

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt. „*Di- i tetrapodstawione silseskwioksany typu double-decker jako bloki budulcowe układów molekularnych i makromolekularnych*” było opracowanie efektywnych i selektywnych metod otrzymywania prefunkcjonalizowanych silseskwioksanów typu double-decker (DDSQ) zawierających dwie lub cztery reaktywne grupy. Drugim głównym celem niniejszej rozprawy było zaprojektowanie odpowiednich protokołów syntetycznych, w oparciu o wybrane procesy katalityczne, które służyłyby wydajnemu otrzymaniu układów o zdefiniowanej budowie molekularnej oraz makromolekularnej, zawierających ww. szkielety silseskwioksanów.

Praca doktorska obejmuje syntezę di- i tetrapodstawionych układów DDSQ z reaktywnymi ugrupowaniami Si-H i Si-HC=CH₂ a następnie wykorzystanie wybranych procesów katalitycznych - hydrosililowania i Sonogashiry, w otrzymywaniu odpowiednio funkcjonalizowanych pochodnych molekularnych oraz makromolekularnych – liniowych kopolimerów, z wbudowaną jednostką DDSQ. W ramach realizowanych badań, wybrana pochodna molekularna DDSQ została wykorzystana do weryfikacji ich potencjału koordynacyjnego w stosunku do odpowiednich jonów metali bloku *d* i *f*. Z kolei otrzymane pochodne z podstawnikami fluorowanymi analizowano pod kątem ich wartości względnej przenikalności elektrycznej. W przypadku układów makromolekularnych - kopolimerów z fragmentem DDSQ w strukturze, analizowano wpływ struktur odpowiednich reagentów na stopień polimeryzacji, a także stabilność termiczną, twardość czy hydrofobowość wybranych powłok otrzymanych z ich udziałem.

Protokoły syntez układów prefunkcjonalizowanych DDSQ z reaktywnymi ugrupowaniami Si-H i Si-HC=CH₂ opierają się na umiejętnym wykorzystaniu reakcji kondensacji tetrasilanolu z odpowiednio: chlorodimetylosilanem, chlorodifenylosilanem oraz chlorodimetylowinylosilanem – dla układów tetrafunkcyjnych i dichlorometylosilanem, dichlorometylowinylosilanem - dla difunkcyjnych jak również na wykorzystaniu katalitycznych protokołów syntez w celu uzyskania nowych diupodstawionych silseskwioksanów DDSQ z reaktywną grupą Si-H i Si-HC=CH₂ z dodatkowym mostkiem -OSiMe₂- pomiędzy rdzeniem i tą grupą. Uzyskane związki tetrawodoro- i tetrawinylopodstawione DDSQ posłużyły jako substraty w badaniu ich reaktywności katalitycznej w procesie hydrosililowania. Reakcje optymalizowano przy użyciu 5 różnych katalizatorów – kompleksów wybranych metali bloku *d*: [Pt₂(dvs)₃], [Pt(IPr^{*}(dvds))], [IrCl(cod)]₂, [RhCl(cod)]₂, [RhCl(PPh)₃] oraz 13 olefin/silanów, badając wpływ katalizatora oraz budowy sterycznej i elektronowej reagentów na selektywność i efektywność procesu. Na podstawie wyników analiz FT-IR *in situ* można było określić rzeczywisty czas trwania reakcji oraz zaobserwowano korelacje pomiędzy strukturą użytych DDSQ a ich reaktywnością w procesie hydrosililowania. Udowodniono, że na szybkość reakcji katalitycznej ma wpływ: rodzaj i ilość katalizatora, temperatura układu, struktura oraz ilość reagentów. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że kompleks Karstedta wykazuje największą

selektywność w kierunku tworzenia produktów β -addycji. W ramach realizowanych badań otrzymano szereg nowych, nieznanych literaturowo związków, które wraz z ich pełną charakterystyką stanowią bibliotekę związków krzemoorganicznych oraz zbiór fundamentalnych informacji na temat optymalizacji procesu hydrosililowania tych układów. W dalszym etapie zweryfikowano reaktywność katalityczną DDSQ z dodatkowym mostkiem -OSiMe₂- oraz jego analogów z grupą Si-H i Si-HC=CH₂ bez mostka w procesie hydrosililowania z odpowiednio diwinylo- i diwodoropodstawionymi związkami krzemu, w obecności katalizatora Karstedta w porównaniu z tlenkiem platyny(IV). Kompleks Karstedta wyselekcjonowano na podstawie uzyskanych wyników w badaniach nad układami tetrafunkcyjnymi. W efekcie realizowanych prac otrzymano serię układów makromolekularnych, będących liniowymi kopolimerami blokowymi typu „silsekwioksan DDSQ”-łącznik. Weryfikowano także wpływ umiejscowienia reaktywnego wiązania Si-H i Si-HC=CH₂ na stopień polimeryzacji uzyskanych układów. Należy podkreślić, że taka strategia pozwoliła na wprowadzanie różnorodnych fragmentów krzemoorganicznych do struktury kopolimeru. Jednocześnie, w przypadku trisiloksanu, jako komonomeru uzyskano interesująco wysokie parametry stopnia polimeryzacji (DP_n rzędu 1400), co jest pierwszym takim przypadkiem w obszarze chemii liniowych kopolimerów DDSQ (literaturowe doniesienia sugerują możliwość tworzenia oligomerów o DP_n=5-15). Dodatkowym elementem badań była analiza właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych związków, m.in. stabilności termicznej, a także hydrofobowości i twardości cienkich powłok przygotowanych z tych układów przy pomocy powlekania obrotowego. Interesującym aspektem przedstawionym w rozprawie doktorskiej jest również wykorzystanie difunkcyjnego rdzenia DDSQ jako szkieletu do osadzenia dwóch różnych struktur monopodstawionego silsekwioksanu typu T₈, posiadającego 7 inertnych grup (fenyłowe, izobutyłowe, etylowe i izooktyłowe) – wyselekcjonowanych na podstawie różnic we właściwościach fizykochemicznych, tj. stabilności termicznej, rozpuszczalności, stanu skupienia czy reaktywności chemicznej. W rezultacie otrzymane struktury można opisać jako układy typu Janus, w których różne grupy inertne w silsekwioksanie T₈ wpływają na ich różne właściwości fizykochemiczne. Dodatkowo, aby zwiększyć potencjał aplikacyjny otrzymanych związków postanowiono przeprowadzić modyfikację fenyłowych podstawników z wykorzystaniem sekwencji procesu jodowania i sprzęgania Hecka. Kolejne wyzwanie dotyczyło opracowania wydajnej i wysoce selektywnej procedury syntez fluorowanych pochodnych DDSQ, w oparciu o proces hydrosililowania di- i tetrawodoropodstawionych silsekwioksanów z odpowiednio fluorowanymi olefinami i siloksanami. Zbadano wpływ ilości podstawników fluorowanych oraz ilości atomów fluoru w danych podstawnikach na wartości względnej przenikalności elektrycznej tych związków, w porównaniu z ich niefluorowanymi analogami. Badania te zrealizowane były we współpracy z dr Pawłem Ławniczakiem (Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań). Ostatnim etapem badań było zastosowanie reakcji Sonogashiry w syntezie funkcjonalizowanych silsekwioksanów DDSQ. W ramach przeprowadzonych badań otrzymano układy z dwoma zakotwiczonymi ugrupowaniami styryloetyloterpiodynowymi. Związki te analizowano pod kątem ich użycia jako kotwice koordynujące metale przejściowe bloku *d* i *f*: Fe²⁺, Zn²⁺, Eu³⁺.

Doprowadziło to do uzyskania liniowych polimerów koordynacyjnych typu 1D, pierwszego takiego typu układów z udziałem silseskwioksanów DDSQ. Dzięki przeprowadzonym badaniom spektroskopowym: UV-VIS oraz fluorescencji, dowiedziono możliwości wykorzystania otrzymanych układów w materiałach fotoaktywnych.

W ramach realizowanych prac badawczych otrzymano ogółem 75 związków, 64 o strukturze molekularnej i 11 o budowie makromolekularnej bazujących na di- oraz tetrafunkcyjnych silseskwioksanach typu double-decker, których większość nie jest znana w literaturze. Uzyskane układy analizowano w porównaniu z innymi zsyntetyzowanymi związkami opartymi na silseskwioksanach typu T₈, dostępnymi w literaturze chemicznej. Wszystkie otrzymane funkcjonalizowane pochodne DDSQ zostały dokładnie scharakteryzowane przy użyciu różnorodnych technik analitycznych, zależnych od typu związku, m.in. spektroskopii NMR, FTIR, UV-VIS oraz fluorymetrii, spektrometrii MALDI-TOF-MS, termogravimetrii (TGA) a dla układów o strukturze makromolekularnej także chromatografii żelowej (GPC).

Przygotowana rozprawa doktorska dostarcza interesujących informacji związanych z optymalizacją protokołów syntezy molekularnych i makromolekularnych układów zawierających w swojej strukturze jednostki di- i tetrapodstawionego rdzenia DDSQ, a także może wskazywać potencjalne kierunki zastosowań dla ich wybranych pochodnych.