

**POLIMERY ORAZ MAKROCZĄSTECZKI  
POSIADAJĄCE PODSTAWNIK  
PENTAFLUOROSULFANYLOWY, -SF<sub>5</sub>  
– SYNTEZA, STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI  
I ZASTOSOWANIE**

POLYMERS AND MACROMOLECULES CONTAINING  
PENTAFLUOROSULFANYL, -SF<sub>5</sub> SUBSTITUENT  
– SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES  
AND APPLICATION

**Joanna Wolska, Tomasz Siodła\*,  
Justyna Walkowiak-Kulikowska**

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
\*e-mail: [tsiodla@amu.edu.pl](mailto:tsiodla@amu.edu.pl)*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Charakterystyka podstawnika pentafluorosulfanylowego

1.1. Właściwości elektronowe

1.2. Budowa przestrzenna

1.3. Trwałość termiczna i hydrolityczna

1.4. Metody wprowadzania do struktur organicznych

2. Polimery i makrocząsteczki pentafluorosulfanylowe

2.1. Poliimidy

2.2. Poliakrylany

2.3. Polisiloksany

2.4. Polistyreny

2.5. Fluoropolimery alifatyczne

2.6. Politenotiofeny

2.7. Fulereny

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr Joanna Wolska** ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2014 roku. Pracę doktorską, wykonaną pod kierunkiem prof. zw. dr hab. Henryka Koroniaka oraz prof. UAM dr hab. Justyny Walkowiak-Kulikowskiej, obroniła w 2019 roku. Obecnie jest pracownikiem Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jej zainteresowania naukowe dotyczą fluoropolimerów – metod ich syntezy, charakterystyki fizykochemicznej, modyfikacji oraz możliwości zastosowania.



<https://orcid.org/0000-0002-6515-2027>

**Dr Tomasz Siodła** urodził się w Poznaniu, gdzie spędził szczęśliwe dzieciństwo. Studiował na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W roku 2013 obronił pracę doktorską realizowaną pod kierunkiem Prof. Henryka Koroniaka. Dzięki współpracy z Prof. Frederik'em Tielens'em z Collège de France, w roku 2015 wyjechał na staż do Paryża. W latach 2015-2017 odbył staż w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej pod kierunkiem Prof. Marii Ziólek. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych na Wydziale Chemii UAM. Współpracuje z grupą badawczą Profesora Tadeusza M. Krygowskiego z Uniwersytetu Warszawskiego opracowując kwantowo-chemiczne modele efektu podstawnikowego. W kręgu jego zainteresowań znajduje się obecnie m.in. molekularne modelowanie wszelakie.



<https://orcid.org/0000-0003-3429-5321>

**Dr hab. Justyna Walkowiak-Kulikowska**, prof. uczelni jest pracownikiem Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę doktorską, realizowaną pod kierunkiem Profesora Henryka Koroniaka, obroniła w roku 2006. W latach 2008-2010 odbyła dwuletni staż podoktorski w ramach programu stypendialnego Marie Curie 7. PR, oparty na współpracy renomowanych ośrodków University of Oxford (Prof. Véronique Gouverneur) oraz ENSC de Montpellier (Dr. Bruno Ameduri), prowadząc badania mające na celu syntezę nowych materiałów fluoropolimerowych o potencjalnym zastosowaniu do tworzenia membran w ogniwach paliwowych. Po powrocie na uczelnię macierzystą (UAM) kontynuowała badania w tematyce związanej z tworzeniem nowych, funkcjonalnych fluoropolimerów, a w roku 2019 uzyskała stopień doktora habilitowanego. Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół opracowania syntezy monomerów fluoroorganicznych, sprawdzania ich reaktywność w warunkach polimeryzacji rodnikowej, tworzenia nowych fluoropolimerów oraz badania zarówno ich struktury, wprowadzania modyfikacji, jak i wpływu fluorowanych grup funkcyjnych na właściwości fizyczne i chemiczne.



<https://orcid.org/0000-0001-7398-5208>

### ABSTRACT

The pentafluorosulfanyl (-SF<sub>5</sub>) moiety is a lesser known and underutilized functional group that displays high electronegativity, chemical and thermal stability, and low surface energy, among other useful properties. As a substituent it is known for almost 60 years, however practical application of the unique -SF<sub>5</sub> group in various areas of chemistry has only recently picked up, mostly due to longstanding challenges associated with its synthetic accessibility. Most of the latest attention involving the use of -SF<sub>5</sub> has been in medicinal chemistry, but it has also started to feature much more frequently in functional materials design, especially in the area of optoelectronic materials. This review will describe polymers and macromolecules containing -SF<sub>5</sub> substituent which has been introduced mainly at the monomer stage.

Keywords: pentafluorosulfanyl substituent, functionalized polymers

Słowa kluczowe: podstawnik pentafluorosulfanylowy, funkcjonalizowane polimery

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

6FDA	– bezwodnik 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowy
AIBN	– azobis(izobutyronitryl)
Ar-SF <sub>5</sub>	– grupa pentafluorosulfanylobenzenowa
BPDA	– dibezwodnik 3,3',4,4'-difenylotetrakarboksylowy
BTDA	– dibezwodnik 3,3',4,4'-benzofenonetetrakarboksylowy
-CF <sub>3</sub>	– grupa trifluorometylowa
CH <sub>3</sub> CN	– acetonitryl
DASP	– 1,3-diamino-5-pentasulfanylobenzen
DCM	– chlorek metylenu
DMA	– <i>N,N</i> -dimetyloacetamid
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa
DTBA	– nadtlenek di- <i>tert</i> -butylu, nadtlenek di' <i>t</i> butylu
ECMA	– $\alpha$ -chlorometyloakrylan etylu
Et <sub>2</sub> O	– eter dietylowy
Et <sub>3</sub> N	– trietyloamina
FET	– tranzystory polowe
Freon 113	– 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan
H <sub>2</sub> O	– woda
HEMA	– 2-hydroksyetyloetakrylan
HFP	– 1,1,2,3,3,3-heksafluoropropen, perfluoropropen
HSiCl <sub>3</sub>	– trichlorosilan
LCD	– wyświetlacze ciekłokrystaliczne
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	– węgiel sodu
ODPA	– bezwodnik 4,4'-oksydiftalowy
OFET	– organiczne tranzystory z efektem polowym
OPV	– organiczne ogniwa fotowoltaiczne
PI	– poliimidy
PLED	– polimerowe diody elektroluminescencyjne
PMDA	– dibezwodnik piromelitowy
PST	– polistyren
RFID	– systemy zdalnej identyfikacji radiowej
RT	– temperatura pokojowa
SAM	– samoorganizujące się monowarstwy
-SF <sub>5</sub>	– grupa pentafluorosulfanylowa
SF <sub>6</sub>	– heksafluorek siarki
TBPPi	– peroksydiwalan <i>tert</i> -butylu, peroksydiwalan ' <i>t</i> butylu
T <sub>g</sub>	– temperatura zeszklenia
TGA	– analiza termogravimetryczna
THF	– tetrahydrofuran
VDF	– 1,1-difluoroetylen, difluorek winylu, fluorek winylidenu
XPS	– analiza rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej

## WPROWADZENIE

Podstawnik pentafluorosulfanylowy ( $-\text{SF}_5$ ) jest grupą funkcyjną, która ma szereg unikalnych właściwości fizykochemicznych [1]. Posiada hiperwalentny atom siarki (VI) o geometrii oktaedrycznej otoczony pięcioma atomami fluoru z szóstą pozycją dla kowalencyjnego wiązania z innym fragmentem [2, 3]. Ta intrygująca grupa funkcyjna została po raz pierwszy opisana w 1960 r. przez W. A. Shepparda [2, 3], ale zainteresowanie nią było krótkotrwałe ze względu na trudną syntezę, zapotrzebowanie na niebezpieczne odczynniki i specjalistyczny sprzęt. Dzięki temu chemia  $-\text{SF}_5$  zyskała status ezoterycznej gałęzi chemii fluorowania, z potencjałem niewykorzystanym w pełni przez prawie 40 lat po odkryciu. Jako grupa chemiczna,  $-\text{SF}_5$  jest jedną z niewielu grup wykazujących zarówno wysoką elektroujemność, jak i wysoką lipofilowość, [1] dwie właściwości, które często wzajemnie się wykluczają. Inne grupy funkcyjne, które wykazują kombinację tych cech to  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_3$  i  $-\text{SCF}_3$  [1]. Te „polarne hydrofobowe” grupy są często używane do dostrajania elektronowego charakteru cząsteczek kandydujących do zastosowań farmaceutycznych [4, 5]. W ostatnich dziesięcioleciach, po znacznej poprawie syntetycznej dostępności  $-\text{SF}_5$ , grupa ta jest intensywnie badana jako bioizoster  $-\text{CF}_3$  dla wielu potencjalnych leków [4]. De facto podstawnik  $-\text{SF}_5$  nazwano „super  $-\text{CF}_3$ ”, ponieważ jest większy, bardziej elektroujemny, bardziej lipofilowy i bardziej stabilny hydrolytycznie, niż jego węglowy odpowiednik [6, 7]. Dowiedziono, że zastąpienie grup  $-\text{CF}_3$  grupami  $-\text{SF}_5$  w kilku dobrze znanych lekach (np. fenfluramina, meflochina) powoduje wzrost ich aktywności [8, 9]. Pomimo współczesnego powrotu zainteresowania podstawnikiem  $-\text{SF}_5$ , użycie tego ugrupowania jako narzędzia do projektowania molekularnego w chemii materiałów nie cieszy się takim powodzeniem jak w chemii medycznej. Niemniej jednak chemicy materiałowi dostrzegają potencjał grupy  $-\text{SF}_5$  i próbują wykorzystać jej właściwości.

### 1. CHARAKTERYSTYKA PODSTAWNIKA PENTAFLUOROSULFANYLOWEGO

#### 1.1. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRONOWE

Ze względu na obecność pięciu atomów fluoru, grupa  $-\text{SF}_5$  charakteryzuje się bardzo silnym efektem elektronoakceptorowym [1, 10]. Jej elektroujemność szacowana jest na około 3,65 (w porównaniu z 3,36 dla grupy  $-\text{CF}_3$ ) [11]. Podstawnikowe stałe Hammetta ( $\sigma_p$ ) dla grup  $-\text{SF}_5$  i  $-\text{CF}_3$  wynoszą odpowiednio 0,68 i 0,54 [2]. Dla  $-\text{SF}_5$ , stała Hammetta rozdziela się na składową indukcyjną ( $\sigma_I$ ) i rezonansową ( $\sigma_R$ ) o wartości odpowiednio 0,55 i 0,11 [2]. Efekt rezonansowego wyciągania elektronów jest możliwy w przypadku  $-\text{SF}_5$  ze względu na ujemną hiperkoniugację i zdolność do przyjmowania formy kanonicznej z wiązaniem jonowym pomiędzy atomem siarki (+) i atomem fluoru (-) [12, 13]. Wyjątkowa

zdolność grupy  $-SF_5$  do wyciągania elektronów sprawia, że grupa ta jest potencjalnie przydatna w projektowaniu materiałów jako akceptor elektronów, np. dla organicznych półprzewodników typu n [14] lub układów p-sprzężonych donor-akceptor [15].

## 1.2. BUDOWA PRZESTRZENNA

Pod względem wielkości ugrupowanie  $-SF_5$  jest nieznacznie mniejsze niż grupa *tert*-butylowa [1, 16]. Budowa przestrzenna i hydrofobowość  $-SF_5$  sprawiają, że jest to wartościowy podstawnik w projektowaniu związków znajdujących zastosowanie w farmacji oraz agrochemii [17–19]. Te same właściwości są równie przydatne w projektowaniu materiałów pod kątem promowania rozpuszczalności lub utrudniania agregacji międzycząsteczkowej, gdy jest to korzystne (np. w celu zapobiegania wygaszaniu indukowanemu agregacją) [20]. Z drugiej strony, zdolność grupy  $-SF_5$  do tworzenia wiązań wodorowych  $C-H \cdots F$  sprawia, że może być ona przydatna w inżynierii krystalicznej, podczas projektowania związków o pożądanych właściwościach fizycznych i chemicznych [21, 22]. Ogólnie rzecz biorąc, właściwości stereoelektronowe  $-SF_5$  czynią go użytecznym narzędziem do racjonalnego dostosowywania właściwości materiałów funkcjonalnych w zależności od ich zastosowania.

## 1.3. TRWAŁOŚĆ TERMICZNA I HYDROLITYCZNA

Oprócz wysokiej polarności i wyraźnej lipofilowości grupa  $-SF_5$  wykazuje również doskonałą stabilność chemiczną i termiczną, właściwości, które były wcześniej wykorzystywane do stabilizacji materiałów wysokoenergetycznych [1, 22]. W przypadku materiałów optoelektronicznych, stabilność termiczna i chemiczna jest również ważna – przyczyniając się do dłuższej żywotności urządzenia [23]. Dla porównania, stabilność hydrolityczna  $-SF_5$  jest nawet lepsza, niż w przypadku wszechobecnej w lekach i cząsteczkach agrochemicznych grupy funkcyjnej  $-CF_3$  [2, 3]. Oprócz odporności na hydrolizę, grupa  $-SF_5$  toleruje również zaskakująco szeroki wachlarz agresywnych odczynników chemicznych ( $NaOH_{aq}/EtOH$ , stęż.  $H_2SO_4$ ,  $H_2/Pt$ ,  $HNO_2/HX$ ,  $HNO_3/H_2SO_4$ ,  $H_3PO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Mg/CH_3I/Et_2O$  etc.) i warunków reakcji (ogrzewanie w temp.  $400\text{ }^\circ C$  w zamkniętej tubie ciśnieniowej przez kilkanaście godz.) [2, 3, 24]. Ten wysoki poziom kompatybilności chemicznej sprawia, że podstawnik  $-SF_5$  jest bardzo wszechstronny pod względem syntetycznym, ponieważ można go wprowadzić na dowolnym etapie danej ścieżki syntetycznej bez zakłócania kolejnych przekształceń. Chociaż niezwykle odporność termiczna i chemiczna  $-SF_5$  może wydawać się zaskakująca, należy pamiętać, że związki  $Ar-SF_5$  i  $R-SF_5$  są

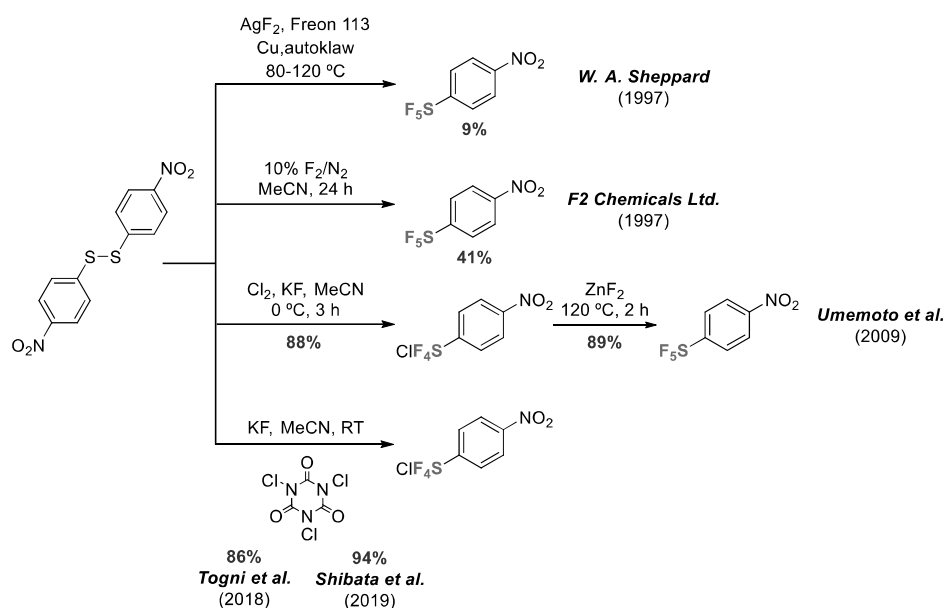
pochodnymi heksafluorku siarki ( $\text{SF}_6$ ) [25], który jest wysoce obojętnym i nietoksycznym gazem stosowanym do izolacji elektrycznej. W rzeczywistości wysoka stabilność  $\text{SF}_6$  i jego odporność na degradację chemiczną okazały się problematyczne, ponieważ  $\text{SF}_6$  jest gazem cieplarnianym o żywotności atmosferycznej wynoszącej 800–3200 lat [26]. Na szczęście wiadomo, że związki zawierające grupę  $-\text{SF}_5$  ulegają fotolitycznej degradacji i/lub biodegradacji do produktów nieszkodliwych dla środowiska [27].

#### 1.4. METODY WPROWADZANIA DO STRUKTUR ORGANICZNYCH

Przez długi czas synteza grupy  $-\text{SF}_5$  narażała wielu problemów takich jak: niskie wydajności, niebezpieczne procedury oraz potrzeba użycia specjalistycznego sprzętu i technik. Jak wcześniej wspomniano, pierwsza praktyczna synteza arenów pentafluorosulfanylowanych, która obejmowała oksydacyjne fluorowanie diarylodisiarczków fluorkiem srebra (II) została wprowadzona przez Shepparda w 1960 [2, 3] (Rys. 1). Niestety, wydajności produktu były niskie, a odtwarzalność procedury była niewiarygodna. Te dwa czynniki znacznie ograniczyły zakres chemii  $-\text{SF}_5$ . Z czasem wprowadzano modyfikacje reakcji Shepparda, ale wydajności pozostawały umiarkowane [28, 29]. Dopiero w 1997 r. ostatecznie dokonano przełomu metodologicznego w postaci niezawodnego protokołu syntetycznego opartego na bezpośrednim fluorowaniu disiarczków bis(nitrofenyłu) (Rys. 1) [6]. Proces ten po raz pierwszy został opracowany przez F2 Chemicals Ltd., co doprowadziło do wprowadzenia na rynek znacznych ilości *o*- i *m*-nitro(pentafluorosulfanylo)benzenu. Ten znaczący postęp ożywił zainteresowanie grupą  $-\text{SF}_5$  i zapoczątkował nowe badania naukowe w chemii medycznej, agrochemii i materiałoznawstwie, kończąc prawie czterdziestoletnią przerwę.

Zdecydowanie jednym z najważniejszych osiągnięć był jednak nowy syntetyczny szlak do  $-\text{SF}_5$ , który został opatentowany przez Umemoto *i in.* w 2008 r. i opublikowany przez ten sam zespół cztery lata później [30]. Ta nowa metodologia umożliwiła konwersję tioli ( $-\text{SH}$ ) do  $-\text{SF}_5$  poprzez chlorek tetrafluoro- $\lambda^6$ -sulfanyłu ( $-\text{SF}_4\text{Cl}$ ). Pierwszy etap obejmował traktowanie tiolu (np.  $\text{ArSH}$ )  $\text{KF}$  i  $\text{Cl}_2$  z wytworzeniem  $\text{ArSF}_4\text{Cl}$ , który następnie ulegał podstawieniu atomu chloru atomem fluoru z wytworzeniem  $\text{ArSF}_5$  (Rys. 1). Od tego czasu opracowano kilka łagodnych metod przeprowadzania kluczowej wymiany halogenów [31]. Od momentu wprowadzenia metody Umemoto na rynek wprowadzono liczne bloki budulcowe zawierające  $-\text{SF}_5$ , które mogą tłumaczyć wzrost aktywności badawczej związanej z chemią  $-\text{SF}_5$ . Jedną niewielką wadą metody jest zapotrzebowanie na elementarny gazowy chlor, który posiada swój własny zestaw zagrożeń, choć znacznie mniej poważny niż  $\text{F}_2$ . Aby rozwiązać ten problem, grupy Togni'ego i Shibaty niezależnie ujawniły wolne od gazu ścieżki syntetyczne, w których jako

źródło chloru stosuje się stały kwas trichloroizocyjanurowy. (Rys. 1) [32]. Te dwa bardzo niedawne osiągnięcia mogą w najbliższej przyszłości doprowadzić do jeszcze szerszego zakresu komercyjnej dostępności molekularnych bloków budulcowych zawierających  $-SF_5$ . Wreszcie, równoległe wysiłki badawcze koncentrujące się na chemicznej i fotochemicznej aktywacji  $SF_6$  [33], wywołane głównie troskami o środowisko, mogą ostatecznie doprowadzić do większej dostępności pochodnych pentafluorosulfanylowych ( $-SF_5$ ).



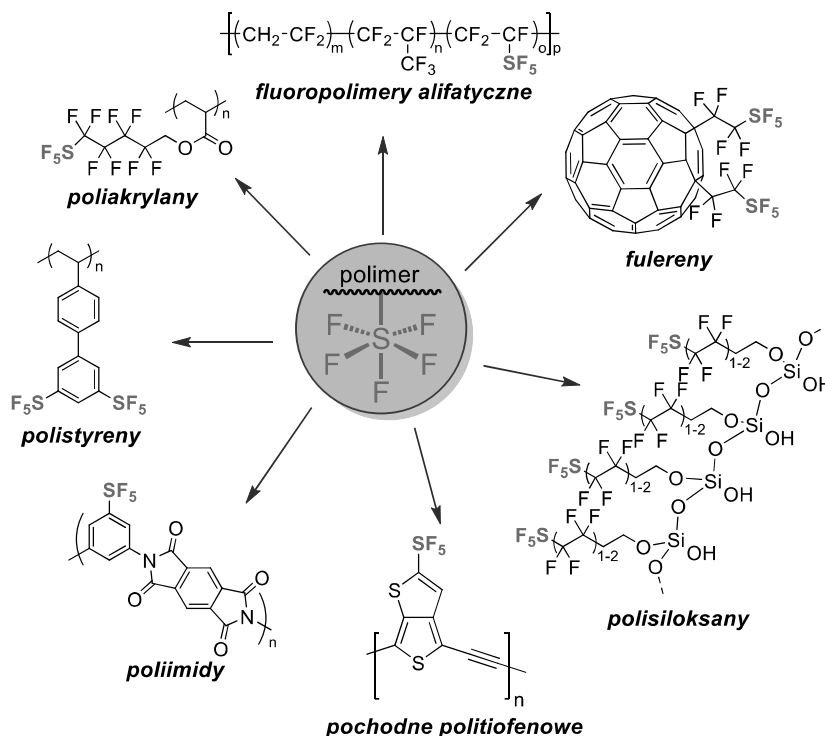
Rysunek 1. Przelomowe metody syntezy archetypowych arenów funkcjonalizowanych grupą  $-SF_5$  [33]

Figure 1. Landmark methods for the synthesis of an archetypal  $SF_5$ -functionalized arenes [33]

## 2. POLIMERY I MAKROCZĄSTECZKI PENTAFLUROSULFANYLOWE

Polimery pentafluorosulfanylowe są makrocząsteczkami, których jednostki budulcowe (mery) zawierają w swojej strukturze grupy  $-SF_5$ . Obecnie, wśród tej grupy fluoropolimerów wyróżnić można kilka klas, m.in. (i) poliimidy, (ii) poliakrylany, (iii) polisiloksany, (iv) polistyreny, (v) fluoropolimery alifatyczne, (vi) politieniofeny oraz (vii) fulereny (Rys. 2).





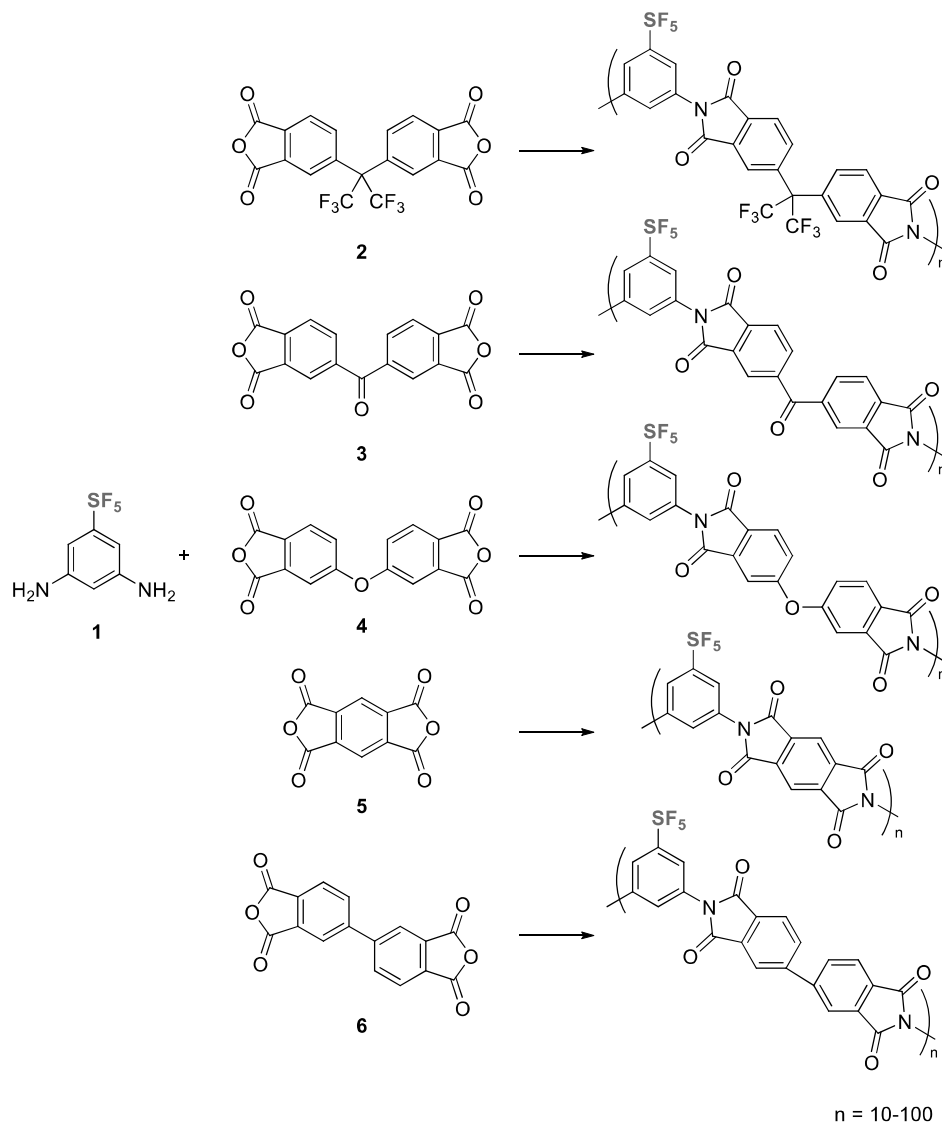
Rysunek 2 Przykłady pentafluorosulfanylowych układów makrocząsteczkowych  
 Figure 2. Examples of the pentafluorosulfanylated macromolecular system

Od końca lat 90. XX wieku profesor Gard wraz ze swoją grupą badawczą poszukiwali efektywnych metod wprowadzenia podstawnika  $-\text{SF}_5$  w struktury monomerów, w celu stworzenia zupełnie nowej grupy fluoropolimerów [33]. Podobnie, jak inne fluorowane materiały, takie jak Teflon<sup>®</sup> czy Nafion<sup>®</sup>, polimery pentafluorosulfanylowe charakteryzują się połączeniem wielu pożądanych cech, które w bezpośredni sposób wynikają z obecności wiązania węgiel-fluor (C-F) w łańcuchu polimerowym. Ze względu na wysoką wartość energii tego wiązania (485 kJ/mol) [34], polimery pentafluorosulfanylowe są stabilne termicznie i odporne chemicznie. Ponadto, niska polaryzowalność wiązania C-F powoduje, że powierzchnie tworzone przez fluoropolimery tego typu charakteryzują się znikomą absorpcyjnością wody. Atomy fluoru sprawiają, że charakteryzują się one także niską energią powierzchniową i są odporne na ścieranie. Oprócz wymienionych powyżej zalet, polimery pentafluorosulfanylowe nabywają cech, które wynikają z obecności podstawnika  $-\text{SF}_5$  [35]. Dodatkowo, natura wiązań siarka-fluor (S-F) powoduje, że polimery charakteryzują się niskim współczynnikiem załamania

światła, wysoką wytrzymałością dielektryczną, a także niską energią powierzchniową [10, 36]. Co więcej, ich właściwości optyczne i elektryczne, sprawiają, że tego typu polimery stały się atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w materiałach optoelektronicznych, np. jako dielektryki bramkowe, światłowody oraz jako warstwy ochronne w układach scalonych, optoelektroniczne moduły wieloukładowe, czy organiczne urządzenia emitujące światło [33, 37, 38].

### 2.1. POLIIMIDY

Jedną z najstarszych klas fluoropolimerów, w strukturę których z powodzeniem wprowadzono grupy pentafluorosulfanyłowe są poliimidy, w skrócie oznaczane jako PI. Są one znane z bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej, sztywności, odporności na ściskanie i pełzanie oraz wysokiej stabilności termicznej [39]. Polimery imidowe najczęściej otrzymywane są w wyniku procesu polikondensacji kwasów tetrakarboksylowych lub ich dibezwodników z diaminami aromatycznymi lub alifatycznymi. Przykładowo, użycie 1,3-diamino-5-pentafluorosulfanylobenzenu (DASP) **1**, jako aromatycznego diaminowego bloku budulcowego, umożliwiające wprowadzenie fragmentu pentafluorosulfanylobenzenowego (Ar-SF<sub>5</sub>), oraz szeregu dibezwodników kwasów karboksylowych tj. bezwodnik 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowy (6FDA) **2**, dibezwodnik 3,3',4,4'-benzofenonetetrakarboksylowy (BTDA) **3**, bezwodnik 4,4'-oksydiftalowy (ODPA) **4**, dibezwodnik piromelitowy (PMDA) **5** czy dibezwodnik 3,3',4,4'-difenylotetrakarboksylowy (BPDA) **6**, umożliwiło otrzymanie poliimidów z ugrupowaniem Ar-SF<sub>5</sub> o potencjalnych właściwościach piezoelektrycznych [40] (Rys. 3). W badaniach wykazano, że otrzymane wielkocząsteczkowe polikondensaty charakteryzują się wyższą wartością temperatur zeszklenia (T<sub>g</sub>) oraz większą gęstością, w porównaniu z analogicznymi PI, zawierającymi mery z grupami trifluorometylowymi (-CF<sub>3</sub>). Udowodniono jednak, że wadą otrzymanych poliimidów, z grupą Ar-SF<sub>5</sub>, jest zmniejszona rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, co wpływało na ograniczone możliwości ich dalszego przetwarzania [40].



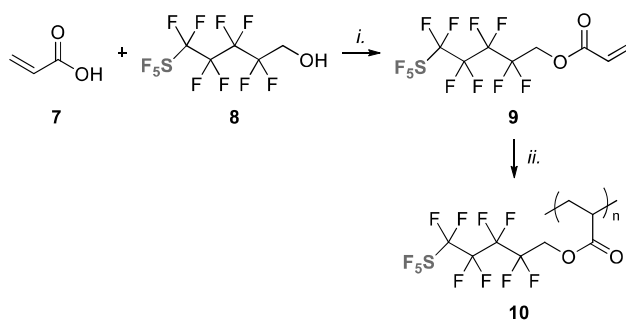
Rysunek 3. Reakcje polikondensacji cyklicznych imidów aromatycznych zawierających w strukturze grupę Ar-SF<sub>5</sub> [40]. *Reagenty i warunki:* (i) DMA, 35 °C, 23 h

Figure 3. Polycondensations of the cycle aromatic imides possessing Ar-SF<sub>5</sub> moiety in their structure [40]. *Reagents and conditions:* (i) DMA, 35 °C, 23 h

## 2.2. POLIAKRYLANY

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie poliakrylanami zawierającymi ugrupowanie pentafluorosulfanylowe [41–45]. Fluorowane monomery akrylanowe, stosowane do ich otrzymywania, są atrakcyjnymi substratami ze względu na ich

wysoką reaktywność w warunkach polimeryzacji rodnikowej z innymi komonomerami. Chociaż fluoromonomery akrylanowe są powszechnie znane, pierwsze fluoroakrylany zawierające grupę  $-SF_5$  w części alkoholowej cząsteczki, oraz zbudowane polimery z ich użyciem, otrzymano dopiero w latach 90. XX wieku [41–45]. Synteza pierwszego monomeru akrylowego, zawierającego ten egzotyczny podstawnik została opisana w 1992 roku [42, 43]. W wyniku reakcji estryfikacji pomiędzy kwasem akrylowym **7** i 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoro-5-pentafluorosulfanylopentan-1-olem **8** otrzymano monomer 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoro-5-pentafluorosulfanylopentyloakrylanowy **9**, który następnie w warunkach rodnikowych poddano reakcji homopolimeryzacji techniką w masie (Rys. 4) [42, 43]. W rezultacie otrzymano materiał fluoropolimerowy **10**, charakteryzujący się niską wartością energii powierzchniowej oraz właściwościami filmotwórczymi [42, 43].

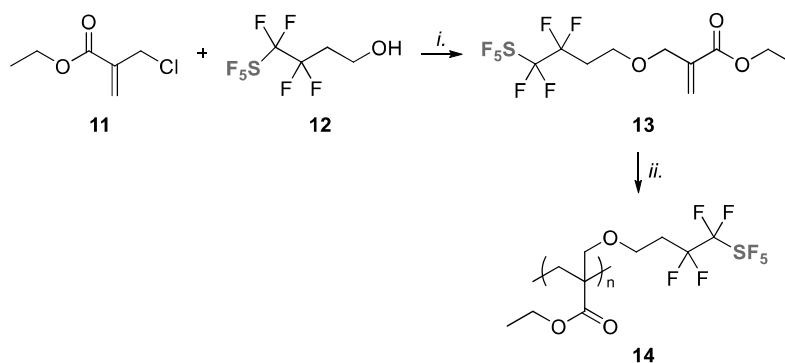


Rysunek 4. Reakcja otrzymywania akrylanu pentafluorosulfanylowego **9** oraz jego reakcja konwencjonalnej homopolimeryzacji rodnikowej [43]. *Reagenty i warunki:* (i) bezwodnik trifluorooctowy, 0 °C → RT, 2 h; (ii) AIBN, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan (Freon 113), 55 °C, 18 h

Figure 4. The synthesis of pentafluorosulfanylated acrylic monomer **9** and its conventional radical homopolymerization [43]. *Reagents and conditions:* (i) trifluoroacetic anhydride, 0 °C → RT, 2 h; (ii) AIBN, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (Freon 113), 55 °C, 18 h

Oprócz reakcji estryfikacji, do otrzymywania monomerów akrylanowych posiadających grupę  $-SF_5$ , wykorzystuje się także reakcję Williamsona. Reakcja ta zachodzi między alkoholami i halogenkami alkilowymi, a w jej wyniku otrzymuje się eter. Tego typu podstawienie nukleofilowe zastosowano podczas syntezy 2-(3,3,4,4-tetrafluoro-4-pentafluorosulfanlobutoksy)metakrylanu etylu **13**. Związek ten jest dotychczas jedynym znanym przykładem, w którym podstawnik  $-SF_5$  jest położony w części kwasowej fluoroakrylanu [41, 44]. W wyniku reakcji pomiędzy  $\alpha$ -chlorometyloakrylanem etylu (ECMA) **11** oraz 3,3,4,4-tetrafluoro-4-pentafluorosulfanylobutan-1-olem **12**, otrzymano monomer **13**, posiadający stabilne wiązanie eterowe (Rys. 5, ścieżka i). W kolejnym etapie fluoromonomer **13**

ulegał rodnikowej reakcji homopolimeryzacji, inicjowanej termicznie, z zastosowaniem techniki w masie, w wyniku czego otrzymano poliakrylan 14 (Rys. 5, ścieżka *ii*) [44].

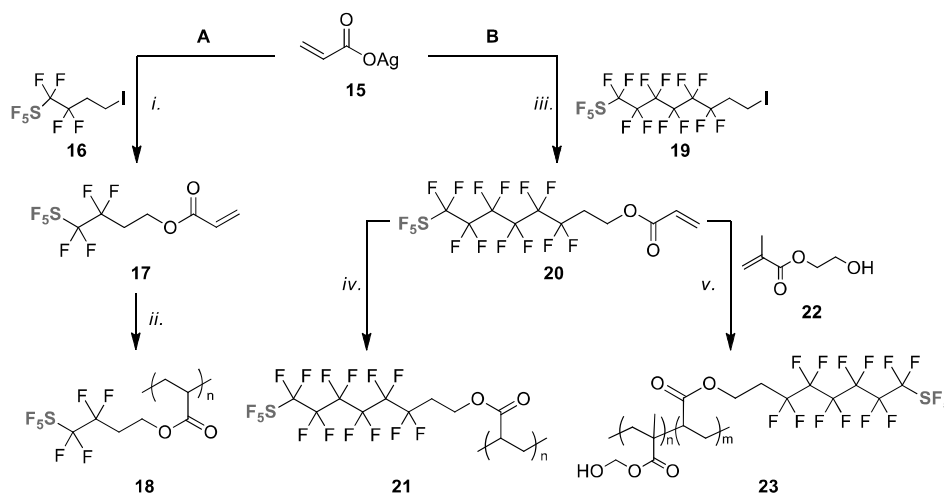


Rysunek 5. Reakcja otrzymywania fluoromonomeru akrylowego 13 i jego reakcja homopolimeryzacji rodnikowej [44]. *Reagenty i warunki:* (i) Et<sub>3</sub>N, THF, RT, 10 dni; (ii) homopolimeryzacja w masie, AIBN, 60 °C, 3 dni

Figure 5. Synthesis of the fluoroacrylate monomer 13 and its radical homopolymerization [44]. *Reagents and conditions:* (i) Et<sub>3</sub>N, THF, RT, 10 days; (ii) bulk homopolymerization, AIBN, 60 °C, 3 days

Kolejną znaną metodą otrzymywania fluoromonomerów akrylanowych jest reakcja wykorzystująca akrylany srebra oraz bromki lub jodki alkilowe. Użycie akrylanu srebra **15** i jodków fluoroalkilowych SF<sub>5</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I **16** [44] lub SF<sub>5</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I **19** [45] umożliwiło otrzymanie monomerów pentafluorosulfanyloakrylowych **17** i **20**. Podwyższona temperatura reakcji (45-55 °C) podczas otrzymywania monomeru **17** oraz jego wysoka reaktywność spowodowały, że podczas obróbki fluoroakrylanu **17** samorzutnie tworzył się homopolimer **18** [44]. Ponadto, w wyniku konwencjonalnej reakcji kopolimeryzacji inicjowanej promieniowaniem UV z 2-hydroksyetylo-metakrylanem (HEMA) **22** (Rys. 6) otrzymano szereg atrakcyjnych kopolimerów o różnym stosunku udziałów molowych monomerów w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej [44]. Co ciekawe, reakcję otrzymywania fluoroakrylanu **20** z perfluorowanym sześciowęglowym łańcuchem również prowadzono w podwyższonej temperaturze (43 °C), jednakże nie wykazywał on tendencji do samorzutnej reakcji homopolimeryzacji [45]. Dopiero inicjacja światłem ultrafioletowym pozwoliła na otrzymanie homopolimeru akrylanowego **21** [45]. Analiza rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) polimerów **18-23** wykazała, że powierzchnia materiału polimerowego jest silnie wzbogacona w grupy -SF<sub>5</sub> [44, 45]. Sugeruje to, że w stosunkowo łatwy sposób można wytworzyć pentafluorosulfanylowe powłoki polimerowe, używając przy tym niewielkiego dodatku komonomera z grupą -SF<sub>5</sub>. Co więcej, analiza kąta

zwilżania powierzchni materiałów jednoznacznie wskazywała na hydrofobowy charakter otrzymanego filmu poliakrylanowego (112 °C [45]).



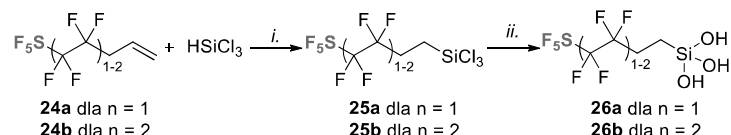
Rysunek 6. Reakcje otrzymywania poliakrylanów pentafluorosulfanylowych. *Reagenty i warunki:* (A) (i) CH<sub>3</sub>CN, RT → 82 °C, 50 h; (ii) RT → 45-55 °C, 2 tygodnie; (B) (iii) RT, 4 dni; (iv) fotoinicjator Irgacure<sup>®</sup> 261, światło UV; (v) fotoinicjator Irgacure<sup>®</sup> 261, światło UV

Figure 6. Synthesis of the pentafluorosulfonated polyacrylates. *Reagents and conditions:* (A) (i) CH<sub>3</sub>CN, RT → 82 °C, 50 h; (ii) RT → 45-55 °C, 2 weeks; (B) (iii) RT, 4 days; (iv) photoinitiator Irgacure<sup>®</sup> 261, UV light; (v) photoinitiator Irgacure<sup>®</sup> 261, UV light

### 2.3. POLISILOKSANY

Polimerami, w struktury których z powodzeniem można wprowadzić ugrupowania pentafluorosulfanylowe są polisiloksany. Łańcuch główny tego typu polimerów krzemooorganicznych, zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu oraz tlenu (-O-Si-O-Si-O-Si-). Specyficzna budowa tych związków powoduje, że są one bardziej giętkie, a także charakteryzują się niższymi temperaturami topnienia, aniżeli polimery winylowe czy poliolefiny, których łańcuchy główne zbudowane są z wielu atomów węgla. Przyjmuje się, że właściwości fizykochemiczne polisiloksanów zależą przede wszystkim od ich masy cząsteczkowej. Niskocząsteczkowe są lepкими, gęstymi cieczami, stosowanymi głównie jako oleje lub smary, natomiast polisiloksany o masie cząsteczkowej, wynoszącej ponad 200000 g mol<sup>-1</sup>, są elastomerami o właściwościach filmotwórczych i dużej odporności cieplnej [46]. Polisiloksany, łącząc w sobie właściwości materiałów, zarówno pochodzenia organicznego i nieorganicznego, znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu m.in. telekomunikacji,

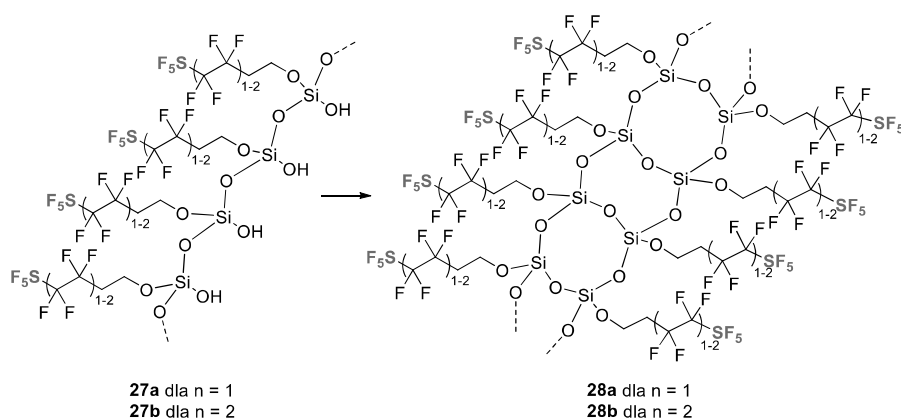
optyce, medycynie, czy elektronice. Polimery te otrzymuje się najczęściej w wyniku hydrolizy alkilo(arylo)chlorosilanów i następczej polikondensacji tworzących się silanoli. Pierwszy krzemoorganiczny związek zawierający grupę  $-SF_5$  otrzymano w 1975 roku [47], jednakże dopiero ćwierć wieku później otrzymano materiały polisiloksanowe z tym ugrupowaniem [48] (Rys. 7).



Rysunek 7. Synteza silanów zawierających ugrupowania pentafluorosulfanylowe [48]. *Reagenty i warunki:* (i) DTBP, 110-130 °C, 22 h, lub  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , DCM, 90 °C, 22 h, dla  $n = 1$ ;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , heksan, 80-100 °C, 45 h dla  $n = 2$  (ii)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 90-100 °C, 23 h dla  $n = 1$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 60-70 °C, 24 h dla  $n = 2$

Figure 7. Synthesis of the silanes possessing pentafluorosulfanyl functions [48]. *Reagents and conditions:* (i) DTBP, 110-130 °C, 22 h or  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , DCM, 90 °C, 22 h for  $n = 1$ ;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , hexane, 80-100 °C, 45 h for  $n = 2$  (ii)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 90-100 °C, 23 h for  $n = 1$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 60-70 °C, 24 h for  $n = 2$

W wyniku reakcji hydrosililowania trichlorosilanu ( $\text{HSiCl}_3$ ) z perfluoroalkilolefinami **24a** lub **24b**, zawierającymi grupę  $-SF_5$ , otrzymano odpowiednie perfluoroalkilochlorosilany **25a** i **25b**. Następcza reakcja hydrolizy i polikondensacja wytworzonych trichlorosilanów **25a** i **25b** umożliwiła otrzymanie dwóch materiałów polimerowych, zawierających grupy pentafluorosulfanylowe, o potencjalnych właściwościach filmotwórczych. W temperaturze bliskiej 100 °C polisiloksan **27a**, jest lepłą cieczą, natomiast **27b** – woskową substancją stałą. Produkt hydrolizy trichlorosilanu o krótszym łańcuchu **26a** dodatkowo ogrzewano do ok. 250 °C, próbując w ten sposób zwiększyć stopień polimeryzacji lub sieciowania w materiale. Co ciekawe, po takiej obróbce termicznej polisiloksan **27a** również stał się woskową substancją stałą (Rys. 8) [48].

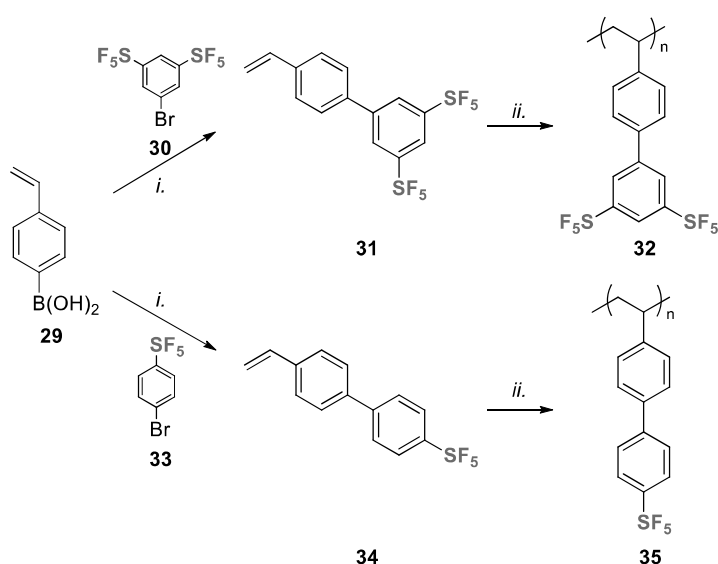


Rysunek 8. Przykładowe struktury usieciowanych polisiloksanów

Figure 8. Examples of crosslinked polysiloxanes

## 2.4. POLISTYRENY

Kolejną interesującą grupą polimerów, w strukturę których, podobnie jak w przypadku PI (patrz 2.1.), można wprowadzić ugrupowanie Ar-SF<sub>5</sub> są pochodne polistyrenowe (PST). Jak dotąd, znanych jest niewiele materiałów tego typu [35, 49]. Monomery do ich otrzymania zsyntezowano w wyniku sprzęgania Suzuki pomiędzy kwasem (4-winylofenylo)boronowym **29** a bromkami aryłowymi **30** lub **33**. Następnie, otrzymane w ten sposób pochodne styrenowe **31** i **34** (Rys. 9, ścieżki *i*) poddano konwencjonalnej homopolimeryzacji rodnikowej. Materiały PST **32** i **35** charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami termicznymi ( $T_g \sim 200$  °C) (Rys. 9, ścieżki *ii*), natomiast ich właściwości dielektryczne przyczyniły się do wykorzystania polimerów do produkcji organicznych tranzystorów polowych (OFET, z ang. *Organic Field-Effect Transistor*) [35] w nośnikach pamięci.

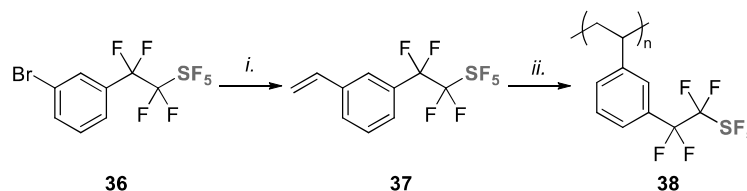


Rysunek 9. Synteza polistyrenów zawierających ugrupowania Ar-SF<sub>5</sub> [49]. *Reagenty i warunki:* (i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, toluen, 100 °C, 18 h; (ii) (PhCO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benzen, 110 °C, 4 h

Figure 9. Synthesis of polystyrenes possessing Ar-SF<sub>5</sub> moieties [49]. *Reagents and conditions:* (i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, toluene, 100 °C, 18 h; (ii) (PhCO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benzene, 110 °C, 4 h

Inny monomer styrenowy, zawierający grupę -SF<sub>5</sub>, otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy fluorowaną pochodną bromobenzenu **36** a związkiem cynoorganicznym (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnCH=CH<sub>2</sub>. Monomer **37**, w kolejnym etapie, ulegał reakcji konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej tworząc polistyren **38** (Rys. 10). Wytworzony w ten sposób materiał polimerowy jest lepki, zestalającym się olejem, o stabilności termicznej aż do 300 °C [49].



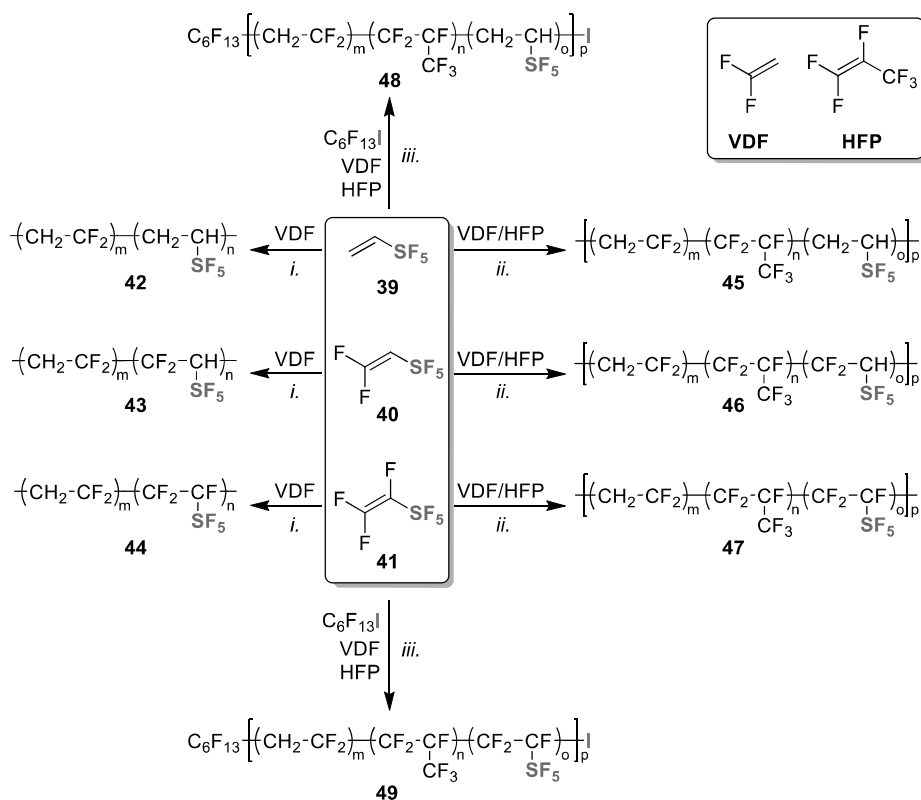


Rysunek 10. Ścieżka syntezy polistyrenu zawierającego ugrupowanie  $-\text{SF}_5$  [49]. *Reagenty i warunki:* (i) Pd,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ , toluen,  $110^\circ\text{C}$ , 21 h; (ii) DTBP, benzen,  $104\text{--}120^\circ\text{C}$ , 5 dni

Figure 10. Synthetic pathway of polystyrene possessing  $-\text{SF}_5$  moiety [49]. *Reagents and conditions:* (i) Pd,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ , toluene,  $110^\circ\text{C}$ , 21 h; (ii) DTBP, benzene,  $104\text{--}120^\circ\text{C}$ , 5 days

## 2.5. FLUOROPOLIMERY ALIFATYCZNE

Związki alifatyczne zawierające pentafluorosiarkową grupę  $-\text{SF}_5$ , są niezwykle trwałe i mają również doskonałe właściwości izolacyjne, zbliżone do heksafluorku siarki  $\text{SF}_6$  [50, 51]. Już w latach 50. XX wieku, heksafluorek siarki, który ma wysokie powinowactwo elektronowe, znalazł zastosowanie jako gaz izolacyjny w kablach koncentrycznych, czy jako gaz obojętny w urządzeniach wysokiego napięcia, takich jak transformatory, aby zapobiegać wyładowaniom łukowym i wyładowaniom wysokiego napięcia. Z tego powodu, ważnym zagadnieniem badawczym stała się synteza polimerów alifatycznych zawierających grupę pentafluorosulfanylową. Przekładem monomerów wykorzystywanych to tworzenia tego typu polimerów są olefiny **39–41**, które otrzymuje się w reakcjach addycji chlorków lub bromków pentafluorosiarkowych do odpowiednich olefin oraz następczej eliminacji halogenowodoru [52–54]. Ze względu na dużą zawadę przestrzenną jaką stanowi grupa  $-\text{SF}_5$ , fluoroolefiny **39–41** w standardowych warunkach polimeryzacji rodnikowej nie ulegają reakcjom homopolimeryzacji. Jednak w reakcjach ko- lub terpolimeryzacji z innymi fluoroolefinami tj. VDF czy VDF/HFP można je z sukcesem wprowadzić w struktury związków o budowie wielkocząsteczkowej (Rys. 11) [36, 55–57]. Fluoropolimery alifatyczne zawierające ugrupowanie pentafluorosulfanylowe otrzymywano stosując technikę polimeryzacji w roztworze [36, 55] czy w emulsji [56, 57] oraz odpowiednie inicjatory rodnikowe [36, 55] czy inicjujące układy red-ox [56]. Co ciekawe, ilość atomów fluoru w jednostce etylenowej monomerów  $\text{SF}_5$  ma wpływ na ich reaktywność, zdolność do wbudowania w struktury kopolimerów i ciężary cząsteczkowe powstałych terpolimerów (im wyższa zawartość fluoru w monomerze  $\text{SF}_5$ , tym wyższa masa cząsteczkowa). Dodatkowo, im wyższy jest stopień podstawienia fluorem monomeru zawierającego podstawnik  $-\text{SF}_5$ , tym większa jest wydajność reakcji. Wydajność rośnie również wraz ze wzrostem ilości inicjatora.



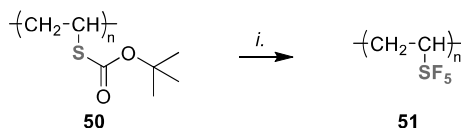
Rysunek 11. Olefiny posiadające podstawnik pentafluorosulfanylowy **39-41** w reakcjach konwencjonalnej i kontrolowanej ko- oraz terpolimeryzacji rodnikowej z VDF czy VDF/HFP. *Reagents i warunki:* (i) DTBP,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 0,5 h [36]; (ii) nadtlenek di'butylu (DTBP), 1,1,1,3,3-pentafluorobutan,  $143^\circ\text{C}$ , 5 h [58]; (iii) TBPPi, 1,1,1,3,3-pentafluorobutan,  $75^\circ\text{C}$ , 6 h [55]

Figure 11. Olefins containing pentafluorosulfanyl moiety **39-41** in conventional and controlled radical co- and terpolymerizations with VDF or VDF/HFP. *Reagents and conditions:* (i) DTBP,  $140^\circ\text{C}$  0.5 h [36]; (ii) DTBP, 1,1,1,3,3-pentafluorobutane,  $143^\circ\text{C}$ , 18 h [36]; (iii) TBPPi, 1,1,1,3,3-pentafluorobutane,  $75^\circ\text{C}$ , 6 h [55]

Badania właściwości fizycznych, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i analizy termogravimetrycznej (TGA) ujawniły, że terpolimery pochodzące od monomerów zawierających grupę  $-\text{SF}_5$  o wyższej zawartości fluoru wykazywały lepszą stabilność termiczną niż terpolimery, które zawierały mniej fluorowanych merów pentafluorosulfanylowanych. Ponadto, terpolimery otrzymane w wyniku rodnikowej kopolimeryzacji monomerów zawierających  $-\text{SF}_5$  z VDF i HFP wykazywały początek rozkładu w zakresie  $170\text{-}250^\circ\text{C}$ . Pod względem temperatur zeszklenia polimeru ( $T_g$ ) pentafluorosulfanylowanie spowodowało obniżenie obserwowanej wartości  $T_g$ . W szczególności terpolimery **45-47** wykazywały wartości  $T_g$  w zakresie od  $-40$  do  $-50^\circ\text{C}$  bez żadnych innych towarzyszących

przejsć fazowych. Dla porównania, fluoroelastomery zbudowane tylko z VDF i HFP wykazują średnie wartości  $T_g$  wynoszące  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  [36].

Polimery fluorowęglowe zawierające grupę pentafluorosulfanylową charakteryzują się lepszą stabilnością chemiczną i termiczną, niż odpowiednie polimery węglowodorowe. Jednak ze względu na ich znikomą reaktywność w reakcji homopolimeryzacji rodnikowej, niemożliwe jest otrzymanie związków o dużej masie cząsteczkowej. W celu otrzymania polimeru zbudowanego wyłącznie z merów pentafluorosulfanylowych można zastosować bezpośrednie fluorowanie łatwo dostępnych polimerów zawierających siarkę. Reakcja poli(*O*-<sup>t</sup>butylotiowęglanu *S*-winyłu) **50** z cząsteczkowym fluorem w obecności gazu szlachetnego (He) umożliwiła syntezę poli(pentafluorkusiarki winyłu) **51** o odpowiedniej masie cząsteczkowej ( $M_n = 45,600$ ) (Rys. 12) [59].



Rysunek 12. Reakcja otrzymywania poli(winylopentafluorkusiarki). *Reagenty i warunki:* (i)  $\text{F}_2/\text{He}$ ,  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , 24-48 h [59]

Figure 12. The synthesis of poly(vinyl sulfur pentafluoride). *Reagents and conditions:* (i)  $\text{F}_2/\text{He}$ ,  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , 24-48 h [59]

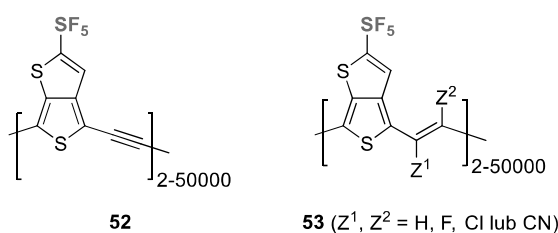
Reakcję prowadzono w temperaturze  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , co pozwoliło na selektywne fluorowanie atomu siarki bez naruszenia łańcucha głównego. Jednak podniesienie temperatury do  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  skutkowało przekształceniem również szkieletu węglowego i otrzymaniem polimeru perfluorowanego.

## 2.6. POLITIENOTIOFENY

Politienotiofeny należą do grupy poli(tiofenów), polimerów przewodzących prąd, które stały się materiałem z wyboru do różnorodnych zastosowań optoelektroniki organicznej. Polimery te charakteryzują się zdolnością do wytwarzania folii i domieszkowania konwencjonalnymi domieszkami typu p i n. Dodatkowo właściwości filmotwórcze polimerów domieszkowanych i odpowiednie modyfikowanie ich właściwości elektrycznych, umożliwiają ich zastosowanie w różnych dziedzinach optoelektroniki [60–65].

Przewodzące oligomery i polimery tienotiofenu posiadające grupę  $-\text{SF}_5$  **52-53** (Rys. 13) charakteryzują się niskimi ujemnymi wartościami roboczymi oraz niską wartością pasma wzbronionego, co czyni je odpowiednio materiałami do iniekcji dziur oraz transparentnymi przewodnikami, w szerokim zakresie zastosowań

elektronicznych. Dzięki temu znalazły zastosowanie jako materiały do transportu ładunku lub jako półprzewodniki optyczne, elektryczne lub optyczne urządzenia, polimerowe diody elektroluminescencyjne (PLED), tranzystory z efektem pola organicznego (FET lub OFET), aplikacje do wyświetlania na panelach płaskich (tj. LCD), tagi identyfikacji radiowej (RFID), ultrakondensatory, organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV), czujniki, urządzenia pamięci na bazie małych cząsteczek lub polimerów, kondensatory elektrolityczne i jako materiały magazynujące wodór [66, 67].



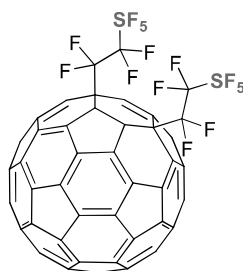
Rysunek 13. Przykładowe struktury przewodzących polimerów pentafluoro-sulfanylotienotiofenowych [68]  
Figure 13. Examples of pentafluorosulfanyltienothiofene conducting polymers [68]

Oligomery zbudowane z 2 do 10 merów tienotiofenowych wykorzystuje się do wytwarzania pamięci i tranzystorów polowych. Natomiast polimery mające od około 20 do około 10 000 merów w łańcuchu, mogą być przydatne do wytwarzania folii o różnych zastosowaniach elektrooptycznych [66].

## 2.7. FULERENY

Fulereny to związki wielkocząsteczkowe zbudowane z parzystej liczby atomów węgla, tworzących układ sprzężonych pięcio- oraz sześcioczłonowych pierścieni, których cząsteczki posiadają kulisty kształt. Charakteryzuje je wysoka stabilność termiczna i ciśnieniowa, a domieszkowanie pozwala uzyskać materiały o elektrycznych właściwościach izolatorów [69], półprzewodników [70–73], przewodników [74–76], a nawet nadprzewodników [77–79]. Dzięki temu fulereny znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach elektroniki [80–82]. Dotychczas wykorzystano je np. w połączeniu z polimerami w ogniwach słonecznych, w ogniwach paliwowych oraz urządzeniach optoelektronicznych. Na bazie fulerenów zbudowano także wysoko sprawny tranzystor FET, używając cienkowarstwowych powłok C<sub>60</sub>. Chemiczne modyfikacje fulerenów wpływają na ich właściwości fizyczne i chemiczne. Wprowadzenie grup wyciągających elektrony w struktury tych makrocząsteczek powoduje zwykle wzmocnienie właściwości akceptorowych pomimo mniejszego sprzężonego układu  $\pi$  [83].

Pochodne fulerenów będące akceptorami elektronów należą do najlepiej działających materiałów w organicznej optoelektronice, w tym organicznych urządzeń fotowoltaicznych (OPV) oraz organicznych efektów polowych i innych tranzystorów [84]. Ponadto samoorganizujące się monowarstwy (SAM) pochodnych fulerenów na materiałach półprzewodnikowych i elektrodach metalowych stanowią nowe pole zastosowań przestrzajalnych akceptorów fulerenów [85]. W 2018 roku po raz pierwszy opublikowano wyniki badań nad syntezą pochodnych fulerenów posiadających jedną lub więcej grup pentafluorosulfanylowych (Rys. 14). Fuleren C<sub>60</sub> modyfikowano w warunkach rozpuszczalnikowych przy zastosowaniu jodków SF<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I i SF<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>I w obecności miedzi metalicznej [86]. Otrzymane materiały charakteryzuje niższa stabilność termiczna, wyższa reaktywność chemiczna/elektrochemiczna i lepsza rozpuszczalność.



54

Rysunek 14. Przykładowa struktura pentafluorosulfanylo funkcjonalizowanego fulerenu C<sub>60</sub> [86]

Figure 14. Examples of pentafluorosulfanyl functionalized fullerene C<sub>60</sub> [86]

## UWAGI KOŃCOWE

Od czasu odkrycia na początku lat sześćdziesiątych przez Shepparda możliwości wprowadzenia w struktury cząsteczek bardzo trwałego podstawnika pentafluorosulfanylowego, rozwój chemii grupy -SF<sub>5</sub> był dość znikomy przez kolejne cztery dekady z powodu trudnej syntezy i ograniczonej dostępności substratów. Jednak na przestrzeni lat, wraz z odkrywaniem nowych metod syntezy, grupa pentafluorosulfanylowa stała się bardziej dostępną i jest obecnie dobrze rozpoznawana jako przydatne narzędzie do dostrajania stereoelektronicznego charakteru związków o potencjalnym zastosowaniu w farmacji i medycynie. W przeciwieństwie do dynamicznego rozwoju chemii farmaceutycznej, wzrost zainteresowania zastosowaniem grup -SF<sub>5</sub> do projektowania funkcjonalnych materiałów, obserwowany jest od niedawna. Chociaż od końca lat 90. do połowy 2000. odnotowano niewiele publikacji nt. materiałów optoelektronicznych posiadających ugrupowanie pentafluorosulfanylowe,

jednak miały one ważny, pionierski wkład i zainspirowały intensywne wysiłki w rozwój tej dziedziny, szczególnie w ciągu ostatnich pięciu lat. Jak dotąd, wprowadzenie grupy  $-SF_5$  w struktury różnych materiałów, które obejmują ciekłe kryształy, fluoropolimery, luminescencyjne kompleksy metali, barwniki organiczne, a nawet egzotyczne materiały kwantowe, takie jak nadprzewodniki molekularne, umożliwia skutecznie i wszechstronnie dostosowywać ich właściwości optoelektroniczne. W oparciu o dotychczasowe doniesienia literaturowe, grupa  $-SF_5$  wydaje się szczególnie przydatna w wytwarzaniu materiałów, w których potrzebny jest silny dipol lub silny akceptor elektronów, np. układ donor-akceptor. Jeden z możliwych obszarów, który wymaga dalszych badań, dotyczy pytania, czy cząsteczki/materiały zawierające  $-SF_5$  są skutecznymi akceptorami elektronów nie powodując przy tym ich nieodwracalnej redukcji. Niemniej jednak dalsze badania w tym kierunku mogą uutorować drogę do wytwarzania nowych materiałów zawierających  $-SF_5$  dla LEEC i organicznych tranzystorów n-kanalowych. Niesłabnące zainteresowanie wielu grup badawczych przedstawioną w niniejszej publikacji tematyką dodatkowo wzmocnią użyteczność chemii pentafluorosulfanylu w odniesieniu do projektowania nowych zaawansowanych materiałów optoelektronicznych.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.R. Savoie, J.T. Welch, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 1130.
- [2] W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 3072.
- [3] W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 3064.
- [4] M.F. Sowaileh, R.A. Hazlitt, D.A. Colby, *ChemMedChem*, 2017, **12**, 1481.
- [5] B. Stump, C. Eberle, W.B. Schweizer, M. Kaiser, R. Brun, R.L. Krauth-Siegel, D. Lentz, F. Diederich, *ChemBioChem*, 2009, **10**, 79.
- [6] R.D. Bowden, P.J. Comina, M.P. Greenhall, B.M. Kariuki, A. Loveday, D. Philp, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 3399.
- [7] S. Altomonte, M. Zanda, *J. Fluor. Chem.*, 2012, **143**, 57.
- [8] T. Mo, X. Mi, E.E. Milner, G.S. Dow, P. Wipf, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 5137.
- [9] J.T. Welch, D.S. Lim, *Bioorganic Med. Chem.*, 2007, **15**, 6659.
- [10] P. Kirsch, *Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications*, Wiley, Weinheim, 2013.
- [11] L.J. Sæthre, N. Berrah, J.D. Bozek, K.J. Børve, T.X. Carroll, E. Kukk, G.L. Gard, R. Winter, T.D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10729.
- [12] O. Exner, S. Böhm, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 1449.
- [13] A.E. Reed, P. Von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1434.
- [14] J.T.E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang, Y. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8654.
- [15] Z.G. Zhang, J. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4178.
- [16] M. Anthony, *Aust N. Z. Med.*, 1984, **14**, 888.
- [17] D.S. Lim, J.S. Choi, C.S. Pak, J.T. Welch, *J. Pestic. Sci.*, 2007, **32**, 255.
- [18] P. Wipf, T. Mo, S.J. Geib, D. Caridha, G.S. Dow, L. Gerena, N. Roncal, E.E. Milner, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 4163.
- [19] R. Gujjar, F. El Mazouni, K.L. White, J. White, S. Creason, D.M. Shackleford, X. Deng, W.N. Charman, I. Bathurst, J. Burrows, D.M. Floyd, D. Matthews, F.S. Buckner, S.A. Charman, M.A.

- Phillips, P.K. Rathod, *J. Med. Chem.*, 2011, **54**, 3935.
- [20] J.M.W. Chan, S.E. Kooi, T.M. Swager, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2789.
- [21] J. Du, G. Hua, P. Beier, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Struct. Chem.*, 2017, **28**, 723.
- [22] G. Hua, J. Du, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Synlett*, 2014, **25**, 2189.
- [23] X. Xu, K. Fukuda, A. Karki, S. Park, H. Kimura, H. Jinno, N. Watanabe, S. Yamamoto, S. Shimomura, D. Kitazawa, T. Yokota, S. Umezumi, T.Q. Nguyen, T. Someya, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 4589.
- [24] B. Duda, D. Lentz, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 5625.
- [25] K. Seppelt, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 1296.
- [26] A.R. Ravishankara, S. Solomon, A.A. Turnipseed, R.F. Warren, *Science*, 1993, **259**, 194.
- [27] D.A. Jackson, S.A. Mabury, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2009, **28**, 1866.
- [28] A.M. Sipyagin, C.P. Bateman, Y.T. Tan, J.S. Thrasher, *J. Fluor. Chem.*, 2001, **112**, 287.
- [29] A.M. Sipyagin, V.S. Enshov, S.A. Kashtanov, C.P. Bateman, B.D. Mullen, Y.T. Tan, J.S. Thrasher, *J. Fluor. Chem.*, 2004, **125**, 1305.
- [30] T. Umemoto, L.M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 461.
- [31] O.S. Kanishchev, W.R. Dolbier, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2015, **54**, 280.
- [32] C.R. Pitts, D. Bornemann, P. Liebing, N. Santschi, A. Togni, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2019, **58**, 1950.
- [33] J.M.W. Chan, *J. Mater. Chem. C.*, 2019, **7**, 12822.
- [34] J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, A. Sz wajca, H. Koroniak, B. Ameduri, B. Améduri, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 41836.
- [35] G. Zhang, Y.J. Lee, P. Gautam, C.C. Lin, C.L. Liu, J.M.W. Chan, *J. Mater. Chem. C.* 2019, **7**, 7865.
- [36] G. Kostov, B. Ameduri, T. Sergeeva, W.R. Dolbier, R. Winter, G.L. Gard, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8316.
- [37] F. Van Duijnhoven, C.W.M. Bastiaansen, F.G.H. Van Duijnhoven, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 567.
- [38] G. Pan, A.S. Tse, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6518.
- [39] E. Hałasa, *Polimery*, 2003, **48**, 171.
- [40] A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, US Patent 5 302 692, 1994.
- [41] R.W. Winter, R. Dodean, L. Holmes, G.L. Gard, *J. Fluor. Chem.*, 2004, **125**, 37.
- [42] J.C. Hansen, P.M. Savu, US Patent 5 159 105, 1992.
- [43] J.C. Hansen, P.M. Savu, US Patent 5 286 352, 1994.
- [44] R. Winter, P.G. Nixon, G.L. Gard, D.G. Castner, N.R. Holcomb, Y.H. Hu, D.W. Grainger, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3044.
- [45] R. Winter, P.G. Nixon, R.J. Terjeson, J. Mohtasham, N.R. Holcomb, D.W. Grainger, D. Graham, D.G. Castner, G.L. Gard, *J. Fluor. Chem.*, 2002, **115**, 107.
- [46] W. Szlez yngier, Z.K. Brzozowski, *Tworzywa Sztuczne, Fosze, Rzeszów*, 2012.
- [47] A.D. Berry, W.B. Fox, *J. Fluor. Chem.*, 1975, **6**, 175.
- [48] P.G. Nixon, R. Winter, D.G. Castner, N.R. Holcomb, D.W. Grainger, G.L. Gard, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3108.
- [49] R.W. Winter, S.W. Winner, D.A. Preston, J. Mohtasham, J.A. Smith, G.L. Gard, *J. Fluor. Chem.*, 2002, **115**, 101.
- [50] R. Geballe, F.S. Linn, *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 592.
- [51] A.F. Clifford, H.K. El-Shamy, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2372.
- [52] R. Winter, G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4329.
- [53] J. Mohtasham, R.J. Terjeson, G.L. Gard, R.A. Scott, K. V. Madappat, J.S. Thrasher, *Inorganic Synthesis*, Wiley, Hoboken, 1992.
- [54] S. Ait-Mohand, W.R. Dolbier, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3013.
- [55] C. Boyer, B. Ameduri, B. Boutevin, W.R. Dolbier, R. Winter, G. Gard, *Macromolecules*, 2008,

- 41**, 1254.
- [56] R.E. Banks, R.N. Haszeldine, British Patent, 1 145 263, 1969.
- [57] R.E. Banks, M.G. Barlow, R.N. Haszeldine, W.D. Morton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, 1974, 1266.
- [58] G. Kostov, B. Ameduri, T. Sergeeva, W.R. Dolbier, R. Winter, G.L. Gard, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8316.
- [59] H. Kawa, S.N. Partovi, B.J. Ziegler, R.J. Lagow, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Lett.*, 1990, **28**, 297.
- [60] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Anado, *J. Chem. Inf. Model.* 1987, **18**, 699.
- [61] I. Lim, S.J. Yoon, W. Lee, Y.C. Nah, N.K. Shrestha, H. Ahn, S.H. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 838.
- [62] A.M. Glaudell, J.E. Cochran, S.N. Patel, M.L. Chabinye, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 1401072.
- [63] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **61**, 173.
- [64] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Synth. Met.*, 1988, **25**, 11.
- [65] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 1210.
- [66] S. Zahn, A.F. Nordquist, K.E. Minnich, G.S. Lal, W.F. Burgoyne, Jr., A. Klauck-Jacobs, United States Patent 7 094 365 B2, 2006.
- [67] S. Zahn, A.F. Nordquist, K.E. Minnich, G.S. Lal, W.F. Burgoyne, Jr., A. Klauck-Jacobs, United States Patent 7 241 904 B2, 2007.
- [68] S. Zahn, A.F. Nordquist, K.E. Minnich, G.S. Lal, W.F. Burgoyne, Jr., A. Klauck-Jacobs, United States Patent 7 060 846 B2, 2006.
- [69] A. Nakajima, D. Fujii, M. Uchino, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 013302.
- [70] L.W. Tutt, T.F. Boggess, *Prog. Quantum Electron.*, 1993, **17**, 299.
- [71] D. Kronholm, J.C. Hummelen, *Mater. Matters.*, 2007, **2**, 16.
- [72] N. Zhang, Y. Zhang, M.Q. Yang, Z.R. Tang, Y.J. Xu, *J. Catal.*, 2013, **299**, 210.
- [73] T. Umeyama, H. Imahori, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, **2**, 11545.
- [74] A. Cravino, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 360.
- [75] J. Sakai, K. Kawano, T. Yamanari, T. Taima, Y. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2010, **94**, 376.
- [76] C.-Z. Li, C.-Y. Chang, Y. Zang, H.-X. Ju, C.-C. Chueh, P.-W. Liang, N. Cho, D.S. Ginger, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6262.
- [77] C.M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, *Science*, 1991, **254**, 989.
- [78] A.F. Hebard, *Phys. Today*, 1992, **45**, 26.
- [79] S. Margadonna, K. Prassides, *J. Solid State Chem.* 2002, **168**, 639.
- [80] A. Al-Mohamad, A.W. Allaf, *Synth. Met.*, 1999, **104**, 39.
- [81] L. Dai, *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, 1999, **39**, 273.
- [82] B.C. Yadav, R. Kumar, *Int. J. Nanotechnol. Appl.*, 2008, **2**, 15.
- [83] A.A. Popov, I.E. Kareev, N.B. Shustova, E.B. Stukalin, S.F. Lebedkin, K. Seppelt, S.H. Strauss, O. V. Boltalina, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11551.
- [84] C. Cui, Y. Li, Y. Li, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **7**, 1601251.
- [85] T.T. Clikeman, T. Schmaltz, M. Halik, A. Hirsch, S.H. Strauss, O. V. Boltalina, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, **6**, 3163.
- [86] S.Y. Qing, N.J. DeWeerd, A. V. Matsnev, S.H. Strauss, J.S. Thrasher, O. V. Boltalina, *J. Fluor. Chem.*, 2018, **211**, 52.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 lutego 2020 r.