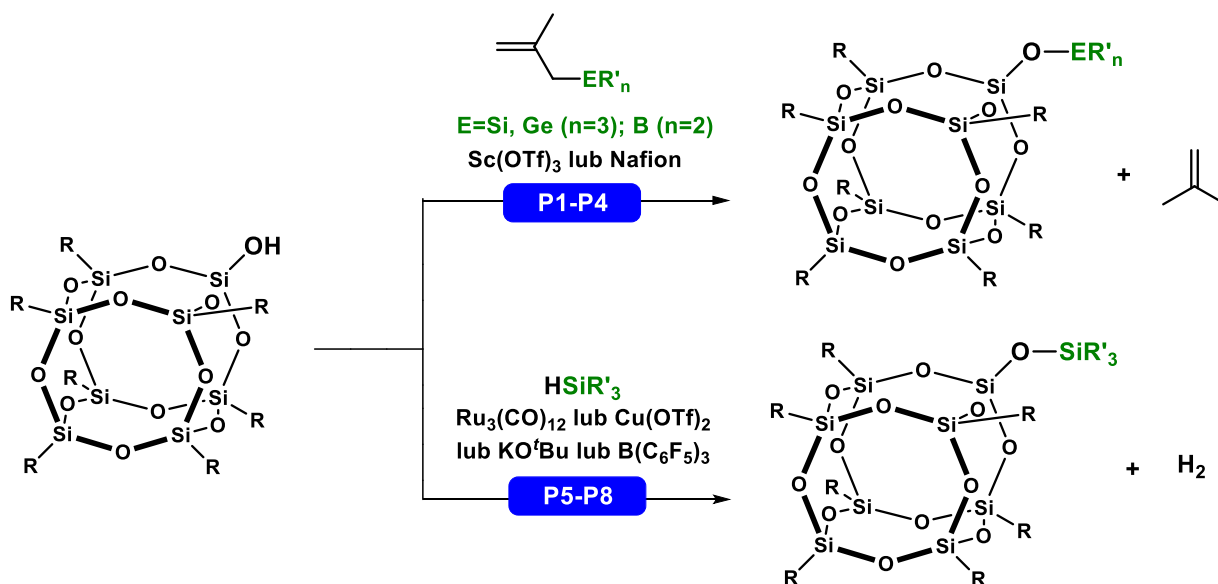


Streszczenie w języku polskim

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Modyfikacja silseskwioksanów zawierających grupy silanolowe na drodze procesów katalitycznych” było opracowanie nowych, efektywnych i selektywnych, katalitycznych metod funkcjonalizacji silseskwioksanów zawierających ugrupowania silanolowe (Si-OH), zwanych POSS silanolami. W porównaniu do konwencjonalnych metod syntezy i modyfikacji silseskwioksanów zaproponowane strategie cechują się łagodnymi warunkami reakcji, znakomitą selektywnością oraz brakiem korozyjnych reagentów, czy produktów ubocznych. Wszystkie otrzymane funkcjonalizowane pochodne silseskwioksanów (134 związków, w tym wliczono część związków otrzymanych kilkoma metodami) zostały dokładnie scharakteryzowane spektroskopowo.

Na początku badań zaproponowano hipotezę badawczą, która zakładała, iż właściwy dobór reagentów, katalizatorów oraz optymalnych warunków prowadzenia reakcji modyfikacji POSS silanoli pozwoli opracować nowe, wysoce efektywne, wydajne i selektywne metody syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów, a także otrzymać szeroką gamę nowych związków krzemooorganicznych.

Niniejsza praca doktorska przedstawia katalityczne podjęcie do funkcjonalizacji silseskwioksanów w oparciu o reakcję POSS silanoli z różnymi reagentami metaloidoorganicznymi (m.in. 2-metyloalilosilanami, -germananami, -boranami oraz wodorosilanami) w obecności różnorodnych katalizatorów. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci 8 publikacji naukowych (**P1- P8**).



Rysunek 1. Schemat przedstawiający różne strategie syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów poprzez katalityczną modyfikację silseskwioksanów zawierających ugrupowania silanolowe (POSS silanoli), stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej.

Pierwsze trzy publikacje z cyklu (**P1-P3**) dotyczą nowej metody funkcjonalizacji silseskwioksanów na drodze reakcji całkowicie lub niecałkowicie skondensowanych POSS silanoli z 2-metyloallilo-podstawionymi reagentami metalloidoorganicznymi w obecności katalizatora triflorometanosulfonianu skandu(III). W ramach przeprowadzonych badań z użyciem $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ otrzymano 46 pochodnych silseskwioksanów z bardzo dobrymi wydajnościami (76-98%) w krótkim czasie (1-2 godz.). Wszystkie reakcje prowadzone były w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, a jedynym produktem ubocznym był gazowy izobuten, co w znaczący sposób ułatwiło końcową izolację produktów. Należy podkreślić, że taka strategia pozwala na wprowadzanie różnorodnych podstawników do cząsteczek silseskwioksanów (m.in. ugrupowań germano- oraz boroorganicznych), a także reaktywnych grup funkcyjnych, co w porównaniu do konwencjonalnych metod jest wyzwaniem. Ponadto, metoda umożliwia pierwsze katalityczne zamknięcie naroży w cząsteczkach niecałkowicie skondensowanych silseskwioksanów.

Publikacja **P4** przedstawia zastosowanie heterogenicznego układu katalitycznego w syntezie funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Wykazano, że katalizatorem modyfikacji POSS silanoli za pomocą 2-metyloallilo-podstawionych reagentów może być również Nafion NR50. Tą metodą otrzymano 10 funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Do zalet tego rozwiązania należą: wysoka efektywność, łatwość technik eksperymentalnych i izolacji oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania katalizatora. Aktywność katalityczna katalizatora Nafion została utrzymana przez ponad 10 cykli katalitycznych.

Kolejne badania ujęte w cyklu publikacji (**P5-P8**) związane są z opracowaniem czterech nowych metod modyfikacji silseskwioksanów, przebiegających na drodze dehydrogenującego sprzęgania POSS silanoli z szeroką gamą komercyjnie dostępnych wodorosilanów w obecności katalizatorów: dodekakarboxyltriruten(0) (**P5**), trifluorometanosulfonian miedzi (II) (**P6**), *tert*-butanolan potasu (**P7**) lub tris(pentafluorofenylo)boran (**P8**). Każda z opracowanych metod cechowała się wysoką efektywnością i selektywnością. Ponadto, użycie dodekakarboxyltrirutenu(0) lub tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora pozwoliło na dalsze katalityczne przekształcenie otrzymanych silseskwioksanów zawierających ugrupowania Si-H na drodze procesów z pominięciem izolacji produktów pośrednich (*one-pot*). W rezultacie, otrzymano łącznie 72 produkty (**P5-P8**). Należy podkreślić, że badania nad dehydrogenującym sprzęganiem POSS silanoli z wodorosilanami skłoniły także do skupienia się na aspektach mechanistycznych procesów, które również zostały poruszone w pracach (**P5, P6**).