

mgr inż. Agnieszka Przybylska

Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania metody syntezy związków krzemoorganicznych

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 nioselektywne. 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.