

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „*Synteza i charakterystyka nienasyconych poliedrycznych silseskwioksanów i sferokrzemianów na drodze reakcji hydrosililowania*” było opracowanie wydajnych oraz selektywnych metod syntezy nienasyconych pochodnych silseskwioksanów w oparciu o proces hydrosililowania wiązań potrójnych C≡C w cząsteczkach alkinów i 1,4-dwupodstawionych buta-1,3-dienów (HSiMe<sub>2</sub>O)(*i*-Bu)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (**1a**) oraz (HSiMe<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (**1b**).

Praca doktorska obejmuje cykl czterech publikacji (**I–IV**) szczegółowo opisujących syntezę i charakterystykę monoalkenylo-funkcyjnych silseskwioksanów (**I**) oraz oktaalkenylo-funkcyjnych sferokrzemianów (**II**), jak również but-3-en-1-ynów oraz buta-1,3-dienów z podstawnikami silseskwioksylowymi (**III**). Dodatkowo w ramach badań opracowano nową, alternatywną metodę syntezy monoalkenylo-funkcyjnych silseskwioksanów polegającą na reakcji hydrosililowania prowadzonej w obecności heterogenicznego katalizatora– platyny immobilizowanej na kopolimerze styrenu z diwinylobenzenem Pt/SDB (**IV**).

Opracowane protokoły syntezy opierają się na reakcjach hydrosililowania prowadzonych w obecności komercyjnie dostępnych katalizatorów platynowych (Pt<sub>2</sub>(dvs)<sub>3</sub>, PtO<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) oraz heterogenicznego układu Pt/SDB. Dzięki dokładnej optymalizacji warunków prowadzenia procesów (tj. rodzaj oraz stosunek reagentów, typ oraz stężenie katalizatora, temperatura reakcji, rodzaj rozpuszczalnika) możliwe było otrzymanie pożądaných produktów z wysoką wydajnością oraz selektywnością, z zachowaniem stechiometrycznych stosunków reagentów. Dodatkowo, opracowanie nowych protokołów syntezy opartych na zastosowaniu heterogenicznego katalizatora umożliwiło jego recykling, uprościło proces izolacji produktów oraz finalnie obniżyło koszty procesów. Przeprowadzone badania wpisują się tym samym w założenia dotyczące równoważonego rozwoju, zwłaszcza te związane z uzyskaniem jak najwyższej atomowej ekonomii procesu.

W ramach badań zsyntezowano 64 nienasycone pochodne silseskwioksanów, z których 62 (26 monoalkenylo-funkcyjne silseskwioksany, 20 oktaalkenylo-funkcyjne sferokrzemiany, 9 but-3-en-1-yny oraz 7 buta-1,3-dieny z podstawnikami silseskwioksylowymi) stanowią nowe, nieopisane do tej pory w literaturze naukowej związki. Dwie znane pochodne uzyskano z wyższymi wydajnościami oraz selektywnością w porównaniu do wcześniej opisanych procedur.

W oparciu o otrzymane wyniki badań zaobserwowano, że struktura zastosowanych reagentów oraz warunki prowadzenia reakcji mają znaczący wpływ na selektywność oraz szybkość procesów. Hydrosililowanie terminalnych etynylosilanów oraz germananów zachodziło efektywnie, gdy w roli katalizatora zastosowano Pt<sub>2</sub>(dvs)<sub>3</sub>, a proces prowadzony był

w temperaturze 100 °C. Reakcje hydrosililowania terminalnych alkinów z podstawnikami aryłowymi przebiegały z wysoką selektywnością, jeśli jako katalizator użyto układ PtO<sub>2</sub>/XPhos. Katalizator Karstedta był natomiast aktywny w procesach hydrosililowania symetrycznie oraz niesymetrycznie dwupodstawionych alkinów, jak również bishydrosililowania 1,3-diyków. Sililowane but-3-en-1-yny z podstawnikami silseskwioksylowymi z wyższą selektywnością otrzymano stosując w roli katalizatora Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Stosując spektroskopię FT-IR *in situ*, FT-IR oraz <sup>1</sup>H NMR po raz pierwszy wyznaczono rzeczywiste czasy prowadzenia procesów hydrosililowania alkinów silseskwioksanem **1a**. Badania te pozwoliły zaobserwować, iż procesy hydrosililowania terminalnych jak i wewnętrznych alkinów zachodzą zdecydowanie efektywniej w wysoce stężonych roztworach reagentów ( $m_{s1a}/V_{tol.} = 500 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

Wszystkie otrzymane pochodne zostały dokładnie scharakteryzowane spektroskopowo (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si NMR, FT-IR) oraz spektrometrycznie (MALDI TOF MS, ESI MS, TOF MS ES+). Zsyntezowane związki zawierają w swych strukturach zarówno nienasycone wiązania podwójne/potrójne węgiel-węgiel, jak i reaktywne, zdolne do dalszych przekształceń grupy funkcyjne (tj. blokowane grupy hydroksylowe, estry pinakolowe kwasu 4-fenylboronowego, grupę 4-bromofenylową, czy podstawniki sililowe oraz germylowe) przyłączone do odpornego termicznie krzemowo-tlenowego rdzenia silseskwioksanu. Wszystko to czyni je potencjalnymi blokami budulcowymi do syntezy zaawansowanych, molekularnych oraz makromolekularnych układów hybrydowych.

Przygotowana rozprawa doktorska dostarcza pierwszych, zoptymalizowanych protokołów pozwalających na wydajną oraz selektywną syntezę nowych, nienasyconych pochodnych silseskwioksanów oraz zawiera szczegółową, krytyczną analizę procesów, wskazując zarówno na zalety, jak i pewne ograniczenia stosowania wyselekcjonowanych układów katalitycznych. Ponadto, zastosowanie katalizatora heterogenicznego umożliwiło opracowanie nieznaną dotąd metody syntezy alkenylo-funkcyjnych pochodnych silseskwioksanów pozwalającej na recykling katalizatora oraz łatwą izolację otrzymanych produktów. Opracowane wyniki są przykładem nowoczesnego podejścia do syntezy metaloorganicznej, wpisującego się w aktualne trendy badań, jak i w ramy zrównoważonego rozwoju.