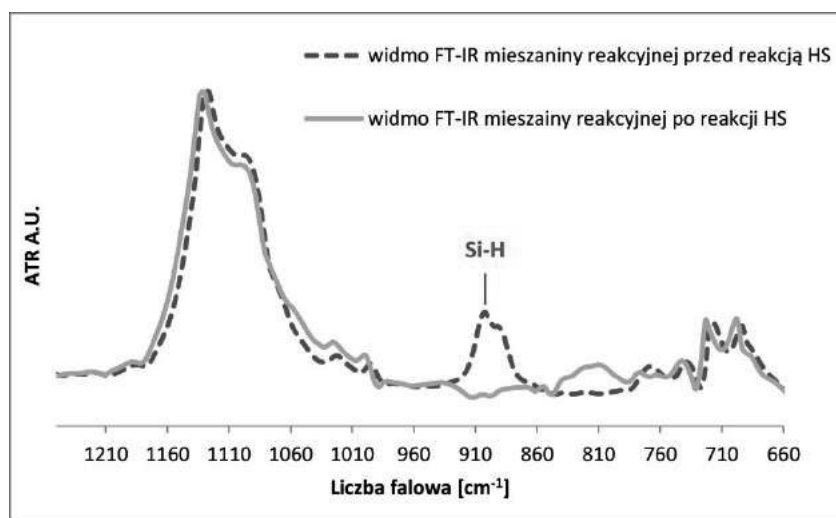


Rysunek 12. Schemat otrzymywania difunkcjonalizowanych silseskwioksanów DDSQ o budowie molekularnej w procesach HS, SC i CM

Figure 12. Synthetic path for molecular difunctionalized DDSQ silsesquioxanes via HS, SC and CM

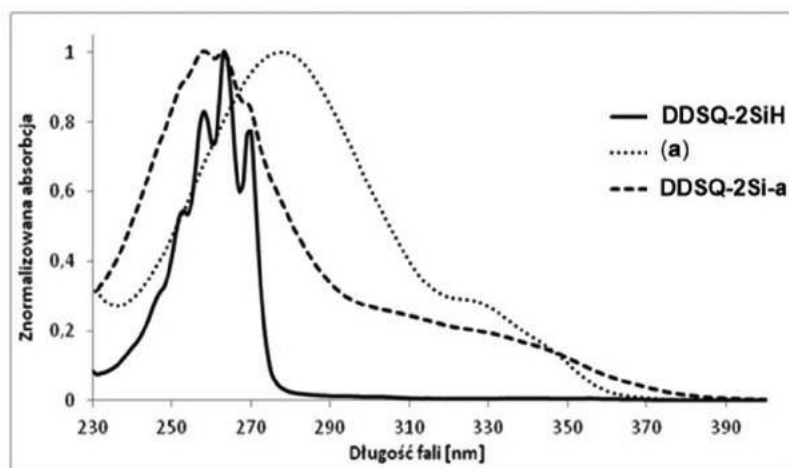
W kolejnych badaniach dwufunkcyjnej pochodnej DDSQ, zweryfikowano reaktywność układu **DDSQ-2SiH** w procesie hydrosililowania podstawionych styrenów (Rys. 12.) [39]. Reakcję hydrosililowania prowadzono w obecności katalizatora Karstedt'a ($[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$), który obok katalizatora Speier'a ($[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$),

jest związkiem powszechnie stosowanym, również w skali przemysłowej [49]. Interesującym aspektem prowadzonych badań było wykorzystanie techniki FT-IR *in situ*, umożliwiającej określenie realnego czasu trwania reakcji poprzez obserwację zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H, które obserwowane są na widmach mieszaniny reakcyjnej przy 900 cm^{-1} (Rys. 13.).



Rysunek 13. Porównanie widm FT-IR mieszaniny 4-(naftylo)-styrenu i **DDSQ-2SiH** przed i po reakcji HS
 Figure 13. Comparison of FT-IR spectra of a starting and post reaction mixtures of the HS of 4-(1-naphthyl)-styrene and **DDSQ-2SiH**

W rezultacie prowadzonych badań zoptymalizowano warunki procesu, umożliwiając tym samym opracowanie dogodnej metodyki syntezy diarylowych pochodnych silseskwioksanu DDSQ, które od rdzenia są oddzielone mostkiem etylowym. Otrzymane produkty zostały scharakteryzowane pod kątem ich właściwości termicznych (TGA) a także spektroskopowych (UV-Vis). Analiza termogravimetryczna przeprowadzona w azocie potwierdziła wysoką stabilność termiczną otrzymanych pochodnych w postaci wysokich wartości temperatur 5 i 10% ubytku masy. Uzyskano następujące wyniki dla produktów hydrosililowania: **DDSQ-2Si-a** $T_d^{5\%} = 408^\circ\text{C}$ i $T_d^{10\%} = 440^\circ\text{C}$, **DDSQ-2Si-b** $T_d^{5\%} = 388^\circ\text{C}$ i $T_d^{10\%} = 433^\circ\text{C}$, **DDSQ-2Si-c** $T_d^{5\%} = 422^\circ\text{C}$ i $T_d^{10\%} = 472^\circ\text{C}$, **DDSQ-2Si-d** $T_d^{5\%} = 414^\circ\text{C}$ i $T_d^{10\%} = 473^\circ\text{C}$. Natomiast analiza UV-Vis pozwoliła na wykazanie interesujących przesunięć hipsochromowych maximum długości fal absorpcji produktów w porównaniu z wyjściowymi reagentami (przykładowe widmo dla 4-(naftylo)-styrenu (olefina **b**), **DDSQ-2SiH** i produktu hydrosililowania **DDSQ-2Si-b** przedstawiono na Rys. 14.).

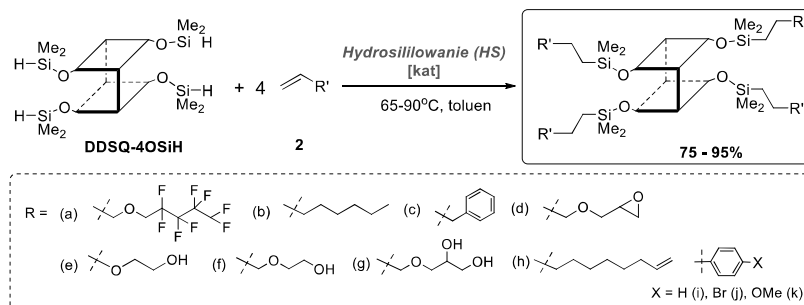


Rysunek 14. Znormalizowane widmo absorpcji UV-Vis dla roztworów **DDSQ-2SiH**, olefiny **b** and **DDSQ-2Si-b** w CHCl_3

Figure 14. Normalized UV-Vis absorption spectra of **DDSQ-2SiH**, olefin **b** and **DDSQ-2Si-b** in CHCl_3 solution

Rezultaty te mogą wskazywać na zaangażowanie rdzenia Si-O-Si w generowanie stanów wzbudzonych, co zostało odnotowane przez Laine'a i współpracowników dla oktapodstawionych silseskwioksanów typu T_8 , a także DDSQ z podstawnikami arenowymi [24, 52]. Właściwości fotofizyczne, jak i termiczne, otrzymanych układów mogą sugerować potencjalną aplikację w materiałach o charakterze fotoluminescencyjnym.

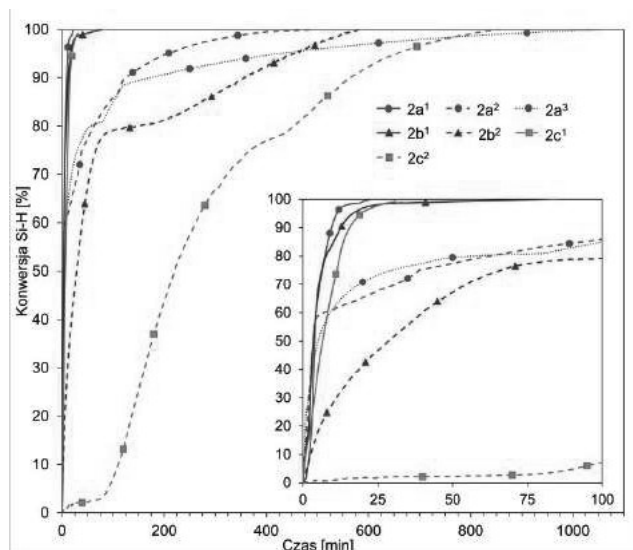
Badania w zakresie otrzymywania tetrawodoropodstawionego silseskwioksanu DDSQ (**DDSQ-4OSiH**) [42] o budowie otwartej typu M_4T_8 zostały rozszerzone w aspekcie jego modyfikacji na drodze hydrosililowania (**HS**). Celem wyselekcjonowania najbardziej optymalnego układu katalitycznego, weryfikacji poddano szereg katalizatorów znanych z aktywności w procesie hydrosililowania, m.in. $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$, $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$, $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh})_3]$, a także $[\text{Pt}(\text{IPr}^*)(\text{dvds})]$ ($\text{IPr}^* = 1,3\text{-bis}\{2,6\text{-bis}(\text{difenylometylo})\text{-4-metylofenylo}\}\text{-imidazol-2-yliden}$), kompleks z ligandem *N*-heterokarbenowym, opracowany przez Patrycję Żak i współpracowników (Rys. 15.) [53].



Rysunek 15. Schemat wykorzystania tetrahydrofunkcyjowanego silseskwioxanu DDSQ (**DDSQ-4OSiH**) w reakcji hydrosylilowania z olefinami

Figure 15. Synthetic path the use of tetrahydrofunctionalized DDSQ (**DDSQ-4OSiH**) in hydrosilylation with olefins

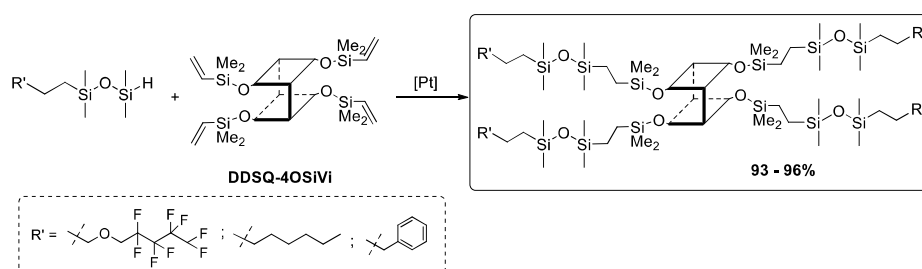
Zakres realizowanych prac pozwolił na optymalizację procesu i wybór katalizatora - kompleksu Karstedt'a ($[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$), który wykazywał największą aktywność i selektywność w kierunku otrzymywania produktu β -podstawienia. Realny czas całkowitej (>99%) konwersji wiązania Si-H (który był monitorowany z użyciem techniki FT-IR *in situ*) wynosił od 23 minut do 4 godzin i pozwolił na efektywne i selektywne otrzymanie szeregu tetrapodstawionych pochodnych układu otwartego DDSQ (M_4T_8) (Rys. 16.).



Rysunek 16. Wykresy kinetyczne procesu HS olefin **2a-c** z **DDSQ-4OSiH** katalizowane przez $^1[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (10^{-4}), $^2[\text{Pt}(\text{IPr}^*)(\text{dvds})]$ (10^{-4}), $^3[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (10^{-5}) oznaczone metodą FT-IR *in situ*

Figure 16. Kinetic plots for the HS of **2a-c** with **DDSQ-4OSiH** catalyzed by $^1[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (10^{-4}), $^2[\text{Pt}(\text{IPr}^*)(\text{dvds})]$ (10^{-4}), $^3[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (10^{-5}) and determined by *in situ* FT-IR

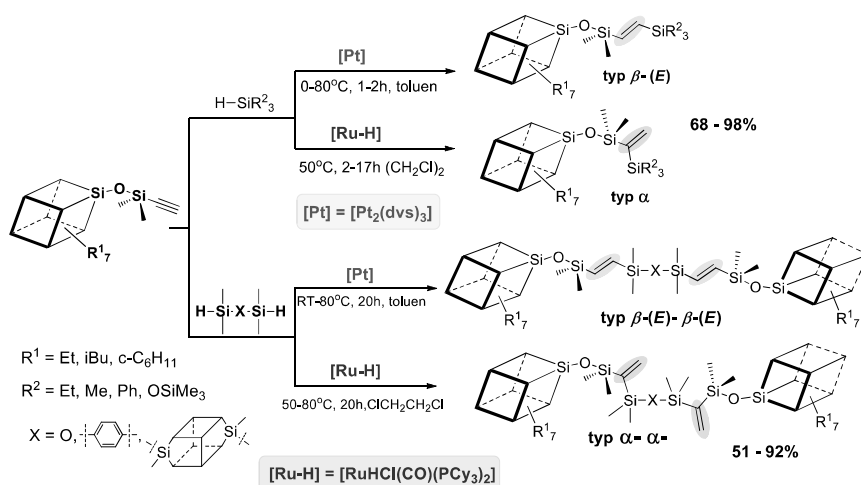
Jedynie w przypadku styrenów, proces zachodził z ponad 70% selektywnością otrzymywania produktu β -w stosunku do α -podstawienia, co było spowodowane wpływem elektronowym pierścienia fenyłowego. Przeprowadzone badania zachęciły nas do weryfikacji wpływu rozmieszczenia wiązania Si-H / Si-HC=CH₂ na reaktywność tych związków. Zrealizowano to z użyciem tetrawinylopodstawionej pochodnej DDSQ i kilku silanów (niesymetrycznych disiloksanów) [54] i zastosowaniem dwu kompleksów platyny, o najwyższej aktywności w przypadku **DDSQ-4OSiH**, tj. [Pt₂(dvds)₃] i [Pt(IPr*)(dvds)] (Rys. 17.) [53]. Uzyskano bardzo interesujące rezultaty, dowodzące komplementarności usytuowania wiązań Si-H w czynniku hydrosililującym, a przeprowadzone testy pozwoliły na opracowanie wydajnej metody otrzymywania tetrapodstawionych silseskwioksanów typu DDSQ.



Rysunek 17. Schemat wykorzystania tetrawinylopodstawionego silseskwioksanu DDSQ (**DDSQ-4OSiVi**) w reakcji hydrosililowania z silanami

Figure 17. Synthetic path the use of tetra-vinylfunctionalized DDSQ (**DDSQ-4OViH**) in hydrosilylation with olefins

W kolejnym etapie badań postanowiono zweryfikować reaktywność katalityczną ugrupowania etynylosiloksyłowego, które jest przyłączone do rdzenia typu T₈ w procesie hydrosililowania wodorosilanami (Rys. 18.) [55]. Przeprowadzono serię badań i optymalizację procesu, która dotyczyła m.in. doboru odpowiedniego katalizatora ([Pt₂(dvds)₃], [{Rh(cod)(OSiMe₃)₂]₂], [{RhCl(cod)}₂], [RhCl(PPh₃)₃], [Fe(CO)₃(dvds)], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]) i jego stężenia, wykorzystania różnych silanów (wpływ efektów elektronowych i sterycznych grup R²), stechiometrii reagentów, a także temperatury i czasu jego prowadzenia. W toku prac wykazano, że najwyższą aktywnością katalityczną, ale i selektywnością, charakteryzowały się: [Pt₂(dvds)₃] oraz [RuHCl(CO)(PCy₃)₂]. Interesującą obserwacją był fakt, że każdy z układów katalitycznych charakteryzował się odmienną regio- i stereoselektywnością formowania izomerycznego produktu typu β lub α .



Rysunek 18. Schemat hydrosylilowania etynylosiloksyodstawionego T₈ POSS silanami i diwodnorodstawionymi związkami krzemu

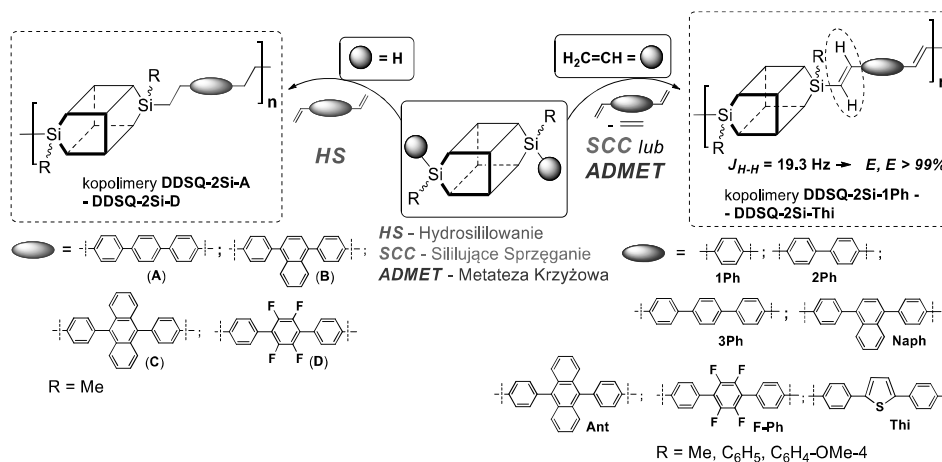
Figure 18. Synthetic path for the hydrosilylation of ethynylsiloxysubstituted T₈ POSS with silanes and dihydro-substituted organosilicon compounds

Efekt ten można wyjaśnić na podstawie różnic w mechanizmie procesu i możliwym, kierującym wpływie grupy -OSiMe₂- przy wiązaniu -C≡CH, tj. prawdopodobną koordynacją atomu tlenu do atomu rutenu [56, 57]. Wyniki badań pozwoliły opracować selektywną i wydajną metodę syntezy β-(E) i α-alkenylosilanów zakotwiczonych na rdzeniu silseskwioksanu typu T₈ oraz struktur, w których fragment diorganopodstawionego związku krzemu łączy dwa rdzenie w jeden układ.

3. OTRZYMYWANIE MAKROMOLEKULARNYCH ORGANICZNO-NIEORGANICZNYCH UKŁADÓW Z WYKORZYSTANIEM SILSESKWIOKSANÓW TYPU DOUBLE-DECKER

Jak zaznaczono w poprzednim rozdziale, drugim kierunkiem rozwoju i aplikacji silseskwioksanów typu double-decker jest chemia układów kopolimerowych, w których jednostka DDSQ stanowi fragment wbudowany w łańcuch główny polimeru. Procesy na drodze których prowadzone są wspomniane powyżej syntezy obejmują m.in. reakcje polikondensacji, poliaddycji, substytucji nukleofilowej czy hydrosylilowania [5, 58–64]. Otrzymane w rezultacie polimery hybrydowe charakteryzują się lepszymi właściwościami termicznymi czy mechanicznymi (wyższe wartości $T_d^{5\%}$ i $T_d^{10\%}$ a także twardości czy modułu Younga [10, 11]) w odniesieniu do ich organicznych analogów. Jest to efektem wbudowania tego silseskwioksanu w łańcuch polimeru, a nie jak w przypadku

silseskwioksanów typu T_8 , jako grupa wisząca lub terminalna łańcucha polimerowego. Literatura dotycząca przemian katalitycznych syntez polimerów krzemooorganicznych wprowadza pojęcie kopolikondensacji, dla sililującego sprzęgania (Silylative Coupling Copolycondensation = **SCC**) oraz metatezy krzyżowej dienów acyklicznych (Acyclic Diene METathesis = **ADMET**) [65]. W związku z powyższym postanowiono zweryfikować reaktywność zarówno pochodnej **DDSQ-2SiH** i **DDSQ-2SiVi** w procesie hydrosililowania i sililującego sprzęgania/metatezy krzyżowej. W przypadku **DDSQ-2SiVi** przeprowadzono testy z wybraną grupą dienów ze sprzężonymi wiązaniami π (Rys. 16.) [38, 51, 66]. Brak reaktywności pochodnej **DDSQ-2SiVi** z grupą interną $R = Me$ w reakcji **ADMET**, umożliwił wykorzystanie tej pochodnej w procesie kopolikondensacji **SCC**, pochodna $R = Ph$ została użyta wykorzystana w modyfikacji na drodze **ADMET**. Przeprowadzono badania z szeregiem dienów arylowych a także pochodnych styrylowych ze sprzężonymi wiązaniami π (i heteroatomami F, S), co pozwoliło na otrzymanie kopolimerycznego produktu z wbudowanym rdzeniem DDSQ w łańcuch główny polimeru, z jednoczesnym zachowaniem fragmentów silileno-etyleno-arylenowych o geometrii wiązania podwójnego *E* ($J_{H-H} = 19,2$ Hz).



Rysunek 19. Schemat otrzymywania kopolimerów silseskwioksanów DDSQ w procesach HS, SCC i ADMET

Figure 19. Synthetic path for copolymeric DDSQ-based systems via HS, SCC and ADMET

Otrzymane materiały scharakteryzowano spektroskopowo oraz za pomocą chromatografii żelowej (GPC), dzięki której wyznaczono stopień polimeryzacji w zakresie $n = 3$ do 10 (Tab. 1). Uzyskane wyniki były uzależnione od reagentów,

czyli struktury zastosowanego dienu (m.in. ilości pierścieni fenylowych), typu reakcji a także czasu jej prowadzenia.

Tabela 1. Masy molekularne i współczynniki PDI i DP_n kopolimerów **DDSQ-2Si**- wyznaczone na podstawie analizy GPC

Table 1. Molecular weights, PDI and DP_n of **DDSQ-2Si**- cooligomers based on GPC measurements

Skrót kopolimeru DDSQ-2Si - (metoda syntezy)	M_n [$g \times mol^{-1}$]	M_w [$g \times mol^{-1}$]	PDI	DP_n
A (HS)	4200	6300	1.48	3
B (HS)	7400	11800	1.60	5
C (HS)	7800	14100	1.85	3
D (HS)	4600	8400	1.84	3
1Ph (SCC)	11000	20300	1.9	8
1Ph (ADMET)	10700	17900	1.6	7
2Ph (SCC)	10400	17800	1.7	7
2Ph (ADMET)	13200	29900	2.3	9
3Ph (SCC)	10200	18200	1.8	7
Naph (SCC)	5200	7300	1.40	3
Naph (ADMET)	9100	13600	1.49	5
Ant (SCC)	6000	8900	1.48	4
Ant (ADMET)	13000	29200	2.24	8
F-Ph (SCC)	5400	6000	1.11	3
F-Ph (ADMET)	18300	46100	2.52	10
Thi (SCC)	5200	11000	2.12	3

PDI = M_w/M_n ; DP_n = średnia wartość stopnia polimeryzacji

Układy, które zostały wyizolowane, scharakteryzowano także pod względem stabilności termicznej, a analiza TGA w N_2 wykazała ich wysoką odporność termiczną (do ok. $575^\circ C$ $T_d^{10\%}$). Wyznaczone wartości temperatur 5 i 10% ubytku były 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 $T_d^{10\%}(N_2)$ (Tab. 2.).

Wykonano także pomiary kąta zwilżenia (WCA) powłok przygotowanych na płytkach stalowych, których uzyskane wartości w zakresie $96-104^\circ$ klasyfikują te układy jako materiały o charakterze hydrofobowym. Wybrane próbki analizowano także za pomocą techniki nanoindentacji, która pozwoliła na wyznaczenie modułu Young'a 1,81 do 2,72 GPa (Tab. 3.).

Tabela 2. Termiczne właściwości kooligomerów (pomiar w N₂)Table 2. Thermal properties of cooligomers (measurements in N₂)

Skrót kopolimeru DDSQ-2Si- (metoda syntezy)	Temp. ubytku masy [°C]		Pozostałość w 1000°C [%]
	5%	10%	
A (HS)	417	479	67*
B (HS)	507	533	77*
C (HS)	475	518	58*
D (HS)	477	503	69*
1Ph (SCC)	361	460	70
1Ph (ADMET)	470	546	74
2Ph (SCC)	515	565	73
2Ph (ADMET)	486	541	68
3Ph (SCC)	484	546	73
Naph (SCC)	464	567	62
Naph (ADMET)	431	531	65
Ant (SCC)	512	575	58
Ant (ADMET)	467	553	62
F-Ph (SCC)	398	518	31
F-Ph (ADMET)	291	437	58
Thi (SCC)	314	403	58

*Pozostałość w 800°C [%]

Tabela 3. Wartości współczynnika Young'a dla próbek kopolimerów **DDSQ-2Si-**Table 3. Young modulus for the **DDSQ-2Si-** copolymer samples

Skrót kopolimeru DDSQ-2Si- (metoda syntezy)	Moduł Young'a [GPa]
1Ph (SCC)	1.81 ± 0.09
2Ph (SCC)	2.16 ± 0.22
3Ph (SCC)	2.02 ± 0.18
1Ph (ADMET)	2.44 ± 0.21
2Ph (ADMET)	2.72 ± 0.20

Hydrosililowanie, było kolejnym procesem katalitycznym wykorzystanym do syntezy makromolekularnych połączeń z fragmentem DDSQ wbudowanym w łańcuch główny kopolimeru. w ramach realizowanych badań prowadzono weryfikację reaktywności układu **DDSQ-2SiH** z dwuwinylopodstawionymi pochodnymi styrenów (Rys. 19.) [39]. Zoptymalizowane warunki reakcji dla związków molekularnych, opisane w poprzednim rozdziale, zostały zaadoptowane do syntezy układów makromolekularnych. Reakcje prowadzone były z wykorzystaniem katalizatora Karstedt'a, a optymalizacja procesu umożliwiła całkowitą konwersję substratu **DDSQ-2SiH**. Postęp przebiegu reakcji był analizowany za pomocą techniki FT-IR *in situ*, która pozwoliła oszacować realny czas jego trwania (17-28 godz.), na podstawie zaniku pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-H ($\nu=900\text{ cm}^{-1}$ - procedura analogiczna do opracowanej na układów molekularnych). Uzyskane w ramach prowadzonych badań kopolimery zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a analiza GPC wskazała na otrzymanie połączeń oligomerycznych – stopień polimeryzacji rzędu $n = 3-5$ (Tab. 1).

Jednocześnie przeprowadzono badania ich stabilności termicznej, a wykonana analiza TGA sugeruje ($T_d^{5\%} = 417-507^\circ\text{C}$, $T_d^{10\%} = 479-533^\circ\text{C}$), że obecność mostka etylowego między grupą aryłową a fragmentem rdzenia DDSQ nie wpływa znacząco na odporność termiczną uzyskanych materiałów (w porównaniu z ich analogami alkenyłowymi) (Tab. 2). Dodatkowo, wykonano analizę właściwości absorpcyjnych w zestawieniu z ich analogami molekularnymi, a uzyskane rezultaty są zbieżne. W efekcie prowadzonych prac opracowano metodykę wydajnej syntezy makromolekularnych połączeń arylo-etylowych z fragmentem DDSQ wbudowanym w łańcuch kopolimeru.

UWAGI KOŃCOWE

Badania opisane w niniejszej pracy stanowią zestawienie wyników uzyskanych w ramach rozprawy habilitacyjnej autorki, uzupełnionej o aktualne rezultaty prac. Przytoczone rezultaty wpisują się w trendy nowoczesnej syntezy metaloorganicznej, a szczególnie jej wąskiej specjalizacji jaką jest chemia silseskwioxanów. Ich efekt, to opracowanie oryginalnych strategii syntetycznych, które wykorzystują układy krzemooorganiczne, jakimi są silseskwioxany typu T_8 oraz DDSQ w otrzymywaniu molekularnych, funkcyjnych pochodnych. Dwufunkcyjne pochodne DDSQ mogą być prekursorami analogicznych układów makromolekularnych, o charakterze hybrydowym. Wykorzystanie przedstawionych silseskwioxanów, tj. $T_8\text{-OSiC}\equiv\text{CH}$, DDSQ-2SiH , DDSQ-2SiVi czy DDSQ-4OSiH jako substratów do dalszych przekształceń, znacznie rozszerza ich możliwości aplikacyjne. Szczególnie w odniesieniu do wykorzystania procesów katalitycznych, m.in. sililującego sprzęgania, metatezy czy hydrosililowania, jako sposobów ich modyfikacji. To aspekt, który wpływa na poszerzenie wiedzy w temacie metodologii funkcjonalizacji silseskwioxanów powyższych typów oraz ich użycia w otrzymywaniu materiałów hybrydowych o unikalnej architekturze i interesujących właściwościach fizycznych, jako wysoce specjalistycznych układów tzw. „*fine-chemicals*”.

PODZIĘKOWANIE

Beata Dudziec dziękuje za wsparcie otrzymane w ramach grantu finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki: OPUS 12 - UMO 2016/23/B/ST5/00201.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2081.
- [2] F. Dong, L. Lu, C.S. Ha, *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, **220**, 1800324.
- [3] D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 356.
- [4] Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida and K. Ohguma, US 2004/0249103 A1.
- [5] B. Dudziec, B. Marciniak, *Curr. Org. Chem.*, 2017, **21**, 2794.
- [6] M. Laird, A. Van Der Lee, D.G. Dumitrescu, C. Carcel, A. Ouali, J.R. Bartlett, M. Unno, M. Wong Chi Man, *Organometallics*, 2020, **39**, 1896.
- [7] B. Dudziec, P. Zak, B. Marciniak, *Polymers.*, 2019, **11**, 504.
- [8] C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer, 2011.
- [9] N. Ahmed, H. Fan, P. Dubois, X. Zhang, S. Fahad, T. Aziz, J. Wan, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 21577.
- [10] S. Wu, T. Hayakawa, M. a. Kakimoto, H. Oikawa, *Macromolecules*, 2008, **40**, 5698.
- [11] S. Wu, T. Hayakawa, R. Kikuchi, S.J. Grunzinger, M. Kakimoto, H. Oikawa, *Macromolecules*, 2007, **40**, 5698.
- [12] H. Zhou, Q. Ye, J. Xu, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 212.
- [13] Q. Ye, H. Zhou, J. Xu, *Chem. - An Asian J.*, 2016, **11**, 1322.
- [14] Y. Ye, D. Zhang, J. Li, T. Liu, J. Pu, H. Zhao, L. Wang, *Corros. Sci.*, 2019, **147**, 9.
- [15] L. Li, B. Li, J. Dong, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 13677.
- [16] H.-L. Chen, X.-N. Jiao, J.-T. Zhou, *Funct. Mater. Lett.*, 2017, **10**, 1730001.
- [17] P.P. Pescarmona, C. Aprile, S. Swaminathan, *Silsesquioxanes and Their Use as Precursors for Catalysts and as Model Compounds*, Elsevier B.V., 2013.
- [18] 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.
- [19] L. John, *Mater. Sci. Eng. C*, 2018, **88**, 172.
- [20] M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak, *Synthesis*, 2009, **20**, 2019.
- [21] Y. Du, H. Liu, *Dalt. Trans.*, 2020, **49**, 5396.
- [22] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 9337.
- [23] J. Kaźmierczak, G. Hreczycho, *Dalt. Trans.*, 2019, **48**, 6341.
- [24] J. Guan, J.J.R. Arias, K. Tomobe, R. Ansari, M. de F.V. Marques, A. Rebane, S. Mahub, J.C. Furgal, N. Yodsinn, S. Jungsuttiwong, D. Hashemi, J. Kieffer, R.M. Laine, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, **2**, 3894.
- [25] M. Walczak, R. Januszewski, M. Dutkiewicz, A. Franczyk, B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 18141.
- [26] P. Żak, M. Bolt, M. Grzelak, K. Rachuta, B. Dudziec, R. Januszewski, B. Marciniak, B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 7659.
- [27] M. Grzelak, D. Frąckowiak, R. Januszewski, B. Marciniak, *Dalt. Trans.*, 2020, **49**, 5055.
- [28] S. Schäfer, G. Kickelbick, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 221.
- [29] V. Ervithayasuporn, K. Kwanplod, J. Boonmak, S. Youngme, P. Sangtrirutnugul, *J. Catal.*, 2015, **332**, 62.
- [30] S. Lu, F. Luo, X. Duan, C. Jia, Y. Han, H. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 1.
- [31] J.H. Jung, J.C. Furgal, T. Goodson, T. Mizumo, M. Schwartz, K. Chou, R.M. Laine, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1883.
- [32] C.M. Brick, Y. Ouchi, Y. Chujo, R.M. Laine, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4661.
- [33] M.Z. Asuncion, M.F. Roll, R.M. Laine, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8047.
- [34] H. Araki, K. Naka, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2012, **50**, 4170.

- [35] J. Kaźmierczak, K. Kuciński, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1201.
- [36] M.A. Brook, *Chem. - A Eur. J.*, 2018, **24**, 8458.
- [37] B. Dudziec, M. Rzonsowska, B. Marciniak, D. Brząkałski, B. Woźniak, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 13201.
- [38] P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 9387.
- [39] M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec, B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 3290.
- [40] B. Seurer, V. Vij, T. Haddad, J.M. Mabry, A. Lee, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9337.
- [41] B.W. Schoen, C.T. Lira, A. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 1483.
- [42] K. Miłuła, J. Duszczyk, D. Brząkałski, B. Dudziec, M. Kubicki, B. Marciniak, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10370.
- [43] P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Walkowiak, B. Marciniak, *Synlett*, 2007, 2061.
- [44] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics*, 1997, **16**, 4320.
- [45] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2003.
- [46] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, M. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, **3**, 703.
- [47] 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.
- [48] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Science+Business Media B.V., 2009.
- [49] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1440.
- [50] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943.
- [51] P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 10054.
- [52] R.M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick, M. Roll, R. Tamaki, M.Z. Asuncion, M. Neurock, J.-S. Filhol, C.-Y. Lee, J. Zhang, T. Goodson, M. Ronchi, M. Pizzotti, S.C. Rand, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3708.
- [53] J. Duszczyk, K. Miłuła, R. Januszewski, P. Żak, B. Dudziec, B. Marciniak, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 1086.
- [54] R. Januszewski, I. Kownacki, H. Maciejewski, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **846**, 263.
- [55] D. Brząkałski, M. Rzonsowska, B. Dudziec, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4267.
- [56] C. Menozzi, P.I. Dalko, J. Cossy, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10717.
- [57] C.S. Aricó, L.R. Cox, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 2558.
- [58] N. Liu, L. Li, L. Wang, S. Zheng, *Polymer (Guildf.)*, 2017, **109**, 254.
- [59] K. Wei, L. Wang, L. Li, S. Zheng, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 256.
- [60] D. Luo, Y. Yang, Y. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, B. Liu, *Nano-Micro Lett.*, 2017, **9**, 1.
- [61] Q. Jiang, W. Zhang, J. Hao, Y. Wei, J. Mu, Z. Jiang, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 11729.
- [62] Q.C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L.J. Xu, Z.N. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 121.
- [63] Y.T. Liao, Y.C. Lin, S.W. Kuo, *Macromolecules*, 2017, **50**, 5739.
- [64] M. Wang, H. Chi, K.S. Joshy, F. Wang, *Polymers*, 2019, **11**, 2098.
- [65] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Curr. Org. Chem.*, 2003, 691.
- [66] P. Żak, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2016, **54**, 1044.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 grudnia 2020 r.