

Rozprawa doktorska

***Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do
hydrosililowania metody syntezy związków
krzemoorganicznych***

*Hydrothiolation reactions as an alternative to hydrosilylation
in the synthesis of organosilicon compounds*

mgr inż. Agnieszka Danuta Przybylska

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego

w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



Poznań 2025



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały sfinansowane
przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów:

*„Pochodne krzemoorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako
nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów”,
OPUS 19, UMO-2020/37/B/ST5/03266*

*„Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach
powierzchniowych”,
OPUS 15, UMO-2018/29/B/ST8/00913*

*Szanownemu Promotorowi,
Panu **prof. dr. hab. inż. Hieronimowi Maciejewskiemu**
Pragnę złożyć serdeczne podziękowania za pomoc, cierpliwość
oraz cenne rady w czasie realizacji pracy doktorskiej*

*Serdeczne podziękowania składam również
Wszystkim **Pracownikom i Pracownikom** z Inkubatora Technologii Chemicznej
Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji UAM
za wszelką pomoc, radę oraz życzliwość.*

Serdecznie dziękuję
Rodzicom i całej Rodzinie oraz Przyjaciółom
za wsparcie i wiarę we mnie

Spis treści

Streszczenie	9
Summary	11
Wprowadzenie.....	13
1. Wstęp literaturowy	14
1.1. Krzem i jego związki.....	14
1.2. Hydrosililowanie	23
1.2.1. Mechanizmy reakcji hydrosililowania	24
1.2.2. Katalizatory reakcji hydrosililowania	28
1.2.3. Zalety i wady procesu hydrosililowania.....	32
1.3. Reakcje typu „click”.....	35
1.4. Reakcje hydrosulfidowania	37
1.4.1. Mechanizm wolnorodnikowy.....	38
1.4.2. Metody otrzymywania rodników	39
1.4.2.1. Inicjatory typu I.....	39
1.4.2.2. Inicjatory typu II.....	40
1.5. Reakcja addycji tiol-Michaela.....	41
1.5.1. Mechanizm reakcji katalizowany zasadą	41
1.5.2. Mechanizm reakcji katalizowany nukleofilem.....	42
1.5.3. Reaktywność alkenów.....	44
1.5.4. Reaktywność tioli.....	45
1.6. Wykorzystanie pochodnych krzemoorganicznych w modyfikacji różnych powierzchni	46
1.7. Techniki analityczne stosowane do charakterystyki związków krzemoorganicznych	48
2. Cel pracy	51
3. Część doświadczalna.....	52
3.1. Spis stosowanych odczynników	52
3.1.1. Inicjatory i katalizatory	52
3.1.2. Związki organiczne	53
3.1.3. Rozpuszczalniki.....	58
3.2. Techniki analityczne.....	59
3.2.1. Spektroskopia FT-IR	59
3.2.2. Spektroskopia NMR.....	59
3.2.3. Chromatografia gazowa	59
3.2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM-EDS	60
3.2.5. Pomiar statycznego kąta zwilżania wodą (WCA).....	60
3.3. Metodyka pracy badawczej.....	60

3.3.1. Praca w atmosferze obojętnej.....	60
3.3.2. Praca pod zmniejszonym ciśnieniem.....	60
3.3.3. Praca z zastosowaniem lampy UV	61
3.4. Testy aktywności inicjatorów	61
3.4.1. Procesy katalityczne	61
3.4.2. Procesy fotochemiczne.....	62
3.4.3. Procesy termiczne.....	62
4. Wyniki badań i ich omówienie	63
4.1. Badania przesiewowe aktywności inicjatorów dla reakcji hydrosulfidowania	63
4.1.1. Reakcje w obecności fotoinicjatorów.....	66
4.1.2. Reakcje w obecności inicjatorów termicznych	66
4.1.3. Reakcje w obecności katalizatorów.....	66
4.2. Badanie wpływu rodzaju pochodnej akrylanowej i metakrylanowej na przebieg reakcji hydrosulfidowania	68
4.2.1. Zastosowanie pochodnych P6-P9 w modyfikacji tkanin bawełnianych	78
4.3. Badanie wpływu pochodnej tiolowej na przebieg reakcji addycji tiol-Michaela.....	82
4.4. Badanie reakcji hydrosulfidowania polieterów allilowych za pomocą (3-merkaptopropyl)trimetoksylanu	88
4.4.1. Określenie właściwości hydrofilowych zsyntezowanych polarnych pochodnych.....	94
4.5. Badanie reakcji hydrosulfidowania olefin za pomocą tiolowych pochodnych silatranów.....	95
4.6. Badanie reakcji hydrosulfidowania w syntezie dwufunkcyjnych pochodnych cyklotetrasiloksanowych.	101
4.7. Badanie procesu hydrofobizacji tkaniny bawełnianej za pomocą pochodnych silseskwioxanowych	118
Podsumowanie wyników badań	126
Wnioski	128
Bibliografia.....	130
Wykaz stosowanych skrótów i akronimów	137
Spis tabel	139
Spis rysunków	140
Dorobek naukowy autora	142

Streszczenie

Związki krzemu cieszą się dużą popularnością i znajdują zastosowanie zarówno w nauce, przemyśle, jak i w życiu codziennym. Szczególne właściwości i szerokie zastosowania związków krzemoorganicznych wynikają z równoczesnej obecności grup organicznych i nieorganicznych w ich strukturze. Reakcja hydrosililowania jest jedną z najważniejszych metod otrzymywania pochodnych krzemoorganicznych. Hydrosililowanie polega na addycji organicznych oraz nieorganicznych wodorków krzemu do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, ale również do wiązań węgiel-heteroatom, takich jak węgiel-tlen, węgiel-azot jak również azot-azot oraz azot-tlen. Niestety synteza, w większości przypadków jest prowadzona w obecności katalizatorów opartych na drogich metalach szlachetnych, które są często wrażliwe na tlen oraz wilgoć. W obecności zanieczyszczeń, np. siarki, może dojść do procesu zatrucia, a co za tym idzie do procesu dezaktywacji takiego katalizatora.

Reakcja hydrosulfidowania (reakcja addycji tiol-en) polega na analogicznej addycji tioli do wiązania wielokrotnego, w wyniku czego otrzymuje się głównie produkt niezgodny z regułą Markownikowa. Hydrosulfidowanie zaliczane jest do rodziny reakcji typu „click”. Charakteryzuje się prostymi warunkami reakcji, łatwo dostępnymi substratami, wysoką selektywnością i wydajnością. Często synteza prowadzona jest w temperaturze pokojowej i nie jest konieczne prowadzenie syntezy w atmosferze gazu obojętnego. Proces ten zazwyczaj nie wymaga wykorzystania drogich katalizatorów opartych na metalach szlachetnych. Tym samym można stwierdzić, że hydrosulfidowanie może stanowić alternatywę do klasycznej reakcji hydrosililowania, którą wykorzystuje się do otrzymywania pochodnych krzemoorganicznych.

Zasadniczym celem pracy było opracowanie efektywnej metody syntezy pochodnych krzemoorganicznych w oparciu o reakcję hydrosulfidowania (tiol-en) i stwierdzenie czy może ona stanowić alternatywę do klasycznego procesu hydrosililowania.

W ramach badań porównano sposób inicjowania reakcji hydrosulfidowania w oparciu o mechanizm (i) wolnorodnikowy (generowanie rodników termicznie lub za pomocą promieniowania UV) i (ii) katalityczny z udziałem katalizatorów m.in. fosfinowych, zasadowych. Przeprowadzono testy aktywności inicjatorów dla reakcji hydrosulfidowania. Zbadano m.in. czy umiejscowienie grupy tiolowej przy związku krzemoorganicznym lub przy związku organicznym może mieć wpływ na szybkość i wydajność reakcji. W wyniku tych badań otrzymano szereg pochodnych

krzemoorganicznych zakończonych różnymi grupami funkcyjnymi. Wszystkie otrzymane związki zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi. Dodatkowo, dla wybranych pochodnych został zbadany ich potencjał aplikacyjny. Część związków została wykorzystana do modyfikacji powierzchni tkanin bawełnianych w celu nadania im właściwości hydrofobowych. Reakcję hydrosulfidowania wykorzystano zarówno do syntezy pochodnych, ale również do przeprowadzenia reakcji tiol-en na powierzchni tkaniny. Analizy SEM-EDS oraz WCA potwierdziły, że otrzymane tkaniny charakteryzowały się właściwościami hydrofobowymi zarówno przed procesem prania jak i po praniu, co potwierdza, że próbki bawełny zostały trwale zmodyfikowane i utrzymują swoje właściwości hydrofobowe. Zbadano również możliwość syntezy polarnych pochodnych krzemoorganicznych za pomocą reakcji hydrosulfidowania. W przypadku reakcji hydrosililowania dochodzi często do procesów konkurencyjnych i reakcje te są nieselektywne. Zbadano potencjał aplikacyjny zsyntetyzowanych związków – produkty nałożono na szkiełka mikroskopowe i zbadano kąt WCA. Wszystkie pochodne wykazywały właściwości hydrofilowe.

W wyniku przeprowadzonych badań zsyntetyzowano szereg pochodnych krzemoorganicznych zarówno w reakcji hydrosulfidowania inicjowanych według mechanizmu wolnorodnikowego oraz w reakcji addycji tiol-Michaela. Wszystkie pochodne zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi. Reakcja hydrosulfidowania nadaje się do bezpośredniej syntezy pochodnych krzemoorganicznych oraz może mieć również zastosowanie do szybkiej modyfikacji tkanin bawełnianych. Przedstawione badania potwierdzają, że hydrosulfidowanie jest wydajną metodą otrzymywania szeregu różnych pochodnych krzemoorganicznych oraz może stanowić alternatywę w stosunku do klasycznej reakcji hydrosililowania, w której otrzymywane są zazwyczaj związki krzemu.

Summary

Silicon compounds are very popular and find applications in science, industry, and everyday life. The special properties and wide range of applications of organosilicon compounds result from the simultaneous presence of organic and inorganic groups in their structure. Hydrosilylation is one of the most important methods for obtaining organosilicon derivatives. Hydrosilylation involves the addition of organic and inorganic silicon hydrides to carbon-carbon multiple bonds, as well as to carbon-heteroatom bonds such as carbon-oxygen, carbon-nitrogen, and also nitrogen-nitrogen, and nitrogen-oxygen. Unfortunately, the synthesis in most cases is conducted in the presence of the catalysts based on expensive noble metals, which are often sensitive to oxygen and moisture. In the presence of impurities, such as sulfur, poisoning can occur, leading to catalyst deactivation.

The hydrothiolation reaction (thiol-ene addition reaction) involves the addition of thiols to a carbon-carbon multiple bond, resulting primarily in a product that does not follow Markovnikov's rule. The hydrothiolation is classified as a "click" reaction. It is characterized by simple reaction conditions, readily available substrates, high selectivity, and yield. Synthesis is often conducted at room temperature, and it is not necessary to conduct the synthesis under an inert gas atmosphere. This process usually does not require the use of expensive noble metal catalysts. Therefore, hydrothiolation seems to be an alternative to the classic hydrosilylation reaction, which is used to obtain organosilicon derivatives.

The primary goal of this work was to develop an effective method for the synthesis of organosilicon derivatives based on the hydrothiolation reaction (thiol-ene) and determine whether it could be an alternative to the classic hydrosilylation process.

The study compared the initiation of the hydrothiolation reaction based on (i) a free radical mechanism (generating radicals thermally or via UV radiation) and (ii) a catalytic mechanism involving catalysts such as phosphines and bases. Activity tests were conducted on the initiators for the hydrothiolation reaction. Among other things, the study examined whether the location of the thiol group on the organosilicon compound or on the organic compound could affect the reaction rate and efficiency. As a result, a number of organosilicon derivatives terminated with various functional groups were obtained. All obtained compounds were characterized using spectroscopic methods. Additionally, the application potential of the selected derivatives was examined. Some of the compounds

were used to modify the surface of cotton fabrics to impart hydrophobic properties. The hydrothiolation reaction was used both to synthesize the derivatives and to conduct the thiol-ene reaction on the fabric surface. SEM-EDS and WCA analyses confirmed that the resulting fabrics were hydrophobic both before and after washing, confirming that the cotton samples were permanently modified and retained their hydrophobic properties. The possibility of synthesizing polar organosilicon derivatives via the hydrothiolation reaction was also investigated. Hydrosilylation of this group of compounds often results in competitive processes, and these reactions are often non-selective. The application potential of the synthesized compounds was examined by applying the products to microscope slides and examining the WCA angle. All derivatives exhibited hydrophilic properties.

As a result of the conducted studies, a number of organosilicon derivatives were synthesized via both the free-radical-initiated hydrothiolation reaction and the thiol-Michael addition reaction. All derivatives were characterized using spectroscopic methods. The hydrothiolation reaction is suitable for the direct synthesis of organosilicon derivatives and can also be used for the rapid modification of cotton fabrics. The presented studies confirm that hydrothiolation is an efficient method for obtaining a wide range of organosilicon derivatives and can provide an alternative to the classical hydrosilylation reaction, which typically produces silicon compounds.

Wprowadzenie

Krzem towarzyszy nam od początków naszej cywilizacji (krzemień, pierwsze narzędzia i broń z kamienia), jest istotnym determinantem naszego rozwoju (elektronika, pozyskiwanie i gromadzenie energii), uczestniczy w naszym życiu codziennym, a przede wszystkim jest niezbędny do życia (funkcje biologiczne). Ale równie ważne i szeroko rozpowszechnione są także związki krzemoorganiczne, które wykorzystujemy w każdym aspekcie naszego życia. Pomijając wszechobecną elektronikę, pochodne krzemu znajdują się w materiałach budowlanych i konstrukcyjnych, we wszystkich typach środków transportu, w tekstyliach, w żywności, w środkach czystości, a także w środkach ochronnych i preparatach medycznych. Związki krzemoorganiczne nie występują w naturze lecz są wytwarzane różnymi metodami.

Hydrosililowanie jest najpopularniejszą i szeroko stosowaną (zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej) metodą syntezy organofunkcyjnych związków krzemu (silanów, polisiloksanów, silseskwioksanów), a także syntezy ważnych reagentów do syntezy organicznej. Kompleksy platyny i rodu wykazują najwyższą aktywność katalityczną w procesach hydrosililowania jednakże w większości przypadków są to katalizatory homogeniczne. Wysoka cena obu metali, a także niedopuszczalna obecność nawet śladowych ilości tych metali w produktach końcowych, powoduje, że dąży się do ich recyklingu i wielokrotnego użycia. Klasyczne metody, oparte na destylacji mieszaniny poreakcyjnej i regeneracji wyizolowanego katalizatora, są bardzo kosztowne i często trudne do przeprowadzenia, dlatego dużo uwagi poświęca się poszukiwaniu nowych, alternatywnych metod syntezy pochodnych krzemoorganicznych.

Przykładem tego typu rozwiązania może być zastosowanie reakcji hydrosulfidowania, która jest szeroko stosowana w syntezie organicznej i charakteryzuje się wysoką selektywnością i dużą szybkością przebiegu a także lub przede wszystkim nie wymaga drogich katalizatorów opartych na metalach ciężkich. Zastosowanie hydrosulfidowania w syntezie związków krzemoorganicznych nie jest jeszcze rozpowszechnione dlatego wymaga przeprowadzenia badań optymalizacyjnych a także porównania właściwości otrzymanych związków z analogicznymi związkami otrzymanymi w procesie hydrosililowania. Dlatego w ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania nad syntezą organofunkcyjnych związków krzemu z zastosowaniem reakcji hydrosulfidowania, przy wykorzystaniu różnych inicjatorów.

1. Wstęp literaturowy

1.1. Krzem i jego związki

Krzem został zidentyfikowany jako pierwiastek przez francuskiego chemika i fizyka Antoine Lavoisier'a w 1787 roku. Jest drugim pod względem częstości występowania pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. Litosfera w przeważającej części zbudowana jest z tlenu (ok. 46,1%) i krzemu (ok. 28,2%), a pozostałe 25,7% stanowią inne pierwiastki. W środowisku naturalnym krzem występuje głównie w postaci związanej pod postacią SiO_2 oraz krzemianów i glinokrzemianów¹.

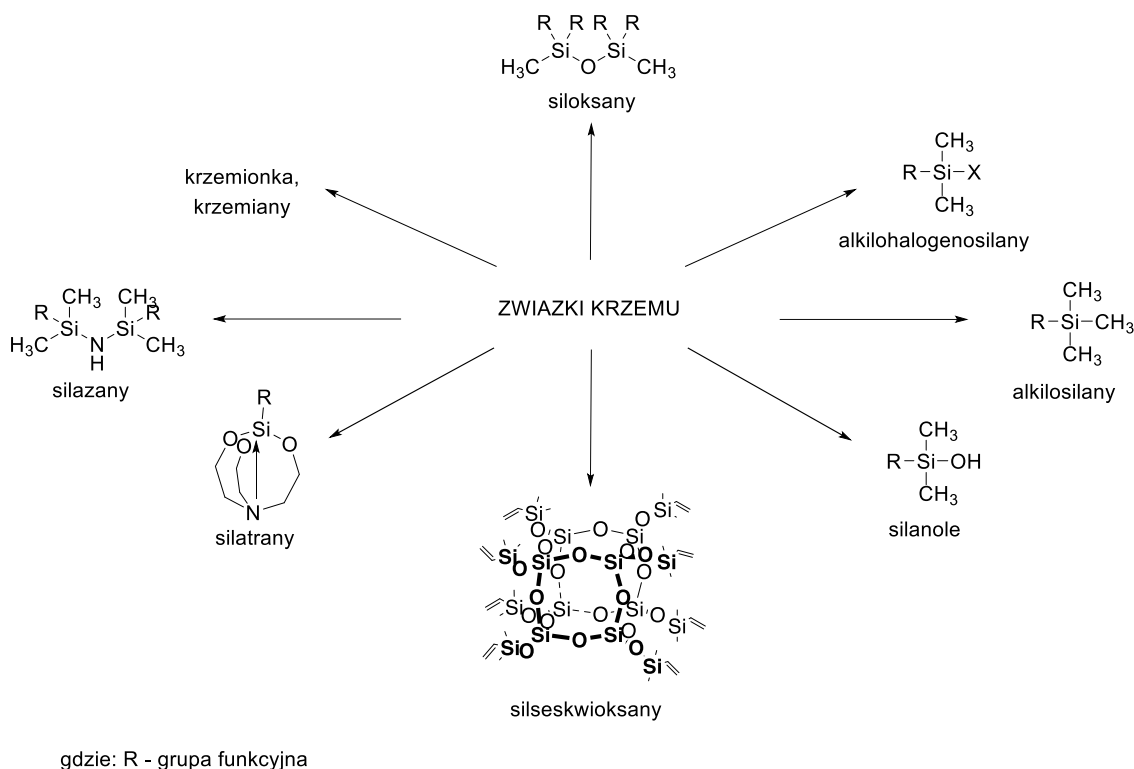
Co ciekawe krzem jako pierwiastek jest niezbędny do życia człowieka. Często nazywany jest również pierwiastkiem młodości, ponieważ znajduje się w każdej tkance organizmu człowieka, a także we krwi. Ma szczególne znaczenie w procesach metabolicznych, w tym w powstawaniu i prawidłowym działaniu tkanki łącznej. Bierze również udział w kształtowaniu kości, budowie macierzy kostnej i jej mineralizacji. Jego obecność w organizmie człowieka maleje wraz z wiekiem, czego skutkiem jest m.in. powstawanie zmarszczek, zwiększona łamliwość paznokci, wypadanie włosów czy osteoporoza².

Krzem leżący w 14. grupie układu okresowego jest zaliczany do grupy węglowców. Jest metaloidem, czyli pierwiastkiem, który posiada pośrednie właściwości między metalem, a niemetalem. Mimo iż węgiel oraz krzem leżą w tej samej grupie i posiadają analogiczną konfigurację elektronową $ns^2 np^2$ ich właściwości chemiczne oraz fizyczne różnią się. Jedną z głównych cech odróżniających związki węgla od związków krzemu jest rodzaj występujących wiązań. W przypadku pochodnych krzemoorganicznych możliwe jest występowanie mostków siloksanowych Si-O-Si, które są termodynamicznie bardziej trwałe i stabilne niż wiązania Si-Si-Si. Odwrotnie niż w przypadku węgla, gdzie bardziej stabilne jest wiązanie C-C-C. W porównaniu do związków węgla, krzem znacznie trudniej tworzy wiązania wielokrotne, a wytworzone sileny są bardzo nietrwałe. Ta odmienność w tworzeniu i stabilności wiązań jest głównie związana z obecnością i wykorzystywaniem pustych orbitali d przez krzem (w przeciwieństwie do węgla). Dodatkowo atom Si jest większy od atomu C, przez co tworzy dłuższe wiązania, a co za tym idzie o szerszym kącie między poszczególnymi atomami. W stosunku do węgla (elektroujemność 2,5), krzem wykazuje mniejszą elektroujemność (1,8) co sprawia, że polaryzacja wiązań w związkach krzemu (np., SiH_4) jest odwrotna niż w przypadku analogicznych pochodnych węgla^{1,3}.

Wyróżnia się różne związki krzemu – naturalnie występujące w przyrodzie (m.in. krzemionka, krzemiany), ale również zsyntetyzowane pochodne krzemoorganiczne, np. silany, silanole, silazany, siloksany, silatrany czy silseskwiksany (**Rys.1**). Pochodne organiczne posiadające w swojej strukturze wiązanie chemiczne między atomem węgla a atomem krzemu klasyfikuje się jako związki krzemoorganiczne, które zaliczane są do chemii metaloorganicznej^{1, 4, 5}.

Krzem jest półprzewodnikiem, który szeroko wykorzystuje się w elektronice i jak dotąd jest niezastąpiony w tej dziedzinie. Ale duże znaczenie odgrywają także związki krzemoorganiczne, które swoje szczególne właściwości oraz szerokie zastosowanie zawdzięczają równoczesnej obecności grup organicznej oraz nieorganicznej w swojej strukturze. Organofunkcyjne silany stosuje się jako środki sprzęgające czy modyfikatory powierzchni^{6, 7}. Silikony (polidimetylosiloksany o budowie liniowej) swoje szerokie zastosowanie zawdzięczają dużej termicznej stabilności oraz elastyczności szkieletu – łańcuch siloksanowy może przyjmować różne konformacje. W porównaniu do łańcucha węglowego może przyjmować wręcz wyidealizowaną konfigurację, w której grupy -CH₃ umiejscowione są po jednej stronie łańcucha, a po drugiej stronie znajdują się grupy funkcyjne, które mogą nadawać określone właściwości. Siloksany charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym oraz niskim oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Są biokompatybilne, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w medycynie. Dodatkowo mogą być modyfikowane poprzez wprowadzenie różnych grup funkcyjnych do szkieletu cząsteczki³.

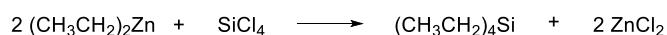
Krzem i jego związki cieszą się szerokim zainteresowaniem oraz wykorzystywane są w różnych dziedzinach nauki, przemysłu i w codziennym życiu. Popyt na materiały na bazie silanów i siloksanów nieustannie wzrasta każdego roku. W 2023 roku wartość światowego rynku krzemoorganicznego oszacowano na poziomie ok. 21,33 miliarda dolarów. Eksperci prognozują, że zapotrzebowanie świata na materiały krzemoorganiczne w różnych branżach, będzie wzrastać o ok. 6% z roku na rok i w 2030 roku może osiągnąć kwotę 30 miliardów dolarów⁸. Do rozwoju przemysłu krzemoorganicznego w dużej mierze przyczyniło się odkrycie syntezy bezpośredniej Müllera-Rochowa, dzięki czemu możliwe stało się bardziej wydajne otrzymywanie chlorosilanów na skalę przemysłową.



Rysunek 1 Przykłady związków krzemu.

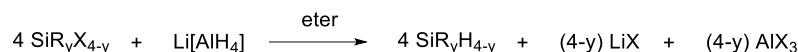
a) Silany

Silanami określa się szereg związków chemicznych, które wywodzą się od najprostszego pod względem budowy silanu – SiH_4 . Związki te w swojej strukturze posiadają atom krzemu, do którego mogą być przyłączone grupy nieorganiczne oraz organiczne – zarówno grupy niereaktywne, jak np. metylowe, fenylowe oraz organofunkcyjne jak np. aminowe, epoksydowe, izocyjanianowe, sulfidowe. Uważa się, że gdy odległość między Si a grupą funkcyjną jest mniejsza niż trzy grupy metylenowe, to atom krzemu może wykazywać wpływ na reaktywność przyłączonej grupy organicznej. W przypadku silanów między atomami Si-C może występować tylko wiązanie pojedyncze, inaczej niż w wypadku węglowodorów gdzie między atomami węgla mogą być obecne również wiązania wielokrotne^{1,6}. Pierwsze doniesienie literaturowe mówiące o zsyntetyzowaniu związku krzemoorganicznego pochodzi z 1864 roku kiedy Friedel i Crafts w reakcji dietylocynku z tetrachlorosilanem otrzymali tetraetylosilan (**Rys 2.**)⁹



Rysunek 2 Reakcja otrzymywania tetraetylosilanu⁹

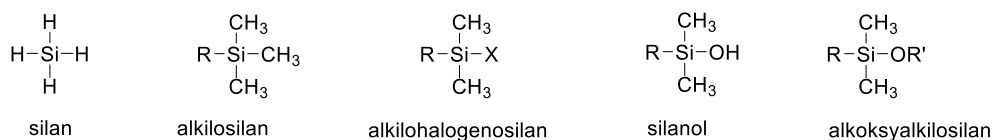
Silany mogą być otrzymywane w wyniku reakcji redukcji przedstawionej na **Rysunku 3**, gdzie: -X to halogen, a -R to wodór, grupa alkilowa lub arylowa. Wykorzystanie glinowodoru litu pozwala na otrzymywanie pochodnych o wysokiej czystości w temperaturze pokojowej, zazwyczaj w obecności eteru dietylowego, który pełni rolę rozpuszczalnika^{1, 10}.



gdzie: X - halogen, R - wodór, grupa alkilowa lub arylowa

Rysunek 3 Schemat reakcji otrzymywania silanu¹⁰

Dzięki obecności aż czterech atomów wodoru w cząsteczce silanu (SiH_4) istnieje możliwość podstawienia jednego lub kilku atomów wodoru różnymi grupami funkcyjnymi. Nowo otrzymane pochodne, których przykładowe struktury przedstawiono na **Rys 4.**, będą różnić się właściwościami chemicznymi i mogą posłużyć jako substraty do dalszych syntez związków krzemoorganicznych.

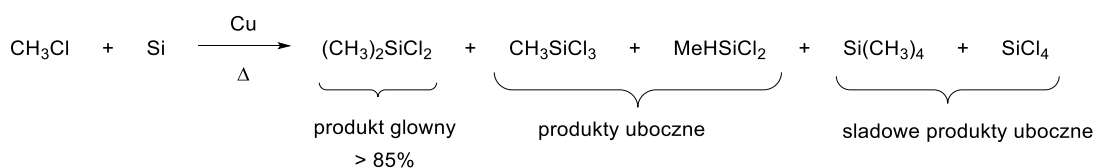


gdzie: R, R' - to grupa funkcyjna, X - halogen

Rysunek 4 Przykładowe wzory półstrukturalne silanu i jego pochodnych.

Chlorosilany są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych pochodnych silanu. Wykorzystywane przede wszystkim jako substraty wyjściowe w syntezie innych pochodnych krzemoorganicznych, poprzez podstawienie grupy chlorowej inną grupą funkcyjną, której niemożliwe jest wprowadzenie bezpośrednio do cząsteczki SiH_4 .^{11, 12} Wcześniej pochodne krzemoorganiczne były otrzymywane w reakcjach związków metaloorganicznych z halogenkami krzemu albo estrami kwasu ortokrzemowego¹³. Odkrycie w latach 40. XX wieku przez Rochowa¹⁴ i Müllera¹⁵ syntezy bezpośredniej,

znanej później pod nazwą procesu Müllera-Rochowa, umożliwiło otrzymywanie pochodnych krzemooorganicznych na skalę przemysłową. Schemat reakcji przedstawiono na **Rys 5**. W wysokiej temperaturze dochodzi do reakcji między chlorometanem a krzemem, w wyniku czego otrzymywany jest głównie dichlorodimetylosilan oraz produkty uboczne. Miedź w tej syntezie pełni funkcję katalizatora (a dokładniej prekursora, z którego tworzy się aktywny układ katalityczny).



Rysunek 5 Schemat procesu Müllera-Rochowa^{14, 15}

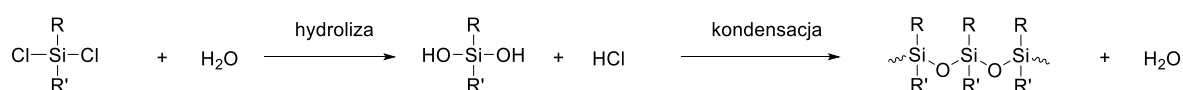
Następną grupą pochodnych silanu są silanole, czyli związki krzemooorganiczne posiadające w swojej strukturze co najmniej jedną grupę hydroksylową. Cechą charakterystyczną silanoli jest to, że bardzo łatwo i szybko ulegają kondensacji w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Dzięki temu są podstawowymi prekursorami w syntezie siloksanów, które mogą charakteryzować się różną budową i przyjmować postać liniowych, cyklicznych lub wielościennych oligomerów posiadających w swojej strukturze wiązanie Si-O-Si. Silanole mogą być otrzymywane w wyniku trzech różnych reakcji: hydrolizy, utlenienia lub substytucji nukleofilowej chlorosilanów, wodorosilanów, siloksanów^{16, 17, 18}. W przypadku silanoli szybkość kondensacji jest zależna od kilku czynników – maleje, w momencie gdy zmniejsza się ilość grup hydroksylowych, a zwiększa się wielkość grup organicznych przyłączonych do atomu Si¹⁹.

Alkoksylany są to związki, które posiadają w swojej strukturze grupę alkoksylową, najczęściej jest to grupa metoksylowa lub etoksylowa, która wykazuje dużą reaktywność i zdolność od ulegania procesom hydrolizy i kondensacji. Aby doszło do hydrolizy konieczna jest obecność wody lub wilgoci pochodzącej z powietrza. Dochodzi wtedy do wytworzenia grup hydroksylowych, które w dalszym etapie mogą kondensować i tworzyć siloksanowe wiązania -Si-O-Si-²⁰.

b) Siloksany

Następną grupą pochodnych krzemoorganicznych są siloksany (potocznie nazywane silikonami). Początkowo nazwa *silikony* odnosiła się do związków, które Kipping²¹ zsyntetyzował i uważał za krzemowe analogi ketonów ($R^1R^2C=O$) uznawał je bowiem za agregaty odrębnych cząsteczek, a nie za polimery. Jak się później okazało założenie to było błędne, a poprawny wzór ogólny siloksanu ma postać $-[R^1R^2SiO]_y-$, gdzie R – oznacza grupy funkcyjne. Nazwa siloksan (**ang.** *siloxane* – **silicon, oxygen, alkane**) powstała z połączenia trzech angielskich słów: krzem, tlen oraz alkan. Łańcuch siloksanu zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu oraz tlenu, a do atomu krzemu mogą być przyłączone różne grupy funkcyjne, np. alkilowe, aryłowe czy winylowe²². Mimo iż geneza nazwy okazała się błędna, a według nomenklatury silikonowy powinniśmy określać jako siloksany, to wykorzystywanie terminu *silikony* jest powszechne i zagościło na stałe w codziennym użyciu. Dzisiaj silikonami określa się wszystkie polimery syntetyczne, których szkielet zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu oraz tlenu, a do atomu krzemu mogą być przyłączone różne grupy funkcyjne²².

Siloksany otrzymuje się głównie w reakcji kondensacji chlorosilanów. W pierwszym etapie dochodzi do hydrolizy grup chlorowych, a następnie otrzymane silanole ulegają procesowi kondensacji, w wyniku czego otrzymywane są zarówno liniowe jak i cykliczne siloksany (**Rys 6.**).



Rysunek 6 Ogólny schemat reakcji otrzymania siloksanu w reakcji hydrolizy oraz kondensacji.

W przypadku siloksanów wyróżnia się cztery główne jednostki budulcowe, których wzory zostały przedstawione w **Tab. 1**. W zależności od funkcyjności wybranego silanu można otrzymać mono-, di-, tri- oraz tetrafunkcyjne jednostki, które powszechnie oznacza się symbolami M, D, T i Q.^{1, 23, 24, 25}

Tabela 1 Przykłady jednostek budulcowych siloksanów²⁶.

WZÓR SILANU	R_3SiX	R_2SiX_2	$RSiX_3$	SiX_4
WZÓR SILANOLU	$R_3Si(OH)$	$R_2Si(OH)_2$	$RSi(OH)_3$	$Si(OH)_4$
WZÓR SUMARYCZNY JEDNOSTKI BUDULCOWEJ SILOKSANU	$R_3SiO_{1/2}$	$R_2SiO_{2/2}$	$RSiO_{3/2}$	$SiO_{4/2}$
WZÓR STRUKTURALNY I SYMBOL JEDNOSTKI BUDULCOWEJ SILOKSANU	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O- \\ \\ R \end{array}$ M	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-Si-O- \\ \\ R \end{array}$ D	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ R \end{array}$ T	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \\ \end{array}$ Q

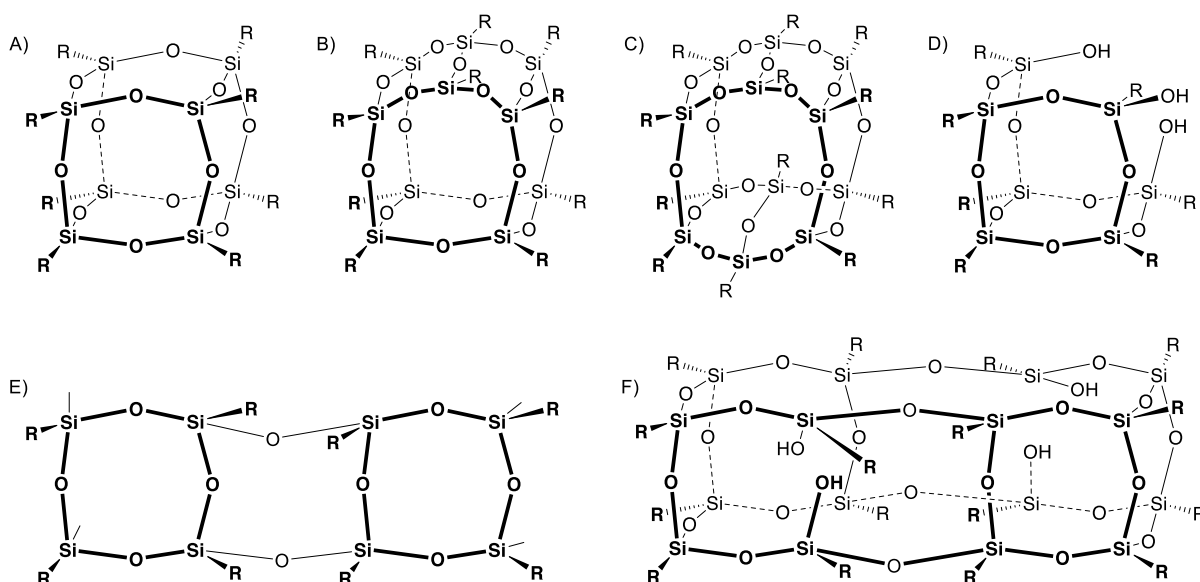
gdzie: R – to grupa funkcyjna, X – halogen

Poszczególne jednostki budulcowe mogą mieć różne zastosowanie i umiejscowienie. Jednostka M występuje zazwyczaj na końcu łańcucha silikonów występujących w formie ciekłej; D znajduje się w środkowej części łańcucha liniowych polimerów silikonowych, olejów silikonowych i elastomerach; T w strukturze żywic silikonowych, natomiast Q występuje zazwyczaj w szkielecie żywic silikonowych oraz w krzemionce²⁵

Polidimetylosiloksany (PDMS) należą do jednych z najważniejszych pochodnych, na których opiera się przemysł silikonów. W zależności od rodzaju i ilości grup funkcyjnych znajdujących się w łańcuchu głównym i bocznym - polidimetylosiloksany mogą wykazywać różne właściwości i zastosowania. Na przykład, PDMS, których łańcuchy zakończone są grupami alkilowymi charakteryzują się m.in. doskonałymi właściwościami adhezyjnymi, bardzo dobrą stabilnością termiczną i odpornością na promieniowanie, mają dobre właściwości dielektryczne, smarne oraz przeciwciernie, są hydrofobowe oraz obojętne fizjologicznie. Mogą być stosowane jako smary czy plastyfikatory, które mają na celu zmniejszyć oddziaływania międzycząsteczkowe, równocześnie zwiększając przy tym ruchliwość łańcuchów polimerowych. Przykładowo, PDMS, w którym łańcuch główny zakończony jest grupami hydroksylowymi, można wykorzystać jako bazy polimerowe powłok silikonowych, uszczelniaczy i klejów^{17, 27, 28, 29}.

c) Silseskwioxany oraz sferokrzemiany

Wielościennie oligomeryczne silseskwioxany (POSS), o wzorze ogólnym $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, gdzie $n = 6, 8, 10, 12, 16, 18$, a R – oznacza różne grupy funkcyjne, są przykładem trójwymiarowych, cyklicznych pochodnych krzemoorganicznych^{30,31}. Pierwsze doniesienia literaturowe mówiące o syntezie tych związków pochodzą z 1946 roku, kiedy Scott³² w wyniku termolizy produktów otrzymanych w reakcji hydrolizy dimetylodichlorosilanu i metylotrichlorosilanu otrzymał pierwszy organosilseskwioxan. W zależności od sposobu syntezy wyróżnia się silseskwioxany o całkowicie zamkniętej strukturze klatkowej głównie T_8 , T_{10} , T_{12} , ale także o strukturze częściowo zamkniętej, drabinkowej lub nieuporządkowanej - jak przedstawiono na **Rys. 7**^{30,31}.



gdzie: R - grupa funkcyjna

Rysunek 7 Wzory struktury klatkowej silseskwioxanu całkowicie zamkniętej: T_8 (A), T_{10} (B), T_{12} (C), częściowo zamkniętej (D), struktury drabinkowej (E) oraz struktury nieuporządkowanej (F).

Wielościennie oligomeryczne pochodne, znane pod nazwą sferokrzemianów są również rodzajem silseskwioxanów. Ich wzór ogólny to $[\text{RSiAlk}_2\text{OSiO}_{3/2}]_n$, gdzie n - przyjmuje wartość liczby całkowitej, a R – oznacza różne grupy funkcyjne. Cechą różniącą sferokrzemiany i POSS jest sposób przyłączenia grupy funkcyjnej. W przypadku sferokrzemianów grupa funkcyjna jest przyłączona do rdzenia poprzez wiązanie Si-O-Si,

a w POSS grupa funkcyjna jest przyłączona bezpośrednio do klatki silseskwioksanu. Dodatkowy „mostek siloksylowy” sprawia, że sferokrzemiany wykazują mniejszą zawadę steryczną, dzięki czemu prościej można przyłączyć różne grupy funkcyjne³³. Te grupy funkcyjne, które będą nadawały różne właściwości fizykochemiczne otrzymanym pochodnym³⁴.

Silseskwioksany są zaliczane do materiałów hybrydowych łączących właściwości związków nieorganicznych oraz organicznych. Swoje unikalne właściwości jak odporność chemiczna i termiczna oraz wytrzymałość, a zarazem elastyczność zawdzięczają obecności wiązań Si-O-Si. Obecność wprowadzanych grup organicznych sprawia, że mogą wykazywać kompatybilność do układów biologicznych czy polimerów^{35, 36, 37, 38}. Ze względu na swój rozmiar, który mieści się w zakresie od 1 do 3 nm, cząsteczki POSS zaliczane są do nanocząstek, a zarazem są najmniejszymi cząsteczkami funkcyjalizowanej krzemionki^{39, 40}.

d) Silazany

Silazany są pochodnymi, które pod względem budowy wykazują pewne podobieństwo do siloksanów. Łańcuch polisilazanu zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu oraz azotu. Charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz zwiększoną twardością, a także przyczepnością do różnych podłoży. Na powietrzu w temperaturze pokojowej wykazują zdolność do samosieciowania^{41, 42, 43}. Po raz pierwszy poliorganosilazany zostały otrzymane w 1964 roku przez Krügera oraz Rochowa w reakcji amonolizy chlorków krzemoorganicznych⁴⁴. Otrzymuje się zarówno liniowe jak i cykliczne silazany. Grupa -NH- jest grupą reaktywną mogącą ulegać dalszym reakcjom, w przeciwieństwie do wiązania- Si-O-Si- znajdującego się w polisiloksanach⁴⁵.

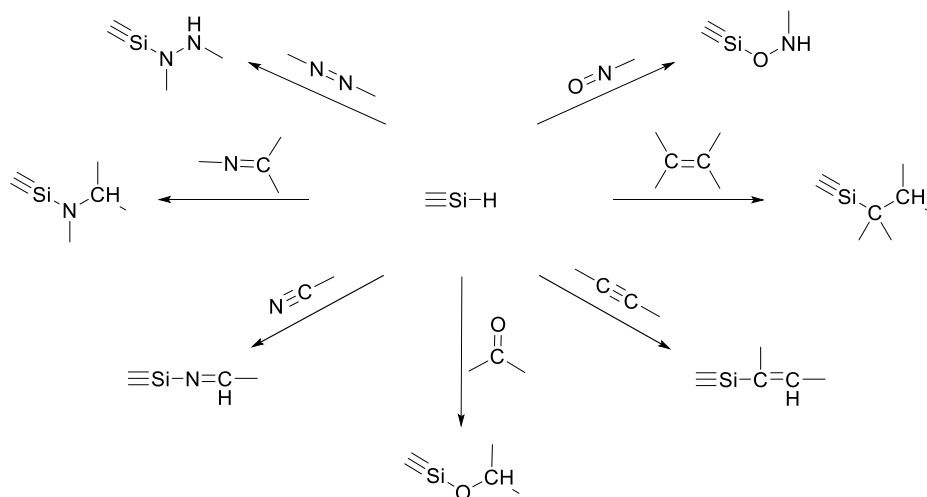
e) Silatrany

Silatrany są również zaliczane do rodziny związków krzemoorganicznych, a po raz pierwszy zostały otrzymane już w latach 60. XX wieku⁴⁶. Obecność trans-pierścieniowego wiązania koordynacyjnego między Si-N, w cząsteczce sprawia, że silatrany charakteryzują się specjalnymi właściwościami. W porównaniu do pochodnych alkoksylilowych są bardziej stabilne termicznie i odporne chemicznie. Pojawiły się

publikacje, w których zauważono, że silatrany mogą wykazywać lepsze powinowactwo do modyfikowanej powierzchni niż alkoksylany^{47, 48}.

1.2. Hydrosililowanie

Hydrosililowanie jest reakcją addycji organicznych lub nieorganicznych wodorków krzemu do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, ale również do wiązań węgiel-heteroatom, takich jak węgiel-tlen, węgiel-azot oraz azot-azot oraz azot-tlen^{49, 50} – schemat reakcji przedstawiono na **Rys 8**. W literaturze pierwsza wzmianka mówiąca o wykorzystaniu hydrosililowania pochodzi z 1947 roku, kiedy Sommer w wyniku reakcji 1-oktenu z trichlorosilanem, w obecności nadtlenku diacetylu, pełniącego funkcję katalizatora, otrzymał n-oktylotrichlorosilan⁵¹. Dzisiaj reakcja hydrosililowania jest jedną z najważniejszych metod otrzymywania pochodnych krzemoorganicznych. Może być prowadzona w obecności różnych katalizatorów i zachodzić według różnych mechanizmów: wolnorodnikowego, katalizy nukleofilowo-elektrofilowej oraz katalizy kompleksami metali lub metalami.^{49, 50}



Rysunek 8 Schemat reakcji hydrosililowania⁴⁹

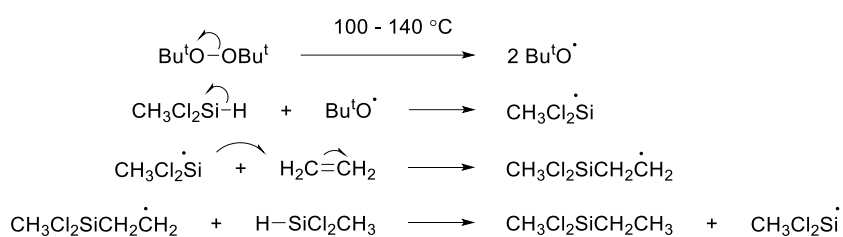
Ze względu na swoje właściwości związki krzemoorganiczne są wykorzystywane w różnych dziedzinach nauki oraz przemysłu, a reakcje hydrosililowania należą do

jednych z najważniejszych i najbardziej powszechnych metod otrzymywania związków krzemu zarówno w skali laboratoryjnej jak i w skali przemysłowej⁵².

1.2.1. Mechanizmy reakcji hydrosililowania

a) Mechanizm wolnorodnikowy

Reakcja hydrosililowania może zachodzić według mechanizmu wolnorodnikowego. W pierwszym etapie pod wpływem promieniowania UV albo pod wpływem podwyższonej temperatury dochodzi do rozpadu inicjatora i utworzenia rodników, które następnie atakują słabe wiązanie Si-H dając rodnik sililowy – co przedstawia **Rys.9**.



Rysunek 9 Schemat reakcji hydrosililowania zachodzący według mechanizmu wolnorodnikowego w obecności inicjatora nadtlenu di-tert-butyłu ($\text{Bu}^t\text{O}-\text{O}\text{Bu}^t$)¹⁹

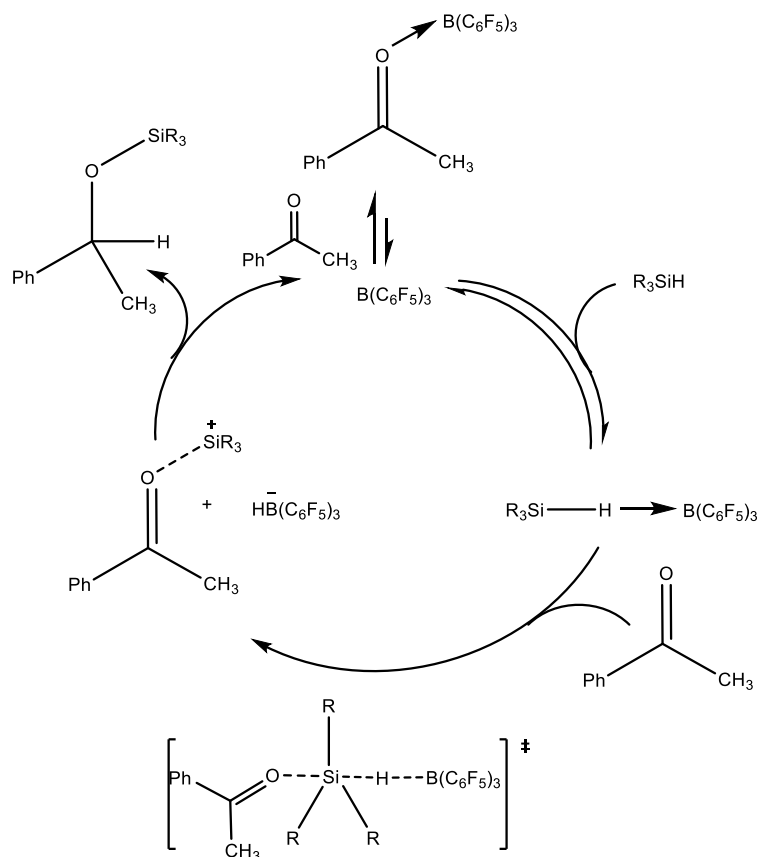
W kolejnym etapie rodnik sililowy atakuje wiązanie wielokrotne – tworzy się addukt, który ma za zadanie oderwać atom wodoru od cząsteczki silanu. W tym momencie dochodzi do zainicjowania reakcji łańcuchowej. Szybkość etapu propagacji łańcucha musi być większa niż etapu terminacji, wtedy cały proces można uznać za wydajny. Jednakże w momencie zastosowania olefin łatwo ulegających polimeryzacji, jak np. akrylanu metylu, może pojawić się problem oligomeryzacji^{19, 53}.

b) Kataliza nukleofilowo-elektrofilowa

Pewna część reakcji przyłączenia wiązania Si-H przebiega według mechanizmu jonowego, który polega na ataku nukleofila na atom Si albo na oddziaływaniu elektrofilowym z atomem wodoru. Do heterolitycznego rozszczepienia wiązania Si-H

dochodzi po pierwsze dzięki temu, że atom krzemu jest bardziej elektrododatni w porównaniu do atomu węgla (ale także do atomu wodoru), a po drugie dzięki pustym orbitalom d atomu krzemu, które mogą brać udział w tworzeniu wiązań. Jednak w obecności silnie elektrono-wyciągającego podstawnika, jak np. grupy chlorowej, może dojść do zmniejszenia gęstości elektronowej na atomie centralnym i odwrócenia polarności wiązania, w skutek czego na atomie krzemu zostanie zlokalizowany ładunek ujemny, a na atomie wodoru ładunek dodatni. Reakcja addycji wodorochlorosilanów do związków nienasyconych w obecności Cu (II) i/lub Cu (I), oraz amin trzeciorzędowych zachodzi według mechanizmu nukleofilowo-elektrofilowego^{49, 50, 54}. W przypadku elektrono-donorowych podstawników przy krzemie (np. grup alkilowych), ze względu na odwrotną polaryzację wiązania, będzie następował nukleofilowy atak na krzem.

Przykładem obrazującym działanie tego procesu może być reakcja hydrosililowania ketonów. Mechanizm ten jest określany mianem synergistycznego, ponieważ równocześnie cząsteczka nukleofila polaryzuje wiązanie Si-H pochodnej krzemooorganicznej, a elektrofil będący kwasem Lewisa bierze udział w aktywacji grupy karbonylowej poprzez utworzenie wiązania z tlenem. Rolę nukleofila mogą pełnić np. aminy lub jony halogenkowe, natomiast rolę kwasu Lewisa, np. ZnCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^{55, 56}. Na **Rys. 10** przedstawiono mechanizm hydrosililowania ketonu katalizowany kwasem Lewisa, którego rolę pełni tris(pentafluorofenylo)boran. Wykazujący elektrofilowy charakter $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ma za zadanie aktywować wiązanie Si-H, aby wzmocnić charakter elektrofilowy atomu krzemu. Dzięki czemu możliwe jest przeniesienie kationu R_3Si^+ do nukleofilowego atomu tlenu znajdującego się w cząsteczce ketonu i utworzenie jonowych związków pośrednich⁵⁷.

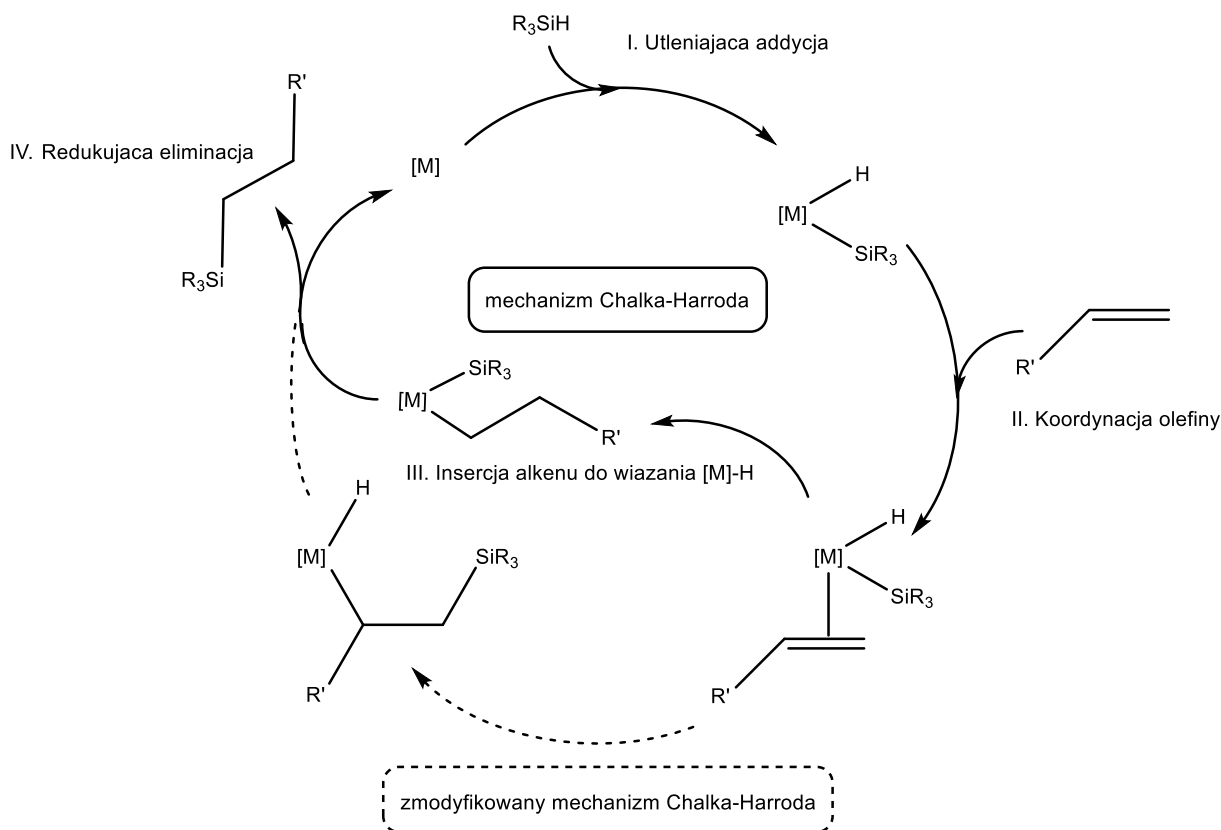


Rysunek 10 Schemat mechanizmu hydrosililowania ketonu katalizowany tris(pentafluorofenyl)boranem ($B(C_6F_5)_3$)⁵⁷

c) Kataliza kompleksami metali

W 1965 roku został zaproponowany pierwszy mechanizm hydrosililowania katalizowanego kompleksami metali, znany dzisiaj pod nazwą mechanizmu Chalka-Harroda⁵⁸. W klasycznym mechanizmie, w którym donorem metalu był kwas heksachloroplatynowy, wyróżnia się etapy:

- I. utleniającą addycję wodorosilanu do centrum metalu,
- II. koordynację olefiny do kompleksu $M(H)SiR_3$
- III. migracyjną insercję skoordynowanej olefiny do wiązania M-H
- IV. redukującą eliminację produktu



Rysunek 11 Schemat mechanizmu Chalka-Harroda hydrosililowania olefin katalizowanych kompleksami metali przejściowych^{58, 59}

Według mechanizmu, przedstawionego na **Rys. 11**, w pierwszym etapie dochodzi do utleniającej addycji trójpodstawionego silanu R_3SiH do kompleksu metalu i tworzy się aktywny katalitycznie kompleks $[(H)M(SiR_3)]$, w którym metal zazwyczaj posiada konfigurację elektronową d^8 lub d^{10} . W następnym kroku olefina ulega koordynacji do centrum metalu i powstaje związek pośredni o wzorze $[(H)M(SiR_3)(alken)]$. W trzecim etapie następuje insercja alkenu do wiązania $M-H$, w wyniku czego tworzy się kompleks $[M(SiR_3)(alkil)]$, który dalej ulega procesowi redukującej eliminacji i wydzieleniu produktu addycji oraz regeneracji katalizatora. Pierwotny mechanizm Chalka-Harroda został przedstawiony na przykładzie platyny. Okazało się jednak, że w przypadku innych metali przejściowych, mechanizm może zachodzić trochę inaczej. Według zmodyfikowanego mechanizmu Chalka-Harroda dochodzi do insercji olefiny do $M-SiR_3$ tworzy się związek pośredni $(H)M(R'CHCH_2SiR_3)$. Ostatnim etapem jest redukująca eliminacja, która prowadzi do otrzymania produktu^{49, 50}.

W przypadku reakcji hydrosililowania alkenów za pomocą metali przejściowych może dochodzić również do reakcji ubocznych, takich jak uwodornienie, izomeryzacja,

oligomeryzacja, polimeryzacja⁶⁰. Dodatkowo w przypadku wykorzystania katalizatorów na bazie platyny, może dochodzić do utworzenia cząstek koloidalnej platyny (0), co może skutkować dezaktywacją katalizatora, ale również prowadzić do zwiększonej możliwości występowania reakcji ubocznych, takich jak np., dehydrogenującego sililowania czy kombinacji Si-Si w wodorosilanach⁶⁰.

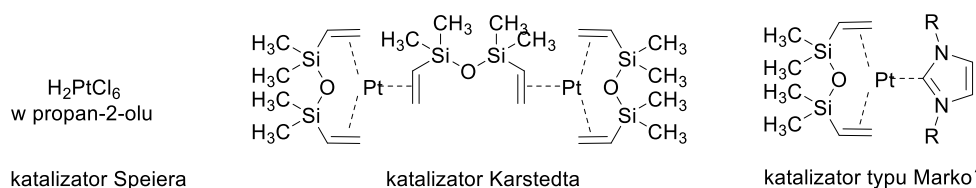
1.2.2. Katalizatory reakcji hydrosililowania

Zastosowanie katalizatorów w syntezie związków chemicznych pozwala na prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach, co pozwala na zaoszczędzenie energii. Wyróżnia się trzy główne typy katalizatorów: enzymy, katalizatory heterogeniczne, w których katalizator znajduje się w innej fazie niż reagenty oraz homogeniczne, w których katalizator jest rozpuszczony w reagentach. Katalizatorami heterogenicznymi są zazwyczaj metale lub tlenki metali. Charakteryzują się stabilnością w wysokich temperaturach oraz łatwością oddzielenia ich od produktów, wykazują jednak niską selektywność. Katalizatory homogeniczne zbudowane są zazwyczaj z centrum metalicznego i otaczających je ligandów. Wykazują znacznie większą selektywność w porównaniu do katalizatorów heterogenicznych, dzięki zwiększonej możliwości modyfikowania struktury danego katalizatora, np. poprzez zmianę otaczających ligandów albo centrum aktywnego. Niestety odzyskiwanie katalizatorów homogenicznych użytych w syntezie jest bardzo utrudnione⁶¹.

Dotychczas opracowano wiele różnych katalizatorów na bazie metali przejściowych, głównie bazując na pierwiastkach z grup 8 – 10 układu okresowego. Poszczególne metale, z których zbudowane są katalizatory można sklasyfikować według odpowiednich grup. Wyróżnia się, tzw. trzy triady: żelazowców, do której należą Fe, Co, Ni, platynowców lekkich – Ru, Rh, Pd oraz platynowców ciężkich – głównie Pt, Ir ale też Os^{1, 62}.

a) katalizatory na bazie platyny

Katalizatory na bazie platyny są najbardziej powszechnymi katalizatorami wykorzystywanymi w reakcji hydrosililowania. Przykłady takich związków przedstawiono na **Rys 12**.



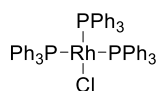
Rysunek 12 Wzory strukturalne wybranych katalizatorów na bazie platyny wykorzystywanych w reakcji hydrosililowania⁶²

Pierwszym katalizatorem, który pozwolił na wydajne otrzymywanie pochodnych krzemooorganicznych na skalę przemysłową, był tzw. katalizator Speiera⁶³. Katalizator Speiera jest roztworem kwasu heksachloroplatynowego w propan-2-olu ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w propan-2-olu) w stężeniu od 1 do 10%. W rzeczywistości, w reakcji hydrosililowania, bierze udział kompleks o złożonym składzie strukturalnym, który powstaje na drodze redukcji Pt (IV) do Pt (II)^{60, 64, 65}.

W 1973 roku Karstedt⁶⁶ opracował nowy katalizator, który jest dzisiaj jednym z najpowszechniej wykorzystywanych katalizatorów w reakcjach hydrosililowania, ponieważ wykazuje zwiększoną aktywność oraz selektywność oraz bardzo dobrą rozpuszczalność w układach polisiloksanowych⁶². Katalizator to, analogicznie do katalizatora Speiera, kwas heksachloroplatynowy ale rozpuszczony w tetrametylodiwinylodisiloksanie. W rzeczywistości po wnikliwej analizie rentgenostrukturalnej katalizator Karstedta okazał się kompleksem dwurdzeniowym Pt(0) oraz 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylsiloksanu, gdzie siloksan pełni rolę liganda chelatującego i mostkującego. Stężenie platyny wynosi od 2,5 do 5% wagowych⁶⁰.

W 2002 roku przedstawiono nowy katalizator na bazie platyny o wzorze $[\text{Pt}(\text{NHC})(\text{dvtms})]$, gdzie dvtms to 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan, a NHC to N-heterocykliczny karben⁶⁷. Katalizator typu Markó charakteryzuje się niższą aktywnością katalityczną, ale wyższą chemo- i regioselektywnością oraz lepszą stabilnością. W porównaniu do katalizatora Karstedta, dzięki obecności ligandów NHC które stabilizują układ, nie dochodzi do rozpadu katalizatora oraz utworzenia koloidów platyny, które katalizują reakcje uboczne^{67, 68}.

b) katalizatory rodowe



katalizator Wilkinsona

Rysunek 13 Wzór półstrukturalny katalizatora Wilkinsona.

Również i kompleksy rodowe są wykorzystywane jako katalizatory hydrosililowania zwłaszcza wiązań C=C oraz C=O. Katalizator Wilkinsona, o wzorze przedstawionym na **Rys 13.**, jest jednym z pierwszych przykładów katalizatorów na bazie rodu który zsyntetyzowany został przez Ojima w 1972 roku⁶⁹. Wykorzystywany jest głównie w reakcjach uwodornienia alkenów, ale również w reakcjach hydrosililowania czy hydroborowania^{64, 70, 71}.

c) katalizatory na bazie innych metali

Kompleksy irydowe wykorzystywane są również jako katalizatory hydrosililowania. W porównaniu do katalizatorów platynowych, charakteryzują się krótkim czasem życia. W przypadku kompleksów na bazie irydu może dochodzić do niepożądanych reakcji, co może prowadzić do utworzenia katalitycznie nieaktywnych kompleksów^{62, 72, 73}.

Pierwsze doniesienia mówiące o wykorzystaniu rutenu w roli katalizatora pochodzą z 1993 roku⁷⁴. Kompleksy na bazie rutenu wydają się być obiecujące m. in. dzięki znacząco niższej cenie w porównaniu do platyny, irydu czy rodu. Niestety wykazują również sposobność do promowania niepożądanych reakcji ubocznych, jak np. metatezy i redukcji alkenów czy tworzenia winylosilanów^{59, 61, 75}.

Katalizatory na bazie palladu są uważane jako słabo aktywne w przypadku reakcji hydrosililowania, ponieważ w obecności wodorku krzemu mogą ulegać redukcji do metalu. Jak się okazało, w niektórych przypadkach, korzystanie z katalizatorów na bazie palladu, pozwalało na syntezę konkretnych produktów charakteryzujących się wysoką stereo- i regioselektywnością. Przez pewien czas, selektywne otrzymywanie rozgałęzionych allilosilanów było możliwe tylko gdy stosowano katalizatory na bazie palladu. Obecnie zastosowanie katalizatorów na bazie niklu pozwala na otrzymywanie takich pochodnych^{50, 54, 75, 76}.

Żelazo jest najobficiej występującym metalem przejściowym w skorupie ziemskiej, jest tanie i nie wykazuje właściwości toksycznych dla środowiska. Jako katalizator wykorzystywane jest w reakcjach hydrosililowania m.in. związków karbonylowych, alkenów czy alkinów⁷⁷. Pierwsze doniesienia mówiące o wykorzystaniu związków żelaza w reakcji hydrosililowania pochodzą z 1960 roku⁷⁸. Zastosowanie kompleksów żelaza typu szczypiec (**ang.** *pincer complex*) pozwala na bardzo wydajne otrzymywanie pochodnych krzemoorganicznych w reakcji hydrosililowania w temperaturze pokojowej. Duża część tego typu katalizatorów może pochwalić się wysoką regio-, stereo- i enancjoselektywnością reakcji.⁷⁹

Niska toksyczność i cena, większa dostępność niż w przypadku metali szlachetnych sprawia, że kompleksy kobaltu cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze strony naukowców. Wykorzystywane są jako katalizatory w reakcjach hydrosililowania zarówno alkenów jak i alkinów⁸⁰. Trzeba mieć jednak na uwadze, że kompleksy na bazie kobaltu są często wrażliwe na działanie wilgoci i powietrza, dlatego konieczne jest ich stosowanie w większych ilościach, w stężeniu ponad 1% molowego⁸¹.

Pierwsze doniesienia mówiące o wykorzystaniu kompleksów i soli niklu w reakcjach hydrosililowania pojawiają się już od lat 50. XX wieku. Kompleksy niklowe typu szczypiec (**ang.** *pincer-nickel complexes*) wykorzystywane są w reakcjach hydrosililowania, ale również hydroborowania czy uwodornienia. Stabilność oraz szeroką możliwość modyfikacji środowiska ligandu zawdzięczają swojej szczególnej sztywnej budowie o kształcie szczypiec. Uważa się, że kompleksy na bazie niklu wykazują obiecujące rokowania, mogące w przyszłości zastąpić katalizatory na bazie drogich metali szlachetnych^{62, 82, 83}

Zastosowanie miedzi jako katalizatora ma szczególne znaczenie w procesie syntezy bezpośredniej Müllera-Rochowa, dzięki której otrzymywane są w skali przemysłowej chlorosilany, które wykorzystywane są jako substraty w reakcjach syntezy różnych pochodnych krzemoorganicznych⁷².

d) Katalizatory heterogeniczne

W przypadku katalizatorów heterogenicznych bardzo ważną rolę pełnią nośniki. Najczęściej jako nośniki wykorzystywane są następujące materiały: węgiel, krzemionka, tlenki metali, polimery organiczne oraz szkielety metalo-organiczne, czyli tzw. MOF (**ang.** *metal organic framework*). Zastosowanie nośników pozwala na uzyskanie dobrej

dyspersji oraz na stabilizację małych cząstek metalicznych, dzięki czemu możliwy jest znacznie większy dostęp do miejsc aktywnych katalizatorów^{84, 85}.

Podobnie jak w przypadku katalizatorów homogenicznych, platyna jest również często wykorzystywana przy projektowaniu nowych katalizatorów heterogenicznych – w tym przypadku osadzana jest często na różnych nośnikach. Już w 1953 roku Wagner otrzymał pierwszy katalizator heterogeniczny – platynę osadzoną na węglu aktywnym⁸⁴. Platyna osadzana jest również na tlenkach np. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 .

Z uwagi na dużą powierzchnię właściwą oraz wysoce uporządkowaną powierzchnię mezoporowata krzemionka cieszy się zainteresowaniem ze strony naukowców. Dzięki jej właściwościom, możliwe jest szczepienie metaloorganicznych kompleksów na powierzchni krzemionki, np. przy użyciu różnych środków sililujących, przy zachowaniu wszystkich właściwości danego kompleksu^{86, 87, 88}.

Dzięki dużej powierzchni właściwej, wysokiej krystaliczności oraz porowatości, ale również stosunkowo łatwej możliwości projektowania i dopasowywania struktury do potrzeb, MOF-y coraz częściej wykorzystywane są w reakcjach hydrosililowania. W przypadku katalizatorów, typu MOF wykorzystuje się różne metale jak np. Pt/MOF, Co/MOF, Ni/MOF, Rh/MOF^{89, 90}.

Podczas syntezy nowych katalizatorów heterogenicznych wykorzystuje się również polimery organiczne, które mogą pełnić rolę liganda lub nośnika^{91, 92}.

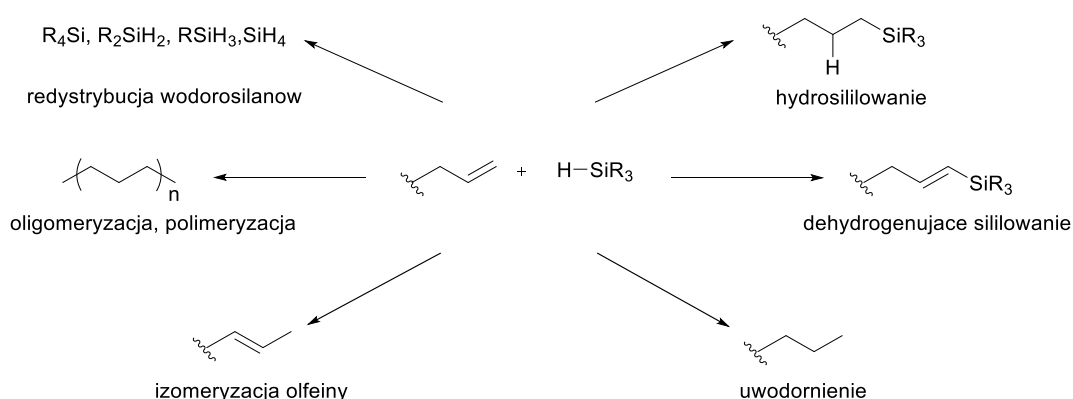
1.2.3. Zalety i wady procesu hydrosililowania

Od kilkudziesięciu lat reakcje hydrosililowania wiodą prym w syntezie związków krzemoorganicznych zarówno prostych pochodnych, związków polimerowych, ale również materiałów hybrydowych. Szeroka gama dostępnych substratów pozwala wręcz na nieograniczone możliwości syntezy pochodnych krzemoorganicznych zarówno w mniejszej skali laboratoryjnej jak i również w skali przemysłowej. Dzięki zastosowaniu katalizatorów, głównie na bazie metali szlachetnych, możliwe jest selektywne i wydajne otrzymywanie związków krzemoorganicznych⁷⁷.

Jedną z wad, która dotyczy reakcji hydrosililowania, ale także innych reakcji katalizowanych metalami lub kompleksami na bazie metali szlachetnych jest ich cena. Wzrastające zapotrzebowanie na metale szlachetne nie tylko w chemii, ale również w innych sektorach przemysłu sprawia, że ceny poszczególnych metali zmieniają się

w ciągu roku, co ma realny wpływ na koszty prowadzenia procesu produkcyjnego. 28 kwietnia 2025 roku (Nowy Jork) ceny poszczególnych metali szlachetnych kształtowały się na następującym poziomie: platyna 999\$, pallad 973\$, rod 5375\$, iryd 4200\$, ruten 625\$ za uncję aptekarską, tj. ok $\sim 31,1\text{g}$ ⁹³.

Katalizatory na bazie platyny wykazują również wady. W przypadku reakcji hydrosililowania olefin może dojść do szeregu reakcji ubocznych, takich jak: dehydrogenujące silylowanie, uwodornienie, izomeryzacja olefiny, ale również oligomeryzacja, polimeryzacja czy też redystrybucja wodorosilanów, jak przedstawiono na **Rys. 14**⁶².



Rysunek 14 *Możliwe produkty reakcji olefiny z wodorosilanem w obecności platyny pełniącej funkcję katalizatora*⁶²

Powstawanie produktów ubocznych w reakcji hydrosililowania ma przede wszystkim o wiele większe znaczenie w skali przemysłowej, niż w laboratoryjnej. Otrzymywanie niepożądanych produktów sprawia, że konieczne jest wprowadzenie kolejnych nadprogramowych etapów, m.in. dodatkowego oczyszczania w procesie syntezy, utylizacji dodatkowych odpadów itp., przez co dochodzi do zwiększenia kosztów produkcji⁵⁹. Dlatego naukowcy nieustannie dążą do tego, aby projektować nowe, bardziej wydajne i selektywne katalizatory, które pozwolą na otrzymywanie pochodnych krzemooorganicznych i to z jak największą wydajnością, najlepiej bez niepożądanych produktów ubocznych.

Podczas prowadzenia reakcji chemicznej, w których wykorzystuje się katalizatory, może dochodzić do procesu dezaktywacji katalizatora, który polega na czasowej lub trwałej utracie miejsc aktywnych, co może być spowodowane zarówno przyczynami

chemicznymi jak i fizycznymi⁹⁴. W przypadku reakcji hydrosililowania katalizowanych za pomocą katalizatorów na bazie platyny, w obecności związków siarki, azotu i innych, może dochodzić do niepożądanego procesu zatrucia katalizatora, co ma wpływ na wydajność reakcji jak i koszt produkcji^{52, 95}.

Ponadto platyna i metale z grupy platynowców należą do metali ciężkich i ich obecność w finalnym produkcie jest w większości aplikacji niedopuszczalna. Odzysk jak i ponowne wykorzystanie katalizatorów homogenicznych stosowanych w reakcji hydrosililowania jest często utrudniony. W szczególności problem ten napotyka się podczas syntez polimerów o dużej lepkości oraz syntez na dużą skalę. Główną zaletą katalizatorów heterogenicznych jest ich stabilność oraz to, że znajdują się w innej fazie niż reagenty, dzięki czemu znaczenie ułatwione jest ich odzyskanie oraz ponowne wykorzystanie. W myśl zasad „zielonej chemii”, naukowcy nieustannie dążą do otrzymywania coraz to nowszych, bardziej wydajnych i selektywnych katalizatorów heterogenicznych, które w łatwy sposób będzie można odzyskać z mieszaniny poreakcyjnej i następnie wykorzystać do dalszych syntez^{96, 97}.

Tabela 2 Porównanie właściwości katalizatorów homo- i heterogenicznych⁹⁸

WŁAŚCIWOŚCI	KATALIZATOR	
	HOMOGENICZNY	HETEROGENICZNY
Odzyskiwanie katalizatora	trudne i drogie	proste i tanie
Stabilność termiczna	słaba	dobra
Selektywność	wyśmienita/dobra	dobra/słaba
Możliwość regulacji wydajności katalitycznej	dobra	słaba
Miejsca aktywne	izolowane atomy lub skupiska, często z ligandem	wiele miejsc aktywnych
Jednolitość miejsc aktywnych	jednolite	niejednolite
Wydajność atomowa	wysoka	stosunkowo niska

W **Tab. 2** zostały zestawione i porównane właściwości katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, które wykorzystywane są w reakcjach hydrosililowania. Niestety żaden z pokazanych katalizatorów nie wykazuje idealnych właściwości. W przypadku katalizatorów homogenicznych selektywność i wydajność jest bardzo dobra, ale koszt

i odzyskiwanie katalizatora z mieszaniny reakcyjnej jest bardzo utrudnione, dodatkowo katalizatory te są najczęściej oparte na drogich metalach szlachetnych. Natomiast katalizatory heterogeniczne mogą poszczycić się bardzo prostym i tanim procesem odzysku katalizatora przy stosunkowo dobrej albo słabej selektywności, czyli cesze która jest bardzo ważna w przypadku tych układów. Na ten moment, badacze muszą wybrać, na której cesze katalizatora im najbardziej zależy.

1.3. Reakcje typu „click”

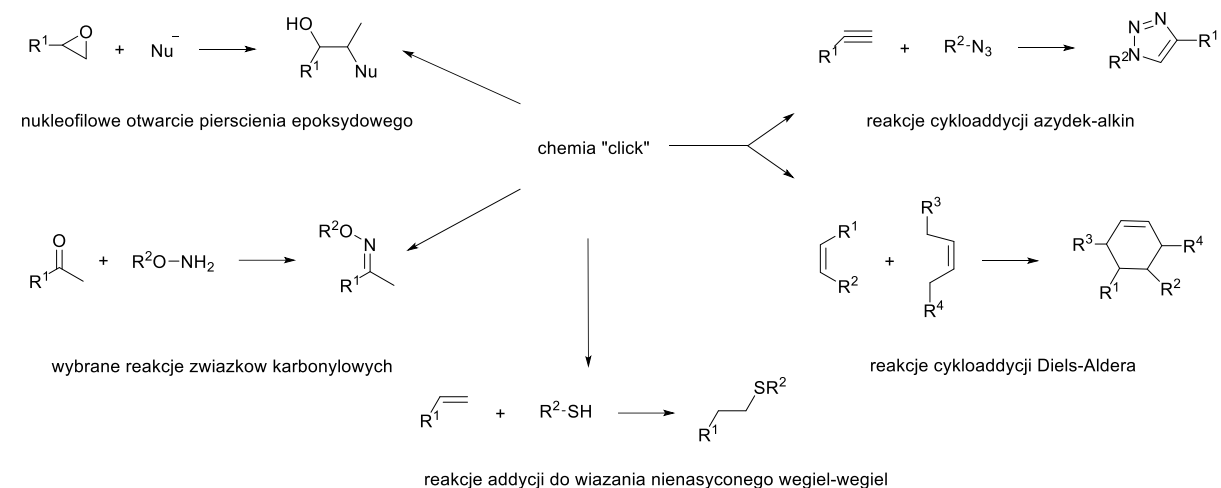
W 2001 roku K. Barry Sharpless wraz ze współpracownikami, jako pierwsi, na łamach *Angewandte Chemie* przedstawili koncepcję chemii „click”, która opisuje otrzymywanie produktu poprzez przyłączanie mniejszych cząsteczek za pomocą łącznika posiadającego w swojej strukturze heteroatom (C-X-C)⁹⁹. Ponad 20 lat później po przedstawieniu koncepcji, tj. w 2022 roku Carolyn R. Bertozzi, Morten Meldal oraz K. Barry Sharpless zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii za „*rozwój chemii „click” oraz chemii bioortogonalnej*” co doskonale potwierdza, że reakcje chemii „click” zmieniły współczesną naukę, a ich wykorzystanie pozwoliło naukowcom na projektowanie i otrzymywanie złożonych pochodnych w prosty, szybki i wydajny sposób.

Aby dana reakcja mogła zostać przypisana do rodziny chemii „click” musi spełniać następujące kryteria: powinna charakteryzować się wysoką wydajnością, być modułowa i mieć szeroki zakres oraz być stereospecyficzna, ale niekoniecznie enancjoselektywna oraz niewrażliwa na tlen czy wodę (w idealnych warunkach). Najlepiej, aby nie powstawały produkty uboczne, jeżeli takowe powstaną to powinny być łatwe do usunięcia przy pomocy metod niechromatograficznych. Dodatkowo warunki syntezy powinny być proste, wykorzystywane substraty łatwo dostępne^{99, 100}.

Wyróżnia się cztery klasy przemian chemicznych należących do rodziny chemii „klik” (Rys. 15)^{99, 101, 102}:

- reakcje cykloaddycji związków nienasyconych: zwłaszcza reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji oraz addycji typu Dielsa - Aldera
- reakcje otwarcia pierścienia nukleofilowego: otwieranie naprężonych heterocyklicznych elektrofilów, tj. epoksydów, azyrydyn, jonów azyrydyniowych, cyklicznych siarczanów, jonów episulfoniowych

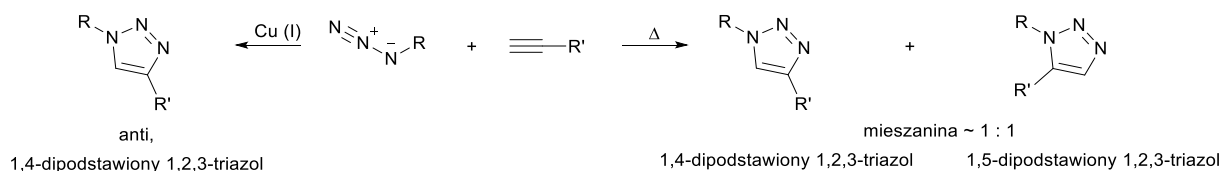
- reakcje „nie-aldolowe” związków karbonylowych, w szczególności reakcje otrzymywania hydrazonów, moczników, tiomoczników, eterów oksymowych, aromatycznych heterocykli, amidów
- reakcje addycji do wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel: reakcje epoksydacji, dihydroksylacji, azyrydynacji, addycji Michaela, addycji halogenku sulfenylu



gdzie: R¹, R², R³, R⁴ - grupa funkcyjna

Rysunek 15 Przykłady reakcji chemicznych należących do rodziny chemii „click”^{102, 103}

Reakcja cykloaddycji Huisgena, czyli reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydek-alkin katalizowana kompleksami miedzi (I) (CuAAC, **ang.** *copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*) jest uważana za modelową reakcję chemii „click” spełniającą wszystkie wcześniej wspomniane założenia – jej schemat przedstawiono na **Rys. 16**.



gdzie: R, R' - grupa funkcyjna

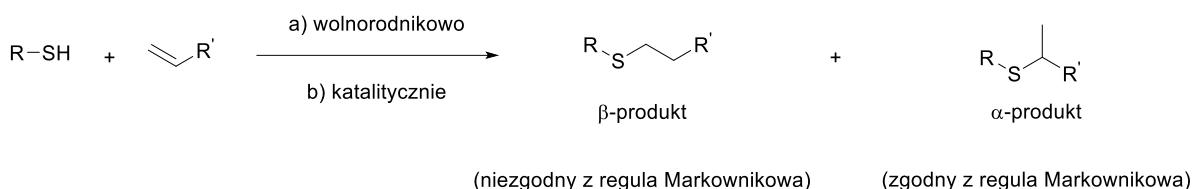
Rysunek 16 Schemat 1,3-dipolarnej cykloaddycji pomiędzy azydkiem a alkinem: katalizowanej Cu (I) oraz inicjowanej termicznie¹⁰⁴

Została ona niezależnie odkryta przez dwóch naukowców Sharplessa¹⁰⁵ oraz Meldala¹⁰⁶ w 2002 roku. Zastosowanie Cu (I) jako katalizatora pozwoliło otrzymać tylko jeden rodzaj produktu (1,4-dipodstawionego triazolu) oraz zwiększyło szybkość reakcji aż 10^7 - 10^8 w porównaniu z reakcją bez katalizatora i potrzeby stosowania wysokich temperatur^{107, 104}.

Co ciekawe, zastosowanie Ru (II) jako katalizatora w tej samej reakcji cykloaddycji Huisgena (RuAAC, **ang.** *ruthenium-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*) pozwoliło na otrzymanie tylko 1,5-dipodstawionego triazolu, ale również umożliwiło otrzymywanie w pełni podstawionych triazoli, ponieważ RuAAC zastosować można zarówno z alkinami, w których wiązanie nienasycone jest umiejscowione wewnątrz cząsteczki jak i z alkinami terminalnymi^{108, 109}.

1.4. Reakcje hydrosulfidowania

W reakcji hydrosulfidowania, która polega na addycji tiolu do wiązania nienasyconego węgiel - węgiel, otrzymuje się dwa rodzaje produktów: głównie liniowy – niezgodny z regułą Markownikowa oraz w mniejszej ilości rozgałęziony – zgodny z regułą Markownikowa, jak przedstawiono na **Rys.17**.



gdzie: R, R' - grupa funkcyjna

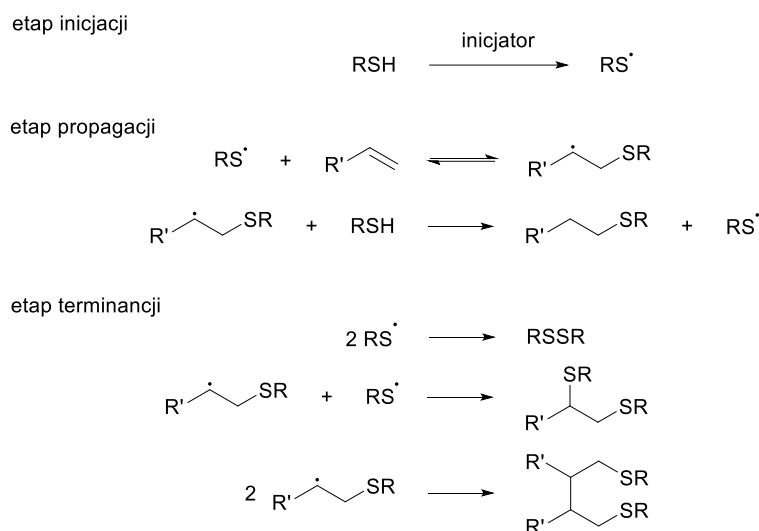
Rysunek 17 Ogólny schemat reakcji hydrosulfidowania¹¹⁰

Reakcja hydrosulfidowania może być inicjowana rodnikowo, wtedy znana jest pod nazwą reakcji tiol-en, ale również katalitycznie, wtedy funkcjonuje pod pojęciem reakcji addycji tiol-Michaela^{110, 111, 112, 113}. Reakcje hydrosulfidowania mogą być inicjowane m.in. przez fotoinicjatory, inicjatory termiczne, fosfiny, zasady, w obecności kwasu Lewisa, ale również przez kompleksy metali przejściowych^{110, 114, 115}.

Reakcja hydrosulfidowania została odkryta w 1905 roku przez niemieckiego naukowca Theodora Posnera¹¹⁶. Wykorzystanie reakcji tiol-en w syntezie związków chemicznych zaczęło gwałtownie rosnąć od kiedy Sharpless⁹⁹ przedstawił koncepcję chemii „click”. Wyróżnia się również reakcję addycji tioli do wiązania potrójnego węgiel-węgiel, która również jest zaliczana do reakcji hydrosulfidowania i funkcjonuje głównie pod nazwą reakcji addycji tiol-yn¹¹⁷.

1.4.1. Mechanizm wolnorodnikowy

Reakcja hydrosulfidowania inicjowana wolnorodnikowo przebiega według mechanizmu przedstawionego na **Rys. 18**.



Rysunek 18 Mechanizm reakcji hydrosulfidowania inicjowany wolnorodnikowo¹¹⁸

W pierwszym etapie inicjacji pod wpływem promieniowania zostaje oderwany proton od cząsteczki tiolu, skutkiem czego powstaje rodnik tyłowy¹¹⁹. W drugim, dwuetapowym procesie propagacji dochodzi do addycji nowopowstałego rodnika do wiązania nienasyconego, w wyniku czego, najpierw powstaje pośredni rodnik zlokalizowany na atomie węgla, a potem dochodzi do przeniesienia łańcucha do drugiej cząsteczki tiolu otrzymując finalnie tioeter - z równoczesnym powstaniem nowego rodnika tyłowego. Do ostatniego etapu terminacji zalicza się wszystkie typowe procesy

sprzęgania typu rodnik-rodnik^{120, 121}. Moment, w którym dochodzi do przeniesienia łańcucha jest etapem ograniczającym szybkość całego procesu, na który mają silny wpływ budowa tiolu oraz wykorzystany rozpuszczalnik^{122, 123}.

W reakcji hydrosulfidowania zachodzącej według mechanizmu wolnorodnikowego nie obserwuje się problemu zahamowania procesu w obecności tlenu, jak ma to miejsce zazwyczaj w przypadku innych reakcji fotopolimeryzacji. Spowodowane jest to tym, że powstałe rodniki nadtlenkowe, niebiorące udziału w etapie propagacji, odrywają atom wodoru od grupy sulfhydrylowej, dzięki czemu tworzą się nowe rodniki tiylowe i cały proces może zachodzić dalej. W przypadku pozostałych reakcji fotopolimeryzacji tlen cząsteczkowy wychwytuje wolne rodniki ograniczając przy tym możliwość zachodzenia dalszych etapów, co skutkuje zahamowaniem całego procesu^{124, 125}.

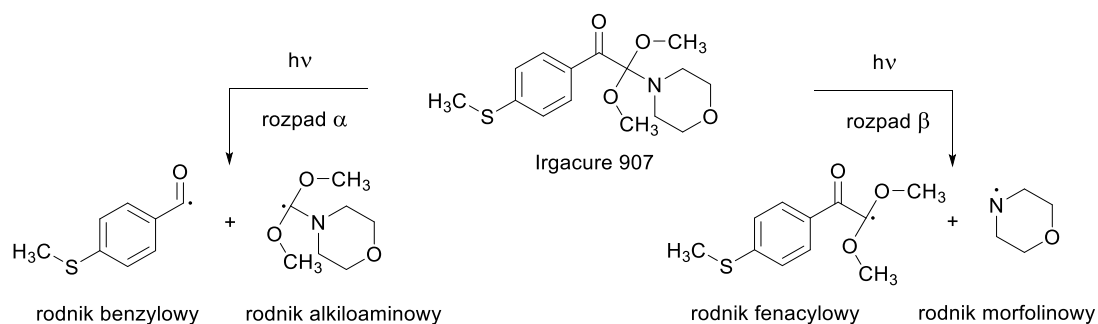
.

1.4.2. Metody otrzymywania rodników

Rodniki wykorzystywane w reakcji tiol-en można otrzymywać zarówno termicznie jak i fotochemicznie. W literaturze wyróżnia się dwie, główne grupy inicjatorów, które dzielimy na inicjatory typu pierwszego (reakcja Norrisha typu I) oraz typu drugiego (reakcja Norrisha typu II) różniące się mechanizmem powstawania rodnika.

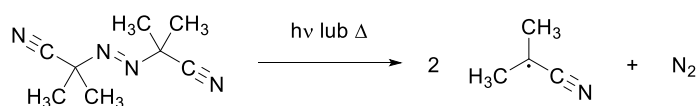
1.4.2.1. Inicjatory typu I

W przypadku pierwszej grupy fotoinicjatorów wyróżnia się dodatkowo jeszcze dwa podtypy mechanizmów, według których może dojść do powstania rodników: rozszczepienie α i β jak przedstawiono na **Rys. 19**.



Rysunek 19 Schemat rozszczepienia α i β inicjatora typu I - 2-metylo-4'-(metylotio)-2-morfolinopropiofenonu (nazwa handlowa Irgacure 907)¹²⁶.

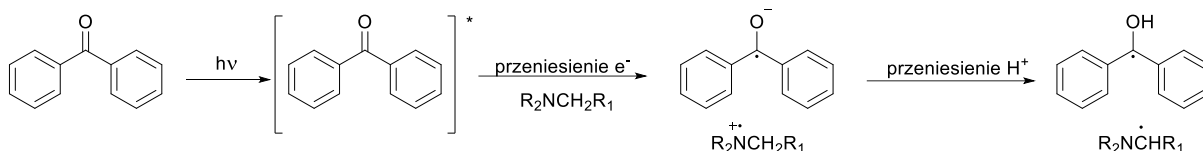
Rozszczepienie α jest najbardziej powszechnym mechanizmem otrzymywania rodników. W tym przypadku do rozszczepienia dochodzi na atomie węgla α ketonu alkilowego. Natomiast do rozszczepienia β może dojść wtedy gdy w cząsteczce inicjatora jest obecne słabe wiązanie między węglem w pozycji α a heteroatomem, jak np. między wiązaniami C-Cl, C-S, C-N¹²⁶. Pod wpływem promieniowania lub pod wpływem podwyższonej temperatury dochodzi do procesu rozszczepienia inicjatora na dwa rodniki, które mogą następnie ulegać addycji do wiązania nienasyconego lub oderwać atom wodoru od grupy tiolowej. Do inicjatorów I typu zalicza się m.in. nadtlutki np. nadtlenek dibenzoilu; związki azowe np. azobis(izobutyronitryl) (AIBN) oraz fotoinicjatory np., 2,2-dimetoksyfenyloacetofenon (DMPA); tlenek difenylo(2,3,4-trimetylobenzoilo)fosforyny (TPO).^{121, 122, 126, 127, 128, 129}.



Rysunek 20 Mechanizm powstawania rodników inicjowanych termicznie lub fotochemicznie na przykładzie AIBN - inicjatora typu I¹²⁸

1.4.2.2. Inicjatory typu II

Fotoinicjatory typu II są dwuskładnikowymi układami inicjującymi zbudowanymi z cząsteczki mogącej absorbować światło (sensybilizatora) oraz koinicjatora (synergetyka). W obecności promieniowania dochodzi do oderwania atomu wodoru z cząsteczki synergetyka i przeniesienia go na cząsteczkę sensybilizatora będącego w stanie wzbudzonego – wtedy dochodzi do powstania rodnika inicjującego. Etapem ograniczającym cały proces jest moment przeniesienia protonu koinicjatora (np. aminy) do anionu rodnika inicjatora (np. benzofenonu) jak przedstawiono na **Rys. 21**.^{130, 131}.



Rysunek 21 Mechanizm powstawania rodnika na przykładzie benzofenonu i trzeciorzędowej aminy (koinicjatora) – fotoinicjatora typu II¹³⁰

Zazwyczaj rolę koinicjatora pełnią aminy trzeciorzędowe^{130, 132} ale również alkohole, etery czy tiole¹³³. Do fotoinicjatorów typu II zalicza się np. benzofenon (BP); tioksanten-9-on (TX).

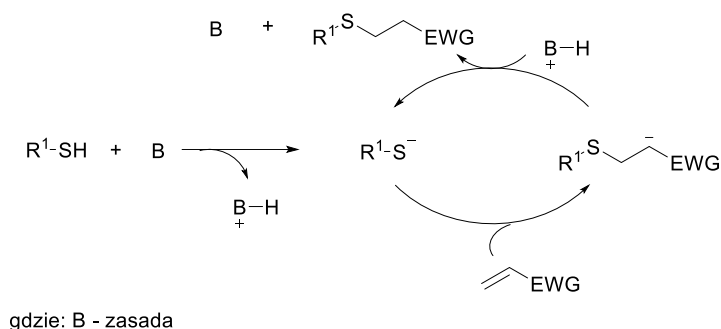
Porównując oba typy inicjatorów można zauważyć, że fotoinicjatory typu II generują rodniki w sposób wolniejszy. Ma na to wpływ budowa, jest to zazwyczaj układ zbudowany z dwóch cząsteczek, a nie z jednej jak w przypadku inicjatorów typu I. Może również dochodzić do transferu wstecznego elektronów - obniżając wydajność generowania aktywnych rodników i spowalniając szybkość fotopolimeryzacji. Ale również może dojść do powstania efektu klatki rozpuszczalnika – początkowo nowo powstałe rodniki i inne reaktywne fragmenty mogą być „uwięzione” przez otaczające je cząsteczki rozpuszczalnika, sprawiając że część rodników nie będzie w stanie ulec dalszym etapom inicjacji, tylko ulegnie rekombinacji w tzw. „klatce rozpuszczalnika” obniżając za tym wydajność całego procesu fotopolimeryzacji^{130, 132, 134, 135, 136}.

1.5. Reakcja addycji tiol-Michaela

Reakcja addycji tiol-Michaela polega na addycji tiolu do związku nienasyconego posiadającego w swojej strukturze grupę funkcyjną wyciągającą elektrony (EWG, **ang.** *electron-withdrawing group*) tak jak np., -CHO, -COR, -COOR, -COOH, -COCl, -CF₃, -CN czy -SO₃H. Reakcja ta może być katalizowana zarówno w sposób zasadowy lub nukleofilowy^{111, 113}. Pierwsza wzmianka mówiąca o wykorzystaniu reakcji addycji tiol-Michaela pochodzi z 1964 roku¹³⁷.

1.5.1. Mechanizm reakcji katalizowany zasadą

Mechanizm reakcji katalizowanej zasadą przedstawiono na **Rys.22**.



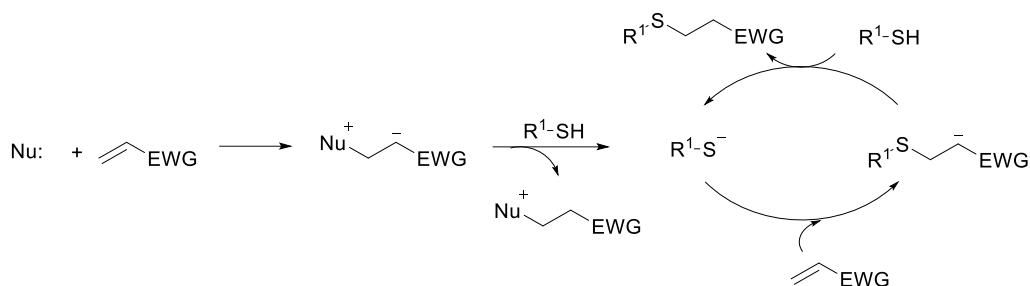
Rysunek 22 Mechanizm reakcji addycji tiol-Michaela katalizowany zasadą¹¹¹

Zasada (B) odrywa atom wodoru od grupy tiolowej w wyniku czego powstaje anion tiolanowy wraz ze sprzężoną cząsteczką kwasu. Następnie dochodzi do addycji nowopowstałego nukleofilowego anionu tiolanowego do elektrofilowego β -węgla wiązania nienasyconego. Tworzy się produkt pośredni z anionem zlokalizowanym na atomie węgla, który wykazuje silne właściwości zasadowe, dzięki czemu może oderwać atom wodoru pochodzący od sprzężonej cząsteczki kwasu w wyniku czego tworzy się tioeter, równocześnie dochodzi do regeneracji katalizatora zasadowego. Etapem limitującym szybkość całego procesu jest addycja anionu tiolanowego do wiązania nienasyconego^{111, 113, 138}. Rolę katalizatora zasadowego pełnią zazwyczaj aminy, jak np. trietyloamina, która jest aminą trzeciorzędową¹³⁹.

Przebieg addycji tiol-Michaela katalizowany zasadą jest zależny od stopnia zasadowości i stężenia użytej zasady, pKa i możliwej zawady sterycznej tiolu oraz charakteru grupy funkcyjnej znajdującej się przy cząsteczce olefiny. Dodatkowo, na cały proces może mieć również wpływ rozpuszczalnik – jego polarność oraz wartość pH^{113, 140}.

1.5.2. Mechanizm reakcji katalizowany nukleofilem

Na **Rys. 23.** przedstawiono schemat reakcji addycji tiol-Michaela inicjowany nukleofilem.



Rysunek 23 Mechanizm reakcji addycji tiol-Michaela katalizowany nukleofilowo¹¹¹

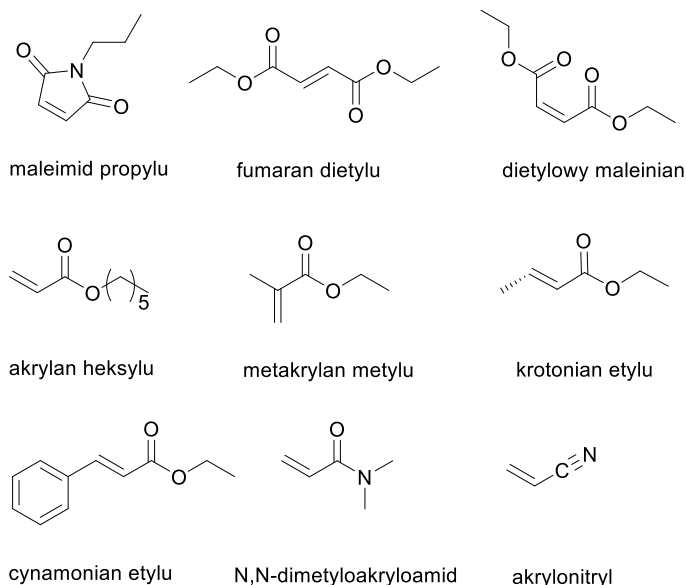
W przypadku tego mechanizmu, najpierw następuje atak cząsteczki nukleofila do wiązania nienasyconego węgiel-węgiel w wyniku czego dochodzi do utworzenia obojnaczego związku pośredniego, który wykazuje silne właściwości zasadowe i jest w stanie oderwać atom wodoru od grupy -SH w efekcie tworząc anion tiolanowy. Następnie nowoutworzony anion ulega addycji do wiązania nienasyconego dając finalnie produkt, którym jest tioeter ^{111, 113, 138, 141, 142}. Szybkość całej reakcji zależy przede wszystkim od stopnia nukleofilowości katalizatora. Nukleofil sam w sobie nie katalizuje reakcji tylko bierze udział w tworzeniu anionu tiolanowego, który ulega późniejszej addycji do wiązania nienasyconego C=C^{113, 143, 144, 145}. Reakcja ta jest zatem niezależna od pKa tiolu, w porównaniu do reakcji katalizowanej zasadą, dzięki czemu addycja przebiega znacznie szybciej¹⁴⁰.

Rolę nukleofila mogą pełnić zarówno trzeciorzędowe fosfiny (np. tripropylofosfina, dimetylofenylofosfina, metyldifenylofosfina, trifenylofosfina) jak i aminy (pierwszorzędowe, np. heksyloamina, drugorzędowe, np. dietyloamina) oraz nienukleofilowe silne zasady takie jak np. DBU (1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en) czy DBN (1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en) należące do związków z grupy amidów^{120, 138, 142, 146}.

Niektóre aminy mogą inicjować reakcję zarówno w sposób zasadowy jak i nukleofilowy. Warto zauważyć, że w przypadku wykorzystania amin protonowych może dochodzić do powstania trwałych i niepożądanych produktów ubocznych reakcji aza-Michaela, a w przypadku amin aprotonowych nie obserwuje się takiego problemu^{138, 139}.

1.5.3. Reaktywność alkenów

Umieszczenie wiązania nienasyconego ma wpływ na reaktywność alkenów. Związki, w których wiązanie podwójne jest umiejscowione na końcu łańcucha są bardziej reaktywne w porównaniu do pochodnych, w których wiązanie C=C jest zlokalizowane wewnątrz cząsteczki. Dodatkowo obecność podstawników elektronodonorowych bezpośrednio obok wiązania wielokrotnego będzie powodować zwiększenie szybkości reakcji^{147, 148}



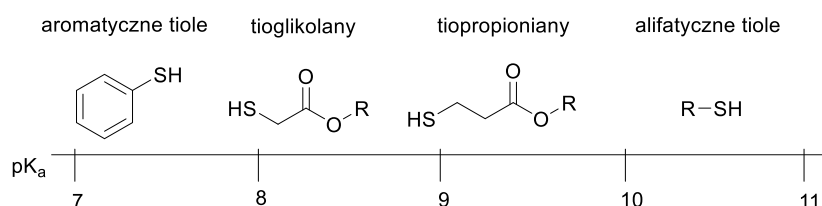
Rysunek 24 Wzory alkenów z grupami elektronoakceptorowymi¹⁴⁹

Chan¹⁴⁹ porównał reaktywność alkenów, których wzory strukturalne zostały przedstawione na **Rys. 24**, w reakcji z 1-heksanotiolem w obecności *n*-heksyloaminy (2% wag.) jako katalizatora. Jak się okazało najwyższą konwersję uzyskał dla maleimidu propylu - w momencie dodawania katalizatora doszło już do pełnej konwersji tiolu. Po upływie 500s wykazało pełną konwersję dla fumaranu dietylu i maleinianu dietylu, i 80% dla N,N-dimetyloakrylamidu. W strukturze pierwszych trzech pochodnych były obecne po dwie grupy wyciągające elektrony, w przypadku N,N-dimetyloakryloamidu tylko jedna grupa EWG. Zatem obecność grup EWG będzie wpływać na szybkość reakcji addycji tiol-Michaela. Najmniejszą konwersję uzyskano dla metakrylanu metylu, krotonianu etylu oraz cynamonianu etylu. Tak niska reaktywność spowodowana jest

prawdopodobnie efektem sterycznym, ale również występowaniem dodatniego efektu indukcyjnego.

1.5.4. Reaktywność tioli

Wyróżnia się cztery grupy tioli: tioglikolany, tiopropioniany oraz tiole alifatyczne i aromatyczne, które różnią się wartością pK_a jak przedstawiano na **Rys. 25**.



Rysunek 25 Zakres wartości pK_a dla poszczególnych grup tioli¹¹³

Chan wraz ze wsp. przeprowadzili badania w celu oceny wpływu struktury tiolu na reakcję addycji tiol-Michaela. W związku z tym przeprowadzili cztery reakcje w obecności *n*-heksyloaminy (0,5% wag.) jako katalizatora. Najwyższą konwersję tiolu i to w najkrótszym czasie osiągnięto dla reakcji akrylanu heksylu oraz tioglikolanu etylu. Następnie dla 2-merkaptopropionianu etylu, potem 3-merkaptopropionianu metylu, a najgorszą dla heksanotiolu – po upływie 500s konwersja utrzymywała się na poziomie ok. ~20%. Porównując otrzymane wyniki można zauważyć, że im niższa wartość pK_a danego tiolu tym reakcja zachodziła szybciej¹⁴⁹. Tak wysoka reaktywność i zwiększona szybkość reakcji, w przypadku pochodnych glikolanowych oraz propionianowych jest prawdopodobnie spowodowana osłabieniem wiązania S-H poprzez utworzenie wiązania wodorowego między atomem wodoru pochodzącym z grupy -SH, a karbonyłem pochodzącym od estru¹⁴⁸.

1.6. Wykorzystanie pochodnych krzemoorganicznych w modyfikacji różnych powierzchni

Reakcje hydrosulfidowania mają szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. Mogą być wykorzystywane do otrzymywania, np. związków krzemoorganicznych, które mogą być następnie użyte do modyfikacji różnych powierzchni w celu nadania im np. właściwości hydrofobowych lub hydrofilowych. Dzięki obecności grup alkoksylowych, które mogą ulegać hydrolizie, a następnie kondensacji, związki krzemoorganiczne idealnie sprawdzają się w modyfikacji różnych podłoży, np. bawełny, betonu, krzemionek, szkła.

Tkaniny bawełniane mają wiele zalet, są przede wszystkim wytrzymałe i przyjemne w dotyku, ale posiadają jedną główną wadę – są nieodporne na zwilżanie wodą. Aby temu zapobiec dany materiał można poddać procesowi hydrofobizacji wykorzystując do tego np. pochodne krzemoorganiczne otrzymywane w prosty i szybki sposób za pomocą reakcji tiol-en. Tkaniny mogą być modyfikowane jedno- albo wieloetapowo. Do modyfikacji tkanin można wykorzystać, np. pochodne polibutadienu, w których grupy winylowe zostały podstawione grupami alkoksylowymi w reakcji tiol-en. Związki te nałożono na tkaninę za pomocą metody zol-żel, w wyniku czego otrzymano trwale sfunkcjonalizowaną hydrofobową powierzchnię charakteryzującą się wysokim kątem zwilżania wodą (WCA) powyżej 140° ¹⁵⁰. Jiang i wsp. zmodyfikowali tkaninę poprzez wprowadzenie najpierw ditlenku tytanu oraz (3-merkaptopropylo)trietoksyilanu, do której przyłączyli – doświetlając bezpośrednio na tkaninie, polidimetylosiloksan zakończony grupami winylowymi. Dzięki temu uzyskali powierzchnię charakteryzującą się właściwościami superhydrofobowymi oraz materiał, który można wykorzystać do rozdzielania mieszanin woda-olej. Dodatkowo zastosowanie ditlenku tytanu sprawiło, że zmodyfikowana bawełna wykazuje zdolność do fotokatalitycznego samooczyszczania w świetle UV¹⁵¹. Do modyfikacji powierzchni bawełny mogą być również wykorzystane pochodne silseskwioksanowe, które sfunkcjonalizowano za pomocą 1-decenu oraz 1-tetradecenu w reakcji tiol-en inicjowanej za pomocą promieniowania UV. W wyniku dwuetapowej funkcjonalizacji otrzymano wysoce hydrofobowe powierzchnie, które mogą wykazywać potencjalne zastosowanie w procesie rozdziału mieszaniny woda/olej¹⁵².

Beton jest jednym z podstawowych materiałów wykorzystywanych w budownictwie. Jednak ze względu na swoją porowatą strukturę jest często podatny na działanie

czynników atmosferycznych. Odpowiednia modyfikacja pozwala na zmniejszenie stopnia degradacji danej powierzchni, a także wydłuża jej żywotność i zmniejsza koszty konserwacji. Jednym ze sposobów ochrony jest użycie preparatów na bazie silanów, którymi impregnuje się powierzchnię. Dodatkowo istnieje również możliwość dodawania pochodnych krzemoorganicznych bezpośrednio do mieszanki cementowej, dzięki czemu otrzymywany jest hydrofobowy beton^{153, 154}.

Związki krzemoorganiczne mogą być również zastosowane w celu modyfikacji powierzchni szklanych. Wykorzystywanie reakcji tiol-en pozwoliło w prosty i szybki sposób sfunkcjonalizować powierzchnię w celu nadania im określonych właściwości^{155, 156}.

Reakcja hydrosulfidowania może być również wykorzystywana do otrzymywania sfunkcjonalizowanych krzemionek, które następnie mogą być wykorzystywane w różnych obszarach nauki, np. przy biosensorach, produktach kosmetycznych, do wychwytywania metali ciężkich lub do poprawy właściwości chemicznych powłok czy materiałów kompozytowych^{157, 158}. Hydrosulfidowanie można zastosować podczas syntezy cząsteczek wykazujących potencjalne zastosowanie biologiczne^{159, 160}. Siarka występuje na pięciu różnych stopniach utlenienia, co pozwala otrzymać mnogość pochodnych zawierających w swojej strukturze atom siarki. Na przykład ugrupowanie tioeterowe jest obecne w strukturze m.in. 31 leków o różnym zastosowaniu¹⁶¹. Escorihuela wraz ze współpracownikami przedstawił prostą i szybką metodę kowalencyjnego wiązania oligonukleotydów DNA na podłożach na bazie krzemu przy użyciu reakcji tiol-en, ale bez użycia pośrednich odczynników lub środków sieciujących. Wykorzystana i opracowana metodologia przez Escorihuela może być dalej wykorzystywana w projektowaniu nowych biosensorów DNA¹⁶².

Dendrymery są rozgałęzionymi, polimerycznymi makrocząsteczkami o kształcie gwiazdy, które wykazują potencjalne zastosowanie w różnych dziedzinach, np. w katalizie, transporcie leków, czujnikach, materiałach ciekłokrystalicznych. A zastosowanie reakcji tiol-en, która należy do rodziny chemii „klik”, ułatwia otrzymywanie tak rozgałęzionych i ściśle zdefiniowanych makrocząsteczek^{163, 164, 165}.

Reakcję tiol-en inicjowaną promieniowaniem mikrofalowym wykorzystano do modyfikacji powierzchni m.in. grafenu, nanorurek węglowych i fullerenu, co pozwoliło skrócić czas całego procesu z 8h do 1h w porównaniu do tradycyjnej metody termicznej, którą wcześniej wykorzystywano¹⁶⁶.

Reakcje hydrosulfidowania mają szerokie zastosowanie w syntezie organicznej, dzięki nim można otrzymywać zarówno związki o prostej jak i skomplikowanej strukturze. Syntetyzowane pochodne mogą być wykorzystywane w różnych dziedzinach nauki.

1.7. Techniki analityczne stosowane do charakterystyki związków krzemoorganicznych

Struktura zsyntetyzowanych związków krzemoorganicznych może być analizowana przy pomocy różnych metod m.in. spektroskopowych oraz chromatograficznych.

a) Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni wykorzystuje widma oscylacyjne cząsteczek i jest techniką, którą stosuje się do identyfikacji grup funkcyjnych związków organicznych oraz jonów nieorganicznych. Wyróżnia się trzy główne zakresy: bliską (NIR, 12 500 – 4000 cm^{-1}), podstawową (MIR, 4000-400 cm^{-1}) oraz daleką podczerwień (FIR, 400 – 20 cm^{-1})¹⁶⁷. Dla identyfikacji związków organicznych istotne znaczenie ma przede wszystkim obszar tzw. podczerwieni właściwej obejmujący zakres 4000-700 cm^{-1} , ponieważ poszczególne grupy funkcyjne absorbują promieniowanie IR zawsze tylko w konkretnym względnie wąskim zakresie bez względu na to, jak zbudowana jest dana cząsteczka i jakie grupy funkcyjne posiada w swojej strukturze¹⁶⁸.

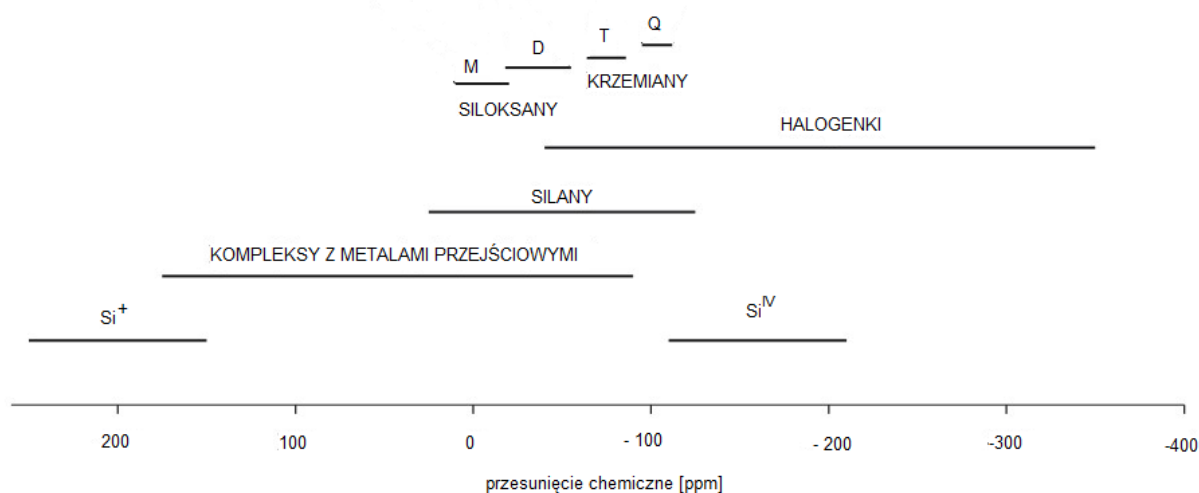
Postęp reakcji hydrosililowania może być kontrolowany m.in. przy pomocy widm FT-IR. Synteza związku jest zakończona w momencie gdy dochodzi do całkowitego zaniku pasm obserwowanych przy następujących długościach: 2280-2080 cm^{-1} i 950-800 cm^{-1} (grupa Si-H) oraz 3100-2975 cm^{-1} i 1690-1620 cm^{-1} (wiązanie podwójne C=C). W podobny sposób można również kontrolować przebieg reakcji hydrosulfidowania. W tym przypadku obserwowany jest zanik mało intensywnego pasma przy długości 2600-2550 cm^{-1} odpowiadającej grupie S-H¹⁶⁹. Obecność charakterystycznych pasm absorpcji dla danej grupy funkcyjnej pozwala potwierdzić strukturę otrzymanego związku krzemoorganicznego. Przykładowe, charakterystyczne pasma absorpcji dla grup funkcyjnych występujących w strukturze związków krzemoorganicznych: np. grupa Si-OH (3690, 3400-3200 (wiązanie wodorowe gr. OH), 950-810 cm^{-1}), Si-Cl (625-425, cm^{-1}), Si-OR (1110-1000 cm^{-1}), Si-OCH₃ (2840, 1190, 1100-1080 cm^{-1}), Si-OCH₂CH₃ (1170-1160, 1100 i 1075, 970-940 cm^{-1}), Si-CH=CH₂ (1600, 1410, ok.1010, ok. 960 cm^{-1}),

polisiloksany jed. M (1250, 840, 755 cm^{-1}), polisiloksany jed. D (1260, 860 (słabe), 800cm^{-1}), polisiloksany jed. T (1270, $780\text{-}760\text{cm}^{-1}$)^{170, 169}.

b) Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Wykonanie widm spektroskopowych magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR, *ang. nuclear magnetic resonance*), a w szczególności wykonanie panelu widm, np. ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR pomaga określić czy synteza związku jest kompletna oraz czy powstały możliwe niepożądane produkty uboczne. Na widmie ^1H NMR równoczesny zanik pików w okolicy ok. δ 5,7 ppm (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$) i 5 ppm (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$) oraz pik trypletu pochodzący od grupy -SH w okolicy δ 1,3 ppm i pojawienie się pików w okolicy ok. δ 2,5 ppm potwierdza utworzenia wiązania C-S-C. Pojawienie się na widmie protonowym w okolicy δ 1,2-1,3 ppm pików dubletu pochodzącego od grupy metylowej (CHCH_3) potwierdza otrzymanie również dodatkowego α -izomeru (zgodnego z regułą Markownikowa). Należy zauważyć, że sygnał pochodzący od tego pików może być często przysłonięty sygnałami pochodzącymi od innych protonów^{171, 172}.

W przypadku poszczególnych pochodnych krzemoorganicznych, wykonanie widm ^{29}Si NMR pozwala potwierdzić występowanie poszczególnych jednostek budulcowych oraz/lub pełną identyfikację produktu. Na przykład w przypadku (poli)siloksanów każdej jednostce budulcowej M, D, T, Q przypisuje się konkretne przesunięcie chemiczne, odpowiednio: δ 7 ppm, -22 ppm, -66 ppm, -110 ppm, co pozwala w łatwy sposób potwierdzić strukturę danego związku. Zakresy przesunięć chemicznych ^{29}Si NMR dla przykładowych związków krzemu przedstawiono na **Rys 26**.^{3, 173}



Rysunek 26 Przykładowe zakresy przesunięć chemicznych ^{29}Si NMR dla wybranych związków krzemu¹⁷³

c) Metody chromatograficzne

Chromatografia jest metodą wykorzystywaną do rozdziału mieszanin między dwie fazy ruchomą oraz nieruchomą. Wyróżniamy różne rodzaje, m.in. chromatografią gazową (GC), cieczową (HPLC), fluidalną. GC jest wykorzystywana do rozdziału mieszanin związków lotnych. Pozwala nie tylko na identyfikację, ale również na oznaczenie ilościowe złożonych mieszanin oraz pozwala kontrolować przebieg zachodzącej reakcji. Aby uzyskać jak najwięcej informacji o danym związku chemicznym można również korzystać z chromatografów sprzężonych z innymi technikami spektroskopowymi, np. spektrometrią masową (GC-MS) czy spektroskopią w podczerwieni (GC-IR)¹⁶⁷.

Wykonanie GC ułatwia ocenienie przebiegu zachodzącej reakcji. Pozwala ustalić czystość zsyntetyzowanego związku jak i poszczególnych substratów. W przypadku reakcji hydrosulfidowania otrzymuje się głównie produkt niezgodny z regułą Markownikowa (β -izomer), ale również może dojść do powstania w mniejszej ilości izomeru α . W przypadku wykorzystania chromatografii gazowej widoczna jest różnica w czasie retencji poszczególnych produktów, z krótszym czasem retencji pojawia się najpierw na chromatogramie rozgałęziony α -izomer, a następnie dopiero główny produkt β -izomer^{167, 174}

2. Cel pracy

Zasadniczym celem pracy jest opracowanie efektywnej metody syntezy pochodnych krzemooorganicznych w oparciu o reakcję hydrosulfidowania (tiol-en), i stwierdzenie czy może ona stanowić alternatywę do klasycznego procesu hydrosililowania.

W ramach niniejszych badań zostaną porównane różne sposoby inicjowania reakcji hydrosulfidowania w oparciu o mechanizm: (i) wolnorodnikowy (generowanie rodników termicznie lub za pomocą promieniowania UV), lub (ii) katalityczny z udziałem katalizatorów m.in. katalizatorów zasadowych lub fosfinowych, i określenie, który z nich jest najbardziej efektywny. Ponadto, zostanie zbadany wpływ umiejscowienia grupy tiolowej (przy związku krzemooorganicznym lub przy związku organicznym) oraz struktury związku krzemu (np. silany, siloksany) a także ilości grup aktywnych na przebieg reakcji hydrosulfidowania. Powyższe wyniki pozwolą zoptymalizować sposób syntezy różnorodnych pochodnych krzemooorganicznych.

Integralnym elementem badań będzie scharakteryzowanie nowo otrzymanych związków krzemooorganicznych dostępnymi metodami analitycznymi, głównie spektroskopowymi oraz chromatograficznymi.

Dodatkowym efektem badań będzie wskazanie możliwości aplikacyjnego wykorzystania nowych pochodnych krzemooorganicznych lub procesu hydrosulfidowania w syntezie materiałów hybrydowych lub modyfikacji powierzchni.

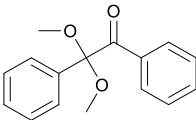
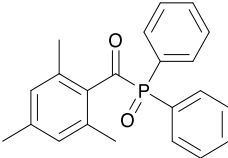
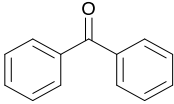
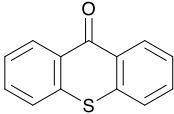
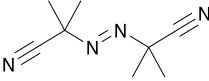
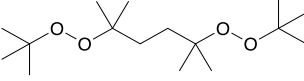
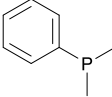
3. Część doświadczalna

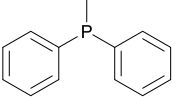
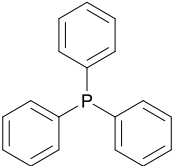
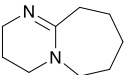
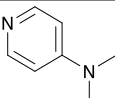
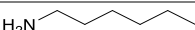
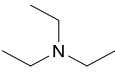
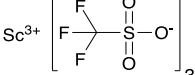
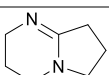
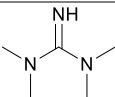
3.1. Spis stosowanych odczynników

W trakcie prowadzenia badań korzystano zarówno z handlowo dostępnych odczynników oraz pochodnych otrzymanych laboratoryjnie.

3.1.1. Inicjatory i katalizatory

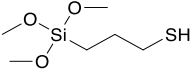
Tabela 3 Wzory i nazwy inicjatorów oraz katalizatorów wykorzystanych w trakcie badań.

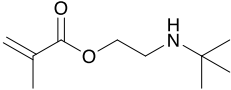
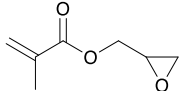
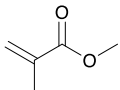
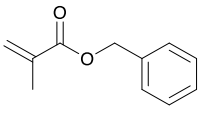
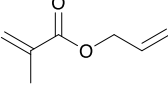
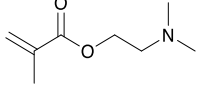
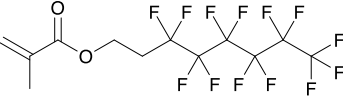
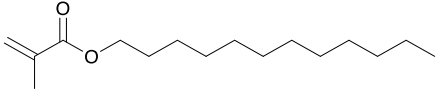
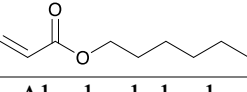
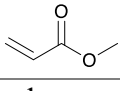
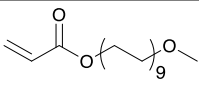
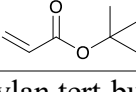
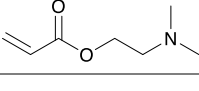
SYMBOL	WZÓR I NAZWA ZWIĄZKU CHEMICZNEGO	PRODUCENT
K1	 2,2-Dimetoksy-2-fenylacetofenon, DMPA	Aldrich
K2	 Tlenek difenyl(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny, TPO	Aldrich
K3	 Benzofenon, BP	Aldrich
K4	 Tioksanten-9-on, TX	Aldrich
K5	 2,2'-Azobis(2-metylopropionitryl), AIBN	Aldrich
K6	 2,5-Bis(tert-butyloperoksy)-2,5-dimetyloheksan, Luperox® 101	Aldrich
K7	 Dimetylofenylofosfina, DMPP	Acros Organics

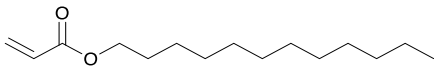
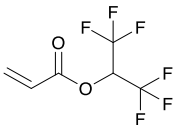
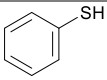
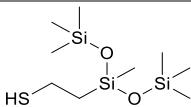
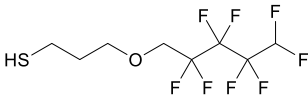
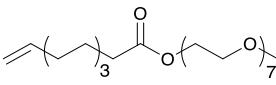
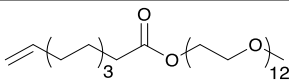
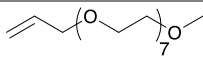
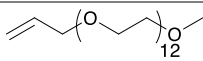
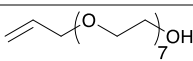
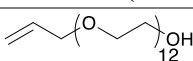
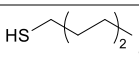
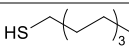
K8		ChemScene
	Metylodifenylfosfina, PMePh ₂	
K9		Sigma Aldrich
	Trifenylfosfina, PPh ₃	
K10		Aldrich
	1,8-Diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en, DBU	
K11		Aldrich
	1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, DABCO	
K12		Fluka Analytical
	(Dimetyloamino)pirydyna, DMAP	
K13		Aldrich
	<i>n</i> -Heksyloamina, <i>n</i> -HA	
K14		Aldrich
	Trietyloamina, TEA	
K15		Aldrich
	Trifluorometanosulfonian skandu(III), Sc(OTf) ₃	
K16		Ambeed
	1,5-Diazabicyklo[4.3.0]non-5-en, DBN	
K17		Aldrich
	1,1,3,3-Tetrametyloguanidyna, TMG	

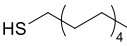
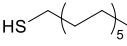
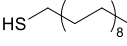
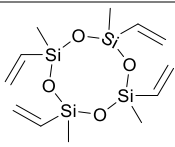
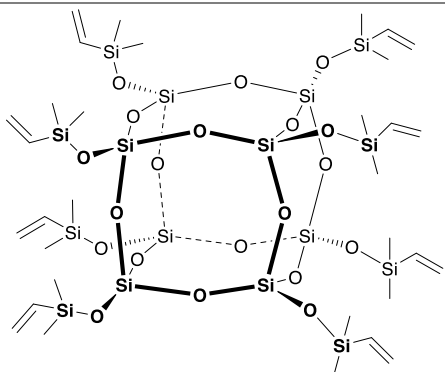
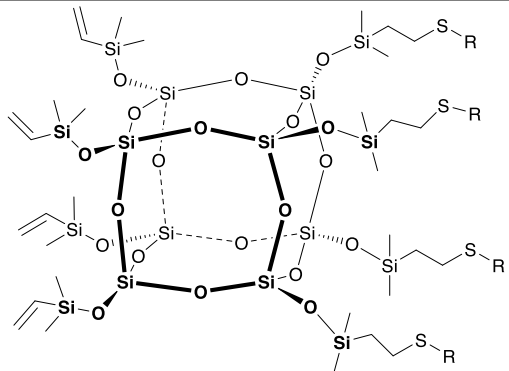
3.1.2. Związki organiczne

Tabela 4 Wzory i nazwy związków organicznych wykorzystanych w trakcie badań.

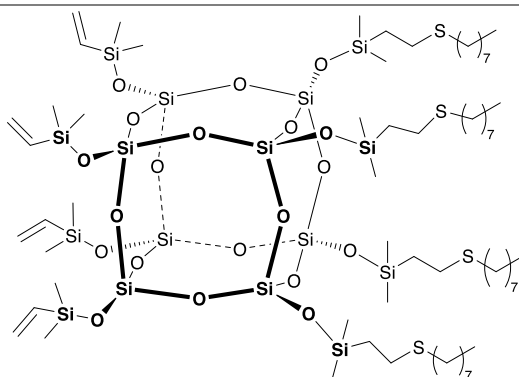
SYMBOL	WZÓR I NAZWA SUBSTRATU	PRODUCENT
S1		ABCR
	(3-Merkaptopropyl)trimetoksylan, MPTMS	

S2		Aldrich
S3		Aldrich
S4		Aldrich
S5		AmBeed
S6		Acros Organics
S7		TCI
S8		ChemScene
S9		ChemScene
S10		TCI
S11		Aldrich
S12		TCI
S13		Alfa Aesar
S14		TCI

	Akrylan 2-(dimetyloamino) etylu	
S15		TCI
	Akrylan dodecylu	
S16		Angene
	Akrylan 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylu	
S17		Thermo scientific
	Tiofenol	
S18		Poznański Park Naukowo- Technologiczny (PPNT)
	2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan-3-ylo)etano-1- tiol, HMTS-SH	
S19		PPNT
	3-((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylo)oksy)propan-1- tiol, EO-SH	
S20		ICSO Chemical Production
	ester K9DN-7 dek-9-enian 2-metoksyetylu (EO7)	
S21		ICSO Chemical Production
	ester K9DN-12, dek-9-enian 2-metoksyetylu (EO12)	
S22		ICSO Chemical Production
	3-(2-metoksyetoksy)prop-1-en (EO7), bikamet 7A	
S23		ICSO Chemical Production
	3-(2-metoksyetoksy)prop-1-en (EO12), bikamet 12A	
S24		ICSO Chemical Production
	2-(allyloksy)etan-1-ol (EO7), bikanol 7A	
S25		ICSO Chemical Production
	2-(allyloksy)etan-1-ol (EO12), bikanol 12A	
S26		ABCR
	1-heksanotiol, C6SH	
S27		Aldrich

	1-oktanol, C ₈ SH	
S28		Apollo Scientific
	1-dekanol, C ₁₀ SH	
S29		Acros Organics
	1-Dodekanol, C ₁₂ SH	
S30		Acros Organics
	1-oktadekanol, C ₁₈ SH	
S31		AmBeed
	2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinyloxytetrasiloksan, D ₄ V _i	
S32		PPNT
	Oktakis(winylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan, POSS-8V _i	
S33		PPNT
	gdzie R: -CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
	Tetrakis(winylodimetylosiloksy)tetrakis{(trimetoksysil ilopropylo)(tioetylo)dimetylosiloksy}oktasilseskwioks an	

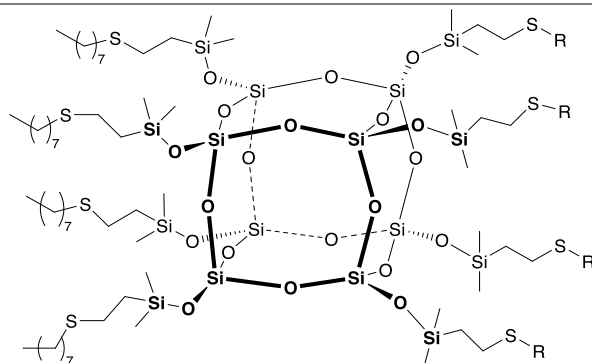
S34



PPNT

Tetrakis(winylodimetylosiloksy)tetrakis{(oktylotioetyl
o)dimetylosiloksy}oktasilseskwioksan

S35

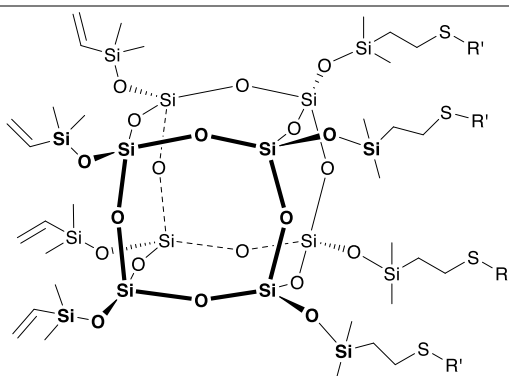


PPNT

gdzie R: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Tetrakis{(oktylotioetylo)dimetylosiloksy}tetrakis{(tri
metoksylilopropylo)(tioetylo)dimetylosiloksy}oktasil
seskwioksan

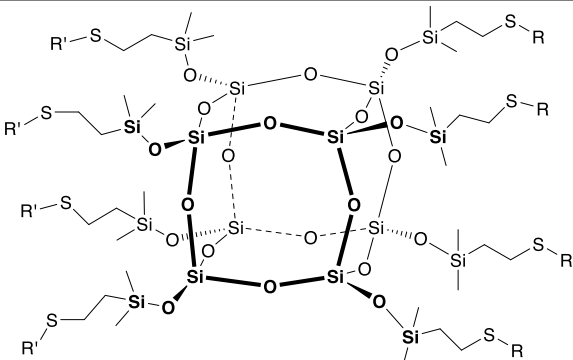
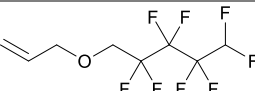
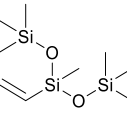
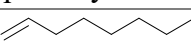
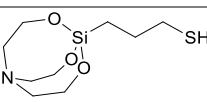
S36



PPNT

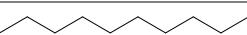
gdzie R': $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4$

Tetrakis{(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyl
propylo)(tioetylo)dimetylosiloksy}tetrakis(winylo
dimetylosiloksy)oktasilseskwioksan

S37	 gdzie R: -CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ R': -CH₂CH₂CH₂OCH₂(CF₂)₄	PPNT
	Tetrakis{(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyloksy propylo)(tioetylo)dimetylosiloksy} tetrakis{(trimetoksysililopropylo)(tioetylo)dimetylosil oksy}oktasileskwioksan	
S38		PPNT
S39		Aldrich
S40	 Okt-1-en	Aldrich
S41		Centrum Zaawansowanych Technologii UAM (CZT UAM)

3.1.3. Rozpuszczalniki

Tabela 5 Wzory i nazwy wykorzystanych rozpuszczalników w trakcie badań.

SYMBOL	WZÓR I NAZWA ROZPUSZCZALNIKA	PRODUCENT
R1	 Chloroform deuterowany, CDCl ₃	Deutero
R2	 n-Dekan	TCI
R3	 Tetrahydrofuran, THF	ChemPur

R4	 Toluen	POCH
R5	 Dichlorometan, DCM	POCH

3.2. Techniki analityczne

W tym rozdziale przedstawiono techniki analityczne, które wykorzystywano w trakcie badań laboratoryjnych do oceny postępu przebiegu syntezy oraz/lub potwierdzenia struktury substratu/produktu.

3.2.1. Spektroskopia FT-IR

Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) były wykorzystywane w celu określenia postępu reakcji chemicznej oraz potwierdzenia struktury chemicznej substratów i produktów w oparciu o obecność lub zanik pasm charakterystycznych dla danych grup funkcyjnych. Widma FT-IR były wykonywane na spektrometrze Bruker model Tensor 27, wyposażonym w diamentową przystawkę ATR Golden Gate firmy SPECAC. We wszystkich widmach rejestrowano 16 skanów z rozdzielczością 2cm^{-1} .

3.2.2. Spektroskopia NMR

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR) były rejestrowane przy pomocy spektrometru Bruker Avance III HD w temperaturze 298 K. W badaniach jako rozpuszczalnik wykorzystywano chloroform deuterowany (CDCl_3)

3.2.3. Chromatografia gazowa

Chromatografię gazową (GC) wykonywano przy pomocy chromatografu Varian GC-450 wyposażonym w detektor TCD, 30-metrową kolumnę kapilarną Resteck DB-5 MEGABORE o grubości warstwy 1,5 mm. Jako gaz nośny zastosowano hel dostarczany ze stałą szybkością przepływu 2 ml min^{-1} . Dla analiz ustalono parametry: komora nastrzykowa $220\text{ }^\circ\text{C}$, detektor $240\text{ }^\circ\text{C}$, program pieca kolumny: temp. początkowa $60\text{ }^\circ\text{C}$ przez 3 min z przyrostem $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ do $300\text{ }^\circ\text{C}$, którą utrzymywano przez 10 min. Uzyskane dane z analizy GC służyły do obliczenia konwersji.

3.2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM-EDS

Analizę skaningowej mikroskopii elektronowej SEM-EDS przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Hitachi SU-3500 z przystawką EDS.

3.2.5. Pomiar statycznego kąta zwilżania wodą (WCA)

Pomiary statycznego kąta zwilżania wodą (WCA) wykonano przy użyciu automatycznego aparatu do pomiaru kąta zwilżania wideo firmy Krüss GmbH, model DSA 100 Expert, wyposażonego w sterowany programowo (DAS4 2.0): stół pomiarowy (pozycja w osiach x, y i z), automatyczną, czterokanałową jednostkę dozującą i kamerę 780×580 pikseli z regulowaną ostrością, kontrastem, czasem ekspozycji i natężeniem oświetlenia. Profil kropli wody o objętości 5 μl został wyizolowany w czasie rzeczywistym na podstawie modelu dopasowania koła z obrazów uzyskanych przy nachyleniu kamery 0° . Każdy pomiar to średnia wartości z pięciu kropli.

3.3. Metodyka pracy badawczej

Wszystkie reakcje przeprowadzono w kolbach reakcyjnych wykonanych ze szkła borokrzemowego 3.3 o pojemności od 1 do 100 ml ze szlifem pionowym i/lub z dodatkowym króćcem ukośnym zaopatrzonym w korek szklany oraz mieszadło magnetyczne. W przypadku syntez, w których konieczne było zachowanie atmosfery gazu ochronnego, wykorzystywano dodatkowo nasadkę wprowadzenia gazu obojętnego. Natomiast w reakcjach inicjowanych termicznie układ ogrzewano przy pomocy łaźni olejowej, a temperaturę kontrolowano przy pomocy termopary.

3.3.1. Praca w atmosferze obojętnej

Do przeprowadzania syntez wymagających zachowania atmosfery obojętnej wykorzystywano linię próżniowo-gazową, tzw. linię Schlenka. Jako gaz obojętny wykorzystywano argon. Zastosowane odczynniki oraz rozpuszczalniki podczas pracy w atmosferze gazu ochronnego były odpowiednio odwodnione i odtlenione.

3.3.2. Praca pod zmniejszonym ciśnieniem

Podczas syntez, w którym konieczne było oddzielenie cieczy z nad osadu, wykorzystywano technikę sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem przy pomocy lejku Büchnera. Nadmiar rozpuszczalnika odparowywano przy pomocy linii próżniowo-gazowej.

3.3.3. Praca z zastosowaniem lampy UV

Reakcje rodnikowe, w których konieczne było zastosowanie promieniowania UV, naświetlano przy pomocy średniociśnieniowej lampy rtęciowej (lampa rtęciowa LQ400, Gröbel UV-Elektronik GmbH) o mocy 150 W oraz zakresie długości fali 280–600 nm.

3.4. Testy aktywności inicjatorów

Testy aktywności inicjatorów przeprowadzono dla reakcji, w której jako substraty wykorzystano (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilan (MPTMS) oraz akrylan heksylu. Wytypowano 15 różnych inicjatorów do procesów katalitycznych, fotochemicznych oraz termicznych. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano po 5, 10, 15, 30, 60, 180 (3h) i 1440 minutach (24h) od rozpoczęcia reakcji chemicznej i nastrzykiwano na kolumnę chromatografu gazowego (GC). Stopień konwersji obliczano według poniższego wzoru:

$$K = 1 - \frac{P'_A - P_S}{P_A - P'_S} \cdot 100\%$$

Gdzie:

K – konwersja

P'_A – pole powierzchni substratu A po reakcji

P_A – pole powierzchni substratu A przed reakcją

P_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego przed reakcją

P'_S – pole powierzchni standardu wewnętrznego po reakcji

3.4.1. Procesy katalityczne

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilan (MPTMS) (5 mmol, 1 equiv.), akrylan heksylu (5 mmol, 1 equiv.) oraz inicjator: fosfinę (DMPP 0,05% wag. lub PPh₃, PMePh₂ 0,5% wag), lub aminę (DBU 0,05% wag. lub HA, TEA, DMAP, DABCO 0,5 % wag.) lub kwas Lewisa (ScOTf₃, 0,5% wag) oraz standard wewnętrzny *n*-dekan (10% wag.). Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej. Po dodaniu inicjatora obserwowano ogrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Próbkę do analizy pobierano po 5, 10, 15, 30, 60, 180 (3h) i 1440 minutach (24h) od momentu dodania inicjatora. Konwersję obu substratów monitorowano przy pomocy chromatografii gazowej GC.

3.4.2. Procesy fotochemiczne

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono MPTMS (5 mmol, 1 equiv.), akrylan heksylu (5 mmol, 1 equiv.) oraz fotoinicjator: DMPA, TPO, BP, TX (0,5 % wag) oraz standard wewnętrzny *n*-dekan (10% wag). Roztwór mieszano w temp. pokojowej i naświetlano promieniowaniem UV przy pomocy średniociśnieniowej lampy rtęciowej o mocy 150W emitującej światło w zakresie długości fali 280-600 nm. Po dodaniu inicjatora obserwowano ogrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Próbkę do analizy pobierano po 5, 10, 15, 30, 60, 180 (3h) i 1440 minutach (24h) od momentu dodania inicjatora. Konwersję obu substratów monitorowano przy pomocy chromatografii gazowej GC.

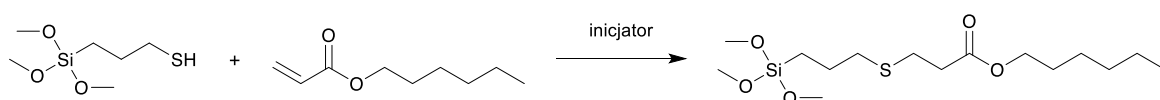
3.4.3. Procesy termiczne

Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną i umieszczonej w łaźni olejowej wprowadzono: MPTMS (5 mmol, 1 equiv.), akrylan heksylu (5 mmol, 1 equiv.) oraz inicjator termiczny: Luperox® 101 (0,5% wag) lub AIBN (0,5% wag) oraz standard wewnętrzny *n*-dekan (10% wag). Mieszanina reakcyjna była mieszana w temperaturze 110 °C (Luperox® 101) lub 70 °C (AIBN). Próbkę do analizy pobierano po 5, 10, 15, 30, 60, 180 (3h) i 1440 minutach (24h) od momentu dodania inicjatora. Konwersję obu substratów monitorowano przy pomocy chromatografii gazowej GC.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Badania przesiewowe aktywności inicjatorów dla reakcji hydrosulfidowania

W ramach tego zadania zostały przeprowadzone badania, mające na celu stwierdzenie, który sposób prowadzenia procesu i generowania wolnych rodników poprzez promieniowanie UV, termiczny czy katalityczny, jest najlepszy w syntezie związków krzemoorganicznych. W testach katalitycznych jako substraty wykorzystano (3-merkaptopropylo)trimetoksysilan (MPTMS) oraz akrylan heksylu (HA).



Rysunek 27 Schemat reakcji hydrosulfidowania akrylanu heksylu (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanem.

Wybrano cztery fotoinicjatory: dwa należące do fotoinicjatorów typu I (DMPA, TPO) oraz dwa typu II (BP, TX). Wykonano również reakcję testową, w której mieszaninę naświetlano tylko promieniowaniem UV, ale bez dodatku fotoinicjatora. Zastosowano również dwa inicjatory termiczne (AIBN oraz Luperox® 101). Wszystkie inicjatory zostały dodane w ilości 0,5% wagowego. Jako katalizatory reakcji wybrano trzy fosfiny (PPh₃, PMePh₂, DMPP) różniące się ilością grup fenylowych w strukturze. Wyselekcjonowano również pięć amin różniących się budową oraz wartością pK_a: DABCO (pK_a= 8,8), DMAP (pK_a= 9,7), *n*-HA (pK_a= 10,6), TEA (pK_a= 10,8), DBU (pK_a= 12,0).

W tabeli 6 przedstawiano wartości konwersji jakie uzyskano dla (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanu (MPTMS) oraz akrylanu heksylu (HA).

Tabela 6 Aktywność katalizatorów dla reakcji hydrosulfidowania akrylanu heksylu (HA) (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanem (MPTMS).

		KONWERSJA SUBSTRATÓW [%]							
RODZAJ KATALIZATORA	INICJATOR/ KATALIZATOR	SUBSTRAT	CZAS [min]						
			5	10	15	30	60	180 (3h)	1440 (24h)
1 2 3 4 5	Fotoinicjator	-, UV ^a	MPTMS	25,6	50,9	71,7	-	-	-
			HA	34,2	82,4	99,9	-	-	-
		DMPA, UV	MPTMS	70,7	-	-	-	-	-
			HA	99,9	-	-	-	-	-
		TPO, UV	MPTMS	71,1	-	-	-	-	-
			HA	99,5	-	-	-	-	-
		TX, UV	MPTMS	68,3	71,4	-	-	-	-
			HA	83,1	99,9	-	-	-	-
		BP, UV	MPTMS	61,0	65,1	-	-	-	-
			HA	96,7	99,9	-	-	-	-
6 7	Inicjator termiczny	AIBN, 70°C	MPTMS	72,3	76,1	-	-	-	-
			HA	98,9	99,9	-	-	-	-
		Luperox® 101, 180°C	MPTMS	74,8	75,0	-	-	-	-
			HA	92,6	100,0	-	-	-	-
8 9	Fosfina	PPh ₃	MPTMS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	9,7
			HA	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4	19,8
		PMePh ₂	MPTMS	68,9	72,8	78,0	86,7	91,1	91,5
			HA	75,2	81,9	83,3	91,5	94,5	97,3

10		DMPP ^b	MPTMS	92,2	97,2	-	-	-	-	-
			HA	93,8	99,2	-	-	-	-	-
11		DABCO	MPTMS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4
			HA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9
12		DMAP	MPTMS	0,0	0,0	5,0	13,6	30,6	38,2	78,4
			HA	0,0	0,0	7,8	18,4	39,7	47,6	82,3
13	Amina	<i>n</i> -HA	MPTMS	7,2	12,7	32,3	41,4	54,2	73,8	94,3
			HA	7,1	13,6	27,7	38,5	59,8	78,0	96,7
14		TEA	MPTMS	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	11,3	67,7
			HA	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	12,8	72,9
15		DBU ^b	MPTMS	72,6	88,8	89,6	91,8	94,2	95,9	-
			HA	74,4	90,2	94,8	98,5	98,9	99,9	-
16	Kwas Lewisa	Sc(OTf) ₃	MPTMS	20,2	50,2	64,2	66,9	67,1	67,2	67,2
			HA	18,7	53,7	63,3	88,7	94,9	95,0	95,0

Ilość dodawanego inicjatora 0,5% wag.,^a brak fotoinicjatora, ^b 0,05% wag. katalizatora.

4.1.1. Reakcje w obecności fotoinicjatorów

Najszybszą przemianę uzyskano dla fotoinicjatorów typu I – DMPA oraz TPO. Po upływie 5 min od momentu dodania fotoinicjatora do mieszaniny reakcyjnej wartość konwersji substratów wynosiła odpowiednio dla DMPA (MPTMS – 70,7%, HA – 99,9%), a dla TPO (MPTMS – 71,1%, HA – 99,5%). W przypadku inicjatorów typu II wysoką konwersję substratów uzyskano po 10 min: BP (MPTMS – 65,1%, HA – 99,9%), TX (MPTMS – 71,4%, HA – 99,9%). Najślabszą przemianę substratów uzyskano dla reakcji naświetlanej tylko promieniowaniem UV – po upływie 15 min MPTMS – 71,7%, HA – 99,59%. We wszystkich przypadkach widoczna jest rozbieżność między wartością konwersji dla (3-merkaptopropyl)trimetoksylanu oraz akrylanu heksylu. Jest to spowodowane procesem homopolimeryzacji akrylanu heksylu, utrzymującym się na poziomie ~30%. Różnicę otrzymanych wartości konwersji można wytłumaczyć mechanizmem powstawania rodników. W przypadku fotoinicjatorów typu I pod wpływem promieniowania UV dochodzi do procesu rozszczepiania cząsteczki na dwa rodniki, które następnie mogą ulegać addycji do wiązania nienasyconego lub mogą oderwać atom wodoru od grupy -SH. W przypadku fotoinicjatorów typu II, które są dwuskładnikowymi układami inicjującymi (zbudowanymi z cząsteczki mogącej absorbować światło oraz koinicjatora), w obecności promieniowania dochodzi najpierw do oderwania atomu wodoru z cząsteczki synergetyka i następnie przeniesienia go na cząsteczkę sensybilizatora będącego w stanie wzbudzonego – dopiero wtedy dochodzi do powstania rodnika inicjującego.

4.1.2. Reakcje w obecności inicjatorów termicznych

Dla obu inicjatorów termicznych wysoką konwersję uzyskano po upływie 10 min od momentu dodania inicjatora – dla AIBN (MPTMS – 76,1%, HA – 99,9%), dla Luperox® 101 (MPTMS – 75,0%, HA – 100%). Podobnie jak w przypadku fotoinicjatorów obserwowany jest również proces homopolimeryzacji akrylanu heksylu.

4.1.3. Reakcje w obecności katalizatorów

Zastosowano trzy rodzaje katalizatorów: (i) pochodne fosfin, (ii) amin oraz (iii) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ - jako kwas Lewisa. W przypadku DMPP konieczne było zmniejszenie ilości dodawanego katalizatora z 0,5 do 0,05% wag., ponieważ przy wyższym stężeniu już

w momencie dodawania DMPP dochodziło do całkowitej konwersji substratów. Po upływie 10 min konwersja (dla reakcji ze zmniejszoną ilością katalizatora) wynosiła dla MPTMS – 97,2%, a dla HA – 99,2%. W przypadku reakcji w obecności P MePh_2 dopiero po upływie 24h, od momentu dodania fosfiny do mieszaniny substratów, uzyskano pełną konwersję (MPTMS – 95,3%, HA – 99,7%). Najgorszy wynik w grupie fosfin uzyskano dla P Ph_3 – po 24h konwersja utrzymywała się na poziomie MPTMS – 28,0%, HA – 34,4%. Porównując strukturę wszystkich trzech katalizatorów fosfinowych, można zauważyć zależność: im mniej grup fenylowych, a więcej metylowych w strukturze, tym efektywniejszy był katalizator. Istotną różnicą w przebiegu reakcji hydrosulfidowania katalizowanych fosfiną jest brak homopolimeryzacji akrylanu heksylu.

Dla reakcji katalizowanych aminami najlepszy wynik uzyskano dla DBU. Podobnie, jak w przypadku DMPP, konieczne było aż 10-krotne zmniejszenie ilości dodawanego katalizatora do 0,05% wag, ale wysoką konwersję uzyskano po 60 min (MPTMS – 95,9%, HA – 99,9%). Po upływie 24h niemal 100% konwersję uzyskano również w przypadku *n*-heksyloaminy (MPTMS – 94,3%, HA – 96,7%). Niższe wartości konwersji obu substratów uzyskano dla DMAP (MPTMS – 78,4%, HA – 82,3%) oraz TEA (MPTMS – 67,7%, HA – 72,9%). Najgorszym katalizatorem w grupie amin okazało się DABCO – po upływie doby konwersja wyniosła dla MPTMS – 3,4%, a dla HA – 2,9%. W przypadku fosfin jak i amin nie zaobserwowano dużej rozbieżności wartości konwersji dla substratów, jakie zaobserwowano dla fotoinicjatorów oraz AIBN i Luperox®101 co wskazuje na ograniczenie homopolimeryzacji i dobrą selektywność reakcji addycji tiol-Michaela. Im wyższa wartość pK_a tym skuteczniejsza była amina w roli katalizatora. Najlepszym katalizatorem okazało się DBU – najbardziej zasadowa amina, która wykazuje zdolność do zachowywania się jak nukleofil.

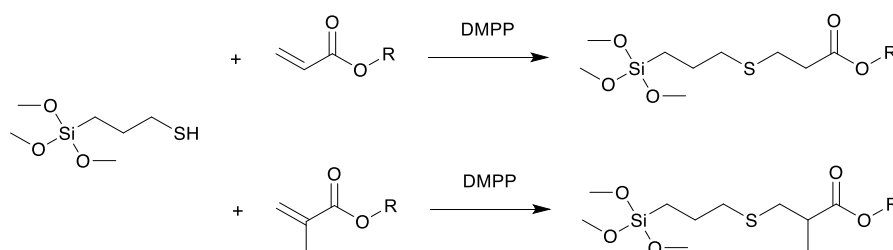
Do testów katalitycznych wybrano również kwas Lewisa – Sc(OTf) $_3$ – po 24h uzyskano stopień konwersji na poziomie 67,2% dla MPTMS i 95,0% dla HA. Podobnie jak w przypadku fotoinicjatorów doszło do procesu homopolimeryzacji akrylanu heksylu – różnica wyniosła ~28%.

Z przeprowadzonych badań przesiewowych wynika, że dwoma najbardziej wyróżniającymi się katalizatorami są DMPP oraz DBU. W przypadku fosfiny pełna konwersja została osiągnięta po upływie 10 min, natomiast w obecności aminy po upływie 1h. Nie zaobserwowano znaczących różnic w wartościach konwersji substratów dla obydwu katalizatorów, co świadczy o wysokiej selektywności reakcji addycji

tiol-Michaela. Zarówno w przypadku DMPP i DBU konieczne było zmniejszenie ilości dodawanego katalizatora z 0,5% wag do 0,05% wag.

4.2. Badanie wpływu rodzaju pochodnej akrylanowej i metakrylanowej na przebieg reakcji hydrosulfidowania

Do syntezy szeregu pochodnych krzemooorganicznych w reakcji addycji tiol-Michaela jako katalizator wybrano DMPP, a rolę substratów pełniły (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan oraz 7 pochodnych akrylanowych i 8 pochodnych metakrylanowych różniących się grupami funkcyjnymi.



gdzie: R - grupa funkcyjna

Rysunek 28 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnej silanu w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP

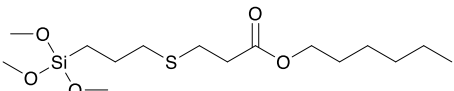
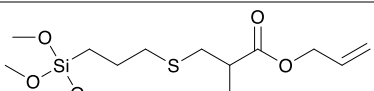
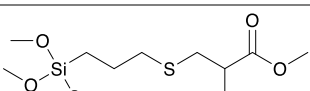
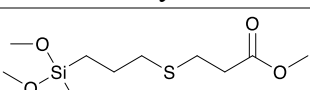
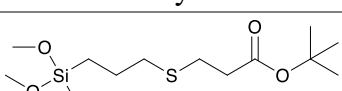
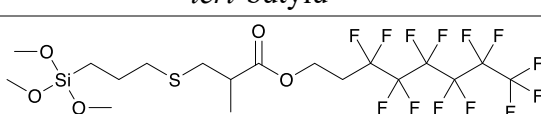
Pochodne były otrzymywane wg poniższej preparatyki:

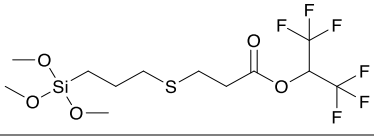
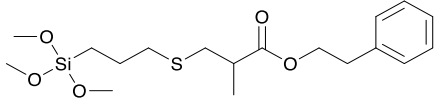
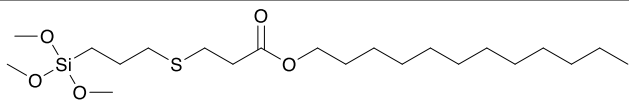
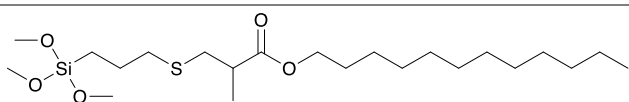
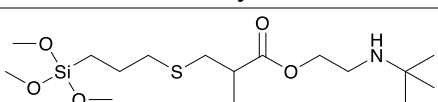
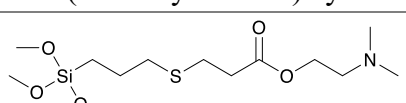
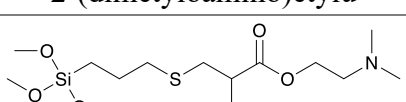
Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan (MPTMS), pochodną akrylanu lub metakrylanu w stosunku molowym 1 : 1 oraz inicjator dimetylofenylofosfinę (DMPP) w ilości 0,5% wag. (^a, ^c0,05% wag., ^b2% wag. lub ^d5% wag.) Roztwór mieszano w temp. pokojowej.

W przypadku dwóch reakcji wprowadzono dodatkowo rozpuszczalnik tetrahydrofuran (THF) w ilości 50% wag. Po dodaniu obserwowano nagrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Postęp reakcji kontrolowano przy pomocy analizy FT-IR. THF odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy pomocy linii próżniowo-gazowej Schlenka. Dla wyizolowanych produktów wykonano widma spektroskopowe FT-IR oraz ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR. Wydajność obliczono na podstawie analizy GC oraz NMR.

Struktury otrzymanych związków z wydajnościami przedstawiono w **Tabeli 7** a charakterystykę spektroskopową w **Tabeli 8**.

Tabela 7 Wzory strukturalne otrzymanych pochodnych krzemoorganicznych (P1-P15) w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP.

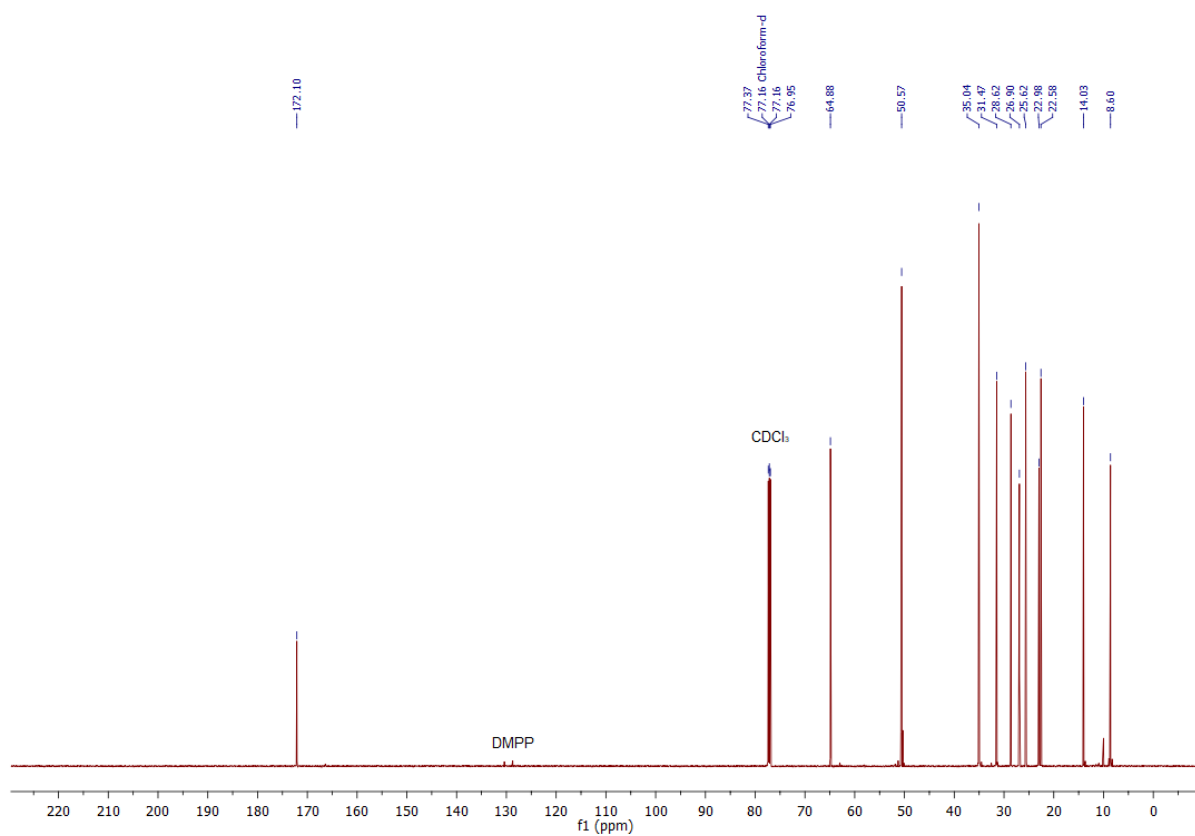
SYMBOL	WZÓR I NAZWA PRODUKTU	CZAS REAKCJI [min]	WYDAJNOŚĆ [%]
P1	 3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian heksylu	30	99 ^a
P2	 2-metylo-3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian allilu	60	91 ^b
P3	 2-metylo-3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian metylu	60	93
P4	 3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian metylu	30	98 ^a
P5	 3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian tert-butylu	30	97
P6	 2-metylo-3-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)propionian	30	95 ^b

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekafluorooktylu			
P7		30	98 ^c
	3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan-2-ylu		
P8		30	87
	2-metylo-3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian fenetylu		
P9		30	98 ^c
	3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian dodecylu		
P10		120	93 ^d
	2-metylo-3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian dodecylu		
P11		60	95 ^b
	2-metylo-3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian 2-(tert-butyloamino)etylu		
P12		30	98
	3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian 2-(dimetyloamino)etylu		
P13		60	95 ^b
	2-metylo-3-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)propionian 2-(dimetyloamino)etylu		

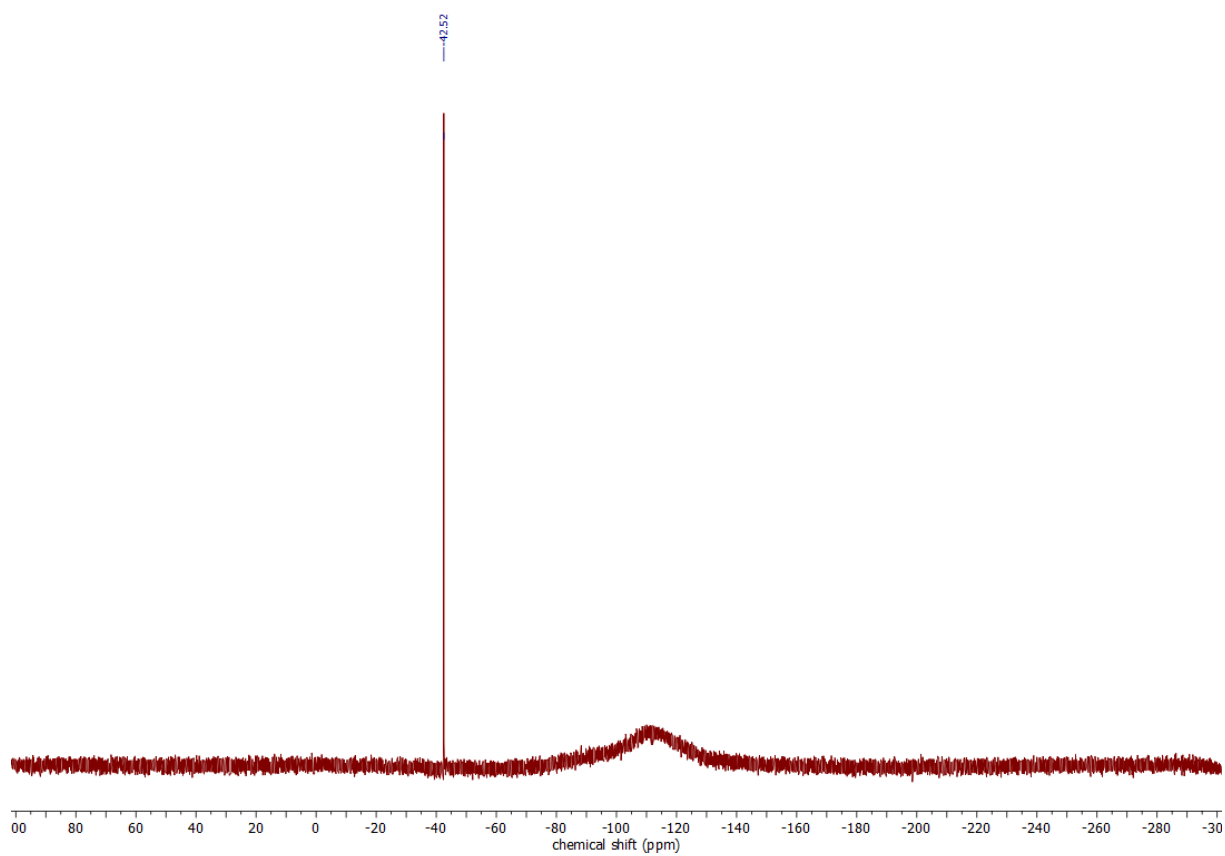
Ilość dodawanego katalizatora – DMPP: ^a0,05% wag.; ^b2% wag.; ^c0,05% wag. DMPP i 50% wag. THF; ^d5% wag.)

¹H NMR spectrum (CDCl₃) of 1,2-dichloroethane. The spectrum shows a triplet at ~4.0 ppm (integration 2.06), a quartet at ~3.5 ppm (integration 8.61), a triplet at ~2.6 ppm (integration 2.08), a quartet at ~2.4 ppm (integration 4.11), a triplet at ~1.6 ppm (integration 2.06), a quartet at ~1.4 ppm (integration 2.24), a triplet at ~1.1 ppm (integration 6.16), a quartet at ~0.9 ppm (integration 3.09), and a triplet at ~0.7 ppm (integration 2.01). The solvent peak for CDCl₃ is at 7.26 ppm. The x-axis is chemical shift (ppm) from 8.0 to 0.5.

71



Rysunek 30 Widmo ^{13}C NMR produktu P1.



Rysunek 31 Widmo ^{29}Si NMR produktu P1.

Tabela 8 Charakterystyka spektroskopowa produktów P1-P15 otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP.

SYMBOL	CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA
P1	¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm) δ 4,04 (t, <i>J</i>=6,8 Hz, 2H, C(O)OCH₂); 3,52 (s, 9H, Si(OCH₃)₃); 2,73 (t, <i>J</i>=7,5 Hz, 2H); 2,55 (t, <i>J</i>=7,5 Hz, 2H), 2,51 (m, 2H) (CH₂SCH₂CH₂); 1,65 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,58 (m, 2H, C(O)OCH₂CH₂); 1,32 – 1,23 (m, 6H, CH₂), 0,85 (t, <i>J</i>=6,9 Hz, 3H, CH₃); 0,71 (m, 2H, SiCH₂) ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, ppm) δ 172,10 (C=O); 64,88 (C(O)OCH₂); 50,57 (Si(OCH₃)₃); 35,04, 31,47, 28,62, 26,90, 25,62, 22,98, 22,58 (CH₂); 14,03 (CH₃); 8,60 (SiCH₂) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42,52 (Si(OCH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2933, 2858, 2040, 1734, 1458, 1389, 1345, 1241, 1188, 1080, 1000, 911, 808, 766
P2	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 5,88 (ddt, <i>J</i>=17,2, 10,5, 5,7 Hz, 1H, (-CH=CH₂)); 5,29 (dq, <i>J</i>=17,2, 1,6 Hz, 1H), 5,19 (dq, <i>J</i>=10,4, 1,3 Hz, 1H) (-CH=CH₂); 4,56 (dt, <i>J</i>=5,7, 1,5 Hz, 2H, C(O)OCH₂); 3,52 (s, 9H, Si(OCH₃)₃); 2,80 (m, 1H), 2,65 (sext, <i>J</i>=6,9 Hz, 1H), 2,56-2,48 (m, 3H) (CH₂SCH₂CH); 1,64 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,22 (d, <i>J</i>=6,9 Hz, 3H, CHCH₃); 0,70 (m, 2H, SiCH₂) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 174,85 (C=O); 132,21 (-CH=CH₂); 118,16 (-CH=CH₂); 65,23 (C(O)OCH₂); 50,56 (Si(OCH₃)₃); 40,33 (CH₂SCH₂CH); 35,56, 35,33 (CH₂SCH₂); 23,01 (SiCH₂CH₂); 16,86 (CHCH₃); 8,56 (SiCH₂) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42,49 (Si(OCH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3084, 2941, 2840, 1734, 1649, 1457, 1413, 1378, 1340, 1299, 1242, 1189, 1157, 1036, 997, 981, 929, 806, 760, 697, 636, 610
P3	¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm) δ 3,65 (s, 3H, OCH₃); 3,52 (s, 9H, Si(OCH₃)₃); 2,77 (dd, <i>J</i>=13,0, 7,1 Hz, 1H), 2,62 (sext, <i>J</i>=7,0 Hz, 1H), 2,53-2,47 (m, 3H) (CH₂SCH₂CH); 1,63 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,20 (d, <i>J</i>=7,0 Hz, 3H, CHCH₃); 0,69 (m, 2H, SiCH₂) ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, ppm) δ 175,46 (C=O); 51,58 (OCH₃); 50,35 (Si(OCH₃)₃); 40,04 (CHC(O)); 35,35, 35,17 (CH₂SCH₂); 22,81 (SH₂CH₂); 16,63 (CHCH₃); 8,36 (SiCH₂) ²⁹Si NMR (119 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42,49 Si(OCH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2942, 2840, 1736, 1457, 1435, 1375, 1344, 1302, 1240, 1189, 1163, 1077, 984, 954, 913, 805, 760
P4	¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm) δ 3,64 (s, 3H, OCH₃); 3,52 (s, 9H, Si(OCH₃)₃); 2,72 (t, <i>J</i>=7,4 Hz, 2H), 2,56 (t, <i>J</i>=7,4 Hz, 2H), 2,50 (m, 2H) (CH₂SCH₂CH₂C(O)); 1,64 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 0,70 (m, 2H, SiCH₂)

	^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3, ppm) δ 172,44 (C=O); 51,76 (OCH_3), 50,55 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,02, 34,77 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 26,82 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); 22,95 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,57 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (119 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,52 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2945, 22842, 1739, 1438, 1359, 1304, 1245, 1191, 1077, 983, 915, 806, 768, 679
P5	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 3,53 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,69 (m, 2H), 2,49 (m, 4H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 1,66 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,41 (m, 9H, CH_3); 0,71 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 171,15 (C=O); 80,56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 50,37 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,99, 34,84 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 27,93 ($\text{CH}_3$); 26,85 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 22,80 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,39 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,48 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2977, 2942, 2841, 1729, 1458, 1418, 1394, 1369, 1302, 1250, 1151, 1081, 973, 809, 757
P6	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,39 (t, $J=6,4$ Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,55 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,79 (dd, $J=12,7, 7,3$ Hz, 1H), 2,67 (sext, $J=6,9$ Hz, 1H), 2,58-2,41 (m, 5H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$, CH_2CF_2); 1,67 (m, 2H, (SiCH_2CH_2); 1,23 (d, $J=6,9$ Hz, 3H, CH_3); 0,72 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 174,53 (C=O); 119,85-108,09 (CF_2, CF_3); 56,24 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 50,29 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 39,98, 35,28, 34,94, 30,34, ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$, CH_2CF_2); 22,76 (SiCH_2CH_2); 16,46 (CH_3); 8,32 (SiCH_2) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,54 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2944, 2842, 1741, 1460, 1349, 1234, 1189, 1162, 1144, 1120, 1080, 953, 912, 808, 745, 707, 697, 652
P7	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 5,76 (hept, $J=6,1$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 3,55 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,80 (s, 4H), 2,55 (m, 2H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 1,69 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,73 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 168,90 (C=O); 124,68-116,25 (CF_3); 66,68 ($\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 50,85 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,05, 34,23 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 26,30 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 22,99 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,56 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,62 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2972, 2945, 2842, 1783, 1459, 1386, 1364, 1287, 1266, 1228, 1196, 1109, 1084, 1067, 906, 812, 733, 692
P8	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 7,35 – 7,32 (m, 5H, C_6H_5); 5,13 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,55 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,84 (dd, $J=12,8, 7,1$ Hz, 1H), 2,71 (sext, $J=6,9$ Hz, 1H), 2,57 (dd, $J=12,8, 6,8$ Hz, 1H), 2,51 (m, 2H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$); 1,67 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,26 (d, $J=6,9$ Hz, 3H, CH_3); 0,72 (m, 2H, SiCH_2)

	^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 175,15 (C=O); 136,11, 128,67-128,23 (C_6H_5); 66,51 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 50,83 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 40,48 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$); 35,71, 35,66 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 23,10 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 16,94 ($\text{CH}_3$); 8,66 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,47 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3065, 3033, 2940, 2839, 1733, 1587, 1497, 1455, 1413, 1381, 1342, 1301, 1243, 1188, 1154, 1077, 1028, 1001, 964, 909, 806, 751, 697
P9	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,06 (t, $J=6,7$ Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$); 3,55 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,75 (t, $J=7,4$ Hz, 2H); 2,55 (dt, $J=14,9$, 7,4 Hz, 4H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 1,68 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,60 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,33 – 1,24 (m, 18H, CH_2); 0,86 (t, $J=6,7$ Hz, 3H, CH_3); 0,73 (m, 2H, CH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 172,17 (C=O); 64,96 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 50,63 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,08, 32,02, 29,74, 29,73, 29,68, 29,62, 29,45, 29,35, 28,70, 26,94, 26,01, 23,02, 22,79 (CH_2); 14,21 (CH_3); 8,64 (SiCH_2) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,49 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2925, 2855, 1737, 1467, 1390, 1347, 1241, 1191, 1084, 1003, 812, 768
P10	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,06 (tt, $J=6,7$, 1,3 Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,54 (m, 9H, ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,80 (ddt, $J=12,7$, 7,0, 1,4 Hz, 1H); 2,62 (m, 1H); 2,52 (m, 3H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$); 1,74 – 1,64 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,64 – 1,55 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 1,32 – 1,21 (m, 21H, CH_2, CH_3); 0,85 (m, 3H, CHCH_3); 0,72 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 175,02 (C=O); 64,50 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 50,28 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 40,10, 35,28, 35,10, 31,67, 29,40, 29,39, 29,34, 29,28, 29,11, 29,00, 28,38, 25,66, 22,74, 22,45 (CH_2); 16,62 (CHCH_3); 13,87 (CH_3); 8,30 (SiH_2) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,47 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2923, 2853, 1734, 1458, 1375, 1342, 1301, 1243, 1189, 1161, 1083, 810, 763, 695
P11	^1H NMR (600 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,16 (dq, $J=13,0$, 5,4 Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,51 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,78 – 2,74 (m, 3H), 2,63 (sext, $J=7,0$ Hz, 1H), 2,54-2,47 (m, 3H) (CH_2); 1,63 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,20 (d, $J=7,0$ Hz, 3H, CH_3); 1,06 (s, 9H, CH_3); 0,69 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3, ppm) δ 174,87 (C=O); 64,96 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 50,34 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 41,10 ($\text{CH}_2\text{NH}$); 40,07, 35,36, 35,18 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 28,74 ($(\text{CH}_3)_3$); 22,80 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 16,77 ($\text{CHCH}_3$); 8,38 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (119 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,55 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3328, 2958, 2839, 1733, 1458, 1388, 1360, 1300, 1230, 1189, 1162, 1081, 978, 953, 896, 808, 764, 696

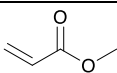
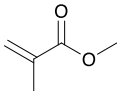
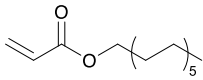
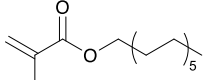
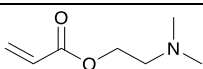
P12	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,13 (t, $J=5,7$ Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,48 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,69 (m, 2H), 2,54 (m, 4H); 2,47 (m, 2H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,22 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,61 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,66 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 172,82 ($\text{C}=\text{O}$); 62,04 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 57,51 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 50,34 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 45,41 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 34,78, 34,67 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 26,56 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 22,72 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,36 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,56 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2942, 2839, 2770, 1734, 1456, 1412, 1344, 1238, 1188, 1078, 974, 808, 782
P13	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,15 (t, $J=5,8$ Hz, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,50 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 2,75 (dd, $J=12,7, 7,1$ Hz, 1H); 2,62 (sext, $J=6,9$ Hz, 1H); 2,55-2,44 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,23 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,62 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,18 (d, $J=6,9$ Hz, 3H, CH_3); 0,67 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 175,20 ($\text{C}=\text{O}$); 62,37 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 57,71 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 50,54 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 45,67 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 40,17 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$); 35,53, 35,32 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 22,99 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 16,84 ($\text{CH}_3$); 8,57 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,53 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2941, 2839, 2770, 1733, 1457, 1413, 1375, 1342, 1244, 1189, 1160, 1070, 1040, 955, 916, 806, 696
P14	^1H NMR (600 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,38 (dt, $J=12,3, 3,2$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$); 3,90 (ddd, $J=16,0, 12,3, 6,2$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$); 3,51 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,16 (m, 1H, CH_2CHCH_2); 2,80-2,76 (m, 2H), 2,67 (m, 1H), 2,61 (m, 1H), 2,53 (m, 1H), 2,49 (m, 2H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$, CHOCH_2); 1,63 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 1,21 (dd, $J=7,0, 1,6$ Hz, 3H, CH_3); 0,69 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3, ppm) δ 174,88 ($\text{C}=\text{O}$); 65,03 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$); 50,54 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 49,34 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}$); 44,62 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$); 40,22 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}$); 35,55, 35,27 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 23,01 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 16,83 ($\text{CH}_3$); 8,55 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (119 MHz, CDCl_3, ppm) δ -42,51 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2941, 2840, 1736, 1456, 1376, 1301, 1247, 1168, 1158, 1076, 984, 954, 907, 806, 763
P15	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 4,19 (m, 2H, $\text{O}(\text{OCH}_2)$); 3,64 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,61 – 3,56 (m, 32H, CH_2); 3,51 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,32 (s, 3H, CH_3); 2,71 (m, 2H), 2,57 (m, 2H), 2,48 (m, 2H) ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 1,64 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,69 (m, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 172,05 ($\text{C}=\text{O}$); 72,05 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 70,69 ($\text{CH}_2$); 69,19 ($\text{CH}_2$); 63,89 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$); 59,13 ($\text{CH}_3$); 50,65 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,12, 35,08 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2$); 26,83 ($\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 23,02 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,65 ($\text{SiCH}_2$)

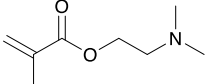
²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42,55 (Si(OCH₃)₃)

FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2868, 2841, 1734, 1454, 1348, 1296, 1245, 1190, 1080, 948, 811, 767

DMPP dodawano w ilości 0,5% wag. W przypadku reakcji, w których otrzymano produkty (P1, P4, P7, P9) konieczne było zmniejszenie ilości dodawanej fosfiny do 0,05% wag., natomiast w przypadku syntez, które kończyły się otrzymaniem produktów (P2, P6, P11, P13, P14) zwiększono ilość do 2% wag. Dodatkowo w przypadku dwóch syntez konieczne było dodanie rozpuszczalnika tetrahydrofuranu (THF) w ilości 50% wag, ponieważ reakcja zachodziła zbyt gwałtownie. Wszystkie syntezy były prowadzone przez 30 do 60 min od momentu dodania katalizatora. W reakcji, w której jako substrat wykorzystano metakrylan dodecyłu konieczne było zwiększenie ilości dodawanej DMPP do 5% wag., i wydłużenia czasu reakcji do 120 min. Syntezy, w których wykorzystano pochodną metakrylanową zachodziły wolniej oraz potrzebowały większej ilości dodawanego katalizatora. Dodatkowa grupa metylowa w ugrupowaniu metakrylanowym powoduje zawadę steryczną oraz powstanie dodatniego efektu indukcyjnego co skutkuje mniejszą aktywnością pochodnych metakrylanowych w porównaniu do akrylanowych. Jest to bardzo dobrze widoczne przy porównaniu ze sobą analogicznych pochodnych akrylanowych oraz metakrylanowych, których wyniki jeszcze raz przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9 Porównanie wydajności reakcji addycji tiol-Michaela, w których wykorzystano analogiczne pochodne akrylanowe i metakrylanowe

SYMBOL PRODUKTU	WZÓR SUBSTARTU	IŁOŚĆ DODAWANEGO KATALIZATORA [% wag]	CZAS REAKCJI [min]	WYDAJNOŚĆ [%]
P4		0,05	30	98
P3		0,50	60	93
P9		0,05	30	98
P10		5,00	120	93
P12		0,50	30	98

P13		2,00	60	95
------------	---	------	----	----

Największą różnicę w syntezie można zauważyć dla pary akrylanu dodecyłu (P9) (0,05% wag. DMPP, 50% wag. THF, 30 min) oraz metakrylanu dodecyłu (P10) (5% wag. DMPP, 120 min). Obydwie syntezy znacząco różniły się ilością dodawanego katalizatora oraz czasem syntezy. W przypadku reakcji, w której jako substrat wybrano metakrylan dodecyłu, konieczne było zwiększenie ilości dodawanej fosfiny aż do 5% wag., a i tak dopiero po upływie 120 min od momentu rozpoczęcia syntezy zaobserwowano brak pasm absorpcji odpowiadających wiązaniu C=C na widmie FT-IR. W przypadku syntezy związku P9 – konieczne było zmniejszenie ilości DMPP do 0,05% wag., ale również prowadzenie syntezy w obecności rozpuszczalnika THF. Podczas syntezy, w której jako substrat wykorzystano metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu (P13), konieczne było 4-krotne zwiększenie ilości dodawanej DMPP (z 0,5% do 2% wag.) w porównaniu do reakcji z akrylanem 2-(dimetyloamino)etylu (P12) gdzie wykorzystano 0,5% wag. DMPP. Natomiast w reakcji z wykorzystaniem metakrylanu metylu (P3) konieczne było zastosowanie 0,5% wag., w porównaniu do akrylanu metylu (P4) (0,05% wag.)

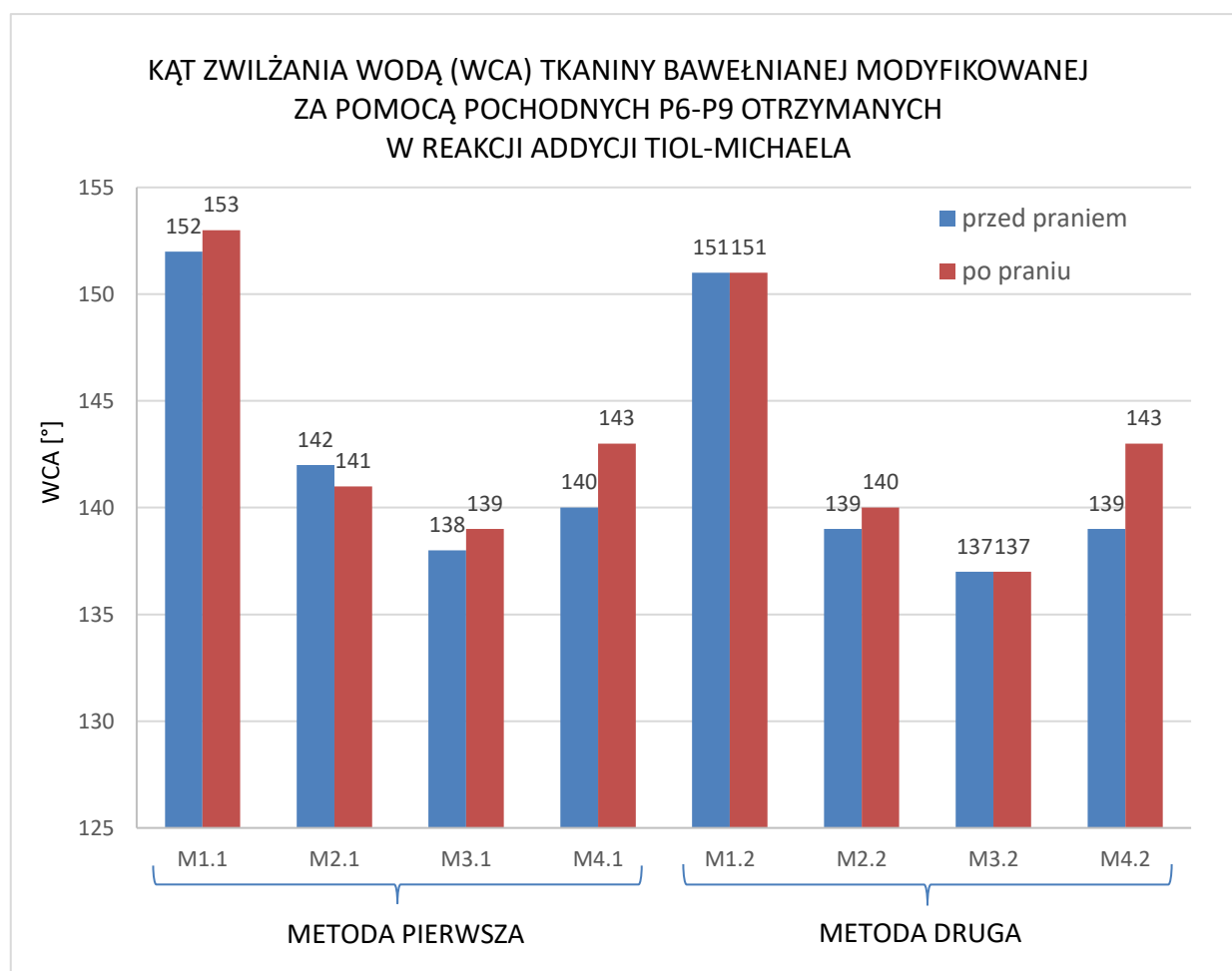
Porównując wszystkie trzy pary można zauważyć, że w testach, w których jak substrat wykorzystano pochodną akrylanową - czas reakcji był krótszy, a wydajność wyższa. Ponadto można stwierdzić, że reakcja addycji tiol-Michaela wykazuje dużą tolerancję na różnorodne grupy funkcyjne. Przykładowo reakcja z metakrylanem allilu (P2) umożliwia selektywne przyłączenie do grupy metakrylanowej, co jest przeciwieństwem do hydrosililowania. Także reakcje z udziałem pochodnych aminowych (P11-P13) zachodzą z dużą wydajnością, natomiast te same pochodne w reakcjach hydrosililowania sprawiają problem ponieważ dochodzi do procesu zatrucia katalizatora, ze względu na silną koordynację azotu do metalu.

4.2.1. Zastosowanie pochodnych P6-P9 w modyfikacji tkanin bawełnianych

Zsyntetyzowane produkty P6-P9 (w reakcji addycji tiol-Michaela) zostały wykorzystane do modyfikacji powierzchni tkaniny bawełnianej. Pochodne zostały nałożone na tkaninę za pomocą dwóch metod: (i) metody zanurzeniowej, tzw. metody dip-coating oraz (ii) metody natryskowej.

Pierwszym krokiem było przygotowanie roztworu pochodnej silanu, którą poddano procesowi hydrolizy. Zmieszano w tym celu: pochodną silanu (P6-P9) w ilości 5% wag., kwas octowy 5% wag., H₂O 5% wag. oraz THF 85% wag., całość mieszano przez 60 min w temp. pokojowej. Następnie próbkę bawełny (i) zanurzono, we wcześniej otrzymanym roztworze, na okres 60 min lub (ii) rozpylono bezpośrednio na powierzchnię (przy pomocy atomizera) pochodną silanu, którą wcześniej poddano procesowi hydrolizy. Tak otrzymaną próbkę przykryto szczelnie plastikowym workiem na 30 min. Następnie tkaniny zmodyfikowane według obydwu metod suszono w suszarce przez 60 min w 80°C i 3 min w 130°C.

W celu określenia właściwości powierzchniowych modyfikowanych tkanin wykonano pomiar ich kąta zwilżania wodą (WCA). Otrzymane wyniki przedstawiono na **Rysunku 32**. Pomiary WCA wykonano dla tkanin przed praniem i po praniu.



Rysunek 32 Kąt zwilżania wodą (WCA) tkaniny bawełnianej modyfikowanej za pomocą pochodnych P6-P9

(M1.1 i M1.2 modyfikowane związkiem (P6); M2.1, M2.2 (P7); M3.1, M3.2 (P8); M4.1, M4.2 (P9).

Surowa bawełna wykazuje właściwości silnie hydrofilowe. Podczas próby pomiaru kropla wody natychmiast ulegała wchłonięciu. Wszystkie zmodyfikowane próbki bawełny wykazują właściwości hydrofobowe zarówno przed jak i po procesie prania i charakteryzują się wysokimi wartościami WCA. Tkanina zmodyfikowana za pomocą związku P6 wykazuje właściwości superhydrofobowe z wartością WCA 152° dla bawełny modyfikowanej za pomocą metody pierwszej i 151° dla bawełny zmodyfikowanej za pomocą metody drugiej. Otrzymane wyniki WCA dla pochodnej P7 (MS2.1. i MS2.2.) były niższe, niż w przypadku pochodnej P6 – odpowiednio 142° i 139°. Najniższą wartość WCA (138° lub 137° w zależności sposobu nakładania pochodnej) otrzymano dla produktu P8, który w swojej strukturze posiadał grupą fenylową. Dla tkanin, które modyfikowano za pomocą pochodnej P9 uzyskano wyniki na poziomie 140° i 139°.

Związki P6-P9, które zostały wykorzystane do modyfikacji powierzchni bawełny, posiadają w swojej strukturze różne grupy funkcyjne. Wysokie wartości WCA otrzymano zarówno dla fluorowanych jak i niefluorowanych silanów. Prawdopodobnie obecność ugrupowania estrowego wpływa na układ przestrzenny atomów w cząsteczce, ułatwiając orientację poszczególnych grup funkcyjnych na powierzchni tkaniny, zwiększając przy tym właściwości hydrofobowe. Dzięki obecności grup karbonylowych wchodzących w skład ugrupowania estrowego, może dochodzić do powstania oddziaływania dipol-dipol, które może wpływać na lepsze uporządkowanie i stabilizację cząsteczki na powierzchni tkaniny, polepszając właściwości hydrofobowe.

Dodatkowo sprawdzono czy uzyskane tkaniny mogą wykazywać również właściwości oleofobowe. W tym celu wykonano pomiar kąta zwilżania wykorzystując w tym przypadku, *n*-heksadekan. Tylko tkanina modyfikowana pochodną P6 wykazuje właściwości oleofobowe (126°) zarówno przed jak i po praniu. Jest to spowodowane obecnością dużej liczby atomów fluoru w cząsteczce (13 atomów F). W przypadku związków perfluoroalkilowych im dłuższy jest fluorowany alkilowy łańcuch tym niższa jest energia powierzchniowa i tym większy jest statyczny kąt zwilżania. Ten wynik potwierdza otrzymanie tkaniny superhydrofobowej, która modyfikowana była za pomocą pochodnej P6.

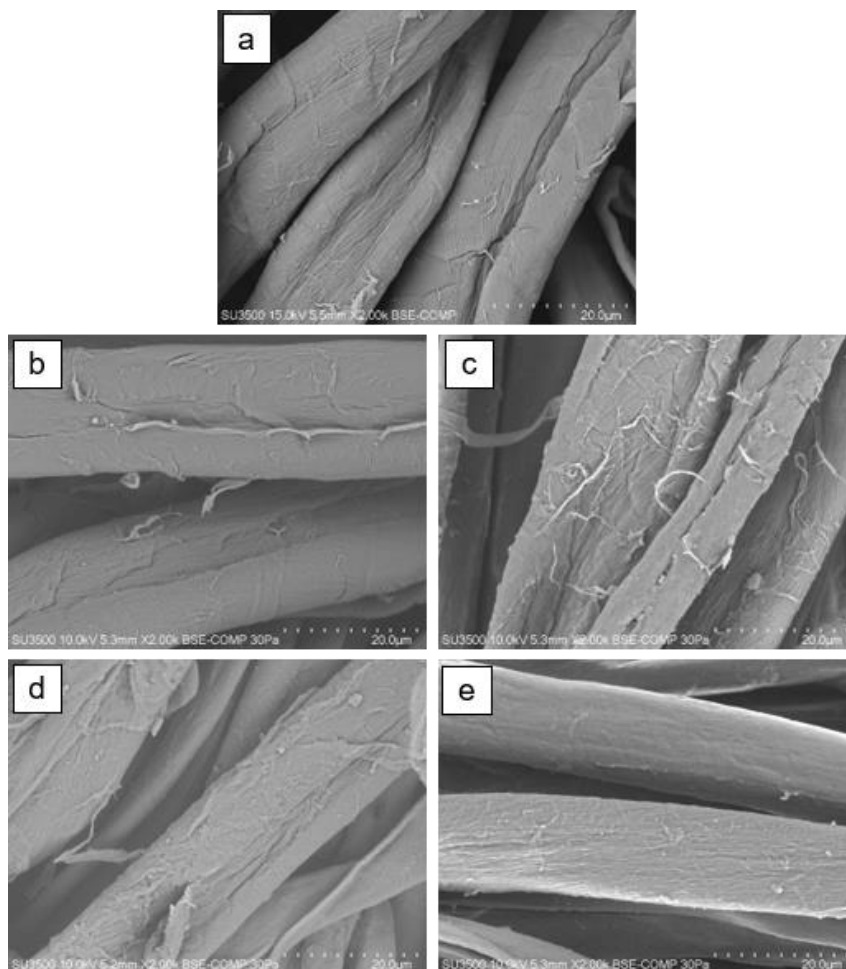
Wykonanie analizy skaningowej mikroskopii elektronowej SEM-EDS, której wyniki przedstawiono w **Tabeli 10**, dostarczyło informacji dotyczących składu pierwiastkowego surowej bawełny oraz czterech próbek MS1.1, MS2.1, MS3.1, MS4.1 zmodyfikowanych za pomocą metody zanurzeniowej.

Tabela 10 SEM-EDS surowej bawełny oraz dla próbek MS1.1-MS4.1 modyfikowanych za pomocą metody pierwszej

SYMBOL	SEM-EDS [% wag.]									
	PRZED PRANIEM					PO PRANIU				
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>F</i>
SUROWA										
BAWEŁN	31,1	64,3	0	0	0	34,1	64,8	0	0	0
A										
M1.1	33,7	62,6	0,9	0,6	3,4	32,1	62,9	0,8	0,6	3,2
M2.1	33,9	60,9	0,7	0,4	0,2	33,3	65,3	0,8	0,4	0,2
M3.1	34,3	64,3	1,5	1,4	0	33,8	63,4	1,3	1,4	0
M4.1	33,0	64,3	1,3	1,2	0	35,1	61,8	1,4	1,2	0

W przypadku niezmodyfikowanej bawełny, w składzie obecne są tylko atomy węgla (31,1% wag.) i tlenu (64,3%). We wszystkich czterech próbkach MS1.1, MS2.1, MS3.1, MS4.1 analiza SEM-EDS potwierdziła obecność siarki oraz krzemu. Fluor jest obecny w przypadku dwóch próbek MS1.1 (3,4% wag.) oraz MS2.1 (0,2%). Analiza potwierdziła obecność atomu siarki oraz krzemu we wszystkich modyfikowanych próbkach. Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 10, można zauważyć, że wartości SEM-EDS tkanin, które zostały poddane procesom prania, wykazały tylko minimalny spadek wartości. Co potwierdza, że próbki MS1.1-MS4.1 zostały trwale zmodyfikowane przez pochodne P6-P9.

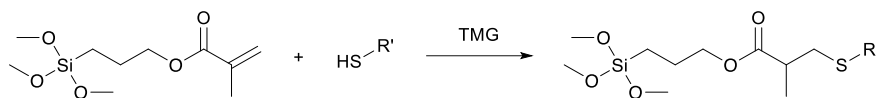
Wykonano również zdjęcia niezmodyfikowanej i zmodyfikowanych próbek bawełny przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Otrzymane zdjęcia przedstawiono na **Rys. 33**. Powierzchnia próbek modyfikowanych związkami P6-P9 jest gładka oraz nie widać żadnych agregatów, wygląda praktycznie identycznie jak powierzchnia surowej bawełny – jednakże otrzymane tkaniny wykazują trwałe właściwości hydrofobowe.



Rysunek 33 Zdjęcia SEM (a) niezmodyfikowanej bawełny oraz modyfikowanej za pomocą pochodnej (b) P7, (c) P6, (d) P8 i (e) P9.

4.3. Badanie wpływu pochodnej tiolowej na przebieg reakcji addycji tiol-Michaela

W kolejnym etapie badań postanowiono stwierdzić wpływ rodzaju pochodnej tiolowej na przebieg reakcji addycji tiol-Michaela przy wykorzystaniu (3-metakryloksypropylo)trimetoksyksilanu. Jako substraty wybrano cztery tiole zakończone różnymi grupami: alkilową, fenyłową, siloksanową oraz grupami fluorowymi. Schemat reakcji przedstawiono na **Rysunku 34**.

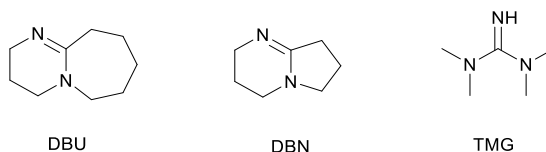


gdzie, R' = C₁₂H₂₅ (P16) lub C₆H₅ (P17) lub (CH₂)₂SiCH₃(OSi(CH₃)₃)₂ (P18) lub (CH₂)₃OCH₂(CF₂)₄ (P19)

Rysunek 34 Ogólny schemat reakcji addycji tiol-Michaela przy wykorzystaniu (3-metakryloksypropylo)trimetoksylsilanu oraz tioli zakończonych różnymi grupami funkcyjnymi

Początkowo, do reakcji zastosowano katalizator fosfinowy DMPP, który w reakcji (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanu z pochodnymi akrylanowymi oraz metakrylanowymi był najbardziej efektywny. Jednak w przypadku powyższych reakcji (**Rys. 34**) obserwowano powstanie disiloksanu jako niepożądanego produktu, co świadczy o kondensacji grup metoksylowych. Dlatego zastosowano drugi najlepszy katalizator DBU, który również był bardzo aktywny w poprzednich reakcjach katalitycznych. Biorąc pod uwagę, że DBU był najbardziej zasadowy spośród wszystkich amin, wytypowano jeszcze dwa katalizatory o równie wysokiej zasadowości.

Jako katalizatory zastosowano: 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en (DBU) (pK_a = 24,3 w MeCN), 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en (DBN) (pK_a = 23,8 w MeCN) oraz 1,1,3,3-tetrametyloguanidynę (TMG) (pK_a = 23,3 w MeCN), które różnią się budową oraz wartością pK_a. Ich wzory strukturalne przedstawiono na **Rysunku 35**. DBU i DBN to związki o bicyklicznej strukturze, należące do związków z grupy amidyn, wykazujące silne właściwości zasadowe. TMG jest również zaliczana do organicznych super zasad. Wysoka wartość pK_a dla TMG wynika z obecności sprzężonego trójazotowego szkieletu guanidynolowego.



Rysunek 35 Wzory strukturalne katalizatorów DBU, DBN oraz TMG wykorzystanych w reakcji addycji tiol-Michaela.

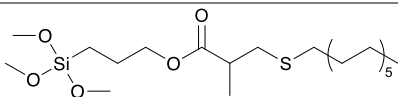
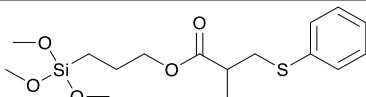
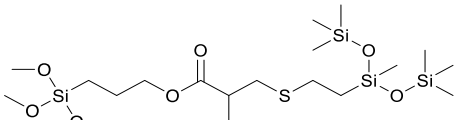
Zastosowane katalizatory zachowywały się odmiennie. W przypadku syntez, w których rolę katalizatora pełniło DBU – zaobserwowano wytrącanie się białego osadu na ściankach kolby, co świadczyło o niepożądanej reakcji kondensacji, a także czas syntez

był najdłuższy (od 3 do 5h). W reakcjach, w których wykorzystano DBN, po upływie od 2 do 3h od momentu dodania katalizatora do mieszaniny reakcyjnej zaobserwowano na widmie FT-IR zanik pasm pochodzących od grup winylowych. Spośród wybranych inicjatorów reakcji najlepszym katalizatorem okazało się TMG. We wszystkich przypadkach otrzymano klarowne roztwory oraz czas reakcji był najkrótszy. Dlatego do dalszych badań zastosowano TMG. Syntezę pochodnych prowadzono wg poniższej preparatyki:

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3-metakryloksypropylo)trimetoksylsilan (TMSPMA) oraz pochodną tiolową w stosunku molowym 1 : 1 oraz katalizator 1,1,3,3-tetrametyloguanidynę (TMG) 2% wag. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej. Po dodaniu TMG obserwowano nagrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Postęp reakcji kontrolowano przy pomocy widm FT-IR. Wykonano widma spektroskopowe FT-IR oraz ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR.

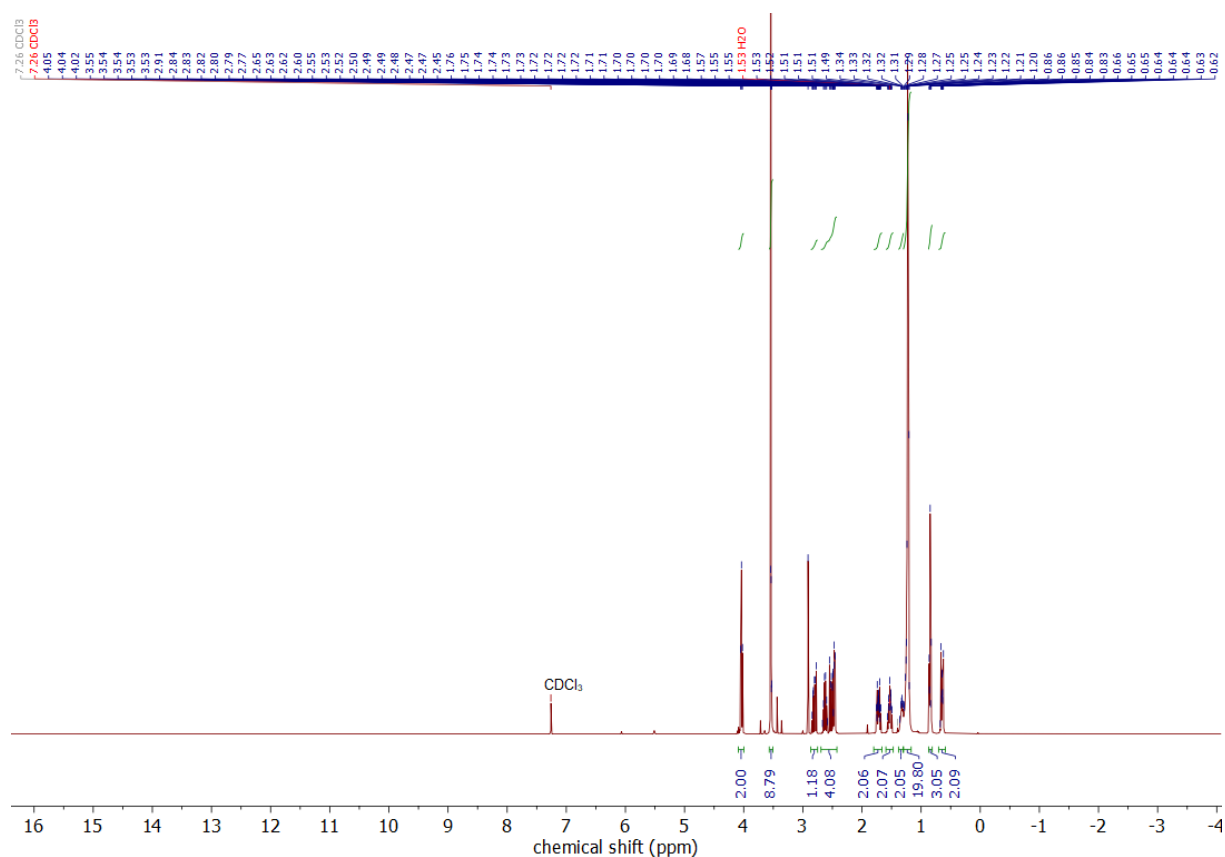
Struktury otrzymanych produktów z wydajnościami obliczonymi na podstawie widm NMR przedstawiono w **Tabeli 11**, a ich charakterystykę spektroskopową w **Tabeli 12**.

Tabela 11 Wzory i nazwy związków krzemoorganicznych (P16-P19) otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej TMG.

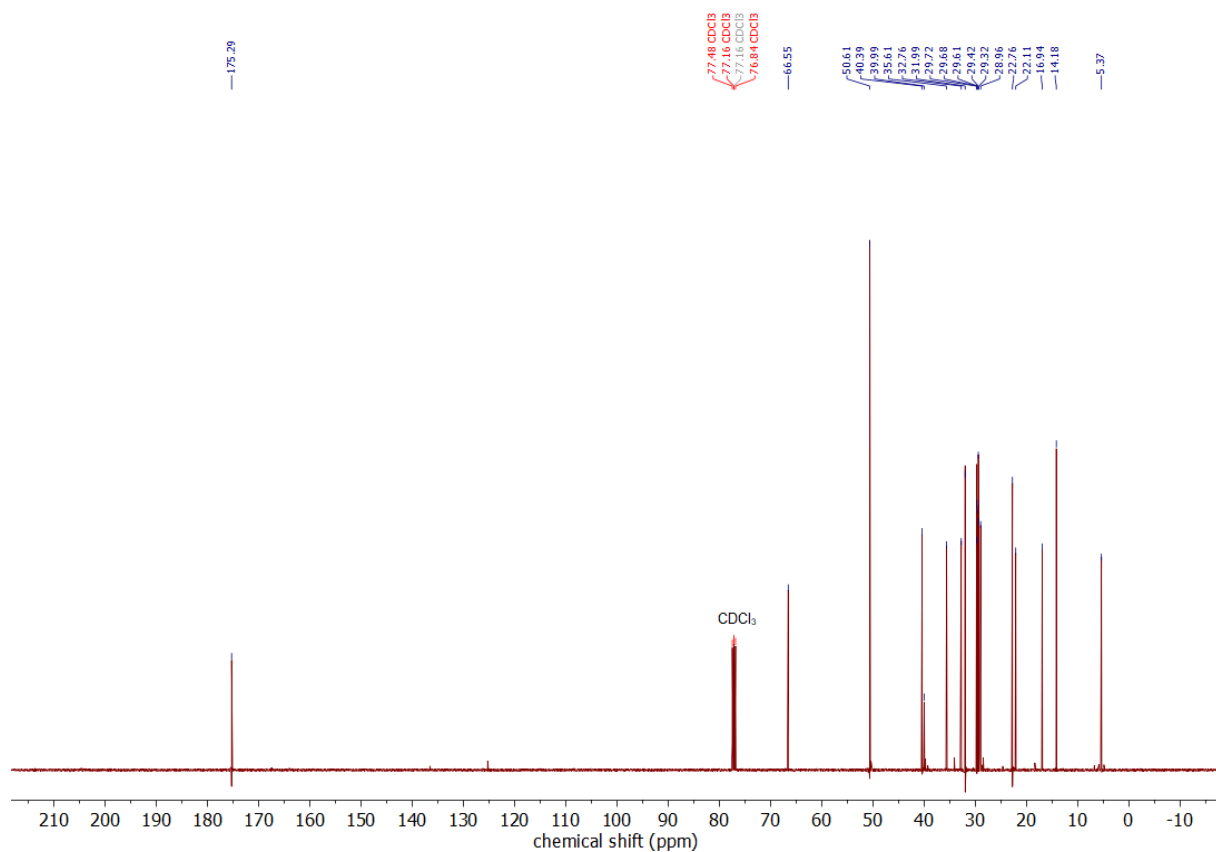
SYMBOL	WZÓR I NAZWA ZWIĄZKU	CZAS REAKCJI [h]	WYDAJNOŚĆ [%]
P16	 3-(dodecyltio)-2-metylopropionian 3-(trimetoksylsilo)propylu	5	97
P17	 2-metylo-3-(fenyltio)propionian 3-(trimetoksylsilo)propylu	5	99
P18	 3-((2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan-3-ylo)etylo)tio)-2-metylopropionian 3-(trimetoksylsilo)propylu	4	92

P19	<chem>CO[Si](OC)(OC)CCOC(=O)C(C)SCCCOCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem> 2-metylo-3-((3-((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylo)oksy)propylo)tio)propionian 3-(trimetoksylilo)propylu	4	96
------------	---	---	----

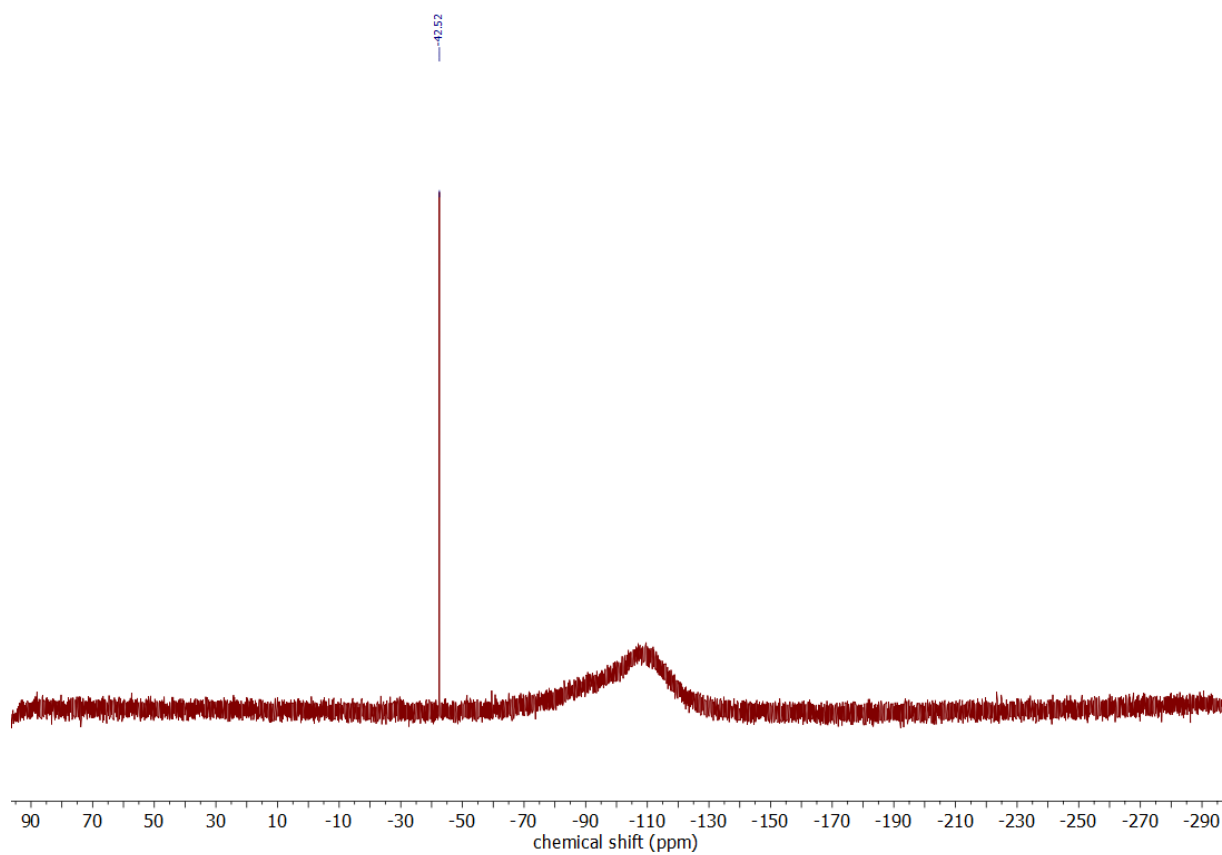
Na **Rysunkach 36-38** przedstawiono przykładowe widma ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR dla pochodnej P16.



Rysunek 36 Widmo ^1H NMR produktu P16.



Rysunek 37 Widmo ^{13}C NMR produktu P16.



Rysunek 38 Widmo ^{29}Si NMR produktu P16

Tabela 12 Charakterystyka spektroskopowa związków P16-P19 otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej TMG.

SYMBOL	CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA
P16	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 4,04 (t, <i>J</i> = 6,8 Hz, 2H, CH₂O); 3,54 (, 9H, Si(CH₃)₃); 2,80 (m, 1H, CHCH₃); 2,62 (h, <i>J</i> = 6,9 Hz, 1H, CH₂SCH₂); 2,52 (dd, <i>J</i> = 12,7, 6,9 Hz, 1H, CH₂SCH₂); 2,47 (m, 2H, CH₂SCH₂); 1,72 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,52 (m, 2H, SCH₂CH₂); 1,33 (m, 2H, CH₂); 1,22 (m, 20H, CH₂, CHCH₃); 0,85 (m, 3H, CH₃); 0,64 (m, 2H, SiCH₂) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 175,29 (C=O); 66,55 (CH₂O); 50,61 (Si(CH₃)₃); 40,39 (CHCH₃); 35,61 (CHCH₂S); 32,76 (SCH₂); 31,99 (SCH₂CH₂); 29,72, 29,68, 29,61, 29,42, 29,32, 28,96 (CH₂); 22,76, 22,11 (SiCH₂CH₂, CH₂CH₃); ; 16,94 (CHCH₃); 14,18 (CH₃); 5,37(SiCH₂) ²⁹Si NMR (80 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42.52(Si(CH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2924, 2853, 1735, 1604, 1460, 1379, 1344, 1193, 1162, 1084, 978, 817, 678, 646
P17	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 7,17 (m, 5H, -C₆H₅); 3,93 (t, <i>J</i> = 6,8 Hz, 2H, CH₂O); 3,45 (s, 9H, Si(OCH₃)₃); 3,14 (m, 1H, CH₂S), 2,81 (m, 1H, CHCH₃), 2,57 (m, <i>J</i> = 7,0 Hz, 1H, CH₂S), 1,62 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,15 (d, <i>J</i> = 7,0 Hz, 3H, CHCH₃), 0,55 (m, 2H, SiCH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 174,92 (C=O); 135,86, 130,01, 129,02, 126,46 (-C₆H₅); 66,62 (CH₂O); 50,61 (Si(OCH₃)₃); 39,86 (CHCH₃); 37,42 (CH₂S); 22,06 (SiCH₂CH₂); 16,86 (CHCH₃); 5,36 (SiCH₂). ²⁹Si NMR (80 MHz, CDCl₃, ppm) δ -42.53 (Si(CH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 3058, 2942, 2840, 1732, 1584, 1460, 1386, 1344, 1190, 1164, 1078, 1026, 976, 896, 815, 778, 740, 692, 646, 614,
P18	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 4,05 (m, 2H, CH₂O); 3,55 (d, <i>J</i> = 1,5 Hz, 19H, Si(OCH₃)₃); 2,83 (m, 1H, CHCH₃); 2,63 (q, <i>J</i> = 6,9 Hz, 1H, CH₂SCH₂); 2,53 (m, 3H,CH₂SCH₂); 1,73 (m, 2H, SiCH₂CH₂); 1,23 (m, 3H, CHCH₃); 0,78 (m, 2H, SiCH₂); 0,65(m, 2H, (CH₃O)₃SiCH₂), 0,08 (m, 18H, SiO₂(CH₃)₆); 0,01 (s, 3H, SiCH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 175,32 (C=O); 66,57 (CH₂O); 50,64 (Si(OCH₃)₃);, 40,27(CHCH₃); 35,34 (CH₂S); 27,36 (SCH₂); 22,12 (SiCH₂CH₂); 18,58 (CH₂SiO₂(CH₃)₆); 16,98 (CHCH₃); 5,37 ((CH₃O)₃SiCH₂), 1,91 (SiO₂(CH₃)₆); -0,16 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (80MHz, CDCl₃, ppm) δ 7,86 (Si(CH₃)₂); -24,54, (SiCH₃); -42,51(Si(OCH₃)₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2956, 2841, 1736, 1604, 1459, 1413, 1344, 1254, 1164, 1077, 1044, 838, 784, 754, 688

P19	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃ , ppm) δ 6,04 (m, 1H, CHF ₂); 4,04 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H, OCH ₂ C(O)); 3,89 (tt, <i>J</i> = 14.0, 1.6 Hz, 2H, OCH ₂ CF ₂); 3,65 (t, <i>J</i> = 6,1 Hz, 2H, CH ₂ O); 3,54 (s, 9H Si(CH ₃) ₃); 2,80 (m, 1H, CHCH ₃); 2,57 (m, 4H, CH ₂ SCH ₂); 1,84 (ddd, <i>J</i> = 13,2, 7,1, 6,0 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂); 1,71 (m, 2H, SiCH ₂ CH ₂); 1,21 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H, CH ₃); 0,64 (m, 2H, SiCH ₂).
	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃ , ppm) δ 175.18 (C=O); 118,40 - 104,90 (CF ₂); 71,30 (OCH ₂ CF ₂); 68,01- 66,60 (CH ₂ OC(O)); 50.59 (Si(CH ₃) ₃); 40,34 (CHCH ₃); 35,55 (CH ₂ S); 29,51 (SCH ₂); 22,09 (SiCH ₂ CH ₂); 16,93 (CHCH ₃); 5,35 (SiCH ₂).
	²⁹ Si NMR (80 MHz, CDCl ₃ , ppm) δ -42.53 (Si(CH ₃) ₃)
	FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2945, 2843, 1732, 1598, 1461, 1387, 1343, 1165, 1080, 976, 899, 807, 705, 633

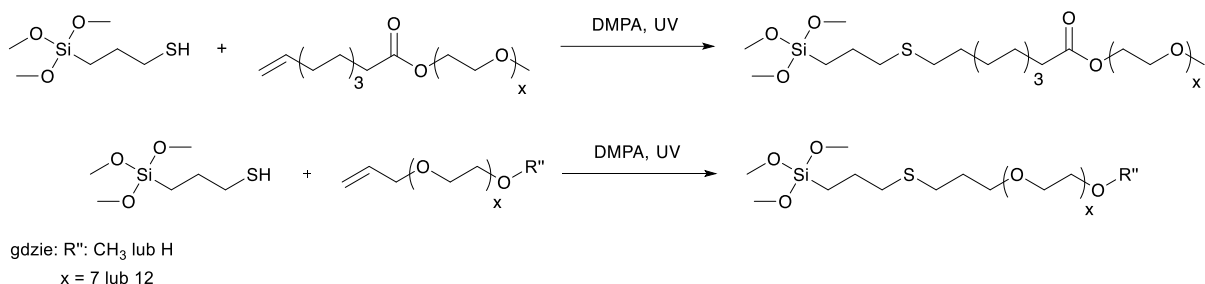
Porównując otrzymane wyniki z obydwu testów katalitycznych można zauważyć, że umiejscowienie grupy tiolowej przy związku krzemoorganicznym lub przy związku organicznym ma wpływ na szybkość reakcji. Po pierwsze syntezy, w których grupa -SH była umiejscowiona przy związku krzemoorganicznym ((3-merkaptopropylo)trimetoksylsilan) były zakończone zazwyczaj już po upływie od 30 min do 60 min od momentu dodania DMPP do mieszaniny reakcyjnej (oprócz 2 przypadków). Ponadto, ilość wprowadzanego katalizatora była mniejsza od 0,05 do 2% wag. (w jednym przypadku 5% wag.) W przypadku reakcji metakrylan-tiol, w której grupa tiolowa była przyłączona do związku organicznego było konieczne dodanie katalizatora w większej ilości (2% wag.). Reakcje były zakończone dopiero po upływie od 4 do 5h, od momentu dodania TMG do mieszaniny reakcyjnej.

4.4. Badanie reakcji hydrosulfidowania polieterów allilowych za pomocą (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanu

Z danych literaturowych wynika, że hydrosililowanie związków zawierających ugrupowanie polarne przebiega z udziałem procesów konkurencyjnych i często jest nieselektywne. Dlatego postanowiono zbadać możliwość syntezy polarnych pochodnych krzemoorganicznych przy wykorzystaniu reakcji hydrosulfidowania.

Zsyntetyzowano cztery pochodne krzemoorganiczne z ugrupowaniem polieterowym zakończonym grupą hydroksylową lub metoksylową oraz dwie pochodne zawierające dodatkowo ugrupowanie estrowe. Z poprzednich badań można stwierdzić, że addycja do

tego typu olefin może zachodzić poprzez fotoinicjatory. Na **Rysunku 39** przedstawiono ogólny schemat otrzymywania pochodnych polieteryowych.

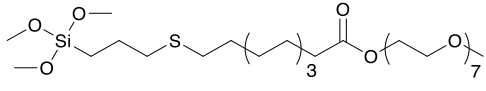
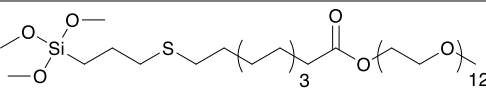
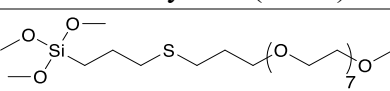
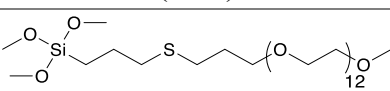
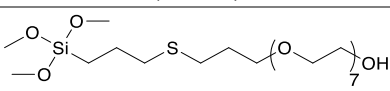
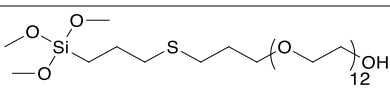


Rysunek 39 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych polieteryowych

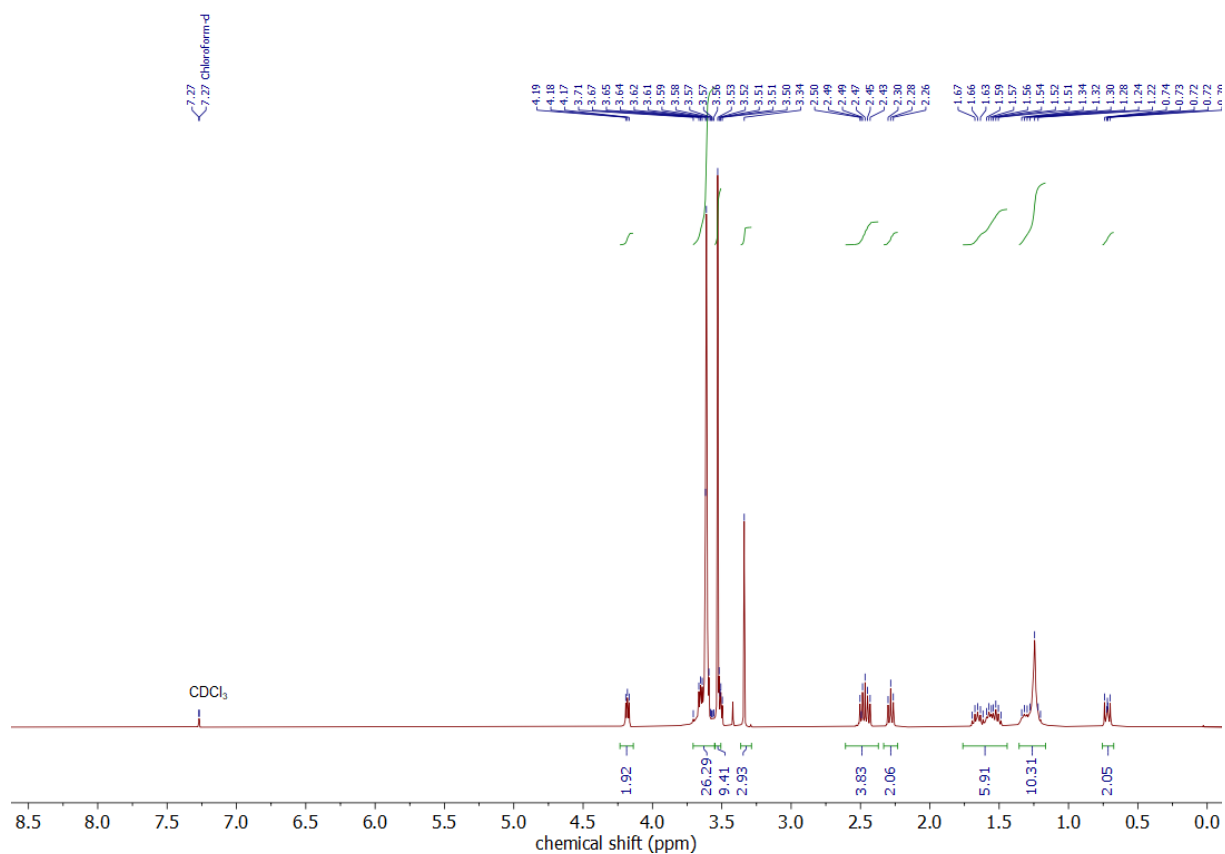
Pochodne otrzymano według preparatyki: do kolby okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3-merkaptopropylo)trimetoksylan (MPTMS), pochodną winylową oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym 1 : 1 : 0,01. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 min, a następnie naświetlano promieniowaniem UV przez 60 min. Postęp reakcji kontrolowano przy pomocy widm FT-IR. Wykonano widma spektroskopowe FT-IR oraz ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR.

Struktury otrzymanych produktów z wydajnościami obliczonymi na podstawie widm NMR przedstawiono w **Tabeli 13**, a ich charakterystykę spektroskopową w **Tabeli 14**.

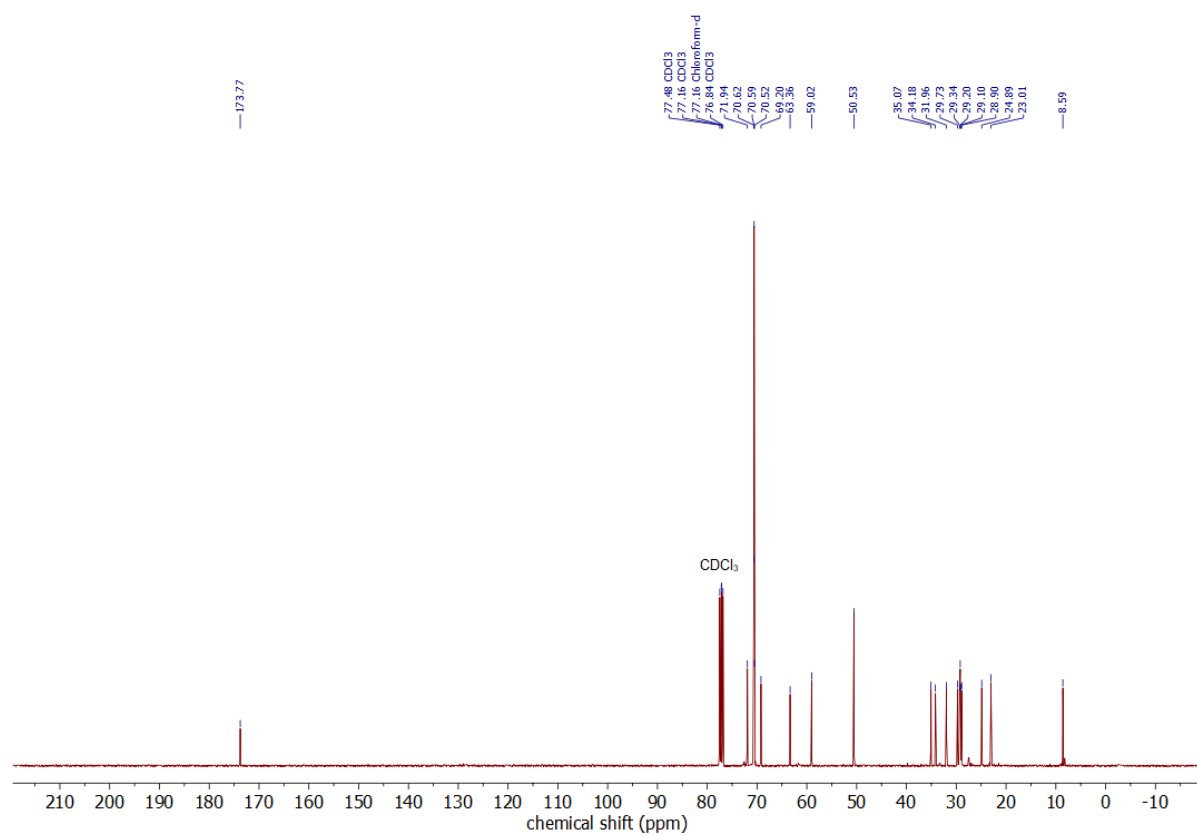
Tabela 13 Wzory i nazwy związków krzemoorganicznych (P20-P25) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania w obecności fotoinicjatora DMPA.

SYMBOL	WZÓR I NAZWA OTRZYMANEGO PRODUKTU	CZAS SYNTEZY [min]	WYDAJNOŚĆ [%]
P20	 3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniano)triopropyl)- trimetoksysilan (EO7)	60	99
P21	 3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniano)triopropyl)- trimetoksysilan (EO12)	60	99
P22	 3- (metoksy(polietylenoksy)tiopropyl)trimetoksysilan (EO7)	60	98
P23	 3- (metoksy(polietylenoksy)tiopropyl)trimetoksysilan (EO12)	60	99
P24	 3- (hydroksy(polietylenoksy)tiopropyl)trimetoksysilan (EO7)	60	99
P25	 3- (hydroksy(polietylenoksy)tiopropyl)trimetoksysilan (EO12)	60	99

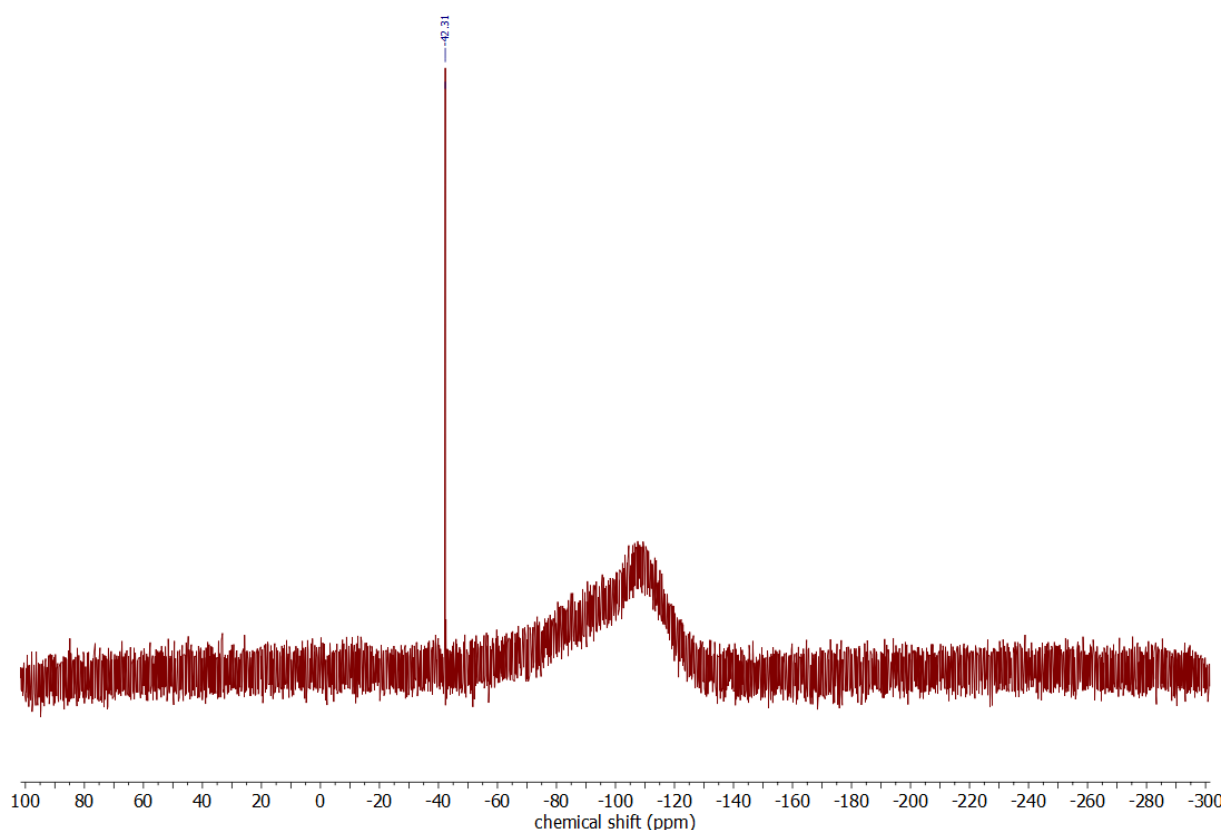
Na **Rysunkach 40-42** przedstawiono przykładowe widma ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR dla pochodnej P20.



Rysunek 40 Widmo ^1H NMR produktu P20.



Rysunek 41 Widmo ^{13}C NMR produktu P20.



Rysunek 42 Widmo ^{29}Si NMR produktu P20.

Tabela 14. Charakterystyka spektroskopowa związków krzemoorganicznych (P20-P25) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania w obecności fotoinicjatora DMPA.

SYMBOL	CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA
P20	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm): δ 4,19 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,63 (m, 26H, CH_2O); 3,53 (m, 9H, SiOCH_3); 3,34 (s, 3H, OCH_3); 2,49 (m, 4H, CH_2SCH_2); 2,28 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); 1,71-54 (dtd, $J = 27,7, 15,2, 7,7$ Hz, 6H, SiCH_2CH_2, CH_2, SCH_2CH_2); 1,27 (m, 10H, CH_2); 0,72 (t, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm): δ 173,77 ($\text{C}=\text{O}$); 71,94 (CH_2OCH_3); 70,9 (CH_2O); 69,20 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 63,36 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 59,02 ($\text{OCH}_3$); 50,53 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,07 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 34,18 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$); 31,96, 29,73, 29,34, 29,21, 29,20, 29,10, 28,90 (CH_2); 24,89 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 23,01 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,59 ($\text{SiCH}_2$). ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm): δ -42,31 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)$) FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3512, 2925, 2857, 1734, 1456, 1346, 1297, 1249, 1188, 1081, 950, 811.

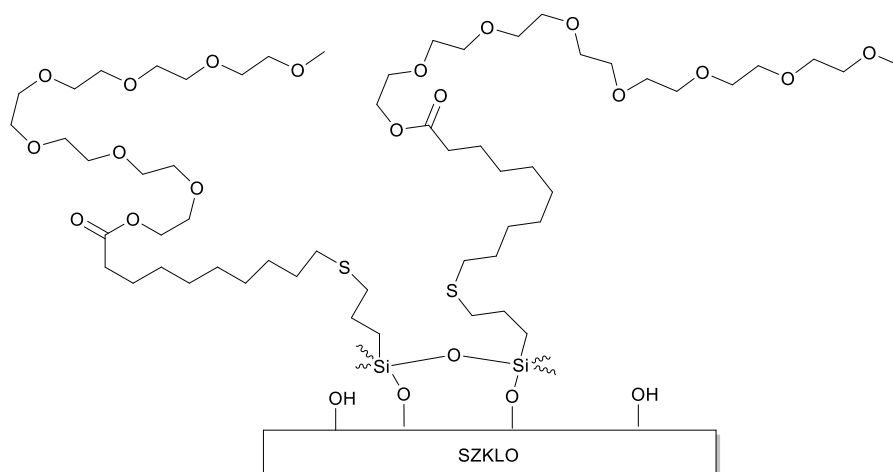
P21	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm): δ 4,16 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,59 (m, 48H, CH_2O); 3,51 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,32 (s, 3H, OCH_3); 2,45 (m, 4H, CH_2SCH_2); 2,26 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); 1,62 (dd, $J = 15,8, 7,6$ Hz, 2H, SiCH_2CH_2); 1,52 (dq, $J = 22,7, 7,4$ Hz, 4H, CH_2); 1,26 (m, 10H, CH_2); 0,70 (t, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm): δ 173,73 ($\text{C}=\text{O}$); 71,91 (CH_2OCH_3); 70,55 (CH_2O); 69,17 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 63,32 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 58,99 ($\text{OCH}_3$); 50,49 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,03 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 34,14 $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$; 31,92, 29,69, 29,30, 29,17, 29,06, 28,86 (CH_2); 24,85 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 22,98 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,55 ($\text{SiCH}_2$) ppm. ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm): δ -42,33 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) ppm. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3517, 2923, 2859, 1734, 1455, 1349, 1297, 1249, 1188, 1083, 949, 812.
P22	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm): δ 3,57 (m, 28H, CH_2O); 3,52 (m, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,49 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,33 (s, 3H, OCH_3); 2,50 (m, 4H, CH_2SCH_2); 1,80 (m, 2H, SCH_2CH_2); 1,65 (dt, $J = 15,7, 7,6$ Hz, 2H, SiCH_2CH_2); 0,71 (dd, $J = 9,4, 7,1$ Hz, 2H, SiCH_2) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm): δ 71,95 (CH_2O); 70,62(CH_2O); 70,59(CH_2O); 70,53 (CH_2O); 70,22 (CH_2O); 69,82 (CH_2O); 59,04 (OCH_3); 50,54 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 35,05 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 29,73 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 28,58 ($\text{SCH}_2$); 22,97($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,59 ($\text{SiCH}_2$) ppm. ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm): δ -42,28 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) ppm. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2865, 2840, 1455, 1349, 1296, 1249, 1190, 1080, 950, 810.
P23	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm): δ 3,57 (m, 48H, CH_2O); 3,51 (m, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,48 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,32 (s, 3H, OCH_3); 2,49 (dt, $J = 19,2, 7,3$ Hz, 4H, CH_2SCH_2); 1,79 (m, 2H, SCH_2CH_2); 1,63 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,69 (dd, $J = 9,4, 7,1$ Hz, 2H, SiCH_2) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm): δ 71,90 (CH_2O); 70,54(CH_2O); 70,48 (CH_2O); 70,17 (CH_2O); 69,77(CH_2O); 58,99 (OCH_3); 50,50 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 34,99 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 29,68 ($\text{SCH}_2$); 28,52 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2$); 22,93 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 8,55 ($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm): δ -42,27 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2865, 1455, 1349, 1324, 1296, 1249, 1190, 1082, 996, 949, 812.
P24	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm): δ 3,65 (m, 2H, CH_2OH); 3,57 (m, 26H, CH_2O); 3,51 (m, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$); 3,47 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 3,38 (s, 1H, OH); 2,48 (dtd, $J = 10,6, 7,4, 3,0$ Hz, 4H, CH_2SCH_2); 1,78 (m, 2H, SCH_2CH_2); 1,63 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,69 (t, 2H, SiCH_2)

	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ 72,52 (CH ₂ O); 70,58 (CH ₂ O); 70,52(CH ₂ O); 70,29(CH ₂ O); 70,15(CH ₂ O); 69,75 (CH ₂ O); 61,64 (CH ₂ OH); 50,48 (Si(OCH ₃) ₃); 34,98 (SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ S); 29,66 (SCH ₂ CH ₂); 28,51(SCH ₂); 22,91(SiCH ₂ CH ₂); 8,53 (SiCH ₂) ²⁹ Si NMR (79 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ -41,76 (Si(OCH ₃) ₃) FT-IR (ATR, cm ⁻¹): 3490, 2885, 2841, 1455, 1349, 1295, 1250, 1189, 1078, 949, 809.
P25	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ 3,65 (s, 2H, CH ₂ OH); 3,56 (m, 46H, CH ₂ O); 3,50 (m, 9H, Si(OCH ₃) ₃); 3,47 (d, <i>J</i> = 6,3 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂ CH ₂ O); 3,38 (s, 1H, OH); 2,48 (dt, <i>J</i> = 19,2, 7,3 Hz, 4H, CH ₂ SCH ₂); 1,77 (dd, <i>J</i> = 13,8, 6,9 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂); 1,63 (ddd, <i>J</i> = 15,5, 10,6, 7,6 Hz, 2H, SiCH ₂ CH ₂); 0,69 (t, 2H, SiCH ₂) ¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ 71,90 (CH ₂ O); 70,54 (CH ₂ O); 70,48 (CH ₂ O); 70,17 (CH ₂ O); 69,77(CH ₂ O); 58,99 (OCH ₃); 50,50 (Si(OCH ₃) ₃); 34,99 (SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ S); 29,68 (SCH ₂); 28,52 (SCH ₂ CH ₂); 22,93(SiCH ₂ CH ₂); 8,55 (SiCH ₂) ²⁹ Si NMR (79 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ -42,27 Si(OCH ₃) ₃) FT-IR (ATR, cm ⁻¹): 3479, 2864, 1455, 1349, 1296, 1249, 1189, 1080, 948, 812

Wszystkie pochodne otrzymano z bardzo wysoką wydajnością (98-99%). Podczas syntezy związków zwrócono szczególną uwagę na pochodne polieterowe zakończone grupą hydroksylową, ze względu na możliwość zajścia niepożądanego reakcji kondensacji produktu. W przypadku obydwu syntez produktów P24 i P25 nie zaobserwowano tego procesu.

4.4.1. Określenie właściwości hydrofilowych zsyntezowanych polarnych pochodnych

Ze względu na obecność dużej liczby grup -OCH₂CH₂- w strukturze związku sprawdzono potencjalne właściwości hydrofilowe otrzymanych produktów. Pochodne zostały nałożone na płytki mikroskopowe, a następnie zmierzono kąt zwilżania wodą (WCA). Dzięki obecności grup metoksyłowych pochodzących od MPTMS możliwe było zajście procesu hydrolizy i kondensacji, w wyniku czego otrzymano trwale zmodyfikowane powierzchnie płytek mikroskopowych (Rys.43).



Rysunek 43 Schemat przyłączenia się produktu P20 do powierzchni szkła.

Otrzymane wyniki WCA przedstawiono w **tabeli 15**.

Tabela 15. Wartości WCA dla płytek mikroskopowych modyfikowanych za pomocą produktów P20-P25

PRODUKT	Płytką niezmodyfikowana	P20	P21	P22	P23	P24	P25
WCA [°]	28,5 ± 2,0	42,0 ±3,9	38,5 ±1,6	8,8 ±0,6	11,3 ±0,6	8,8 ±0,3	8,5 ±0,2

Wszystkie zmodyfikowane płytki wykazywały właściwości hydrofilowe (wartość WCA była mniejsza niż 90°). Tym samym wykazują one potencjalną możliwość zastosowania ich jako materiały silnie hydrofilowe.

4.5. Badanie reakcji hydrosulfidowania olefin za pomocą tiolowych pochodnych silatranów

Silatran, dzięki swojej budowie, a w szczególności dzięki obecności pierścienia, charakteryzują się wysoką stabilnością oraz trwałością. Są bardziej stabilne termicznie oraz odporne chemiczne w porównaniu do pochodnych alkoksylsilanów. Pojawiły się publikacje, w których zauważono, że silatran mogą wykazywać lepsze powinowactwo do modyfikowanych powierzchni w porównaniu do alkoksylsilanów. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że podczas procesu hydrolizy dochodzi do rozerwania pierścienia silatranowego, a następnie w wyniku kondensacji na powierzchni tworzy się

„równomierna upakowana warstwa związku”, co sprawia, że uzyskiwane są lepsze wyniki modyfikacji powierzchni.

Zbadano możliwość zastosowania reakcji hydrosulfidowania w syntezie pochodnych silatranowych. Do syntezy wybrano cztery różne pochodne nienasycone zakończone różnymi grupami funkcyjnymi. Schemat reakcji przedstawiono na **Rys 44**.



gdzie: R - to grupa funkcyjna

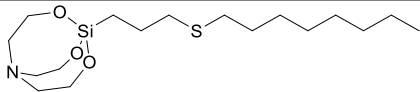
Rysunek 44 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnej silatranu

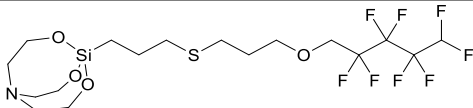
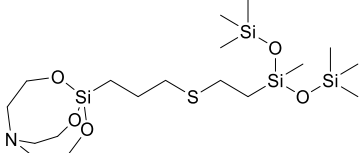
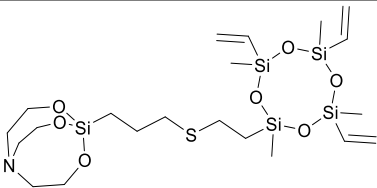
Pochodne syntetyzowano według poniżej preparatyki:

Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3-merkaptopropyl)silatran, pochodną winylową oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym 1 : 1 : 0,01 oraz dichlorometan (DCM) (87,5% wag.). Roztwór mieszało w temperaturze pokojowej przez 5 min, a następnie naświetlano promieniowaniem UV. Mieszaninę przesączono, a następnie DCM odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

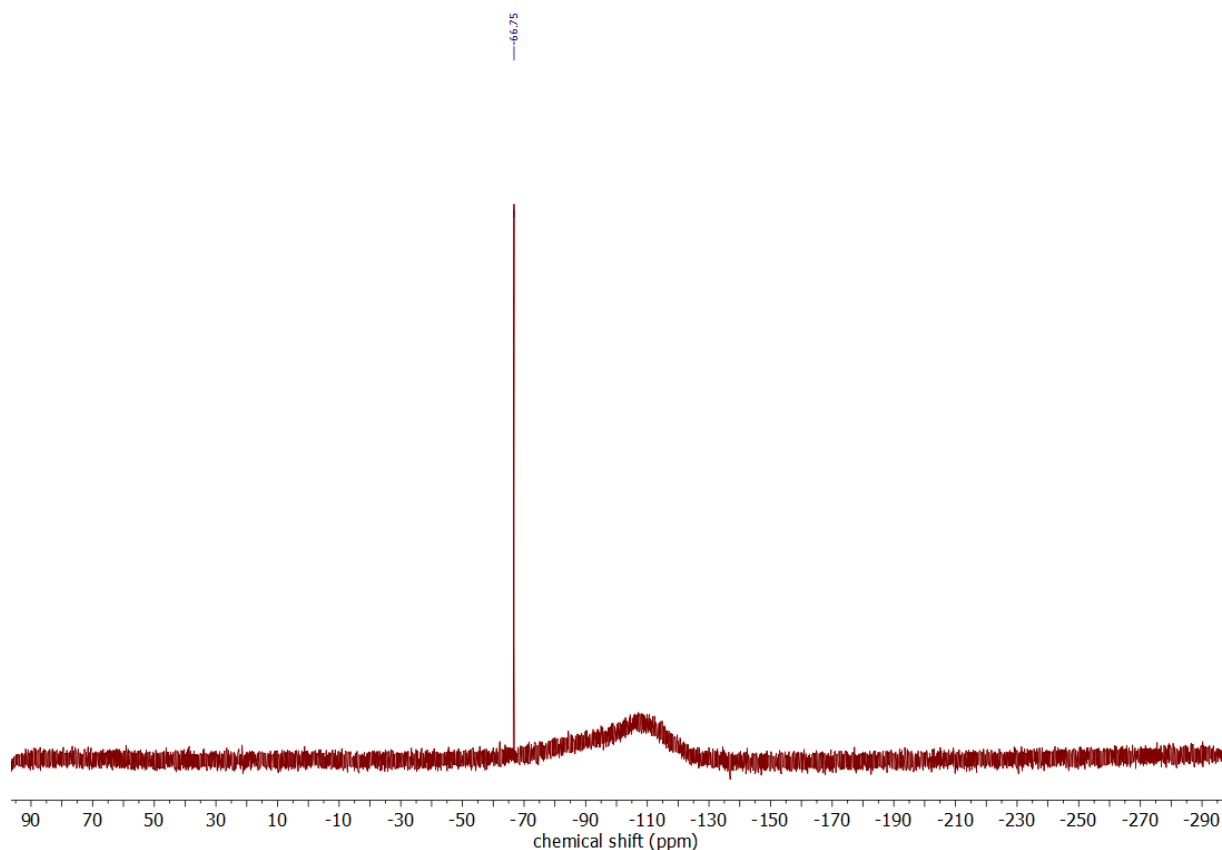
Postęp reakcji monitorowano przy mocy widm FT-IR. Wykonano widma spektroskopowe ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR. Struktury otrzymanych produktów z wydajnościami obliczonymi na podstawie widm NMR przedstawiono w **Tabeli 16**, a ich charakterystykę spektroskopową w **Tabeli 17**.

Tabela 16 Wzór i nazwa pochodnych silatranowych (P26-P29) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania

SYMBOL	WZÓR I NAZWA	CZAS REAKCJI [min]	WYDAJNOŚĆ [%]
P26	 1-(3-(oktylotio)propylo)silatran	60	98

P27	 1-(3-((3-((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyl)oksy)propyl)tio)propyl)sila tran	60	95
P28	 1-(3-((2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan-3-yl)etylo)tio)propyl)sila tran	60	91
P29	 1-(3-((2-(2,4,6,8-tetrametylo-4,6,8-triwinyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrasiloksan-2-yl)etylo)tio)propyl)sila tran	60	86

Na **rysunkach 45-47** przedstawiono przykładowe widma ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR dla pochodnej P26.



Rysunek 47 Widmo ^{29}Si NMR produktu P26.

Tabela 17 Charakterystyka spektroskopowa produktów P26-P29 otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania

SYMBOL	CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA
P26	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 3,72 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,77 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,46 (m, 4H, CH_2SCH_2); 1,65 (dtd, $J = 10,9, 8,0, 5,3$ Hz, 2H, SiCH_2CH_2); 1,53 (m, 2H, CH_2); 1,26 (m, 12H, CH_2); 0,85 (m, 3H, CH_3); 0,46 (m, 2H, SiCH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) 57,84 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51,19 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 35,86 ($\text{CH}_2\text{S}$); 32,03 ($\text{SCH}_2$); 31,91, 29,94, 29,34, 29,29, 29,09, 26,02, 22,73 (CH_2); 16,33 (CH_3); 14,18 (SiCH_2) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -66,75 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3052, 2926, 2875, 1455, 1421, 1354, 1265, 1171, 1127, 1102, 1055, 1013, 936, 906, 877, 764, 732, 702, 611
P27	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 6,01 (m, 1H, CHF_2); 5,97 (s, 2H, OCH_2CF_2); 3,90 (tt, $J = 14,0, 1,6$ Hz, 2H); 3,73 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,67 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H, CH_2); 2,78 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,56 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH_2S); 2,47 (m, 2H, CH_2S); 1,84 (m, 2H, CH_2); 1,66 (m, 2H, SiCH_2CH_2); 0,46 (m, 2H, SiCH_2).

	^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 118,15-105,21 (CF_2); 71,75 (CH_2O); 68,00-67,49 (OCH_2); 57.82 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.18 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 35,81 ($\text{CH}_2\text{S}$), 29.62 ($\text{SCH}_2$); 28.11 ($\text{CH}_2$); 25.91 ($\text{CH}_3$); 16.28($\text{SiCH}_2$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -67,04 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2924, 2877, 1482, 1456, 1354, 1279, 1247, 1166, 1123, 1100, 1054, 1014, 976, 937, 906, 879, 763, 697, 611
P28	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 3,73 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,77 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,50(m, 4H, CH_2SCH_2); 1,67 (dddd, $J = 10,9, 9,7, 6,8, 5,1$ Hz, 2H, SiCH_2CH_2); 0,79 (m, 2H, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 0,48 (m, 2H, SiCH_2); 0,06 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_6$); 0,00 (s, 3H, SiCH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 57,87 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51,23($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 35,57 ($\text{CH}_2\text{S}$); 26.47 ($\text{SCH}_2$); 25,81($\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); 18,77 ($\text{SiCH}_2$); 16,31 ($\text{SiCH}_2$); 1,94 ($(\text{SiCH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$); -0,14 ($(\text{SiCH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$) ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3, ppm) δ ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3) δ 7.54 ($(\text{SiCH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$); -23.97 ($(\text{SiCH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$); -66,55($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$);. FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2958, 2921, 2875, 1481,1453, 1414, 1248, 1174, 1128, 1098, 1043, 1005, 938, 912, 837, 786, 751, 717, 684, 621
P29	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 6,97 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.,81 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 3,73 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,78 (t, $J = 5,8$ Hz, 6H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$);), 2,52 (m, 4H, CH_2SCH_2); 1,67 (m, 2H, SiCH_2); 0,89 (dtt, $J = 14.,0, 5,7, 2,6$ Hz, 2H, SiCH_2); 0,47 (m, 2H, SiCH_2); 0,16 (m, 9H, SiCH_3); 0,11 (m, 3H, SiCH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 136,45-136,11 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 133,80-133,45 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 57,87 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51,23 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 35,60 ($\text{CH}_2\text{S}$); 26,20 ($\text{SCH}_2$); 25,80($\text{CH}_2$); 18,22 ($\text{SiCH}_2$); 16,33 ($\text{SiCH}_3$); -0.73 ($\text{SiCH}_3$). ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3, ppm) δ -21,04 (Si); -32.74 (Si); -66,59 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3417, 3054, 3015 2961. 2917, 2872, 2709, 1596, 1481, 1454, 1407, 1369, 1353, 1259, 1167, 1129, 1052, 1007, 961, 935, 905, 877, 786, 746, 604, 609

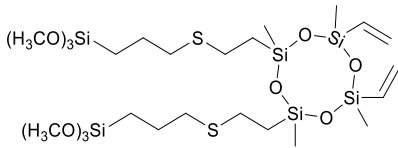
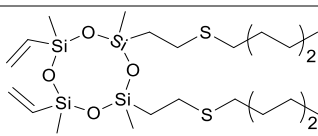
Cztery nienasycone pochodne zakończone różnymi grupami funkcyjnymi przyłączono do (3-merkaptopropyl)silatranu w reakcji tiol-en w obecności fotoinicjatora DMPA. We wszystkich przypadkach synteza była zakończona po upływie 60 min od momentu naświetlania mieszaniny reakcyjnej promieniowaniem UV. (3-Merkaptopropyl)silatran jest w postaci białego ciała stałego (proszku), dlatego konieczne było zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika. Jako główny rozpuszczalnik wybrano dichlorometan

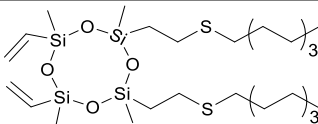
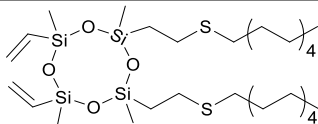
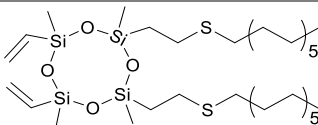
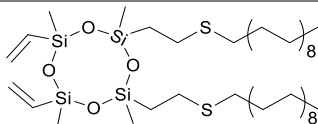
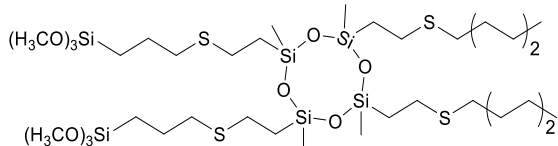
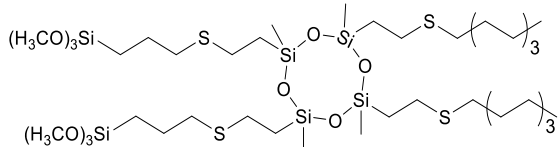
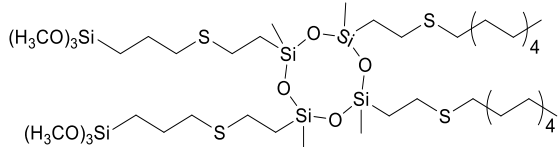
(DCM). We wszystkich przypadkach konieczne było zastosowanie dużego nadmiaru DCM w celu osiągnięcia jak największego stopnia rozpuszczenia silatranu. Produkty P26 i P28 otrzymano w postaci białego ciała stałego, natomiast P27 i P29 w postaci bardzo gęstej cieczy. Wszystkie produkty otrzymano z wysokimi wydajnościami przy czym najwyższą wydajność uzyskano dla produktu z grupą alkilową (P26). Powyższe wyniki jednoznacznie potwierdzają efektywność reakcji hydrosulfidowania w syntezie pochodnych silatranowych.

4.6. Badanie reakcji hydrosulfidowania w syntezie dwufunkcyjnych pochodnych cyklotetrasiloksanowych.

Reakcję hydrosulfidowania wykorzystano także do syntezy szeregu dwufunkcyjnych pochodnych cyklicznych siloksanów. Jako substraty wykorzystano 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan (D_4V_i), (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan (MPTMS) oraz tiole o różnej długości łańcucha alkilowego ($C_6H_{13}SH$, $C_8H_{17}SH$, $C_{10}H_{21}SH$, $C_{12}H_{25}SH$, $C_{18}H_{37}SH$). Wzory strukturalne otrzymanych pochodnych oraz ich wydajności przedstawiono w **tabeli 18**, a ich charakterystykę spektroskopową w **tabeli 19**.

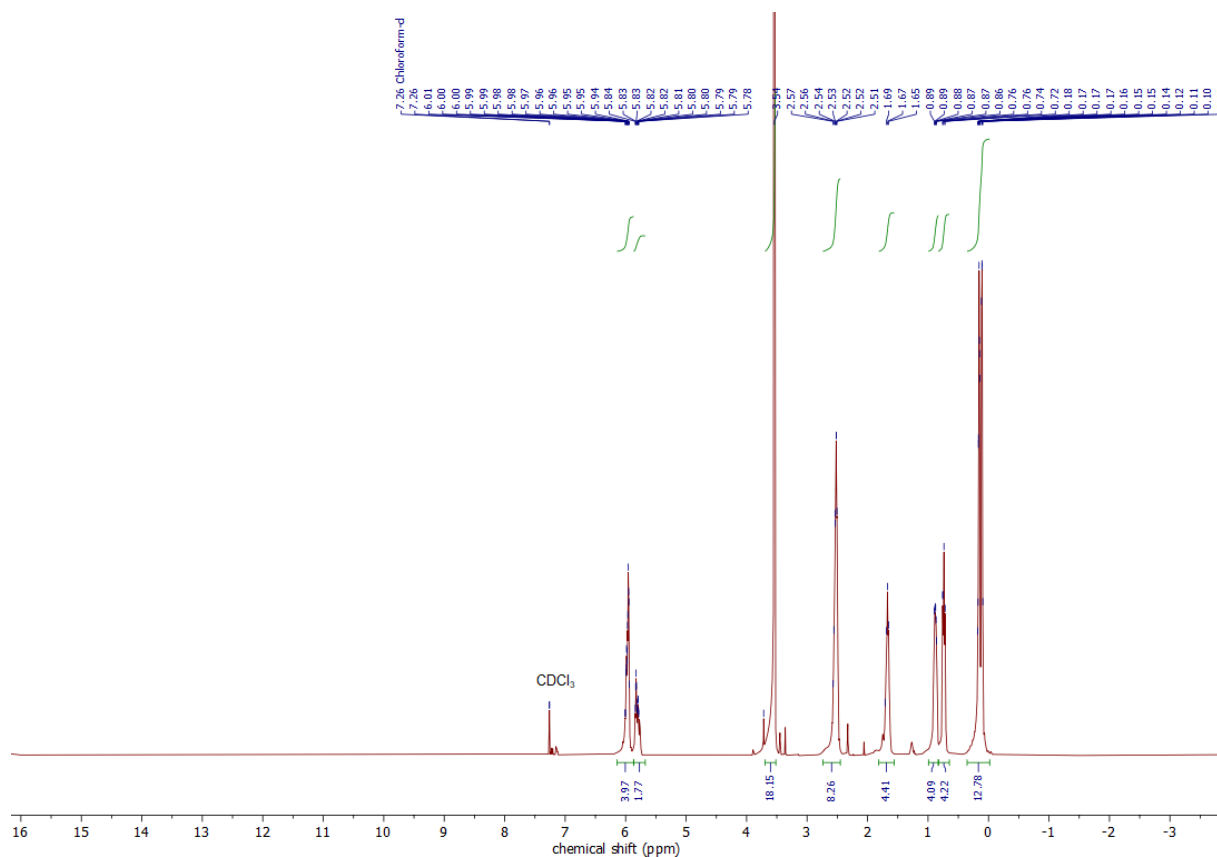
Tabela 18 Wzór i nazwa pochodnych siloksanowych (P30-P40) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania

SYMBOL	WZÓR I NAZWA PRODUKTU	CZAS TRWANIA [min]	WYDAJNOŚĆ [%]
P30	 2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3 (trimetoksysilylo)propylo)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan, M-D_4V_i	60	99
P31	 2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(heksylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan, D_4V_i-C₆	60	99

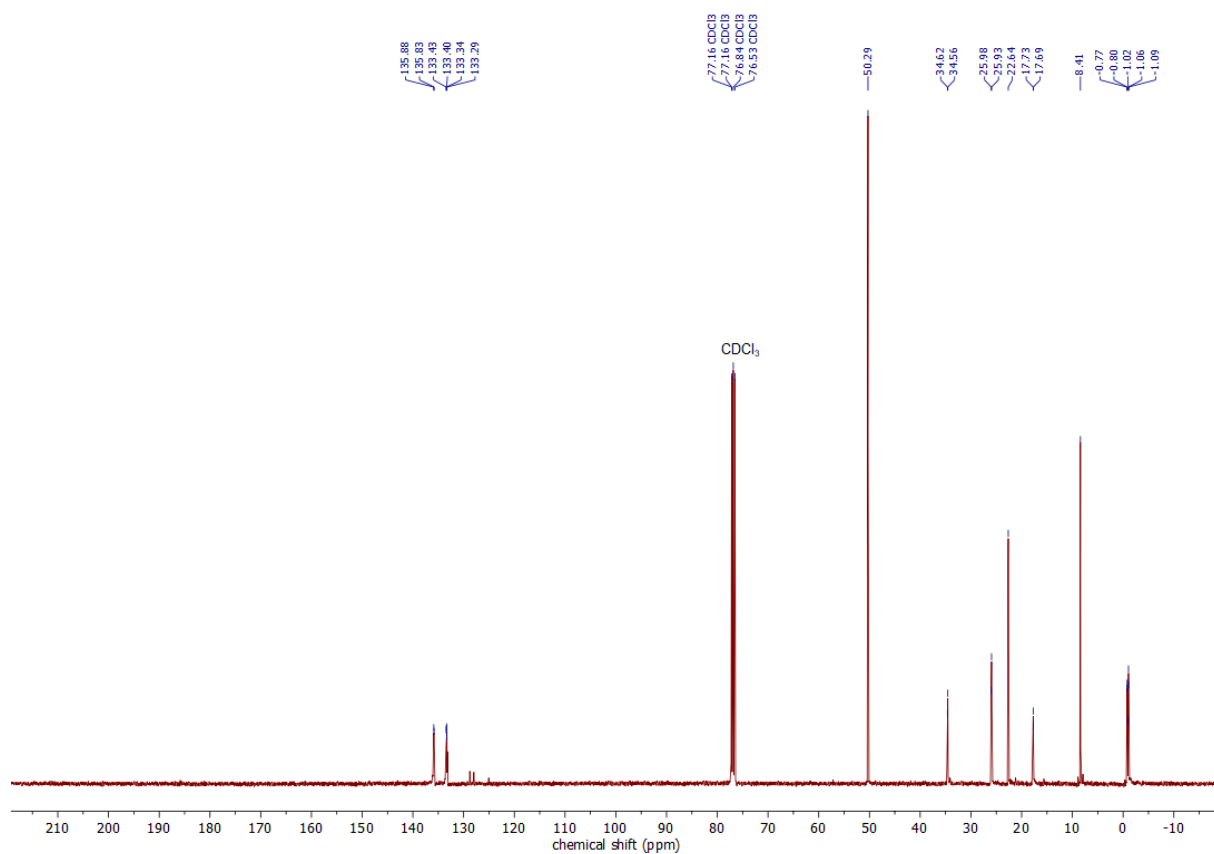
P32		60	99
	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(oktylotio)etylo)-6,8-diwinylocyklotetrasiloksan, D ₄ V _i -C ₈		
P33		60	99
	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(decylotio)etylo)-6,8-diwinylocyklotetrasiloksan, D ₄ V _i -C ₁₀		
P34		60	99
	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(dodecylotio)etylo)-6,8-diwinylocyklotetrasiloksan, D ₄ V _i -C ₁₂		
P35		60	99
	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(oktadecylotio)etylo)-6,8-diwinylocyklotetrasiloksan, D ₄ V _i -C ₁₈		
P36		2 x 60 min	97
	2,4-bis(2-(heksylotio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)etylo)cyklotetrasiloksan, M-D ₄ -C ₆		
P37		2 x 60	99
	2,4-bis(2-(oktylotio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)etylo)cyklotetrasiloksan, M-D ₄ -C ₈		
P38		2 x 60	99
	2,4-bis(2-(decylotio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-		

(trimetoksysililo)propylo)tio)etylo)cyklotetrasiloksan, M-D ₄ -C ₁₀			
<chem>COSi(C)(CCCCSCC[Si](C)(C)O[Si](C)(C)O[Si](C)(C)CCCCSCC(C)C)CCCCSCC(C)C</chem>			
P39	2,4-bis(2-(dodecytio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)etylo)cyklotetrasiloksan, M-D ₄ -C ₁₂	2 x 60	99
<chem>COSi(C)(CCCCSCC[Si](C)(C)O[Si](C)(C)O[Si](C)(C)O[Si](C)(C)CCCCSCC(C)C)CCCCSCC(C)C</chem>			
P40	2,4-bis(2-(oktadecylio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propylo)tio)etylo)cyklotetrasiloksan, M-D ₄ -C ₁₈	2 x 60	98

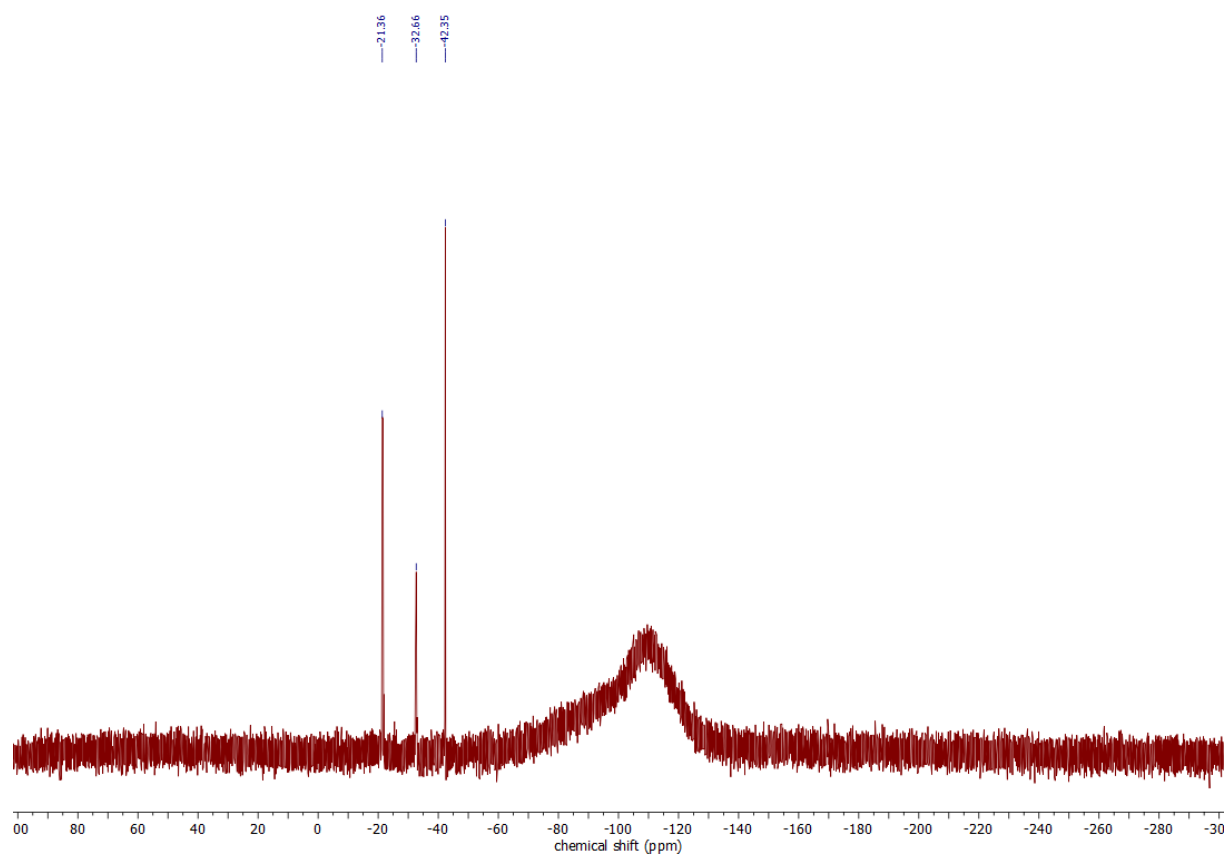
Na **Rysunkach 48-50** przedstawiono przykładowe widma ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR dla pochodnej P30.



Rysunek 48 Widmo ¹H NMR produktu P30.



Rysunek 49 Widmo ^{13}C NMR produktu P30.



Rysunek 50 Widmo ^{29}Si NMR produktu P30.

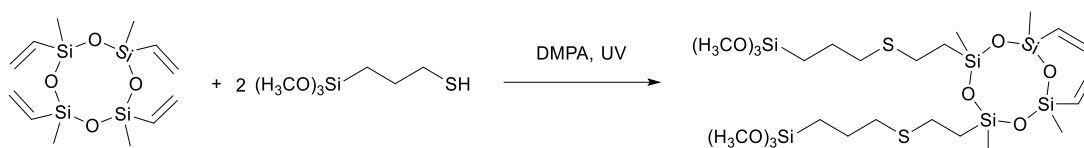
Tabela 19 Charakterystyka spektroskopowa pochodnych siloksanowych (P30-P40) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania

SYMBOL	WZÓR I NAZWA PRODUKTU
P30	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 6,10 – 5,87 (m, 4H, SiCH=CH₂); 5,93 – 5,70 (m, 2H, SiCH); 3,54 (s, 18H, SiOCH₃); 2,68 – 2,41 (m, 8H, CH₂SCH₂); 1,68 (dd, <i>J</i> = 15,4, 7,6 Hz, 4H, SiCH₂CH₂); 0,98 – 0,83 (m, 4H, SiCH₂CH₂S); 0,74 (dd, <i>J</i> = 11,9, 4,3 Hz, 4H, CH₂SiOCH₃); 0,16 (ddd, <i>J</i> = 8,2, 3,0, 1,6 Hz, 6H, SiCH₃); 0,11 (dd, <i>J</i> = 4,9, 3,6 Hz, 6H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 135,88 (SiCHCH₂); 133,40 (SiCHCH₂); 50,29 (SiOCH₃); 34,62 (SiCH₂CH₂CH₂S); 25,98, 22,64, 17,73 (CH₂); 8,4 (SiCH₂); -0,77, -1,06 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21,36 (SiCH₃); -32,66 (SiCHCH₂); -42,35 (SiOCH₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 30,54, 2943, 2839, 1597, 1455, 1408, 1341, 1260, 1190, 1061, 962, 914, 791, 748
P31	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 6,16 – 5,89 (m, 4H, CH₂CHSi); 5,91 – 5,73 (m, 2H, CH₂CHSi); 2,65 – 2,43 (m, 8H, CH₂SCH₂); 1,63 – 1,52 (m, 4H, SCH₂CH₂); 1,41 – 1,25 (m, 12H, CH₂); 0,90 (dt, <i>J</i> = 13,5, 6,4 Hz, 10H, SiCH₂, CH₂CH₃); 0,18 (ddd, <i>J</i> = 3,7, 3,1, 1,4 Hz, 6H, SiCH₃); 0,13 (dd, <i>J</i> = 5,3, 3,5 Hz, 6H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 136,24 (SiCHCH₂); 133,66 (SiCHCH₂); 32,09-18,08 (CH₂); 14,16 (CH₂CH₃); -0,41 (SiCH₃); -0,65 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21,58(SiCH₃); -32,67(SiCHCH₂) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 3055, 3015, 2956, 2959, 2856, 1597, 1459, 1407, 1379, 1259, 1209, 1167, 1059, 1007, 960, 921, 884, 790, 746,686
P32	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 6,17 – 5,95 (m, 4H, CH₂CHSi); 5,93 – 5,67 (m, 2H, CH₂CHSi); 2,64 – 2,47 (m, 8H, CH₂SCH₂), 1,60 – 1,53 (m, 4H, SCH₂CH₂); 1,37 – 1,25 (m, 20H, CH₂); 0,95 – 0,85 (m, 10H, SiCH₂, CH₂CH₃); 0,18 (ddd, <i>J</i> = 3,8, 3,1, 1,4 Hz, 6H, SiCH₃); 0,12 (dd, <i>J</i> = 5,4, 3,6 Hz, 6H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 136,24 (SiCHCH₂); 133,66 (SiCHCH₂); 32,03-18,08 (CH₂); 14,22 (CH₂CH₃); -0,41(SiCH₃); -0,71 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21,59 (SiCH₃); -32,68 (SiCHCH₂) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 3054, 3015, 2956, 2924, 2854, 1597, 1463, 1407, 1378, 1350, 1259, 1167, 1061, 1006, 960, 922, 879, 790, 747, 683
P33	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 6,03 – 5,94 (m, 4H, CH₂CHSi); 5,89 – 5,70 (m, 2H CH₂CHSi); 2,60 – 2,47 (m, 8H, CH₂SCH₂); 1,60 – 1,53 (m, 4H, SCH₂CH₂); 1,36 – 1,25 (m, 28H, CH₂); 0,89 (dt, <i>J</i> = 13,7, 4,6 Hz, 10H, SiCH₂, CH₂CH₃); 0,18 (ddd, <i>J</i> = 3,9, 3,2, 1,5 Hz, 6H, SiCH₃); 0,13 (dd, <i>J</i> = 5,2, 3,8 Hz, 6H, SiCH₃)

	^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 136,27 (SiCHCH_2); 133,72 (SiCHCH_2); 32,03-18,04 (CH_2); 14,24 (CH_2CH_3); -0,40 (SiCH_3); -0,70(SiCH_3) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -21,59 (SiCH_3); -32,67 (SiCHCH_2) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3054, 3014, 2955, 2923, 2853, 1597, 1464, 1407, 1378, 1351,1259,1167, 1062, 1007, 960, 879, 791, 747, 683
P34	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 6,06 – 5,94 (m, 4H, CH_2CHSi); 5,89 – 5,76 (m, 2H, CH_2CHSi); 2,56 (ddd, $J = 20,7, 12,5, 7,0$ Hz, 8H, CH_2SCH_2); 1,60 – 1,53 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1,34 – 1,24 (m, 36H, CH_2); 0,89 (dt, $J = 13,6, 4,6$ Hz, 10H, SiCH_2, CH_2CH_3); 0,18 (td, $J = 3,7, 1,7$ Hz, 6H, SiCH_3); 0,13 (dd, $J = 5,3, 3,7$ Hz, 6H, SiCH_3) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 136,28(SiCHCH_2); 133,72 (SiCHCH_2); 32,06-18,09 (CH_2); 14,25 (CH_2CH_3); -0,42(SiCH_3); -0,70 (SiCH_3) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -21,58 (SiCH_3); -32,67 (SiCHCH_2) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 3054, 2953, 2923, 2853, 1597, 1465, 1407, 1259, 1167, 1063, 1007, 960, 884, 791, 747, 677
P35	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 5,99 (tt, $J = 4,6, 3,9$ Hz, 4H, CH_2CHSi); 5,88 – 5,75 (m, 2H, CH_2CHSi); 2,60 – 2,47 (m, 8H, CH_2SCH_2); 1,61 – 1,54 (m, 4H SCH_2CH_2); 1,28 (d, $J = 17,2$ Hz, 60H, CH_2); 0,93 – 0,85 (m, 10H, SiCH_2, CH_2CH_3); 0,18 (dd, $J = 5,3, 2, 3$ Hz, 6H, SiCH_3); 0,13 (t, $J = 4,4$ Hz, 6H, SiCH_3) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 136,29 (SiCHCH_2); 133,73 (SiCHCH_2); 32,08-18,05 (CH_2); 14,27(CH_2CH_3); -0,41 (SiCH_3); -0,69 (SiCH_3) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -21,53 (SiCH_3); -32,59 (SiCHCH_2) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2955, 2917, 2850, 1467, 1407, 1260, 1168, 1066, 1008, 961, 795, 749, 720, 665, 630
P36	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 3,59 – 3,51 (m, 18H, SiOCH_3); 2,51 (dt, $J = 14,9, 6,7$ Hz, 16H, CH_2SCH_2); 1,67 (dt, $J = 15,6, 7,7$ Hz, 4H, SCH_2CH_2); 1,55 (dt, $J = 14,9, 7,3$ Hz, 4H, SiCH_2CH_2); 1,33 (ddd, $J = 29,3, 16,0, 5,4$ Hz, 12H, CH_2); 0,87 (dd, $J = 12,0, 5,7$ Hz, 14H, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, CH_2CH_3); 0,77 – 0,70 (m, 4H, SiCH_2); 0,18 – 0,09 (m, 12H, SiCH_3) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3, ppm) δ 50,51(SiOCH_3); 34,88 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 31,98-17,89 ($\text{CH}_2$); 14,04 ($\text{CH}_2\text{CH}_3$); 8,63 ($(\text{CH}_3\text{O})\text{SiCH}_2$); -0,52 ($\text{SiCH}_3$) ^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3, ppm) δ -21,64(SiCH_3); -42,35 (SiOCH_3) FT-IR (ATR, cm^{-1}) 2926, 2840, 1457, 1413, 1379, 1341, 1259,1190,1168,1068, 1005, 954, 914, 878, 749, 671
P37	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3, ppm) δ 3,59 – 3,51 (m, 18H, SiOCH_3); 2,51 (dt, $J = 14,9, 6,7$ Hz, 16H, CH_2SCH_2); 1,67 (dt, $J = 15,6, 7,7$ Hz, 4H, SCH_2CH_2); 1,55 (dt, $J = 14,9, 7,3$ Hz, 4H, SiCH_2CH_2); 1,33 (ddd, $J = 29,3, 16,0, 5,4$ Hz,

	12H, CH₂); 0,87 (dd, $J = 12,0, 5,7$ Hz, 14H, Si(CH₃)CH₂, CH₂CH₃); 0,77 – 0,70 (m, 4H, SiCH₂); 0,18 – 0,09 (m, 12H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 50,61 (SiOCH₃); 34,93 (SiCH₂CH₂CH₂S); 34,91-18,00 (CH₂); 14,19(CH₂CH₃); 8,74 (CH₂CH₃); -0,41 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21,60 (SiCH₃); -42,34 (SiOCH₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2924, 2853, 2840, 1458, 1414, 1260, 1190, 1168, 1070, 1005, 914, 877, 795, 670
P38	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 3,55 (s, 18H, SiOCH₃); 2,51 (ddd, $J = 15,5, 11,9, 6,8$ Hz, 16H, CH₂SCH₂); 1,67 (dt, $J = 15,6, 7,7$ Hz, 4H, SCH₂CH₂); 1,56 (dd, $J = 14,6, 7,1$ Hz, 4H, SiCH₂CH₂); 1,32 – 1,22 m, 28H, CH₂); 0,86 (dd, $J = 14,8, 8,1$ Hz, 14H, Si(CH₃)CH₂, CH₂CH₃); 0,77 – 0,70 (m, 4H, SiCH₂); 0,15 – 0,09 (m, 12H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 50,61 (SiOCH₃); 34,98 (SiCH₂CH₂CH₂S); 32,10-17,99 (CH₂); 14,20 (CH₂CH₃); 8,74 (CH₂CH₃); -0,41 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21,60 (SiCH₃); -42,37 (SiOCH₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2923, 2852, 1459, 1414, 1259, 1190, 1168, 1070, 1006, 953, 913, 877, 795, 674
P39	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 3.55 (s, 18H, SiOCH₃); 2.57 – 2.47 (m, 16H, CH₂SCH₂); 1.68 (dt, $J = 15.6, 7.7$ Hz, 4H, SCH₂CH₂); 1.54 (dd, $J = 14.8, 7.6$ Hz, 4H, SiCH₂CH₂); 1.35 – 1.23 (m, 36H, CH₂); 0.87 (dd, $J = 14.7, 8.0$ Hz, 14H, Si(CH₃)CH₂, CH₂CH₃); 0.78 – 0.71 (m, 4H, SiCH₂); 0.13 (d, $J = 11.4$ Hz, 12H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 50.61 (SiOCH₃); 34.98 (SiCH₂CH₂CH₂S); 32.10-17.98 (CH₂); 14.21 (CH₂CH₃); 8.74 (CH₂CH₃); -0.41 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21.62 (SiCH₃); -42.34 (SiOCH₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2923, 2852, 1460, 1413, 1377, 1341, 1260, 1190, 1168, 1072, 1005, 953, 913, 877, 795, 673
P40	¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 3.56 (s, 18H, SiOCH₃); 2.57 – 2.48 (m, 16H, CH₂SCH₂); 1.75 – 1.63 (m, 4H, SCH₂CH₂); 1.59 – 1.51 (m, 4H, SiCH₂CH₂); 1.26 (d, $J = 17.5$ Hz, 60H, CH₂); 0.92 – 0.85 (m, 14H, Si(CH₃)CH₂, CH₂CH₃); 0.79 – 0.71 (m, 4H, SiCH₂); 0.16 – 0.09 (m, 12H, SiCH₃) ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ 50.64 (SiOCH₃); 35.09 (SiCH₂CH₂CH₂S); 35.01-18.03 (CH₂); 14.24 (CH₂CH₃); 8.77 (CH₂CH₃); -0.38 (SiCH₃) ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃, ppm) δ -21.62 (SiCH₃); -42.34 (SiOCH₃) FT-IR (ATR, cm⁻¹) 2922, 2852, 1465, 1377, 1191, 1086, 1006, 879, 822, 804, 781, 633, 693

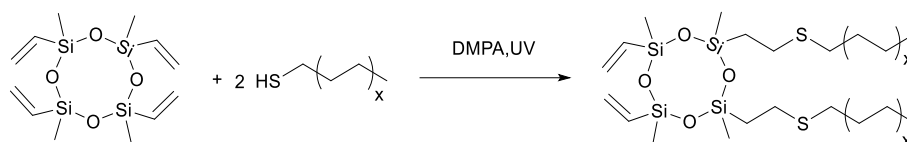
We wszystkich przypadkach konieczne było zastosowanie rozpuszczalnika – toluenu, w celu rozcieńczenia roztworu oraz spowolnienia szybkości reakcji chemicznej. Otrzymano trzy grupy pochodnych. Pierwszym związkiem, który otrzymano był 2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan (M-D₄V_i), w którym zostały podstawione dwie grupy winylowe związkiem MPTMS w reakcji tiol-en. Schemat reakcji przedstawiono na **Rys 51**.



Rysunek 51 Schemat reakcji otrzymywania 2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3-(trimetoksylilo)propylo)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksanu (M-D₄)

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylcyklotetrasiloksan (D₄V_i), MPTMS oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym 1 : 2 : 0,02 oraz toluen 50% wag. Roztwór mieszany był przez 2 min, a następnie naświetlany promieniowaniem UV przez 1 h. Obserwowano nagrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Toluen został odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem. Wykonano widma spektroskopowe oraz ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR.

Drugą grupą związków były pochodne (D₄V_i-C₍₆₋₁₈₎), w których dwie grupy winylowe D₄V_i podstawiono tiolami różniącymi się długością łańcucha alkilowego (C₆H₁₃SH, C₈H₁₇SH, C₁₀H₂₁SH, C₁₂H₂₅SH, C₁₈H₃₇SH). Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych alkilowych D₄-C₍₆₋₁₈₎ przedstawiono na **Rysunku 52**, a preparatykę poniżej:

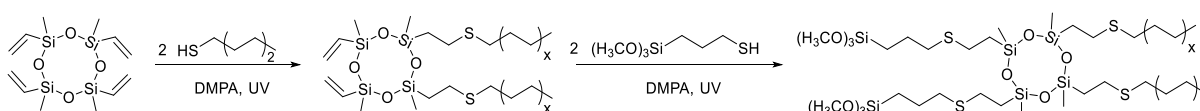


gdzie: $x = 2, 3, 4, 5$ lub 8

Rysunek 52 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych alkilowych $D_4-C_{(6-18)}$

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan (D_4V_i), alkiloliol (C_6SH , C_8SH , $C_{10}SH$, $C_{12}SH$ lub $C_{18}SH$) oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym $1 : 2 : 0,01$ oraz toluen 50% wag. Roztwór mieszany był przez 2 min, a następnie naświetlany promieniowaniem UV przez 1 h. Obserwowano nagrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Toluen został odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem. Wykonano widma spektroskopowe oraz 1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR.

Ostatnią grupą związków, były pochodne ($M-D_4-C_6$, $M-D_4-C_8$, $M-D_4-C_{10}$, $M-D_4-C_{12}$, $M-D_4-C_{18}$) otrzymane podczas dwuetapowej syntezy: najpierw podstawiono dwa wiązania winylowe w cząsteczce D_4V_i alkiloliolami, a dopiero w następnym kroku podstawiono pozostałe wiązania wielokrotne (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanem w reakcji hydrosulfidowania. Taką kolejność zachowano, aby uniknąć możliwej niepożądanego reakcji kondensacji grup metoksyowych. Ogólny schemat otrzymywania przedstawiono na **Rys. 53**.



gdzie: $x = 2, 3, 4, 5$ lub 8

Rysunek 53 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych $M-D_4-C_{(6-18)}$

Pochodne otrzymano według preparatyki: w pierwszym etapie do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan (D_4V_i), alkiloliol (C_6SH , C_8SH , $C_{10}SH$, $C_{12}SH$ lub $C_{18}SH$) oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym $1 : 2 : 0,01$ oraz toluen 50% wag. Roztwór mieszany był przez 2 min, a następnie naświetlany promieniowaniem UV przez 1 h. W drugim etapie, do wcześniej otrzymanego roztworu,

dodano MPTMS oraz fotoinicjator DMPA w stosunku molowym 2,1 : 0,01 w przeliczeniu na 1 mol D₄V_i. Mieszano przez 2 min, a następnie naświetlano promieniowaniem UV przez 1h. W obu etapach obserwowano nagrzewanie się mieszaniny reakcyjnej. Toluen został odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem. Wykonano widma spektroskopowe oraz ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR.

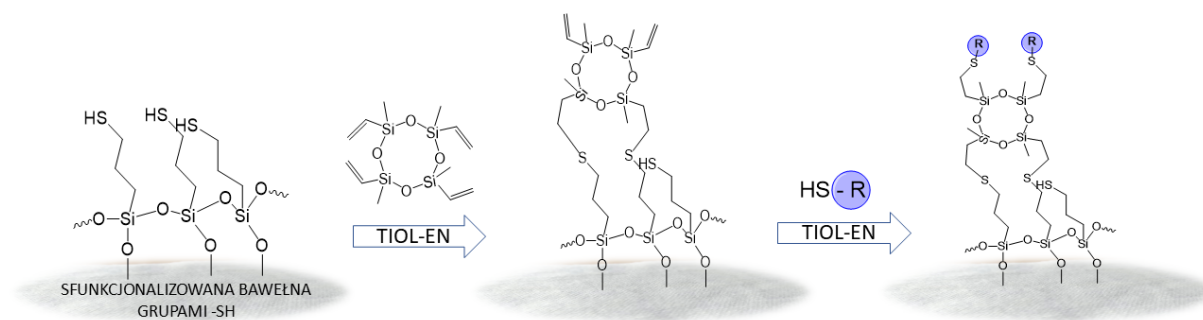
Wszystkie pochodne charakteryzowały się wysoką wydajnością (od 97 do 99%). Poprzez odpowiedni dobór stosunków stechiometrycznych możliwe było otrzymanie pożądaných dwu- lub czterofunkcyjnych pochodnych.

4.6.1. Zbadanie właściwości hydrofobowych dwufunkcyjnych pochodnych cyklosiloksanowych.

W kolejnym etapie badań wszystkie zsyntetyzowane pochodne zastosowane do modyfikacji powierzchni tkaniny bawełnianej. Modyfikację przeprowadzono czterema metodami.

a) Metoda I – trójetapowa

W metodzie I, jak przedstawiono na **Rysunku 54**, tkanina została początkowo zmodyfikowana (3-merkaptopropyl)trimetoksylanem (MPTMS) w procesie zol-żel.



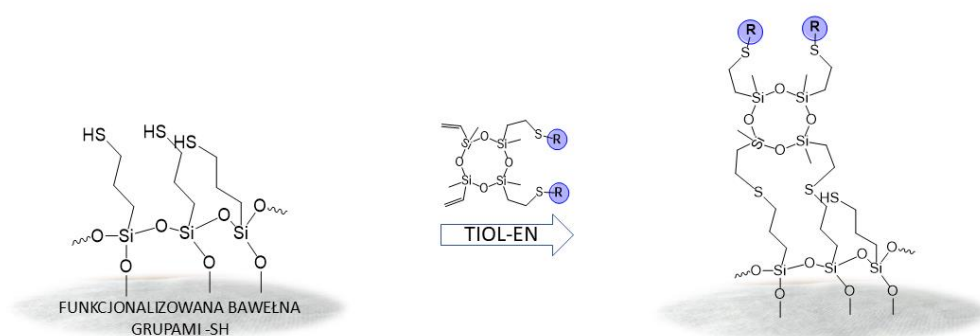
gdzie R : -(CH₂)₅CH₃ (1.1) lub -(CH₂)₇CH₃ (1.2) lub -(CH₂)₉CH₃ (1.3) lub -(CH₂)₁₁CH₃ (1.4) lub (CH₂)₁₇CH₃ (1.5)

Rysunek 54 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody I.

Ponieważ grupy metoksyłowe, pochodzące od MPTMS, ulegają hydrolizie, a następnie kondensacji możliwe było otrzymanie tkaniny bawełnianej posiadającej na powierzchni grupy -SH. W drugim etapie tak sfunkcjonalizowaną tkaninę zanurzano w 5% roztworze D₄V_i w toluenie w obecności fotoinicjatora DMPA i naświetlano promieniowaniem UV po 7,5 min zarówno z jednej jak i drugiej strony. W ostatnim etapie, tak zmodyfikowaną próbkę zanurzano ponownie w 5% roztworze, ale tym razem odpowiedniego alkiliolu (C₆H₁₃SH, C₈H₁₇SH, C₁₀H₂₁SH, C₁₂H₂₅SH, C₁₈H₃₇SH) w toluenie w obecności DMPA i naświetlano promieniowaniem UV przez 15 min.

b) Metoda II – dwuetapowa

W metodzie II (**Rys.55**) pierwszy etap był analogiczny jak w metodzie I, natomiast w drugim etapie tkaninę umieszczono w 5% roztworze odpowiedniej pochodnej (D₄V_i-C₆, D₄V_i-C₈, D₄V_i-C₁₀, D₄V_i-C₁₂, D₄V_i-C₁₈) w toluenie i w obecności DMPA. Całość naświetlano promieniowaniem UV łącznie przez 15 min.



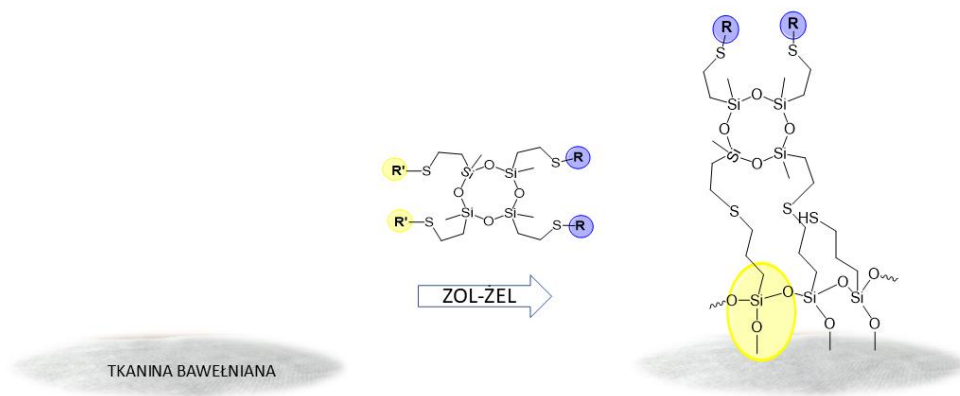
Gdzie R: -(CH₂)₅CH₃ (2.1) lub -(CH₂)₇CH₃ (2.2) lub -(CH₂)₉CH₃ (2.3) lub -(CH₂)₁₁CH₃ (2.4) lub -(CH₂)₁₇CH₃ (2.5)

Rysunek 55 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody II

c) Metoda III – jednoetapowa

Trzecia metoda (**Rys. 56**) składała się tylko z jednego etapu. Zsyntetyzowane wcześniej pochodne M-D₄-C₆, M-D₄-C₈, M-D₄-C₁₀, M-D₄-C₁₂, M-D₄-C₁₈, zostały nałożone na

surową tkaninę przy pomocy procesu zol-żel. Obecność grup metoksyłowych pochodzących od MPTMS pozwoliła na zajście procesu hydrolizy i kondensacji na powierzchni tkaniny.

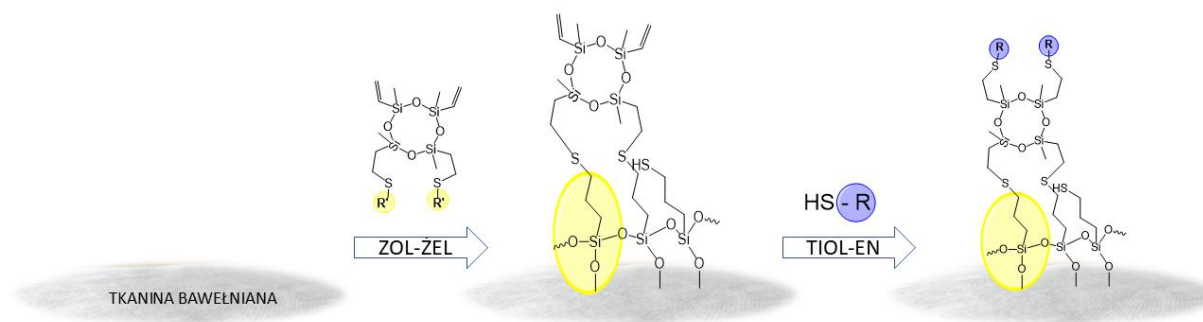


Gdzie R: $-(CH_2)_5CH_3$ (3.1) lub $-(CH_2)_7CH_3$ (3.2) lub $-(CH_2)_9CH_3$ (3.3) lub $-(CH_2)_{11}CH_3$ (3.4) lub $-(CH_2)_{17}CH_3$ (3.5)
 Gdzie R': $-(CH_2)_3(OCH_3)_3$ (3.1-5, 4.1-5)

Rysunek 56 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody III.

d) Metoda IV - dwuetapowa

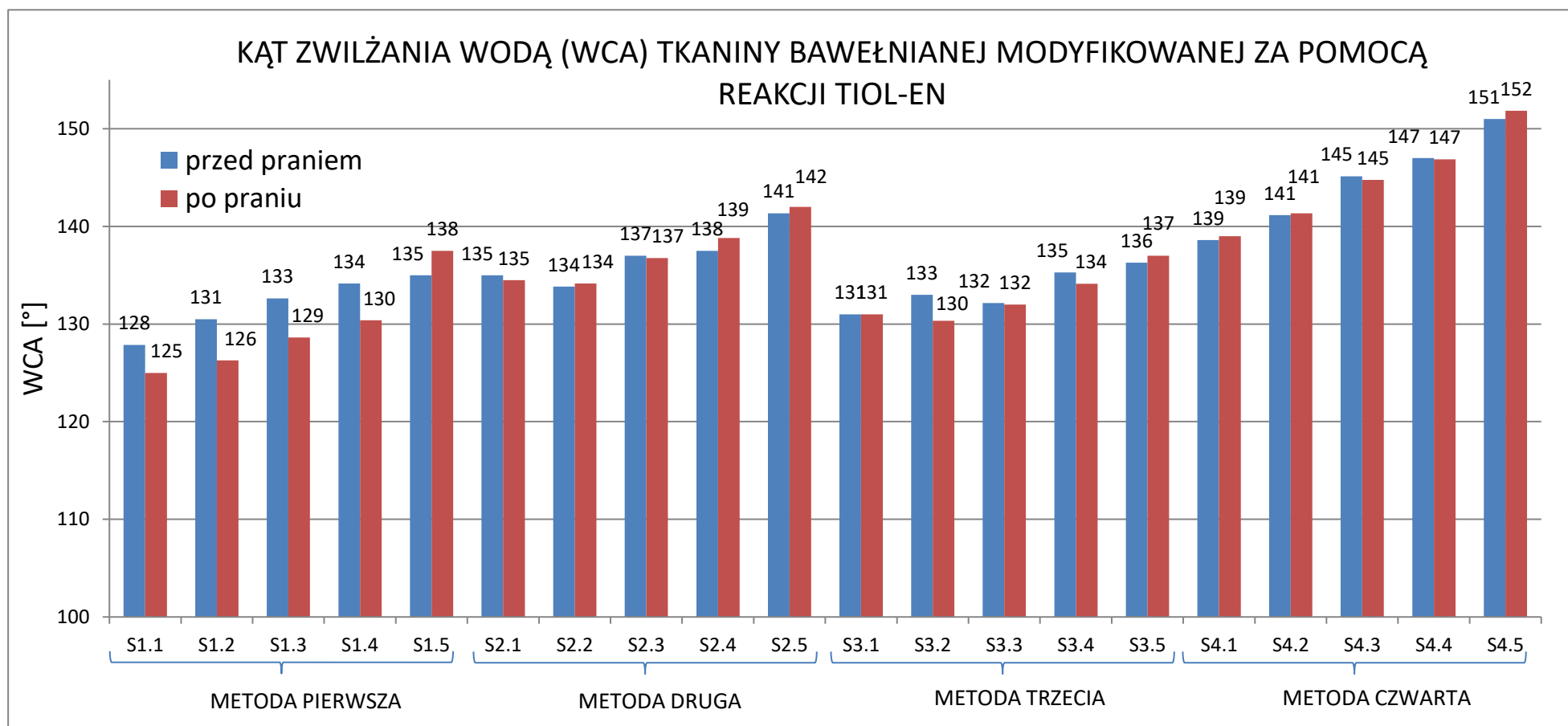
W pierwszym etapie nałożono na tkaninę bawełnianą metodą zol-żel związek M-D₄V_i (Rys. 57). Następnie tak przygotowaną próbkę umieszczono w 5% roztworze alkitoliolu ($C_6H_{13}SH$, $C_8H_{17}SH$, $C_{10}H_{21}SH$, $C_{12}H_{25}SH$, $C_{18}H_{37}SH$) w toluenie w obecności DMPA i naświetlano promieniowaniem UV przez 15 min.



Gdzie R: $-(CH_2)_5CH_3$ (4.1) lub $-(CH_2)_7CH_3$ (4.2) lub $-(CH_2)_9CH_3$ (4.3) lub $-(CH_2)_{11}CH_3$ (4.4) lub $-(CH_2)_{17}CH_3$ (4.5)
 Gdzie R': $-(CH_2)_3(OCH_3)_3$ (3.1-5, 4.1-5)

Rysunek 57 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksany w reakcji tiol-en według metody IV.

W celu potwierdzenia właściwości hydrofobowych zmodyfikowanych powierzchni bawełny wykonano pomiar kąta zwilżania wodą (WCA) dla tkaniny przed i po praniu – wyniki poszczególnych wartości WCA przedstawiono na **Rysunku 58**.



Rysunek 58 Kąty zwilżania wodą (WCA) przed i po praniu do tkanin bawełnianych modyfikowanych pochodną cyklotetrasiloksanu

Najlepsze wyniki uzyskano dla próbek modyfikowanych za pomocą metody czwartej. Nałożenie najpierw za pomocą metody zol-żel związku M-D₄V_i, pozwoliło uzyskać gwarancję obecności wiązań winylowych na powierzchni tkaniny, do których w następnym etapie można przyłączyć alkilotiole w reakcji hydrosulfidowania. Ponadto wielkość cząstek nakładanych w pierwszym etapie wymusiła jednorodne ich przyłączenie (ograniczając zakrywanie powierzchni wieloma warstwami) i tym samym zwiększając dostęp do grup winylowych na powierzchni.

W metodzie pierwszej włókna były poddawane aż 3-etapowemu procesowi modyfikacji. W przypadku tej metody widać największe różnice w otrzymanych wartościach WCA przed jak i po praniu. Prawdopodobnie podczas reakcji addycji tiol-en związku D₄V_i do tkaniny sfunkcjonalizowanej grupami -SH ulegało podstawieniu więcej grup winylowych niż oczekiwano, co sprawiło, że trwałe przyłączenie alkilotiole było utrudnione poprzez zmniejszoną dostępność grup nienasyconych. Podczas procesu prania doszło do wymycia tioli, które nie uległy addycji do wiązań wielokrotnych w reakcji tiol-en, a tylko osadziły się na powierzchni włókien.

Porównując metodę drugą (dwuetapową) z trzecią (jednoetapową), można zauważyć, że próbki tkaniny modyfikowane za pomocą metody drugiej charakteryzowały się wyższymi wartościami WCA. Prawdopodobnie jest to spowodowane procesem hydrolizy i kondensacji MPTMS na powierzchni włókien. Nowoutworzona warstwa siloksanu na powierzchni może chronić włókna przed wnikaniem wody zwiększając właściwości hydrofobowe.

Natomiast, w przypadku metody trzeciej, budowa pochodnych M-D₄-C₆, M-D₄-C₈, M-D₄-C₁₀, M-D₄-C₁₂, M-D₄-C₁₈, może mieć wpływ na otrzymane wartości WCA. Prawdopodobnie obecność długich łańcuchów alkilowych może utrudniać przyłączenie się krótszych grup metoksylowych do powierzchni tkaniny w procesie kondensacji.

Wszystkie otrzymane tkaniny charakteryzowały się właściwościami hydrofobowymi zarówno przed procesem prania jak i po praniu, co potwierdza, że próbki bawełny zostały trwale zmodyfikowane i utrzymują swoje właściwości hydrofobowe. Porównując wyniki otrzymanych wartości WCA można zauważyć tendencję, że wraz ze wzrastającą długością łańcucha alkilowego przyłączonego do pochodnej cyklotetrasiloksanu, otrzymane wartości WCA również rosną. Co interesujące dla najdłuższej grupy alkilowej, tkanina modyfikowana metodą IV (S4.4) wykazywała właściwości superhydrofobowe (WCA > 150°). Jest to bardzo dobry efekt hydrofobizacji uzyskany bez użycia fluorofunkcyjnych pochodnych. Reakcja hydrosulfidowania nadaje się do bezpośredniej

syntezy pochodnych krzemoorganicznych a także może mieć również zastosowanie do szybkiej modyfikacji tkanin bawełnianych.

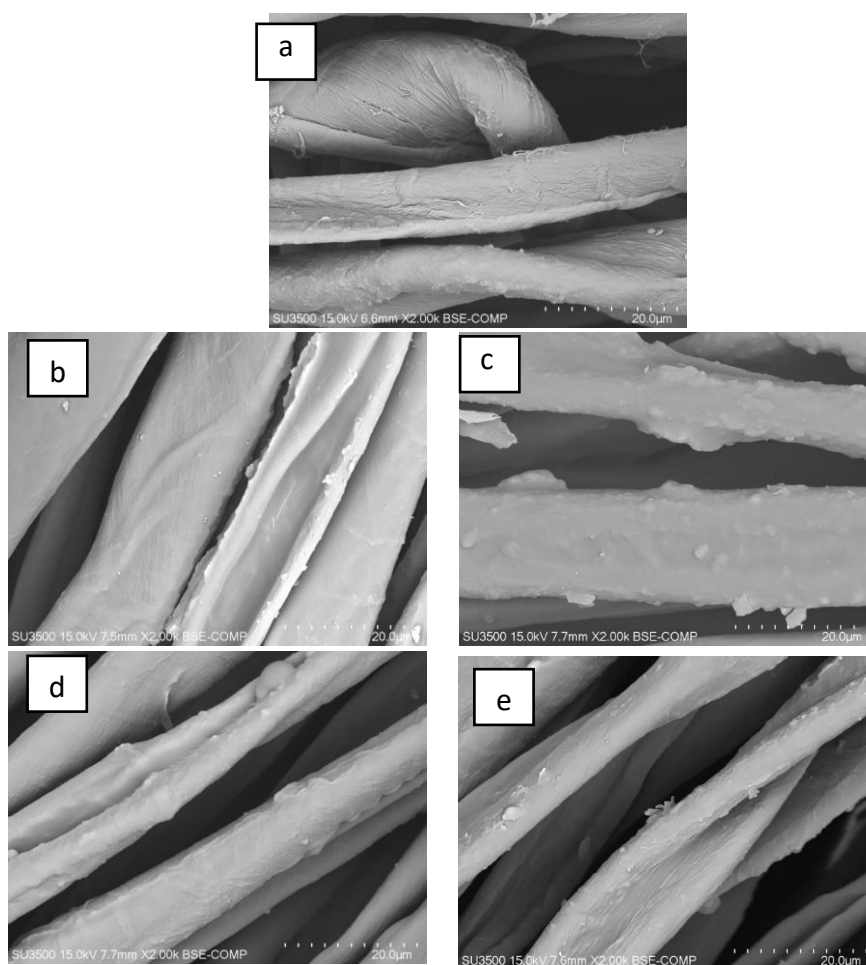
Dla niezmodyfikowanej oraz zmodyfikowanych próbek tkanin bawełnianych przed jak i po praniu wykonano również analizę SEM-EDS. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 20.

Tabela 20 Analiza SEM-EDS surowej bawełny oraz zmodyfikowanej S1.5, S2.5, S3.5, S4.5

METODA	SYMBOL	SEM-EDS [% wag.]							
		PRZED PRANIEM				PO PRANIU			
		C	O	Si	S	C	O	Si	S
	Surowa tkanina	33,6	65,4	0	0	33,6	65,4	0	0
I	S1.5	33,9	57,8	4,0	4,2	34,2	57,4	4,2	4,0
II	S2.5	33,6	57,7	4,2	4,4	33,7	57,6	4,3	4,4
III	S3.5	35,4	59,5	2,7	2,3	35,4	59,6	2,7	2,2
IV	S4.5	35,2	58,8	3,1	2,7	35,3	58,9	3,0	2,7

W próbce surowej bawełny wykryto obecność tylko dwóch pierwiastków węgla oraz tlenu. W przypadku tkanin S1.5, S2.5, S3.5, S4.5 zmodyfikowanych pochodną zawierającą taki sam łańcuch alkilowy (C16) przy użyciu czterech różnych metod stwierdzono także obecność siarki oraz krzemu. Uzyskane wartości SEM-EDS przed praniem jak i po praniu są prawie takie same. Największą różnicę można zauważyć w przypadku tkaniny S1.5, która była modyfikowana za pomocą metody I składającej się z trzech etapów. Zawartość siarki spadła z 4,2% wag. do 4,0% wag. jest to spowodowane wypłukiwaniem tiolu, który nie uległ w pełni procesowi addycji w reakcji hydrosulfidowania na powierzchni tkaniny. Dodatkowo zawartość krzemu oraz siarki w próbkach S1.5, S2.5 była większa niż S3.5 i S4.5 co jest spowodowane tym, że w początkowym etapie nakładano najpierw MPTMS w procesie hydrolizy, w celu uzyskania grup -SH na powierzchni tkaniny. Podczas tego procesu wprowadzono więcej grup alkoksylowych w stosunku do jednej cząsteczki cyklicznego silanu. Analiza SEM-EDS potwierdziła otrzymanie trwale zmodyfikowanych powłok tkaniny bawełnianej. Wykonano również zdjęcia SEM, które przedstawiono na Rysunku 59. Na zdjęciu obrazującym surową tkaninę (a) widoczna jest struktura włókien, które różnią

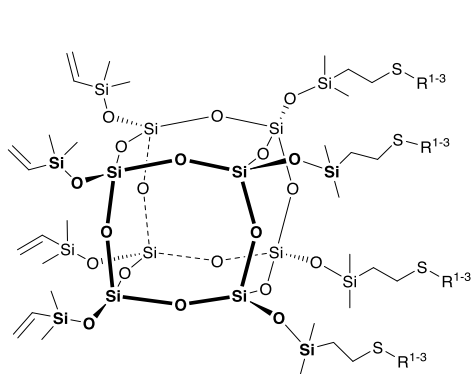
się pod względem morfologii, co jest typowe dla bawełny. W przypadku zdjęć (b-e) widoczna jest warstwa pochodnej siloksanowej, która otacza każde włókno, ale nie wnika pomiędzy puste przestrzenie między włóknami. Co świadczy o tym, że pochodne uległy reakcji hydrosulfidowania na powierzchni trwale łącząc się z podłożem, a nie osadzały się tylko fizycznie na powierzchni. Widoczne agregaty mogą być spowodowane splątaniem długich łańcuchów alkilowych obecnych w cyklicznych strukturach siloksanowych.



Rysunek 59 Zdjęcia SEM surowej bawełny oraz zmodyfikowanych próbek S1.5, S2.5, S3.5, S4.5; ^a surowa bawełna; modyfikowana bawełna ^bS1.5, ^cS2.5, ^dS3.5, ^eS4.5

4.7. Badanie procesu hydrofobizacji tkaniny bawełnianej za pomocą pochodnych silseskwioxanowych

Podobnie jak w przypadku cyklicznych siloksanów, reakcję hydrosulfidowania wykorzystano zarówno do otrzymania pochodnych silseskwioxanowych różniących się grupą funkcyjną oraz do bezpośredniej reakcji tiol-en na powierzchni tkaniny. Zsyntetyzowane wcześniej (przez dr inż. A. Szymańską) pochodne silseskwioxanowe, których struktury przedstawiono na **Rys. 60.**, a także oktakis(winylodimetylosiloksy)oktasilseskwioxan wykorzystano do przeprowadzenia modyfikacji tkanin bawełnianych za pomocą czterech metod.



gdzie:

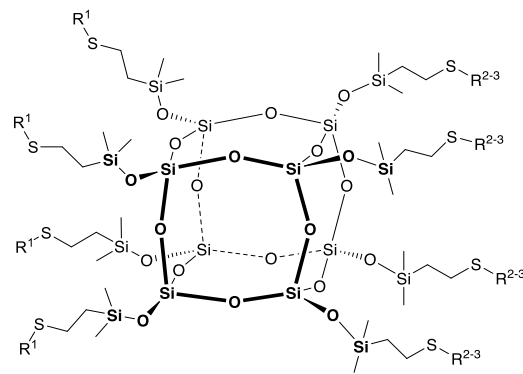
(R¹) -CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ [S33]

lub

(R²) -(CH₂)₇CH₃ [S34]

lub

(R³)-CH₂CH₂CH₂OCH₂(CF₂)₄ [S36]



gdzie:

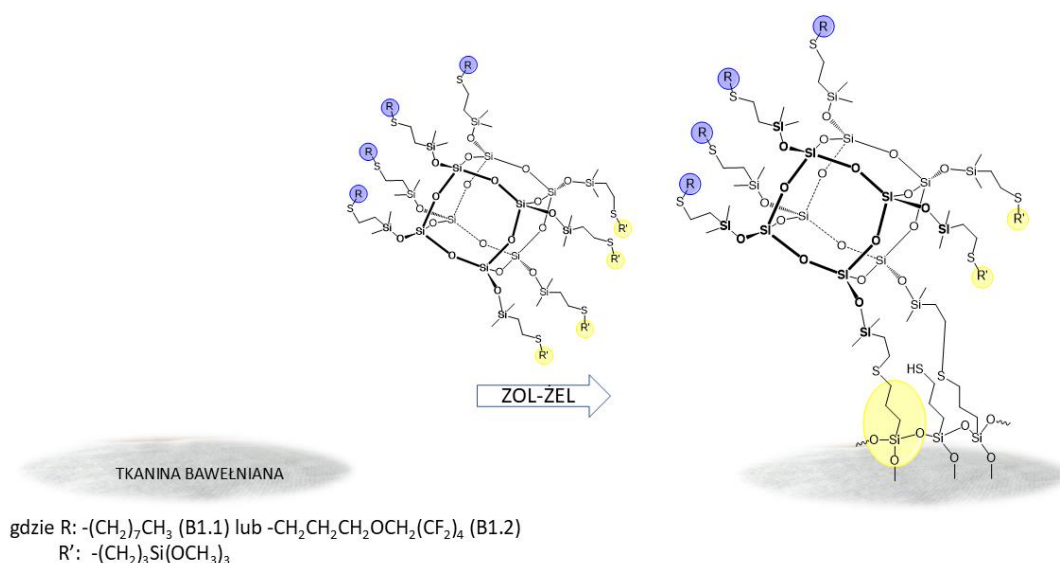
(R¹) -CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ i (R²) -(CH₂)₇CH₃ [S35]

lub

(R¹) -CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ i (R³)-CH₂CH₂CH₂OCH₂(CF₂)₄ [S37]

Rysunek 60 Wzory strukturalne pochodnych silseskwioxanowych (P33-P37)

a) Metoda I – jednoetapowa

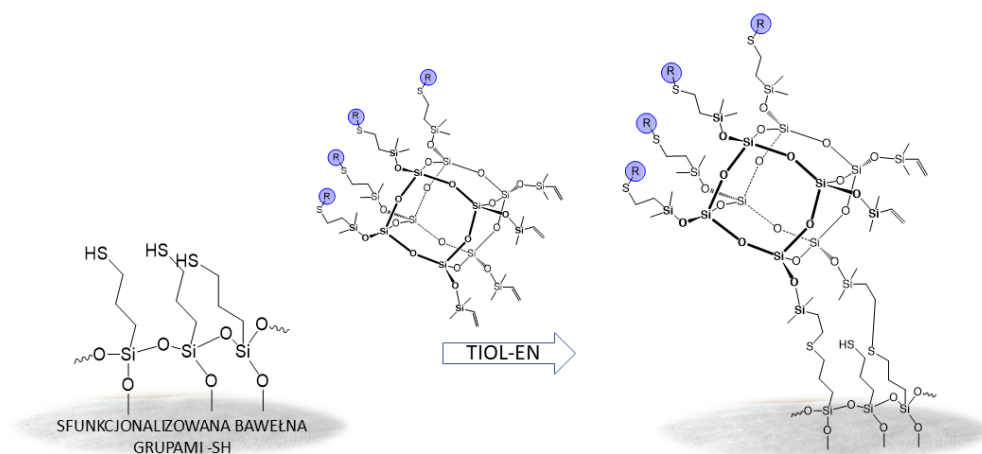


Rysunek 61 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody I.

W pierwszej metodzie (**Rys.61**) za pomocą procesu zol-żel nałożono dwie pochodne POSS: związek S35 zawierający cztery grupy trimetoksylilowe i cztery grupy alkilowe oraz związek S37 zawierający cztery grupy trimetoksylilowe i cztery grupy fluoroalkilowe.

b) Metoda II – dwuetapowa

Tkanina została początkowo zmodyfikowana (3-merkaptopropyl)trimetoksylilanem (MPTMS) w procesie zol-żel, po to aby uzyskać na powierzchni bawełny grupy -SH, do których następnie przyłączono w reakcji hydrosulfidowania w obecności fotoinicjatora DMPA dwie pochodne POSS posiadające w swojej strukturze cztery grupy winylowe oraz cztery grupy alkilowe (S34) lub cztery grupy fluoroalkilowe (S36). Próbkę tkaniny były naświetlane promieniowaniem UV łącznie przez 15 min – po 7,5 min z każdej strony. Schemat modyfikacji przedstawiono na **Rys. 62**.

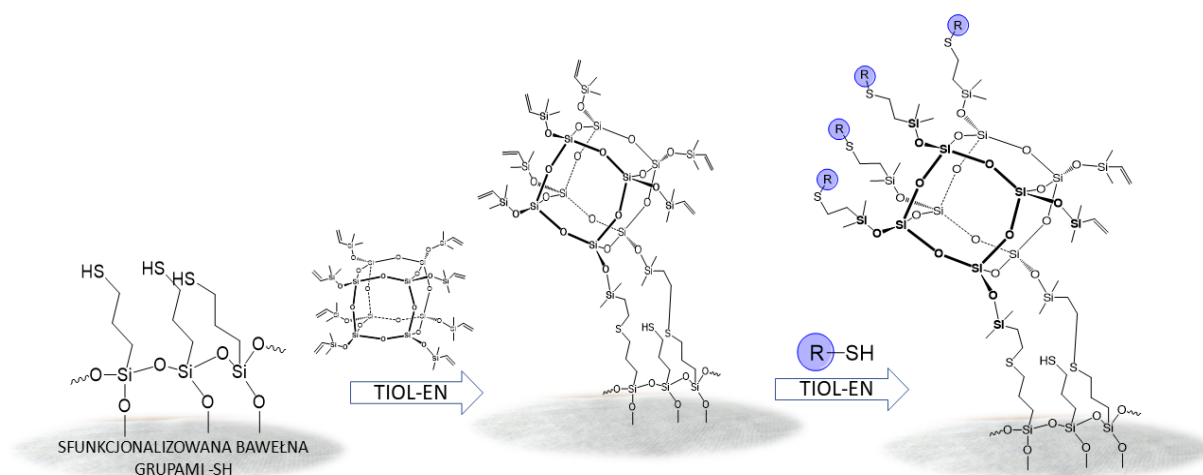


gdzie R : $-(CH_2)_7CH_3$ (B2.1) lub $-CH_2CH_2CH_2OCH_2(CF_2)_4$ (B2.2)

Rysunek 62 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody II.

c) Metoda III – trójetapowa

W pierwszym etapie w procesie zol-żel nałożono na tkaninę MPTMS. Następnie w drugim etapie otrzymaną wcześniej tkaninę zanurzono w roztworze POSS z ośmioma niepodstawionymi grupami winylowymi w obecności DMPA i naświetlano przez 15 min. W ostatnim etapie tkaninę zanurzono w roztworze fluorofunkcyjnego tiolu (S19) lub 1-oktanotiolu (S27) w obecności fotoinicjatora i ponownie naświetlano promieniowaniem UV. Schemat modyfikacji przedstawiono na **Rys.63**.

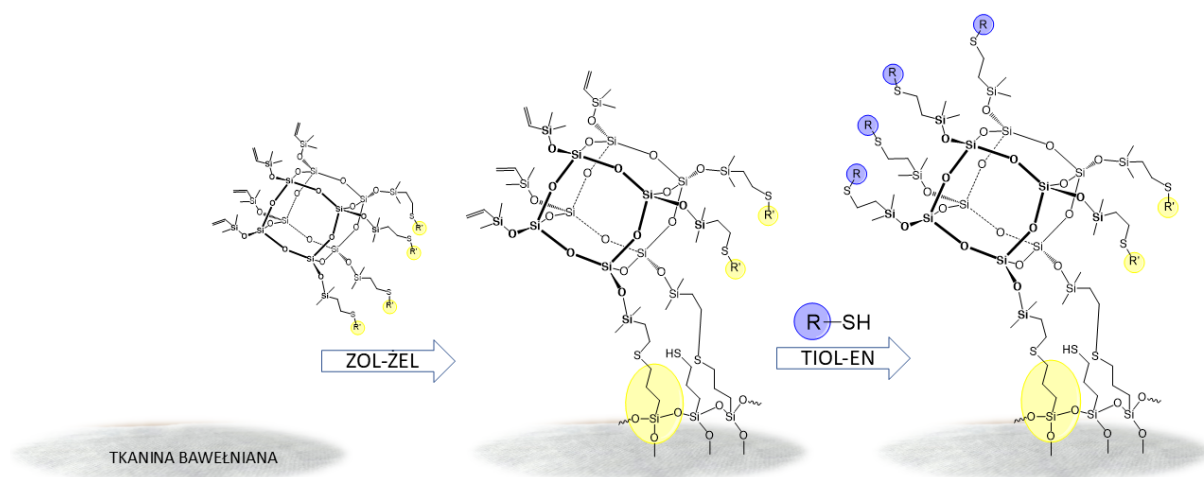


gdzie R : $-(CH_2)_7CH_3$ (B3.1) lub $-CH_2CH_2CH_2OCH_2(CF_2)_4$ (B3.2)

Rysunek 63 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody III.

d) Metoda IV – dwuetapowa

W tej metodzie (**Rys. 64**) za pomocą procesu zol-żel nałożono na tkaninę pochodną POSS z czterema grupami trimetoksylowymi i czterema grupami winylowymi (S33). W drugim etapie tak spreparowaną tkaninę zanurzano w roztworze fluorofunkcyjnego tiolu (S19) lub 1-oktanotiolu (S27) w obecności fotoinicjatora DMPA i ponownie naświetlano promieniowaniem UV.



Rysunek 64 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody IV.

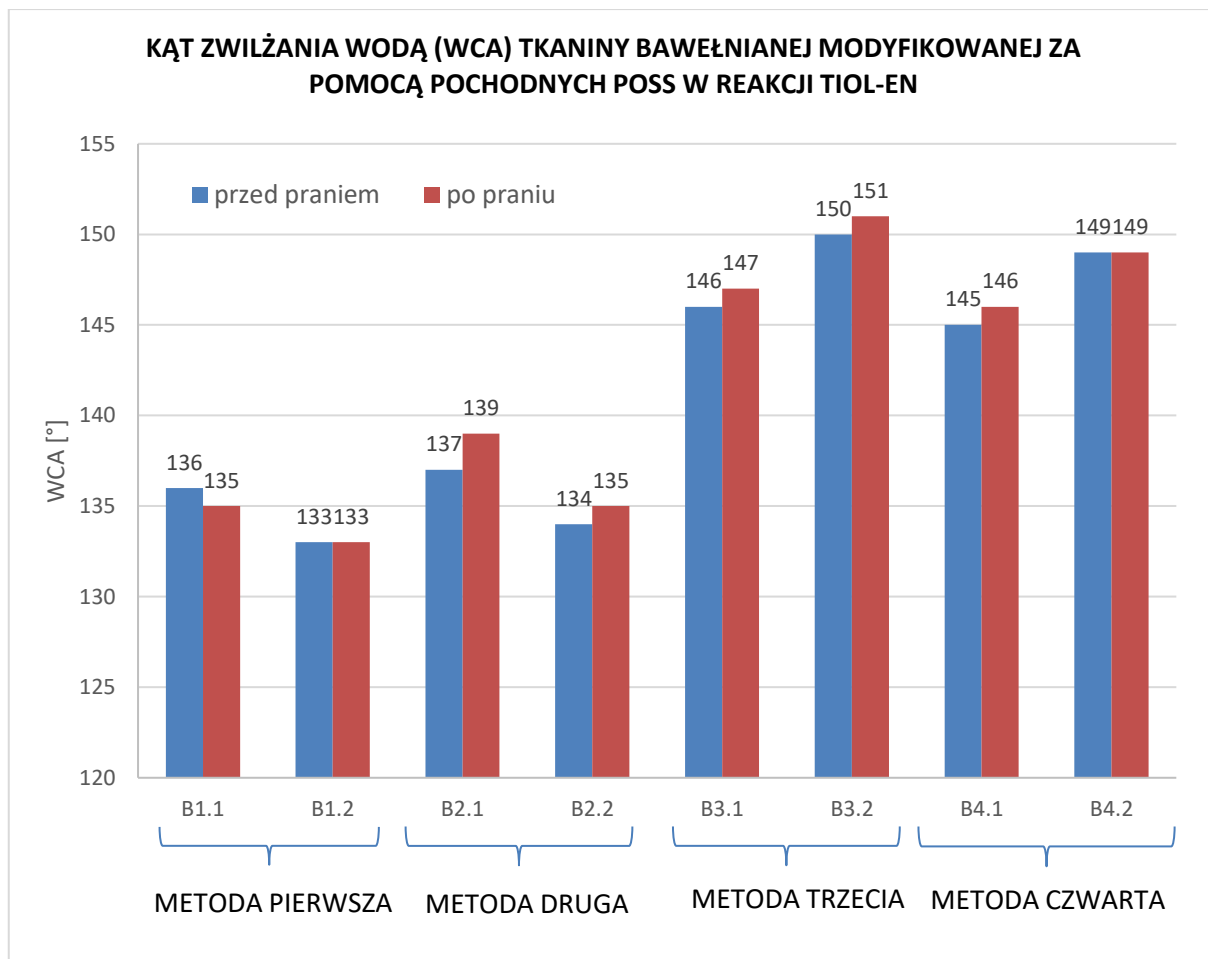
Oznaczenia tkanin bawełnianych modyfikowanych za pomocą różnych pochodnych w reakcji hydrosulfidowania i/lub procesu zol-żel przedstawiono w **tabeli 21**.

Tabela 21 Oznaczenia tkanin bawełnianych modyfikowanych za pomocą pochodnych silseskwioxanowych.

METODA MODYFIKACJI	SYMBOL TKANINY	SYMBOL ZWIĄZKU
I	B1.1	S35
	B1.2	S37
II	B2.1	M+S34
	B2.2	M+S36
III	B3.1	M+S32+S19
	B3.2	M+S32+S27
IV	B4.1	S33+S19
	B4.2	S33+S27

M – bawełna modyfikowana za pomocą MPTMS; „+” – oznacza kolejny etap i przyłączoną pochodną

W celu potwierdzenia hydrofobowości otrzymanych próbek tkaniny bawełnianej wykonano pomiar kąta zwilżania wodą (WCA). Otrzymane wartości przedstawiono na **Rysunku 65**. Wszystkie zmodyfikowane tkaniny bawełniane wykazują właściwości hydrofobowe.



Rysunek 65 Kąt zwilżania wodą (WCA) tkaniny bawełnianej modyfikowanej za pomocą pochodnej POSS w reakcji tiol-en.

(M – bawełna modyfikowana za pomocą MPTMS; „+” – oznacza kolejny etap i przyłączoną pochodną, B1.1 (tkanina zmodyfikowana pochodną S35), B1.2 (S37), B2.1 (M+S34), B2.2 (M+S36), B3.1 (M+S32+S19), B3.2 (M+S32+S27), B4.1 (S33+S19), B4.2 (S33+S27))

W przypadku tkanin modyfikowanych za pomocą metody I oraz II, uzyskano dość zaskakujące wyniki. Tkaniny B1.1 oraz B2.1 modyfikowane za pomocą pochodnych POSS zakończonych grupami alkilowymi charakteryzowały się bardzo zbliżonymi (a nawet lekko wyższymi) wartościami WCA w porównaniu do tkanin B1.2 i B2.2, które modyfikowano za pomocą pochodnych POSS zakończonych grupami fluoroalkilowymi.

Według danych literaturowych ugrupowania fluorowane zwiększają właściwości hydrofobowe związków i tkaniny te powinny wykazywać wyższy kąt zwilżania wodą. Podczas syntezy pochodnych kolejność wprowadzanych grup alkilowych, fluorowanych oraz metoksylowych do cząsteczki POSS może mieć znaczenie. W przypadku związków S35 i S37 część grup winylowych została najpierw podstawiona odpowiednio poprzez alkiol (S19) i fluorowany tiol (S27), by w drugim etapie do pozostałych wiązań nienasyconych przyłączyć (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan. Wysoka elektroujemność oraz interakcje między atomami fluoru mogły spowodować, że ugrupowania fluoroalkilowe uległy przyłączeniu w przeciwnych narożach cząsteczki POSS (odpychając się wzajemnie). Tym samym dostęp grup metoksylowych do powierzchni włókna (w metodzie I) lub grup winylowych do ugrupowań -SH (w metodzie II) był utrudniony, a co za tym idzie proces hydrofobizacji bawełny mógł być zaburzony. Łańcuchy alkilowe nie oddziałują ze sobą tak jak to ma miejsce w przypadku grup fluoroalkilowych, co sprzyja lepszej orientacji grup alkilowych na powierzchni tkaniny sprawiając, że zmodyfikowana bawełna wykazuje wyższe wartości WCA i lepsze właściwości hydrofobowe. Najwyższe wyniki kąta zwilżania wodą otrzymano dla tkanin modyfikowanych za pomocą metody trzeciej oraz czwartej. W obu tych metodach dopiero w ostatnim etapie przyłączano pochodną alkilową (S19) i fluorowaną (S27). Co umożliwiło lepsze zorientowanie się łańcuchów na powierzchni bawełny. Najwyższe wartości uzyskano dla tkaniny B3.2 (przed praniem 150° i po praniu 151°) modyfikowanej za pomocą metody III – trójetapowej. Oznacza to, że zmodyfikowana tkanina B3.2 wykazuje właściwości superhydrofobowe. Otrzymane wyniki potwierdzają, że tkaniny bawełniane zostały trwale zmodyfikowane i są odporne na proces prania. Różnice między wartościami WCA przed i po praniu są nieznaczne. Obserwowany wzrost wartości WCA po praniu może być spowodowany tym, że podczas procesu prania doszło do wymycia niezwiązanej pochodnej. Dodatkowo mogło dojść do poprawy orientacji łańcuchów na powierzchni włókna – co może wpływać na otrzymane wartości kąta zwilżania wodą.

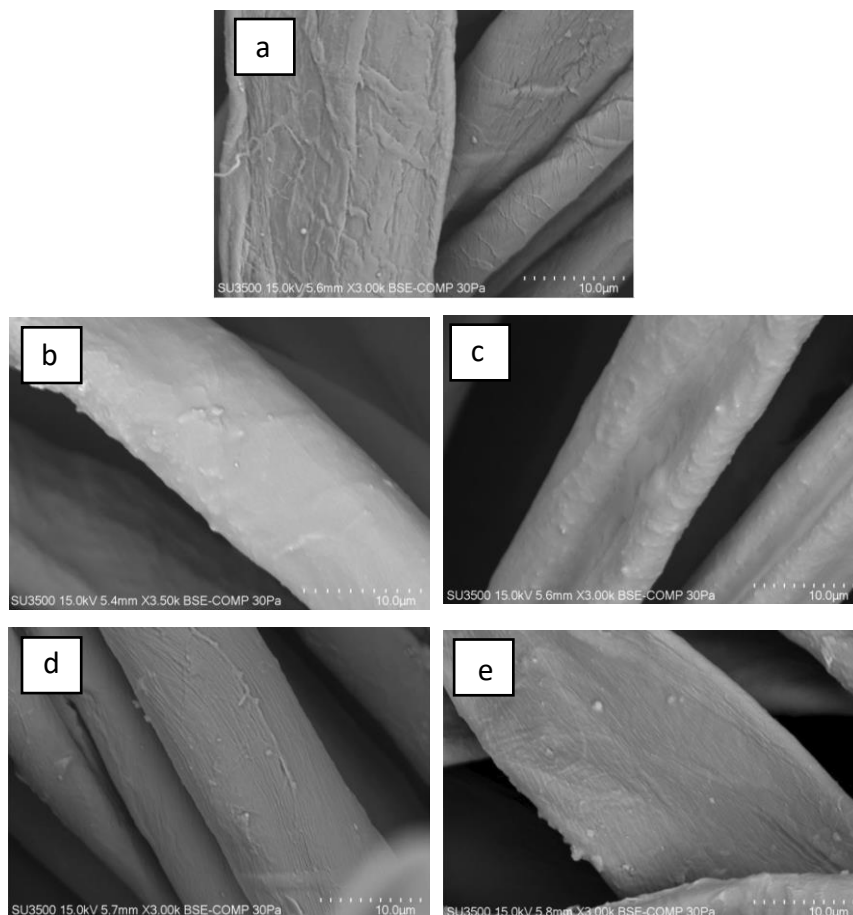
Wykonano również analizę SEM-EDS zmodyfikowanych tkanin bawełnianych, która pozwoliła określić zawartości procentowe pierwiastków C, O, F, Si i S w poszczególnych próbkach przed praniem jak i po procesie prania. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22 Analiza SEM-EDS tkanin B1.1, B2.1, B2.2, B3.1, B3.2, B4.1 oraz B4.2.

METODA	SYMBOL	SEM-EDS [% wag.]									
		PRZED PRANIEM					PO PRANIU				
		<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>
I	B1.1	34,0	58,7	0	5,1	1,7	33,8	59,0	0	5,1	1,8
	B1.2	33,3	55,5	5,0	4,6	1,6	33,2	55,2	4,9	4,6	1,6
II	B2.1	32,5	54,3	0	7,6	5,5	32,3	54,7	0	7,4	5,4
	B2.2	30,8	48,8	7,4	7,1	5,0	31,2	49,5	7,0	6,8	4,9
III	B3.1	31,8	55,8	0	6,3	5,4	31,6	56,4	0	6,3	5,5
	B3.2	33,4	54,4	1,5	6,0	4,7	33,1	54,5	1,5	5,8	4,7
IV	B4.1	33,6	60,3	0	4,5	1,4	33,7	60,6	0	4,6	1,4
	B4.2	35,2	57,0	1,6	4,1	1,3	34,9	57,4	1,5	4,2	1,3

Wszystkie próbki wykazują bardzo podobny lub identyczny procent wagowy poszczególnych pierwiastków co potwierdza, że próbki bawełny zostały trwale zmodyfikowane i wykazują charakter hydrofobowy zarówno przed jak i po procesie prania.

Na **rysunku 66** zostały przedstawione zdjęcia SEM surowej bawełny oraz zmodyfikowanych próbek B1.2 B2.2, B3.2 i B4.2. W przypadku surowej bawełny (a) widoczne są na zdjęciu poszczególne włókna celulozy o zróżnicowanej morfologii. Na zdjęciach (b-e) widać jednorodną warstwę danej pochodnej, która ściśle otacza każde włókno bez widocznych agregatów na powierzchni. Jest to dowód , że tkaniny zostały zmodyfikowane w trwały sposób.



Rysunek 66 Zdjęcia SEM surowej oraz zmodyfikowanych tkanin bawełnianych B1.2, B2.2, B3.2, B4.2.

Zdjęcia SEM surowej bawełny (a) oraz zmodyfikowanych próbek B1.2 (b), B2.2 (c), B3.2 (d), B4.2 (e).

Podsumowanie wyników badań

- I. Przeprowadzono testy przesiewowe aktywności inicjatorów reakcji hydrosulfidowania, w której jako substraty wykorzystano (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan (MPTMS) oraz akrylan heksylu (HA). Do testów wybrano cztery fotoinicjatory: dwa należące do fotoinicjatorów typu I (DMPA, TPO) i dwa typu II (BP, TX) oraz dwa inicjatory termiczne (AIBN oraz Luperox® 101), a także trzy fosfiny (PPh₃, PMePh₂, DMPP), pięć amin (DABCO, DMAP, *n*-HA, TEA, DBU) oraz kwas Lewisa (ScOTf₃). W reakcjach, w których wykorzystano inicjatory fotochemiczne i termiczne oraz kwas Lewisa obserwowano proces homopolimeryzacji akrylanu heksylu. **Najbardziej wydajnym i selektywnym katalizatorem okazał się DMPP.** Do syntezy 15 pochodnych krzemooorganicznych w reakcji addycji tiol-Michaela jako katalizator wybrano DMPP, a rolę substratów pełniły (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan oraz 7 pochodnych akrylanowych i 8 pochodnych metakrylanowych różniących się grupami funkcyjnymi.
- II. Porównano wydajności reakcji addycji tiol-Michaela, w których wykorzystano analogiczne pochodne akrylanowe i metakrylanowe. Wytypowano trzy pary takich związków, które różniły się grupą terminalną (grupa alkilowa, aminowa oraz metoksylova). **W testach, w których jako substrat wykorzystano pochodną akrylanową - czas reakcji był krótszy, a wydajność wyższa.** Konieczne było również zmniejszenie ilości dodawanego katalizatora, w porównaniu do reakcji, w których wykorzystano pochodną metakrylanową.
- III. **Reakcja addycji tiol-Michaela wykazuje dużą tolerancję na różnorodne grupy funkcyjne.** Przykładowo reakcja z metakrylanem allilu (P2) umożliwia selektywną addycję do grupy metakrylanowej, w przeciwieństwie do procesu hydrosililowania (gdzie addycja do grupy allilowej jest uprzywilejowana). Także reakcje z udziałem pochodnych aminowych (P11-P13) zachodzą z dużą wydajnością, natomiast te same pochodne w reakcjach hydrosililowania sprawiają problem ponieważ dochodzi do zatrucia katalizatora (spowodowane silną koordynacją azotu do metalu).
- IV. Zsyntetyzowane produkty P6-P9 w reakcji addycji tiol-Michaela zostały wykorzystane do modyfikacji powierzchni tkaniny bawełnianej. Pochodne zostały nałożone na tkaninę za pomocą dwóch metod: metody zanurzeniowej oraz metody natryskowej. Wszystkie tkaniny wykazywały właściwości hydrofobowe zarówno przed jak i po procesie prania. Charakteryzowały się wysokim kątem zwilżania wodą

powyżej 137°. **Tkanina zmodyfikowana za pomocą związku P6 wykazywała właściwości superhydrofobowe (WCA>150°) oraz oleofobowe.**

- V. Zbadano wpływ rodzaju pochodnej tiolowej na przebieg reakcji addycji tiol-Michaela przy wykorzystaniu (3-metakryloksypropylo)trimetoksylsilanu. Jako substraty wybrano cztery tiole zakończone różnymi grupami: alkilową, fenyłową, siloksanową oraz grupami fluoroalkilowymi. Porównano zastosowanie silnie zasadowych katalizatorów DBU, DBN oraz TMG. **Najlepszym katalizatorem okazało się TMG.** Umieszczenie grupy -SH przy związku krzemoorganicznym lub przy związku organicznym ma wpływ na szybkość reakcji. **Syntezy, w których grupa -SH była umiejscowiona przy związku krzemoorganicznym ((3-merkaptopropylo)trimetoksylsilan) przebiegały znacznie szybciej (od 30 min do 60 min), w obecności mniejszej ilości inicjatora (od 0,05 do 2% wag.)**
- VI. Zbadano **możliwość syntezy polarnych pochodnych** przy wykorzystaniu reakcji hydrosulfidowania, (hydrosililowanie związków zawierających ugrupowanie polarne przebiega z udziałem procesów konkurencyjnych i często jest nieselektywne). Zsyntetyzowano cztery pochodne krzemoorganiczne z ugrupowaniem polieterowym zakończonych grupą hydroksylową lub metoksyłową oraz dwie pochodne zawierające dodatkowo ugrupowanie estrowe. **Wszystkie pochodne wykazywały właściwości hydrofilowe.**
- VII. Zbadano możliwość zastosowanie reakcji hydrosulfidowania w syntezie pochodnych silatranowych. Jako substraty wykorzystano (3-merkaptopropylo)silatran oraz cztery pochodne nienasycone zakończone różnymi grupami funkcyjnymi. Syntezę prowadzono w obecności rozpuszczalnika DCM oraz fotoinicjatora – DMPA. Produkty otrzymano z wysoką wydajnością (98-86%). Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają **efektywność reakcji hydrosulfidowania w syntezie pochodnych silatranowych.**
- VIII. Reakcję hydrosulfidowania wykorzystano do syntezy grupy związków krzemoorganicznych charakteryzujących się właściwościami hydrofobowymi. Jako substraty wykorzystano 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan (D₄V_i), (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilan (MPTMS) oraz tiole o różnej długości łańcucha alkilowego (C₆H₁₃SH, C₈H₁₇SH, C₁₀H₂₁SH, C₁₂H₂₅SH, C₁₈H₃₇SH). Związki otrzymywano podczas syntezy jedno- jak i dwuetapowej. Reakcję tiol-en wykorzystano zarówno do bezpośredniej syntezy poszczególnych pochodnych, które naniesiono na powierzchnię tkaniny bawełnianej w procesie hydrolizy i kondensacji

oraz do bezpośredniej modyfikacji próbki bawełny w roztworze i naświetlania promieniowaniem UV. **Wszystkie otrzymane tkaniny charakteryzowały się właściwościami hydrofobowymi zarówno przed procesem prania jak i po praniu,** co potwierdza, że próbki bawełny zostały trwale zmodyfikowane i utrzymują swoje właściwości hydrofobowe co potwierdziła analiza SEM-EDS oraz pomiar WCA. **Tkanina (S4.4) wykazywała właściwości superhydrofobowe ($WCA > 150^\circ$). Jest to bardzo dobry efekt hydrofobizacji uzyskany bez użycia fluorofunkcyjnych pochodnych.**

- IX. Reakcję hydrosulfidowania wykorzystano do bezpośredniej syntezy pochodnych POSS posiadających w swojej strukturze ugrupowania: winylowe i metoksylilowe (S33), winylowe i alkilowe (S34), winylowe i fluorowe (S36), metoksylilowe i alkilowe (S35), metoksylilowe i fluorowe (S37). Zsyntetyzowane pochodne wykorzystano do hydrofobizacji powierzchni tkanin bawełnianych modyfikowanych za pomocą procesu zol-żel oraz bezpośredniego naświetlania na powierzchni tkaniny. Uzyskane powierzchnie charakteryzowały się wysokimi kątami zwilżania wodą w zakresie od 133 do 151° . **Tkanina B3.2 wykazuje właściwości superhydrofobowe ($WCA > 150^\circ$). Wszystkie otrzymane tkaniny charakteryzowały się właściwościami hydrofobowymi zarówno przed procesem prania jak i po praniu,** co potwierdziła wykonana analiza SEM-EDS oraz pomiar WCA.

Wnioski

- I. W wyniku przeprowadzonych badań zsyntetyzowano szereg pochodnych krzemorganicznych zarówno w reakcji hydrosulfidowania inicjowanych według mechanizmu wolnorodnikowego oraz w reakcji addycji tiol-Michaela. Wszystkie pochodne zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi.
- II. Reakcja hydrosulfidowania umożliwia bezpośrednią syntezę pochodnych krzemorganicznych oraz może mieć zastosowanie do szybkiej modyfikacji tkanin bawełnianych.
- III. Hydrosulfidowanie charakteryzuje się wysoką wydajnością, krótkim czasem reakcji oraz wysoką szybkością przemiany. Nie jest konieczne stosowanie rozpuszczalników, a synteza jest prowadzona zazwyczaj w temp. pokojowej i jest niewrażliwa na wilgoć pochodzącą z powietrza. Reakcja hydrosulfidowania może zachodzić według

mechanizmu wolnorodnikowego w obecności fotoinicjatorów i inicjatorów termicznych lub w obecności katalizatora, np. fosfin, amin. Nie jest konieczne używanie drogich katalizatorów na bazie metali szlachetnych, które są podatne na proces zatruwania, jak ma to miejsce w procesie hydrosililowania.

- IV. Przeprowadzone testy aplikacyjne (modyfikacje tkanin) potwierdzają, że obecność siarki w otrzymanych pochodnych nie ma negatywnego wpływu na ich właściwości powierzchniowe i pochodne te wykazują takie samo działanie jak analogiczne pochodne otrzymane w procesie hydrosililowania.
- V. Przeprowadzone badania potwierdzają, że hydrosulfidowanie jest efektywną metodą otrzymywania szeregu różnych pochodnych krzemoorganicznych oraz może stanowić alternatywę do klasycznej reakcji hydrosililowania, w której otrzymywane są zazwyczaj związki krzemu.

Bibliografia

- (1) Bielański, A. *Podstawy Chemii Nieorganicznej*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2014.
- (2) Boguszevska-Czubara, A.; Pasternak, K. Silicon in Medicine and Therapy. *J. Elem.* **2011**, *16* (3), 489–497. <https://doi.org/10.5601/jelem.2011.16.3.13>.
- (3) Andriot, M.; Degroot, J. V.; Meeks, R.; Gerlach, E.; Jungk, M.; Wolf, A. T.; Cray, S.; Easton, T.; Mountney, A.; Leadley, S.; et al. Silicones in Industrial Applications. In *Inorganic polymers*; 2007; pp 61–161.
- (4) Yoshida, J. Electrochemical Reactions of Organosilicon Compounds. In *Electrochemistry V. Topics in Current Chemistry, vol 170.*; Steckhan, E., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 39–81. https://doi.org/10.1007/3-540-57729-7_2.
- (5) Pruchnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Springer: New York, 1990.
- (6) Pape, P. G. Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. In *Applied Plastics Engineering Handbook*; Kutz, M., Ed.; William Andrew Publishing, 2011; pp 503–517. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10029-7>.
- (7) Valente, A.; Precker, R. L. M.; Hey-Hawkins, E. Inorganic Polymers for Potencial Medical Applications. In *Smart Inorganic Polymers*; Hey-Hawkins, E., Hissler, M., Eds.; Wiley, 2019; pp 243–276.
- (8) <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/silicone-market> [dostęp 23.05.2024r.].
- (9) Friedel, C.; Crafts, J. M. Ueber Einige Neue Organische Verbindungen Des Siliciums Und Über Das Atomgewicht Dieses Elements. *J. für Prakt. Chemie* **1864**, *91* (1), 371–374.
- (10) Finholt, A. E.; Bond, A. C.; Wilzbach, K. E.; Schlesinger, H. I. The Preparation and Some Properties of Hydrides of Elements of the Fourth Group of the Periodic System and of Their Organic Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (11), 2692–2696. <https://doi.org/10.1021/ja01203a041>.
- (11) Ishikawa, M.; Toyoda, E.; Ishi, M.; Kunai, A.; Yamamoto, Y.; Tamamoto, M. Synthesis of Chlorosilanes from (Fluoroalkyl)Silanes, Bis(Silyl)Benzenes, and α,ω -Dihydropolysiloxanes. *Organometallics* **1994**, *13* (3), 808–812.
- (12) Rochow, E. G.; Gilliam, W. F. The Direct Synthesis of Phenylchlorosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67* (10), 1772–1774.
- (13) Rochow, E. G. The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963–965. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60230-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60230-7).
- (14) Patent US 2 380 995A, 1945.
- (15) Patent DD 5348, 1953.
- (16) Jeon, M.; Han, J.; Park, J. Catalytic Synthesis of Silanols from Hydrosilanes and Applications. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1539–1549. <https://doi.org/10.1021/cs300296x>.
- (17) Hirner, A. V.; Flassbeck, D.; Gruemping, R. Organosilicon Compounds in the Environment. In *Organometallic Compounds in the Environment*; Craig, P. J., Ed.; John Wiley & Sons, 2003; pp 305–351.
- (18) Pinkas, J. Chemistry of Silicates and Aluminosilicates. *Ceram. - Silikaty* **2005**, *49* (4), 287–298.
- (19) *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions, and Structures of Organometallic Compounds*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press, 2006.
- (20) Witucki, G. L. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *J. Coatings Technol.* **1992**, *65* (822), 57–60.
- (21) Kipping, F. S. Organic Derivative of Silicon. Preparation of Alkylsilicon Chlorides. In *Proc. Chem. Soc.*; 1904; Vol. 20, p 15.
- (22) Clarkson, S. J. Silicones and Silicone-Modified Materials: A Concise Overview. In *Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2003; Vol. 838, pp 1–10. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0838.ch001>.
- (23) Colas, A.; Curtis, J. Silicones. In *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*; Modjarrad, K., Ebnesajjad, S., Eds.; William Andrew Publishing, 2013; pp 131–143.
- (24) Dankert, F.; Hänisch, C. Von. Siloxane Coordination Revisited: Si-O Bond Character, Reactivity and Magnificent Molecular Shapes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (29), 2907–2927. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100275>.
- (25) Moretto, H.-H.; Schulze, M.; Wagner, G. Silicones. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000. <https://doi.org/10.1108/eb052131>.
- (26) Preparation of Polyorganosiloxanes. In *Chemistry and Technology of Silicones*; Noll, W., Ed.; Academic Press, 1968; pp 190–245. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-520750-8.50028-2>.
- (27) Moretto, H.-H.; Schulze, M.; Wagner, G. Silicones. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a24_057.
- (28) Köhler, T.; Gutacker, A.; Mejía, E. Industrial Synthesis of Reactive Silicones: Reaction Mechanisms and Processes. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4108–4120. <https://doi.org/10.1039/d0qo01075h>.
- (29) Gutowski, W. S.; Wolf, A.; Deng, P.; Zhang, Y.; Yin, Y. Application of Polydimethylsiloxane (PDMS) Polymers as Structural Adhesives, Sealants, and High-Performance Functional Coatings. *J. Mach. Constr. Maint. - Probl. Eksploat.* **2019**, *3*, 7–17.
- (30) *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials: Preparation, Properties, Applications*; Kalia, S., Pielichowski, K., Eds.; Springer, 2018.
- (31) Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman Jr, C. U. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 123–154. <https://doi.org/10.1023/A:1015287910502>.
- (32) Scott, D. W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (3), 356–358. <https://doi.org/10.1021/ja01207a003>.

- (33) Tereshchenko, T. A. Synthesis and Application of Polyhedral Oligosilsesquioxanes and Spherosilicates. *Polym. Sci. - Ser. B* **2008**, *50*, 249–262. <https://doi.org/10.1134/S1560090408090054>.
- (34) John, Ł.; Ejfer, J. A Brief Review on Selected Applications of Hybrid Materials Based on Functionalized Cage-like Silsesquioxanes. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15* (6), 1452. <https://doi.org/10.3390/polym15061452>.
- (35) Dong, F.; Lu, L.; Ha, C.-S. Silsesquioxane-Containing Hybrid Nanomaterials: Fascinating Platforms for Advanced Applications. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (3), 1–21. <https://doi.org/10.1002/macp.201800324>.
- (36) Groch, P.; Dziubek, K.; Czaja, K. Silseskwioxany i Ich Zastosowanie w Syntezie Materiałów Polimerowych. *Polimery* **2015**, *60* (4), 219–231. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.219>.
- (37) D'Arienzo, M.; Diré, S.; Redaelli, M.; Borovin, E.; Callone, E.; Di Credico, B.; Morazzoni, F.; Pegoretti, A.; Scotti, R. Unveiling the Hybrid Interface in Polymer Nanocomposites Enclosing Silsesquioxanes with Tunable Molecular Structure: Spectroscopic, Thermal and Mechanical Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *512*, 609–617. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.094>.
- (38) Tanaka, K.; Chujo, Y. Advanced Functional Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (5), 1733–1746. <https://doi.org/10.1039/c1jm14231c>.
- (39) Kuo, S.; Chang, F. Progress in Polymer Science POSS Related Polymer Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (12), 1649–1696. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002>.
- (40) Zhang, K.; Huang, S.; Zhang, Q.; Zhu, H.; Zhu, S. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Functional Coatings: A Review. *Can. J. Chem. Eng.* **2023**, *101*, 4979–4991. <https://doi.org/10.1002/cjce.24857>.
- (41) Barroso, G.; Döring, M.; Horcher, A.; Kienzle, A.; Motz, G. Polysilazane-Based Coatings with Anti-Adherent Properties for Easy Release of Plastics and Composites from Metal Molds. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 1901952. <https://doi.org/10.1002/admi.201901952>.
- (42) Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93* (7), 1805–1837. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>.
- (43) Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K.; Motz, G. Polymeric and Ceramic Silicon-Based Coatings-a Review. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1936–1963. <https://doi.org/10.1039/c8ta09054h>.
- (44) Krüger, C. R.; Rochow, E. C. Polyorganosilazanes. *J. Polym. Sci.* **1964**, *A2*, 3179–3189.
- (45) Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. Silazane Derived Ceramics and Related Materials. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2000**, *26*, 97–199. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(00\)00008-5](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(00)00008-5).
- (46) Finestone, A. B. US 2953545A, 1960.
- (47) Oh, M. J.; Kownacki, I.; Kubicki, M. Solvent-Free and Efficient Synthesis of Silatranes via an Organocatalytic Protocol under Mild Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12* (5), 2049–2057. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07293>.
- (48) Lee, T. J.; Chau, L. K.; Huang, C. J. Controlled Silanization: High Molecular Regularity of Functional Thiol Groups on Siloxane Coatings. *Langmuir* **2020**, *36* (21), 5935–5943. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00745>.
- (49) Marciniak, B.; Guliński, J.; Urbaniak, W.; Kornetka, Z. W. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Marciniak, B., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1992. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-11185-6>.
- (50) Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P. *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*; Marciniak, B., Ed.; Springer Science & Business Media, 2009. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8172-9_9.
- (51) Sommer, L. H.; W, P. E.; Whitmore, F. C. Peroxide-Catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (1), 188.
- (52) Naganawa, Y.; Inomata, K.; Sato, K.; Nakajima, Y. Hydrosilylation Reactions of Functionalized Alkenes. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151513. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151513>.
- (53) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Gimisis, T. Tris(Trimethylsilyl)Silane in Organic Synthesis. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley & Sohns, 1998; Vol. 2, pp 1539–1579. <https://doi.org/10.1002/0470857250.ch25>.
- (54) Marciniak, B. Catalysis of Hydrosilylation of Carbon-Carbon Multiple Bonds: Recent Progress. *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 155–175. <https://doi.org/10.1023/A:1021235922742>.
- (55) Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(Pentafluorophenyl)Boron-Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441. <https://doi.org/10.1021/ja961536g>.
- (56) Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(Pentafluorophenyl)Boron-Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441. <https://doi.org/10.1021/ja961536g>.
- (57) Lipke, M. C.; Liberman-Martin, A. L.; Tilley, T. D. Electrophilic Activation of Silicon-Hydrogen Bonds in Catalytic Hydrosilations. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260. <https://doi.org/10.1002/anie.201605198>.
- (58) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalysed by Group VIII Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16–21. <https://doi.org/10.1021/ja01079a004>.
- (59) Troegel, D.; Stohrer, J. Recent Advances and Actual Challenges in Late Transition Metal Catalyzed Hydrosilylation of Olefins from an Industrial Point of View. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.025>.
- (60) Lukin, R. Y.; Kuchkaev, A. M.; Sukhov, A. V.; Bekmukamedov, G. E.; Yakhvarov, D. G. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2174. <https://doi.org/10.3390/polym12102174>.
- (61) Mcadam, C. A.; McLaughlin, M. G.; Johnston, A. J. S.; Chen, J.; Walter, M. W.; Cook, M. J. Platinum Catalysed Hydrosilylation of Propargylic Alcohols†. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4488–4502.

<https://doi.org/10.1039/c3ob40496j>.

- (62) Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation Reaction of Olefins: Recent Advances and Perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616. <https://doi.org/10.1039/c4ra17281g>.
- (63) US 2 823 218 A, 1958.
- (64) Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pawluc, P.; Gulinski, J. Hydrosilylation. *Encycl. Catal.* **2010**, 1992 (9). <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc117>.
- (65) Benkeser, A.; Kang, J. The Composition of Speier's Catalyst. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C9–C12. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)94412-7](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)94412-7).
- (66) US 3 775 452 A, 1973.
- (67) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J. P. Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes as Hydrosilylation Catalysts. *Science (80-.)*. **2002**, *298*, 204–206. <https://doi.org/10.1126/science.1073338>.
- (68) Zak, P.; Bolt, M.; Kubicki, M.; Pietraszuk, C. Highly Selective Hydrosilylation of Olefins and Acetylenes by Platinum(0) Complexes Bearing Bulky N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 1903–1910. <https://doi.org/10.1039/c7dt04392a>.
- (69) Ojima, I.; Nihonyanagi, M.; Nagai, Y. Rhodium Complex Catalysed Hydrosilylation of Carbonyl Compounds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 938a–938a. <https://doi.org/10.1039/C3972000938a>.
- (70) Osborn, B. J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The Preparation and Properties of Tris(Triphenylphosphine)Halogeno- Rhodium(I) and Some Reactions Thereof Including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and Their Derivatives. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, 1711–1732.
- (71) Medici, S.; Peana, M.; Pelucelli, A.; Zoroddu, M. A. Rh (I) Complexes in Catalysis : A Five-Year Trend. *Molecules* **2021**, *26*, 2553.
- (72) Roy, A. K. A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilation (Hydrosilylation). *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1–59. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(07\)55001-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(07)55001-X).
- (73) Gao, W.; Ding, S. Progress on Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *Synthesis (Stuttg.)* **2020**, *52*, 3549–3563. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1707239>.
- (74) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oro, L. A. Exclusive Formation of Cis-PhCH=CH(SiEt₃) by Addition of HSiEt₃ to PhC≡CH Catalyzed by RuHCl(CO)(Pi Pr₃)₂. *Organometallics* **1993**, *12*, 2377–2379.
- (75) Zeng, J. H.; Chen, J. J.; Chen, L.; Zhan, Z. P. Access to Branched Allylsilanes by Nickel-Catalyzed Regioselective Hydrosilylation of Allenes. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1132–1136. <https://doi.org/10.1039/d0qo00156b>.
- (76) Miller, Z. D.; Li, W.; Belderrain, T. R.; Montgomery, J. Regioselective Allene Hydrosilylation Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel and Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15282–15285. <https://doi.org/10.1021/ja407749w>.
- (77) *Perspectives of Hydrosilylation Reactions*; Marciniak, B., Maciejewski, H., Eds.; Springer Cham, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-45960-3>.
- (78) Du, X.; Huang, Z. Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 1227–1243. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02990>.
- (79) Nihala, R.; Hisana, N.; Afsina, C. M. A.; Anilkumar, G. Applications of Iron Pincer Complexes in Hydrosilylation Reactions. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 24339–24361. <https://doi.org/10.1039/d2ra04239h>.
- (80) Jose, J.; Mathew, T. V. Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation across Carbon-Carbon, Carbon-Oxygen, and Carbon-Nitrogen Multiple Bonds – A Comprehensive Review. *ChemCatChem* **2024**, e202301626. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301626>.
- (81) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290–300. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02308>.
- (82) Arora, V.; Narjinari, H.; Nandi, G.; Kumar, A. Recent Advances in Pincer – Nickel Catalyzed. *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 3394–3428. <https://doi.org/10.1039/d0dt03593a>.
- (83) Nakajima, Y.; Sato, K.; Shimada, S. Development of Nickel Hydrosilylation Catalysts. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2379–2387. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600056>.
- (84) US 2 637 738A, 1953.
- (85) Calvino-Casilda, V.; Lopes-Peinado, A. J.; Duran-Valle, C. J.; Martin-Aranda, R. M. Decade of Research on Activated Carbons as Catalytic Support in Chemical Processes. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2010**, *52* (3), 325–380. <https://doi.org/10.1080/01614940.2010.498748>.
- (86) Van, D. Do; Hosokawa, T.; Saito, M.; Horiuchi, Y.; Matsuoka, M. A Heterogeneous Mesoporous Silica-Supported Cyclopentadienyl Ruthenium (II) Complex Catalyst for Selective Hydrosilylation of 1-Hexyne at Room Temperature. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *503*, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.039>.
- (87) Marciniak, B.; Szubert, K.; Fiedorow, R.; Kownacki, I.; Potrzebowski, M. J.; Dutkiewicz, M.; Franczyk, A. Catalysis of Hydrosilylation by Well-Defined Rhodium Siloxide Complexes Immobilized on Silica. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *310*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.013>.
- (88) Ito, T.; Sunada, Y. A Cobalt-Containing Polysilane as an Effective Solid-State Catalyst for the Hydrosilylation of Alkenes. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, *27*, 1203–1209. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00279>.
- (89) Yu, Z.; Song, Z.; Lu, C.; Bai, Y.; Li, J.; Liu, J.; Liu, P.; Peng, J. The Synthesis of Heterogeneous Co-MOFs and Application in the Catalytic Hydrosilylation of Alkenes. *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, *36*, e6648. <https://doi.org/10.1002/aoc.6648>.
- (90) Sawano, T.; Lin, Z.; Boures, D.; An, B.; Wang, C.; Lin, W. Metal-Organic Frameworks Stabilize Mono(Phosphine)-Metal Complexes for Broad-Scope Catalytic Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9783–9786.

<https://doi.org/10.1021/jacs.6b06239>.

- (91) Yang, Y.; Jiang, Y. N.; Lin, Z. Y.; Zeng, J. H.; Liu, Z. K.; Zhan, Z. P. Highly Regio- and Stereo-Selective Heterogeneous 1,3-Diyne Hydrosilylation Controlled by a Nickel-Metalated Porous Organic Polymer. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4826–4832. <https://doi.org/10.1039/d1qo00547b>.
- (92) Zhou, Y. B.; Liu, Z. K.; Fan, X. Y.; Li, R. H.; Zhang, G. L.; Chen, L.; Pan, Y. M.; Tang, H. T.; Zeng, J. H.; Zhan, Z. P. Porous Organic Polymer as a Heterogeneous Ligand for Highly Regio- and Stereoselective Nickel-Catalyzed Hydrosilylation of Alkyne. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7748–7752. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03064>.
- (93) <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management> [dostęp 29.04.2025r.].
- (94) Boskovic, G.; Baerns, M. Catalyst Deactivation. In *Basic Principles in Applied Catalysis*; Baerns, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2004; Vol. 75, pp 477–503. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4_14.
- (95) Li, J.; Niu, C.; Peng, J.; Deng, Y.; Zhang, G.; Bai, Y.; Ma, C.; Xiao, W.; Lai, G. Study on the Anti-Sulfur-Poisoning Characteristics of Platinum-Acetylide- Phosphine Complexes as Catalysts for Hydrosilylation Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 454–460. <https://doi.org/10.1002/aoc.3149>.
- (96) Jankowska-Wajda, M.; Bartlewicz, O.; Walczak, A.; Stefankiewicz, A. R.; Maciejewski, H. Highly Efficient Hydrosilylation Catalysts Based on Chloroplatinate “Ionic Liquids.” *J. Catal.* **2019**, *374*, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.005>.
- (97) Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A. Single Atom and Metal Cluster Catalysts in Organic Reactions :From the Solvent to the Solid. *Chem* **2023**, *15*, e202201681. <https://doi.org/10.1002/cctc.202201681>.
- (98) Chen, F.; Jiang, X.; Zhang, L.; Lang, R.; Qiao, B. Single-Atom Catalysis: Bridging the Homo- and Heterogeneous Catalysis. *Chinese J. Catal.* **2018**, *39*, 893–898. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63047-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63047-5).
- (99) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry : Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5).
- (100) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-Ene Click Chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1540–1573. <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>.
- (101) Sethiya, A.; Sahiba, N.; Agarwal, S. Role of Click Chemistry in Organic Synthesis; Akitsu, T., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2021; p Ch. 5. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96146>.
- (102) Tasdelen, M. A.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Externally Stimulated Click Reactions for Macromolecular Syntheses. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *52*, 19–78. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.09.003>.
- (103) Badria, A. Click Chemistry: A Promising Tool for Building Hierarchical Structures. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 4077. <https://doi.org/10.3390/polym14194077>.
- (104) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H. Cu I-Catalyzed Alkyne-Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective. *European J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51–68. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500483>.
- (105) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2596–2599. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4).
- (106) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3057–3064. <https://doi.org/10.1021/jo011148j>.
- (107) Radzikowska, E. An Application of the Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition To Modify Nucleosides and Oligonucleotides. *Wiadomości Chem.* **2011**, *65*, 1–2.
- (108) Zhang, L.; Chen, X.; Xue, P.; Sun, H. H. Y.; Williams, I. D.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Jia, G. Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (46), 15998–15999. <https://doi.org/10.1021/ja054114s>.
- (109) Xi, W.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. Click Chemistry in Materials Science. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (18), 2572–2590. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302847>.
- (110) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol – Ene Click Chemistry **. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2010**, *49*, 1540–1573. <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>.
- (111) Sun, Y.; Liu, H.; Cheng, L.; Zhu, S.; Cai, C.; Yang, T.; Yang, L.; Ding, P. Thiol Michael Addition Reaction: A Facile Tool for Introducing Peptides into Polymer-Based Gene Delivery Systems. *Polym. Int.* **2018**, *67* (1), 25–31. <https://doi.org/10.1002/pi.5490>.
- (112) Mather, B. D.; Viswanathan, K.; Miller, K. M.; Long, T. E. Michael Addition Reactions in Macromolecular Design for Emerging Technologies. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (5), 487–531. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.001>.
- (113) Nair, D. P.; Podgórski, M.; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 724–744. <https://doi.org/10.1021/cm402180t>.
- (114) Kuciński, K.; Pawluć, P.; Marciniec, B.; Hreczycho, G. Highly Selective Hydrothiolation of Unsaturated Organosilicon Compounds Catalyzed by Scandium(III) Triflate. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (13), 4940–4943. <https://doi.org/10.1002/chem.201406412>.
- (115) Castarlenas, R.; Giuseppe, A. Di; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. The Emergence of Transition-Metal-Mediated Hydrothiolation of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds: A Mechanistic Outlook. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (1), 211–222. <https://doi.org/10.1002/anie.201205468>.
- (116) Posner, T. Beiträge Zur Kenntniss Der Ungesättigten Verbindungen. II. Ueber Die Addition von Mercaptanen an Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1905**, *38* (1), 646–657. <https://doi.org/10.1002/cber.190503801106>.

- (117) Fairbanks, B. D.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks. *Macromol. Theory Simulations* **2009**, *42*, 211–217.
- (118) Dénès, F.; Pichowicz, M.; Povie, G.; Renaud, P. Thiyl Radicals in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (5), 2587–2693. <https://doi.org/10.1021/cr400441m>.
- (119) Glass, R. S. Sulfur Radicals and Their Application. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376* (22), 1–42. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0197-0>.
- (120) Lowe, A. B. Thiol-Ene “Click” Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (1), 17–36. <https://doi.org/10.1039/b9py00216b>.
- (121) Sinha, A. K.; Equbal, D. Thiol-Ene Reaction: Synthetic Aspects and Mechanistic Studies of an Anti-Markovnikov-Selective Hydrothiolation of Olefins. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8* (1), 32–47. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800639>.
- (122) Singha, N. K.; Schlaad, H. Thiol-Ene Based Functionalization of Polymers. In *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines, and Applications*; Theato, P., Klok, H.-A., Eds.; Wiley, 2013; pp 65–86. <https://doi.org/10.1002/9783527655427.ch3>.
- (123) Long, K. F.; Bongiardina, N. J.; Mayordomo, P.; Olin, M. J.; Ortega, A. D.; Bowman, C. N. Effects of 1°, 2°, and 3° Thiols on Thiol-Ene Reactions: Polymerization Kinetics and Mechanical Behavior. *Macromolecules* **2020**, *53* (14), 5805–5815. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00369>.
- (124) *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Practical Aspects and Applications*; Fouassier, J.-P., Rabek, J. F., Eds.; Springer Science & Business Media, 1993.
- (125) *Thiol-X Reactions: Click Reaction Mechanisms and Applications*; Lowe, A. B., Bowman, C. N., Eds.; Royal Society of Chemistry, 2013.
- (126) *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*; Green, W. A., Ed.; Taylor & Francis, 2010.
- (127) Taylor, P.; Lago, M. A.; Rodríguez-Bernaldo de Quirós, A.; Sendón, R.; Bustos, J.; Nieto, M. T.; Paseiro, P. Photoinitiators: A Good Safety Review. *Food Addit. Contam. Part A* **2015**, *32* (5), 779–798. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1014866>.
- (128) Uygün, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Influence of Type of Initiation on Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (1), 103–110. <https://doi.org/10.1002/macp.200900442>.
- (129) Degirmenci, I. Effect of Initiator Structure on Thiol-Ene Polymerization : A DFT Study. *Macromol. Theory Simulations* **2022**, *31* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1002/mats.202100040>.
- (130) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mulhaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **2017**, *17*, 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- (131) Wang, X.; Xu, B.; Tian, W. A New Function of Photochromic Spiropyran: An Efficient Photoinitiator for Two-Photon Polymerization. *Light Sci. Appl.* **2023**, *12* (140), 10–11. <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01188-1>.
- (132) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (133) Korkut, S. E.; Temel, G.; Balta, D. K.; Arsu, N.; Sener, M. K. Type II Photoinitiator Substituted Zinc Phthalocyanine: Synthesis, Photophysical and Photopolymerization Studies. *J. Lumin.* **2013**, *136*, 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.lumin.2012.12.025>.
- (134) Niwa, T.; Kikuchi, K.; Matsusita, N.; Hayashi, M.; Katagiri, T.; Takahashi, Y.; Miyashi, T. Solvent Effects on Photoinduced Electron-Transfer Reactions. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11960–11964. <https://doi.org/10.1021/j100148a019>.
- (135) Ullrich, G.; Burtscher, P.; Salz, U.; Moszner, N.; Liska, R. Phenylglycine Derivatives as Coinitiators for the Radical Photopolymerization of Acidic Aqueous Formulations. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44* (1), 115–125. <https://doi.org/10.1002/pola.21139>.
- (136) Qin, X.; Ovsianikov, A.; Stampfl, J.; Liska, R. Additive Manufacturing of Photosensitive Hydrogels for Tissue Engineering Applications. *BioNanoMaterials* **2014**, *15* (3–4), 49–70. <https://doi.org/10.1515/bnm-2014-0008>.
- (137) Allen, C. F. H.; Fournier, J. O.; Humphlett, W. J. The Thermal Reversibility of the Michael Reaction. IV Thiol Adducts. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (11), 2616–2620.
- (138) Desmet Gilles B., Sabbe Maarten K., D’hooge Dagmar. R D’hooge, Espeel Pieter, Celasun Sensu, Marin Guy B., Du Prez Filip E., R. M.-F. Thiol-Michael Addition in Polar Aprotic Solvents: Nucleophilic Initiation or Base Catalysis? *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1341–1352. <https://doi.org/10.1039/C7PY00005G>.
- (139) Frayne, S. H.; Northrop, B. H. Evaluating Nucleophile Byproduct Formation during Phosphine- and Amine-Promoted Thiol-Methyl Acrylate Reactions. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (17), 10370–10382. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01471>.
- (140) Claudino, M.; Zhang, X.; Alim, M. D.; Podgórski, M.; Bowman, C. N. Mechanistic Kinetic Modeling of Thiol-Michael Addition Photopolymerizations via Photocaged “Superbase” Generators: An Analytical Approach. *Macromolecules* **2016**, *49* (21), 8061–8074. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01605>.
- (141) Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B. Sequential Phosphine-Catalyzed, Nucleophilic Thiol-Ene/Radical-Mediated Thiol-Yne Reactions and the Facile Orthogonal Synthesis of Polyfunctional Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (16), 5751–5753. <https://doi.org/10.1021/ja8099135>.
- (142) Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, M. Nucleophile-Initiated Thiol-Michael Reactions: Effect of Organocatalyst, Thiol, and Ene. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6381–6388. <https://doi.org/10.1021/ma101069c>.
- (143) Liu, M.; Tan, B. H.; Burford, R. P.; Lowe, A. B. Nucleophilic Thiol-Michael Chemistry and Hyperbranched (Co)Polymers: Synthesis and Ring-Opening Metathesis (Co)Polymerization of Novel Difunctional Exo-7-Oxanorbornenes with in Situ Inimer Formation. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (11), 3300–3311.

<https://doi.org/10.1039/c3py00110e>.

- (144) Chan, J. W.; Yu, B.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B. The Nucleophilic, Phosphine-Catalyzed Thiol-Ene Click Reaction and Convergent Star Synthesis with RAFT-Prepared Homopolymers. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50* (14), 3158–3168. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.030>.
- (145) Kazybayeva, D. S.; Irmukhametova, G. S.; Khutoryanskiy, V. V. Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials. *Polym. Sci. - Ser. B* **2022**, *64* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1134/S1560090422010055>.
- (146) Drogkaris, V.; Northrop, B. H. Byproducts Formed During Thiol-Acrylate Reactions Promoted by Nucleophilic Aprotic Amines: Persistent or Reactive? *Chempluschem* **2020**, *85* (11), 2466–2474. <https://doi.org/10.1002/cplu.202000590>.
- (147) Morgan, C. R.; Magnotta, F.; Ketley, A. D. Thiol/Ene Photocurable Polymers. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1977**, *15* (3), 627–645. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150311>.
- (148) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. Thiol-Ene: Chemistry of the Past with Promise for the Future. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (21), 5301–5338. <https://doi.org/10.1002/pola.20366>.
- (149) Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, M. Nucleophile-Initiated Thiol-Michael Reactions: Effect of Organocatalyst, Thiol, and Ene. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6381–6388. <https://doi.org/10.1021/ma101069c>.
- (150) Szymańska, A.; Przybylak, M.; Maciejewski, H.; Palacz, M. Alkoxysilyl Group - Containing Polybutadienes as Effective Agents for the Hydrophobization of Cotton Fabric. *Cellulose* **2023**, *30*, 2653–2666. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05027-1>.
- (151) Jiang, C.; Liu, W.; Yang, M.; Zhang, F.; Shi, H.; Xie, Y.; Wang, Z. Robust Fabrication of Superhydrophobic and Photocatalytic Self-Cleaning Cotton Textiles for Oil–Water Separation via Thiol-Ene Click Reaction. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 7369–7382. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03373-3>.
- (152) Diré, S.; Bottone, D.; Callone, E.; Maniglio, D.; Géniois, I.; Ribot, F. Hydrophobic Coatings by Thiol-Ene Click Functionalization of Silsesquioxanes with Tunable Architecture. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (8), 913. <https://doi.org/10.3390/ma10080913>.
- (153) Li, S.; Jiang, J.; Geng, Y.; Hu, J.; Sui, S.; Liu, A.; Hu, M.; Shan, Y.; Liu, Z. Application of Silane Protective Materials in the Concrete Durability Improvement in Recent Years: A Review. *Eng. Fail. Anal.* **2024**, *160*, 108140. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108140>.
- (154) Szymańska, A.; Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Palacz, M. Simple and Effective Hydrophobic Impregnation of Concrete with Functionalized Polybutadienes. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *315* (November 2021), 125624. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125624>.
- (155) Bertin, A.; Schlaad, H. Mild and Versatile (Bio-) Functionalization of Glass Surfaces via Thiol - Ene Photochemistry. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5698–5700. <https://doi.org/10.1021/cm902176n>.
- (156) Chen, J.; Struk, K. N.; Brennan, A. B. Surface Modification of Silicate Glass Using 3-(Mercaptopropyl)Trimethoxysilane for Thiol-Ene Polymerization. *Langmuir* **2011**, *27*, 13754–13761.
- (157) Wolter, M.; Chen, X.; Woiwode, U.; Geibel, C.; Lämmerhofer, M. Preparation and Characterization of Poly(3-Mercaptopropyl)Methylsiloxane Functionalized Silica Particles and Their Further Modification for Silver Ion Chromatography and Enantioselective High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1643*, 462069. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462069>.
- (158) Mangos, D. N.; Nakanishi, T.; Lewis, D. A. A Simple Method for the Quantification of Molecular Decorations on Silica Particles. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15* (1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/015002>.
- (159) Lázár, L.; Nagy, M.; Borbás, A.; Herczegh, P.; Zsuga, M.; Kéki, S. Conjugation of Bioactive Molecules to a Fluorescent Dithiomaleimide by Photoinduced and BET3-Initiated Thio-Click Reactions. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (35), 7675–7681. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501116>.
- (160) Wang, Y.-N.; Jia, H.; Yao, L.; Chen, Y.; Liu, H.-L.; Liang, F.; Feng, D.; Xu, D.-Z. Bifunctional Iron-Mediated Multicomponent Markovnikov-Selective Radical Hydrothiolation of Alkenes†. *Org. Chem. Front.* **2025**.
- (161) Scott, K. A.; Njardarson, J. T. Analysis of US FDA-Approved Drugs Containing Sulfur Atoms. In *Sulfur Chemistry. Topics in Current Chemistry Collections*; Jiang, X., Ed.; 2019.
- (162) Escorihuela, J.; Bañuls, M.-J.; Grijalvo, S.; Eritja, R.; Puchades, R.; Maquieira, Á. Direct Covalent Attachment of DNA Microarrays by Rapid Thiol – Ene “Click” Chemistry. *Bioconjug. Chem.* **2014**, *25*, 618–627. <https://doi.org/10.1021/bc500033d>.
- (163) Rissing, C.; Son, D. Y. Application of Thiol-Ene Chemistry to the Preparation of Carbosilane - Thioether Dendrimers. *Organometallics* **2009**, *28*, 3167–3172.
- (164) Muzafarov, A. M.; Tatarinova, E. A.; Vasilenko, N. V.; Ignat, G. M. Organosilicon Dendrimers and Irregular Hyperbranched Polymers. In *Organosilicon Compounds*; Elsevier Inc., 2017; pp 325–384. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814213-4.00008-3>.
- (165) Xue, L.; Yang, Z.; Wang, D.; Wang, Y.; Zhang, J.; Feng, S. Synthesis and Characterization of Silicon-Containing Hyperbranched Polymers via Thiol-Ene Click Reaction. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.01.024>.
- (166) Peng, Z.; Li, H.; Li, Q.; Hu, Y. Microwave-Assisted Thiol-Ene Click Chemistry of Carbon Nanoforms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *533*, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.018>.
- (167) Szczepaniak, W. *Metody Instrumentalne w Analizie Chemicznej*; 2005.
- (168) *Metody Spektroskopowe i Ich Zastosowanie Do Identyfikacji Związków Organicznych*; Zieliński, W., Rajca, A., Eds.; Warszawa, 1995.
- (169) *Określanie Struktury Związków Organicznych Metodami Spektroskopowymi*; Szafran, M., Dega-Szafran, Z., Eds.; PWN, 1988.

- (170) *Silicon Compounds: Register & Review*, 3rd ed.; Arkles, B. C., Peterson Jr, W. R., Anderson, R., Eds.; Petrarch Systems: Bristol, 1984.
- (171) Rissing, C.; Son, D. Y. Thiol-Ene Chemistry of Vinylsilanes. *Main Gr. Chem.* **2009**, *8* (4), 251–262. <https://doi.org/10.1080/10241220903134411>.
- (172) Rissing, C.; Son, D. Y. Thiol - Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes. *Organometallics* **2008**, *27* (20), 5394–5397. <https://doi.org/10.1021/om8003527>.
- (173) Cypryk, M. Zastosowanie Spektroskopii ^{29}Si NMR Do Badań Polimerów Krzemoorganicznych*). *Polimery* **2007**, *52* (10), 730–735.
- (174) Krizhanovskiy, I.; Temnikov, M.; Kononevich, Y.; Anisimov, A.; Drozdov, F.; Muzafarov, A. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 3079. <https://doi.org/10.3390/polym14153079>.

Wykaz stosowanych skrótów i akronimów

DMPA	2,2-Dimetoksy-2-fenylacetofenon
TPO	Tlenek difenyl(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny,
BP	Benzofenon
TX	Tioksanten-9-on
AIBN	2,2'-Azobis(2-metylopropionitryl)
Luperox® 101	2,5-Bis(tert-butyloperoksy)-2,5-dimetyloheksan
DMPP	Dimetylofenylofosfina
PMePh ₂	Metylodifenylofosfina
PPh ₃	Trifenylofosfina,
DBU	1,8-Diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en
DABCO	1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DMAP	(Dimetyloamino)pirydyna
<i>n</i> -HA	<i>n</i> -Heksyloamina
TEA	Trietyloamina
TMG	1,1,3,3-Tetrametyloguanidyna
DBN	1,5-Diazabicyklo[4.3.0]non-5-en,
Sc(OTf) ₃	Trifluorometanosulfonian skandu(III), triflat skandu
DCM	Dichlorometan
THF	Tetrahydrofuran
CDCl ₃	Chloroform deuterowany
MPTMS	(3-merkaptopropyl)trimetoksysilan
TMSPMA	(3-Metakryloksypropyl)trimetoksysilan,
HA	Akrylan heksylu
HMTS-SH	2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksan-3-yl)etano-1-tiol,
EO-SH	3-((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyl)oksy)propan-1-tiol,
D ₄ V _i	2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan,
C ₆ SH	1-heksanotiol
C ₈ SH	1-oktanotiol
C ₁₀ SH	1-dekanotiol
C ₁₂ SH	1-dodekanotiol,
C ₁₈ SH	1-oktadekanotiol
M-D ₄	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propyl)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan
M-D ₄ V _i	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3 (trimetoksysilylo)propyl)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
D ₄ V _i -C ₆	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(heksylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
D ₄ V _i -C ₈	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(oktylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
D ₄ V _i -C ₁₀	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(decylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
D ₄ V _i -C ₁₂	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(dodecylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
D ₄ V _i -C ₁₈	2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-(oktadecylotio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksan,
M-D ₄ -C ₆	2,4-bis(2-(heksylotio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propyl)tio)etylo)cyklotetrasiloksan,
M-D ₄ -C ₈	2,4-bis(2-(oktylotio)etylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propyl)tio)etylo)cyklotetrasiloksan,

M-D ₄ -C ₁₀	2,4-bis(2-(decylo)tylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propylo)tylo)etylo)cyklotetrasiloksan,
M-D ₄ -C ₁₂	2,4-bis(2-(dodecylo)tylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propylo)tylo)etylo)cyklotetrasiloksan
M-D ₄ -C ₁₈	2,4-bis(2-(oktadecylo)tylo)-2,4,6,8-tetrametylo-6,8-bis(2-((3-(trimetoksysililo)propylo)tylo)etylo)cyklotetrasiloksan
D ₄ V _i	2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksan
POSS-8V _i	Oktakis(winylodimetylosiloksy)oktasileskwioksan
PPNT	Poznański Park Naukowo-Technologiczny
CZT	Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
Rys.	Rysunek
Wsp	Współpracownicy
NHC	N-heterocykliczny karben
dtms	1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan
MOF	szkielety metalo-organiczne
CuAAC	reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydek-alkin katalizowana kompleksami Cu (I)
RuAAC	reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydek-alkin katalizowana kompleksami Ru (II)
EWG	Grupa funkcyjna wyciągająca elektrony
B	Zasada
pKa	Ujemny logarytm dziesiętny ze stałej dysocjacji kwasu
pH	Ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych
Kat.	Katalizator
UV	Promieniowanie ultrafioletowe
NIR	Zakres bliskiej podczerwieni
MIR	Zakres podstawowej podczerwieni
FIR	Zakres dalekiej podczerwieni
FT-IR.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
NMR	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
GC	Chromatografia gazowa
GC-MS	Chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrią masową
HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
GC-IR	Chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrią w podczerwieni
SEM-EDS	Skaningowa mikroskopia elektronowa z przystawką EDS
WCA	Pomiary statycznego kąta zwilżania wodą
% wag.	Procent wagowy

Spis tabel

Tabela 1 Przykłady jednostek budulcowych siloksanów ²⁶	20
Tabela 2 Porównanie właściwości katalizatorów homo- i heterogenicznych ⁹⁸	34
Tabela 3 Wzory i nazwy inicjatorów oraz katalizatorów wykorzystanych w trakcie badań.	52
Tabela 4 Wzory i nazwy związków organicznych wykorzystanych w trakcie badań.	53
Tabela 5 Wzory i nazwy wykorzystanych rozpuszczalników w trakcie badań.	58
Tabela 6 Aktywność katalizatorów dla reakcji hydrosulfidowania akrylanu heksylu (HA) (3-merkaptopropyl)trimetoksysilanem (MPTMS).	64
Tabela 7 Wzory strukturalne otrzymanych pochodnych krzemooorganicznych (P1-P15) w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP.	69
Tabela 8 Charakterystyka spektroskopowa produktów P1-P15 otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP.	73
Tabela 9 Porównanie wydajności reakcji addycji tiol-Michaela, w których wykorzystano analogiczne pochodne akrylanowe i metakrylanowe	77
Tabela 10 SEM-EDS surowej bawełny oraz dla próbek MS1.1-MS4.1 modyfikowanych za pomocą metody pierwszej.....	81
Tabela 11 Wzory i nazwy związków krzemooorganicznych (P16-P19) otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej TMG.	84
Tabela 12 Charakterystyka spektroskopowa związków P16-P19 otrzymanych w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej TMG.	87
Tabela 13 Wzory i nazwy związków krzemooorganicznych (P20-P25) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania w obecności fotoinicjatora DMPA.....	90
Tabela 14. Charakterystyka spektroskopowa związków krzemooorganicznych (P20-P25) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania w obecności fotoinicjatora DMPA.....	92
Tabela 15. Wartości WCA dla płytek mikroskopowych modyfikowanych za pomocą produktów P20-P25.....	95
Tabela 16 Wzór i nazwa pochodnych silatranowych (P26-P29) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania	96
Tabela 17 Charakterystyka spektroskopowa produktów P26-P29 otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania	99
Tabela 18 Wzór i nazwa pochodnych siloksanowych (P30-P40) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania	101
Tabela 19 Charakterystyka spektroskopowa pochodnych siloksanowych (P30-P40) otrzymanych w reakcji hydrosulfidowania	105
Tabela 20 Analiza SEM-EDS surowej bawełny oraz zmodyfikowanej S1.5, S2.5, S3.5, S4.5.....	116
Tabela 21 Oznaczenia tkanin bawełnianych modyfikowanych za pomocą pochodnych silseskwioksanowych.	121
Tabela 22 Analiza SEM-EDS tkanin B1.1, B2.1, B2.1, B2.2, B3.1, B3.2, B4.1 oraz B4.2.	124

Spis rysunków

Rysunek 1 Przykłady związków krzemu.....	16
Rysunek 2 Reakcja otrzymywania tetraetylosilanu ⁹	16
Rysunek 3 Schemat reakcji otrzymywania silanu ¹⁰	17
Rysunek 4 Przykładowe wzory półstrukturalne silanu i jego pochodnych.	17
Rysunek 5 Schemat procesu Müllera-Rochowa ^{14, 15}	18
Rysunek 6 Ogólny schemat reakcji otrzymania siloksanu w reakcji hydrolizy oraz kondensacji.	19
Rysunek 7 Wzory struktury klatkowej silseskwioksanu całkowicie zamkniętej: T ₈ (A), T ₁₀ (B), T ₁₂ (C), częściowo zamkniętej (D), struktury drabinkowej (E) oraz struktury nieuporządkowanej (F).	21
Rysunek 8 Schemat reakcji hydrosililowania ⁴⁹	23
Rysunek 9 Schemat reakcji hydrosililowania zachodzący według mechanizmu wolnorodnikowego w obecności inicjatora nadtlenu di-tert-butyłu (Bu ^t O-OBu ^t) ¹⁹	24
Rysunek 10 Schemat mechanizmu hydrosililowania ketonu katalizowany tris(pentafluorofenylo)boranem (B(C ₆ F ₅) ₃) ⁵⁷	26
Rysunek 11 Schemat mechanizmu Chalka-Harroda hydrosililowania olefin katalizowanych kompleksami metali przejściowych ^{58, 59}	27
Rysunek 12 Wzory strukturalne wybranych katalizatorów na bazie platyny wykorzystywanych w reakcji hydrosililowania ⁶²	29
Rysunek 13 Wzór półstrukturalny katalizatora Wilkinsona.	30
Rysunek 14 Możliwe produkty reakcji olefiny z wodorosilanem w obecności platyny pełniącej funkcję katalizatora ⁶²	33
Rysunek 15 Przykłady reakcji chemicznych należących do rodziny chemii „click” ^{102, 103}	36
Rysunek 16 Schemat 1,3-dipolarnej cykloadycji pomiędzy azydkiem a alkinem: katalizowanej Cu (I) oraz inicjowanej termicznie ¹⁰⁴	36
Rysunek 17 Ogólny schemat reakcji hydrosulfidowania ¹¹⁰	37
Rysunek 18 Mechanizm reakcji hydrosulfidowania inicjowany wolnorodnikowo ¹¹⁸	38
Rysunek 19 Schemat rozszczepienia α i β inicjatora typu I - 2-metylo-4'-(metylotio)-2-morfolinopropiofenonu (nazwa handlowa Irgacure 907) ¹²⁶	39
Rysunek 20 Mechanizm powstawania rodników inicjowanych termicznie lub fotochemicznie na przykładzie AIBN - inicjatora typu I ¹²⁸	40
Rysunek 21 Mechanizm powstawania rodnika na przykładzie benzofenonu i trzeciorzędowej aminy (koinicjatora) – fotoinicjatora typu II ¹³⁰	41
Rysunek 22 Mechanizm reakcji addycji tiol-Michaela katalizowany zasadą ¹¹¹	42
Rysunek 23 Mechanizm reakcji addycji tiol-Michaela katalizowany nukleofilowo ¹¹¹	43
Rysunek 24 Wzory alkenów z grupami elektronoakceptorowymi ¹⁴⁹	44
Rysunek 25 Zakres wartości pK _a dla poszczególnych grup tioli ¹¹³	45
Rysunek 26 Przykładowe zakresy przesunięć chemicznych ²⁹ Si NMR dla wybranych związków krzemu ¹⁷³	49
Rysunek 27 Schemat reakcji hydrosulfidowania akrylanu heksylu (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilanem.....	63
Rysunek 28 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnej silanu w reakcji addycji tiol-Michaela katalizowanej DMPP.....	68
Rysunek 29 Widmo ¹ H NMR produktu P1.....	71
Rysunek 30 Widmo ¹³ C NMR produktu P1.....	72
Rysunek 31 Widmo ²⁹ Si NMR produktu P1.....	72
Rysunek 32 Kąt zwilżania wodą (WCA) tkaniny bawełnianej modyfikowanej za pomocą pochodnych P6-P9.....	79

Rysunek 33 Zdjęcia SEM (a) niezmodyfikowanej bawełny oraz modyfikowanej za pomocą pochodnej (b) P7, (c) P6, (d) P8 i (e) P9.....	82
Rysunek 34 Ogólny schemat reakcji addycji tiol-Michaela przy wykorzystaniu (3-metakryloksypropylo)trimetoksylsilanu oraz tioli zakończonych różnymi grupami funkcyjnymi.....	83
Rysunek 35 Wzory strukturalne katalizatorów DBU, DBN oraz TMG wykorzystanych w reakcji addycji tiol-Michaela.....	83
Rysunek 36 Widmo ^1H NMR produktu P16.....	85
Rysunek 37 Widmo ^{13}C NMR produktu P16.....	86
Rysunek 38 Widmo ^{29}Si NMR produktu P16.....	86
Rysunek 39 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych polieteryowych	89
Rysunek 40 Widmo ^1H NMR produktu P20.....	91
Rysunek 41 Widmo ^{13}C NMR produktu P20.....	91
Rysunek 42 Widmo ^{29}Si NMR produktu P20.....	92
Rysunek 43 Schemat przyłączenie się produktu P20 do powierzchni szkła.	95
Rysunek 44 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnej silatranu	96
Rysunek 45 Widmo ^1H NMR produktu P26.....	98
Rysunek 46 Widmo ^{13}C NMR produktu P26.....	98
Rysunek 47 Widmo ^{29}Si NMR produktu P26.....	99
Rysunek 48 Widmo ^1H NMR produktu P30.....	103
Rysunek 49 Widmo ^{13}C NMR produktu P30.....	104
Rysunek 50 Widmo ^{29}Si NMR produktu P30.....	104
Rysunek 51 Schemat reakcji otrzymywania 2,4,6,8-tetrametylo-2,4-bis(2-((3-(trimetoksylsilylo)propylo)tio)etylo)-6,8-diwinylcyklotetrasiloksanu (M-D4)	108
Rysunek 52 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych alkilowych $\text{D}_4\text{-C}_{(6-18)}$	109
Rysunek 53 Ogólny schemat reakcji otrzymywania pochodnych $\text{M-D}_4\text{-C}_{(6-18)}$	109
Rysunek 54 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody I.	110
Rysunek 55 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody II	111
Rysunek 56 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksanu w reakcji tiol-en według metody III.	112
Rysunek 57 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodną cyklotetrasiloksany w reakcji tiol-en według metody IV.	113
Rysunek 58 Kąty zwilżania wodą (WCA) przed i po praniu do tkanin bawełnianych modyfikowanych pochodną cyklotetrasiloksanu	114
Rysunek 59 Zdjęcia SEM surowej bawełny oraz zmodyfikowanych próbek S1.5, S2.5, S3.5, S4.5; ^a surowa bawełna; modyfikowana bawełna ^b S1.5 , ^c S2.5 , ^d S3.5 , ^e S4.5	117
Rysunek 60 Wzory strukturalne pochodnych silseskwioxanowych (P33-P37).....	118
Rysunek 61 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody I.	119
Rysunek 62 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody II.	120
Rysunek 63 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody III.....	120
Rysunek 64 Schemat modyfikacji tkaniny bawełnianej pochodnymi POSS wg metody IV.	121
Rysunek 65 Kąt zwilżania wodą (WCA) tkaniny bawełnianej modyfikowanej za pomocą pochodnej POSS w reakcji tiol-en.	122
Rysunek 66 Zdjęcia SEM surowej oraz zmodyfikowanych tkanin bawełnianych B1.2, B2.2, B3.2, B4.2.	125

Dorobek naukowy autora

Publikacje naukowe

2023

- I. M. Przybylak, A. Przybylska, A. Szymańska, H. Maciejewski H., *Superhydrophobization of cotton textiles by difunctional cyclic siloxanes via thiol-ene click reaction*, Cellulose, 2023, 30, 5419–5436
- II. A. Przybylska, A. Szymańska, H. Maciejewski, *A library of new organofunctional silanes obtained by thiol-(meth)acrylate Michael addition reaction†*, RSC Adv., 2023, 13, 14010-14017
- III. M. Kaczmarek, A. Przybylska, A. Szymańska, A. Dutkiewicz, H. Maciejewski, *Thiol-ene click reaction as an effective tool for the synthesis of PEG-functionalized alkoxy silanes-precursors of anti-fog coatings*, Sci Rep, 2023, 13, 21025

2022

- I. A. Szymańska, M. Przybylak, H. Maciejewski, A. Przybylska, *Thiol-ene chemistry as an effective tool for hydrophobization of cotton fabrics*, Cellulose, 2022, 29, 1231-1247

Konferencje naukowe

2024

- I. Przybylska, Maciejewski, *Organofunkcyjne silany, otrzymane w reakcji addycji tiol-Michaela, jako modyfikatory gąbek melaminowych*, **66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego**, 15-20.09.2024r., Poznań, Polska, (prezentacja posterowa)
- II. Kaczmarek, Przybylska, Maciejewski, *Organofunkcyjne silany jako prekursorzy hybrydowych materiałów o właściwościach hydrofobowych*, **66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego**, 15-20.09.2024r., Poznań, Polska, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)
- III. Przybylska, Maciejewski, *Zastosowanie zmodyfikowanych gąbek melaminowych do rozdzielenia mieszanin woda-olej*, **XI Kongres Technologii Chemicznej KTCChem**, 16-19.09.2024r., Poznań, Polska, (prezentacja posterowa)

- IV. Kaczmarek, Przybylska, Maciejewski, *Wytwarzanie silnie hydrofobowych powłok w oparciu o hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne*, **XI Kongres Technologii Chemicznej KTChem**, 16-19.09.2024r., Poznań, Polska, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)

2023

- I. Przybylska, Szymańska, Maciejewski, *Organofunctional silanes obtained by thiol-(meth)acrylate Michael addition reaction*, **10th European Silicon Days**, 10-12.07.2023r., Montpellier, Francja, (prezentacja posterowa)
- II. Kaczmarek, Przybylska, Szymańska, Maciejewski, *Organofunctional silicon compounds as precursors of hydrophilic and anti-fogging materials*, **10th European Silicon Days**, 10-12.07. 2023r., Montpellier, Francja, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)

2022

- I. Przybylska, Kaczmarek, Maciejewski, *Hydrosulfidowanie jako efektywna metoda funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych*, **64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego**, 11-16.09.2022r., Lublin, Polska, (prezentacja posterowa)
- II. Kaczmarek, Przybylska, Maciejewski, *Hydrosililowanie i hydrosulfidowanie jako metody otrzymywania związków o właściwościach hydrofilowych*, **64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego**, 11-16.09.2022r., Lublin, Polska, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)
- III. Przybylska, Szymańska, Przybylak, Maciejewski, *Hydrophobization of Natural Fiber Surface with Organosilicon Compounds*, **ETCC2022 European Technical Coatings Congress**, 12-14.07.2022r., Kraków, Polska, (prezentacja posterowa)
- IV. Przybylska, Szymańska, Przybylak, Maciejewski, *Hydrofobizacja powierzchni włókien naturalnych za pomocą związków krzemoorganicznych*, **X Kongres Technologii Chemicznej KTChem**, 11-14.05.2022r., Wrocław, Polska, (prezentacja posterowa)
- V. Przybylak, Szymańska, Przybylska, Maciejewski, *Wpływ sposobu modyfikacji tkanin z wykorzystaniem reakcji hydrotiolowania „click” na ich efekt hydrofobowy*, **X Kongres Technologii Chemicznej KTChem**, 11-14.05.2022r., Wrocław, Polska, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)
- VI. Kaczmarek, Przybylska, Maciejewski, *Organofunkcyjne związki krzemu jako prekursorzy materiałów o właściwościach przeciwmgielnych*, **X Kongres Technologii**

Chemicznej KTChem, 11-14.05.2022r., Wrocław, Polska, (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)

2021

- I. Przybylska, Szymańska, Przybylak, Maciejewski, *Hydrophobization of Natural Fiber Surface with Organosilicon Compounds*, **19th International Symposium On Silicon Chemistry**, 05-07.07.2021r, Tuluza, Francja, (prezentacja posterowa)

Udział w projektach naukowych

2023-2024

- I. Doktorant – stypendysta w projekcie „Pochodne krzemoorganiczne, zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów”, OPUS 19, Narodowe Centrum Nauki, UMO-2020/37/B/ST5/03266, kierownik projektu prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski